

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE GRAFITE NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO PA 6.6 INJETADO E
RESFRIADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS E EXPOSTO AO
IMTEMPERISMO NATURAL**

IGOR ZUCOLOTTO GONZAGA

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE GRAFITE NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO PA 6.6 INJETADO E
RESFRIADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS E EXPOSTO AO
IMTEMPERISMO NATURAL**

IGOR ZUCOLOTTO GONZAGA

Engenheiro de Produção Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Materiais Poliméricos da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2019

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luis Catto
UFRGS

Dr. Tiago Medeiros Schmidt
Dana

Prof. Dra. Ana Paula Dartora
UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

“Sem sonhos a vida não tem brilho.
Sem metas, os sonhos não tem alicerces.
Sem prioridades os sonhos não se tornam reais.”

Augusto Cury

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

DEDICATÓRIA

À Deus.

À minha família.

À minha companheira e amiga, Daiane Nascimento Zanetti.

À minha orientadora, Prof.^a Ruth.

Aos meus colegas de trabalho do Instituto ISI - SENAI.

Aos meus colegas da empresa Dana.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força de cada dia.

À minha amada filha, Giovanna, que mesmo pequena sem entender ao certo o que está acontecendo, me compreende e me apoia, com um olhar que não sei descrever, mas me motiva e me impulsiona.

À minha Mãe, que com sábias palavras e muito amor me enche de energia para Eu continuar firme e forte.

À minha parceira de todas as horas, Daiane, que teve toda paciência para entender minha ausência neste período de muita dedicação.

À Prof^a. Ruth Marlene Campomanes Santana, esta incrível pessoa que tive o prazer em conhecer. Orientadora, incentivadora, paciente, mas acima de tudo uma grande amiga, pontos fundamentais para a realização dessa pesquisa.

Ao Prof., colega e amigo Cristiano Linck, pela colaboração, incentivo e apoio desta pesquisa.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, ULBRA, IFSul e aos colegas do LAPOL-UFRGS pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa e grandes incentivadores e motivadores dos meus estudos.

TRABALHOS PUBLICADOS

Sob autoria de Igor Zucolotto Gonzaga, Cristiano Linck e Ruth Marlene Campomanes Santana, evento realizado no 6º Seminário de Inovação e Tecnologia (INOVTEC 2017) do IFSUL, nos dias 07, 08 e 09 de novembro de 2017.

Comparação das propriedades físicas dos materiais nylon 6.6 virgem e nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, ambos após a exposição ao intemperismo natural.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	26
2.1	OBJETIVO GERAL	26
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	OS POLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES	27
3.2	POLÍMEROS	29
3.3	POLIAMIDAS	29
3.3.1	<i>Tipos de Poliamida</i>	32
3.3.2	<i>Poliamida 6.6</i>	34
3.4	TERMOPLÁSTICO - PROCESSAMENTO	37
3.4.1	<i>Injeção</i>	37
3.5	RESISTÊNCIA ÀS INTEMPÉRIES E AÇÕES QUÍMICAS	42
3.5.1	<i>Aditivos</i>	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	MATERIAIS	47
4.2	METODOLOGIA	48
4.2.1	<i>Injeção das Amostras</i>	49
4.2.2	<i>Gerenciamento dos Ensaios</i>	51
4.2.3	<i>Caracterização das Amostras</i>	52
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	64
5.1	CONDIÇÕES CLIMATOLÓGICAS DE EXPOSIÇÃO	64
5.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	66
5.2.1	<i>Avaliação Dimensional</i>	66
5.2.2	<i>Absorção de Umidade</i>	68
5.2.3	<i>Avaliação da Densidade</i>	69
5.2.4	<i>Avaliação das Propriedades Colorimétricas e Ópticas</i>	72
5.2.5	<i>Análise Morfológica - Avaliação da Superfície das Amostras</i>	79
5.2.6	<i>Avaliação das Propriedades Mecânicas</i>	83
5.2.7	<i>Avaliação da Dureza Shore D</i>	92
5.3	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS	94
5.3.1	<i>Avaliação Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	94
5.3.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	97
6	CONCLUSÃO	100
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURA QUÍMICA DA POLIAMIDA 6 (NYLON-6) E DA POLIAMIDA 6.6 (NYLON-6.6)	30
FIGURA 2 -MODELO DA MORFOLOGIA DE UM POLÍMERO SEMICRISTALINO	31
FIGURA 3 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DA POLIAMIDA 6 A PARTIR DO ÁCIDO E- AMINOCAPRÓICO.....	31
FIGURA 4 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DA POLIAMIDA 6 A PARTIR DA CAPROLACTAMA	32
FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DA POLIAMIDA 6.6 A PARTIR DO BENZENO	35
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA POLIAMIDA 6.6	35
FIGURA 7 - ESTRUTURA DA FORMA A DA POLIAMIDA 6.6: (A) CAMADA CONTENDO AS PONTES DE HIDROGÊNIO E (B) MALHA ELEMENTAR (OS HIDROGÊNIO QUE NÃO FORMAM PONTES SÃO OMITIDOS).....	36
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA INJETORA E SUAS PRINCIPAIS PARTES.....	38
FIGURA 9 - EFEITO DA PURGA QUANDO UTILIZADA COMO MANUTENÇÃO PREVENTIVA.....	40
FIGURA 10 - DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA NA ROSCA PLASTIFICADORA	40
FIGURA 11 - MOLDE DE INJEÇÃO E SUAS PRINCIPAIS PARTES	41
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA COM OS PROCEDIMENTOS ADOTADOS PARA REALIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DESTA PESQUISA.....	48
FIGURA 13 – FOTOGRAFIA DE INJETORA BATTENFELD TM 110/210.....	49
FIGURA 14 – CILO PARA SECAGEM DA PA	50
FIGURA 15 – FOTOGRAFIA DO MOLDE DE INJEÇÃO	50
FIGURA 16 - PERÍODO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AO INTEMPERISMO NATURAL (2015 – 2016)	53
FIGURA 17 – AMOSTRAS EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL	53
FIGURA 18 – FOTOGRAFIA DO LOCAL DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O ENSAIO DE INTEMPERISMO NATURAL	54
FIGURA 19 – FOTOGRAFIA DO MICRÔMETRO UTILIZADO PARA A MEDIÇÃO DA ESPESSURA DOS CORPOS DE PROVA	55
FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO DO ESPAÇO CROMÁTICO CIELAB.....	58
FIGURA 21 - TERMOGRAMA DE DSC GENÉRICO.....	61
FIGURA 22 - ESCALA PARA COMPARAÇÃO DO IUUV - ÍNDICE DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, SEGUNDO A OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE	65
FIGURA 23 - MÉDIA DIMENSIONAL DA ESPESSURA DAS AMOSTRAS EXPOSTAS E NÃO EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL	67
FIGURA 24 - VARIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO.....	68
FIGURA 25 - COMPARATIVO ENTRE AS DENSIDADES (A) E A CRISTALINIDADE CALCULADA PARA AS AMOSTRAS (B)	72
FIGURA 26 - VARIAÇÃO DA LUMINOSIDADE MÉDIA DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO.....	74
FIGURA 27- AVERMELHAMENTO MÉDIO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO. 75	
FIGURA 28 - AMARELECIMENTO MÉDIO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO . 76	
FIGURA 29 - VARIAÇÃO MÉDIA DO BRILHO EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO	77
FIGURA 30 - IMAGEM DOS CORPOS DE PROVA MOSTRANDO A VARIAÇÃO NA COLORAÇÃO EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM EXPOSIÇÃO E EXPOSTAS DURANTE O PERÍODO DE 6 MESES	78
FIGURA 31 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO	79
FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS A UM PERÍODO DE 6 MESES, AMPLIADAS A 250X.	80
FIGURA 33 - MICROGRAFIA MOSTRANDO A PROPAGAÇÃO DE FISSURAS OBSERVADA NA AMOSTRA 6.6V60 COM AMPLIFICAÇÃO DE 250X. A) SEM EXPOSIÇÃO; B) EXPOSTA DURANTE 6 MESES	82
FIGURA 34 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL NO PERÍODO DE 3 E 6 MESES.....	85
FIGURA 35 - MÓDULO DE YOUNG EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO PARA AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E AMOSTRAS EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL NO PERÍODO DE 3 E 6 MESES.....	87
FIGURA 36 - DEFORMAÇÃO NO ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO PARA AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL NO PERÍODO DE 3 E 6 MESES.....	89
FIGURA 37 - DEFORMAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO PARA AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL POR 3 E 6 MESES.	90
FIGURA 38 - RESISTÊNCIA A TRAÇÃO - TENSÃO DE RUPTURA DAS AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL POR 3 E 6 MESES.....	91
FIGURA 39 - VARIAÇÃO DA DUREZA POR GRUPO EM FUNÇÃO DA FORMULAÇÃO PARA AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL POR UM PERÍODO DE 3 E 6 MESES.	93
FIGURA 40 - CURVAS DSC DO 1º AQUECIMENTO PARA AS AMOSTRAS SEM EXPOSIÇÃO (A) E APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO NATURAL (B) NO PERÍODO 6 MESES (6.6V90, 6.6V60, 6.6G90, 6.6G60).	96

FIGURA 41 - CURVAS TG PARA AS AMOSTRAS SEM EXPOSIÇÃO (A) E APÓS EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO NATURAL (B) NO PERÍODO 6 MESES (6.6V90, 6.6V60, 6.6G90, 6.6G60)..... 99

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES DAS POLIAMIDAS DE ACORDO COM SUA CLASSIFICAÇÃO	32
TABELA 2 VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO AUMENTO DO GRAU DE CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS	34
TABELA 3 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA PA 6.6	36
TABELA 4 - TIPOS DE CARGAS.....	45
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AVALIADAS E A TEMPERATURA DO MOLDE DA INJETORA UTILIZADA.	47
TABELA 6 - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO DAS AMOSTRAS AVALIADAS.	49
TABELA 7 - RESUMO DE ENSAIOS PLANEJADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
TABELA 8 - IDENTIFICAÇÃO DO SISTEMA DE COR UTILIZADO PELO CIELAB.....	58
TABELA 9 - INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS EM ENSAIO ÓPTICO E COLORIMÉTRICO	58
TABELA 10 - CONDIÇÕES CLIMÁTICAS REGISTRADAS NO PERÍODO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	65
TABELA 11 - DENSIDADE DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO	70
TABELA 12 - GRAU DE CRISTALINIDADE (%) CALCULADO A PARTIR DAS DENSIDADES DAS AMOSTRAS	71
TABELA 13 - RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DO ENSAIO DE DSC PARA AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS E EXPOSTAS POR 6 MESES AO INTEMPERISMO NATURAL.....	95
TABELA 14 - DADOS EXTRAÍDOS DAS CURVAS TG E DTG PARA AMOSTRAS NÃO EXPOSTAS AO INTEMPERISMO NATURAL E AMOSTRAS EXPOSTAS POR 6 MESES.....	97

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 - CÁLCULO DA DENSIDADE.....	56
EQUAÇÃO 2 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE	56
EQUAÇÃO 3 - CÁLCULO DO GRAU DE CRISTALINIDADE	61
EQUAÇÃO 4 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE A PARTIR DA DENSIDADE.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico (referências)
ABPE	Associação Brasileira de Tubos Poliolefínicos e Sistemas
ABS	Copolímero de Acrilonitrila/Butadieno/Estireno
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
BDMEP	<i>Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa</i>
CN	Cianeto
CIELab	Espaço de cromático L*a*b*
(C ₂ H ₄) _n	Polietileno
CO ₂	Dióxido de carbono
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EUA	Estados Unidos da América
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IUV	Índice ultravioleta
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NH-CO	Peptídeos
OH	Hidroxilas
OMS	Organização Mundial da Saúde

PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 6.6
PA612	Poliamida 6.12
PA11	Poliamida 6.11
PA12	Poliamida 6.12
PA46	Poliamida 46
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de Etileno
PIB	Produto Interno Bruto
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinila
RS	Rio Grande do Sul
TGA	Análise termogravimétrica
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Δ	Delta
$\%X_c$	Percentual de cristalinidade
ΔE	Varição total de cor no espaço CIELab
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_m°	Entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino
ΔH_m	Entalpia de fusão
$^\circ C$	Grau Celsius
ρ	Densidade
ρ_a	Densidade do polímero totalmente amorfo
ρ_c	Densidade do polímero totalmente cristalino
$^\circ C/min$	Grau Celsius por minuto
a^*	Eixo a
b^*	Eixo b
E_a	Energia de Ativação
G	Brilho
g	Gramas
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
H	Hora
J	Joule
J/g	Joule por grama
Kg	Quilograma
kJ/m^2	Quilojoule por metro quadrado
kV	Quilovolt

L^*	Eixo L
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
$t=0$	Tempo zero (amostras não expostas)
$t=3$	Amostras expostas por 3 meses
$t=6$	Amostras expostas por 6 meses
X_c	% de cristalinidade do polímero

RESUMO

A poliamida - Nylon 6.6 (PA) é um polímero higroscópico e essa característica torna a poliamida um material com alta instabilidade dimensional, podendo comprometer tolerâncias de projetos de engenharia, montagem de conjuntos e subconjuntos de peças, considerando aplicabilidade e sua exposição ao intemperismo natural. Este comportamento indesejado gera um alto custo de qualidade e garantia para as empresas transformadoras já que esse material é amplamente utilizado na indústria automotiva e agrícola. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a influência da incorporação do grafite e das condições de processamento de injeção nas propriedades físicas e mecânicas do Nylon 6.6 na sua estabilidade após envelhecimento natural. Os materiais usados foram Nylon 6.6 virgem e Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, ambos foram expostos ao intemperismo natural durante um período de 6 meses, após ser injetado e resfriado em diferentes temperaturas no molde (60°C e 90°C), analisando-os em 3 momentos: material sem exposição, com exposição de 3 meses e com exposição de 6 meses. Na caracterização das amostras foram usados os ensaios físicos, térmicos, mecânicos e morfológicos. Os resultados dos ensaios físicos mostraram que as amostras do Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite apresentaram uma maior estabilidade dimensional, estrutura mais cristalina (aumento na densidade). Na análise morfológica, as amostras 6.6V60 e 6.6G60 apresentaram uma maior concentração de fissuras nas suas superfícies, indicando que a velocidade de resfriamento contribuiu com esta condição. Nos ensaios mecânicos, as amostras de Nylon 6.6 com adição de 5% apresentaram-se mais estáveis nos ensaios de impacto, tração e dureza, comparadas as amostras de Nylon 6.6 virgem. No período do 3º para o 6º mês, as amostras 6.6V90 e 60 sofreram uma transição expressiva de um comportamento inicialmente dúctil para um comportamento frágil, diferente nas amostras com grafite em sua composição, nitidamente mais estável, reforçando a importância deste componente nas amostras 6.6G90 e 60. Verificou-se que as condições climáticas às quais as amostras foram submetidas nesse estudo são consideradas agressivas, visto que a radiação ultravioleta (UV) chegou ao maior índice. Concluiu-se que, para aplicações de bens duráveis, expostos ao intemperismo natural, se faz necessária a adição do grafite ao nylon 6.6 virgem visando a melhoria das propriedades do material por um período maior, pois há perda de propriedades físicas, mecânicas e morfológicas após a exposição ao intemperismo natural.

Palavras-chave: Nylon 6.6, Grafite, Propriedades Mecânicas, Intemperismo.

ABSTRACT

Polyamide - Nylon 6.6 (PA) is a hygroscopic polymer and this characteristic makes polyamide a material with high dimensional instability, which may compromise tolerances of engineering projects, assembly of assemblies and subsets of parts, considering applicability and its exposure to natural weathering. This unwanted behavior generates a high cost of quality and guarantee for the manufacturing companies since this material is widely used in the automotive and agricultural industry. The objective of this research was to evaluate the influence of the incorporation of graphite and the conditions of injection processing on the physical and mechanical properties of Nylon 6.6 on its stability after natural aging. The materials used were virgin Nylon 6.6 and Nylon 6.6 with the addition of 5% graphite, both were exposed to natural weathering for a period of 6 months, after being injected and cooled at different temperatures in the mold (60°C and 90°C), analyzing them in 3 moments: material without exposure, with exposure for 3 months and with exposure for 6 months. In characterizing the samples, physical, thermal, mechanical and morphological tests were used. The results of the physical tests showed that the Nylon 6.6 samples with the addition of 5% graphite showed greater dimensional stability, more crystalline structure (increase in density). In the morphological analysis, samples 6.6V60 and 6.6G60 showed a higher concentration of cracks on their surfaces, indicating that the cooling speed contributed to this condition. In mechanical tests, Nylon 6.6 samples with 5% addition were more stable in impact, tensile and hardness tests, compared to virgin Nylon 6.6 samples. In the period from the 3rd to the 6th month, the 6.6V90 and 60 samples underwent an expressive transition from an initially ductile to a fragile behavior, different from the samples with graphite in their composition, clearly more stable, reinforcing the importance of this component in the 6.6 samples. G90 and 60. It was found that the climatic conditions to which the samples were submitted in this study are considered aggressive, since ultraviolet (UV) radiation reached the highest index. It was concluded that, for applications of durable goods, exposed to natural weathering, it is necessary to add graphite to virgin nylon 6.6 in order to improve the properties of the material for a longer period, as there is loss of physical, mechanical and morphological properties after exposure to natural weathering.

Keywords: Nylon 6.6, Graphite, Mechanical Properties, Weathering.

1 INTRODUÇÃO

O ser humano no decorrer da história desenvolve-se e multiplica-se, no entanto, sua evolução na Terra apresenta uma particularidade diferente de tantas outras espécies. Por este motivo, o homem, por meio de seu trabalho, tem a capacidade de adaptar-se ao ambiente, garantindo assim sua sobrevivência [1].

A crença de que os recursos naturais devem servir ao homem, contribuiu para a degradação ambiental que hoje observa-se. É comum referenciar a Revolução Industrial como um marco importante na intensificação dos problemas ambientais, pois a partir daí surgiram uma diversidade de substâncias e materiais que antes não existiam na natureza [2].

Os materiais poliméricos são mais antigos do que se pensa, eles têm sido usados desde a antiguidade. Contudo, nessa época somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de polímeros é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência essa que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. A partir daí começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais, mas somente no início do século XX os processos de polimerização artificial surgiram. Desde então esses processos passaram por aperfeiçoamento e colaboraram para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticadas e baratas, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa [3].

Com o surgimento de novos materiais, nasce o material polimérico, possibilitando assim uma gama de novas aplicações decorrente de suas características. Um material leve, resistente, durável, podendo ser colorido e aditivado para melhorar ainda mais seu desempenho, assim como os diferentes processamentos e métodos utilizados para sua transformação.

A transformação dos polímeros em produtos pode ocorrer em diversos processos, cada um resultará em características básicas diferentes. Entre os mais utilizados tem-se o processamento por extrusão, aplicado a perfis e filmes. O processamento por injeção, permite geometrias mais complexas e uma maior precisão dimensional, já o processamento por sopro é muito aplicado na fabricação de produtos ocos como frascos e vasilhames, bem como muito utilizado na fabricação de embalagens [4].

Um dos polímeros termoplásticos de engenharia usados no setor automotivo é a poliamida - Nylon 6.6 (PA), por seu excelente desempenho mecânico, porém é um polímero higroscópico, ou seja, tem a capacidade de absorver umidade do ambiente onde está exposto. Essa característica torna a poliamida um material com alta instabilidade dimensional e perda de resistência mecânica, assim podendo comprometer tolerâncias de projetos de engenharia, montagem de conjuntos e subconjuntos de peças. Considerando sua aplicabilidade em determinados ambientes onde o material é exposto, este material pode não atender à sua funcionabilidade, gerando reclamações e um alto custo de qualidade e garantia para as companhias, já que este material é amplamente utilizado na indústria automotiva e agrícola. Uma forma de aumentar a estabilidade nas propriedades é a utilização de materiais de reforço, tais como fibras, esferas ou partículas originando os materiais compósitos poliméricos [5].

Materiais compósitos são matérias desenvolvidas de modo a agregar sinergicamente características desejáveis de dois ou mais materiais, assim como os aditivos. O desenvolvimento e a disseminação do uso de materiais compósitos tiveram início na década de 1970 [6]. Assim como os compósitos, os aditivos tem exercido uma função técnica importante na ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais [7].

O grafite é uma modificação do carbono e pode ser encontrado tanto na forma de flocos quanto na forma de pó na natureza, sendo muito abundante. Pode ainda ser sintetizado industrialmente, processado com altas temperaturas e pressão, oriundo de matérias primas como o coque de petróleo [8]. O grafite tem sido utilizado como carga inorgânica para produzir compósitos poliméricos em inúmeras aplicações, devido às propriedades eletroquímicas, químicas, físicas e mecânicas, além da sua relação custo-benefício que torna o grafite uma nanopartícula atraente para muitas finalidades [9,10].

Com o avanço nas pesquisas de materiais mais eficientes, capazes de responder aos requisitos mais exigentes e, produzir uma nova classe de produtos de engenharia, o objetivo deste trabalho é de avaliar a influência da incorporação de grafite no Nylon 6.6 na qualidade de bens duráveis, estes, expostos ao intemperismo natural.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da incorporação de grafite nas propriedades físicas, morfológicas e mecânicas do Nylon 6.6, visando maior estabilidade nas suas propriedades antes e após envelhecimento natural.

2.2 Objetivos Específicos

Com o propósito de realçar o objetivo geral mencionado, segue abaixo diversos objetivos específicos desenvolvidos neste trabalho.

- Avaliar a influência da incorporação de grafite na variação dimensional das peças injetadas com diferentes temperaturas de resfriamento antes e após exposição à intemperismo natural;
- Avaliar a influência da incorporação de grafite na variação da massa e densidade das peças com diferentes temperaturas de resfriamento antes após exposição à intemperismo natural;
- Avaliar a influência da incorporação de grafite no desempenho mecânico, as propriedades ópticas e térmicas das peças injetadas com diferentes temperaturas de resfriamento antes após exposição à intemperismo natural;
- Avaliar a influência das diferentes temperaturas de resfriamento do molde de injeção nas propriedades das peças;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um *overview* sobre os plásticos no Brasil e no mundo, sua importância e suas aplicações serão comentado neste capítulo. Resgatar os conceitos de polímeros termoplásticos e poliamidas, em especial o Nylon 6.6 (PA), que é objeto desse estudo. Apresentar também neste capítulo, de forma sucinta, os principais processos de transformação de termoplásticos, além de considerações sobre a degradação de polímeros e os ensaios de caracterização de materiais.

3.1 Os polímeros e suas aplicações

Fazendo uma referência à indústria automobilística quando se considera o volume de materiais que constitui um automóvel, identifica-se um aumento na fração de materiais poliméricos em sua formação, isso é decorrente da grande versatilidade que esses materiais proporcionam. Na década de 70, uma média de 30 quilos de polímeros eram incorporados ao veículo, alcançando 180 quilos no final da década de 90 e já se estimava que nos próximos anos esse número ultrapasse os 200 kg [11].

Os automóveis de hoje possuem em média de 10% a 15% de plásticos em sua composição com expectativa de crescimento para 25% nos próximos anos. Uma média de 200 kg na redução do seu peso é atribuído à utilização de polímeros [12].

São inúmeras as contribuições dos polímeros. A preferência por este material é consequência da ampliação da sua utilização, não apenas para o desempenho do veículo, que gera economia de combustível, com redução de seu peso e consequentemente redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera após o processo de combustão interna do motor, mas também, pelo aumento no faturamento das montadoras, contribuindo com o meio ambiente e trazendo satisfação ao cliente [13,14].

Outras vantagens que podem-se citar com o uso de polímeros é a facilidade em gerar peças com um design mais sofisticado, com diferentes formas e a possibilidade de aumentar a segurança dos passageiros [11].

Os polímeros de engenharia podem ser utilizados no lugar de metais, gerando uma redução média de 50 kg em carros de passageiros de porte médio em curto

prazo. Com a utilização de materiais compósitos e soluções híbridas, a médio prazo, cerca de 900 kg de aço e outros metais podem ter uma redução de 30% no seu peso. Com os constantes desenvolvimentos de novos materiais essa redução de peso pode aumentar significativamente [15].

Porém, a indústria automobilística não é a única a se beneficiar das vantagens dos polímeros. Na construção civil a necessidade de inovações e novas soluções permitiu o desenvolvimento e a utilização de uma série de materiais poliméricos em obras, visando melhorar o desempenho técnico e econômico dos empreendimentos. O plástico é de fundamental importância neste setor, e vem crescendo a cada ano, pois possui a durabilidade exigida, se adequa às diversas necessidades e aplicações devido a sua versatilidade na construção civil [16,17].

A indústria alimentícia consome 19% do que é produzido pelas indústrias de transformados de plásticos, sendo outra grande beneficiada [10]. O material plástico das embalagens neste setor é largamente utilizado, pois confere maior tempo de prateleira e protegem os alimentos de contaminações durante a estocagem, transporte, manuseio e venda. Dentro do setor alimentício tem-se o setor de bebidas gaseificadas que é também, amplamente utilizada em embalagens plásticas, atribuindo propriedades de barreira e garantindo a qualidade dos produtos por maior tempo [9,17].

Versatilidade, maleabilidade, durabilidade e excelente custo-benefício, além da reciclabilidade, são características que tornam os plásticos insubstituíveis na indústria. Uma função pouco lembrada dos plásticos é a de proteger os alimentos, desde sua produção, estocagem e transporte até o consumidor por meio das embalagens. Protegem a água que bebemos contra doenças, já que estão presentes nas tubulações e garrafas. Protegem inclusive o próprio meio ambiente, uma vez que impedem contaminações dos solos e lençóis freáticos quando usados em forma de mantas e revestimentos. Protegem o meio ambiente das emissões de dióxido de carbono (CO₂) que diminuem com a redução de peso tanto das embalagens como dos veículos que as transportam [17,18].

Assim, os polímeros podem ser utilizados nos mais diversos setores de produção e nos mais diversos produtos. Para atender todas as necessidades e alcançar o desempenho desejado se faz necessário diferentes processos de transformação.

3.2 Polímeros

Os polímeros constituem um importante grupo dentre os materiais de engenharia, devido a sua grande variabilidade de aplicações. Esse grupo inclui os plásticos e borrachas variando de líquidos de baixa densidade até sólidos rígidos. Muitos deles são compostos orgânicos que são quimicamente baseados em carbono, hidrogênio, e outros elementos não metálicos, têm estruturas moleculares muito grandes, tipicamente possuem baixas densidades e podem ser extremamente flexíveis [18-19-20].

Na sua totalidade, os polímeros são originários da indústria petroquímica. Mesmo na crise do petróleo, em 1973, observou-se o crescimento no desenvolvimento deste material nas áreas aeronáutica, automobilística, eletrônica e eletrotécnica. Este desenvolvimento industrial alavancou a produção dos polímeros técnicos, ou plásticos de engenharia, ou ainda, polímeros de engenharia como: policarbonatos, poliamidas, poliésteres, poliéter, sulfonas, poliamidas e também dos polímeros de uso corrente como: polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, acrilonitrila-butadienoestireno, etc. [21].

Há uma infinidade de materiais poliméricos utilizados em escala industrial devido ao seu baixo custo e facilidade de processamento. Dentro dessa categoria podemos citar o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC), o poli (tereftalato de etileno) (PET), o poliuretano (PU) e o terpolímero de acrilonitrila-butadieno estireno (ABS) [22,23].

