

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de mesquita Filho”
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais**

Lázaro Lopes Machado Neto

**RECICLAGEM QUÍMICA POR HIDRÓLISE DA POLIAMIDA 6,6 REFORÇADA
COM FIBRA DE VIDRO APÓS CICLOS DE RECICLAGEM MECÂNICA**

**SOROCABA
2013**

Lázaro Lopes Machado Neto

**TÍTULO: RECICLAGEM QUÍMICA POR HIDRÓLISE DA POLIAMIDA 6,6
REFORÇADA COM FIBRA DE VIDRO APÓS CICLOS DE RECICLAGEM
MECÂNICA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Polímeros, sob a orientação do Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini

**SOROCABA
2013**

Machado Neto, Lázaro Lopes.

Reciclagem química por hidrólise da Poliamida 6,6 reforçada com fibra de vidro após ciclos de reciclagem mecânica. / Lázaro Lopes Machado Neto, 2013
146 f.

Orientador: Sandro Donnini Mancini

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. Poliamida 6,6. 2. Reciclagem. 3. Compósitos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LAZARO LOPES MACHADO NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de janeiro do ano de 2013, às 09:00 horas, no(a) Auditorio do Campus Experimental de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Campus Experimental da UNESP em Sorocaba, Profa. Dra. MARCIA APARECIDA DA SILVA SPINACÉ do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC, Profa. Dra. MARIA ZANIN do(a) Incoop/Ufscar / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LAZARO LOPES MACHADO NETO, intitulado "RECICLAGEM QUÍMICA POR HIDROLISE DE POLIAMIDA 6.6 REFORÇADA COM FIBRA DE VIDRO APÓS CICLOS DE RECICLAGEM MECÂNICA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI


Profa. Dra. MARCIA APARECIDA DA SILVA SPINACÉ


Profa. Dra. MARIA ZANIN

Dedico esta dissertação a minha esposa Gisella Carrascal Teixeira Lopes, minha mãe Ivone Lopes Machado e minha irmã Érica Alessandra Lopes Santana.

E em especial aos meus filhos Ana Carolina Teixeira Lopes e Pablo Teixeira Lopes, ele que nasceu junto com este trabalho, 14/07/2010.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o. Dr. Sandro Donnini Mancini pela orientação, apoio, comprometimento e dedicação.

Ao Grupo Schaeffler pelo apoio e pelo material reciclado do compósito disponibilizado.

Aos Srs. Ricardo Cumino e Wander Silva pela oportunidade de estudar e trabalhar com que amo.

Aos Srs. Eduardo Murbach e Lucas Miguel, colaborador da Schaeffler, pelo auxílio nos experimentos e análises.

Aos Srs. Márcio Mendes e Marco Pereira pelo processamento das amostras.

Ao Sr. Luiz Maurício Gonçalves Neto pelas análises de DOE.

A Srta. Rita de Cássia C. Rangel, aluna de doutorado da UNESP – pelos ensaios de Espectroscopia do Infravermelho.

Aos Sr. Gilvan Silva, colaborador da Schaeffler - pelos ensaios de MEV.

Aos Profs. Drs., Nilson Cruz, Elidiane Rangel, José Roberto Bortoleto e Steven Durrant, professores da UNESP, pelo aprendizado.

A toda coordenação da POSMAT pela oportunidade.

Ao Sr. Alexandre Morbeck e Sra. Suzana Kupidlowski da empresa Rhodia pela visita a planta que mantém o processo de reciclagem química em Santo André-SP.

A minha esposa, Gisella, pela compreensão, dedicação e apoio durante todo tempo.

Aos meus filhos, Ana Carolina e Pablo, pelas motivações transmitidas em forma de carinho e amor.

MACHADO NETO, L. L. **Reciclagem Química por Hidrólise da Poliamida 6,6 Reforçada com Fibra de Vidro após ciclos de Reciclagem Mecânica.** 2013. 146p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2013.

RESUMO

A reciclagem química de Poliamida 6,6 já é conhecida em patentes e aplicada por empresas de matéria-prima. Entretanto, a reciclagem química de poliamida 6,6 com cargas de fibras de vidro é pouco conhecida. O presente trabalho buscou estudar em escala laboratorial a Reciclagem Química, via Hidrólise, de resíduos dos processos de injeção de Poliamida 6,6 reforçada com 25% de fibras de vidro, descartados pela indústria automotiva após a reciclagem mecânica. Um procedimento de experimentos foi realizado para determinar qual a melhor proporção de água e do material compósito deveria ser reagido para obter o maior teor de fibras de vidro em um menor tempo. Os resultados mostraram que foi possível despolimerizar a Poliamida 6,6 partindo de um material já submetido a três ciclos de reciclagem mecânica com Massa Molar Viscosimétrica Média de $27.604 \text{ g.mol}^{-1}$ e obtendo Sal de Nylon com 322 g.mol^{-1} e 39,29% dos monômeros de base como Ácido adípico e Hexametileno diamina em reações a 260°C por 3 horas e 30 minutos apenas com água desmineralizada. Já a separação das fibras do material polimérico foi bem sucedida por filtragem a vácuo seguida de queima do resíduo orgânico, obtendo até 97,87 % das fibras de vidro. Com base nestes resultados, concluiu-se que a reciclagem química deste material foi viável para a obtenção de Ácido Adípico, Hexametileno diamina e o reaproveitando das fibras de vidro.

Palavras-chave: Poliamida 6,6; reciclagem química; hidrólise; fibra de Vidro; compósitos; reciclagem mecânica.

MACHADO NETO, L. L. **Chemical Recycling by Hydrolysis of the Polyamide 6,6 Reinforced with Glass Fiber after Mechanical Recycling cycles**. 2013. 146p. Dissertation (Mastering Degree on Materials Science and Technology) – UNESP, Sorocaba, 2013.

ABSTRACT

Chemical recycling of polyamide 6,6 is already known in patents and applied by companies of raw material. However, the chemical recycling of polyamide 6,6 with fillers of glass fibers is not well known. The present work studies in laboratory scale the Chemical Recycling, via hydrolysis, waste injection processes of Polyamide 6,6 reinforced with 25% glass fibers, discarded by the Automotive Industry. A procedure of experiments was conducted to determine the best rate water and composite should be reacted to obtain the highest level of glass fibers in less time. The experimental results show that it was possible to depolymerize the polyamide 6,6 starting from a material already subjected to three cycles of mechanical recycling with molecular weight of $27.604 \text{ g.mol}^{-1}$ and obtained salt of Nylon with 322 g.mol^{-1} and 39,29% of basis monomers as Adipic acid and hexamethylene diamina in reactions at 260°C for 3 hours and 30 minutes only with demineralised water. Now the separation of the fibers of polymeric material succeeded by filtration under vacuum, followed by burning the organic residue, to obtain 97.87% of glass fibers. Based on these results, it was concluded that chemical recycling of this material was feasible to obtain adipic acid, hexamethylene diamine and reusing glass fibers.

Key-words: Polyamide 6.6; chemical recycling; hydrolysis; glass fiber; composites; mechanical recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Produção de veículos automotores nacionais de 1960 a 2010 (ANFAVEA, 2011)	1
Figura 3.1 – Polimerização por condensação do hexametileno diamina com ácido adípico para obtenção do sal de Náilon 66 (CANEVAROLO, 2010).....	8
Figura 3.2 – Polimerização do hexametileno adipamida em autoclave para obter Poliamida 66 (SIMIELLI, 2010).....	8
Figura 3.3 – Pirâmide dos Polímeros (DUPONT, 2012).....	10
Figura 3.4 – Estrutura zig-zag planar da PA realçando as ligações de hidrogênio (SIMIELLI, 2010).	12
Figura 3.5 – Fluxograma da preparação das substâncias para obter a PA6,6 (KOHAN, 1995).	15
Figura 3.6 – Hidrocianação do butadieno para obtenção da adiponitrila (KOHAN, 1995).	16
Figura 3.7 – Reação de obtenção do hexametileno diamina a partir da ADN (SIMIELLI, 2010)	16
Figura 3.8 – Reação convencional de obtenção do ácido adípico a partir do ciclohexano (LENARDÃO, 2003)	17
Figura 3.9 – Hidrólise da PA6,6 em água formando grupos amina e ácido e redução da massa molar (CANEVAROLO, 2010).....	25
Figura 4.1 – Fluxograma geral das atividades experimentais	34
Figura 4.2 – “Galho” de PA6,6-GF25 moldado por injeção.	35
Figura 4.3 – Descrição dos ciclos de processamento das amostras, repetido por seis vezes.....	37
Figura 4.4 – Amostras de PA6,6-GF25 separadas por ciclos de moagem, sendo 1 relativo ao material colhido após a primeira moagem, 2 a segunda e assim consequentemente até a sexta moagem representada pelo balão volumétrico 6.....	38
Figura 4.5 – (a) Cadinhos cerâmicos antes da calcinação com PA6,6-GF25 Em média 1 g de material foi depositado em cada cadinho; (b) Cadinhos cerâmicos com PA6,6-GF25 durante a calcinação em bico de Bunsen; (c) Cadinhos cerâmicos após calcinação com resíduos de fibras de vidro.	40
Figura 4.6 – Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ a partir da extrapolação gráfica das viscosidades reduzida e inerente, considerando a concentração em $0,00 \text{ g.mL}^{-1}$	43
Figura 4.7 – Reator em Inox em funcionamento.	54

Figura 4.8 – Fluxograma das atividades experimentais nas Reações de Hidrólise...	56
Figura 4.9 – Membrana de celulose após filtragem com fibras soltas e material polimérico:.....	62
Figura 4.10 – Cadinho cerâmico reutilizável após calcinação resfriando em dessecador.....	63
Figura 4.11 – (a) bquer contendo material filtrado; (b) material precipitado após 24 horas de repouso e (c) material polimérico após secagem e separação do meio líquido.....	64
Figura 5.1 – Curva de DSC (fluxo de calor) do material PA6,6-GF25, referente a primeira moagem após moldagem por injeção.....	72
Figura 5.2 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material PA6,6-GF25 referente a primeira moagem, para a região entre 180 e 280°C, evidenciando pico endotérmico presente no segundo aquecimento.	72
Figura 5.3 – Curvas de DSC do PA6,6-GF25 dos seis ciclos de reciclagem mecânica - Fusão múltipla identificada no sexto ciclo.....	75
Figura 5.4 – Análises Termogravimétricas com as diferentes curvas de degradação térmica de cada ciclo de processamento.	76
Figura 5.5 – Análise Termogravimétrica de amostras obtida da primeira moagem, perda de Massa em função da temperatura, c-DTA e a DTG.	76
Figura 5.6 – Distribuição do comprimento das fibras: (a) material virgem; (b) primeira moagem; (c) segunda moagem; (d) terceira moagem; (e) quarta moagem; (f) quinta moagem e (g) sexta moagem.....	79
Figura 5.7 – Comprimento médio das fibras em função no número de processamentos	81
Figura 5.8 – Micrografia dos resíduos provenientes do ensaio termogravimétrico ilustrando o comprimento das fibras de vidro nas amostras: (a) material virgem; (b) primeira moagem; (c) segunda moagem; (d) terceira moagem; (e) quarta moagem; (f) quinta moagem; e (g) sexta moagem.....	84
Figura 5.9 – Viscosidade Reduzida para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.	85
Figura 5.10 – Viscosidade Relativa para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.	85
Figura 5.11 – Viscosidade Específica para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.	85
Figura 5.12 – Viscosidade Inerente para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.	86

Figura 5.13 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25 virgem a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.	88
Figura 5.14 – Diagramas de Pareto dos Efeitos, massas da água e de PA6,6-GF25.	92
Figura 5.15 – Variação dos níveis dos fatores de influência no teor de fibra.	92
Figura 5.16 – Gráfico das interações entre Massa da água e do PA6,6-GF25.	93
Figura 5.17 – Dispersão do teor de fibra em relação a massa de água.	94
Figura 5.18 – Dispersão do teor de fibra em relação a massa de PA6,6-GF25.	94
Figura 5.19 – Teor de fibras de vidro e teor de material despolimerizado em relação ao tempo de reação.	96
Figura 5.20 – Gráfico das Viscosidades Inerente e Reduzida, com quatro diferentes concentrações para definir o valor da Viscosidade Intrínseca de 4,1985.	98
Figura 5.21 – Espectro Infravermelho da PA6,6-GF25 submetida a Reação de Hidrólise, dos materiais obtidos após a reação; Sólido – refere-se ao material sólido retido na membrana de celulose com a filtragem; Líquido – refere-se ao material obtido e separado da água usada na reação.	101
Figura 5.22 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material sólido após a filtragem do material hidrolisado, (primeiro aquecimento). .	103
Figura 5.23 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material “líquido” após a filtragem do material hidrolisado.	104
Figura 5.24 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material PA6,6-GF25 após filtragem e reação de hidrólise, referente a terceira moagem, segundo aquecimento, para a região entre 210 e 260°C,.	106
Figura 5.25 – Análise Termogravimétrica de amostra sólida obtida na filtragem após a reação de hidrólise : perda de Massa em função da temperatura e a DTG.	107
Figura 5.26 – Análise de TG da amostra hidrolisada identificada com líquido, perda de massa em função da temperatura e DTG.	108
Figura 5.27 - Cromatograma revelando os compostos voláteis presentes na amostra líquida após a filtragem.	111
Figura 5.28 – Cromatograma revelando os compostos semi-voláteis presentes na amostra líquida após a filtragem.	111
Figura 5.29 – Distribuição do comprimento das fibras: (azul) terceira moagem; (vermelho) terceira moagem após hidrólise.	114

Figura 5.30 – Micrografia do resíduo provindo do ensaio termogravimétrico do material de terceira moagem submetido à reciclagem química, comprimentos de até 0,597 mm.	115
Figura 1 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provinda da primeira moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.	124
Figura 2 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provinda da segunda moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.	125
Figura 3 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provinda da terceira moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.	125
Figura 4 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provinda da quarta moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.	126
Figura 5 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25 após ser submetida a cinco ciclos de moldagem por injeção. Ensaios de viscosidade com quatro diferentes concentrações.	126
Figura 6 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25 após ser submetida a seis ciclos de moldagem por injeção. Ensaios de viscosidade com quatro diferentes concentrações.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparação entre ponto de fusão e o teor de absorção de água em imersão para algumas poliamidas (SIMIELLI, 2010).....	14
Tabela 3.2 – Efeitos das condições de reação na decomposição da PA6,6 em % de massa (MENG <i>et al.</i> , 2004).....	31
Tabela 4.1 – Características das peneiras utilizadas na caracterização granulométrica.....	39
Tabela 4.2 – Tabela utilizada para preenchimento e realização dos cálculos das viscosidades a partir do tempo de fluxo e das concentrações e as referidas concentrações.....	45
Tabela 4.3 – DOE – Ordem aleatória da composição de H ₂ O e Compósito, em duplicata; (<i>RunOrder</i>) trata-se da sequência utilizada nas Reações de Hidrólise.....	58
Tabela 4.4 – Ordem aleatória do tempo de reação, em duplicata, sequência utilizada nas Reações de Hidrólise.	59
Tabela 4.5 – Condições analíticas utilizadas nas análises por CG/EM.....	66
Tabela 5.1 – Resultados relativos à massa e à porcentagem de massa retida em cada peneira.....	69
Tabela 5.2 – Teor de fibra de vidro e seus respectivos desvios-padrão após seis ciclos de processamento.	70
Tabela 5.3 – Influência do número de operações de moldagem por injeção na Densidade dos compósitos de PA6,6-GF25.....	70
Tabela 5.4 – Influência do número de operações de moldagem por injeção na entalpia de fusão, na cristalinidade e na temperatura de fusão dos compósitos de PA6,6-GF25.	73
Tabela 5.5 – Influência do número de operações de moldagem por injeção no <i>Onset</i> dos compósitos de PA6,6-GF25.....	78
Tabela 5.6 – Viscosidades obtidas com quatro diferentes concentrações com material Virgem.	87
Tabela 5.7 – Viscosidades Intrínsecas da PA6,6-GF25 submetida a reciclagens mecânica.....	88
Tabela 5.8 – Teor de Fibra de Vidro obtido no procedimento de experimentos.	91
Tabela 5.9 – Teor de fibras de vidro variando o tempo de reação	95
Tabela 5.10 – Viscosidades obtidas com diferentes concentrações do material despolimerizado.	97