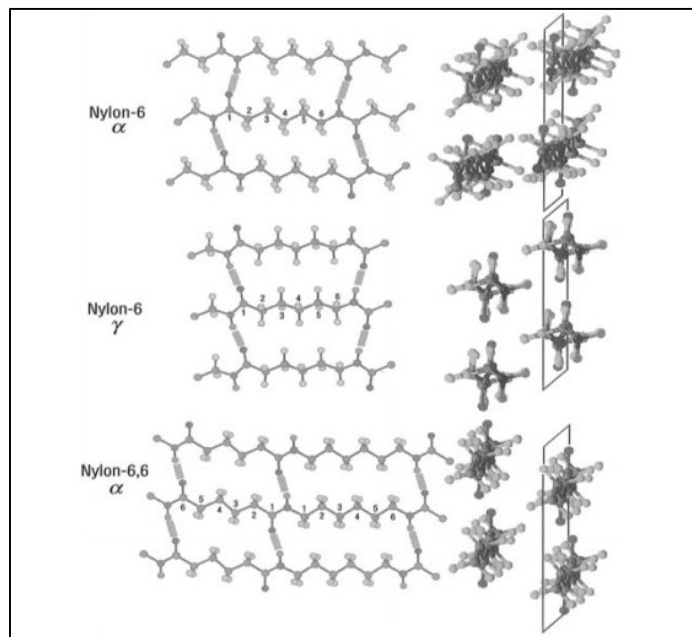
3.3 Poliamidas

De acordo com vários autores [24-26], as poliamidas constituem uma classe de polímeros bastante atraentes para aplicações de engenharia devido à combinação de propriedades, boa resistência química e à abrasão, elevada resistência à tensão e à flexão, estabilidade dimensional e fácil processamento. Por outro lado, as poliamidas são bastante sensíveis ao entalhe, por apresentarem alta resistência à iniciação de trinca, ou seja, são dúcteis nesta condição, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados [25].

Além disso, devido ao seu caráter hidrofílico, propriedades como estabilidade dimensional, densidade, resistência mecânica e elétrica variam de acordo com a umidade [24,27,28].

A primeira poliamida sintética foi comercializada em 1935 pela empresa DuPont e batizada com o nome de Nylon [29]. Ela se apresentava sob a forma de fibras e foi utilizada para a fabricação de meias. As poliamidas consistem de segmentos de polietileno $-(CH_2)_n-$, separados por unidades de peptídeos (NH-CO) que estão tanto paralelos como antiparalelos. Estas unidades de peptídeos possibilitam a ligação do hidrogênio com a cadeia do polímero conforme a representação de sua estrutura na Figura 1 [30].

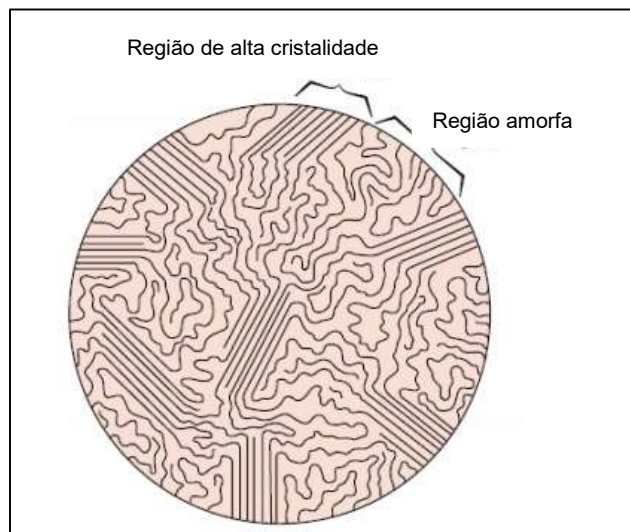
Figura 1 - Representação estrutura química da poliamida 6 (Nylon-6) e da poliamida 6.6 (Nylon-6.6)



Fonte: Dasgupta, 1996 [30].

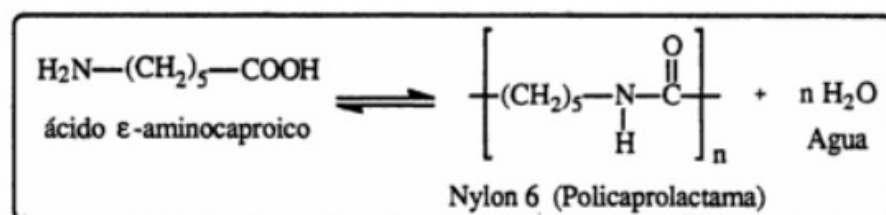
Em contraste com polímeros altamente cristalinos como o polietileno, as poliamidas, que são semicristalinas, podem ter seu grau de cristalinidade controlado em larga escala [30,31]. A alteração da densidade da amida pode implicar na mudança de propriedades como a temperatura de fusão, módulo, resistência ao impacto à baixa temperatura, absorção da umidade, e resistência química a sais e ácidos. A Figura 2 apresenta o modelo de um polímero semicristalino.

Figura 2 -Modelo da morfologia de um Polímero Semicristalino



Fonte: Callister, 2002 [20]

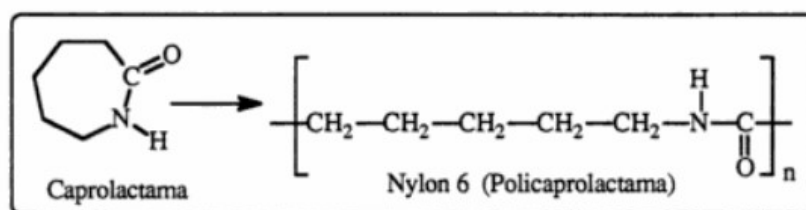
Existem diferentes tipos de poliamidas, porém as mais representativas deste grupo são a poliamida 6 e a poliamida 6.6 [30,32], apresentam estrutura linear e conformação das cadeias em zigue-zague com pontes de hidrogênio entre grupos funcionais [33]. São amplamente utilizadas na produção de carpetes e peças de vestuário. Apresentam também custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção mundial de seus monômeros [34]. A poliamida 6 foi produzida originalmente a partir do aquecimento do ácido ϵ -aminocaproico e a eliminação da água entre as moléculas de natureza idênticas formava as cadeias de poliamida, conforme pode ser visto na Figura 3 [35].

Figura 3 – Reação de obtenção da Poliamida 6 a partir do Ácido ϵ - Aminocaproico

Fonte: Painter, 1996 [36]

Descobriu-se mais tarde que era possível a obtenção do mesmo produto pela abertura do anel e polimerização da caprolactama, uma amida interna, conforme demonstrado na Figura 4.

Figura 4 – Reação de obtenção da Poliamida 6 a partir da Caprolactama



Fonte: PAINTER, 1996 [36].

3.3.1 Tipos de Poliamida

Existem diferentes tipos de poliamidas que apresentam diferentes propriedades e aplicações. Na Tabela 1 estão descritas as 6 diferentes classificações (PA6 / PA66 / PA612 / PA11 / PA12 / PA46), assim como suas respectivas propriedades.

Tabela 1 - Propriedades das poliamidas de acordo com sua classificação

Propriedades	Unidades	PA6	PA66	PA612	PA6.10	PA11	PA12	PA46
E- módulos (MPa), cond.	MPa	1100	1700	1800	-	110	1100	1100
Resistência ao Impacto c/entalhe à 23°C (Charpy,KJ/m²).Cond.	Kgf/cm²	20	12	6	-	14	7	45
Resistência ao Impacto c/entalhe à -30°C (Charpy,KJ/m²).Cond.	Kgf/cm²	3	4	6	-	11	6	12
Ponto de Fusão (DSC)	°C	222	260	218	220	189	178	295
Temperatura de distorção à quente HDT-B(0.45MPa)	°C	170	225	180	-	145	115	280
Mistura de Absorção (23°C/50%rel.h.)	%	3	2.5	1.3	-	0.8	0.7	3.7
Densidade	g/cm³	1.13 - 1.15	1.14	1.08	1.07 - 1.09	1.04 -1.05	1.01	1.18
Absorção de água	%	1.6	1.5	0.25	0.4	0.4	-	-
Propriedades Físicas e Térmicas								
Resistência a Tração	Kgf/cm²	800	630 - 840	570	600	550	-	-
Temperatura de Fusão - T _m	°C	215 - 225	260 - 280	212	220	185 - 187	-	290
Temp. Trans. Vítre (T _g)	°C	50	75	-	-	-	-	-
Contração no Molde	%	-	1.5 - 1.8	-	1.2 - 1.8	-	-	-
Propriedades Mecânicas								
Alongamento	%	130	60 - 300	-	85 - 300	300	-	-
Dureza ROCKELL	Escala R	-	108 - 120	80	111	-	-	-

Fonte: Adaptado pelo autor - Norma Group, 2012 [37]

Conforme Tabela 1 as poliamidas de unidades repetitivas mais curtas (maior número de ligações de hidrogênio), tal como no caso da PA6 e PA66, apresentam altos valores de absorção de água em relação às poliamidas 6.10, 11 e 12 [38].

A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material. No entanto, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas devido à sua natureza higroscópica das ligações hidrogênio que se transformam em hidroxilas.

A presença de água funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero de um valor da ordem de 50°C para 20°C. Conseqüentemente, reduz-se por um lado a rigidez e a resistência à fluência das poliamidas e por outro lado aumenta-se sua resistência ao impacto e a tenacidade. A absorção de água interfere também na cinética de cristalização das poliamidas. Como a T_g da PA66 rigorosamente seca é da ordem de 50°C e com absorção normal de umidade este valor é reduzido abaixo da temperatura ambiente, isto influi na cinética de cristalização pós-moldagem que prossegue muito lentamente, gerando efeitos de encolhimento pós-moldagem que irão estabilizar somente num período não inferior a dois anos. No caso de PA6 este efeito negativo é menos marcante [39-41].

Como se pode ver, quanto mais cristalino o polímero, maior a sua rigidez mecânica e menor a sua tenacidade. A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um fator crítico, visto que estes dois fatores apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da poliamida. De um lado, o aumento na cristalinidade significa propriedades de resistência superiores (tração, rigidez e fluência), alta dureza e resistência à abrasão, boa estabilidade dimensional (temperatura de termo-distorção superior, absorção de água menor e encolhimento pós-moldagem), propriedades elétricas e químicas boas. Por outro lado, a absorção de água reduz o grau de cristalinidade, deteriora as características do polímero, porém apresentam vantagens de tenacidade e resistência ao impacto superior [42,43].

Visto que as PA6 e PA66 somente atingem a tenacidade ótima após estabilização com 1-2% de umidade, seus produtos não podem ser direcionados imediatamente ao serviço [40,44].

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades que são influenciadas com o aumento do grau de cristalinidade de um polímero semi-cristalino.

Tabela 2 Variação das propriedades em função do aumento do grau de cristalinidade dos polímeros

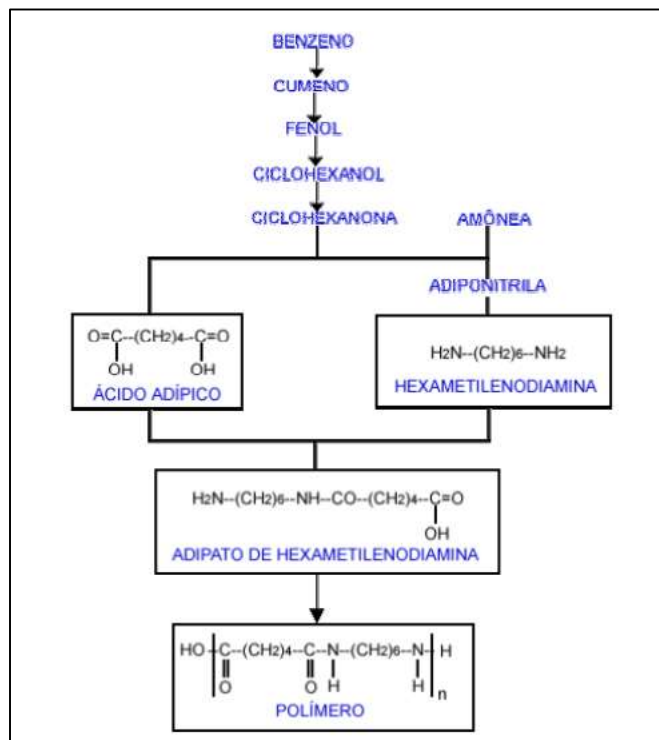
Propriedades do polímero.	Comportamento
Densidade	↑
Módulo de Elasticidade	↑
Resistência a Tração	↑
Dureza e resistência a abrasão	↑
Tm e Tg	↑
Estabilidade Dimensional	↑
Resistência Química	↑
Propriedades Elétricas	↑
Resistência ao Impacto	↓
Tenacidade	↓
Expansão Térmica	↓
Permeabilidade	↓

Fonte: Adaptado pelo autor -Kohan [95]

3.3.2 Poliamida 6.6

O desenvolvimento da poliamida 6.6 tem sua origem no ano de 1927, e o primeiro processo de síntese do polímero foi a partir da hexametilenodiamina e do ácido adípico, denominado inicialmente de polímero 6.6. A Figura 5 apresenta o fluxo do processo de obtenção da poliamida 6.6 a partir do benzeno [29].

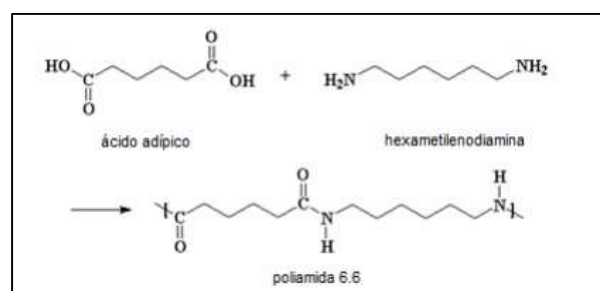
Figura 5 – Fluxograma de obtenção da poliamida 6.6 a partir do benzeno



Fonte: Kohan, 1995 [45]

A poliamida 6.6 é obtida a partir do ácido hexanodióico (ácido adípico) que possui seis átomos de carbono, e uma diamina o hexano-1,6-diamina (hexametileno diamina) que também possui seis átomos de carbono, conforme demonstrado na Figura 6. O aquecimento da mistura dos dois compostos leva à eliminação de uma molécula de água entre um grupo amina e um grupo carboxílico e à formação de uma amida. A reação se repete um grande número de vezes formando um polímero de cadeia longa que pode então ser utilizado em inúmeros processos de fabricação [35].

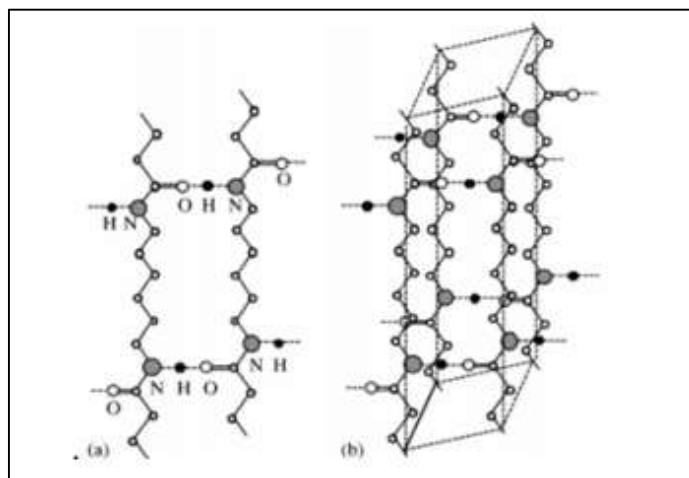
Figura 6 - Representação da reação de formação da poliamida 6.6



Fonte: KOHAN, 1995 [45].

Para a produção da poliamida 6.6 não é necessário o uso de catalisadores, pois o ácido (monômero) age como catalisador [45]. Relata-se que existem fortes interações entre moléculas que contém ligações que apresentam um momento dipolar permanente, normalmente associadas à presença de grupos Cl, CN ou OH. Na Figura 7 pode-se observar que 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 7 - Estrutura da forma α da poliamida 6.6: (a) camada contendo as pontes de hidrogênio e (b) malha elementar (os hidrogênios que não formam pontes são omitidos)



Fonte: Heymans, 2001 [46]

A poliamida 6.6 possui limitações de estabilidade dimensional durante o processo de resfriamento de peças moldadas por injeção, devido à sua absorção da umidade, conforme Tabela 3. Este efeito pode ser corrigido com a adição de cargas à base de silicatos, como o talco [47].

Tabela 3 - Influência da umidade nas propriedades mecânicas da PA 6.6

Propriedade	0,2% água	2,5% água
Resistência à tração (MPa)	80	77
Deformação na ruptura (%)	60	300
Resistência ao escoamento	80	60
Deformação no escoamento	5	25

Fonte: Adaptado pelo autor – [37]

3.4 Termoplástico - Processamento

O processamento do náilon requer cuidado especial devido à sua natureza higroscópica, alta temperatura de fusão cristalina e baixa viscosidade na temperatura de processamento, tendência à oxidação a temperaturas elevadas de processamento, alto grau de cristalinidade e, conseqüentemente um grande encolhimento no resfriamento [49].

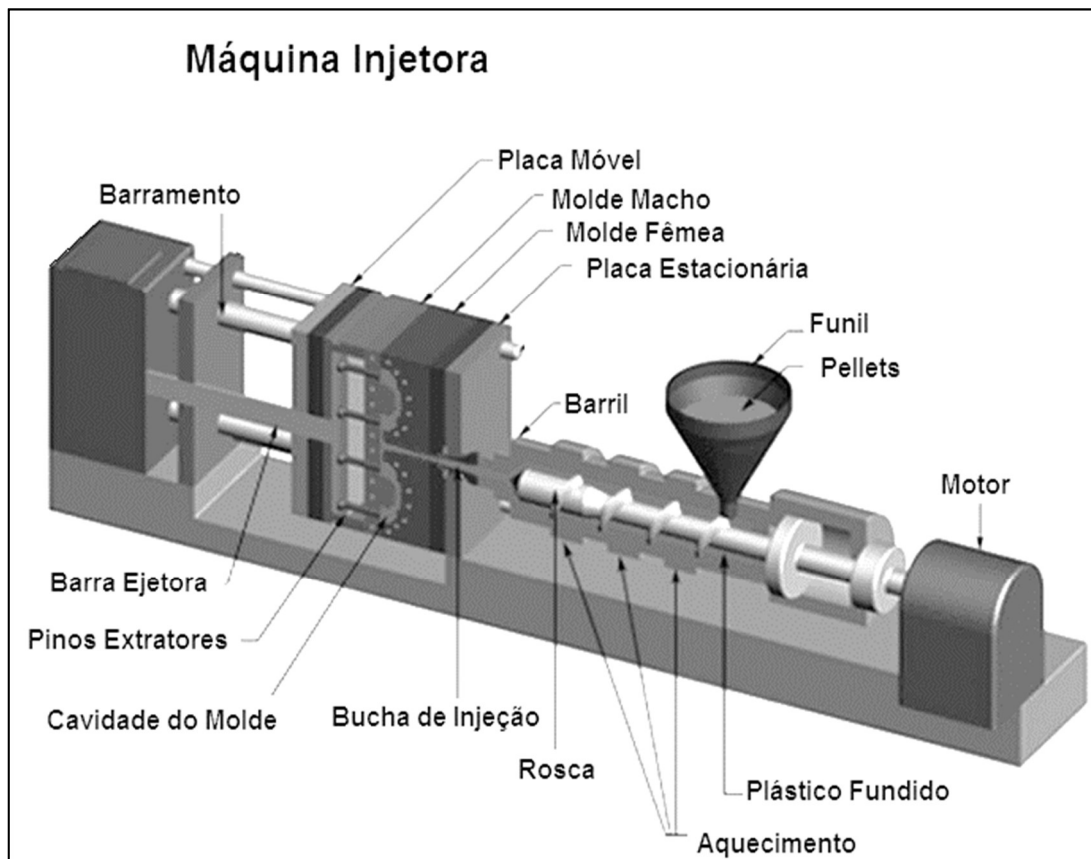
Tais características requerem cuidados especiais e muita atenção dos processadores, como estufagem prévia dos grânulos a temperaturas entre 70°C e 90°C. As injetoras devem ser projetadas para evitar "pontos mortos" no fluxo do polímero fundido que levam à oxidação do material, além de manter altas pressões de empacotamento para minimizar o efeito do alto grau de contração do polímero no resfriamento e, portanto, compensar as perdas volumétricas [49].

3.4.1 Injeção

O processamento e moldagem por injeção é considerado um dos mais vantajosos e modernos no campo de transformação e processamento de polímeros. Especialistas nesta área se surpreendem com a velocidade em que os avanços tecnológicos crescem [50].

A máquina injetora é constituída basicamente por um funil de alimentação que entrega o material sólido ao canhão revestido por mantas elétricas que o aquecem e transferem calor à massa fundida, um canhão que comporta em seu interior uma rosca recíproca que transporta, funde, mistura e injeta o material fundido dentro do molde. O molde da forma à massa fundida injetada a alta pressão e com velocidade controlada em seu interior, ele também é responsável pelo resfriamento e extração da peça moldada [50]. A Figura 8 ilustra a máquina injetora e suas principais partes.

Figura 8 – Representação esquemática de uma injetora e suas principais partes



Fonte: Adaptado de Custompartnet, 2014 [52]

Algumas vantagens da moldagem por injeção que podem ser citados são:

- A produção em alta escala que leva à redução de custos;
- Há possibilidade de grande automatização do processo;
- As peças produzidas requerem pouco ou nenhum acabamento;
- Possibilidade de diferentes acabamentos superficiais e cores;
- Possibilita a moldagem de geometrias complexas;
- Possibilita utilização de insertos metálicos, se necessário;
- Baixa perda de matéria-prima;
- Boa precisão dimensional.

Como desvantagens, pode-se citar:

- Margens de lucro estreitas devido à alta concorrência;
- Elevado custo do maquinário e seus periféricos;
- Elevado custo do ferramental;

- Desconhecimento do processo interfere na qualidade dos produtos [53].

Se for necessária uma pequena paralisação no ciclo, é recomendado seguir o procedimento de purga para evitar a degradação do material afastando a unidade de injeção, reduzindo as temperaturas do cilindro e ajustando a temperatura do fundido em cerca de 30°C abaixo da recomendada e realizar a purga várias vezes para retirar a resina do cilindro evitando sua degradação [54].

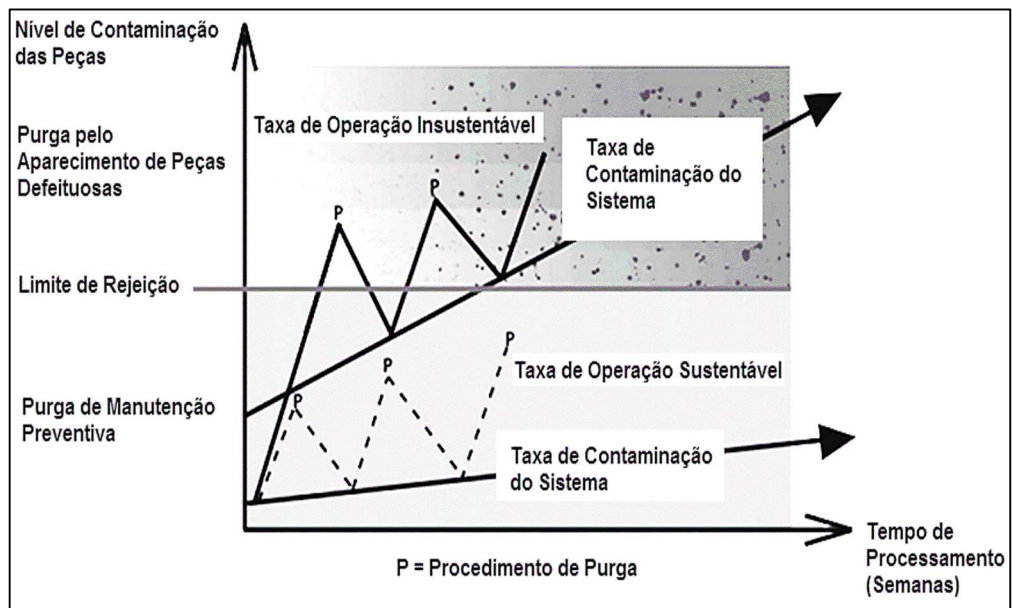
A DuPont sugere em seus guias de moldagem que o procedimento de purga seja realizado com o ajuste das temperaturas do cilindro conforme o material utilizado. Sugere também, como boa prática, purgar a altas velocidades para raspar as paredes do cilindro antes de utilizar outra resina [49,54].

A purga é uma operação que não agrega valor ao processo, ao contrário: gera custos, consome energia, tempo e matéria-prima, mas é importante, pois pode garantir uma boa limpeza do conjunto canhão e rosca e prevenir problemas de contaminações que interferem na qualidade do produto final [55,56].

Manuais de fabricantes de matéria-prima apontam que manchas e defeitos superficiais podem ser causados por purga ineficiente da máquina. Problemas como delaminação, descoloração, contaminação, pontos pretos e pontos claros estão vinculados a eficiência e frequência da purga do conjunto rosca/cilindro. Pontos claros podem ser indício de contaminação, do mesmo modo a delaminação pode ocorrer pela presença de matérias-primas incompatíveis misturadas devido a ineficiência da purga. A descoloração pode ser causada pela degradação da matéria-prima estagnada no interior da máquina, assim como a presença de pontos pretos indica material degradado no cilindro ou bico de injeção [57,58].

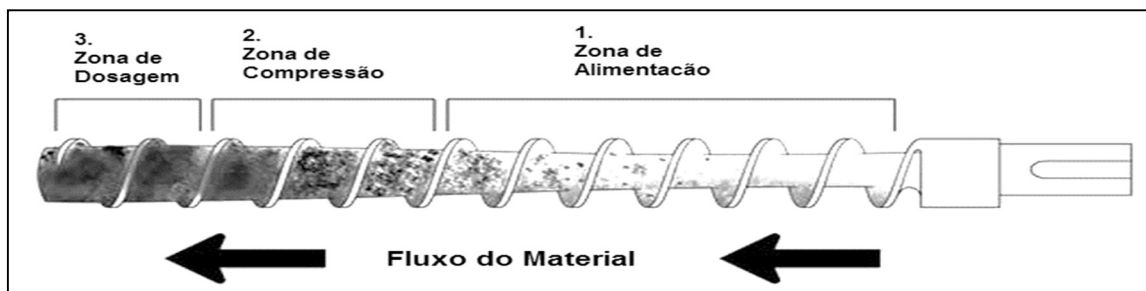
O acúmulo de carbono (proveniente de matéria-prima degradada) no conjunto parafuso/cilindro, bem como em moldes e bicos de injeção tem impacto significativo na eficiência de processamento, taxas de sucata, vida útil e manutenção de equipamentos. A Figura 9 demonstra graficamente a vantagem de purgar o equipamento preventivamente evitando o aparecimento de peças defeituosas [59].

Figura 9 - Efeito da purga quando utilizada como manutenção preventiva



A Figura 10 representa a degradação de matéria-prima na rosca plastificadora que ocorre principalmente nas zonas de compressão e dosagem, podendo essa ser motivada pela falta de purga [60].

Figura 10 - Degradação da matéria-prima na rosca plastificadora



Fonte: Adaptado de Chemtrend, 2014 [60]

Compostos utilizados para purga, geralmente uma combinação de polímeros e aditivos, utilizam um polímero como transportador de aditivos dentro da máquina. O efeito de limpeza é uma abordagem combinada de diluir o polímero e liberar agentes de limpeza a fim de eliminar a contaminação, melhorar a eficiência, reduzir o desperdício e reduzir os custos de processamento, tornando a limpeza mais rápida. No entanto, como todo processo de purga, também gera uma borra. Outra desvantagem dos compostos de purga é que alguns deles são abrasivos e acabam

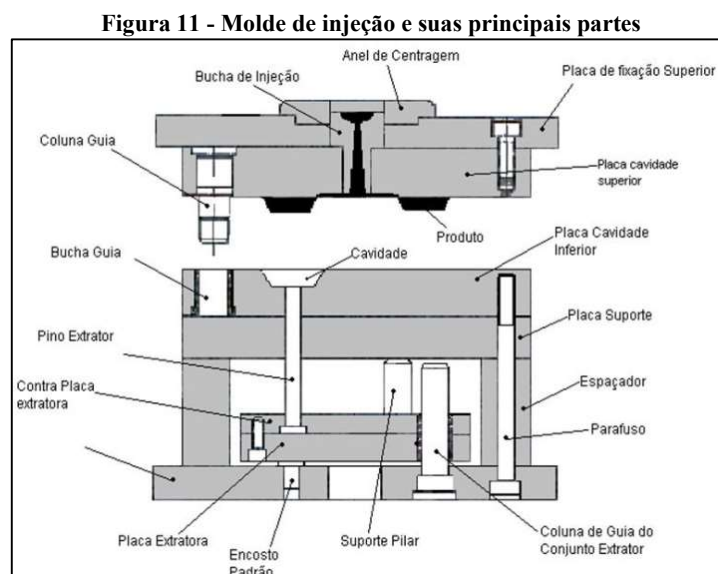
danificando o conjunto rosca/canhão além do fato dos fabricantes não recomendarem a reciclagem da borra com compostos de purga informando que a reciclagem afetará as propriedades físicas das peças, gerando peças não conforme, inviabilizando a reciclagem [60,61].

O procedimento de purga normalmente realizado antes da parada e novamente na partida de máquina assemelha-se ao processo de injeção, porém, nele o material é injetado fora do molde, formando uma massa espessa e disforme, conhecida na indústria transformadora como borra plástica ou borra de purga de processo [55,56].

3.4.1.1 Molde

O molde é responsável pelo formato final de um produto após a injeção da matéria prima. Esta ferramenta pode ser composta por um conjunto de peças individuais de materiais específicos de acordo com a necessidade e aplicação do componente [62].

Nas cavidades do molde, em especial, seu projeto deve ser realizado de forma minuciosa, pois estes cuidados refletem na qualidade do produto final. Para isso existem vários cálculos técnicos e softwares de simulação para garantir o fluxo correto do material, sua conformação, refrigeração, extração e etc. [62]. A Figura 11 mostra um molde de injeção e seus principais componentes.



Fonte: Adaptado de Barbosa, 2016 [45]

Os principais componentes do molde são as cavidades, sistema de extração e sistema de refrigeração. As cavidades dão forma ao produto moldado, para isso seu projeto leva em consideração o tipo de material a ser injetado para prever possíveis contrações e relaxações de tensões residuais advindas da injeção [62-64].

O sistema de extração, composto pelos pinos extratores, placa e contra placa extratora tem objetivo de promover a retirada da peça das cavidades, os pinos extratores devem ser posicionados estrategicamente para não danificar as peças durante a extração [62-64].

O sistema de arrefecimento tem papel importante no que diz respeito a problemas de injeção ligados ao empenamento (erros dimensionais e geométricos), uma vez que ele deve ser dimensionado para promover a troca térmica de maneira uniforme e constante entre o molde e a peça moldada [62-64].

Durante o resfriamento no molde, será produzido no seu interior um gradiente de temperatura e uma barreira de solidificação que poderão produzir uma distribuição heterogênea dos componentes da formulação ou um gradiente de grau de cristalinidade. Se ocorrer migração dos aditivos para regiões específicas do componente, outras regiões podem ficar desprotegidas. Tanto a injetora como o desenho do molde são determinantes para a qualidade das peças a serem injetadas [65].

Apesar de terem funções secundárias, alguns componentes são de fundamental importância, como as colunas e buchas guias, as placas de fixação e o anel de centragem. Estes componentes possuem função de posicionamento da ferramenta, indispensáveis para a correta moldagem dos produtos no processo de injeção [62,63,64].

3.5 Resistência às Intempéries e Ações Químicas

As características mecânicas dos polímeros são muito sensíveis à natureza química do ambiente, ou seja, na presença de água, oxigênio, solventes orgânicos, etc. [20]. Dentre as propriedades químicas mais importantes estão a resistência à oxidação, ao calor, às radiações ultra-violeta, a água, à ácidos e bases, a solventes e reagentes:

Oxidação: Resistência aumenta em macromoléculas apenas com ligações simples entre átomos de carbono. A resistência é menor particularmente em borrachas rompendo as cadeias e na presença de ozônio. Ex. com a presença de centelhas elétricas nas imediações de tomadas, formando assim ozônio.

Calor: Resistência é maior abaixo da temperatura de transição vítrea. Resistência é menor frequentemente com a presença de oxigênio pela ruptura das ligações covalentes dos átomos nas cadeias macromoleculares, como por exemplo no PVC.

Radiação Ultra-Violeta: Resistência é menor em macromoléculas com dupla ligação entre átomos de carbono. A exposição de plásticos à luz solar leva a formação de fissuras, rachaduras e modificação das propriedades mecânicas pelo enrijecimento do material. É importante que o local de exposição seja selecionado de modo a otimizar alguns tipos de iniciação de degradação. Por exemplo, se o objetivo é verificar a estabilidade de uma peça em relação à luz UV, deve-se direcionar a um local que tenha uma maior incidência de luz por unidade de tempo ao longo do ano.

Umidade: O nylon 6.6 sofre facilmente hidrólise em contato com a água, é naturalmente higroscópico, apresentando uma concentração nominal de água na matriz polimérica. Por consequência sofrem alteração de volume, podendo aumentar o peso do material.

Ácidos: O contato com ácidos em geral, em meio aquoso, pode causar a parcial destruição das moléculas poliméricas. Ex: resinas melamínicas e produtos celulósicos sofrem alteração em meio ácido mesmo diluído.

Soluções alcalinas: usualmente aquosas, em maior ou menor concentração, são bastante agressivas a polímeros cuja estrutura apresente certos agrupamentos como carboxila, hidroxila, fenólica e éster. Ex: resinas fenólicas e epoxídicas.

Solventes e Reagentes: Quando as moléculas do solvente tem maior afinidade com as do polímero do que com elas próprias, podem penetrar entre as cadeias macromoleculares, gerando interações físico-químicas. Forças intermoleculares como pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo ou mesmo forças de Van der Waals permitem a dispersão, a nível molecular, dos polímeros, isto é, sua degradação [48,66,65].

3.5.1 Aditivos

Os tipos e quantidades dos aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto. Muitas vezes é necessário otimizar as propriedades pois a adição de um certo aditivo, para se atingir um determinado objetivo, pode alterar de forma negativa outras propriedades do polímero. Em outros casos um aditivo tem efeitos positivos sobre vários aspectos. O exemplo mais típico é o negro de fumo (*carbon black*), muito utilizado em borrachas, que aumenta a resistência à tração e módulo elástico, confere coloração preta e atua também como estabilizante da radiação ultra-violeta. Outros tipos atuam como plastificantes e estabilizantes ou como retardantes de chama e cargas [67].

Existem basicamente duas razões para a necessidade de se introduzir aditivos na massa polimérica. A primeira é que os aditivos são algumas vezes necessários para alterar as propriedades do material, tornando-o mais rígido, por exemplo, ou mais flexível, ou até mesmo mais barato. O segundo aspecto é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o serviço e/ou durante o processamento [67].

Pode-se classificar os aditivos em duas categorias gerais: os protetores, que são divididos em estabilizantes, lubrificantes e antiestéticos; e os aditivos modificadores.

Os aditivos estabilizantes podem inibir ou reduzir a velocidade de degradação oxidativa durante a utilização no processamento, assim atuando como antioxidantes. Os aditivos lubrificantes são utilizados de forma a facilitar o processamento. De acordo com a miscibilidade entre os polímeros, podem ser classificados como lubrificantes internos ou externos. Os externos são adicionados após a granulação do material, tendo portanto, ação limitada. Estes são incompatíveis com o polímero localizando-se em sua superfície, os internos são adicionados à massa do termoplástico, tendo portanto, ação prolongada proporcionando um acabamento superficial deslizante, reduzindo o coeficiente de atrito da peça com outros materiais. O grafite é um dos mais utilizados e altera as propriedades elétricas do termoplástico (aumenta a condutividade) além de melhorar as propriedades para trabalhos a seco, reduz a absorção de água e melhora a estabilidade dimensional, conferindo tonalidade cinza ao náilon. Por estas razões é frequentemente usada para melhoria

destas propriedades em polímeros termoplásticos. Os antiestáticos aceleram a dissipação de cargas elétricas estáticas na superfície do produto. Estabilizantes térmicos inibem ou retardam a degradação de polímeros halogenados termicamente sensíveis, em particular o PVC.

As cargas ou enchimentos são aditivos adicionados aos plásticos para otimizar as propriedades a um custo mínimo, possuindo finalidades específicas. As cargas podem ser divididas em cargas diluentes ou de reforço. As cargas de reforço, como o negro de fumo e as fibras de vidro ou grafite, também utilizado como redutor de atrito e desgaste por abrasão, geram compostos ideais para a produção de engrenagens, mancais e componentes deslizantes.

Já as cargas diluentes ou inertes são incorporadas ao polímero visando diminuir os custos de produção, pois estes aditivos, como serragem ou talco, são mais baratos que as resinas. As cargas também podem ser classificadas de acordo com sua composição química em orgânicas ou inorgânicas, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Tipos de cargas

	Tipo de Carga	Exemplos
Carga Orgânica	Celulósicos	Madeiras e fibras (algodão, juta, rayon, etc)
	Fibras Sintéticas	Poliéster, poliacrilonitrila, poliamidas aromáticas, nylon, poli (álcool vinílico)
	Carbônicas	Negro de fumo e grafite
Carga Inorgânica	Silicatos	Mineral (asbesto, mica, talco) e sintético (silicato de cálcio ou de alumínio)
	Com base na Sílica	Mineral (areia, terras diatomáceas, quartzo) e sintético
	Vidro	Esferas, flocos e fibras
	Carbonato de Cálcio	
	Metálicas	
	Óxidos Metálicos	Óxidos de zinco, óxido de magnésio e óxido de chumbo
	Filamentos de Boro	

Fonte: Adaptado pelo autor [68]

As características físicas e químicas das cargas podem variar dependendo de sua composição química. Alguns requisitos são necessários a uma carga como: baixo custo, estabilidade térmica, disponibilidade, baixa densidade, ser neutra, fácil

de manusear, baixa absorção de óleo e água, não absorver o polímero ou impedir o seu escoamento. A utilização de determinadas cargas provoca no polímero um aumento ou melhoria de sua estabilidade térmica e dimensional, escoamento, resistência mecânica e química, superfície do produto final, propriedades elétricas e processabilidade. Geralmente, são incorporadas as resinas fenólicas e amínicas, cargas como madeira, fibras curtas de celulose e mica pulverizada, enquanto que fibras de grafite, boro e aramida são empregadas como reforço para resina epoxi.

Em termos tecnológicos a escolha dos tipos e quantidades dos aditivos a serem utilizados é um fator de extrema importância, pois requer muitos experimentos e estudos, a fim de alcançar as propriedades desejadas. A dificuldade torna-se maior para atingir as melhores condições para um produto, pois tem-se o efeito em outras propriedades e no desempenho de outros aditivos incorporados ao material [48,49,67-70].

4 Materiais e Métodos

Neste capítulo, estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento e realização dessa pesquisa.

4.1 Materiais

Os materiais usados nesta pesquisa foram a poliamida PA66 virgem fornecido pelo fabricante RADILON *Engineering Plastics* (Grade - A HS 100 L NT), com teor máximo de água recomendado para melhor processamento é de 0,20%. O PA66 carregado com 5% de grafite foi fornecido pelo. Empresa Pepasa Plásticos de Engenharia, (Grade -RL- 4310-Cinza), na cor cinza.

Para o desenvolvimento dessa pesquisa foram preparados quatro grupos de amostras de 30 unidades cada, sendo o primeiro e o segundo grupo representado pelo material náilon 6.6 virgem injetado e resfriado no molde a 90°C e 60°C. As amostras referentes aos grupos 1 e 2 foram representadas pelas siglas 6.6V90 e 6.6V60 respectivamente. O terceiro e o quarto grupo são representados pelo material náilon 6.6 carregado com 5% de grafite e injetados e resfriados no molde a 90°C e 60°C. As amostras referentes aos grupos 3 e 4 foram representadas pelas siglas 6.6G90 e 6.6G60 respectivamente. Os grupos estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição das amostras avaliadas e a temperatura do molde da injetora utilizada.

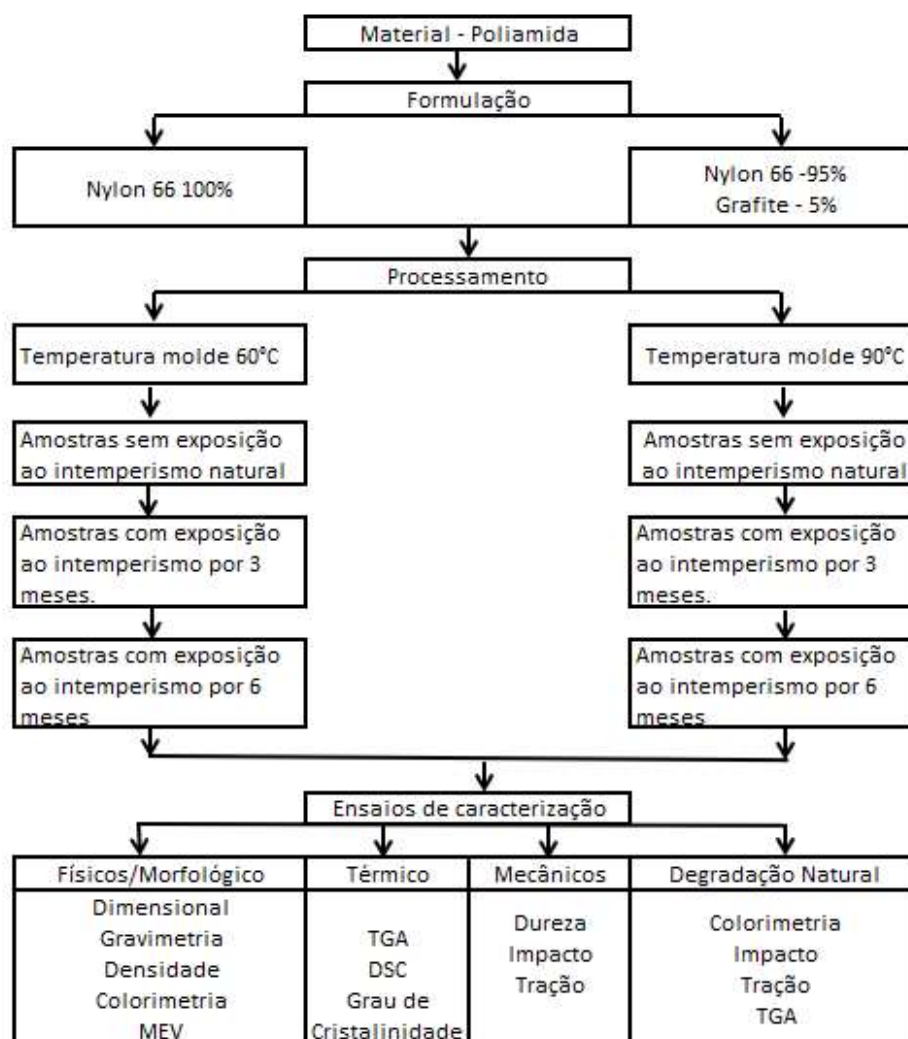
Amostra	PA66 (%m/m)	Grafite (%m/m)	T molde (°C)
6.6V.90	100	0	90
6.6V.60	100	0	60
6.6G.90	95	5	90
6.6G.60	95	5	60

Fonte: Autor

4.2 Metodologia

Nesta etapa são mostradas as técnicas de obtenção e preparação das amostras e ensaios de caracterização utilizados no desenvolvimento e realização desta pesquisa. A Figura 12 apresenta um fluxograma com as principais etapas de preparação das amostras, assim como os ensaios realizados.

Figura 12 - Fluxograma com os procedimentos adotados para realização e desenvolvimento desta pesquisa.



Fonte: Autor

4.2.1 Injeção das Amostras

Para o processamento destes materiais foi utilizada uma injetora Battenfeld TM 110/210 do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros (ISI-Polímeros) na Cidade de São Leopoldo RS, conforme Figura 13. As primeiras amostras a serem injetadas foram as de 6.6V90 e 6.6V60 (PA–virgem grupo 1 e 2) e no segundo momento as amostras 6.6G90 e 6.6G60 (PA–carregado com 5% de grafite, grupo 3 e 4).

Figura 13 – Fotografia de injetora Battenfeld TM 110/210



Fonte: Autor

Alguns parâmetros permaneceram constantes na injeção das 4 amostras (velocidade de injeção e temperatura de processamento), assim podendo observar somente a influência da temperatura de resfriamento do molde (90°C e 60°C) considerando um tempo de 10 segundos no interior do molde entre o intervalo de injeção até sua abertura e liberação da amostra, são estes parâmetros de estudo deste trabalho, conforme demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de processamento por injeção das amostras avaliadas.

Grupos	Amostra	Tempo do ciclo (s)	Temperatura de Injeção °C)	Temperatura do molde (°C)
1	6.6V.90	10	290	90
2	6.6V.60	10	290	60
3	6.6G.90	10	290	90
4	6.6G.60	10	290	60

Fonte: Autor

Conforme comentado anteriormente, a poliamida é um material higroscópico, e absorve a umidade do meio onde está exposta, sendo assim, foi realizado o controle de umidade da matéria prima com o auxílio de cilo (Figura 14), a fim de garantir as condições ideais de injeção, conforme ficha técnica.

Figura 14 – Cilo para secagem da PA



Fonte: Autor

A temperatura do molde (Figura 15) se manteve constante entre as placas para garantir a confiabilidade do estudo. Desta forma, a temperatura foi controlada, permanecendo com os 90°C e 60°C, conforme foi proposto neste trabalho.

Figura 15 – Fotografia do molde de injeção



Fonte: Autor

4.2.2 Gerenciamento dos Ensaios

Após o processo de injeção das amostras, iniciou-se a separação, identificação e o encaminhamento para a realização de cada ensaio proposto nesta pesquisa. Na Tabela 7, a sequência dos ensaios pré-definidos para a caracterização dos materiais.

Tabela 7 - Resumo de ensaios planejados para caracterização das amostras

Tipo de Ensaio		Método
Físicos e Morfológicos	Análise Dimensional	ASME Y14.5: 2009 - <i>Dimensioning and Tolerancing, Engineering Drawing and Related Documentation Practices</i> [75]
	Densidade	ABPE/M001-98 Plásticos – Determinação da densidade de plásticos por deslocamento [103] baseado na ASTM D792 - 13 <i>Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement</i> [78]
	MEV	Microscopia eletrônica de varredura – Aplicação e preparação de amostras – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [101]
	Colorimetria	ASTM D2244 – 14 <i>Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates</i> [85]
	Mecânicos	Impacto
Tração		ASTM D638-10 <i>Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics</i> [87]
Dureza		ASTM D2240-05 <i>Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness</i> [88]
Térmicos	DSC	ASTM D3418 – 12 <i>Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry</i> [79]
	TGA	ASTM E-1131-08 <i>Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry</i> [102]

Fonte: Autor

4.2.3 Caracterização das Amostras

As técnicas de caracterização que foram aplicadas nos corpos de prova moldados por injeção em temperaturas de resfriamento diferentes no molde. A exposição dos grupos de amostras ao intemperismo natural conforme o período proposto neste trabalho possibilitou verificar e comparar as propriedades das mesmas com os grupos de amostras que não tiveram exposição ao intemperismo natural.

Para caracterização das amostras foram realizados ensaios físicos (dimensional, densidade e cor), mecânicos (impacto, tração e dureza) e térmicos (DSC e TGA).

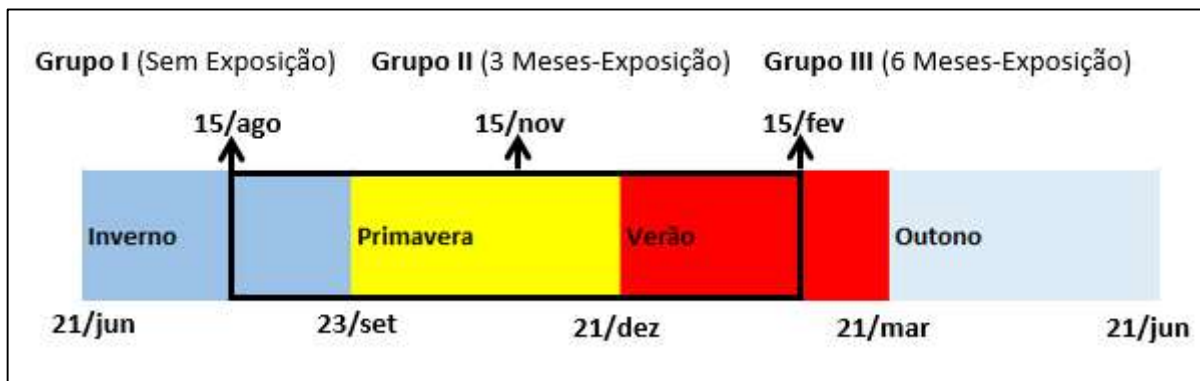
4.2.3.1 Condições Climatológicas de Exposição (Intemperismo Natural)

Foram realizados ensaios baseados na norma ASTM D 1435-13, a fim de avaliar a estabilidade das amostras quando expostas ao meio ambiente. A durabilidade relativa dos plásticos em uso ao ar livre pode ser muito diferente, dependendo da localização da exposição devido a diferenças de grau de radiação ultravioleta (UV), umidade, temperatura, presença de poluentes e outros fatores [71].

Embora muitos anos de exposições repetidas sejam necessários para que se obtenha um resultado médio de teste para um determinado local, esse ensaio objetiva verificar as variações na qualidade do material ao longo do tempo de exposição. Foram expostos ao intemperismo 30 corpos de prova para cada formulação, sendo os sete primeiros de cada grupo retirados após 3 meses de exposição, o segundo grupo de sete corpos de prova de cada formulação foram retirados após 6 meses de exposição.

A exposição iniciou no dia 15 de agosto de 2015 e foi finalizada no dia 15 de fevereiro de 2016, compreendendo os períodos de inverno, primavera e verão, conforme demonstra a Figura 16.

Figura 16 - Período de exposição das amostras ao intemperismo natural (2015 – 2016)



Fonte: Autor

Para a realização do ensaio, cada grupo de amostras de cada formulação foi identificada e fixada sobre uma tela a 45° em relação ao chão em suporte para ensaio de intemperismo natural, conforme Figuras 17 e 18, onde permaneceram expostas às intempéries durante todo o período de teste na cidade de Canoas /RS sob clima subtropical úmido, conforme a classificação climática de Köppen-Geiger: Cfa - clima temperado úmido com verão quente em latitude -30.05°, longitude - 51.16° e altitude de 46.97 metros [72]. Dados de temperaturas máximas e mínimas, precipitação pluviométrica e radiação UV e insolação foram coletados durante todo o período.

Figura 17 – Amostras expostas ao intemperismo natural



Fonte: Autor

Figura 18 – Fotografia do local de exposição das amostras para o ensaio de intemperismo natural



Fonte: Autor

4.2.3.2 Ensaio Físicos e Morfológicos

Os ensaios físicos realizados nessa pesquisa foram medições dimensionais, densidade, ensaios colorimétricos (ópticos) e morfológicos que tem por objetivo verificar qual o comportamento das amostras antes e após o período de exposição ao intemperismo natural.

4.2.3.2.1 Análise Dimensional

As medições foram realizadas por um instrumento de medição convencional, um micrômetro centesimal (Modelo Digimess) no Instituto SENAI de Inovação – Soluções Integradas em Metalmeccânica (ISI SIM). Foram realizadas as medições em ambiente laboratorial, respeitando temperatura e umidade. Foi definido que as medições seriam realizadas no centro da amostra, desta forma, evitando qualquer distorção nos resultados devido ao assentamento das faces de contato do micrômetro sobre possíveis rebarbas que as amostras pudessem apresentar, oriundas do processo de injeção, definindo assim, um padrão para a garantia de repetibilidade das medições, conforme Figura 19.

Figura 19 – Fotografia do Micrômetro utilizado para a medição da espessura dos corpos de prova



Fonte: Autor

4.2.3.2.2 Gravimetria

Para a avaliação da massa das peças foi utilizada uma balança analítica de precisão, da marca Marte, Modelo YA 220 com 0,0001 g de resolução. A balança pertence à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Campus do Vale. Foram pesadas um total de 120 peças, referente aos 4 grupos de amostras (6.6V90; 6.6V60; 6.6G90 e 6.6G60), antes e após a exposição ao intemperismo natural no período de 3 e 6 meses com o objetivo de comparar a variação das massas no decorrer das análises.

4.2.3.2.3 Densidade

Através do método de Arquimedes, a determinação da densidade baseada na ASTM D792 – 13 [73] envolve medidas de massa, desse modo, a densidade pode ser determinada de forma precisa e exata, empregando-se para isso, uma balança analítica e um conjunto de recursos específicos, como suportes e dispositivos [74].

A realização do ensaio de densidade tem por objetivo caracterizar as amostras, estas, que foram removidas dos corpos de prova já injetados com o auxílio de uma serra manual. Foram utilizados 2 corpos de prova para cada grupo de amostras (sem exposição ao intemperismo natural, 3 meses e 6 meses de exposição ao intemperismo natural) selecionados aleatoriamente, com aproximadamente 2,5 gramas cada um, totalizando 24 corpos de prova. O teste foi realizado em triplicata

pelo método ABPE/M001 baseado na ASTM D792 – 13 no Laboratório de Polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para realização do ensaio foi utilizada uma balança analítica eletrônica marca Marte modelo YA220 com 0,0001 g de resolução com os suportes e dispositivos necessários para realização do ensaio como Becker, termômetro, suporte de imersão, recipiente de imersão e líquido de imersão [75, 76]. O ensaio foi realizado com banho de imersão em álcool etílico 96 a 23°C.

A densidade do material foi determinada pela Equação 1:

$$\rho = \frac{a}{(a + w - b)} \times 0,8419$$

Equação 1 - Cálculo da Densidade

Onde:

“ ρ ” é a massa específica do material em g/cm³;

“a” é a massa do corpo de prova no ar;

“b” é a massa aparente do corpo de prova e do arame parcialmente imerso no álcool;

“w” é a massa do arame parcialmente imerso no álcool;

“0,8419” é a massa específica do álcool 96 à 23°C

4.2.3.2.4 Grau de Cristalinidade a partir da Densidade

A densidade no polipropileno pode ser considerada proporcional ao grau de cristalinidade [79]. O grau de cristalinidade foi calculado, em função da densidade obtida, com aplicação da Equação 2 [78-80].