Tabela 5.11 – Viscosidades Intrínsecas e M_v da PA6,6-GF25 submetida a reciclagem mecânica e química.	98
Tabela 5.12 – Resultado da análise elementar do material identificado como líquido após a secagem da água comparado com as substâncias base para obtenção do PA6,6.	109
Tabela 5.13 – Resultados quantitativos dos composto orgânicos semi-voláteis obtidos no material líquido filtrado após a hidrólise.	112
Tabela 1 – Viscosidades, quatro concentrações com material da primeira moagem.	124
Tabela 2 – Viscosidades, quatro concentrações com material da segunda moagem.	125
Tabela 3 – Viscosidades, quatro concentrações com material da terceira moagem.	125
Tabela 4 – Viscosidades, quatro concentrações com material da quarta moagem.	126
Tabela 5 – Viscosidades, quatro concentrações com material da quinta moagem.	126
Tabela 6 – Viscosidades, quatro concentrações com material da sexta moagem.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
ΔC_p	Variação da capacidade calorífica
2M3BN	2-metil-3-butanonitrila
3PN	3-pentanonitrila
a	Constantes para um conjunto variado de polímero/solvente/temperatura
Å	ångström
AA	Ácido Adípico
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
ACRN	Acrilonitrila
ADN	Adiponitrila
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS
ATR	Refletância Total Atenuada
BTEMB	brometo de benzil trimetil amônio
c	Concentração de polímero na solução
CCD	charge-coupled device
CG MS	Cromatografia gasosa com espectrometria de massas
DAC	Diamond Anvil Cell
DBADA	N,N'dibutiladipamida
DOE	" <i>Design of Experiments</i> "
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
g	Gramas
g.mL^{-1}	Gramas por mililitro
g/mol	Gramas por mol
GF	Fibras de vidro
GPa	Gigapascal
HCN	Cianeto de hidrogênio
HMD	Hexametileno diamina
IrmP	Índices de reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil
ISSO	INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION
IPT	Instituto de pesquisas e tecnologia
J.g^{-1}	Joule por grama
K	Constantes para um conjunto variado de polímero/solvente/temperatura
K/min	Kelvin por minuto
KA Oil	<i>ketone-alcohol oil</i>
Kcal/mol	Quilocaloria por mol
m_0	Massa do picnômetro de 25 mL
m_c	Massa da amostra
M_{cad}	Massa do cadinho cerâmico sem material
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligramas

mL	mililitro
m_L	Massa do picnômetro com álcool etílico
mL.g^{-1}	Mililitros por gramas
mL/min	Mililitro por minuto
M_{mat}	Massa de material submetida a queima
MPa	Megapascal
M_{res}	Massa do cadinho cerâmico contendo resíduo após calcinação
m_S	Massa do picnômetro + amostra
m_{SL}	Massa do picnômetro com a amostra e o líquido
M_v	Massa Molar Viscosimétrica Média
$\text{N/m}^2.\text{s}$	Newton por metro quadrado multiplicado por segundo
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{C/s}$	Graus Celsius por segundo
PA6,6	Poliamida 66
PA6,6- GF25	Poliamida 66 reforçado com 25% de fibras de vidro em peso
PBT	Polibutileno Tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PE-HD	Polietileno de alta densidade
PEI	Polieter-imida
PE-LD	Polietileno de baixa densidade
PES	Polietersulfona
PET	Poli(tereftalato de etileno)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PMMA	Polimetil Metacrilato
POM	Polioximetileno
PP	Polipropileno
PPA	Poliftalanida
PPO	Poli (2,6 dimetil oxifenileno)
PPS	Polissulfeto de fenileno
PPSU	Polifenilsulfona
PS	Poliestireno
psi	Pound per square inch
PSU	Polisulfona
PVC	Policloreto de Vinila
RPM	Rotações por Minuto
SAN	Copolímero de Estireno-Acrilonitrila
t	Tempo de fluxo da solução
t_c	Tempo de fluxo do solvente
T_c	Temperaturas de cristalização
T_g	Temperaturas de Transição Vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Termogravimetria
T_m	Temperatura de fusão
VN	Viscosity Number
w_1	Conteúdo de água na amostra

w_2	Conteúdo de materiais inorgânicos
w_3	Conteúdo de outros materiais
X	Grau de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_f^0	Entalpia de fusão hipoteticamente 100% cristalina
ΔT	Diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (B)
η	Viscosidade da solução em um solvente específico
η_{esp}	Viscosidade específica
η_{iner}	Viscosidade inerente
η_o	Viscosidade do solvente
η_r	Viscosidade relativa
η_{red}	Viscosidade reduzida
μ	Mícron
ρ_L	Densidade do álcool etílico
ρ_P	Densidades das partículas de compósitos de PA6,6-GF25

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	6
2.1	Objetivo geral.....	6
2.2	Objetivos específicos	6
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
3.1	Classificação de polímeros quanto ao método de preparação	7
3.2	Pirâmide dos Polímeros.....	8
3.3	A Poliamida 6,6.....	11
3.3.1	Obtenção do Hexametileno diamina.....	14
3.3.2	Obtenção do Ácido adípico.....	16
3.3.3	Obtenção do Sal de Nylon	18
3.4	Fibras de vidro	18
3.5	Compósitos Poliméricos reforçados com fibras de Vidro.....	20
3.6	Reciclagem de Materiais Termoplásticos	21
3.7	Reciclagem Química da Poliamida 6,6	23
4	DETALHES EXPERIMENTAIS.....	34
4.1	Resíduos de Materiais Compósitos de PA6,6 Reforçados com Fibras de Vidro	35
4.2	Reciclagem Primária dos Galhos de Injeção	36
4.2.1	Teor de Fibra de Vidro.....	39
4.2.2	Viscosidade	41
4.2.3	Densidade.....	46
4.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial	48
4.2.5	Termogravimetria.....	50
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
4.2.7	Espectroscopia na Região do Infravermelho	52
4.3	Reações de Hidrólise Heterogênea em Alta Temperatura e Pressão Superior à Atmosférica	53
4.3.1	Planejamento de Experimentos	56
4.3.2	Separação da Fase Sólida da Fase Líquida após a Hidrólise	60
4.3.3	Caracterização da Fase Sólida após Hidrólise	61
4.3.4	Caracterização da Fase Líquida após Hidrólise	63
4.3.5	Análise Elementar.....	64
4.3.6	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas acoplado	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1	Caracterização da PA6,6-GF25 nos seis ciclos de reciclagem mecânica	68
5.1.1	Caracterização granulométrica da PA6,6-GF25 moída	68
5.1.2	Teor de Fibra de Vidro.....	69
5.1.3	Densidade.....	70
5.1.4	Calorimetria Exploratória Diferencial	71
5.1.5	Termogravimetria.....	75
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de vidro.....	78
5.1.7	Análise viscosimétrica em função do processo de reciclagem mecânica.....	84

5.1.8	Análise da Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ e Massa Molar Viscosimétrica Média (M_v) durante a reciclagem mecânica	87
5.2	Determinação do ciclo de reciclagem mecânica a ser submetido a reciclagem química.....	89
5.3	Caracterização da PA6,6-GF25 após a reação de Hidrólise	90
5.3.1	Planejamento de experimentos	90
5.3.2	Massa Molar Viscosimétrica Média (M_v)	96
5.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	99
5.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial dos materiais identificados como “Sólido” e “Líquido”	103
5.3.5	Termogravimetria dos materiais identificados como “Sólido” e “Líquido”	106
5.3.6	Análise Elementar do material identificado como “Líquido”	109
5.3.7	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas acoplado	110
5.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura	114
6	CONCLUSÕES.....	116
7	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	119
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	APÊNDICE	124
	Apêndice A – Tabelas e figuras para calculos de viscosidade intrinseca na reciclagem mecânica.	124

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria automotiva nas ultimas décadas, os veículos automotores tornaram-se bens de consumo em todas as áreas na economia mundial, desde veículos de passeios consumidos em muitas residências bem como para transportes rodoviários de mercadorias utilizadas pela sociedade e na agricultura como, por exemplo, as máquinas agrícolas automotrizes.

É observado na Figura 1.1 que a produção nacional de veículos automotores, incluindo automóveis, veículos comerciais leves, caminhões e ônibus, teve um crescimento de mais de 1000%, com a produção de 2.096.415 unidades durante os anos de 1960 a 1969 e atingindo 22.435.396 unidades durante os anos 2000 a 2009 (ANFAVEA, 2011).

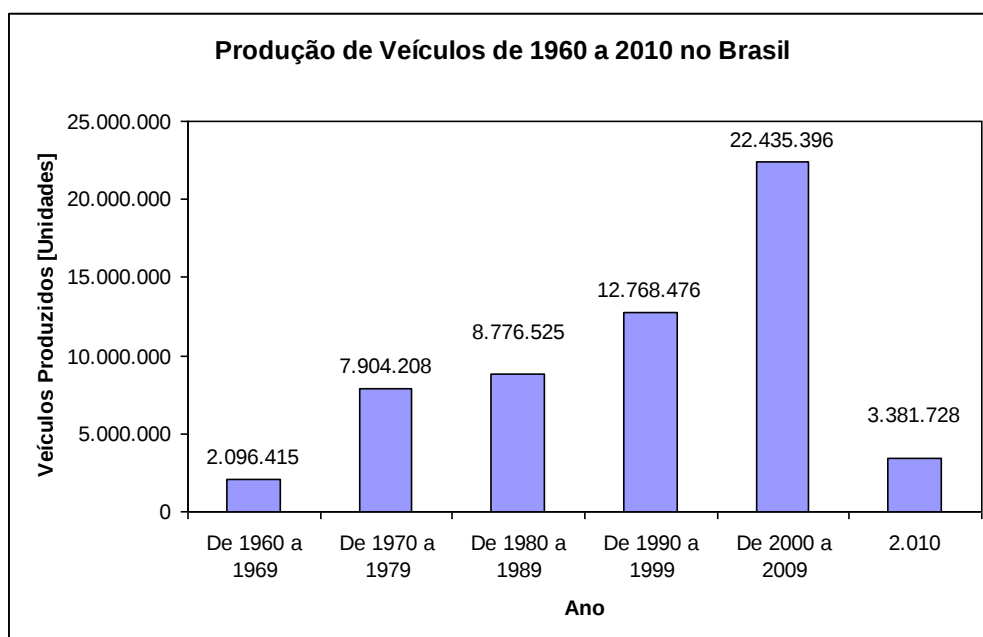


Figura 1.1 – Produção de veículos automotores nacionais de 1960 a 2010 (ANFAVEA, 2011)

Os metais usados como matéria-prima principal, apesar de possuírem boas propriedades mecânicas, facilidade de conformação e de serem tratáveis termicamente, são bastante densos, mesmo na comparação com outros materiais como cerâmicas e principalmente polímeros. Essa maior densidade influencia no peso final do veículo e conseqüentemente também nas emissões de poluentes.

Devido a tal fator, nas últimas décadas a engenharia automotiva vem buscando a diminuição da proporção dos metais em veículos utilizando produtos que reduzam o peso, permitam garantir a resistência mecânica, térmica e química e que possam acrescentar sistemas funcionais aos automóveis (PLÁSTICO MODERNO, 2011).

Neste sentido, materiais alternativos são os polímeros, que em algumas condições possuem propriedades tão boas quanto os metais, atendendo aos esforços solicitados. Estes materiais vêm ganhando espaço no mercado automotivo sendo que, nas décadas de 70 e 80, a principal justificativa para sua não utilização eram os fatores de segurança. Na década de 90, os polímeros foram empregados principalmente nos interiores dos veículos, substituindo painéis, tampões de portas e porta-malas (HEMAIS, 2003).

Hoje as empresas automotivas estão considerando a sustentabilidade, substituindo inclusive componentes em motores, peças externas e outras peças metálicas por polímeros. Os principais objetivos destas trocas são de reduzir custos de produção, o peso dos veículos, bem como o preço do produto final, além de consumir menos combustíveis fósseis e gerar menos poluentes (PLÁSTICO MODERNO, 2011).

No Brasil, na década de 70 os veículos possuíam em média 30 quilos de polímeros, no final da década de 90 atingiram 180 quilos sendo que 150 quilos são

de peças plásticas e 30 quilos são elastômeros e estofados (HEMAIS, 2003; PLÁSTICO MODERNO, 2011).

Entretanto, dos 150 quilos de plásticos utilizados estima-se que entre 7 a 8 quilos são plásticos de engenharia, classificados como “*Quasi Commodities*”, com preços variando de US\$ 2,00 a 7,00 por quilo. Para estes materiais a perspectiva é de crescimento para 11 a 12 quilos por automóvel nos próximos cinco anos, devido à demanda da população por veículos mais sofisticados (HEMAIS, 2003; PLÁSTICO MODERNO, 2011).

Por outro lado, os polímeros que são de interesse para tais aplicações são provenientes de petróleo, ou seja, assim como os metais e cerâmicos, provém de fontes esgotáveis de matéria-prima. Outro aspecto desfavorável dos polímeros, principalmente em relação aos metais, é a perda de suas propriedades após serem submetidos a reciclagem (MANCINI, BEZERRA & ZANIN, 1998).

Justamente por essa dificuldade de manutenção de suas propriedades após a reciclagem são necessárias alternativas para recuperá-los dos resíduos gerados e continuar utilizando-os e obtendo com os reciclados as mesmas propriedades do material virgem.

É notável que o consumo de plásticos torna-se maior a cada ano, em 2008 a produção de plásticos mundial chegou a 245 milhões de toneladas, o consumo chegou a 35 quilos por habitante no mundo, com a perspectiva de alcançar os 45 quilos até 2015 (ABIPLAST, 2009).

A Plastivida (marca registrada de propriedade da Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM) realiza anualmente um monitoramento dos Índices de reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil (IRmP). A reciclagem mecânica é a

forma mais comum de se reciclar plásticos, baseada na fusão do material, geralmente após processos de moagem, lavagem e secagem (PLASTIVIDA, 2010).

No ano de 2010 o IRmP nacional foi de 19,4%, deixando o Brasil a frente de países como Reino Unido com 19,0% e França com 16,1%. A Alemanha lidera o ranking com 34,0% (PLASTIVIDA, 2010).

Em 2010 o consumo de resinas recicladas mecanicamente superou o consumo de resinas virgem, chegando a 63,9% do total consumido, um aumento de 14,9% em comparação ao ano de 2003. Alguns fatores que motivam a reciclagem mecânica são: o material reciclado é mais barato que o material virgem; a qualidade é pouco inferior no reciclado e os apelos ambientais para redução de consumo de energia e geração de renda para classes menos favorecidas (PLASTIVIDA, 2010).

Para os plásticos de engenharia a reciclagem mecânica é limitada, pois mínimas perdas de propriedades, praticamente inevitáveis ao passar pelo processo de reciclagem, são consideradas suficientes para que percam as características especiais que tinham (MANCINI, BEZERRA & ZANIN, 1998).

As mudanças de propriedades dos polímeros são gradativas de acordo com a quantidade de reciclagens a que os materiais são submetidos. Um exemplo é a extrusão de poli(tereftalato de etileno) (PET) virgem que, atendeu quatro ciclos de reciclagem mecânica, porém no quinto processamento o número de grupos terminais (indicador de quebra de cadeias e degradação) aumentou 300% comparada ao primeiro ciclo (MANCINI, BEZERRA & ZANIN, 1998).

Por este motivo, em alguns casos a Indústria Automotiva, para algumas aplicações, exige uso apenas de material virgem, para outras aplicações é permitindo a adição de 30% de material reciclado junto ao virgem no

processamento, garantindo assim a reciclagem mecânica para plásticos de engenharia com a mesma finalidade do material virgem (SIMIELLI, 2010).

Em aplicações onde são exigidos materiais virgens, há resíduos do processo que ao invés de serem reaproveitados e misturados ao virgem, são encaminhados para aplicações menos nobres e de menos responsabilidades. Nessas aplicações outros polímeros mais baratos e igualmente menos nobres podem atender as necessidades. Simultaneamente, a Indústria Automotiva necessita de materiais virgens para suprir as suas necessidades, o que demanda nova extração de recursos de fontes esgotáveis (SIMIELLI, 2010).

O compósito Poliamida 66 reforçado com 25% de fibras de vidro (PA6,6-GF25) é um material que se depara na situação descrita anteriormente. Composto por Poliamida 66 (PA6,6), é classificado como plástico de engenharia. Possui carga de fibras de vidro (GF) a fim de melhorar suas propriedades mecânicas e é bastante empregado na Indústria Automotiva em aplicações que exigem esforços mecânicos como: dutos de captação de ar; Engrenagens; Conectores de sistemas de Injeção; Sistemas de freios de estacionamento (freio de “mão”); Escaninho do *Airbag*, e outras (HEMAIS, 2003).

Uma alternativa para reaproveitar o PA6,6-GF25 é a reciclagem química do material, que através de Hidrólise pode ser degradado diminuindo o peso molecular até chegar aos monômeros utilizados para reação de polimerização por condensação, que são o hexametileno diamina (HDM) e o ácido adípico (AA) (CANEVAROLO, 2010).

Diante disso, a proposta deste trabalho é estudar a reciclagem química do PA6,6-GF25, uma alternativa para reduzir a extração e auxiliar no abastecimento de matéria-prima das empresas fabricantes do PA6,6.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste texto é avaliar a reciclabilidade mecânica e química do material Compósito Poliamida 6,6 com 25% de fibra de vidro como reforço, atualmente um dos materiais mais utilizados entre os polímeros na indústria automotiva.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a influência de seis ciclos consecutivos de moldagem por injeção do PA6,6-GF25 em suas propriedades físico/químicas (reciclagem mecânica);
- Avaliar o momento em que a reciclagem química torna-se a alternativa adequada para o reaproveitamento do PA6,6-GF25 após os ciclos de reciclagem mecânica.
- Desenvolver um método de reciclagem por hidrólise para o PA6,6-GF25 provindo de resíduos das indústrias transformadoras, que permita recuperar as fibras presentes e o material que pode dar origem novamente ao polímero.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Classificação de polímeros quanto ao método de preparação

De acordo com sua preparação, os polímeros são divididos em dois: polímeros de Adição e polímeros de Condensação (CANEVAROLO, 2010).

Polímeros de Adição são aqueles que, no momento do processo de polimerização, isto é, na reação entre os monômeros, não ocorre a perda de massa deixando de gerar compostos de baixo peso molecular, como água, amônio, ácido clorídrico, e outros. Pode-se assumir convencionalmente que a massa de polímero formado é igual à massa de monômeros reagidos. Alguns exemplos de polímeros formados por adição são: Polietileno (PE); Polipropileno (PP); Policloreto de Vinila (PVC); Polimetil Metacrilato (PMMA) e outros (CANEVAROLO, 2010).

Ao contrário do processo de polimerização por adição, na polimerização por condensação ocorre a reação de dois grupos funcionais reativos que geram compostos com baixa massa molar como água, amônio, ácido clorídrico e outros (CANEVAROLO, 2010).

Um exemplo de polimerização por condensação é a obtenção da Poliamida 66, onde ocorre uma condensação, em meio aquoso, entre o composto orgânico amina e o composto orgânico ácido dos materiais iniciais, formando uma ligação amida e eliminando uma molécula de água (CANEVAROLO, 2010).

Na Figura 3.1 é observada esta reação entre o composto orgânico hexametileno diamina $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ e o composto orgânico ácido adípico $[\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$, formando o sal de Náilon 6,6 e eliminando uma molécula de água $[\text{H}_2\text{O}]$ (CANEVAROLO, 2010).

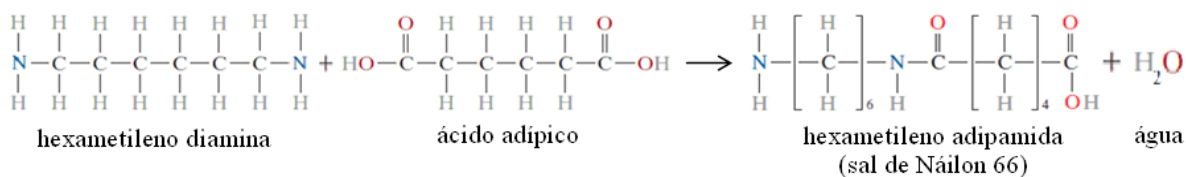


Figura 3.1 – Polimerização por condensação do hexametileno diamina com ácido adípico para obtenção do sal de Náilon 6,6 (CANEVAROLO, 2010).

Na Figura 3.2 é mostrada a reação de polimerização do PA6,6 em autoclave onde ocorre a dissolução do sal em água. O ácido acético pode ser utilizado como estabilizante de viscosidade e terminador de cadeia. A temperatura para esta reação é de 220°C, gerando um vapor que purga o ar da autoclave a uma pressão de 250 psi. Em seguida, a temperatura é reduzida e gerado vácuo. Após 4 horas, é utilizado nitrogênio para auxiliar na extrusão da poliamida através de uma válvula no fundo da autoclave. Após a extrusão o material é peletizado e ensacado (SIMIELLI, 2010).

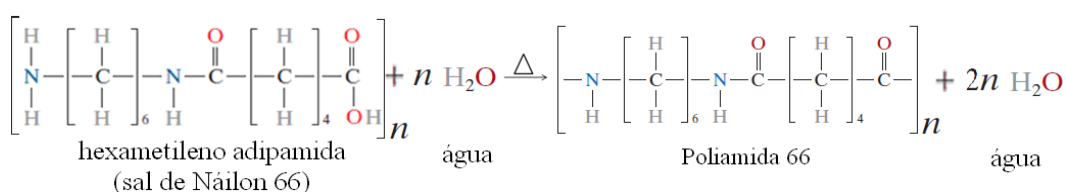


Figura 3.2 – Polimerização do hexametileno adipamida em autoclave para obter Poliamida 6,6 (SIMIELLI, 2010).

3.2 Pirâmide dos Polímeros

Os polímeros podem ser divididos em três grupos: “*Commodities*; *Quasi-commodities*; e *high Performance*”. Esta classificação se dá devido a escala de

produção, nível de consumo e melhora das propriedades dos materiais conforme aumenta a temperatura de aplicação (HEMAIS, 2003).

Podem-se classificar como *commodities* os polímeros com grande escala de produção. Com isso, acabam sendo utilizados para finalidades gerais e consumidos em grande quantidade. Já os *Quasi-commodities* são produzidos em escalas menores, entretanto apresentam desempenho melhor em aplicações de altas temperaturas. Os materiais classificados como *High Performance* são os que possuem melhor desempenho em aplicações de altas temperaturas e com isso um valor agregado maior ultrapassando o valor de US\$ 7/kg, enquanto os *quasi-commodities* estão entre US\$ 2,00 a 7,00 por quilo e os *commodities* abaixo de US\$ 2,00 por quilo (HEMAIS, 2003).

Na Figura 3.3 observa-se a chamada de “Pirâmide dos Polímeros”, onde a primeira classificação ocorre entre materiais amorfos na coluna esquerda e semicristalinos na coluna direita. Na base da pirâmide, destacado no campo de maior área na cor laranja, estão os materiais *commodities*, no meio da pirâmide, em tamanho de área intermediária, encontram-se os materiais *quasi-commodities*, na cor verde, *High performance* são chamados de “polímeros especiais” e estão destacados no topo da pirâmide, ocupando a menor área na cor azul (DUPONT, 2012). O formato de pirâmide para classificação dos materiais é devido a escala de produção.

Materiais como Poliestireno (PS), Copolímero de Estireno-Acrilonitrila (SAN), Policloreto de Vinila (PVC), são classificados como materiais *commodities* amorfos, já o Polipropileno (PP) com e sem fibra de vidro, Polietileno de baixa densidade (PELD) e de alta densidade (PEHD) são classificados como *commodities* semicristalinos (CANEVAROLO, 2010).

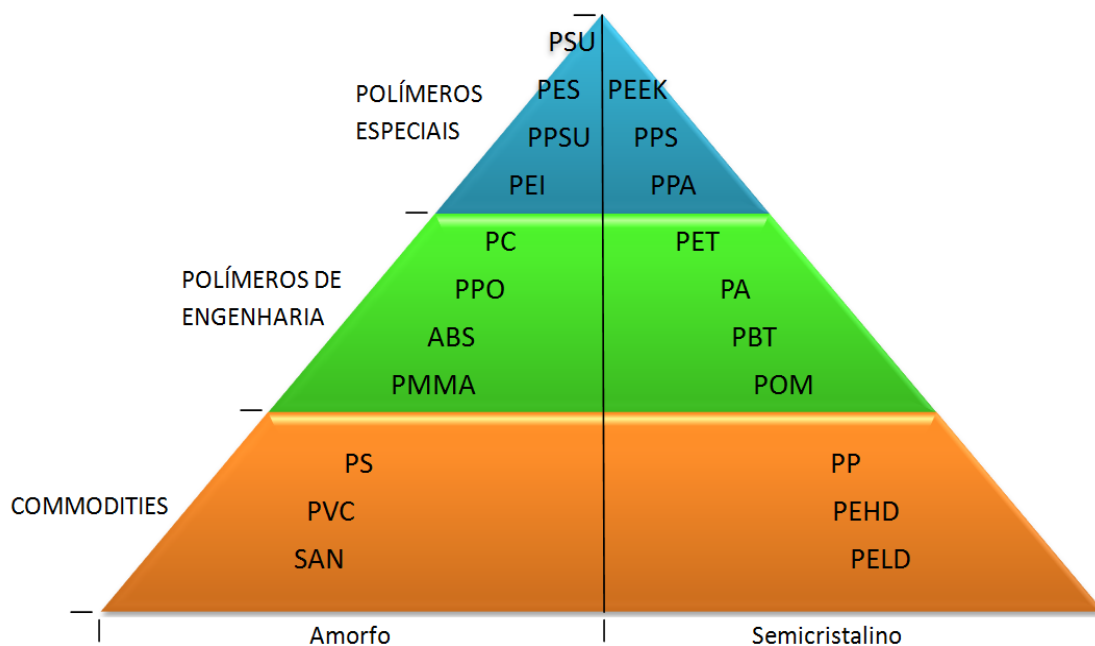


Figura 3.3 – Pirâmide dos Polímeros (DUPONT, 2012).

Polímeros como Copolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS), Poli (2,6 dimetil oxifenileno) (PPO), Polimetil Metacrilato (PMMA) e Policarbonato (PC) são classificados como polímeros de engenharia amorfos (CANEVAROLO, 2010).

Polietileno Tereftalato (PET), grau-embalagem, pode custar menos de 2 US\$/kg e ter volume de produção que é comparado a materiais *commodities*. Isso mostra que a classificação da pirâmide não é restrita, uma vez que ele é classificado como Polímero de engenharia (HEMAIS, 2003). Juntamente com o PET está o Polibutileno Tereftalato (PBT) e o Polioximetileno (POM), classificados como plásticos de engenharia semicristalinos. Junto deles as poliamidas, tema dessa pesquisa.

Polieter-imida (PEI), Polifenilsulfona (PPSU), Polietersulfona (PES) e Polisulfona (PSU) são classificados como “polímeros especiais amorfos”. Já o

Polissulfeto de fenileno (PPS), Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e Poliftalanida (PPA) são também classificados como “polímeros especiais semi-cristalinos”.

3.3 A Poliamida 6,6

Um dos termoplásticos mais importantes para a indústria automotiva é o PA6,6, que possui uma relação custo e desempenho bastante satisfatória para determinadas aplicações dentro de um automóvel. É classificada como termoplástico, permitindo que seja reaproveitada por fusão, isto é, o material após o processamento pode ser fundido e processado novamente (SIMIELLI, 2010; CALISTTER, 2008).

Em 1940 foi produzida poliamida 6,6 pela primeira vez em escala industrial em forma de fibras têxteis utilizadas como tecidos em confecção de roupas e pára-quedas e esta recebeu o nome de Nylon[®]. Porém apenas em 1950 o produto de moldagem por injeção se tornou popular (SIMIELLI, 2010).

A PA é composta de segmentos alifáticos (ou seja, sem anéis benzênicos) lineares, unidos entre si principalmente por ligações de amida (ligações - NH), sendo que possuem cadeias com peso molecular médio entre 11.000 e 40.000 g.mol⁻¹ (SIMIELLI, 2010).

A nomenclatura das poliamidas é diferenciada por números que indicam a quantidade de átomos de carbono das unidades repetidas. As poliamidas derivadas de aminoácidos ou lactamas são identificadas com um único número, dentre elas a PA 6, PA 11 e PA 12. Poliamidas indicadas com dois números são obtidas pela reação de diaminas e ácidos dibásicos, onde o primeiro número representa a

quantidade de hidrocarbonetos que contém a diamina e o segundo número indica a quantidade de hidrocarbonetos que contém o ácido. O exemplo mais comum é a PA6,6 (seis hidrocarbonetos na diamina e seis hidrocarbonetos no ácido), a separação dos números pode ser por meio de vírgula (,) (SIMIELLI, 2010).

A diferença na quantidade de hidrocarbonetos define a distância entre as pontes diamina (N–H) de cada poliamida (SIMIELLI, 2010). As pontes diamina (N–H) são responsáveis por uma série de propriedades da poliamida, uma delas é a de se arranjar em estruturas cristalinas que se formam devido as conformações moleculares que são do tipo zig-zag planar, como pode ser observado na Figura 3.4 (SIMIELLI, 2010).

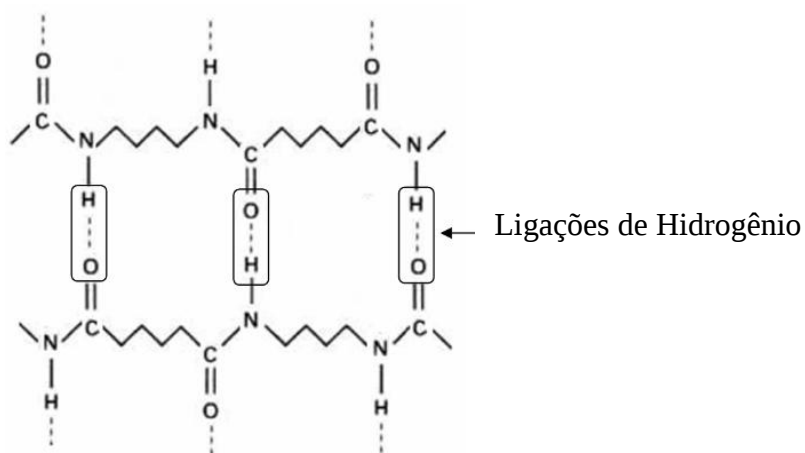


Figura 3.4 – Estrutura zig-zag planar da PA realçando as ligações de hidrogênio (SIMIELLI, 2010).

As ligações intermoleculares entre as moléculas formam ligações de hidrogênio que possuem interações dipolares fortes que são formadas por átomos de oxigênio de uma molécula que é atraída pelo grupo N–H da molécula vizinha,

Figura 3.4. Tais pontes de hidrogênio acabam sendo compatíveis com pequenas moléculas como plastificantes, solventes e água (SIMIELLI, 2010).

A ligação de C–N localizada na cadeia principal pode facilmente sofrer hidrólise em contato com a água. Outro aspecto que denota a fragilidade dessa ligação é que a energia desta ligação é (70 Kcal/mol) menor que a da ligação C–C (83 Kcal/mol), também na cadeia principal. A energia média de ligação nas ligações de hidrogênio, que une as cadeias principais, é aproximadamente de 4 Kcal/mol, (CANEVAROLO, 2010).

As ligações diamina influenciam diretamente na temperatura de fusão (T_m) das poliamidas. Por exemplo, a distância na cadeia principal entre os grupos N–H é menor para o PA6,6 que para a PA6,10, permitindo que a atração molecular entre as cadeias vizinhas da PA6,6 seja maior que a da PA6,10, lhe conferindo uma T_m também maior, de 265°C para PA6,6 e 215°C para PA6,10 (SIMIELLI, 2010).

As diferenças de propriedades não ficam apenas na T_m de cada material. Os grupos de hidrocarbonetos mais longos também influenciam na absorção de água. Por conter grupos hidrocarbonetos maiores a PA6,10 absorve menos água em comparação com a PA6,6 (SIMIELLI, 2010).

Na Tabela 3.1 são apresentadas as diferenças entre a temperatura de fusão e o teor de absorção de água entre as PA6,6, PA6, PA6,10 e PA11. Nesta tabela é possível observar que também ocorre o mesmo efeito entre as poliamidas derivadas de aminoácidos ou lactamas como as PA6 e a PA11, ou seja, a distância entre os grupos N–H é maior na PA11 em comparação com a PA6, com isso observa-se que a temperatura de fusão e a absorção de umidade é menor na PA11 (SIMIELLI, 2010).

Tabela 3.1 – Comparação entre ponto de fusão e o teor de absorção de água em imersão para algumas poliamidas (SIMIELLI, 2010).

Poliamida	Temperatura de Fusão (°C)	Teor de absorção de água (%)
6,6	265	8
6	225	11
6,10	215	4
11	160	2

3.3.1 Obtenção do Hexametileno diamina

Na Figura 3.5 é observado o processo para obtenção da PA6,6, inicia-se com gás propileno (C_3H_6) que junto com o ácido nítrico (NH_3) e oxigênio (O_2) formam a acrilonitrila (ACRN) e o cianeto de hidrogênio (HCN) como subproduto. Entretanto ambos os produtos são utilizados para fabricação da adiponitrila (ADN) que é matéria-prima para obtenção do hexametileno diamina (HMD), O ACRN é processado a partir da eletro-hidro-dimerização para obter a ADN (KOHAN, 1995).

Já o HCN é utilizado na hidrocianação do butadieno, conforme a Figura 3.6, onde a adição do HCN ao butadieno [$CH_2=CH-CH=CH_2$] induz a quebra de uma das duas duplas ligações, podendo gerar, na maioria das vezes, 3-pentanonitrila (3PN) e também o 2-metil-3-butanonitrila (2M3BN) que devem ser isomerizados para 3PN em uma segunda etapa. A segunda hidrocianação ocorre com a adição do HCN em 3PN rompendo novamente a dupla ligação restante do Butadieno e formando a ADN (KOHAN, 1995).

O terceiro passo para obtenção do ADN é com ácido adípico e adipato de amônio por desidratação, observado na Figura 3.5. A partir da hidrogenação

catalítica da adiponitrila é obtido a HMD, observado pelas reações da Figura 3.7 (KOHAN, 1995).