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \times \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \times 100$$

Equação 2 - Determinação do grau de cristalinidade em função da densidade

Onde:

X_c é o % de cristalinidade do polímero

ρ é densidade da amostra

ρ_a é a densidade do polímero totalmente amorfo

ρ_c é a densidade do polímero perfeitamente cristalino

Os valores de ρ_a e ρ_c podem ser medidos por métodos experimentais, no entanto, a cristalização não pode ser prevista com facilidade para polímeros com estrutura simples, mesmo que altas taxas de resfriamento sejam aplicadas, nesse caso, é possível fazer uso de valores teóricos [20].

Para aplicação da Equação 2 foram considerados como valores atribuídos à densidades teóricas, para o nylon 100% amorfo (ρ_a) 1,05g/cm³ [67] e 1,3g/cm³ [20,78] para o nylon 100% cristalino (ρ_c), visto que a determinação dos valores para o polímero 100% amorfo e 100% cristalino é uma dificuldade que restringe, em muitos casos, o uso dessa técnica [78,80]. Os valores utilizados para densidade das amostras (ρ) foram obtidos experimentalmente baseados na ASTM D792-13

4.2.3.2.5 Ensaios Colorimétricos e Ópticos

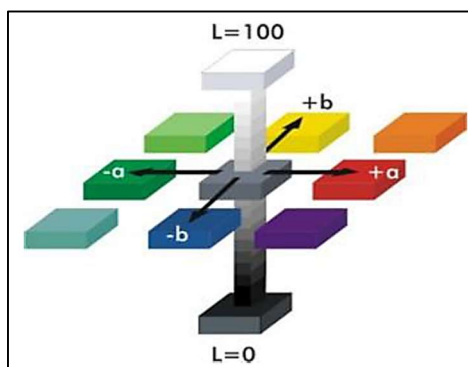
Para muitas áreas na indústria, a cor é um requisito de fundamental importância, muitas vezes sendo um requisito de cliente, por exemplo [81].

Sendo assim, as propriedades ópticas das amostras como cor e brilho foram avaliadas com auxílio do espectrofotômetro BYK – Gardner Spectro Guide modelo Sphere Gloss, no LAPOL da UFRGS.

No ensaio foram submetidos quatro corpos de prova de cada amostra selecionados aleatoriamente, que foram ensaiados em triplicata, totalizando 12 experimentos.

A análise de brilho foi realizada com feixe de 60°, sobre o padrão branco com L= 95,14; a=-1,01 e b=0,73, e opacidade sobre o padrão preto *gloss* G=95,1 sendo a^* , b^* , e, L^* parâmetros do espaço cromático do CIELab que quantificam as alterações de cores. Os resultados obtidos são apresentados de acordo com o sistema de cor CIELab, formado por três eixos, conforme Figura 20 e Tabela 8.

Figura 20 - Representação do espaço cromático CIELab



Fonte: BYK, 2015 [81]

Tabela 8 - Identificação do sistema de cor utilizado pelo CIELAB

Parâmetro	Intervalo	Identificação
L*	0	Preto
	100	Branco
a*	-a	Verde
	+a	Vermelho
b*	-b	Azul
	+b	Amarelo

Fonte: Adaptado de BYK, 2015 [81]

O equipamento utilizado disponibiliza os resultados conforme variação da cor em relação ao seu padrão, essa variação é representada por Δ . A interpretação dos resultados é realizada conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Interpretação de resultados em ensaio óptico e colorimétrico

Comparação	Interpretação
$\Delta a^* > 0$	a amostra é mais vermelha que o padrão
$\Delta a^* < 0$	a amostra é mais verde que o padrão
$\Delta b^* > 0$	a amostra é mais amarela que o padrão
$\Delta b^* < 0$	a amostra é mais azul que o padrão
$\Delta L^* = 0$	a amostra é preta
$\Delta L^* = 100$	a amostra é branca

Fonte: Adaptado de BKY, 2015 [81-83]

4.2.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise morfológica da superfície de uma amostra de cada formulação, obtida a partir dos corpos de prova expostos ao intemperismo natural por 3 e 6 meses, bem como das amostras não expostas para que um estudo comparativo fosse viabilizado.

As amostras foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6060 com 1,5 kV de voltagem, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CM/UFRGS). Visto que as amostras utilizadas nesse estudo não são condutoras, as mesmas foram metalizadas com ouro após serem fixadas em suporte padrão com fita de carbono.

4.2.3.3 Ensaaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos usados foram tração, impacto e dureza das formulações injetadas e resfriadas em molde com diferentes temperaturas, após exposição ao intemperismo natural nos períodos 3 e 6 meses e amostras não expostas, a fim de verificar e comparar a variação destas propriedades mecânicas.

4.2.3.3.1 Resistência ao Impacto

Conforme a ASTM D256-06, o ensaio de impacto é uma técnica também utilizada para materiais termoplásticos com o objetivo de determinar a fragilidade por meio do impacto utilizando pêndulos do tipo martelo a fim de transformar energia potencial em energia cinética. Os resultados são descritos em termos de energia absorvida por unidade de largura da amostra e por unidade de área da seção transversal sob o entalhe [84].

Os ensaios de impacto foram realizados em um equipamento da marca Ceast, modelo Impactor II, no LAPOL da UFRGS. Foram submetidos ao ensaio 7 corpos de prova de cada amostra, conforme a norma ASTM D256-06, utilizando martelo de 11J, o resultado obtido é a média de cada grupo.

4.2.3.3.2 Resistência a Tração

Os ensaios de tração foram realizados com base na norma ASTM D638-10 [87] em equipamento universal de ensaios marca Emic, modelo DL20000, no Laboratório de Ensaios da ULBRA. Foram submetidos ao ensaio 7 corpos de prova de cada amostra à taxa de 5mm/min até a ruptura.

4.2.3.3.3 Dureza

Conforme a ASTM D2240-05, esse método de ensaio baseia-se na penetração de um tipo específico de indentador que sofre um esforço para penetrar no material sob condições especificadas. A dureza do material está inversamente relacionada com a penetração e é dependente do módulo e o comportamento viscoelástico do material. Este teste é destinado principalmente para fins de controle e comparação das amostras [86].

O ensaio de dureza Shore foi realizado no equipamento Marca Woltest Sd 300, Shore D, baseado na norma ASTM D2240-05, no LAPOL da UFRGS. Esse ensaio foi realizado em 6 corpos de prova de cada grupo, totalizando 72 amostras. Foram realizadas 3 medições em cada corpo de prova, sendo o resultado final definido pela média das médias de cada grupo.

4.2.3.4 Análises Térmicas

Segundo ICTAC *nomenclature of thermal analysis* (IUPAC *Recommendations* 2014), as análises térmicas compreendem os estudos acerca das relações entre as propriedades de uma amostra e a sua temperatura quando a mesma é aquecida ou resfriada de forma controlada [87]. O calor retirado ou fornecido provoca mudanças em qualquer material, essas mudanças podem ser úteis e industrialmente importantes. O calor pode provocar queima ou deterioração e por isso é importante conhecer e compreender as mudanças térmicas e os limites de temperatura aos quais os materiais podem ser submetidos sem que haja comprometimento de suas propriedades [88].

A técnica utilizada nessa pesquisa é o DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial [89].

4.2.3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de DSC foi utilizado para obter os valores de temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e das entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_m) das amostras.

Para polímeros semicristalinos o grau de cristalinidade (X_c) pode ser calculado a partir do valor de ΔH_m da amostra polimérica, e o valor teórico de ΔH_m° para o mesmo polímero, quando 100% cristalino, segundo a Equação 3 [90].

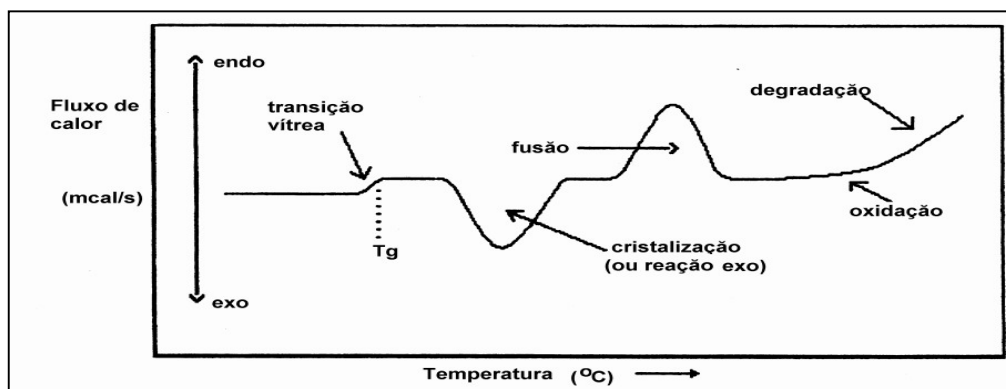
$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100$$

Equação 3 - Cálculo do Grau de Cristalinidade

Os picos endotérmicos e exotérmicos correspondem, respectivamente, ao processo de fusão e cristalização, enquanto mudanças graduais refletem transições do material como a transição vidro-borracha [91].

A partir da análise do termograma é possível identificar as temperaturas de transição vítrea (primeiro pico, endotérmico), cristalização (segundo pico, exotérmico) e temperatura de fusão (terceiro pico, endotérmico), conforme pode ser exemplificado na Figura 21.

Figura 21 - Termograma de DSC genérico



Fonte: Perkin-Elmer, 1986 [92]

Nesse estudo as análises térmicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas segundo ASTM D3418-12 em equipamento Perkin Elmer, modelo Pyres 6 DSC e banho ultra termostático CT-281 CIENTEC.

Como recipientes padrão para as amostras, foram utilizados cadinhos de alumínio. Foram analisadas uma amostra de cada formulação de aproximadamente 10 mg para cada. A análise foi realizada através das etapas de primeiro aquecimento/resfriamento, segundo aquecimento com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (vazão 50,0 ml/min), na faixa de 25° a 250 °C.

As condições de teste utilizadas nesse ensaio foram: primeiro aquecimento por 1 minuto a 25°C seguido de aquecimento de 25°C a 250°C com taxa de 10 °C/min., isoterma por 1 minuto a 250°C a fim de eliminar a história térmica das amostras. Resfriamento de 250°C a 25°C com taxa de 10 °C/min. a fim de determinar as temperaturas de cristalização obtidas a partir do pico de cristalização durante o resfriamento das amostras. Isoterma por 1 minuto a 25°C e segundo aquecimento de 25°C a 250°C com taxa de 10°C/min a fim de determinar a temperatura e entalpia de fusão (T_m e ΔH_m). Os valores de ΔH_m foram obtidos a partir das áreas dos picos de fusão e T_m pelos picos de fusão das curvas das amostras.

O percentual de cristalinidade (% X_c) foi calculado utilizando a Equação 3, onde, ΔH_m representa a entalpia de fusão e $\Delta H_m^{100\%}$ representa a entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino, o valor de referência da entalpia de fusão das amostras de Nylon 100% cristalino ($\Delta H_m^{100\%}$), foi obtido na literatura, considerado $\Delta H_m^{100\%} = 195 \text{ J/g}$ [90].

4.2.3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é realizada em termobalanças que são capazes de pesar continuamente uma amostra em aquecimento ou resfriamento controlado. Curvas de variação de massas são obtidas em função da temperatura permitem obter informações acerca da estabilidade térmica da amostra, da sua composição, da estabilidade de compostos intermediários e sobre a composição de resíduos [93].

Assim, análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de verificar a estabilidade térmica e degradação das amostras em suas diferentes formulações.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando Analisador Termogravimétrico Shimadzu modelo TGA – 50. A análise foi realizada com aproximadamente 10 mg de amostra de cada formulação selecionada, aquecendo-

as de aproximadamente 25 a 800°C com taxa de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 100 ml/min.

As amostras selecionadas para esse ensaio foram as formulações de Poliamida - PA 66 – 100% virgem Grupo 1 e 2 e no segundo momento as amostras de Poliamida - PA 66 – 95%, carregado com 5% de grafite, grupo 3 e 4. Esse ensaio foi realizado em 4 corpos de prova de cada amostra. Foram escolhidas aleatoriamente e realizado 10 medições em cada corpo de prova, sendo o resultado final definido pela média das médias de cada grupo. As análises foram realizadas em amostras sem exposição ao intemperismo natural (tempo zero) com amostras de 3 e 6 meses de exposição ao intemperismo natural.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo das propriedades físicas, térmicas, morfológicas, mecânicas e reológicas das amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural nos períodos de 3 e 6 meses.

5.1 Condições climatológicas de exposição

Os processos de degradação de polímeros dependem das condições climáticas as quais estão envolvidas. A exposição dos polímeros à luz ultravioleta provoca a fragilização e o fenômeno da degradação do polímero [7,49,94]. Em diferentes condições climáticas e épocas do ano há variação no efeito de “blindagem da atmosfera” e, conseqüentemente uma variação considerável no comportamento do polímero exposto às intempéries [95]. Estudos apontam que uma significativa parcela de degradação por exposição natural ocorre nas estações de primavera e verão [96], período no qual as amostras tiveram o maior tempo de exposição.

Assim, durante o tempo de exposição, foram coletados dados referentes às temperaturas (mínima, máxima e média) registradas no período. Da mesma forma foram coletados dados sobre o IUV (índice ultravioleta) ao quais as amostras foram expostas, sendo o índice UV demonstrado em um valor absoluto que varia em uma escala de 1 a 14, conforme pode ser visualizado na Figura 22 [97], sendo o índice 11 já considerado como radiação extrema pela OMS – Organização Mundial da Saúde. Também foram considerados dados acerca da insolação acumulada no período e precipitação pluviométrica média e acumulada. Esses dados são apresentados na Tabela 10.

Figura 22 - Escala para comparação do IUV - Índice de Radiação Ultravioleta, segundo a OMS - Organização Mundial da Saúde



Fonte: OMS, 2002 [97]

Tabela 10 - Condições climáticas registradas no período de exposição das amostras.

Variáveis Climatológicas Analisadas	15/08/15 a 15/11/15	15/08/15 a 15/02/16	
	(3 meses)	(6 meses)	
Temperatura	Máxima média (°C)	27,6	33,9
	Maior registrada (°C)	31,8	39,0
	Mínima média (°C)	15	20,4
	Mínima registrada (°C)	5,6	13,0
	Temperatura média em todo Período (°C)	22,2	
Precipitação	Precipitação Média (mm)	6,72	4,31
	Precipitação Acumulada (mm)	624,8	1021,1
Insolação	Exposição (h)	610	1284
IUV	IUV médio	5,7	7,5
	IUV máximo registrado	11,8	12,6

Fonte: Adaptado de INMET [72] e Clima Tempo [98]

Os dados da Tabela 10 foram organizados com base nos dados do INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INMET-Instituto Nacional de Meteorologia e dados disponibilizados no site BDMEP, considerando os valores para a cidade de Porto Alegre, RS-BR [72,98]. Foi possível verificar na Tabela 10 que os primeiros 3 meses de exposição dos materiais ocorreu uma maior precipitação média, 6,72mm,

comparado aos 3 meses seguintes, que foram de 4,31mm. Já nos 3 últimos meses de exposição, as temperaturas médias de exposição dos materiais foram maiores que os 3 primeiros meses, chegando a uma amplitude de 33,4°C neste período, assim como a incidência de IUV, que foi maior nos últimos 3 meses de exposição. A característica higroscópica da poliamida sofre influência direta das condições ambientais devido a temperatura e umidade.

5.2 Avaliação das Propriedades Físicas

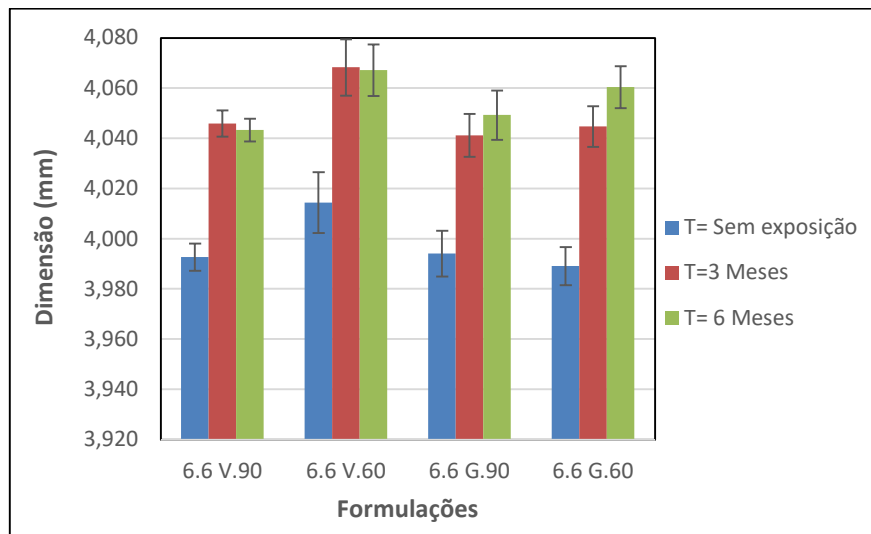
Os resultados das análises físicas, estudo da densidade, propriedades colorimétricas, ópticas, morfológicas e gravimétricas são apresentadas nesta seção. Para tal, foram realizadas análises comparativas de 2 formulações (100% poliamida 6.6 e 95% poliamida com 5% de carga de grafite), as mesmas injetadas e resfriadas em diferentes temperaturas no molde de injeção. Também foram realizadas análises comparativas entre amostras expostas ao intemperismo natural pelos períodos de 3 e 6 meses e amostras não expostas.

5.2.1 Avaliação Dimensional

A poliamida 6.6 é um material muito utilizado nas áreas de engenharia, mas devido ao seu caráter hidrofílico, a estabilidade dimensional deste material é uma característica muito importante e precisa ser controlada para que se possa garantir as pequenas tolerâncias de projeto [24-28,49]. O grafite que representa 5% em uma das formulações utilizadas nesta pesquisa contribui com a estabilidade dimensional das poliamidas [49].

Os resultados dimensionais (espessuras das amostras) das duas formulações (Nylon 6.6 virgem e Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite), ambos injetados, resfriados no molde a 90°C e 60°C medidos antes da exposição ao intemperismo natural e nos intervalos entre 3 e 6 meses, podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Média dimensional da espessura das amostras expostas e não expostas ao intemperismo natural



Fonte: Autor

Observa-se que as amostras de Nylon 6.6 100% virgem, não expostas ao intemperismo natural tiveram uma variação dimensional de 0,02mm, tendo como variável relevante a temperatura de resfriamento no molde, 90°C e 60°C. Isto se deve ao fato de ocorrer uma menor troca térmica entre o molde e o material, o que gera menores contrações e empenamentos, pois os gradientes de temperatura da cavidade do molde, além de provocarem o empenamento e formarem tensões internas, diminuem consideravelmente o desempenho da peça. Assim, ocorrem diferenças de solidificação ao longo da espessura da peça, onde a superfície do polímero injetado em contato com as áreas adjacentes do molde solidifica antes do que o centro da massa fundida que, por sua vez, continua a contrair-se gerando tensões de compressão nas camadas externas e provocando o empenamento da peça [50,64].

Já nas amostras do Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, com as mesmas temperaturas de resfriamento no molde, não ocorreu uma variação dimensional mais acentuada. Estabilidade dimensional é uma das características do grafite, sendo assim, entende-se que a adição deste material ao Nylon 6.6 virgem contribuiu com este comportamento.

A maior variação dimensional ocorreu nos primeiros 3 meses de exposição ao intemperismo, este comportamento foi percebido nas 4 amostras estudadas. É possível entender este comportamento neste período, foi onde se obteve a maior precipitação (6,72mm), por consequência uma maior absorção de umidade,

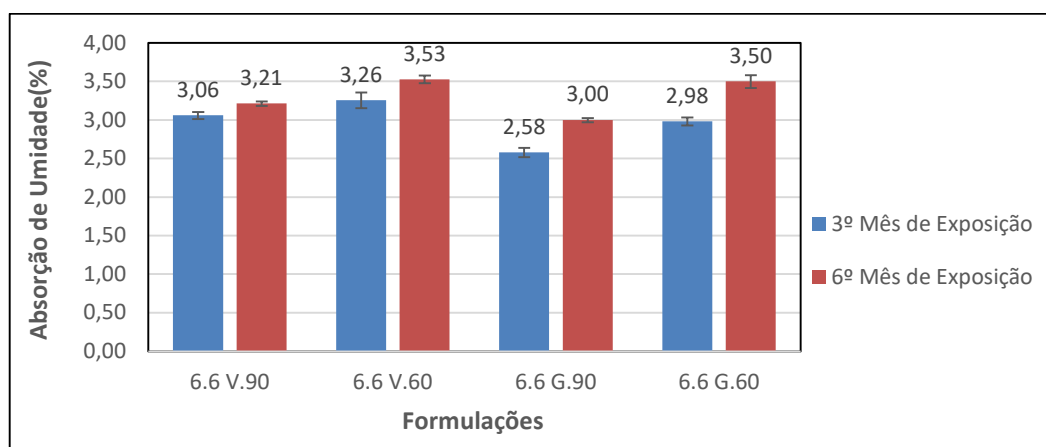
“inchamento” das amostras. Em relação às amostras virgens, podemos observar no gráfico, no período do 3º para o 6º mês de exposição, tivemos uma saturação e por consequência a estabilização dimensional das amostras. Isso se deve a condição climática deste período, além de ter uma menor precipitação (4,31mm), tivemos maiores temperaturas registradas neste período (36,9°C).

Já as amostras de Nylon com 5% de grafite em sua composição tiveram um aumento constante no seu dimensional, ou seja, absorveram umidade durante todo o período de exposição ao intemperismo natural sem demonstrar a saturação, redução das suas dimensões.

5.2.2 Absorção de Umidade

As variações de massa das respectivas formulações em função do tempo de exposição ao intemperismo natural, embora muito pequenos e estatisticamente semelhantes quando considerados os desvios, podem ser visualizadas na Figura 24.

Figura 24 - Variação da absorção de umidade em função do tempo de exposição



Fonte: Autor

Observa-se que o nível de absorção de umidade tende a aumentar com o passar do tempo, esse resultado já era esperado uma vez que o Nylon 6.6 sofre facilmente hidrólise em contato com a água, são higroscópicos, apresentando uma concentração nominal de água na matriz polimérica, sofrem alteração de volume, podendo aumentar a massa do material e por consequência instabilidade dimensional [48,65,66].

Contudo, nas amostras 6.6G90 e 6.6G60 é possível observar uma menor absorção de água no período dos 6 meses de exposição, comparado as amostras 6.6V90 e 6.6V60, isso devido a presença do grafite que é adicionado à massa termoplástica e contribui com este comportamento [49].

5.2.3 Avaliação da Densidade

Cada substância pura tem uma densidade própria que a identifica e a diferencia das outras, pois a densidade absoluta dos sólidos e líquidos é uma propriedade específica. A densidade de um sólido em função da temperatura e, principalmente, da natureza da sua estrutura cristalina, tanto que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades. Sendo a densidade absoluta dos sólidos e líquidos uma propriedade específica, assim cada substância pura terá uma densidade própria que a identifica e a diferencia de outras substâncias [99].

A densidade é uma propriedade que pode ser utilizada para demonstrar mudanças na estrutura e grau de uniformidade. As mudanças de densidade podem ocorrer devido à cristalinidade, perda de plastificante ou absorção de solvente [79]. Neste estudo as amostras não estão relacionadas ao uso ou perda de solventes e/ou plastificantes, podendo-se dizer que a variação da densidade das amostras poliméricas deve-se principalmente à variação da cristalinidade que é fortemente influenciada pelo tempo de resfriamento e configuração das cadeias poliméricas [20].

Sabe-se que a poliamida é um polímero semicristalino, contendo, portanto, fase amorfa e cristalina, e que o grau de cristalinidade afeta diretamente a sua densidade. A alta densidade de energia coesiva e a estrutura cristalina das poliamidas resultam em boa resistência química, sendo que quanto maior o grau de cristalinidade, mais alta será a resistência das poliamidas ao ataque químico [100]. Dessa forma buscou-se comparar as densidades das diferentes formulações preparadas para este estudo.

A Tabela 11 apresenta uma análise comparativa entre as diferentes formulações descritas na metodologia, conforme exposição ao intemperismo natural, assim como a variação da densidade entre elas.

Tabela 11 - Densidade das amostras em função do tempo de exposição

Período	Densidade g/ cm ³			
	6.6 V.90	6.6 V.60	6.6 G.90	6.6 G.60
1º Sem Exposição	1,108	1,116	1,147	1,218
3º Mês	1,104	1,096	1,119	1,121
6º Mês	1,115	1,202	1,142	1,145

Fonte: Autor

Quanto à cristalinidade, não é possível garantir a homogeneidade entre as frações cristalinas e amorfas existentes em cada corpo de prova submetido ao ensaio ainda que tenham sido submetidos às mesmas condições de processamento e medição [101].

Sabe-se que muitas propriedades dos polímeros podem ser estimadas a partir do valor de sua densidade, pois essa é uma consequência da natureza semicristalina dos polímeros [48]. A partir da densidade o grau de cristalinidade foi calculado com aplicação da Equação 4 [48, 79].

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \times \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \times 100$$

Equação 4 - Determinação do grau de cristalinidade a partir da densidade

Onde:

X_c é o % de cristalinidade

ρ é densidade da amostra

ρ_a é a densidade do polímero totalmente amorfo

ρ_c é a densidade do polímero perfeitamente cristalino

Para aplicação da Equação 4 foram considerados como valores atribuídos à densidades teórica para o Nylon 6.6 100% amorfo (ρ_a) 1,05 g/cm³ e 1,3 g/cm³ tanto para o Nylon 100% cristalino (ρ_c), visto que a determinação dos valores para o polímero 100% amorfo e 100% cristalino é uma dificuldade que restringe em muitos casos o uso dessa técnica [20,102].

Os valores utilizados para densidade das amostras (ρ) foram obtidos experimentalmente baseados na ASTM D792-13 conforme descrito no capítulo 4.

Realizando os cálculos, os resultados foram apresentados na Tabela 12, os quais evidenciam como as amostras 6.6G90 e 6.6G60 sem exposição, apresentam maior cristalinidade, com 44,16% e 71,75%, sendo essas, amostras com adição de 5% de grafite em sua formulação, este valor está em concordância com o valor da densidade uma vez que essa também é a mais densa entre as analisadas sem exposição.

Tabela 12 - Grau de cristalinidade (%) calculado a partir das densidades das amostras

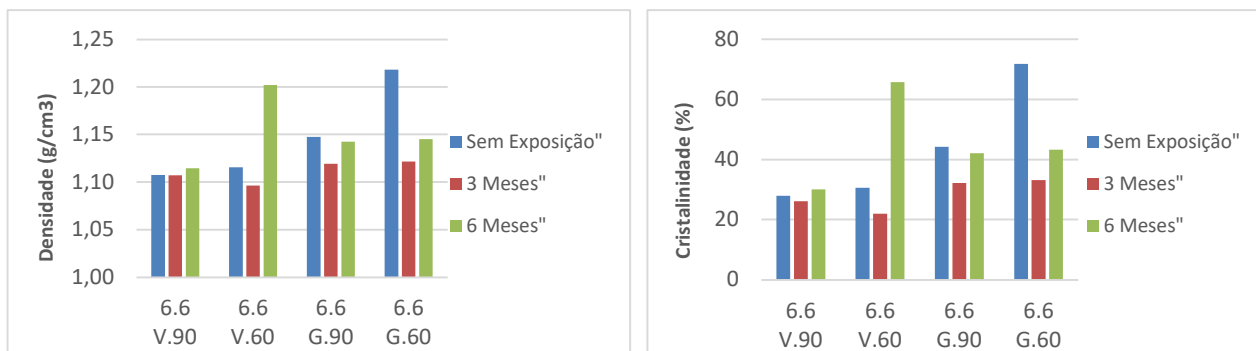
Amostra	Sem exposição	3 Meses	6 Meses
6.6V90	27,92	26,06	30,10
6.6V60	30,56	21,94	65,72
6.6G90	44,16	32,13	42,03
6.6G60	71,75	33,13	43,23

Fonte: Autor

Temos que, a densidade é uma propriedade que pode ser utilizada para demonstrar mudanças na estrutura e grau de uniformidade. As mudanças de densidade podem ocorrer devido à cristalinidade, perda de plastificante ou absorção de solvente [78]. Uma vez que no presente estudo as amostras não estão relacionadas ao uso ou perda de solventes e/ou plastificantes, podemos dizer que a variação da densidade das amostras poliméricas deve-se principalmente à variação da cristalinidade que é fortemente influenciada pelo tempo de resfriamento e configuração das cadeias poliméricas [20].

Como dito anteriormente, a densidade em Nylon pode ser considerada proporcional ao grau de cristalinidade [20]. A Figura 25 apresenta um comparativo entre os resultados obtidos para densidade e grau de cristalinidade, onde podemos observar esta relação.

Figura 25 - Comparativo entre as densidades (a) e a cristalinidade calculada para as amostras (b)



Fonte: Autor

Vale ressaltar ainda que os valores obtidos para densidade e grau de cristalinidade estão em concordância com os valores encontrados na literatura [48,49]. Nesse trabalho, a variação encontrada foi de 21,93% a 71,75% para o grau de cristalinidade calculado a partir da densidade e variação de densidade na faixa de 1,10 g/cm³ a 1,22 g/cm³.

5.2.4 Avaliação das Propriedades Colorimétricas e Ópticas

O aspecto visual é uma característica fundamental para os materiais poliméricos. Quando degradados, estes materiais podem apresentar perda de brilho, amarelecimento, fissuras assim como outros efeitos que reduzem sua vida útil [96].

Conforme bibliografia é possível relacionar a cor à degradação e envelhecimento de polímeros [103]. A exposição aos raios ultravioleta causa significativa degradação em diversos materiais. A degradação foto-oxidativa gera a quebra de cadeias poliméricas, produz radicais livres, reduz a massa molar e causa mudanças colorimétricas e ópticas [104].

Foram realizadas medições de cor e brilho das amostras, antes e após a exposição ao intemperismo natural para realização de um estudo quantitativo comparativo do grau de envelhecimento das amostras.

Os valores obtidos para a variação da cor foram analisados em cada eixo de cor "L*", "a*" e "b*" no espaço cromático CIELab. O fator "g" refere-se ao brilho das amostras, é um valor numérico e será apresentado nesse capítulo.

5.2.4.1 Parâmetros de cor L*, a*, b* e Brilho.

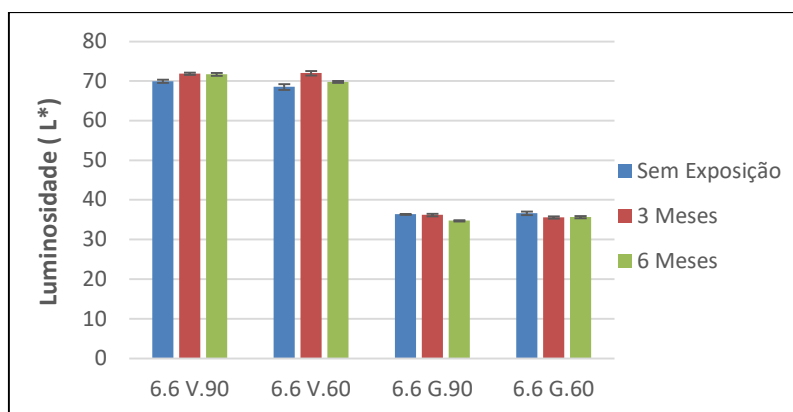
Na Figura 26 é possível verificar os valores referentes à variação de “L*” que representa luminosidade, sendo cem o valor máximo referente a cor branca ou mais claro, enquanto zero equivale ao valor mínimo e refere-se a cor preta ou mais escuro, conforme já demonstrado na Figura 20. Observa-se no gráfico plotado que, as amostras 6.6V90 e 6.6V60 são as que mais se aproximam do branco, isso já era esperado devido a formulação virgem de poliamida, comparado as amostras 6.6G90 e 6.6G60, que apresentam em sua formulação 5% de grafite.

Observa-se ao longo dos 6 meses de exposição, de forma geral, considerando os desvios, que há um aumento da luminosidade presente nas amostras. Uma possível explicação para esse fenômeno deve-se ao fato de que a coloração branca é resultado de um maior espalhamento de luz provocado pela formação de superfície rugosa e/ou presença de fissuras. O efeito opaco também é causado pela mesma razão [94].

O aumento do tempo de exposição aumenta a quantidade de luz refletida que está associada ao aumento de rugosidade da peça em decorrência do aumento do número de fissuras superficiais que indicam degradação. Estudos demonstraram que alterações de luminosidade é resultado de alterações na topografia da superfície, ou seja, aumento de rugosidade [105].

A perda de cor e a tendência ao branqueamento é outra explicação para este fenômeno comum, observado em polímeros. Se observarmos um artefato plástico qualquer exposto às intempéries, por exemplo, uma cadeira na cor vermelha, deixada ao sol, sabemos que ela se tornará rosa com o passar do tempo, isso que ocorre é na verdade, a perda da solidez da cor ou branqueamento do moldado.

Figura 26 - Variação da luminosidade média das amostras em função da formulação e tempo de exposição ao intemperismo



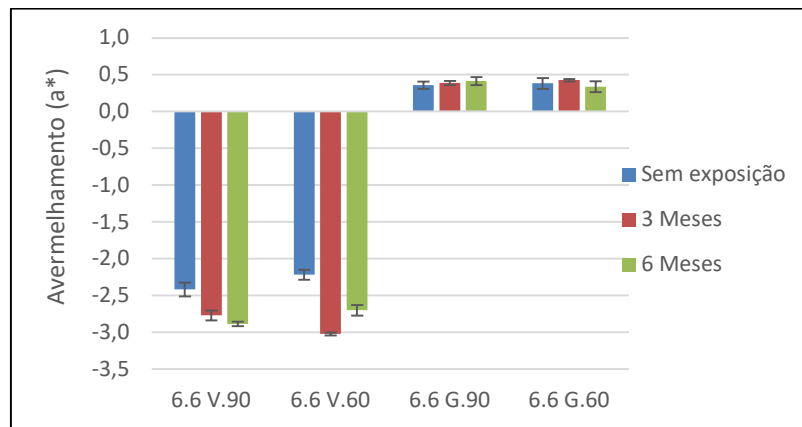
Fonte: Autor

A queda de luminosidade apresentada por algumas amostras, como a 6.6V60 e as amostras 6.6G90, ambas no 6º mês de exposição, pode ser explicada por incrustações e sujidades favorecidas pela superfície rugosa formada pela degradação do polímero.

A Figura 27 apresenta a variação de cor no eixo “a*” no qual “-a*” significa uma coloração cada vez mais verde e “+a*”, uma coloração cada vez mais vermelha. Pode-se observar que as amostras virgens 6.6V90 e 6.6V60 apresentam uma coloração predominantemente esverdeada. Já para as amostras 6.6G90 e 6.6G60, a tendência é avermelhada, esta cor pode ser resultado da presença de grafite na formulação destas amostras. Foi verificada variação de cor em todas as amostras ao longo dos 6 meses, com destaque para as amostras com adição de grafite que, possivelmente devido a sua coloração predominante (escura) tendia a cor vermelha.

É importante destacar que, apesar de apresentar dados de variação verde-vermelho, não foram observadas visualmente essas cores nas amostras, ainda assim, as amostras podem apresentar valores de irradiação verde-vermelho que não são perceptíveis a olho nu, podendo estas, mascarar com valores positivos de “b*” que indica presença de coloração amarelada, estas sim, observadas visualmente. Através de um estudo sobre formação de cor em polímeros pode-se dizer que pequenas quantidades de verde-vermelho podem contribuir para um resultado “amarronzado” ou “alaranjado” no estudo de “b*” [102].

Figura 27- Avermelhamento médio das amostras em função da formulação e tempo de exposição ao intemperismo



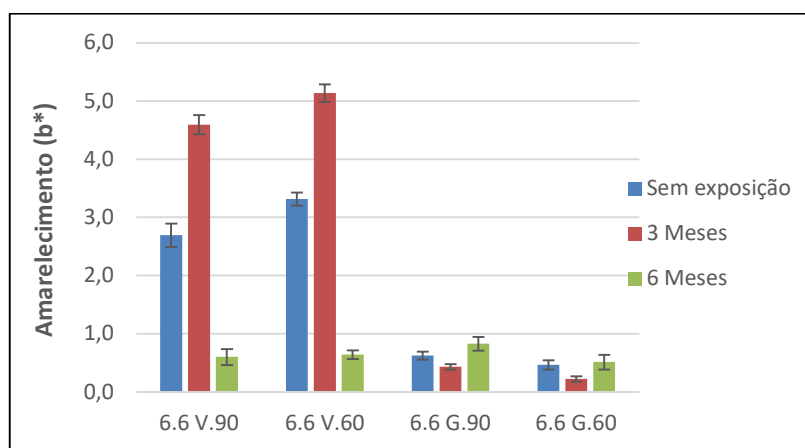
Fonte: Autor

É possível observarmos o amarelecimento de todas as amostras, conforme apresentado na Figura 32, uma vez que, valores para “-b*” representam uma coloração cada vez mais azul à medida que os valores se afastam da origem ao ponto que “+b*” representa uma coloração cada vez mais amarela à medida que os valores se afastam da origem. Uma indicação clara da ocorrência de reações de oxidação, é o índice de amarelecimento “b*” [94], é frequentemente associado ao envelhecimento de polímeros [106,107], sendo assim, importante para o desenvolvimento deste estudo.

Conforme já mencionado, observa-se a partir da Figura 28 que, todas amostras apresentam um nível de amarelecimento, com destaque para as amostras de Nylon 100% virgem 6.6V90 e 6.6V60, que demonstraram nas amostras não expostas assim como nas amostras até o 3º mês de exposição ao intemperismo natural, uma maior intensidade no amarelecimento de suas amostras. No 6º mês de exposição, estas amostras apresentaram uma redução abrupta, isso pode ser explicado devido à contaminação presente na superfície das amostras.

As amostras 6.6G90 e 6.6G60, estas demonstram um nível significativamente menor de amarelecimento, esse comportamento pode ser influenciado pela presença do grafite na formulação das amostras.

Figura 28 - Amarelecimento médio das amostras em função da formulação e tempo de exposição ao intemperismo



Fonte: Autor

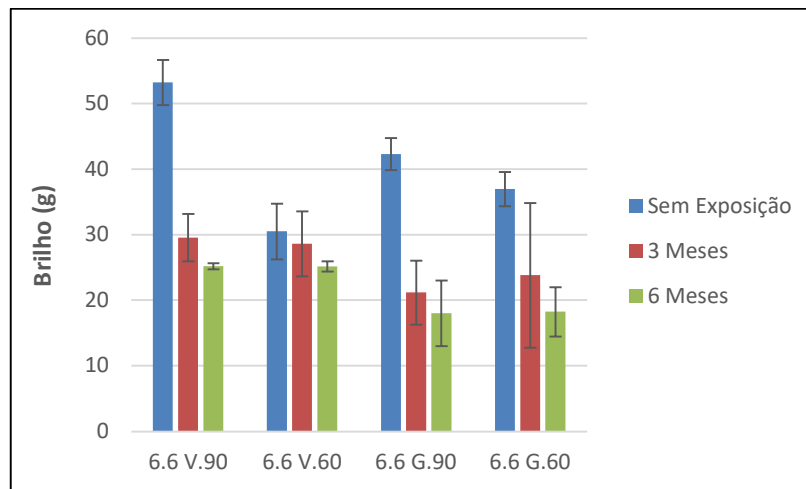
Após o período de 6 meses de exposição ao intemperismo natural, tempo proposto neste trabalho, é possível verificar pelo comportamento que ocorreu variação constante na coloração das amostras. Ao término deste período todos os corpos sofreram amarelecimento, no entanto, essa variação não foi homogênea visto que, de modo geral, as amostras 6.6V90 e 6.6V60 apresentaram graus de amarelecimento superior quando comparados às amostras de Nylon 6.6G90 e 6.6G60, que durante toda exposição não sofreram grandes variações no amarelecimento. Essa relação não é significativa para este comportamento, pois está associado a característica do grafite, componente de coloração escura e predominante.

Sabe-se que a cor verde é uma cor secundária resultante da mistura das cores primárias azul + amarelo e verifica-se que a amostra 6.6V90 e 6.6V60 apresentou coloração mais verde em relação as demais amostras conforme já foi demonstrado na Figura 31. Comparando com a Figura 28, fica claro que os traços de amarelo são mais expressivos que os de azul nessa mistura de cores, ou seja, a cor verde observada também reflete o amarelecimento da amostra.

A presença de fissuras e/ou rugosidade nas amostras resultam em um maior espalhamento da luz, tornando a amostra visualmente mais clara pelo aumento da refletância, porém, rugosidades e imperfeições podem também ser pontos de incrustações e acúmulo de sujidades o que podem causar alterações na coloração do moldado o que explica as variações percebidas ao longo do tempo de exposição.

Na Figura 29, representada pela letra “g” podemos observar o brilho das duas formulações nas duas condições de resfriamento após injeção no molde. Quando deseja-se uma superfície brilhante, basta poli-la, mas, se desejamos um aspecto opaco ou fosco, basta dar um acabamento áspero para a superfície. Assim, como era esperado, verificou-se a perda de brilho na superfície das amostras que aponta para presença de rugosidade superficial intensificada ao longo dos 6 meses como consequência da exposição ao intemperismo natural.

Figura 29 - Variação média do brilho em função da formulação e tempo de exposição ao intemperismo



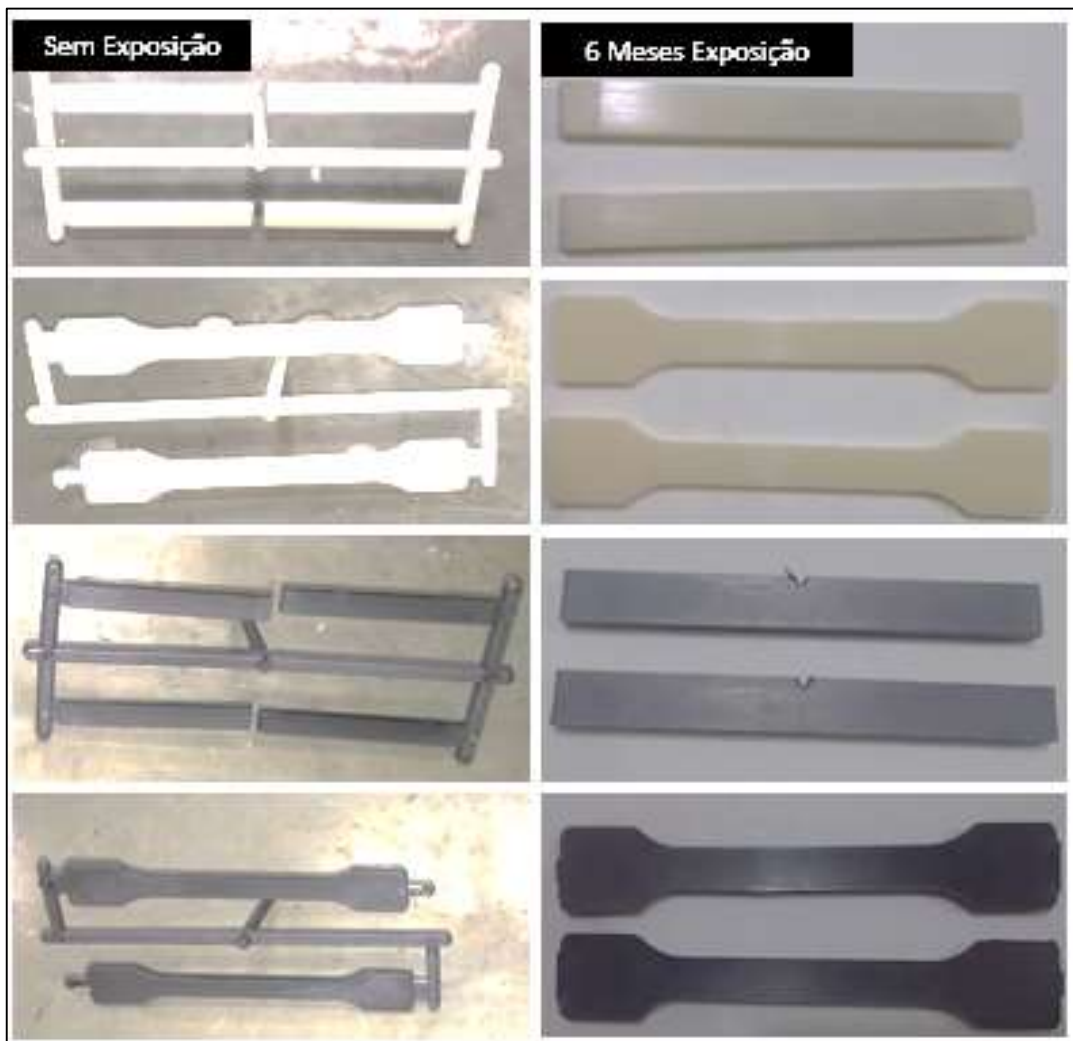
Fonte: Autor

Devido à grande variação na coloração entre as amostras de Nylon 6.6 virgem e o Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, este com predominância na cor escura, comparada ao material virgem (mais claro), não foi avaliado a variação de ΔE que capta a variação da cor no todo, considerando para isso as variações sofridas não somente num único eixo, mas sim, considerando todo o espaço cromático nos eixos “L*”, “a*” e “b*” de forma conjunta. Sabe-se que uma diferença de coloração $\Delta E < 1$ não é perceptível ao olho humano e quando se obtém valores iguais ou inferiores a 10, podemos afirmar que as cores são semelhantes [82].

Sendo assim, pode-se dizer que propriedades macroscópicas refletem os efeitos da degradação, assim a análise geral das alterações sofridas pode dar indícios do estado ou qualidade do material. A ação combinada de calor, umidade e radiação exerce alterações nas características das amostras, que iniciam na sua superfície e à medida que se intensificam, também se propagam para o seu interior interferindo em suas propriedades físicas e químicas [108].

Na Figura 30 é possível observar as alterações na coloração das amostras não expostas e as amostras expostas ao longo dos 6 meses. Apesar de não ter sido analisado o ΔE , é possível verificar a olho nu que, as amostras 6.6V90 e 60, apresentaram uma maior variação na sua coloração. Já as amostras 6.6 G90 e 60, não apresentaram grandes diferenças, o que podemos atribuir a presença do grafite em sua composição.

Figura 30 - Imagens dos corpos de prova mostrando a variação na coloração em função da formulação das amostras sem exposição e expostas durante o período de 6 meses



Fonte: Autor

Conforme Borrely (2002), a degradação dos polímeros ocorre de forma gradual e progressiva, seguindo da superfície para o interior do moldado, podendo gerar descoloração, alteração na cor, exsudação, lixiviação e fissuramento, comprometendo assim, as propriedades mecânicas dos polímeros [109]. Através do ensaio realizado verifica-se, portanto, descoloração, alteração da cor e indícios de

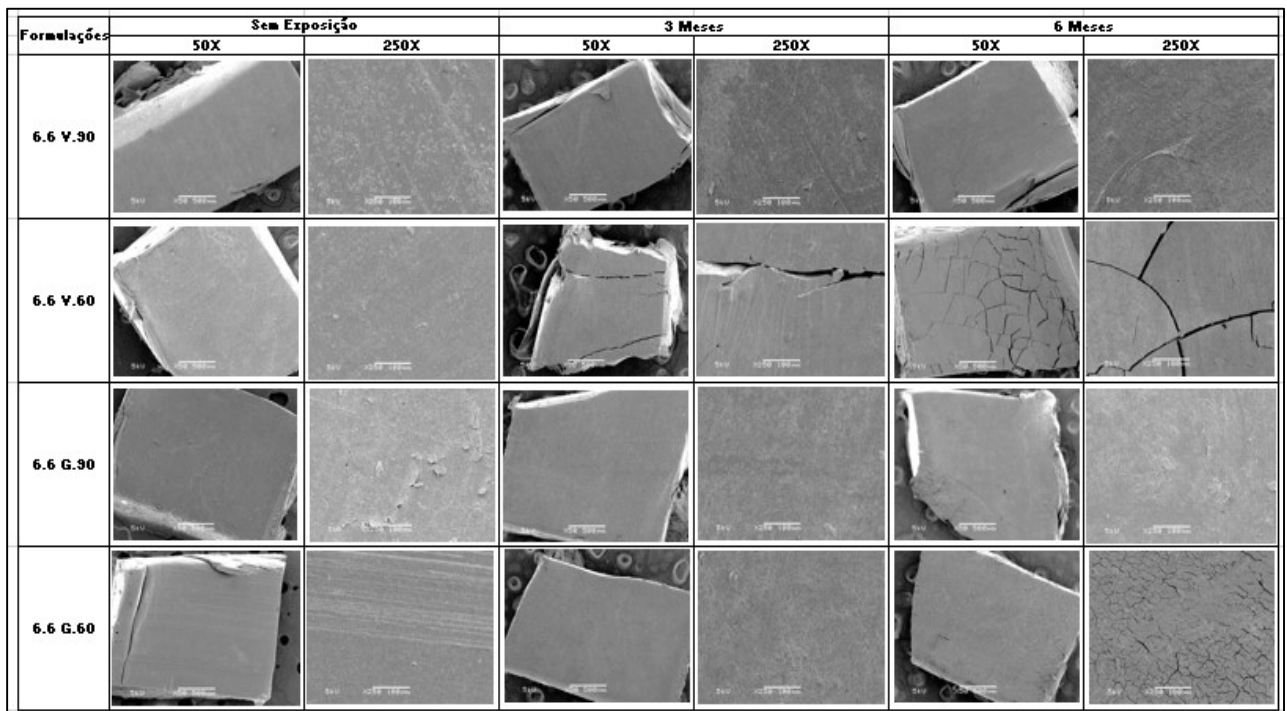
fissuramento das amostras, resultados que auxiliam em estudos já realizados, assim como, contribuem no aprofundamento de futuros trabalhos.

5.2.5 Análise Morfológica - Avaliação da Superfície das Amostras

Foi realizada a avaliação das alterações morfológicas entre as amostras de diferentes formulações e a influência da exposição ao intemperismo natural, uma amostra de cada grupo, no tempo zero ($t = 0$, não exposta), no período de 3 meses de exposição ($t = 3$) e após 6 meses de exposição ($t = 6$). Foram selecionadas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aumentos de 50X e 250X. As imagens exibidas na Figura 35 correspondem às amostras das duas formulações, Nylon 6.6 100% virgem e Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, ambas injetadas e resfriadas no molde com temperaturas de 90°C e 60°C respectivamente.

Observando a Figura 31 é possível verificar as variações morfológicas superficiais entre as diferentes formulações sem exposição e nos intervalos de exposição de 3 e 6 meses.

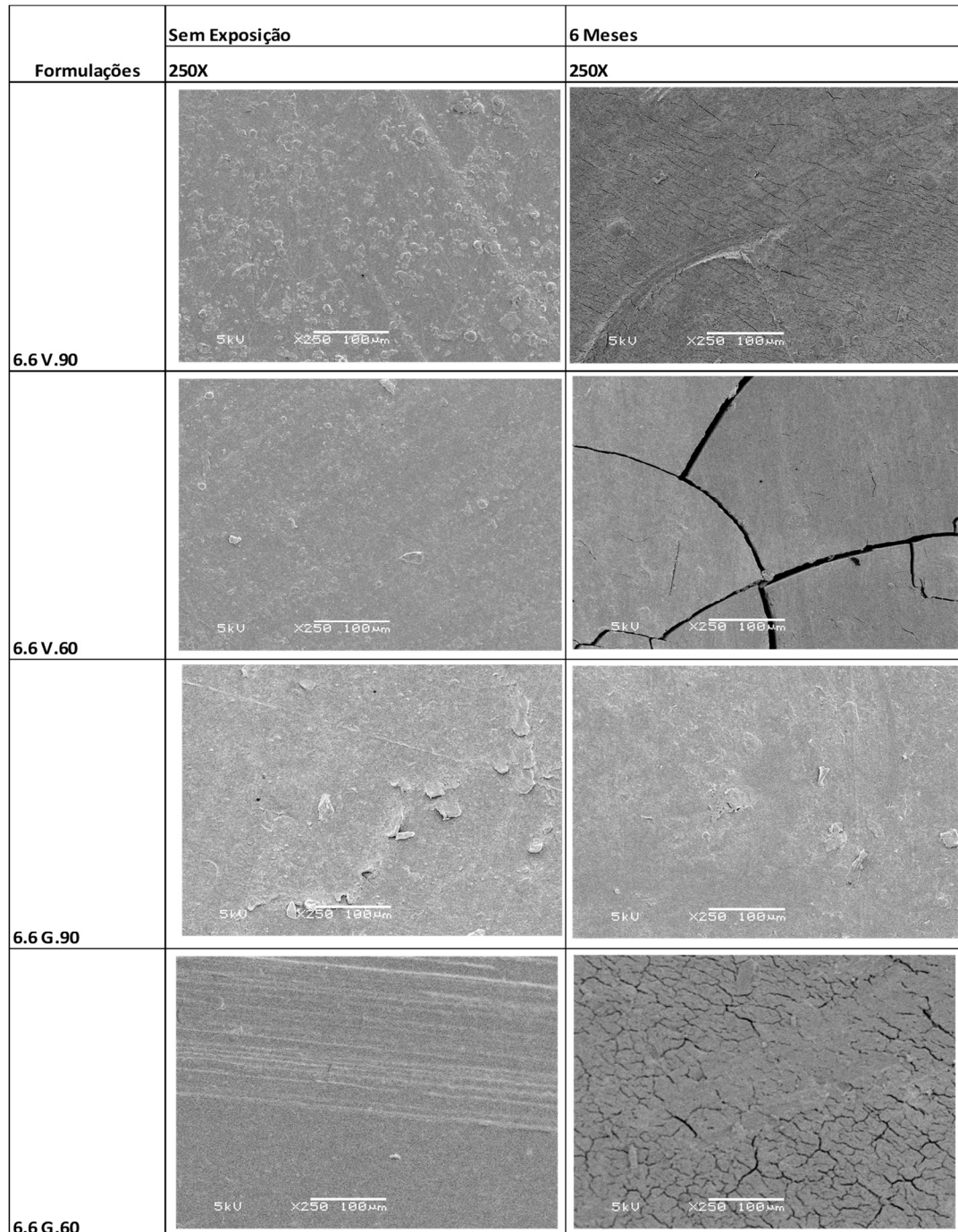
Figura 31 - Micrografias de MEV das amostras em função do tempo de exposição



Fonte: Autor

As amostras não expostas ($t = 0$), em ambas as formulações, apresentam superfície pouco rugosa como é possível verificar, tanto na imagem com ampliação de 50X quanto na imagem com 250X. Decorridos 6 meses de exposição, as superfícies das amostras apresentaram alterações superficiais que podem ser verificadas na ampliação de 50X e 250X, conforme Figura 32.