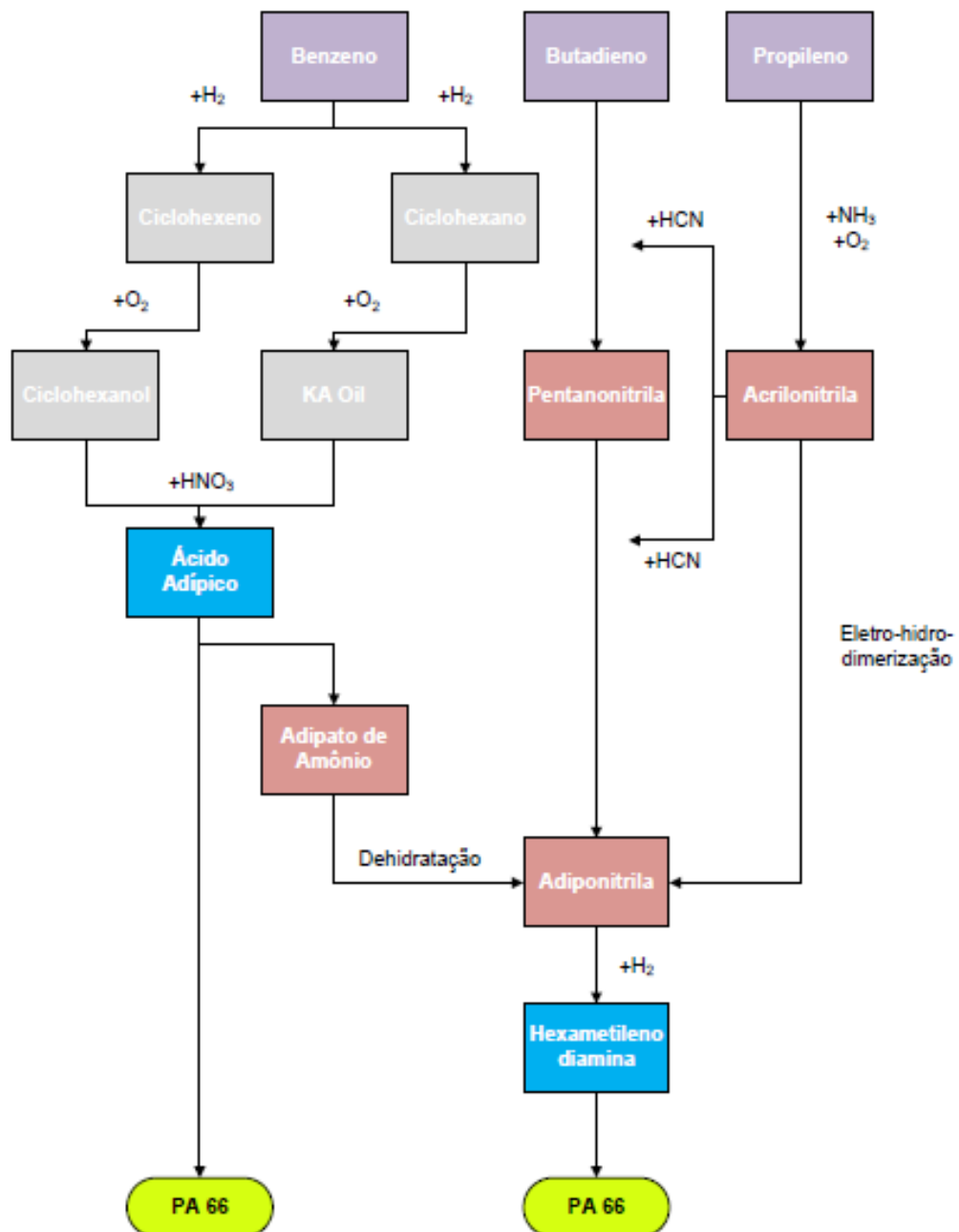


Figura 3.5 – Fluxograma da preparação das substâncias para obter a PA6,6 (KOHAN, 1995).

A HMD possui temperatura de fusão de 41,1°C e ebulição de 200°C. A HMD é matéria-prima primária para obtenção da PA6,6 e também usada para fabricação de PA6,10, PA6,12 e outras poliamidas. No estado líquido a HMD é clara, oleosa e fortemente alcalina, devido o seu baixo ponto de fusão, a HMD deve ser manuseada em solução aquosa (KOHAN, 1995).

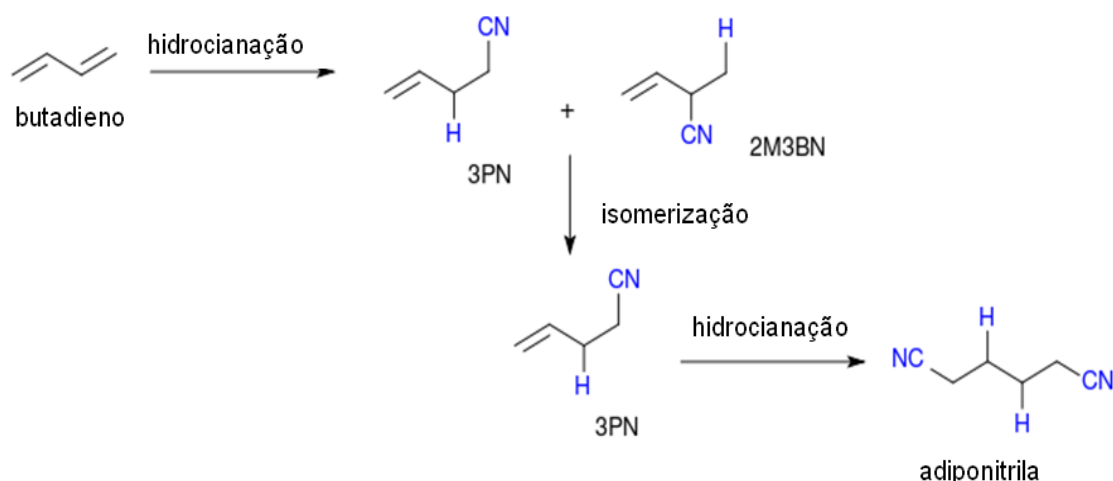


Figura 3.6 – Hidrocianação do butadieno para obtenção da adiponitrila (KOHAN, 1995).

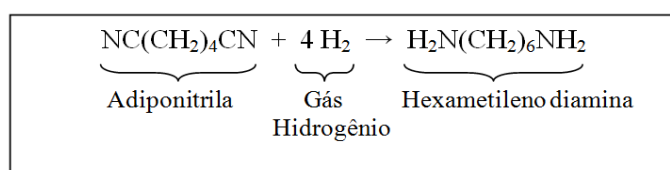


Figura 3.7 – Reação de obtenção do hexametileno diamina a partir da ADN (SIMIELLI, 2010)

3.3.2 Obtenção do Ácido adípico

O benzeno [C₆H₆] é a matéria-prima inicial para obtenção do ácido adípico (AA). A partir da hidrogenação do benzeno são obtidas substâncias como e

ciclohexeno [C_6H_{10}] e ciclohexano [C_6H_{12}]. Com a oxidação destas substâncias são obtidas o ciclohexanol [$C_6H_{11}OH$] e “ketone-alcohol oil” (KA Oil), respectivamente, sendo esta última uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona [$C_6H_{10}O$], este fluxo pode ser observado na Figura 3.5 (KOHAN, 1995).

A KA Oil é oxidada com ácido nítrico [HNO_3] para formar o ácido adípico, sendo utilizados também cobre [Cu] e vanádio [V] como catalisadores. O AA em sua forma natural é um sólido branco e possui temperatura de fusão de $152,1^\circ C$ e ebulição de $337^\circ C$ (KOHAN, 1995).

No entanto, da reação de obtenção de ácido adípico forma-se o óxido nitroso [N_2O], que é considerado um dos principais contribuintes causadores do efeito estufa. A reação de formação do ácido adípico, e consequentemente de N_2O , pode ser observada na Figura 3.8 (LENARDÃO, 2003; KOHAN, 1995).

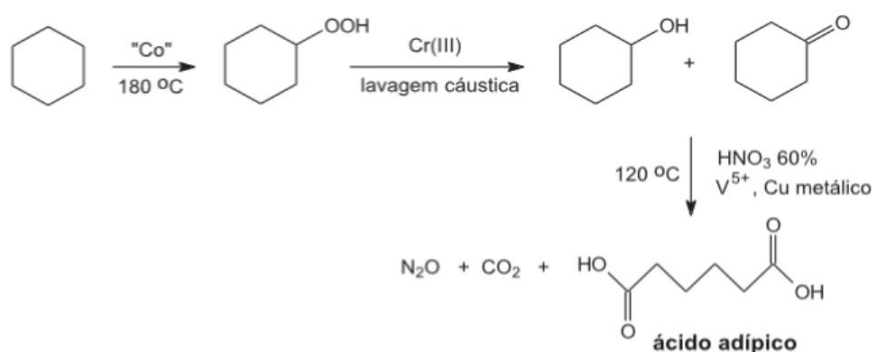


Figura 3.8 – Reação convencional de obtenção do ácido adípico a partir do ciclohexano (LENARDÃO, 2003)

Em 2003 a produção de ácido adípico chegou a 2,2 milhões de toneladas e seu processamento foi responsável por aproximadamente 8% da emissão de óxido nitroso N_2O na atmosfera, o N_2O atualmente é o maior responsável pela destruição da camada de ozônio da atmosfera terrestre, superando os clorofluorcarbonetos

(RAVISHANKARA, 2009; LENARDÃO, 2003). Com isso, métodos para eliminar a utilização de HNO_3 do processamento do ácido adípico foram estudados como alternativa de procedimentos “verdes” para oxidação de hidrocarbonetos (LENARDÃO, 2003; SATO, 1998).

3.3.3 Obtenção do Sal de Nylon

A partir da reação de hexametileno diamina e ácido adípico em água deionizada formam-se uma solução de água e sal de nylon com concentração de aproximadamente 40% em peso, conforme apresentado na Figura 3.1.

Devido a volatilização do HMD durante o processo de polimerização, este é colocado em excesso na preparação do sal. A taxa de HMD/AA é ajustada de acordo com o pH da solução, que deve ser controlado criticamente para poder obter níveis de finais de cadeia desejados. No processo de polimerização do sal de nylon, a concentração de sal é aumentada entre 65% e 80% em um evaporador de temperatura e pressões elevadas.

3.4 Fibras de vidro

Fibras de vidro são materiais cerâmicos fabricados de minerais moídos como: areia; caulim; calcita; colemanita e outros. Após a mistura dos minerais são introduzidos em fornos que atingem temperaturas entre 1400 a 1500°C (ANDRADE, 2008).

A partir da fusão dos minerais, por gravidade, o vidro fundido caminha por canais até a fieira responsável por transformar o vidro em fibras de vidro. Sua função é manter o vidro fundido com energia equilibrada a fim de apresentar uma viscosidade adequada para o processo. Abaixo da fieira encontra-se a placa de bicos que possui uma grande quantidade de furos que permitem a passagem do vidro formando as fibras (ANDRADE, 2008).

Para as fibras obterem propriedades de flexibilidade e resistência é necessário que elas sejam atenuadas reduzindo seu diâmetro inicial de 1 a 2 mm no orifício da fieira para 10 a 30 micra metro (μm). Este processo de atenuação é realizado com auxílio de mandris girando em alta velocidade que puxam os filamentos (ANDRADE, 2008).

A fibra de vidro é então impregnada a partir de um tratamento superficial, conhecido como *sizing*, que é constituído por emulsões e soluções aquosas misturadas com os propósitos de proteger contra abrasões mútuas; formação de cabos coesos; redução do coeficiente de atrito e minimização da geração de eletricidade estática, bem como proporcionar interface química adequada para matriz polimérica onde o produto será utilizado. Dependendo da composição química do vidro e do tratamento é possível obter uma grande variedade de fibras de vidro e associar propriedades e custos distintos (ANDRADE, 2008).

Para a matriz de PA6,6 são geralmente utilizados Vidro-E (E-glass, electrical glass) por possuírem baixo teor de álcalis são mais resistentes que os vidros tipo-A (utilizado em janelas e garrafas). Possui boas propriedades dielétricas e é bastante conhecido pelo seu baixo custo e excelentes propriedades mecânicas (ANDRADE, 2008).

Para essas aplicações, a composição típica das fibras é em torno de 55% em peso de SiO_2 ; 16% de CaO ; 15% de Al_2O_3 ; 10% de B_2O_3 e 4% de MgO e o diâmetro varia normalmente entre 3 e 20 μm (CALLISTER, 2008).

3.5 Compósitos Poliméricos reforçados com fibras de Vidro

Reforços mecânicos podem ser utilizados para melhorar os limites de resistências a tração, compressão, abrasão, tenacidade e as estabilidades dimensionais e térmicas, entre outras características dos polímeros (SIMIELLI, 2010; CALLISTER, 2008).

Os reforços mecânicos podem estar na forma de pó, esferas ou fibras que, ao serem misturados com os polímeros, dão origem aos compósitos de matrizes poliméricas. Os compósitos são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Como exemplo, pode-se citar as fibras de vidro que são mantidas unidas através da matriz de PA6,6 (CALLISTER, 2008).

Muitas vezes, além de melhorar as propriedades dos polímeros, os reforços podem baratear os produtos, pois seu valor no mercado pode ser inferior ao do polímero, reduzindo a quantidade de massa polimérica no produto. Este é o caso das fibras de vidro em relação ao PA6,6, ou seja, quanto maior o teor de fibra na matriz mais barato será o compósito (SIMIELLI, 2010; CALLISTER, 2008).

Não somente pelo custo, mas também pelas propriedades obtidas, a fibra de vidro é um dos reforços mais interessantes para o PA6,6 (SIMIELLI, 2010).

Uma desvantagem ao reciclar mecanicamente um compósito polimérico reforçado com fibra de vidro é que ao moer o material além de romper as cadeias poliméricas serão rompidas também as fibras, modificando com isso as propriedades que foram adquiridas ao colocá-las na matéria-prima virgem (FENANDES, 2009; ERIKSSON, 1994; MANTIA, 2002). Esse é um problema menos grave para o caso de produtos comercializados na forma de “*pellets*” (pequenos fragmentos de formato e densidade adequados ao processamento na maioria dos equipamentos de transformação de polímeros) já com a fibra, como é o caso do PA6,6 reforçado com fibra de vidro, isso porque, em última instância, as fibras já estão com tamanho máximo restrito às dimensões do “*pellet*” (cerca de 4 mm).

3.6 Reciclagem de Materiais Termoplásticos

A reciclagem é o processo onde o material é reaproveitado após sua utilização. Ao invés de se tornar um resíduo sólido, o produto é coletado e separado para o material ser recuperado e reprocessado e assim poder voltar ao uso (MANTIA, 2002; SPINACE, 2005).

Na maioria dos casos, o material reprocessado não pode voltar a ser utilizado como matéria-prima do produto de seu primeiro ciclo. No caso de embalagens alimentícias feitas de material polimérico isso ocorre devido à possibilidade de contaminação. Já no caso de quaisquer outros produtos, em especial de peças para indústria automobilística, isso pode ocorrer devido às eventuais degradações que acontecem principalmente no reprocessamento, o que

acarreta na perda das propriedades necessárias exigidas no produto (MANCINI, 2001; MANTIA, 2002; SPINACE, 2005,).

No entanto, o plástico pode ser reprocessado e aproveitado em produtos que não sejam afetados pelas condições mencionadas. Porém, este aproveitamento também é limitado, pois a cada reprocessamento o material é degradado cada vez mais, chegando a momentos que ele torna-se muito degradado dificultando a sua utilização (MANCINI, 2001; MANTIA, 2002; SPINACE, 2005).

São quatro as categorias em que normalmente se classificam a reciclagem de polímeros: reciclagem primária, secundária, terciária e quartenária. Atualmente a reciclagem primária é bastante utilizada na indústria transformadora da matéria-prima em produto acabado, pois os resíduos poliméricos, como os galhos de injeção, retornam ao ciclo de produção e são misturados com materiais virgens dando origem a produtos com características equivalentes às do produto com material 100% virgem. Na reciclagem primária a mistura de reciclado em material virgem pode ser bastante limitada, quando permitida. Este tipo de reciclagem pode se dar também fora da indústria geradora dos resíduos, sendo seu diferencial da reciclagem secundária o fato do material ser de fácil identificação e praticamente isento de impurezas (ASTM D5033-00, 2000; SPINACE, 2005).

A reciclagem secundária utiliza dos resíduos sólidos urbanos para dar origem a outros produtos que têm exigências inferiores aos produtos obtidos de materiais virgens ou mesmo da reciclagem primária. Tanto a reciclagem primária quanto a secundária são caracterizadas como reciclagem mecânica, pois utilizam a geralmente a seguinte sequência para o reaproveitamento dos materiais: 1) Separação de resíduos; 2) moagem; 3) lavagem (dispensável dependendo da

qualidade da matéria-prima); 4) secagem (dispensável dependendo do tipo de matéria-prima); 5) reprocessamento (ASTM D5033-00, 2000; SPINACE, 2005).

Na reciclagem terciária, também conhecida como reciclagem química, são utilizados métodos químicos tecnológicos para despolimerizar materiais poliméricos, ou seja, quebrar as cadeias poliméricas visando a produção dos monômeros e/ou de seus materiais iniciais ou intermediários (ASTM D5033-00, 2000; SPINACE, 2005).

Há basicamente dois métodos de despolimerização: 1) a solvólise (despolimerização baseada na quebra química das cadeias), como a hidrólise (com água), alcoólise (com alcoóis), aminólise (com aminas) e outros e 2) termólise (despolimerização baseada na quebra térmica das moléculas), como a pirólise, gaseificação, hidrogenação, etc (MANCINI, 2002; ASTM D5033-00, 2000; SPINACE, 2005;).