Figura 32 - Micrografias das amostras não expostas e expostas a um período de 6 Meses, ampliadas a 250X.



Fonte: Autor

Observou-se que amostras as quais foram resfriadas no molde a 60°C, após injeção (6.6V60 e 6.6G60), apresentaram uma concentração maior de fissuras. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido à velocidade com que a estrutura cristalina se formou nas duas formulações. A amostra 6.6V90 também apresenta fissuras, porém mais discretas. A amostra 6.6G90 é a única amostra que se observa ausência de fissuras, esta pode ter 2 fatores que contribuíram para essa condição, a temperatura de resfriamento e a carga de grafite, que pode ter amenizado os efeitos UV na degradação do material [65,66].

Na observação da amostra exposta por 6 meses ao intemperismo natural, outra característica chama atenção, a amostra apresenta porosidades em toda a superfície. Sabe-se que quando a matéria-prima não é seca adequadamente antes do processamento por injeção, a formação de gases (umidade) trará problemas aos artigos moldados, visto que as substâncias voláteis ficam aprisionadas dentro da cavidade do molde durante o ciclo de moldagem formando um produto com porosidade e com uma microestrutura semelhante a um expandido estrutural. A distribuição da porosidade será influenciada pelas condições de processamento e, conseqüentemente, trará comprometimento às propriedades mecânicas do material modificado [87]. Essa é uma hipótese para o efeito observado na amostra 6.6V90 sem exposição ao intemperismo.

É importante ressaltar que a presença de imperfeições superficiais pode contribuir com o depósito de água e outras substâncias que facilitam a instalação de agentes biológicos que contribuem para a degradação dos materiais. Na totalidade, a degradação ocorre com a ação conjunta de agentes físicos, químicos e biológicos do meio. A poliamida é um polímero propenso a degradação por intempéries, onde a ação conjunta de luz ultravioleta, temperatura, umidade relativa e ar atmosférico conduzem à oxidação e cisão de cadeias poliméricas [48,65,66]. Na maior parte dos polímeros expostos ao intemperismo natural, o ataque ocorre nas irregularidades, gerando concentrações e formação de microfissuras [109].

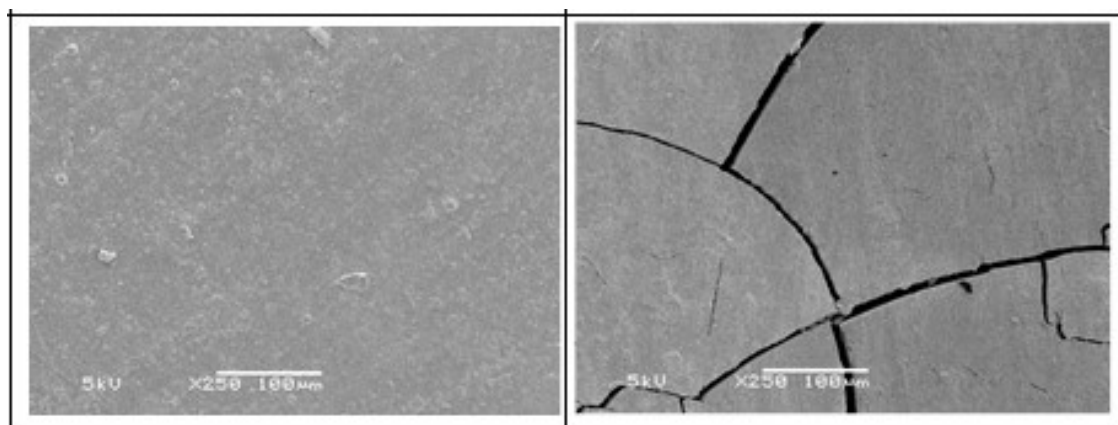
Conforme já apresentado na Tabela 10, é possível verificar as condições climatológicas às quais essas amostras foram submetidas. As amostras analisadas após exposição sofreram variações de temperatura entre 5°C a 39°C, portanto, uma amplitude de 34°C, sendo a temperatura média no período de 22°C. A precipitação acumulada no período foi de 1021,1mm, com 1284 horas de insolação com IUV

máximo de 12,6 no período, sendo o índice 11 já considerado extremo, e na média 7,58, índice bem próximo da “radiação muito alta” pela OMS. Esses dados fornecem uma ideia sobre as condições severas às quais as amostras foram submetidas [105,110,111].

As radiações UV possuem níveis de energia capazes de romper ligações presentes nas cadeias poliméricas, também podem causar o fibrilamento, perda de transparência e trincas como demonstrado na Figura 32. Qualquer aumento na radiação UV terá impacto na vida útil do material que é dependente da intensidade dessa radiação [112], que durante a exposição chegou ao nível extremo. A radiação solar contribui para a foto-oxidação do polímero e uma vez formados radicais livres, qualquer aumento na temperatura terá forte influência na aceleração da degradação [81].

É importante mencionar que a expansão térmica gera tensões, dilatando e contraindo o material conforme a variação da temperatura durante o dia e a noite e durante as estações do ano, esse trabalho de dilatação/compressão somado a ação de intempéries, radiação ultravioleta e chuva ácida causam fissuramento da superfície das amostras. Inicialmente são pequenos vazios, sob baixas tensões, normalmente tensões residuais de processamento, que crescem para formar fendas e produzir a falha do polímero [113]. A Figura 33 apresenta esse fenômeno, observado na amostra 6.6V60 no período de 6 meses. Essas fissuras iniciam na superfície do polímero e se propagam para seu interior alterando inicialmente a estética e posteriormente as propriedades físicas do material [96].

Figura 33 - Micrografia mostrando a propagação de fissuras observada na amostra 6.6V60 com amplificação de 250x. a) sem exposição; b) exposta durante 6 meses



Fonte: Autor

A presença de umidade proveniente da chuva e da própria umidade relativa do ar contribuem com a degradação das cadeias poliméricas uma vez que a água fornece oxigênio para os processos de oxidação das moléculas, é [114]. Depositada sobre polímeros expostos às intempéries, a água, podendo conter poluentes em sua superfície, formam uma região contendo vapor de água e ar, que produz o oxigênio dissolvido acelerando a oxidação do polímero [96].

Com base nas análises, pode-se dizer que a luz, a radiação UV, a temperatura, a umidade e o oxigênio induzem reações de degradação do polímero que ao longo do tempo modificarão, e algumas vezes serão perceptíveis visualmente, mas de qualquer forma, prejudicarão suas propriedades químicas e físicas. A radiação UV é considerada como um agente crítico de degradação, a temperatura rege sua velocidade e a umidade funciona como reagente do processo fornecendo o oxigênio que quebra as ligações. Outros contaminantes como pó e poluentes atmosféricos podem agir conjuntamente na degradação do polímero [96]. O aumento da rugosidade superficial causada pela geração e propagação de fissuras, não só facilita a deposição de pó, de água e a penetração do oxigênio do ar como também aumenta a área superficial exposta, aumentando assim também a probabilidade de degradação superficial [48,67-70,96].

5.2.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos realizados (tração, impacto e dureza) comparando as formulações do Nylon 6.6 100% virgem com o Nylon 6.6 95%, carregado com 5% de grafite, bem como, os resultados referentes às análises entre amostras não expostas e as amostras expostas ao intemperismo natural pelos períodos de 3 e 6 meses.

5.2.6.1 Avaliação da Resistência ao Impacto

Muitos componentes/artefatos estão sujeitos a solicitações extremas, em um pequeno período de tempo, sendo a resistência ao impacto um parâmetro de grande importância para os projetos de engenharia [115]. Os testes de impacto não são capazes de fornecer uma correlação muito próxima do desempenho em serviço,

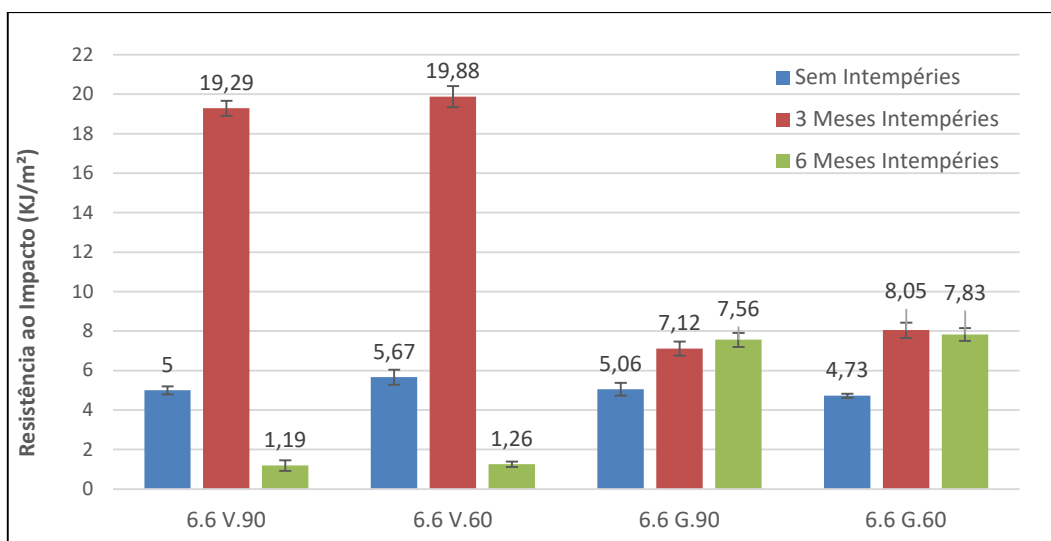
mas é suficiente para utilizá-lo como comparativo para diferentes amostras, para isso, os ensaios devem ser realizados nas mesmas condições [116,117].

A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade das poliamidas é um fator crítico, pois apresentam efeitos opostos em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. O aumento na cristalinidade das poliamidas eleva algumas propriedades como tração e dureza, absorvendo menos água e obtendo uma menor contração pós moldagem. Contudo, se existir uma elevada absorção de água, o material menos cristalino eleva a resistência ao impacto das poliamidas [49].

A Figura 34 apresenta os resultados médios obtidos a partir de ensaios de 7 corpos de prova de cada formulação não expostos ao intemperismo natural e amostras expostas por 3 e 6 meses, todos ensaiados sob as mesmas condições para fins comparativos.

A partir dos resultados obtidos, verificamos que no tempo zero (sem exposição), o resultado da resistência ao impacto se manteve nas 4 amostras, uma média de 5,11 kJ/m² (pouco significativo), conforme ficha técnica dos fornecedores da matéria prima. No 3º mês de exposição foi possível observar que as amostras 6.6V90 e 6.6V60 tiveram um aumento mais expressivo em sua resistência ao impacto (média de 19,6 kJ/m²) enquanto que as amostras 6.6G90 e 6.6G60 tiveram um pequeno aumento na sua resistência, uma média de 5,11 kJ/m² para 7,6 kJ/m². O que chamou atenção foi que no 6º mês de exposição às intempéries, as amostras 6.6V90 e 60 reduziram drasticamente sua resistência ao impacto, de 19,6 kJ/m² para 1,2 kJ/m². Já as amostras 6.6G90 e 60 praticamente mantiveram sua resistência no intervalo entre o 3º e o 6º mês de exposição ao intemperismo natural.

Figura 34 - Resistência ao impacto das amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural no período de 3 e 6 meses.



Fonte: Autor

Conforme literatura sabe-se que a resistência ao impacto aumenta com a massa molar e diminui com o aumento da cristalinidade [118]. Já a formação de reticulados implica no aumento da massa molar, diminuição do módulo de Young (menor cristalinidade) e aumento da fragilidade, pois há redução da mobilidade [119].

Desse modo, é possível explicar o aumento da resistência ao impacto percebido nas amostras 6.6V90 e 6.6V60 e 6.6G90 e 6.6G60 após a exposição ao intemperismo natural por 3 meses, pela possível formação de algumas cisões e reticulações nas cadeias poliméricas devido ao envelhecimento experimentado (maior precipitação nos primeiros 3 meses) e, portanto, promoveu a absorção de água, que funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade. As reticulações afastam as cadeias poliméricas reduzindo a cristalinidade e ao mesmo tempo unem cadeias fazendo com que a massa molecular aumente, esse fenômeno aumenta a resistência ao impacto e a tenacidade da poliamida [39,40,41,49].

Barkhundaryan, em seu trabalho afirma que cisões e reticulações ocorrem de forma concomitante quando há envelhecimento por UV, no entanto, a reticulação prevalece no estágio inicial e em seguida a razão entre cisão e reticulação se mantém constante [120].

A redução da capacidade de resistir ao impacto verificada para as amostras 6.6V90 e 6.6V60, entre o 3º e 6º mês de exposição pode ser explicada pelo período que as amostras ficaram expostas, combinando temperatura alta e menor precipitação, insolação e índice UV, que foram maiores neste período, assim elevando a cristalinidade da poliamida. Assim, para cada aplicação deve-se considerar o ambiente de trabalho na seleção do polímero mais adequado a necessidades específicas. A foto-oxidação que ocorre pela exposição à radiação ultravioleta proveniente da luz solar causa severas reduções à resistência ao impacto à baixas temperaturas, no entanto, esses efeitos são minimizados a temperaturas superiores esse fato exemplifica restrições e possibilidades na seleção do material para uma determinada aplicação. Outra possibilidade para a redução da resistência a impacto é a ocorrência de cisão de cadeias que aumenta a mobilidade uma vez que a massa molecular é reduzida, possibilitando uma recristalização das terminações onde ocorreu a cisão, esse fato aumentaria o grau de cristalinidade que impactaria na redução da resistência ao impacto [121].

Os valores encontrados para resistência ao impacto estavam dentro da faixa descrita na literatura, ficando próximos ao limite inferior estabelecido. Isso porque a resistência ao impacto e a cristalinidade estão associados, ou seja, a resistência ao impacto diminui com o aumento do grau de cristalinidade [122,123].

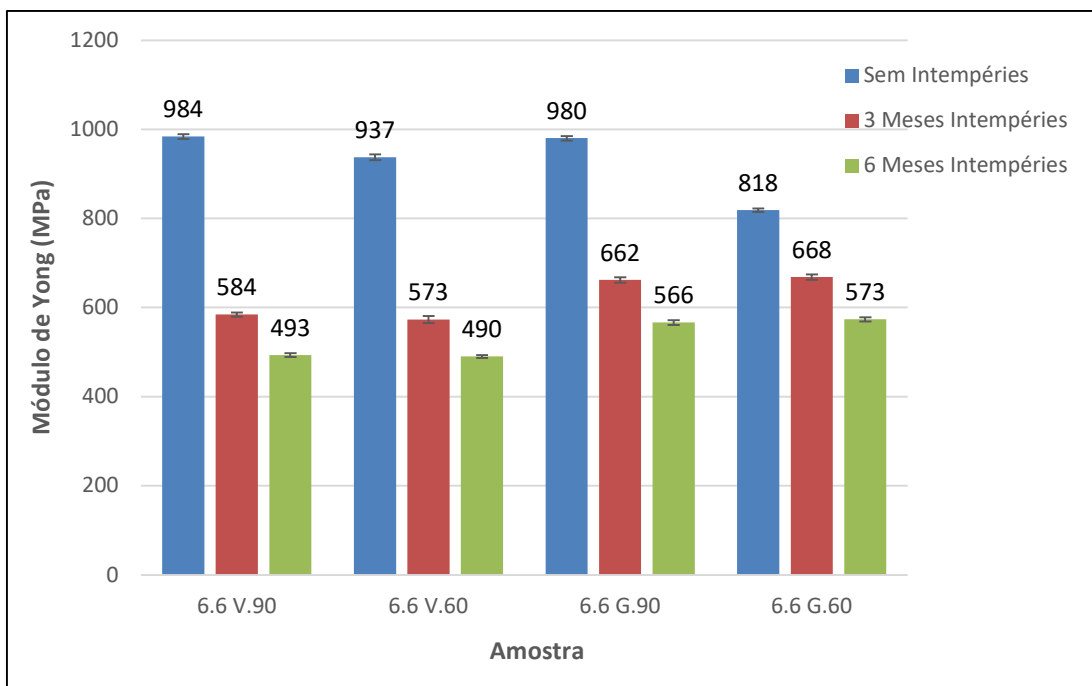
Importante destacar que os ensaios mecânicos de impacto devem ser avaliados em conjunto com os demais testes. Para aplicações que exijam maiores solicitações de resistência ao impacto recomenda-se um estudo mais aprofundado, visto que as amostras 6.6V90 e 6.6V60 apresentaram uma baixa resistência ao impacto no 6º mês de exposição ao intemperismo natural, conforme testes realizados. Outro ponto que merece atenção, e poderia ser objeto de estudo para outro trabalho, é verificar a influência do grafite na estabilização da resistência ao impacto, conforme foi possível verificar nas amostras 6.6G90 e 6.6G60 entre o período de 3 a 6 meses de exposição ao intemperismo natural.

5.2.6.2 Avaliação da Resistência à Tração, Alongamento na Ruptura e Módulo Elástico

O Módulo de Young, tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura, tenacidade, são os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica de polímeros em ensaios do tipo tensão-deformação [115]. Os dados serão relacionados e comparados de acordo com a formulação e tempo de exposição.

Através do módulo é possível obter informações sobre a maior tensão que o material pode suportar sem que haja deformação permanente residual após o alívio da tensão aplicada, esta é uma importante análise a ser realizada, pois possibilita a seleção e aplicação do material. Na Figura 35 pode-se observar um comparativo entre os resultados obtidos do Módulo de Young para as amostras expostas ao intemperismo natural entre os períodos de 3 e 6 meses com as suas amostras não expostas. Verifica-se que todas as amostras estudadas apresentaram redução gradativa do módulo, ou seja, uma menor resistência à deformação elástica do material foi se estabelecendo, conforme o tempo de exposição ao intemperismo.

Figura 35 - Módulo de Young em função da formulação para amostras não expostas e amostras expostas ao intemperismo natural no período de 3 e 6 meses



Fonte: Autor

Nas amostras 6.6V90 e 6.6V60, existiu uma proporcionalidade na redução do módulo, entre as amostras não expostas da poliamida e os primeiros 3 meses de exposição, uma redução de aproximadamente 40% no Módulo de Young, já entre os 3 e 6 meses de exposição ocorreu uma redução de aproximadamente 15%. Nas amostras do material 6.6G90 e 6.6G60, teve-se uma redução nos mesmos períodos de 32,5% e 18,3% e 14,4% e 14,2%.

A maior diferença de módulo se deu entre as amostras 6.6G90 e 6.6G60 entre o período de não exposição e os primeiros 3 meses de exposição ao intemperismo natural. A diferença de módulo entre as amostras 6.6V90 e 6.6V60 logo após as 48 horas de injeção foi de 4,7%, as amostras 6.6G90 e 6.6G60 tiveram uma variação maior, 16,6%. Sabe-se que o módulo de Young está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior o módulo, maior a rigidez do polímero. A mesma relação ocorre com a cristalinidade, quanto maior for, maior será o módulo do polímero [101]. É possível dizer que ao longo do tempo de exposição, todas as amostras tiveram redução na cristalinidade o que se confirma pela redução do módulo. A redução da cristalinidade pode ser explicada pela presença de reticulações na estrutura molecular e pela absorção de umidade, característica higroscópica da poliamida 6.6 [38,48].

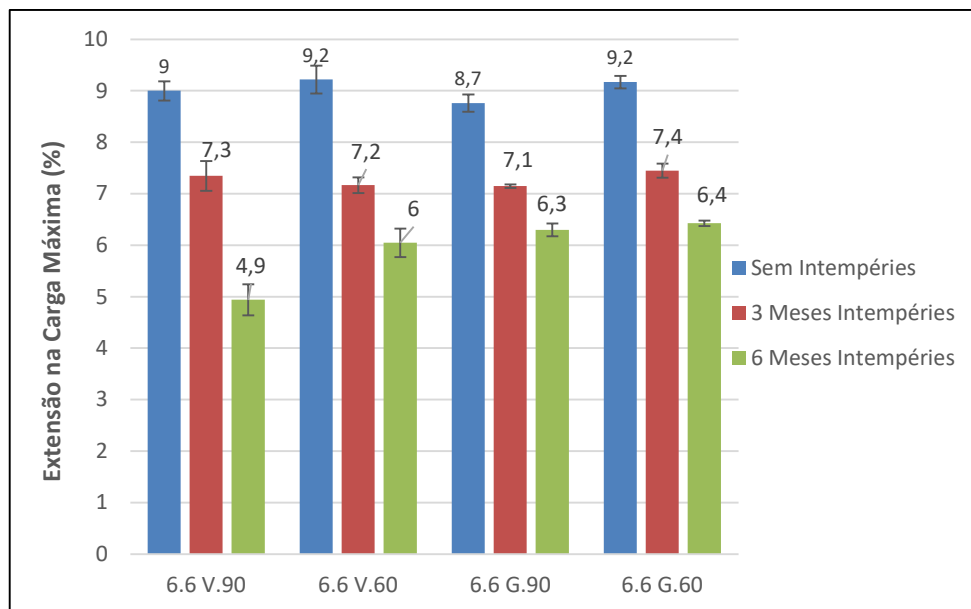
A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para a extensão na carga máxima, ou seja, no limite elástico do material. As diferenças entre as amostras de Nylon 6.6 100% virgem e Nylon 6.6 com adição de 5% em sua composição são perceptíveis. Podemos verificar que as amostras das duas formulações apresentaram ao longo do tempo de exposição ao intemperismo um aumento gradativo da sua fragilidade.

Após o período de exposição, as amostras 6.6V90 e 6.6V60 apresentaram uma maior capacidade de extensão, variaram entre 18,3% e 22,23% nos 3 primeiros meses e 34,38% e 45,1% no 6º mês, comparado as amostras não expostas. As amostras 6.6G90 e 60 apresentaram uma variação proporcional entre 18,37% e 18,75% nos 3 primeiros meses e 28,10% e 29,8% no 6º mês, comparado a sua amostra não exposta ao intemperismo natural.

Comparando as amostras, pode-se ver que na formulação 6.6V90 e 6.6V60, existe uma variação maior na deformação em todo o período de exposição, portanto, a única variável que temos em relação às amostras 6.6G90 e 6.6G60 é a ausência

do grafite. Podemos então, atribuir ao grafite a redução na absorção da umidade, deixando o material mais cristalino, com maior dureza e redução na deformação.

Figura 36 - Deformação no escoamento em função da formulação para amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural no período de 3 e 6 meses.



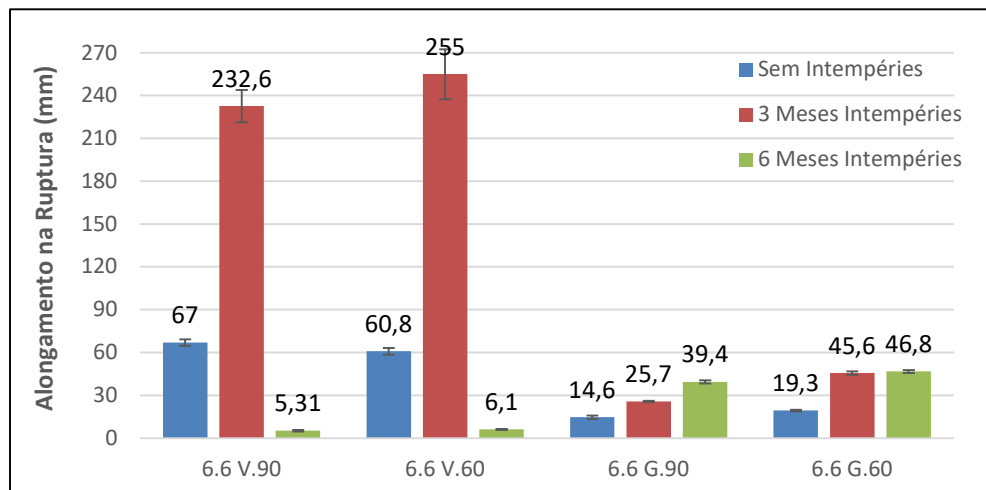
Fonte: Autor

A Figura 37 apresenta os resultados obtidos para o alongamento na ruptura antes e após exposição ao intemperismo natural. As amostras 6.6V90 e 6.6V60 não expostas ao intemperismo natural não apresentaram mudanças significativas quanto ao seu alongamento, porém após a exposição no período de 3 meses, em relação as amostras não expostas, seu alongamento foi o maior entre as amostras, chegando a 232mm e 255mm respectivamente, estes valores representam em média, um acréscimo de 387% no alongamento até a ruptura. Estes valores obtidos no 3º mês de exposição estão de acordo com a literatura, já que a umidade absorvida pelo Nylon 6.6 influenciou nas propriedades de alongamento até a ruptura do material, conforme podemos verificar na Tabela 3.

Após 6 meses de exposição, estas amostras com Nylon 100% virgem tiveram uma deformação não maior que 7mm, ou seja, demonstraram grande perda no seu alongamento com pouca ou nenhuma deformação antes da ruptura para todas as amostras deste mesmo período. As amostras 6.6G90 e 6.6G60 tiveram um comportamento diferente, as amostras não expostas ao intemperismo não excederam os 19,26mm de deformação. Já as amostras expostas nos 3 primeiros

meses variaram entre 25,72mm e 45,59mm enquanto as expostas no período de 6 meses tiveram um maior alongamento na deformação, entre 39,41mm e 46,77mm. Esse aumento gradativo no alongamento até a ruptura das amostras 6.6G90 e 6.6G60, podem ser atribuídos ao grafite, que tem como característica resistência química, resistência à tração e uma maior rigidez/dureza. Esse comportamento é possível observar nos ensaios de impacto na Figura 34, onde as amostras demonstram um maior nível de cristalinidade na sua estrutura, ou seja, uma maior fragilidade. Fica entendido que as amostras 6.6V90 e 6.6V60 apresentam uma maior instabilidade quando expostas ao intemperismo natural, alterando suas propriedades mecânicas com mais facilidade, comparado às amostras com adição de grafite.

Figura 37 - Deformação na ruptura em função da formulação para amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural por 3 e 6 meses.



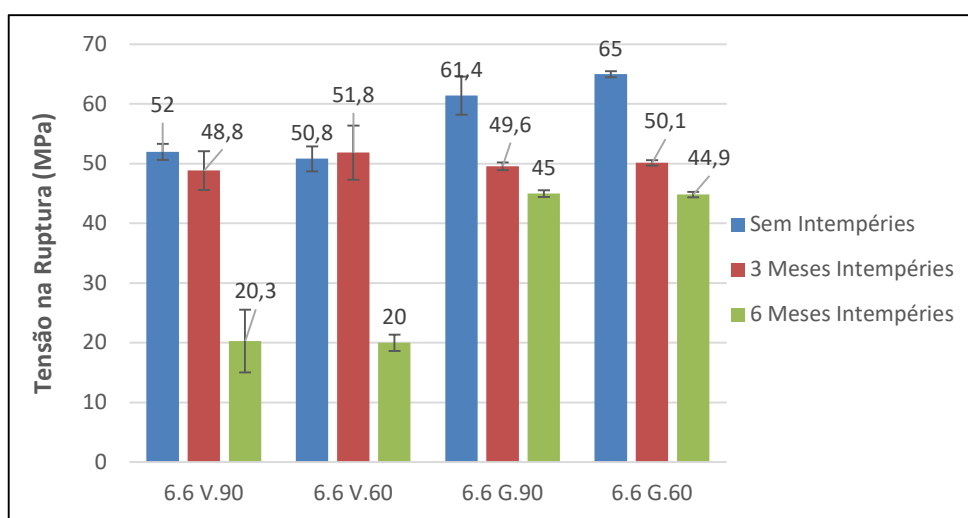
Fonte: Autor

A partir dos resultados obtidos, fica clara a transição de um comportamento inicialmente dúctil para um comportamento frágil bastante expressivo nas amostras 6.6V90 e 6.6V60, exceto do período do 3º para o 6º mês, onde ocorreu a saturação na absorção de umidade destas amostras. As amostras com adição de grafite demonstraram de forma gradativa um aumento do alongamento, isto ocorreu devido à absorção de umidade que aumentou a ductilidade do material. Estudos afirmam que o alongamento na ruptura pode ser considerado um indicador sensível do grau de degradação do polímero [96].

Esses resultados servem de fonte de estudos, contribuindo com outros trabalhos acerca da variação com ganhos e perdas de propriedades dos materiais

expostos ao intemperismo natural [96,124]. Conforme pode-se verificar na Figura 38, no gráfico de resistência a tração na ruptura, todos os resultados das amostras sem exposição ao intemperismo natural, ficaram dentro dos valores esperados, conforme literaturas. O que pode -se observar foi o comportamento das amostras a partir do 3º mês de exposição, onde as amostras do nylon 6.6V90 e 6.6V60 tiveram uma redução abrupta no 6º mês de exposição, comparado as amostras 6.6G90 e 6.6G60, que apesar de reduzirem suas tensões de ruptura, foi gradativo e demonstrou uma maior estabilidade.

Figura 38 - Resistência a tração - Tensão de ruptura das amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural por 3 e 6 meses.



Fonte: Autor

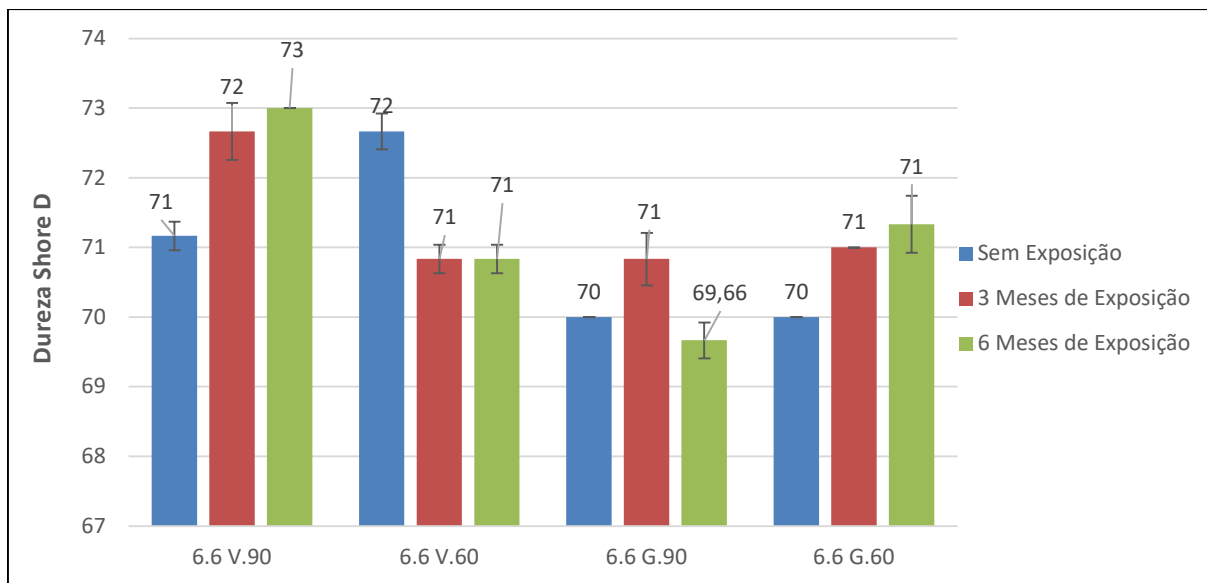
A partir dos ensaios realizados, foi possível verificar que as formulações tiveram um aumento na fragilidade ao longo dos 6 meses de exposição ao intemperismo natural, possivelmente por reticulações na estrutura polimérica, o que também reduz a cristalinidade e consequentemente o Módulo de Young. O alongamento na carga máxima sofreu decréscimo gradativo após a exposição. Os ensaios de alongamento na ruptura demonstrou diferenças entre as formulações. Enquanto as amostras 6.6V90 e 6.6V60 tiveram um alongamento significativo nos primeiros 3 meses de exposição, seguido de uma queda abrupta no 6º mês, as amostras 6.6G90 e 6.6G60 tiveram uma redução similar no intervalo entre os 6 meses de exposição. Todos os resultados dos ensaios apresentados no capítulo 5.2.1, indicam a importância do grafite no que se refere a variação entre os períodos

de exposição ao intemperismo, ou seja, melhor estabilidade comparado as amostras 6.6V90 e 6.6V60.

5.2.7 Avaliação da Dureza Shore D

A dureza representa a resistência imposta por uma superfície à penetração de um instrumento com dimensões e cargas determinadas. A Figura 39, apresenta os resultados das médias das 3 medições de dureza realizadas em 7 corpos de prova de cada formulação, amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural. Pode-se perceber neste gráfico, maior dureza média para as amostras do Nylon 6.6V90 e 6.6V60 (100% virgem). Nas amostras 6.6V90 ocorreu um aumento gradativo na dureza ao longo dos 6 meses, já nas amostras 6.6V60, as amostras sem exposição apresentaram maior dureza, sofrendo posteriormente uma redução no período do 3º mês e permanecendo assim até o 6º mês de exposição. Nos meses seguintes, devido à exposição, este material absorveu água, o que contribuiu para uma estrutura mais amorfa, reduzindo assim a dureza do material [49]. Pode-se entender verificando este mesmo comportamento na Figura 23, onde as diferentes temperaturas de resfriamento do molde contribuíram com a variação dimensional das amostras. Uma menor troca térmica entre o molde e o material, pode gerar menores contrações, formando assim tensões internas no momento da injeção do polímero, pois ocorre o contato com as áreas adjacentes do molde, este fenômeno altera o grau de cristalinidade do material, influenciando na dureza [20,50,64].

Figura 39 - Variação da dureza por grupo em função da formulação para amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural por um período de 3 e 6 meses.



Fonte: Autor

As amostras 6.6G90 e 6.6G60, demonstraram uma maior estabilidade na dureza média das amostras ao longo dos 6 meses de exposição, comparados as amostras de nylon 100% virgem. Adotando como padrão de referência as formulações sem exposição ao intemperismo natural, foi possível observar a variação de dureza no decorrer dos 6 meses de exposição. As amostras 6.6V90 e 6.6V60 apresentaram variação de 1,83 Shore D, enquanto as amostras 6.6G90 e 6.6G60 apresentaram picos de 1,16 e 1,33 Shore D respectivamente. Entende-se que o grafite influenciou neste comportamento devido as suas características, que criam uma barreira protegendo contra os raios UV, assim influenciando na camada superficial das amostras.

Sabe-se que dureza e cristalinidade estão relacionadas de forma que, com o aumento da cristalinidade, aumenta também a dureza, o módulo elástico e resistência ao escoamento [119]. Regiões não cristalinas e presença de reticulações contribuem para reduzir a dureza [66].

Observamos nas poliamidas que a dureza aumenta com a densidade, pois essa tem relação direta com a cristalinidade [49,101], entretanto, quando ocorre degradação, dois efeitos podem ser observados, podendo inclusive ser concomitantes: a cisão da cadeia polimérica e a formação de ligações cruzadas. Esses dois efeitos causam alterações distintas na cristalinidade.

A cisão da cadeia polimérica gera redução da massa molar, variação do módulo de Young e variação da dureza. Na hipótese de que ocorra cisão na região cristalina, há diminuição da dureza, pois teremos uma alteração no grau de cristalinidade reduzindo-o. No caso de ocorrência de cisão em região amorfa, há possibilidade de aumento da dureza causado pelo aumento da cristalinidade, uma vez que, a cisão confere mobilidade molecular permitindo a recristalização. Já a formação de algumas reticulações implica no aumento do peso molecular e redução do Módulo de Young [119].

Também podemos notar que as amostras 6.6G90 (3 meses de exposição) tem valores de dureza ligeiramente superiores aos demais o que pode indicar um maior número de cisões, que aumentariam a cristalinidade e, portanto, impactariam também em um acréscimo na dureza do material.

5.3 Avaliação das Propriedades Térmicas

Serão apresentados neste capítulo os resultados das análises térmicas comparativas entre as formulações de Nylon 6.6 100% virgem e o Nylon 95% virgem com adição de 5% de carga de grafite, bem como, os resultados referentes às análises comparativas entre amostras não expostas ao intemperismo natural e as amostras expostas pelo período de 6 meses, visando avaliar a influência das condições climáticas no comportamento térmico das amostras deste estudo.

5.3.1 Avaliação Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O método DSC (calorimetria diferencial exploratória) é uma das técnicas mais eficazes para a caracterização de propriedades físicas dos polímeros. Com o objetivo de evidenciar os indícios de degradação de forma comparativa, foram realizados ensaios visando obter dados relativos à temperatura e entalpia de cristalização e fusão, e a partir da entalpia de fusão, determinar o X_c para as diferentes formulações. Os resultados obtidos para cada amostra não exposta e exposta ao intemperismo natural, de cada uma das diferentes formulações são apresentados na Tabela 13. Os cálculos foram realizados considerando a entalpia padrão de fusão para o polímero 100% cristalino (teórica) igual a $\Delta H_m^\circ = 195 \text{ J/g}$ [115].

Tabela 13 - Resultados obtidos a partir do ensaio de DSC para amostras não expostas e expostas por 6 meses ao intemperismo natural

Amostra	1° e 2° Aquecimento							
	T_g (°C)	$T_f/1^o$ (°C)	$T_f/2^o$ (°C)	$\Delta H_f/1^o$ (J/g)	$\Delta H_f/2^o$ (J/g)	ΔH_c (J/g)	t_c (min.)	X_c (%)
6.6V90 Sem Exposição	60,7	264	264	82,72	83,13	71,77	3,9	42,63
6.6V60 Sem Exposição	61	264	264	84,72	86,12	74,85	3,9	44,16
6.6V90 6 Meses Exposição	62	263	263	89,9	90,6	76,72	3,9	46,46
6.6V60 6 Meses Exposição	60,5	264	262	82,82	89,8	76,7	3,9	46,05
6.6G90 Sem Exposição	61	264	262	68,46	74,9	57,36	4,0	36,49
6.6G60 Sem Exposição	60	263	262	71,86	79,8	60,85	4,0	38,87
6.6G90 6 Meses Exposição	61,1	263	262	71,77	79,5	58,38	4,0	38,73
6.6G60 6 Meses Exposição	59,3	263	262	72	81,1	62,29	4,0	39,51

Fonte: Autor

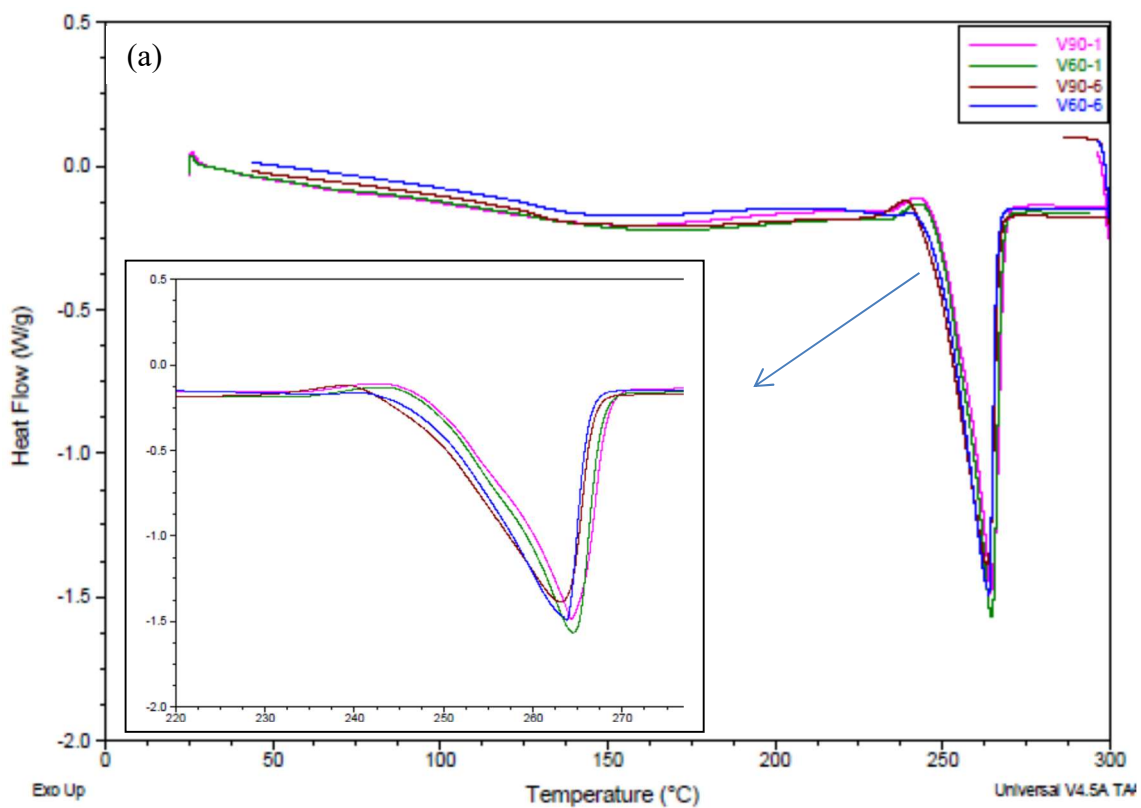
De acordo com a Tabela 13, verifica-se que a faixa de temperatura de fusão no 2°aquecimento das amostras analisadas nessa pesquisa variou de 262°C à 264°C e de acordo com a especificação do fabricante (ficha técnica), a temperatura de fusão Nylon 6.6 é de 260°C. Verifica-se, portanto, que todos os valores estão dentro da faixa especificada. As temperaturas de transição vítrea das duas amostras são similares, apresentando uma diferença de apenas 2,7°C entre a amostra 6.6V90 no 6° mês e a amostra 6.6G60, também no 6° mês de exposição.

Observa-se também que as temperaturas de fusão (T_f) das amostras do 1° aquecimento para o 2° aquecimento apresentam uma pequena queda nas 2 formulações em todas as condições, indicando assim, que não ocorreu degradação em nenhuma das amostras. Um valor que chamou atenção foi o calor de cristalização (ΔH_c), as amostras 6.6V90 e 60 apresentaram valores maiores que as amostras 6.6G90 e 60, chegando a uma diferença de 25,33%.

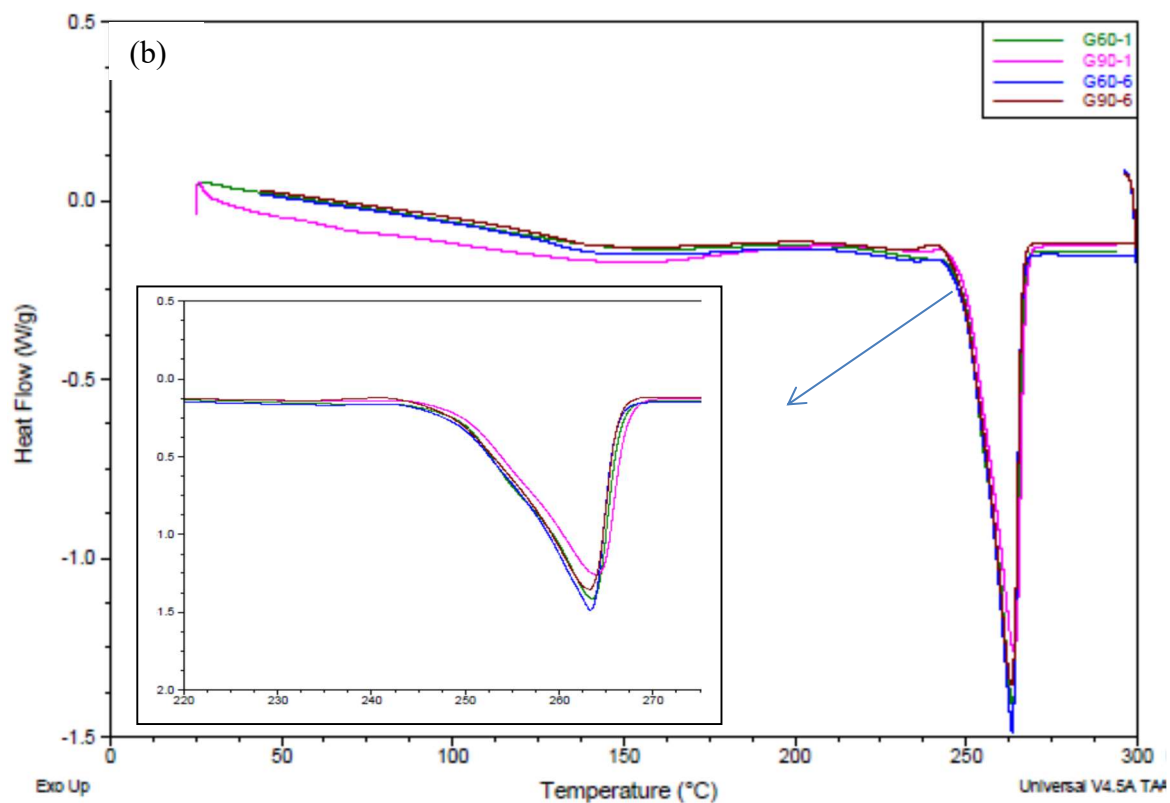
Quanto à entalpia de fusão, percebe-se, de modo geral, um aumento no segundo aquecimento em relação ao primeiro, o que é esperado uma vez que no primeiro aquecimento há a influência da história térmica que é apagada na repetição do evento. Ao observar a temperatura de cristalização, verifica-se que essa é maior para as amostras do Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite. Esse comportamento pode estar vinculado a uma maior heterogeneidade na distribuição do peso molecular médio o que dificultaria o empacotamento tomando um tempo maior para a organização das cadeias poliméricas, refletindo em um menor grau de cristalinidade como é possível observar nas amostras 6.6G90 e 60 que possuem uma maior t_c associado a uma X_c menor.

Na Figura 40-a e 40-b são mostradas as curvas sobrepostas de DSC de cada uma das amostras ensaiadas onde se observa como tendência um deslocamento do pico para a esquerda para todas as amostras ensaiadas. Observa-se também, um alargamento do pico da fusão da poliamida após envelhecimento natural. Também observou-se a presença de um pequeno e alargado pico endotérmico no intervalo de 100 a 180°C provavelmente a umidade contida na amostra, já que as poliamidas são higroscópicas.

Figura 40 - Curvas DSC do 1º aquecimento para as amostras sem exposição (a) e após exposição ao intemperismo natural (b) no período 6 meses (6.6V90, 6.6V60, 6.6G90, 6.6G60).



Continuação



Fonte: Autor

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica que investiga a variação da massa da amostra em função da temperatura ou tempo é considerada um método útil para o estudo das reações de decomposição. Por meio da análise do termograma obtem-se dados acerca da estabilidade térmica da amostra, velocidade de reação de decomposição e composição. Os resultados obtidos comparam o desempenho das amostras não expostas e expostas ao intemperismo natural por 6 meses. Na Tabela 14 estão apresentados os resultados da análise realizada para as amostras selecionadas.

Tabela 14 - Dados extraídos das curvas TG e DTG para amostras não expostas ao intemperismo natural e amostras expostas por 6 meses

Amostras	TGA				DTG	
	t = 0	t = 6 meses	t = 0	t = 6 meses	t = 0	t = 6 meses
	T _{15%} (°C)	T _{15%} (°C)	% m	% m	T pico (°C)	T pico (°C)
6.6V90	418	424	91,81	92,91	442	451
6.6V60	418	425	93,92	91,31	444	453
6.6G90	421	419	89,78	89,93	456	462
6.6G60	420	422	87,69	89,81	461	447

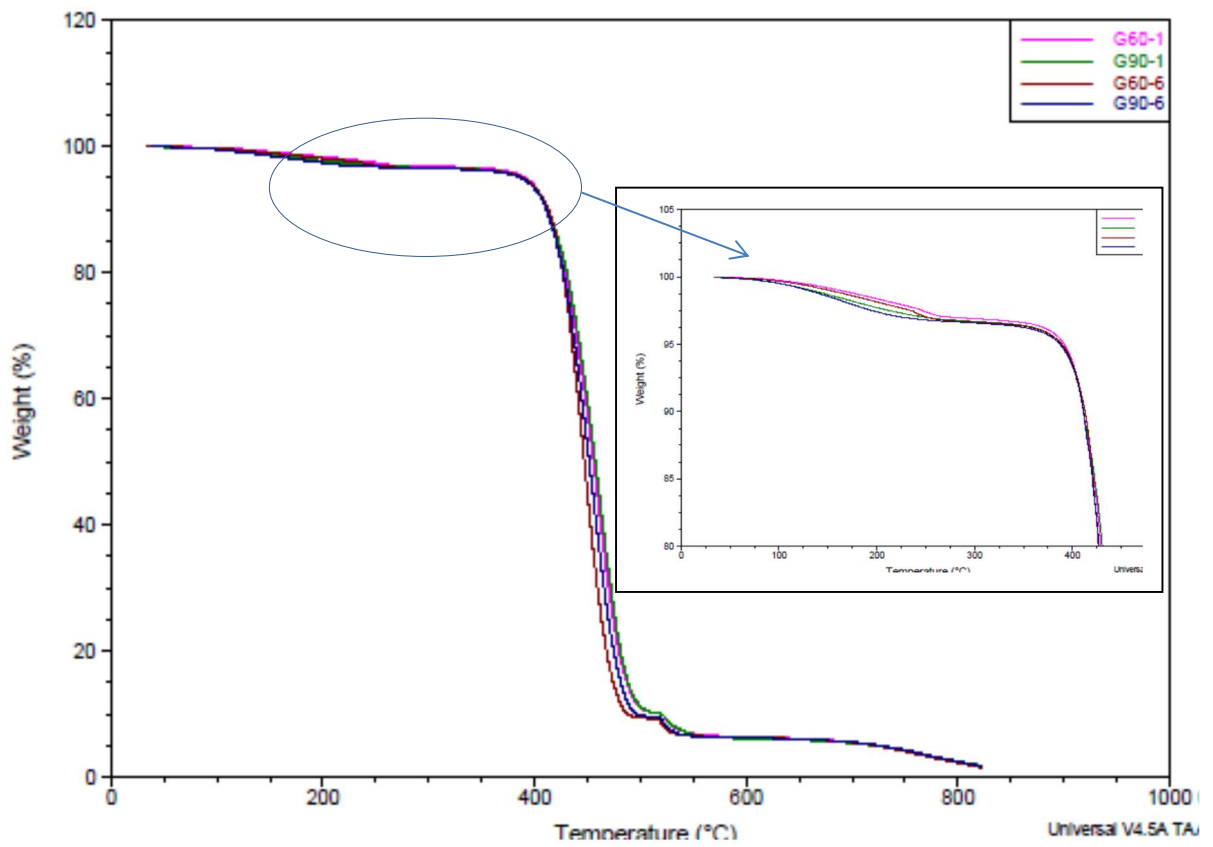
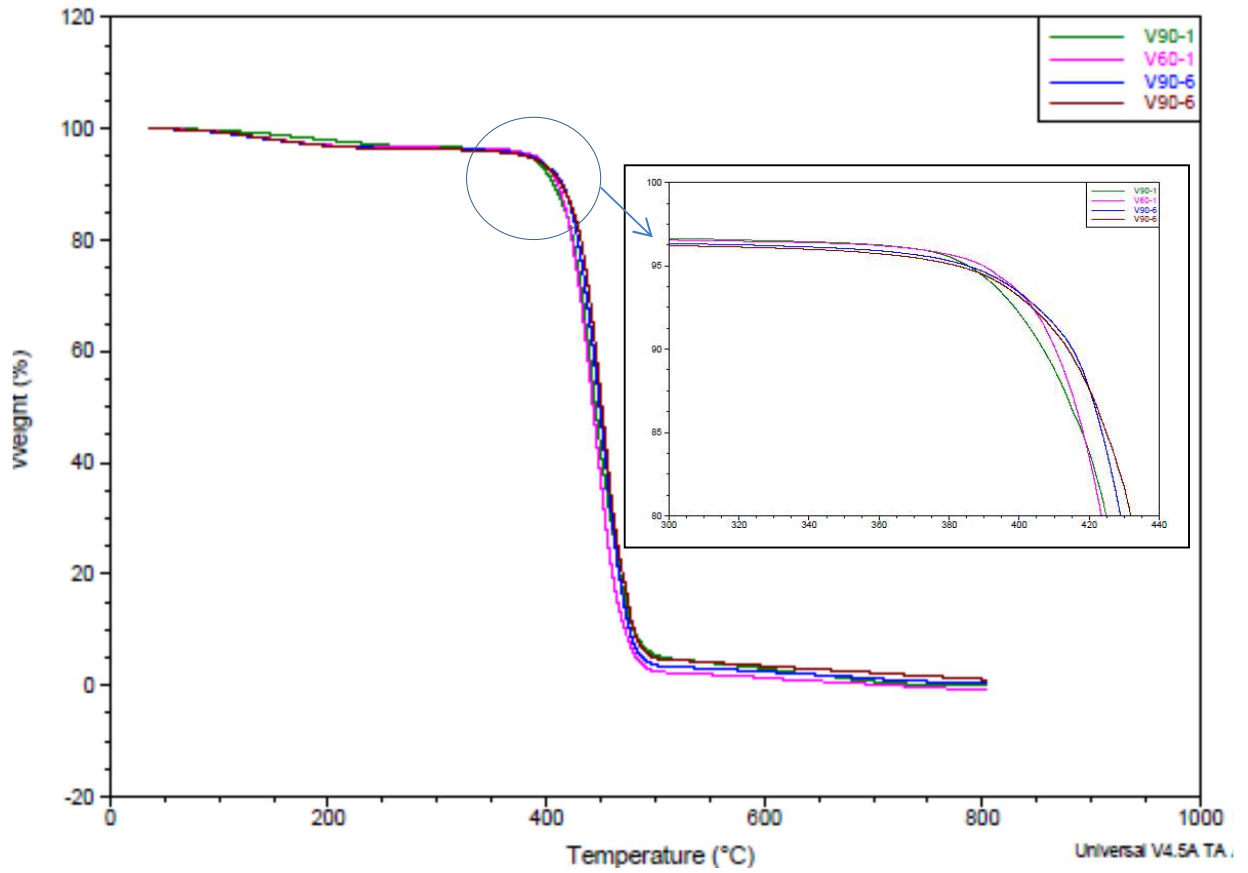
Fonte: Autor

Conforme apresentado na Tabela 14, verifica-se que não houve mudança significativa na estabilidade térmica entre as amostras injetadas a 90 e 60°C.