A reciclagem quartenária utiliza resíduos poliméricos como fontes de energia para outros processos produtivos. Um exemplo disso são os pneus, constituídos por elastômeros que possuem ótima capacidade calorífica e que são bastante aproveitados como combustíveis em fornos da indústria de cimento. O que ocorre não deixa de ser uma despolimerização, porém é forçada uma combustão, sendo os principais produtos, além da energia, o gás carbônico e água, que não são materiais de partidas para polímeros (ASTM D5033-00, 2000; MANCINI, 2011; SPINACE, 2005).

3.7 Reciclagem Química da Poliamida 6,6

A quebra das ligações primárias das cadeias principais dos polímeros forma outras cadeias menores e conseqüentemente mudam as estruturas químicas dos materiais poliméricos e reduzem sua massa molar (CANEVAROLO, 2010).

O processo de despolimerização do material polimérico não deixa de ser considerado uma degradação do polímero, muitas vezes podendo ser até induzido, quando recebe o nome de reciclagem química.

No caso do PA6,6, a polaridade de suas cadeias atraem moléculas de água que acabam se alojando entre as ligações de hidrogênio que estão localizadas em regiões amorfas dos esferulitos e a difusão da água pode ser acelerada em altas temperaturas permitindo encharque acelerado do PA6,6 (CANEVAROLO, 2010). As acomodações das moléculas de água nas ligações de hidrogênio vizinhas as ligações amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$ (70 kcal/mol)) facilita a reação entre a molécula de H_2O e o grupo amida. Conseqüentemente ocorre o rompimento da cadeia principal e diminuição da massa molar, dando origem a regeneração de grupos amina e ácido originais. A Figura 3.9 apresenta essa reação, chamada hidrólise, com a PA6,6 (CANEVAROLO, 2010).

Os grandes fabricantes de matéria-prima, em patentes, já utilizam o processo de reciclagem química, os resíduos de seu próprio processo de obtenção do material virgem são reaproveitados através desta reciclagem, obtendo desta reciclagem os materiais de partida do polímero, que podem ser repolimerizados. Segundo os autores, a qualidade o material reciclado desta forma é consideravelmente similar as do material virgem (MANTIA, 2002).

Ao mesmo tempo, as indústrias transformadoras, isto é, empresas que utilizam o material virgem para confeccionar peças para indústria automotiva, consomem o material virgem e geram resíduos que são aproveitados em reciclagem

mecânica, geralmente a primária. Com isso, a fabricação de novas peças depende da extração da fonte básica do material, o petróleo (MANTIA, 2002).

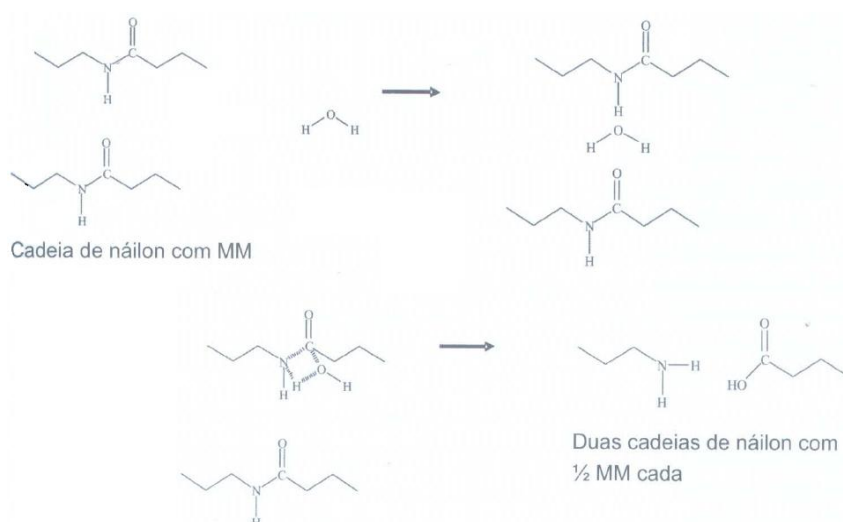


Figura 3.9 – Hidrólise da PA6,6 em água formando grupos amina e ácido e redução da massa molar (CANEVAROLO, 2010).

Deste modo, a reciclagem química pode ser ampliada, além dos resíduos da própria produtora do material, para englobar também os resíduos das empresas transformadoras da matéria-prima e ainda os próprios produtos utilizados nos veículos automotores que, aos poucos, se tornam resíduos sólidos urbanos (MANTIA, 2002).

Para a PA6, a reciclagem química já é aplicada em escala industrial numa planta com capacidade de 15.000 toneladas/ano na cidade de Cesano Maderno. A despolimerização da PA6 para obter a caprolactama ocorre em duas etapas: na primeira, uma hidrólise parcial é realizada sem catalisador em temperatura entre 150 e 220 °C a uma pressão de 0,4 a 2,5 MPa. A segunda etapa é feita entre 220-280 °C com vapor superaquecido e ácido fosfórico (H_3PO_4) como catalisador (MANTIA, 2002).

A caprolactama resultante é purificada de vários contaminantes por uma série de tratamentos, como por exemplo, pela alcalinização, oxidação com permanganato de potássio (KMnO_4), eliminação de água e destilação à vácuo (MANTIA, 2002; APOSTLE, 1963; BALINT, 1988).

A hidrólise em meio ácido, no caso, com ácido sulfúrico a 85°C foi testada em vários tipos de poliamida, tendo-se mostrando mais lenta para a PA6, seguida da PA6,6, PA610 (MANTIA, 2002).

Quando se encontra uma mistura entre PA6 e PA6,6, o processo de amonólise (com amônia) foi considerado o mais indicado para a despolimerização, obtendo-se uma mistura de HMD, adiponitrila, caprolactama e aminocapronitrila, sendo possível a recuperação do HMD puro e em grande quantidade (SEELINGER, 1993; GALLAGHER, 1998).

Para a separação de monômeros é preferido o processo de destilação através de fases de vapor por ser de baixo custo, ser mais eficiente e ter facilidade para extrair, separar e purificar uma mistura de monômeros obtidos por reciclagem química, em especial pela hidrólise para PA6 e pela amonólise para misturas de PA6 e PA6,6 (MANTIA, 2002).

A amonólise direta da PA6,6 foi descrita por R. J. McKinney em patente de 1994 (MCKINNEY, 1994). Mesmo após 90 minutos a 320°C e sob pressão de 6.9 MPa, a produção de monômeros é limitada, cerca de 18% de HMD e 17% de ADN, ocorrendo formação de alcatrão provavelmente devido à degradação térmica (MANTIA, 2002).

Um processo de despolimerização da PA6,6 a altas temperatura e pressão, evitando a formação de alcatrão, foi estudado por Bodrero, Canivenc e Cansell em 1998. Os autores realizaram a primeira etapa de aminólise com n-

butilamina no estado líquido, alimentados num reator a 300 °C e 5 MPa para formar HMD e N,N'dibutyladipamida (DBADA), os quais são removidos por fluxo gasoso. Após 90 minutos de reação, 52% da PA6,6 foi despolimerizada, sendo o produto composto de HMD e DBADA (60%) e produtos voláteis de oligômeros (40%) que foram facilmente separados e reciclados em reatores em um processo contínuo. Produtos resultantes da degradação térmica foram detectados em poucos traços (MANTIA, 2002; BODRERO, CANIVENC e CANSELL,1998).

Numa segunda etapa é feita a amonólise da DBADA, elevada a 280-300°C a 5 MPa na presença de H_3PO_4 como catalisador, (3,5 % em peso), permitindo a formação de ADN e liberando n-butilamina , o qual pode ser reciclado para ser utilizado na primeira etapa da reação (MANTIA, 2002; BODRERO, 1998).

POLK *et al.* em 1999 estudaram a reciclagem química de PA6,6 , PA46 e de Poli(tereftalato de etileno) (PET) à pressão atmosférica em ambiente alcalino. Segundo os autores, a despolimerização da PA6,6 envolve a hidrólise das ligações de amida que são vulneráveis tanto à hidrólise ácida, como à básica, ocorrendo a despolimerização da PA6,6 (POLK, 1999).

Os autores reagiram um total de 6 g (0,025 mol) de fibras de PA6,6 em 200 mL de solução aquosa com 50% de hidróxido de sódio (NaOH) com brometo de benzil trimetil amônio (BTEMB) em uma concentração de 0,2 g (0,008 mol). Por 24 horas a 130°C sob refluxo a mistura foi mantida e em seguida filtrada e seca em forno a vácuo a 100°C por mais 24 horas. Após a secagem, o resíduo da solução foi extraído com isopropanol com auxílio de um aparelho de Soxhlet durante 24 horas. Posteriormente, em 200 mL da reação foi obtido 0,55 g de ácido adípico e 4,52 g de oligômero. Em seguida, o oligômero obtido foi outra vez despolimerizado nas mesmas condições e formou 0,72 g de ácido adípico e 1,62 g de oligômero. Em uma

terceira etapa, os 1,62 g de oligômero foram despolimerizados com 50 mL em uma solução de 50% de NaOH e 0,54 g de BTEMB formando 1,05 g de ácido adípico. Apesar da isolamento do ácido adípico, do qual obteve rendimento geral de 59,6%, os autores não obtiveram sucesso em isolar o hexametileno diamina (POLK , 1999).

POLK *et al.* estudaram ainda o efeito da razão de alimentação da mistura de reação de despolimerização no peso molecular médio do oligômero obtido. Em cinco ensaios diferentes com $30.944 \text{ g.mol}^{-1}$ de fibras de PA6,6 misturadas em 200 mL de solução aquosa com 50% de NaOH e 0,2 g de BTEMB, a uma temperatura de 143°C por 24 horas e sob refluxo, foi obtida uma substância que se depositou no fundo do balão volumétrico após resfriamento. O material foi dissolvido em solução de 88% de ácido fórmico a 25°C e levado ao viscosímetro Ubbelohde, dessa maneira foi obtida a viscosidade reduzida da PA6,6 despolimerizada (POLK , 1999).

A partir de tais ensaios, determinou-se que o produto obtido tratava-se de um oligômero de baixo peso molecular. Com a temperatura de reação a 130°C por 24 h, o peso molecular médio obtido foi de 1644 g.mol^{-1} , sendo que a PA6,6 original era de $30.944 \text{ g.mol}^{-1}$. POLK *et al.* estudaram ainda a repolimerização dos oligômeros obtidos no estado sólido, numa reação a 200°C em vácuo. O peso molecular médio obtido da PA6,6 no estado sólido foi de aproximadamente $23.000 \text{ mol.g}^{-1}$ (POLK, 1999).

Já NEMADE *et al.*, em 2011, estudaram a partir da técnica de autoclave na reciclagem química de resíduos de PA utilizando diferentes temperaturas e pressão. Este estudo foi realizado em temperaturas de 150, 200, 210, 220, 230 e 240°C , com diferentes pressões, como 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 psi, para tempos de reação de 60 min.

Utilizando uma autoclave de 0,5 L de capacidade, NEMADE *et al.* reagiram 5 g de resíduos de PA em uma solução que continha 0,5 g de hidróxido de sódio e 250 mL de água. Resultados bastante satisfatórios foram obtidos a 240°C com 700 psi, atingindo 99,99% de despolimerização e obtenção de monômeros.

A partir da técnica de “câmara de bigornas de diamante” (DAC, sigla para *Diamond Anvil Cell*) e microscopia ótica, SMITH *et al.* (2000) estudaram o comportamento das fases e as reações da PA6,6 em água quando submetidas a altas pressões e temperaturas.

O DAC consiste em dois diamantes que são pressionados entre si com uma fina chapa de metal entre eles, cuja espessura é de 0,25 mm e que possui em seu centro um furo de 0,5 mm. A pressão que o DAC pode exercer entre os diamantes é de 30 GPa e a temperatura por sua vez atinge 1200°C (SMITH *et al.*, 2000).

A amostra é colocada no furo da placa de metal juntamente com uma partícula de rubi, o rubi é utilizado como referência para mensurar a pressão exercida pelos diamantes, a concentração é estimada de acordo com a área do furo e a área que a amostra ocupa no furo, uma imagem bidimensional observada por uma câmara, chamada de dispositivo de carga acoplado (CCD, sigla de *charge-coupled device*) posicionado acima do diamante superior, dimensiona as áreas, em seguida acrescenta-se água no furo preenchendo os espaços vazios entre a amostra e o rubi (SMITH *et al.*, 2000).

Os autores realizaram ensaios classificados como Subcrítico e Supercrítico com pressões de 30 a 900 MPa, taxas de aquecimento variando de 1,9 a 3,7 °C/s, temperaturas entre 264,4 a 424,7°C e tempos de reação entre 112 a 165 s. A partir destes ensaios concluiu-se que entre 330 e 340°C a 230 MPa a PA6,6

tornou-se homogênea em água. Em condições Subcríticas, após a reação, formaram-se partículas sólidas e gases, já para condições Supercríticas, a PA6,6 reagiu completamente com a água e o único produto da reação foi líquido, sem a presença de gases (SMITH *et al.*, 2000).

SMITH *et al.* (2000) realizaram também experimentos com temperatura constante a 272°C, acima da temperatura de fusão (T_m) do material que é de 260°C, por 12,7 min., variando as pressões de 113 a 299 MPa, com isso obteve-se a homogeneidade da amostra após 12,3 min. de reação a 242 MPa. Também foram realizados experimentos nesta mesma temperatura e tempo (272°C e 12,7 min.) variando as pressões de 540 a 894 MPa (pressões maiores que as anteriores utilizadas), sendo que nestas pressões o material torna-se mais cristalino permanecendo heterogêneo na reação com a água.

STEPPAN *et al.* (1991) sugeriram um modelo de degradação da PA6,6, segundo o qual temperaturas entre 250 e 290 °C são suficientes para obter resultados consideráveis de degradação da PA6,6.

MENG *et al.* (2004) estudaram o comportamento da decomposição da PA6,6 a partir de reações em autoclave com água em três diferentes condições de ensaios e sem auxílio de catalisadores, quais sejam:

- Condição Subcrítica, temperatura de 280 °C e pressão de 22 MPa;
- Condição Crítica, temperatura de 380 °C e pressão de 22 MPa;
- Condição Supercrítica, temperatura de 380 °C e pressão de 28 MPa.

Para as três condições foram utilizadas a proporção de 10:100 em massa de polímero e água, respectivamente. O tempo para atingir a estabilidade da temperatura foi entre 30 e 40 min. Nas três condições de ensaio os tempos de permanência em autoclave foram de 0, 15 e 30 min. Em seguida o sistema foi

resfriado rapidamente em recipiente com gelo e os produtos obtidos foram então removidos. Apenas os produtos líquidos e sólidos foram coletados e analisados, sendo a separação do meio sólido do líquido feita por filtragem (MENG *et al.*, 2004).

A Tabela 3.2 apresenta os principais resultados dos autores.

Tabela 3.2 – Efeitos das condições de reação na decomposição da PA6,6 em % de massa (MENG *et al.*, 2004).

	Tempo (min.)	Ácido adípico	Hexametileno diamina	Ciclopentanona	Cicloheptilamina	Oligômeros	Sólidos
Subcrítica	0	1	9	-	1	40	43
	15	6.5	13	-	8	61	17
	30	13.5	2	-	16	74	4
Crítica	0	6	13	3	13	42	22
	15	9	2	16	45	51	-
	30	7	-	33	70	30	-
Supercrítica	0	12	11	5	13	55	23
	15	13	2	35	67	39	-
	30	8.5	-	6	52	-	-

Os autores observaram que há aumento na velocidade da reação de decomposição com o aumento da temperatura e da pressão. Após 15 min. de reação, na condição supercrítica, a PA6,6 estava completamente decomposta. Os produtos obtidos não foram apenas monômeros e oligômeros da PA6,6, mas também produtos provindos da decomposição dos monômeros como, por exemplo, ciclopentanona e cicloheptilamina (MENG *et al.*, 2004).

Na condição subcrítica a taxa de reação foi relativamente baixa, entretanto, a quantidade de monômeros e oligômeros produzida foi suficiente para

ser utilizada em repolimerizações. Já o grau de produtos da decomposição de monômeros foi muito baixo, praticamente 0% (MENG *et al.*, 2004).

Na condição crítica houve pouca produção de monômeros a 15 min. de reação e ao aumentar o tempo de reação para 30 min. observou-se uma redução na produção nestes monômeros e um aumento significativo nos produtos ciclopentanona e cicloheptilamina (MENG *et al.*, 2004).

Tanto na condição supercrítica como na crítica, nos tempos de 15 e 30 min. de reação, após a filtragem, não foram detectados produtos sólidos, apenas líquidos contendo oligômeros, monômeros ciclopentanona e cicloheptilamina. No entanto, apenas na condição supercrítica com 30 min. de reação foi observada a degradação da PA6,6 mantendo apenas monômeros e ciclopentanona e cicloheptilamina (MENG *et al.*, 2004).

Tanto MENG *et al.* quanto SMITH *et al.* estudaram as fases e os comportamentos da decomposição da PA6,6 em meio aquoso em altas temperaturas e pressões com diferentes métodos sem auxílio de catalisadores. Destes estudos observa-se que apesar da PA6,6 ser higroscópica e reagir com a água, é difícil a quebra das cadeias primárias exatamente nos grupos amida com o propósito de obter de seus monômeros, devido ao aumento no grau de cristalinidade com a diminuição da massa molar em altas pressões. Isso justificando a heterogeneidade obtida por SMITH *et al.* em pressões acima de 540 MPa com temperatura constante (MENG *et al.*, 2004; SMITH *et al.*, 2000).

Diante deste cenário, o PA6,6-GF25 que já vem sendo reaproveitado em reciclagens primárias pelas indústrias transformadoras, pode ser utilizado como fonte de matéria-prima para obtenção novamente de PA6,6, como proposto por Polk *et al.* em 1999 partindo de um material despolimerizado com 1.644 mol.g^{-1} e

conseguindo um peso molecular médio de $23.000 \text{ mol.g}^{-1}$ ao repolimerizá-lo. No entanto, torna-se necessário identificar em que momento a reciclagem mecânica deixa de ser viável para o material ser reaproveitado como fonte de matéria-prima para reciclagem química.

Além desta alternativa, MENG *et al.* em 2004 mostraram que as condições de tempo, temperatura e pressão podem influenciar diretamente no percentual de obtenção dos materiais de base como AA e HMD. Visto que a produção de AA foi responsável pela emissão de 8% de N_2O na atmosfera, a reciclagem química da PA6,6 pode ser uma rota alternativa para a obtenção deste composto sem agredir o meio ambiente.

Com base nestas informações, este trabalho pretendeu caracterizar a influência de seis ciclos de reciclagem mecânica no PA6,6-GF25 e identificar em que momento a reciclagem química deste material pode ser interessante permitindo a obtenção de materiais base como AA e HMD e o reaproveitamento das fibras de vidro.

Para as reações hidrólise a temperatura de 260°C foi escolhida, visto que nesta temperatura o material encontra-se em estado de mudança de fases, do estado sólido para o fluído (permitindo maior penetração de moléculas de H_2O entre as ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias poliméricas), e em 1991 STEPPAN *et al.* sugeriram um modelo de degradação para a PA6,6 entre 250 e 290°C .

E com o propósito de realizar uma reciclagem química sem agredir o meio ambiente, as reações de hidrólise foram realizadas apenas com o uso de água desmineralizada e se a presença de catalisadores.

4 DETALHES EXPERIMENTAIS

A primeira etapa deste capítulo (seção 4.1) é relativa ao material estudado neste trabalho que foi utilizado no processo de moldagem por injeção e reaproveitado através da reciclagem primária que é tratada na segunda etapa deste capítulo (seção 4.2). Nesta segunda etapa o material foi submetido a seis ciclos de moldagem por injeção, e em cada ciclo foi caracterizado físico-quimicamente, com o propósito de identificar em qual ciclo o PA6,6-GF25 deixa de ser interessante para reciclagem mecânica e torna-se uma fonte de matéria-prima para reciclagem química, apenas um único ciclo de reciclagem mecânica foi escolhido para ser submetido a reciclagem química, esta foi tratada na terceira etapa deste capítulo (seção 4.3).

Na Figura 4.1 é observado o fluxograma das três etapas descritas neste capítulo.

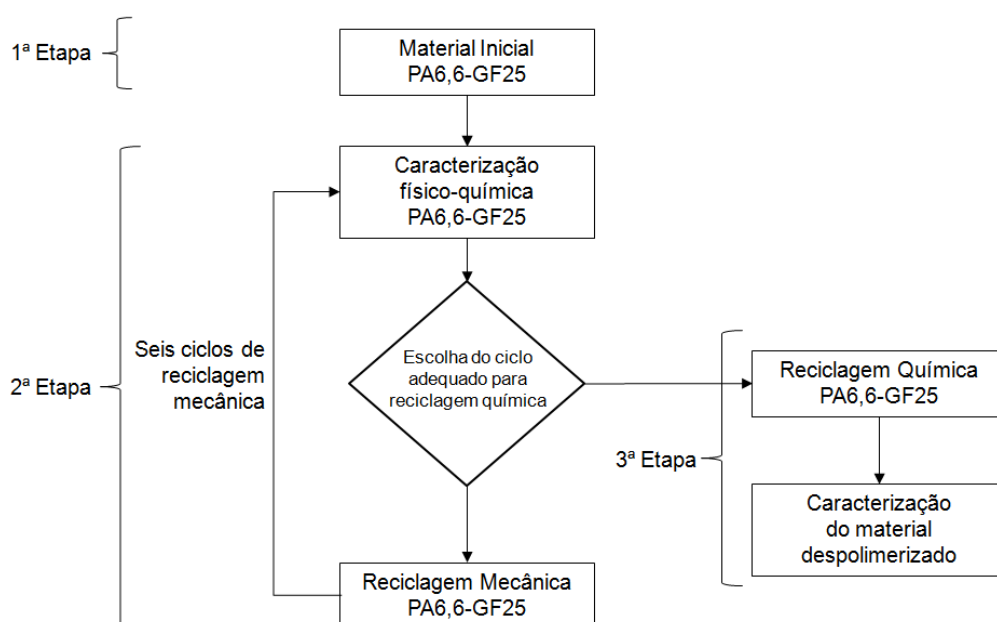


Figura 4.1 – Fluxograma geral das atividades experimentais

4.1 Resíduos de Materiais Compósitos de PA6,6 Reforçados com Fibras de Vidro

Os materiais utilizados neste trabalho são resíduos sólidos provindos do processo de moldagem por injeção da Schaeffler Brasil, chamados de “galhos” que são compostos por Poliamida 6,6 com 25% de fibra de vidro (PA6,6-GF25) da marca Rhodia, com estabilizante térmico e sem pigmento de coloração. Na Figura 4.2 é mostrado um galho de PA6,6-GF25, gerado durante um ciclo de moldagem de 4 peças feitas em PA6,6-GF25. Cada galho possui cerca de 3,47 g e cada uma das 4 peças feitas em PA6,6-GF25. Cada galho possui cerca de 3,47 g e cada uma das 4 peças possuem 1,25 g. Ou seja, em um ciclo de injeção deste material são consumidas aproximadamente 8,47 g, entre galho e peças, sendo que o galho representa 40,97% da quantidade de material utilizado em cada ciclo.

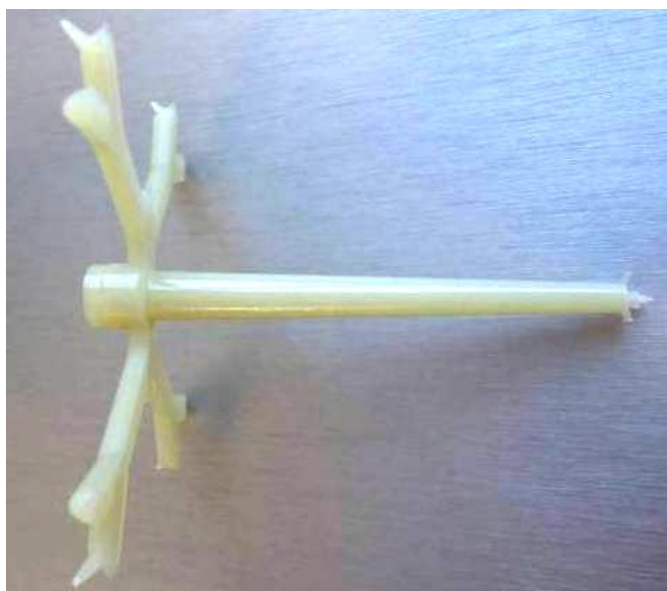


Figura 4.2 – “Galho” de PA6,6-GF25 moldado por injeção.

4.2 Reciclagem Primária dos Galhos de Injeção

A partir da PA6,6-GF25 virgem foram realizados seis ciclos de processamento de moldagem por injeção. A cada ciclo, o material obtido foi caracterizado visando observar as variações ocorridas nas propriedades físico-químicas em um processo de reciclagem mecânica. Desta forma, objetivava-se determinar até que ponto a reciclagem dentro da indústria pode ocorrer, uma vez detectadas mudanças inaceitáveis em propriedades físicas e químicas relativas ao processo produtivo, o material teria que ser removido do processo produtivo. Como já comentado no Capítulo 3, essas mudanças se relacionam com degradações ocorridas na cadeia principal do material polimérico. Ou seja, um material inapto para a reciclagem mecânica por estar bastante degradado pode ser o material ideal para um sistema de reciclagem química.

Para tanto, o material virgem foi caracterizado como referência e em seguida, foi submetido a moldagem por injeção, moído, e repetida a moldagem. Este processo se repetiu por seis vezes, sendo que após cada etapa de moagem era retirada uma amostra para caracterização. A Figura 4.3 apresenta um fluxograma desta etapa do estudo. Todas as etapas foram realizadas nas dependências e com os equipamentos da Schaeffler Brasil, a exclusão de quando mencionados no texto.

Para que o material virgem estivesse em condições de processamento, o mesmo foi submetido a um processo de secagem a 90°C por 4 horas em estufa com ar circulante. Logo após cada etapa de processamento de moldagem por injeção o material foi moído, separada a parcela para as análises descritas na Figura 4.3 e, em seguida, reprocessado imediatamente, não havendo a necessidade de secagens intermediárias. Antes de cada ensaio, todavia, as amostras foram submetidas ao

processo de secagem com o mesmo procedimento anterior, com exceção do ensaio de viscosidade que seguiu procedimento descrito na seção 4.2.2.

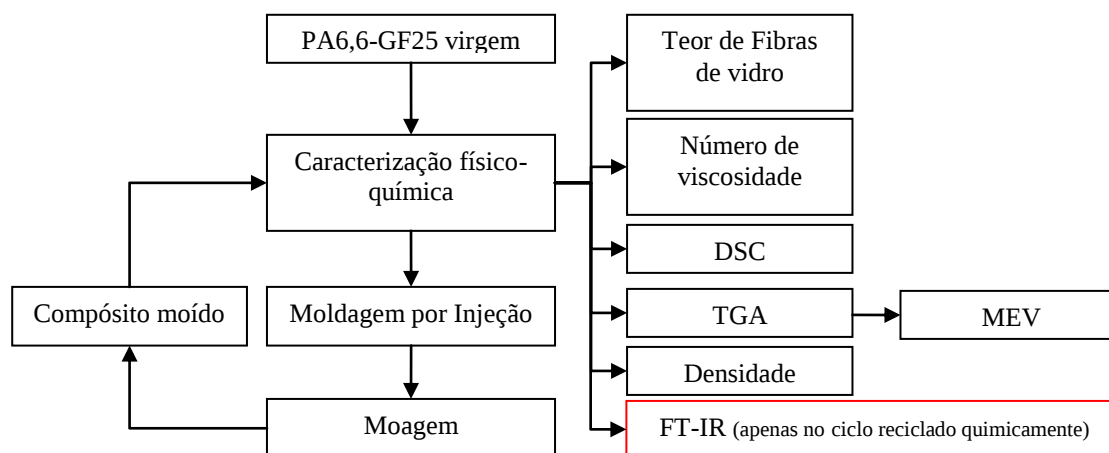


Figura 4.3 – Descrição dos ciclos de processamento das amostras, repetido por seis vezes.

O processo de moagem ocorreu em moinho de facas da marca MOTAN contendo um rotor picador com 12 facas rotativas e duas facas estáticas. Abaixo do rotor é posicionada a peneira que permite a passagem de fragmentos com granulometria máxima para o processo de reciclagem primária.

As amostras dos seis processamentos de moldagem por injeção juntamente com o material virgem foram submetidos a ensaios para caracterização do Teor de Fibras de Vidro, Número de Viscosidade ou Viscosidade Reduzida, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TGA) e Densidade. As fibras de vidro caracterizadas como materiais residuais dos ensaios de TGA também foram caracterizadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e nesta segunda etapa do trabalho apenas na amostra do ciclo de reciclagem mecânica escolhido para reciclagem química foi realizado ensaio de Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

A Figura 4.4 apresenta uma fotografia da quantidade de amostras separadas de cada ciclo de injeção para os ensaios de caracterização.



Figura 4.4 – Amostras de PA6,6-GF25 separadas por ciclos de moagem, sendo 1 relativo ao material colhido após a primeira moagem, 2 a segunda e assim consequentemente até a sexta moagem representada pelo balão volumétrico 6.

Foi realizada uma caracterização granulométrica no material somente após a primeira moagem, visando obter informações sobre o tamanho das partículas geradas na moagem. Frações muito pulverizadas são consideradas desinteressantes para sistemas de injeção, projetados para amostras na forma de grãos (MANCINI, 2001). Em compensação, são mais adequadas para a reciclagem química, por permitirem uma maior reatividade a partir de uma área superficial de contato maior. O ensaio granulométrico foi realizado na UNESP-Sorocaba, a partir de uma série com sete peneiras conforme descrito na Tabela 4.1.

Uma porção de 502 g foi colocada no conjunto de peneiras e submetida a agitação mecânica em agitador da marca Solotest por 8 minutos. O resultado foi obtido a partir da pesagem do material retido em cada peneira e, com isso, foi determinada a massa retida e sua porcentagem. O procedimento foi realizado em triplicata.

Tabela 4.1 – Características das peneiras utilizadas na caracterização granulométrica.

Nº da peneira (Mesh)	Abertura (NBR-mm)
Tampa	-
4	4,750
8	2,360
16	1,180
40	0,425
50	0,300
100	0,150
200	0,075
Prato	-

4.2.1 Teor de Fibra de Vidro

Apesar da caracterização do teor de fibras de vidro poder ser realizado em análise de TGA, foi utilizado o método de calcinação conforme ISO 3451-4 (1998), pois este método permite que uma maior quantidade de massa seja quantificada em comparação ao ensaio de TGA. Enquanto o TGA permite que apenas 20 ± 5 miligramas (mg) de material seja ensaiado por vez, a calcinação em cadinho cerâmico é realizada com 1 g de material em cada ensaio, ilustrado na Figura 4.5a, a partir da queima em bico de Bunsen por 20 minutos.

Além da diferença de massa, o custo e os tempos de preparo e de submissão ao ensaio são menores na calcinação. Isto porque foi possível realizar o ensaio em três amostras ao mesmo tempo com auxílio de um tripé colocado acima do bico de bunsen para sustentar os cadinhos cerâmicos durante a queima. Na Figura 4.5b é apresentada uma foto do ensaio de calcinação da PA6,6-GF25 em bico de bunsen.

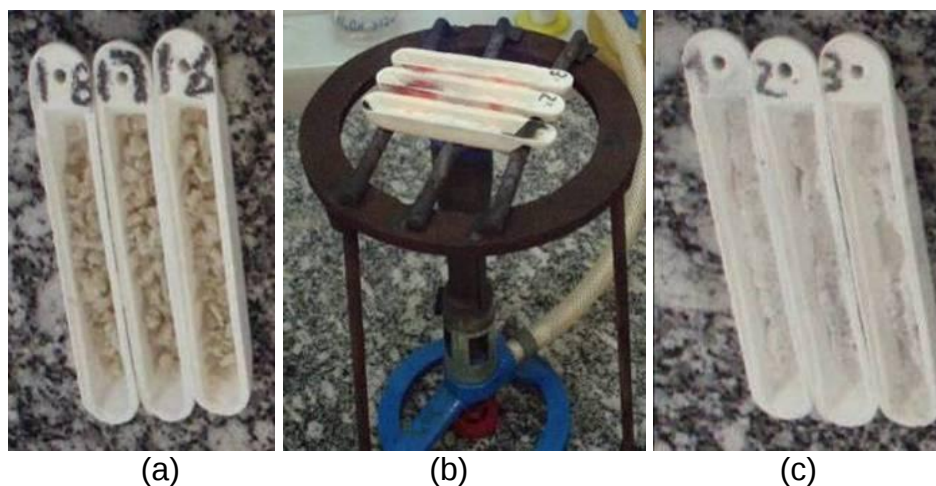


Figura 4.5 – (a) Cadinhos cerâmicos antes da calcinação com PA6,6-GF25 Em média 1 g de material foi depositado em cada cadinho; (b) Cadinhos cerâmicos com PA6,6-GF25 durante a calcinação em bico de Bunsen; (c) Cadinhos cerâmicos após calcinação com resíduos de fibras de vidro.

Na Figura 4.5c são mostrados os cadinhos cerâmicos com fibras de vidro residuais após a calcinação em bico de bunsen, referente às amostras do moído 1 ao 6, identificadas com números sequenciais.

O teor de fibra (cinza) é dado pela equação 01 (ISO 3451-4, 1998).

$$\% \text{ cinza} = \frac{(M_{res} - M_{cad})}{M_{mat}} \times 100 \quad (01)$$

Onde, M_{res} é a massa do cadinho cerâmico contendo resíduo após calcinação; M_{cad} é a massa do cadinho cerâmico sem material; e M_{mat} é a massa de material submetida a queima.

4.2.2 Viscosidade

No ensaio de caracterização da viscosidade utilizou o Viscosímetro Automático marca Rheotek RPV-1, a 25°C com capilar Ubbelohde acoplado (ISO 307, 2007). A análise de viscosidade da Poliamida é dada pela viscosidade reduzida, também conhecida como “Número de Viscosidade” (VN), de acordo com a equação 02.

$$VN = \left(\frac{\eta}{\eta_o} - 1 \right) \times \frac{1}{c} \quad (02)$$

Na equação 02, VN é a viscosidade reduzida, em mililitros por gramas (mL.g⁻¹), podendo ser denominada também como η_{red} ; η é a viscosidade de uma dada solução em um solvente específico, expressa em N/m².s; η_o é a viscosidade do solvente, expressa na mesma unidade de η ; c é a concentração de polímero na solução, em gramas por mililitro (g.mL⁻¹).