Em relação à influência da exposição do intemperismo natural nas amostras avaliadas, para facilitar a análise, tomou-se como referência uma perda de massa de 15%, e comparou-se as diferenças, e foi possível verificar um pequeno aumento na estabilidade térmica nas amostras de PA virgem de 6 a 7°C (6.6V90, 6.6V60), que pode ser melhor visualizada no deslocamento a direita das curvas na ampliação da Figura 41-a. No caso das amostras com grafite (6.6G60 e 6.6G90), verifica-se que não houve mudança significativa, como mostrado na ampliação da Figura 41-b.

Em relação as curvas de DTG, nas amostras envelhecidas t=6 meses, as temperaturas do pico, onde a cinética de decomposição é máxima, observa-se que um aumento de aproximadamente 9°C nas amostras 6.6V90 e 6.6V60; já nas amostras com grafite, houve um acréscimo menor de 6°C para a mostras 6.6G60 enquanto a amostra 6.6G90 apresentou uma perda de 14°C após o envelhecimento natural.

Figura 41 - Curvas TG para as amostras sem exposição (a) e após exposição ao intemperismo natural (b) no período 6 meses (6.6V90, 6.6V60, 6.6G90, 6.6G60).



Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs um estudo comparativo entre as formulações de Nylon 6.6 100% virgem e o Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, produzidas em um processo de injeção e resfriadas em molde em temperaturas de 90°C e 60°C, respectivamente.

Ao expor as diferentes amostras ao intemperismo natural durante um período de 6 meses, comparando seu desempenho em dois intervalos em relação as amostras não expostas, foi viabilizado um estudo comparativo de diversas propriedades a fim de disseminar informações sobre as propriedades do Nylon 6.6 100% virgem, assim como o Nylon com adição de 5% de grafite, e demonstrar suas melhores características, assim como direcionar para uma correta aplicabilidade, reduzindo erros, minimizando os impactos e melhorando os projetos de engenharia.

Solicitações mecânicas, aplicabilidade dos materiais, definição das tolerâncias dimensionais (folga e/ou interferência), ambiente em que o produto estará exposto, degradação e coloração (aspectos visuais), são fatores importantes para definir qual o material mais apropriado, se o PA 6.6 ou o PA 6.6 com adição de 5% de grafite. Foi importante conhecer como cada formulação se comporta em diferentes condições, já que as peças produzidas serão exigidas de diferentes formas em diferentes ambientes de diversas regiões.

Este estudo além de contribuir com trabalhos futuros, de uma forma mais assertiva auxiliará na tomada de decisões quanto ao direcionamento das aplicações para o material Nylon 6.6 virgem e com adição de 5% de grafite no produto final.

Na avaliação dimensional, as amostras do Nylon 6.6 com adição de 5% de grafite apresentaram uma maior estabilidade, além de não apresentar a saturação no período dos 6 meses de exposição. Na análise gravimétrica, as amostras com grafite tiveram uma menor absorção de umidade no tempo de exposição, o que evidencia uma influência do grafite neste comportamento.

As amostras com adição de grafite influenciaram no aumento da densidade, por consequência, uma estrutura mais cristalina. No 3º mês de exposição, todas as amostras tiveram uma redução da densidade e cristalinidade, elevando novamente no 6º mês. Este comportamento ocorreu devido ao período de maior precipitação, contribuindo para que a poliamida tenha uma fase menos cristalina e mais amorfa.

Ao analisar as alterações na coloração durante os 6 meses de exposição, as amostras 6.6V90 e 60 apresentaram uma maior variação durante este período em todos os parâmetros de cor: L*, a*, b* e brilho. As amostras 6.6G90 e 60 apresentaram pequenas alterações, o que pode estar relacionado à presença do grafite na poliamida 6.6.

Na análise morfológica, as amostras 6.6V60 e 6.6G60 apresentaram uma maior concentração de fissuras nas suas superfícies. Indicando que a velocidade de resfriamento contribuiu com esta condição. As amostras 6.6G60, apresentaram uma maior resistência ao intemperismo, devido à presença do grafite em sua composição.

No ensaio de impacto, as amostras 6.6G90 e 6.6G60 apresentaram mais uma vez, uma melhor estabilidade comparado as amostras de Nylon 6.6 100% virgem, apresentando uma menor variação entre as amostras não expostas e as expostas durante um período de 6 meses. Estes resultados fortalecem o estudo que nos remete ao entendimento que o grafite contribui com a estabilidade do Nylon 6.6 no que se refere ao ensaio de impacto.

Na avaliação da resistência à tração, as amostras 6.6V90 e 60 apresentaram uma maior redução no módulo de Young, em torno de 40%, enquanto que nas amostras 6.6G90 e 60, no mesmo período (amostras não expostas e após o envelhecimento natural nos primeiros 3 meses) apresentaram uma menor redução, entre 32,5% e 18,3% respectivamente.

O grafite influenciou em uma menor absorção de umidade, e por consequência manteve um nível maior de cristalinidade das amostras 6.6G90 e 60. É importante destacar que as amostras 6.6V90 e 60 sofreram transição de um comportamento inicialmente dúctil para um comportamento frágil, sendo do 3º para o 6º mês, de forma mais expressiva. Esse comportamento foi nitidamente mais estável nas amostras com adição de grafite em sua composição, o que mais uma vez reforça a importância deste componente nas amostras 6.6G90 e 60.

Na análise de dureza, as amostras 6.6G60 foram as que apresentaram a maior estabilidade na dureza ao longo dos 6 meses de exposição ao intemperismo. As amostras 6.6V90 reagiram de forma similar, porém não apresentando a mesma estabilidade da amostra com grafite.

A incorporação do grafite influenciou no aumento do grau de cristalinidade da poliamida, indicando a possibilidade de também atuar como agente nucleante, verificado por DSC. As amostras 6.6V90 e 60 mostraram um sutil aumento da estabilidade térmica após envelhecimento (6 meses de exposição), podendo-se atribuir este acréscimo na estabilidade térmica à presença de reticulações entre as cadeias poliméricas. No caso das amostras com grafite não houve mudanças significativas, indicando estabilidade após envelhecimento.

Por fim, concluiu-se que as formulações com adição de 5% de grafite em sua composição, apresentaram em geral, uma maior estabilidade nos ensaios realizados após exposição ao intemperismo natural no período de 6 meses, comparados as amostras de nylon 100% virgem. No entanto, para aplicações em bens duráveis, que serão expostos ao intemperismo natural, a simples adição de 5% de grafite ao nylon 6.6 apresenta resultados positivos, pois a estabilidade, em muitas aplicações de engenharia, é fundamentada por uma boa performance do produto.

É importante ressaltar que, as condições de exposição ao intemperismo natural a qual as amostras foram expostas nesse estudo, são consideradas agressivas, visto que a radiação UV ultrapassou o índice 11, considerado extremo de acordo com a classificação utilizada pela OMS. A capital gaúcha está situada entre a Linha do Equador e o Polo Sul onde existe um buraco na camada de ozônio, sendo assim, um bom parâmetro geográfico quando deseja-se avaliar a resistência e a perda de propriedades à exposição ao intemperismo natural de forma mais agressiva.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A necessidade do mercado por matérias que atendam características mais específicas, como as análises e ensaios apresentados neste trabalho, fomentam a pesquisa na busca de soluções.

Esse estudo destacou a comparação entre amostras de nylon 6.6 100% virgem e amostras de nylon 6.6 com adição de 5% de grafite, expostas ao intemperismo natural por um período de 6 meses. Novos estudos podem contemplar diferentes porcentagens de grafite nas amostras, estas, expostas em períodos mais longos, a fim de encontrar a melhor condição na aplicabilidade do produto. Materiais mais duradouros é um fator muito importante, pois estende a vida útil dos produtos assim como reduz a frequência de manutenções, isso contribui com melhores resultados nos lucros das companhias.

Estudos acerca da influência do grafite no comportamento de outras formulações de poliamidas, também são recomendados, visto que a simples adição desta matéria-prima comum poderiam trazer benefícios nas empresas de transformação assim como mais eficiência e performance nos produtos que muitas vezes ficam expostas ao intemperismo natural e que foi evidenciado neste trabalho que em amostras não aditivadas, há queda em suas propriedades.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAMPOS, V. F. **TQC: Controle da Qualidade Total**. 4. ed. Belo Horizonte: Bloch, 1994.
- [2] BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial: Conceitos, modelos e instrumentos**. São Paulo: Saraiva, 2004.
- [3] <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/materiais-polimericos.htm> - Acesso em 27/02/2017
- [4] PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico: Como Fazer da Reciclagem um Negócio Lucrativo**. São Paulo: ArtLiber, 2004.
- [5] JORDAN, J.; JACOB, K.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, A. M.; JASIUK, I.: Experimental trends in polymer nanocomposites-a review. **Materials Science and Engineering**, A 393, p. 1-11, 2005.
- [6] PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia; Microestrutura e propriedades**, São Paulo, Helmus, 343p, 1997.
- [7] Rabello, Marcelo Silveira. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
- [8] GOPAKUMAR, T.G. e PAGÉ D.J.Y.S. **Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing**. *Polym. Eng. Sci.*, 44, p. 1162 (2004).
- [9] GHENO, G.; JONNATHAN, M.G.; BASSO, N.R.S. **Métodos de Esfoliação da Grafite para Síntese de Nanocompósitos**. In: III Mostra de Pesquisa da Pós Graduação – PUCRS, 2008, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. p.1.
- [10] FASIHI M; GARMABI H; GHAFARIAN S. R. e OHSHIMA M. **Preparation of Highly Dispersed Expanded Graphite/Polypropylene Nanocomposites via Low Temperature Processing**, *J. Polym. Eng. Sci.*, 130, 3, p. 1834-1839 (2013).
- [11] HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro: vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.
- [12] ABIQUIM. **Indústria química no Brasil**. Disponível em: <http://www.pwc.com.br/pt_BR/br/publicacoes/setores-atividade/assets/quimico-petroquimico/chemicals-port-13.pdf>. Acesso em: 17 agosto 2016.
- [13] MILLER, L. et al. Challenges and Alternatives to Plastics Recycling in the Automotive Sector. **Journal Materials**, v.7, n. 8, p. 5883-5902, ago. 2014.

- [14] MONARO, R.L.G.; LIMA, M. C. Plásticos de engenharia como agentes competitivos na indústria automobilística. **Revista Intellectus**, v. 1, n. 26, p. 31-45, jan. 2014.
- [15] THE LIGHTWEIGHTING AUTOMOTIVE MARKET. **Revista Reinforced plastics**. p. 14-21, Mar. 2009.
- [16] CONGRESSO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA. A utilização de plásticos na construção civil, 40, 2012, Belém. **Anais...Pará**: COBENGE, Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- [17] ANTONY L. et al. Applications and societal benefits of plastics. **Journal Royal Society Publishing**, London, p. 1-7, set. 2009. [16] ESMERALDO, F. A. **O plástico e a sustentabilidade**.
- [18] ABIPLAST. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2010.pdf>. Acesso em: 03 maio 2016.
- [19] FERREIRA, A.B.H. Dicionário on-line. Disponível em: <http://www.dicionariodoaurelio.com/polimero>>. Acesso em: 28 outubro 2016.
- [20] CALLISTER, J. W. D. **Materials Science and Engineering**. An introduction 30. Ed. New York: John Willey & sons, 1994.
- [21] AGUIAR, G. I. L.; YOSHIDA, I. V. P.: Modificação da poliamida 6.6 com aminossilicona. **Anais do 7º congresso brasileiro de polímeros**, 9-13 novembro, 2003, Belo Horizonte, MG, 1 CD-ROM.
- [22] MICHAELI, W. et al. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.
- [23] RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer Systems**. Washington : Taylor & Francis, 1996.
- [24] MURASE, S.; INOUE, A.; MYASHITA, Y.; KIMURA, N.: **Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon 6/Clay hybrid films**. Journal of polymer science, part B: polymer physics, vol. 40, p. 479-487, 2002
- [25] BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE JR., E.: **Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/ Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com**

Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). *Polímeros: ciência e tecnologia*, vol. 12, nº2, p. 102-108, 2002.

[26] HUANG, X.; LI, B.; SHI, B.; LI, L. : **Investigation on interfacial interaction of flame retarded and glass fiber reinforced PA 66 composites** by IGC/DSC/SEM. *Polymer*, 49, p 1049-1055, 2008.

[27] MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. K. Tanaka. **Solid-phase drying and solid-phase polymerization of polyamide**. EP 1 347 007 A1, 24 sept. 2003.

[28] AGUIAR, G. I. L.; YOSHIDA, I. V. P.: **Modificação da poliamida 6.6 com aminossilicona**. Anais do 7º congresso brasileiro de polímeros, 9-13 novembro, 2003, Belo Horizonte, MG, 1 CD-ROM.

[29] POLIAMIDA 6.6 Disponível em:
<http://www.fei.edu.br/textil/webdesign/html/poliamida66.htm>>. Acesso em:28 jan.2015.

[30] DASGUPTA, S.; HAMMOND, W. B.; GODDARD, W. A.: **Crystal structures and properties of nylon polymers from theory**. *Journal of American Chemical Society*, 118, p. 12291-12301, 1996.

[31] HUANG, L.; YUAN, Q.; JIANG, W. ; AN, L. ; JIANG, S. : **Mechanical and thermal properties of glass bead-filled nylon-6**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, p. 1885-1890, 2004.

[32] L. BRUEGGEMANN KG SPRIT-UND CHEMISCHE FABRIK. D. Lehmann; K. Titzschkau. **Process for the condensation of polyamides**. US 7 005 481 B1, 11 jun. 2002.

[33] GASPARIN, A. L. **Comportamento mecânico de polímero termoplástico para aplicação em engrenagem automotiva**. 2004. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

[34] FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H.: **Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 3, p. 240 – 243, 2007.

[35] JOHNSON, W. A. *Invitation à la chimie organique*. De Boeck Université, 784p, 2002.

[36] PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M.; IRUIN, J. J; BERRIDI, M. J. F., **Fundamentals de Ciencia de polímeros**. CRC Press, 473p.1996.

[37] http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/daniela/materiais/aula_10_polimeros.pdf Acesso em: 22 outubro 2016.

[38] RADICI NOVACIPS, **Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents**, Bergamo, Italy, 2001 .

[39] KOHAN, M. I., **Nylon Plastics**, Willey Interscience, New York, 1973.

[40] SAECHTLING, H., **Manuale delle Materie Plastiche, Tecniche Nuove, Edizione Italiana**, Milano, 1996.

[41] ALFREY, T.; GURNEE, E. F., **Polímeros Orgánicos**, Brasil, Editora Edgard Blücher Ltda, 1971.

[42] **Modern Plastics Encyclopedia**, Mc Graw Hill, New York, 1986/1987.

[43] HARADA, J., **Curso Polímeros para Embalagens**, Brasil, Associação Brasileira de Polímeros, 2001.

[44] RADICI PLASTICS, **Polyamides film grade**, Bergamo, Italy, 2001 .

[45] KOHAN, M.I.; **Nylon Plastics Handbook**. Hanser & Gardner Publications Inc., New York, 631p, 1995.

[46] HEYMANS, N.; SCHMELING, HH. KB.; KAUSCH,H.; PLUMMER, CJ.; DECROLY, P. **Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques**. PPUR presses polytechniques, 657p, 2001.

[47] CAMPOS, L. E. G.; **Talco e Pirofillita**. Balanço Mineral Brasileiro, 2001.

[48] CANEVAROLLO, Jr., S. J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber, São Paulo, 2007.

[49] Wiebeck, H. ; Harada J.: **Plásticos de engenharia** - São Paulo: Artliber Editora. 2005.

[50] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

[51] AMARAL, G. et al. **Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos**. 2011. 90f. São Paulo: CETESB SINDIPLAST, Série P + L, Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/Producao-e-Consumo-Sustentavel/11-Documents>>. ISBN 978-85-61405-29-8>. Acesso em: 19 Novembro 2014.

- [52] CUSTOMPART. **Injection Molding**, Disponível em:
<<http://www.custompartnet.com/wu/InjectionMolding>>. Acesso em: 22 novembro 2014.
- [53] SANTOS, R. **Substituição da borracha termofixa EPDM por elastômeros termoplásticos em sistemas de vedação automotiva**. 2011. 113f. dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, 2011.
- [54] DU PONT. **Guia para moldagem de Resinas**. Disponível em:
<http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Minlon_Zytel_Moldagem.pdf>. Acesso em: 21 dezembro 2014.
- [55] PEREIRA, E. R. **Avaliação do Desempenho Mecânico de Blendas de PEAD Virgem e Borrás Plásticas Injetadas como Alternativa para Reutilização de Resíduo Industrial**. Porto Alegre: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2014.
- [56] GESSER, F. **Reaproveitamento da Borra no Processo de Injeção: Análise Econômica e Ambiental**. 2006. 71f. Monografia (Engenharia de Produção e Sistemas) – Programa de graduação em Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2006.
- [57] INNOVA. **Manual de Injeção**. Disponível em:
<http://www.innova.ind.br/upload/others/files/Manual_de_Injecao.pdf>. Acesso em: 22 dezembro 2014.
- [58] REVISTA DOS MOLDES DE INJEÇÃO DE PLÁSTICOS. Defeito em peças plásticas - Avaliação de defeitos em peças injetadas de termoplásticos Remoldes. **Revista dos Moldes de Injeção de Plásticos**, abril 2013. Disponível em: <<http://www.remoldes.moldesinjecaoplasticos.com.br/Abril.pdf>>. Acesso em: 22 dezembro 2014.
- [59] **CHEM TREND**. Purge Compounds Improve Efficiency, Reduce Waste and Lower Overall Costs for Thermoplastic Processing. Disponível em:
<http://www.chemtrend.com/application/thermoplastic_processing/purge_compounds>. Acesso em: 22 novembro 2016.

[60] CHEM TREND. **Frequently Asked Questions Purging Compounds.** Disponível em: <http://www.chemtrend.com/sites/default/files/brochures/chemtrend_thermoplastics_faqs_purging_compounds.pdf>. Acesso em: 22 novembro 2015.

[61] CHEM TREND. **Frequently Asked Questions Purging Compounds.** Disponível em: <http://www.chemtrend.com/sites/default/files/brochures/chemtrend_thermoplastics_faqs_purging_compounds.pdf>. Acesso em: 22 dezembro 2015.

[62] MENGES, G, MICHAELI, W, MOHREN, P. **How to make injection molds.** Third Edition. Hanser Publishers, Munich, 2001.

[63] BARBOSA, E. J. A. **Processos de fabricação – Introdução aos moldes de injeção plástica.** Apresentação. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/3471159/>. Acessado em: 30 de Junho de 2016.

[64] HARADA, Julio. **Moldes para injeção de termoplásticos: Projetos e princípios básicos.** São Paulo: ArtLiber, 2004.

[65] PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** São Paulo: Art Liber, 2009.

[66] MANO, E. B.; Mendes, L. C. São Paulo **Introdução a polímeros.** 2ª Ed. São Paulo: Edgart Bücher, 1999.

[67] RABELLO M. Aditivção de Polímeros São Paulo: Artliber, 2000.

[68] <http://www.profjuarezdenadai.yolasite.com/resources/APOSTILA%20QU%C3%8DMICA%20DOS%20POL%C3%8DMEROS%202011.pdf>

[69] http://www.pepasa.com.br/nossos_produtos_poliamicas.html

[70] http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Waldir%20Pedro%20Ferro_M.pdf

[71] ASTM D 1435-13. **Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.**

[72] INMET. **Climatologia.** Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/mapaEstacoes>>. Acesso em: 19 Janeiro 2016.

[73] ASME Y 14.5. The American Society of Mechanical Engineers, ***Dimensioning and Tolerancing***, 2009.

[74] WANDECK, M, SOUSA, A. R. **Análise Funcional E Metrológica Dos Princípios De Taylor E Da Independência Na Especificação E Controle Geométrico De Produtos**. Anais do 1º Congresso Internacional De Metrologia Mecânica, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

[75] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TUBOS PLÁSTICOS. **Determinação da densidade de plásticos por deslocamento**.

[76] ASTM D792 – 13. **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**.

[77] ASTM D3418-12. **Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)**.

[78] DENARDIN, E. L. G. **Rearranjo Estrutural de PET durante compressão plana**. 2004. 170f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[79] AKCELRULD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1ª Ed. São Paulo: Manole, 2007.

[80] MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. 2007. 66f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

[81] BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS. **Colors is measured**. Disponível em: <http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/color/en/Intro_Solid_Color.pdf>. Acesso em: 18 março de 2016.

[82] MACEVOY, B. **Modern Color Models**. Disponível em: <<http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html#CIELAB>>. Acesso em: 07 abril 2016.

[83] ASTM D2244 – 14. **Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates.**

[84] ASTM D-256-10. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.**

[85] ASTM D 638-10. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.**

[86] ASTM D 2240-05. **Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness.**

[87] TREVOR, L. ET al. **ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014).** Disponível em:

<[http://www.degruyter.com/dg/viewarticle.fullcontentlink:pdfeventlink/\\$002fj\\$002fpac.2014.86.issue-4\\$002fpac-2012-0609\\$002fpac-2012-0609.pdf?format=INT&t:ac=j\\$002fpac.2014.86.issue-4\\$002fpac-2012-0609\\$002fpac-2012-0609.xml](http://www.degruyter.com/dg/viewarticle.fullcontentlink:pdfeventlink/$002fj$002fpac.2014.86.issue-4$002fpac-2012-0609$002fpac-2012-0609.pdf?format=INT&t:ac=j$002fpac.2014.86.issue-4$002fpac-2012-0609$002fpac-2012-0609.xml)>. Acesso em: 09 de novembro de 2016.

[88] DENARI, G. B. C.; GOMES, E. T. **Princípios e Aplicações de Análises Térmicas.** 2012, 48f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em engenharia Química, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2012.

[89] PEREIRA, T. M. **Caracterização térmica TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual de hormônios bio-idênticos estírol e estradiol.** 2013. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2013.

[90] MACHADO, M. L. C. et al. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Mackenzie, v. 20, n 1, p. 65-71, 2010.

[91] ANDREW, J. Peacock **Handbook of Polyethylene: Structures Properties and applications.** New York, jan. 2000. Apud: Torres Amelia A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregados em redes de distribuição de derivados de petróleo.** 2007, 19f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia) – programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

[92] PERKI-ELMER, **Manual Applications**. Connecticut, jan. 1986. Apud: DENARDIN E.L.G. **Rearranjo estrutural de PET durante compressão plana**. Tese (Doutorado em Engenharia) – programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[93] IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/.../GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf>. Acesso em: 20 Janeiro 2015.

[94] DE PAOLI, A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>> Acesso em: 05 Março 2016.

[95] BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7nd ed. London: Butterworth-Heinemann, 1999.

[96] RIBEIRO, M. V. **Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos as intempéries**. 2004. 192f. Dissertação (Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São, São Paulo, 2004

[97] GLOBAL SOLAR UV. **A join Recommendation of: World Health Organization**. Disponível em: <<http://www.who.int/uv/publications/globalindex/en/>>. Acesso em: 05 Março 2015.

[98] CLIMATEMPO. **Previsão do Tempo**. Disponível em: <<http://www.climatempo.com.br/previsao-do-tempo/cidade/363/portoalegre-rs>>. Acesso em: 10 março 2016.

[99] MAZALI, I. O. **Laboratório de Química do Estado Sólido, Métodos Processos e Técnicas -Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes**. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf>. Acesso em: 19 novembro 2015.

- [100] HARADA, J., Curso Polímeros para Embalagens, Brasil, Associação Brasileira de Polímeros, 2001 .
- [101] CANEVAROLLO, J. S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, 3 ed. Artliber, 2013.
- [102] NARDI, D. T. **Estudo da formação de cor em polímeros irradiados com feixe de elétrons**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [103] LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**. Chicago, ASM International, p. 482, 2003.
- [104] HADDAD, R.; YOUSIF, E. Photodegradation and photostabilization of polymers, especyally polystirone. **Springer Plus Journal**. New York, v. 2, p. 2013.
- [105] MAIA, D. R. J.; DE PAOLI, M. Esbranquecimento do Polipropileno Isotático Injetado contendo TiO₂ como Pigmento. **Revista Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 10 n.4 p209-217, 2000.
- [106] SCHARNESKY, C. C. **Estudo da Degradação de Artefatos de Borracha Natural Aditivada com Nanocargas**. 2013. 88f. TCC (Engenharia de Materiais) – Programa de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- [107] FOSTER, R. S. **Correlação de Propriedades Físicas e Óticas de Filmes Planos de PEBDL sob diferentes condições de processamento**. 2012. 51f. TCC (Engenharia de Materiais) – Programa de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [108] CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 1999. São Paulo. Degradação Fotooxidativa do ASA. Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais...** V Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 1999.
- [109] BORRELY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. 2002. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SÃO PAULO, 2002.

- [110] DE PAOLI, A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>> Acesso em: 27 maio 2015.
- [111] HADDAD, R.; YOUSIF, E. Photodegradation and photostabilization of polymers, especyally polystirone. **Springer Plus Journal**. New York, v. 2, p. 2013.
- [112] HAMAD, K. et. al. Polymer Degradation and Stability. **Journal Science Direct**. Editorial Board, v. 98, n. 12, p. 2399-2824, dec. 2013.
- [113] RAED, A.; STRONG A. B. Understanding Environmental Stress Crack Resistance (ESCR) in Rotomoulded Polyethylene Tanks. **Rotation**, v. 11, ed. 4, p. 20-25, Jul/Aug 2002.15
- [114] AGNELLI, J.A.M. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Carlos, 1991, Apostila do Curso Degradação e estabilização de polímeros oferecido pelo Dep. De Eng. De Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Associação Brasileira de Polímeros/Escola SENAI Mário Amato.
- [115] CANEVAROLLO, Jr., S. J. Técnicas de **Caracterização de Polímeros**. Artliber, São Paulo, 2007.
- [116] WHITE, J. L.; CHOI, D. **Polyolefins Processing, Struture Development and Properties**. Munich: Hanser Publishers, 2005.
- [117] CORREA, C. A.; et. al. Determinação de temperatura de transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado. **Revista Polímeros**. São Carlos, v.9, n.1, p. 76-84, 1999.
- [118] LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**. Chicago, ASM International, p. 482, 2003.
- [119] NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. **Nuclear and Space Radiation Effects on Material**. Disponível em: <<http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19710015558.pdf>>. Acesso em: 02 janeiro 2016.
- [120] BARKHUDARYAN, V. G. Processos de envelhecimento e correlações estrutura/propriedades do XLPE. Curitiba Polymer, 2000. Apud: GULMINE, J. V.

Processos de envelhecimento e correlações estrutura/propriedades do XLPE. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

[121] LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**. Chicago, ASM International, p. 482, 2003.

[122] INNOVA. **Manual de injeção**. Disponível em:
<http://www.innova.ind.br/upload/others/files/Manual_de_Injecao.pdf>. Acesso em: 07 março 2016.

[123] FERRO, V. P. **Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6,6 com e sem reforço de fibra de vidro**. 2003. 74f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares associada à universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[124] MENDES, L. C.; et.al. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. **Polymer Degradation and Stability**. Rio de Janeiro, V. 79, n. 3, p. 371-383, Mar 2003.