Para realizar os ensaios de viscosidade foram separadas aproximadamente 100 g de cada amostra, que foram acondicionadas em estufa de secagem ISOTEMP, sem circulação de ar, à 100°C por duas horas, seguindo-se de resfriamento em dessecador por 15 min.

Após a secagem, os materiais foram submetidos a dissolução em Ácido Sulfúrico com 96,00 ± 0,20 % (em peso) de pureza. O cálculo de massa da amostra

diluída em 50 mL de ácido sulfúrico é regido pela na equação 03, para concentrações de 0,005 g.mL⁻¹ de polímero.

$$mc = \frac{250}{1 - \frac{w_1(\%) + w_2(\%) + w_3(\%)}{100}} \quad (03)$$

Onde, mc é a massa da amostra em gramas (g); w_1 é o conteúdo de água na amostra, expressado como % de massa; w_2 é o conteúdo de materiais inorgânicos como, por exemplo, fibra de vidro, expressado como % de massa; w_3 é o conteúdo de outros materiais que a amostra possa, expresso como % de massa.

Após o cálculo de massa de compósito de PA6,6-GF25 que deve ser dissolvido em 50 mL de ácido sulfúrico para manter uma concentração de 0,005 g.mL⁻¹ de polímero na solução, o ácido sulfúrico é acrescentado junto ao compósito no balão volumétrico. O conjunto é mantido por 12 horas a temperatura ambiente com agitação magnética para garantir a dissolução completa do polímero no ácido.

Para evitar entupimento do capilar, antes de inserir a solução de PA6,6-GF25 com ácido sulfúrico diretamente no viscosímetro, foi necessária a separação de fases entre fibras de vidro e a solução de PA6,6 com ácido sulfúrico.

O processo de separar as fibras de vidro foi realizado com auxílio de uma centrífuga FANEM, a 3600 RPM por 15 min. Nesta etapa, há a decantação das fibras na parte inferior do tubo de ensaio, em seguida a solução foi pipetada no viscosímetro. Antes dos testes de soluções contendo polímero, foi realizado um

ensaio de viscosidade somente do ácido sulfúrico utilizado, visando obter o termo η_o da equação 02.

Após a preparação da solução, a amostra foi inserida no viscosímetro que realiza automaticamente a medida de viscosidade. O ensaio só foi validado após a realização de dois ensaios de viscosidade consecutivos obter valores praticamente iguais entre si, calculando uma média aritmética entre eles.

Com os valores da viscosidade reduzida, obteve-se a viscosidade intrínseca através da extrapolação gráfica entre a concentração do polímero na solução com a viscosidade reduzida, Figura 4.6. O valor da viscosidade intrínseca é obtido no momento em que a concentração da solução tender a zero, equação 04 (BILLMEYER, 1984).

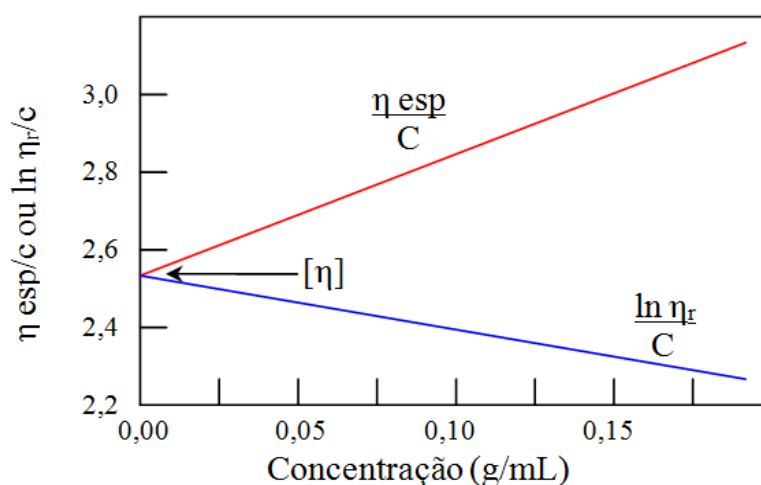


Figura 4.6 – Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ a partir da extrapolação gráfica das viscosidades reduzida e inerente, considerando a concentração em $0,00 \text{ g.mL}^{-1}$.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{esp}}{C} \right) = [\eta] \quad (04)$$

onde, C é a concentração de polímero na solução, em g.mL^{-1} ; η_{esp} é a viscosidade específica obtida a partir da equação 05, e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, em mL.g^{-1} (BILLMEYER, 1984).

$$\eta_{esp} = \left(\frac{\eta}{\eta_o} - 1 \right) \quad (05)$$

onde, η_{esp} é a viscosidade específica, η é a viscosidade da solução em um solvente específico, expressa em $\text{N/m}^2.\text{s}$; η_o é a viscosidade do solvente, expressa na mesma unidade de η (BILLMEYER, 1984).

A razão entre as viscosidades da solução e o solvente utilizado, ou, a razão entre o tempo de fluxo, em segundos, da solução (t) e do solvente (t_c) determinam a viscosidade relativa (η_r), conforme equação 06. Desta, se encontra a viscosidade inerente (η_{iner}), em mL.g^{-1} , conforme equação 07 (BILLMEYER, 1984).

$$\eta_r = \left(\frac{\eta}{\eta_o} \right) = \left(\frac{t}{t_c} \right) \quad (06)$$

$$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (07)$$

Com a viscosidade inerente também foi possível determinar a viscosidade intrínseca da mesma forma utilizada na viscosidade reduzida, através da extrapolação gráfica entre a concentração do polímero na solução com a viscosidade inerente. O valor da viscosidade intrínseca é obtido também no momento em que a concentração da solução tender a zero, conforme equação 08 (BILLMEYER, 1984).

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right) = [\eta] \quad (08)$$

A análise de viscosidade foi realizada também no material hidrolisado, obtido após a secagem do líquido filtrado que foi retirado na reação de hidrólise (item 4.3). Os valores obtidos foram calculados e preenchidos de acordo com a Tabela 4.2, permitindo realizar uma comparação entre a Massa Molar Viscosimétrica Média (M_v) antes e depois das Reações de Hidrólise, confirmando assim a redução da massa molar do material.

Tabela 4.2 – Tabela utilizada para preenchimento e realização dos cálculos das viscosidades a partir do tempo de fluxo e das concentrações e as referidas concentrações.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red}	η_{iner}
0,0010					
0,0025					
0,0050					
0,0100					

Na tabela 4.2, para que fosse realizada a extrapolação gráfica nas viscosidades reduzida e inerente, com o propósito de determinar a viscosidade intrínseca, foi necessário realizar o mesmo ensaio com quatro concentrações diferentes da mesma solução, para cada amostra.

Uma correlação empírica entre o peso molecular e a viscosidade intrínseca pode ser obtida em polímeros lineares e com a viscosidade intrínseca definida foi possível calcular a M_v dos materiais reciclados mecanicamente e quimicamente, com isso, determinar a redução da massa molar obtida na reação de hidrólise. Para a determinação da M_v foi utilizada a equação de Mark-Houwink-Sakurada, conforme equação 09 (BILLMEYER, 1984).

$$[\eta] = K.M_v^a \quad (09)$$

Nesta expressão “K” e “a” são constantes para um conjunto variado de polímero/solvente/temperatura. Para a PA6,6 dissolvida em H₂SO₄, com 96% de pureza, a 25°C, o valor de “k” é 0,062 mL.g⁻¹ e “a” equivale a 0,73 (KOHAN, 1995).

4.2.3 Densidade

Devido às amostras estarem em forma de partículas o método utilizado para determinação da densidade foi um método comparativo entre volumes de líquido e volume do compósito.

Com auxílio de um picnômetro de 25 mL, de massa conhecida (m_0), a amostra com aproximadamente $1,2 \pm 0,2$ g foi introduzida no picnômetro e pesada, obtendo a massa do sistema (picnômetro + amostra) (m_S). Na sequência completou-se com álcool etílico preenchendo totalmente o picnômetro, obtendo assim a massa do picnômetro com a amostra e o líquido (m_{SL}). A massa do picnômetro apenas com o líquido foi obtida logo em seguida limpando-o e preenchendo apenas com álcool etílico e obtendo m_L . Na equação 10, a densidade do álcool etílico, em g/cm^3 , pode ser calculada a partir de m_0 e m_L . Na equação 11, já com o valor de ρ_L juntamente com os demais valores descritos acima, é possível calcular a densidades das partículas de compósitos de PA6,6-GF25 (ρ_P), em g/cm^3 .

$$\rho_L = \frac{(m_L - m_0)}{25} \quad (10)$$

$$\rho_P = \frac{\rho_L (m_S - m_0)}{(m_L - m_0) - (m_{SL} - m_S)} \quad (11)$$

Não foi realizado o ensaio de densidade no material granulado sem processamento, devido a presença de poros fechados nas partículas oriundas do próprio processo de extrusão dos “*pellets*”, que influencia no volume do material e consequentemente na sua densidade.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram determinados no equipamento DSC NETZCH modelo 204 F1 Phoenix. O ensaio consiste em medir a diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra (A) e o material de referência (B), ambos submetidos a condições rigorosas de controle de temperatura (CANEVAROLO, 2003).

A amostra é colocada em uma cápsula de alumínio e tampada com a tampa furada, evitando assim pressões internas e, como referência, é utilizada outra cápsula de alumínio vazia. As cápsulas são por sua vez posicionadas em um disco termoeletrico em um forno dentro do equipamento DSC e submetidas a um aquecimento provido por uma única fonte de calor (CANEVAROLO, 2003).

Através do disco termoeletrico o calor é transferido para as cápsulas e controlado por meio de termopares conectados ao disco. Dessa forma, é possível detectar a diferença de temperatura entre a amostra e a referência causada por ocorrências na amostra durante o ensaio, tais como eventos exotérmicos, como a cristalização, e endotérmicos, como a fusão e a sublimação. Esta diferença de temperatura é diretamente proporcional à variação da entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico (CANEVAROLO, 2003; MANCINI, 2001).

Para os ensaios de DSC foi seguida a ASTM D 3417 com o objetivo de determinar as temperaturas de Transição Vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão cristalina (T_m), bem como as entalpias de cristalização e fusão. A partir entalpia de fusão (ΔH_f) foi possível calcular o grau de cristalinidade do material, considerando a

entalpia de fusão da PA6,6 hipoteticamente 100% cristalina (ΔH_f^o) como sendo 195 J.g⁻¹ (CANEVAROLO, 2003; ASTM D 3417, 1999), conforme a equação 12.

$$X = \frac{|\Delta H_f|}{[\Delta H_f^o]} \times 100 \quad (12)$$

em que X é o grau de cristalização, em porcentagem; ΔH_f é a entalpia de fusão do material analisado, em J.g⁻¹; e ΔH_f^o é a entalpia de fusão do mesmo polímero hipoteticamente 100% cristalino, em J.g⁻¹.

A T_g é considerada uma transição de segunda ordem, na qual é observada a variação de capacidade calorífica sem variações de entalpia, consequentemente não gerando picos nas curvas de DSC, formando apenas um deslocamento na linha de base em forma de “S” (CANEVAROLO, 2003).

A variação da capacidade calorífica que ocorre na amostra é identificada como ΔC_p , que é correspondente a diferença de fluxo de calor entre o início e o fim do deslocamento da linha de base. Por se tratar de uma faixa de temperatura entre o início e o fim do deslocamento da linha de base, a T_g é definida como $1/2\Delta C_p$. Enquanto a T_g é a temperatura em que a fase amorfa do material consegue mobilidade, a T_m é a própria fusão do material, o que corresponde a destruição de toda organização cristalina existente (CANEVAROLO, 2003).

Para os ensaios realizados a massa informada ao software do DSC foi a massa pesada em balança analítica subtraindo-se o valor, em porcentagem de massa, das fibras de vidro contidas no material. Foi utilizado cerca de 15±5 mg de polímero para realizar os ensaios.

O ciclo do ensaio foi seguido por um aquecimento até 300°C, na sequência um resfriamento até 150°C e consequentemente o segundo aquecimento até 300°C. A taxa de aquecimento permaneceu a mesma nas três curvas, sendo de 10 K/min. A atmosfera do forno foi inerte (Nitrogênio 6.0) com vazão de 60 mL/min os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2.5 Termogravimetria

Os ensaios de Termogravimetria (TG) foram realizados no equipamento NETZCH TG 209 F1. Uma amostra de 15 ± 5 mg foi submetida a um ciclo de aquecimento em um cadinho de Óxido de Alumínio em um forno, composto por uma balança com precisão de 0,0001 mg. A atmosfera usada é inerte (gás Nitrogênio 6.0) com vazão de 20 mL/min.

O ciclo de aquecimento foi iniciado em temperatura ambiente partindo para um aquecimento até 800°C, seguido de resfriamento até 600°C onde houve a troca de gases no forno, o gás nitrogênio foi substituído por gás oxigênio na mesma vazão, 20 mL/min. Em seguida, um novo aquecimento até 800°C foi promovido. A taxa de aquecimento foi constante durante todo o ensaio, 30 k/min.

No gráfico da TG foi possível observar a temperatura de decomposição térmica do material a partir da temperatura *onset* (T_{onset}) no momento da primeira decomposição, bem como a quantidade de resina polimérica, materiais oxidáveis e inorgânicos presentes na amostra.

Além da análise termogravimétrica, no mesmo gráfico do ensaio foi possível analisar a curva da DTA (*Differential thermal Analysis*), esta curva permitiu

observar os fenômenos físicos ocorridos na amostra durante o aquecimento antes da primeira decomposição térmica, os fenômenos físicos observados foram a fusão e as próprias degradações, os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As fibras de vidro foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – FEI Inspects. O objetivo foi identificar diferenças nos comprimentos das fibras de vidro entre o material virgem, os materiais submetidos aos seis ciclos de reciclagem mecânica, e o material reciclado quimicamente.

Com o material residual da análise termogravimétrica, ainda no cadinho, foram obtidas as micrografias que permitiram a análise dos comprimentos médios e distribuição de comprimentos das fibras (PEDROSO,1997).

As micrografias foram obtidas com ampliação de 100x e impressas em papel A3 com escala micrométrica. As medições dos comprimentos das fibras foram realizadas manualmente medindo de 150 a 200 fibras para cada amostra (PEDROSO, 1997).

A partir do resultado dos comprimentos e considerando-se a escala da micrografia e das impressões, foi calculado o comprimento médio das fibras em cada amostra e construído o histograma de distribuição de comprimentos das mesmas (PEDROSO, 1997).

4.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) é uma das técnicas mais utilizadas para análises de substâncias orgânicas com o intuito de obter resultados qualitativos. É uma técnica barata, rápida e de fácil utilização e vem sendo aplicada nas áreas da ciência e da indústria (LOPES, 2004, PUTZIG, 1992).

A técnica é baseada na radiação infravermelha, que se encontra entre as regiões do visível e do microondas dentro do espectro eletromagnético entre aproximadamente 14300 e 20 cm^{-1} ($\sim 0,7$ e $500\text{ }\mu\text{m}$). O espectro na região do infravermelho é dividido em três porções sendo que a mais utilizada está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} (PUTZIG, 1992).

As ligações químicas entre as moléculas possuem frequências fundamentais de vibrações normais e ao interagir a radiação eletromagnética com a matéria as diferentes frequências fundamentais de energia (entre 4000 e 400 cm^{-1}) podem ser absorvidas por grupos funcionais e sofre uma variação no seu momento dipolar durante sua vibração (CANEVAROLO, 2003).

Estas interações entre a radiação infravermelha e a matéria causam as vibrações normais moleculares que podem ser classificadas em seis: estiramento simétrico; Estiramento Assimétrico; Dobramento Angular; Torção (twist); Balanço (wag); e Rotação. Durante a emissão da radiação eletromagnética parte desta radiação é absorvida para as vibrações das moléculas e o que deixa a amostra sem ser absorvido pode ser medido por sensores. Essa diferença de intensidade entre a radiação que foi emitida pelo equipamento e o que foi absorvido pelas moléculas pode gerar um gráfico que se repete em cada comprimento de onda e, a análise

desse gráfico baseado em padrões e gráficos preexistentes permite a identificação do composto orgânico em questão (LOPES, 2004).

Os ensaios de Espectroscopia na região do infravermelho foram realizados em três amostras: primeiramente na amostra de PA6,6-GF25 do ciclo de reciclagem mecânica escolhido para reciclagem química; em seguida no material sólido que permaneceu na membrana de celulose após a filtragem do material submetido a reação de hidrólise e por último no material reciclado quimicamente que foi separado do meio líquido filtrado. A finalidade desses ensaios foi verificar se o material sofreu termodegradação ou termoxidegradação durante o processo de reciclagem química (DO, 1987).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP de Sorocaba em um Espectrômetro Jasco FTIR-410 de região média (400 a 4000 cm^{-1}) em modo de Refletância Total Atenuada (ATR) com 24 varreduras e com uma resolução de 8 cm^{-1} .

4.3 Reações de Hidrólise Heterogênea em Alta Temperatura e Pressão Superior à Atmosférica

As reações de hidrólise foram consideradas heterogêneas por conterem fase líquida (água desmineralizada) e fase sólida (Compósito de PA6,6-GF25). Não foi utilizado nenhum catalisador para acelerar as reações, apenas água desmineralizada.

As reações foram realizadas em um reator em aço inoxidável com sistema de fechamento que evita a saída de gases e assim permite a pressurização do

sistema. Com isso, forma-se uma pressão autogênica gerada apenas pela ebulição da água desmineralizada (MANCINI, 2001).

Com o reator fabricado de aço inoxidável foi possível realizar agitação magnética durante os ensaios e manter o sistema em constante difusão de calor. A vedação do sistema entre a tampa e o reator foi feita com um anel de teflon colocado em um rebaixo torneado na face da tampa.

Na Figura 4.7 é observado o reator durante a reação de hidrólise, informando a temperatura da reação em 260,1 °C e a pressão em 700 psi.



Figura 4.7 – Reator em Inox em funcionamento.

Um termopar do Tipo J foi conectado à tampa do reator, com isso foi possível monitorar a temperatura interna do reator. A temperatura que foi realizada as reações de hidrólise foi de 260°C, o que garantiu pressão autogênica máxima de 700 psi, ou aproximadamente 49 atm. Para medição da pressão foi utilizado um manômetro com capacidade para 1000 psi, também acoplado a tampa. Para visualização da Temperatura foi utilizado um termômetro digital portátil marca DATA-LOGGER tipo K/J com 2 canais, modelo TH-060 no qual foi conectado os fios do termopar.

Para o aquecimento do reator foi utilizada uma placa de aquecimento com agitação magnética com capacidade de atingir até 400°C em sua superfície, permitindo assim que o reator fosse aquecido e permanecesse aquecido à temperatura constante durante toda reação. A agitação magnética foi definida e fixada no nível 4 do potenciômetro da placa, que variava de 0 a 10, pois acima deste nível o pino de rotação entrava em colapso dentro do reator.

Antes de submeter o reator ao aquecimento, a placa de aquecimento foi pré-aquecida por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, o reator foi submetido ao aquecimento a partir da temperatura ambiente (25°C) até 260°C, com uma taxa de aquecimento que variou entre 16°C.min⁻¹ a 23°C.min⁻¹. O resfriamento foi iniciado após a transferência do reator da placa de aquecimento para a capela com exaustão onde permaneceu por 30 minutos, estabelecendo-se uma taxa de resfriamento de 6°C.min⁻¹. O reator foi aberto a 75°C, momento que não havia mais pressão no sistema. As reações de hidrólise foram realizadas nos materiais obtidos do ciclo de reciclagem mecânica que foi escolhido para reciclagem química.

Na Figura 4.8 é apresentado o fluxograma das atividades experimentais relacionadas às reações de hidrólise em escala laboratorial.

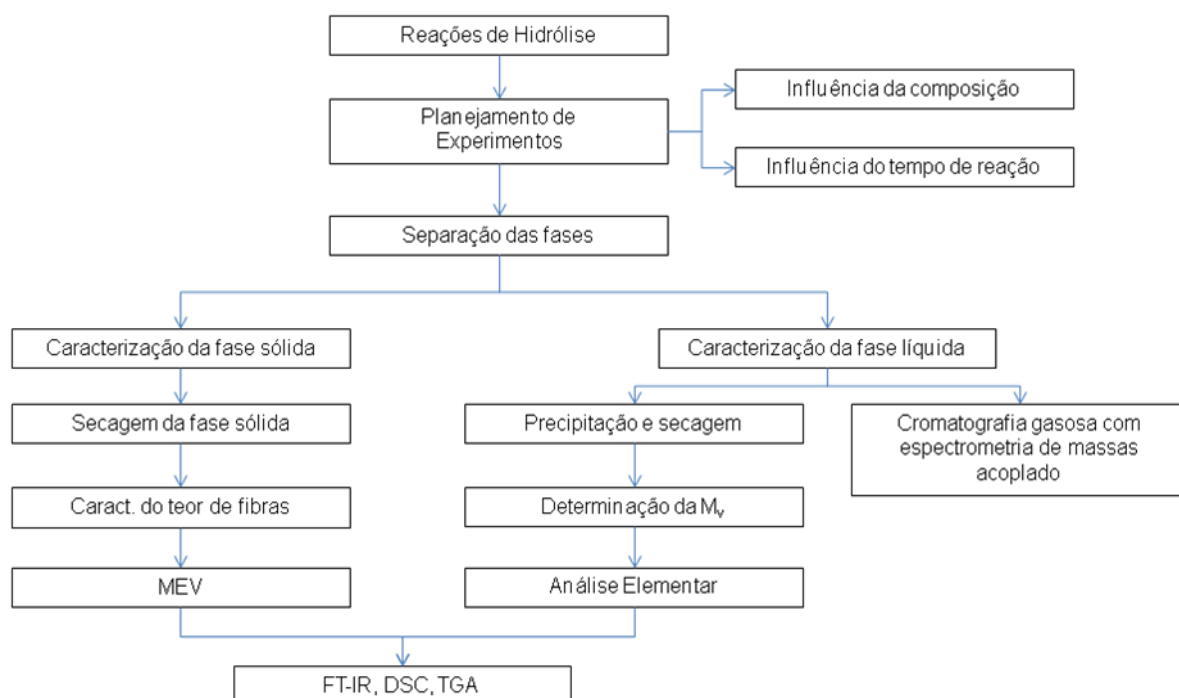


Figura 4.8 – Fluxograma das atividades experimentais nas Reações de Hidrólise

4.3.1 Planejamento de Experimentos

O Planejamento de Experimentos (DOE, sigla em inglês) consiste em uma técnica na qual se planeja experimentos visando determinar quais são os dados, sua quantidade e em quais condições são coletados durante as experiências, com objetivos de garantir menor custo com maior precisão estatística (BARROS, 2001).

Como os resultados das reações de hidrólise encontradas na literatura não apresentaram relações entre as quantidades de água e polímeros que seriam necessárias para realizar os experimentos, concluiu-se que um DOE poderia ser útil para direcionar as reações de hidrólise deste trabalho.

Após a detecção do problema, foi preciso determinar os fatores que poderiam influenciar nas reações de hidrólise, chamados de variáveis de controle ou de entrada, juntamente com seus respectivos níveis que correspondem às faixas de valores utilizados nas variáveis de controle (BARROS, 2001).

Com a determinação das variáveis de controle/entrada, obteve-se a variável de resposta, também conhecida como Parâmetro de Saída. As análises gráficas foram realizadas no software Minitab (BARROS, 2001).

Os experimentos foram conduzidos em duas etapas nas quais os fatores de influências e seus níveis foram divididos, mas obteve-se a mesma variável de resposta. Na primeira etapa os fatores de influência foram as massas de PA6,6-GF25 e da água na reação de hidrólise e na segunda etapa foi o tempo de reação.

4.3.1.1 Influência da diferença da Concentração de “PA6,6-GF25 e Água” nos resultados de Teor de Fibras de Vidro

Com o objetivo de identificar uma melhor condição de massa de compósito em relação a água, foram considerados como fatores de influência neste experimento as variações da massa de PA6,6-GF25 e as variações da massa de água desmineralizada. Foram adicionados dois níveis: para o material compósito foram definidas as massas de 1 g e 3 g e para a água desmineralizada as massas definidas foram de 30 g e 80 g.

É de conhecimento que a massa específica da água, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente de 25°C, é de $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$. Portanto, para fins práticos no momento de preparação das amostras submetidas aos ensaios de hidrólise, foi utilizada a unidade de medida “grama” ao invés de mL.

O teor de fibras de vidro no material residual (fase sólida) após a filtração foi considerado a variável de resposta. Com isso, era previsto que com a variação

das massas de água e compósito, o teor de fibra de vidro na fase sólida fosse alterado.

Com dois fatores de influência e cada um deles com dois níveis o experimento fatorial obtido foi de 2^2 completo e com réplica nos ensaios, fornecendo um total de 8 experimentos, visualizados na Tabela 4.3. A aleatorização é o termo utilizado para realizar os experimentos de forma aleatória, Tabela 4.3, com o objetivo de garantir as condições de independência dos dados evitando erros (BARROS, 2001).

Tabela 4.3 – DOE – Ordem aleatória da composição de H₂O e Compósito, em duplicata; (*RunOrder*) trata-se da sequência utilizada nas Reações de Hidrólise.

RunOrder	Massa H ₂ O	Massa Compósito
1	30	3
2	80	1
3	80	3
4	30	3
5	80	3
6	80	1
7	30	1
8	30	1

Após atingir a temperatura interna de 260°C (o que levou cerca de 10 min.), o conjunto de reação foi mantido dessa maneira por 2 horas e 30 min., sendo em seguida resfriado.

4.3.1.2 Influência do Tempo de Reação no Teor de Fibras de Vidro

Determinado a melhor composição entre “PA6,6-GF25 e Água desmineralizada”, partiu-se para a otimização do tempo de reação. Para isso, o tempo da reação foi progressivamente aumentado em intervalos de 30 min. (foi iniciada a contagem do tempo após atingir a estabilidade da temperatura no reator em 260°C), do tempo 0 min. até 4 horas, foi obtido nove experimentos realizados em duplicata. Com apenas o tempo de reação variando não havia necessidade de um estudo estatístico para definir se ele podia influenciar na reação de hidrólise, a sequência dos experimentos foi determinada e descrita na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Ordem aleatória do tempo de reação, em duplicata, sequência utilizada nas Reações.

RunOrder	Tempo de Reação (h)
1	3:30
2	2
3	1:30
4	0:30
5	3
6	0
7	4
8	1
9	0
10	2:30
11	1
12	3:30
13	2
14	0:30
15	3
16	4
17	1:30
18	2:30

Novamente o teor de fibras de vidro no material residual (fase sólida) após a filtração foi considerada a variável de resposta e a aleatorização foi considerada para realização dos experimentos.

4.3.2 Separação da Fase Sólida da Fase Líquida após a Hidrólise

Após a reação de hidrólise, duas fases foram encontradas no reator, a líquida e a sólida. A separação da fase sólida do meio líquido após o processo de hidrólise no reator foi necessária para a caracterização da variável de resposta (teor de fibras de vidro na fase sólida). A separação ocorreu por filtração a pressão reduzida, com o auxílio de uma bomba de vácuo acoplada a um Kitasato equipado com um copo funil com tela de aço inox, garra de alumínio e rolha de neoprene.

O reator foi aberto após cerca de 30 min. de resfriamento entre 70 e 80°C, o que se deu em capela com a exaustão ligada. Após aberto, todo material contido no reator foi filtrado em uma membrana SC em Ester celulose, de poros de 8,0 μm e 47 mm de diâmetro.

Na filtração foi previsto que todo material despolimerizado seria filtrado com a água e na membrana de celulose permaneceria toda a fibra de vidro contida no PA6,6-GF25. Deste modo foi possível mensurar a quantidade de material foi despolimerizado na medida em que o tempo de reação de hidrólise aumentava uma quantidade maior de material despolimerizado foi filtrado, consequentemente maior foi o teor de fibras de vidro no resíduo (fase sólida) que permaneceu na membrana. Dessa maneira, entende-se que ao obter 100% de fibras de vidro na fase sólida

após a filtração 100% do polímero foi despolimerizado e está presente na fase líquida.

4.3.3 Caracterização da Fase Sólida após Hidrólise

Durante o DOE, foi necessário mensurar os resultados da variável de resposta (teor de fibra de vidro na fase sólida), para isso, após a reação de hidrólise foi necessário seguir os procedimentos de: secagem do material residual (fase sólida); e caracterização do teor de fibras de vidro na fase sólida.

4.3.3.1 Secagem da Fase Sólida

A secagem da fase sólida ocorreu em estufa ISOTEMP, sem circulação de ar, à 80°C por 24 horas, seguido de resfriamento em dessecador por 15 min. Após o resfriamento a membrana contendo a amostra foi pesada e o valor de M_{mat} foi anotado, (para o cálculo do teor de fibras de vidro será utilizado na equação 01, item 4.2.1).

Na Figura 4.9 observa-se a membrana após filtração contendo um produto acinzentado que constitui-se do material polimérico não completamente reagido com fibras soltas após a filtração e antes e após da secagem. O material obtido após a filtração e secagem foi caracterizado utilizando a Espectroscopia na Região do Infravermelho, DSC, TGA e seu resíduo analisado no MEV.

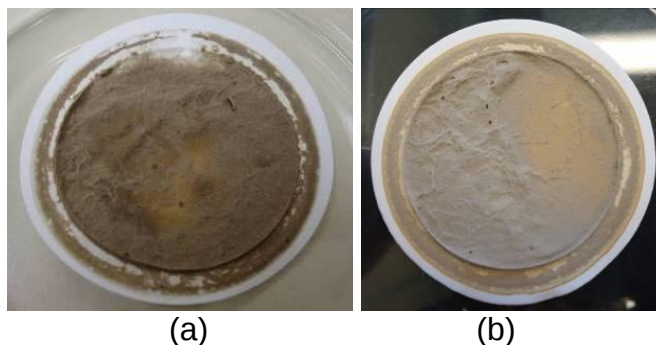


Figura 4.9 – Membrana de celulose após filtragem com fibras soltas e material polimérico: (a) membrana úmida; (b) membrana após secagem.

4.3.3.2 Caracterização do Teor de Fibra de Vidro na Fase Sólida

À medida que a reação de hidrólise foi ocorrendo no material polimérico, foi possível quantificar a extensão da reação a partir do teor de fibras de vidro presente na fase sólida após a reação de hidrólise (material presente na membrana, Figura 4.9).

Após secagem e pesagem da membrana de celulose contendo o material filtrado, polímero e fibras de vidro, seguiu-se o procedimento do item 4.2.1 para caracterização do teor de fibras de vidro. No entanto, ao invés de utilizar um cadinho cerâmico descartável como no procedimento anterior, foi utilizado um cadinho cerâmico reutilizável com maiores dimensões e que permitia a queima de toda a membrana em seu diâmetro, apresentado na Figura 4.10.

Após a queima, os cadinhos cerâmicos foram inseridos em um forno tipo Mufla a 600°C por 2 horas para garantir a queima completa de todo material orgânico presente na amostra. Pelo fato do cadinho reutilizável ser maior que o descartável, havia a suspeita que a queima em bico de bunsen não teria sido eficiente.



Figura 4.10 – Cadinho cerâmico reutilizável após calcinação resfriando em dessecador.

Depois da queima no forno Mufla o cadinho foi resfriado em dessecador por 30 min. e foi feita a pesagem do M_{res} utilizado na equação 01. Neste procedimento a massa da membrana de celulose foi descontada do valor do material antes da queima.

4.3.4 Caracterização da Fase Líquida após Hidrólise

Após o processo de filtração o material líquido presente no frasco Kitasato foi transferido para um béquer e mantido em repouso por 24 horas. Nesse tempo, parte do material presente no meio líquido se precipitou. Em seguida o béquer foi posto em estufa à 80 °C por mais 24 horas. Dessa maneira, o líquido foi secado e as partículas sólidas foram removidas por raspagem.

A Figura 4.11a mostra o líquido filtrado com material polimérico degradado na reação de hidrólise. Como já comentado, após 24 horas de descanso a solução já apresentava duas fases, o que permitiu a separação do meio sólido do líquido a partir da evaporação da água observado na Figura 4.11b. A Figura 4.11c apresenta o material polimérico separado do meio líquido e seco.

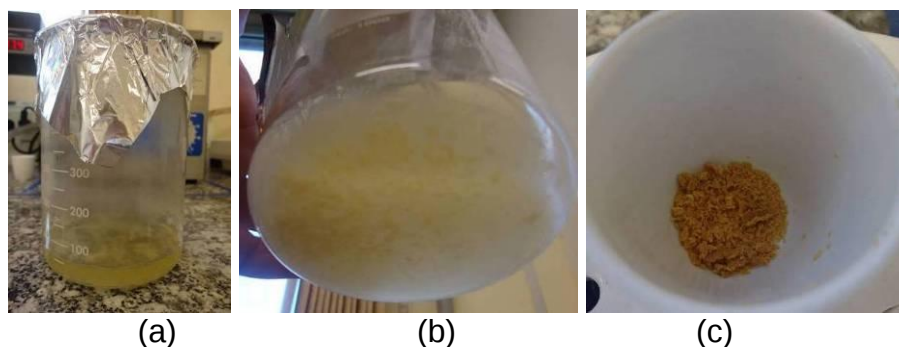


Figura 4.11 – (a) béquer contendo material filtrado; (b) material precipitado após 24 horas de repouso e (c) material polimérico após secagem e separação do meio líquido.

Com este material obtido após a secagem do líquido, Figura 4.11 (c), foram realizadas as análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho, Massa Molar Viscosimétrica Média (M_v), DSC, TGA e Análise Elementar, no material da Figura 4.11 (a) foi realizado a análise de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas Acoplado.

4.3.5 Análise Elementar

Esta técnica foi utilizada para caracterização do material reciclado quimicamente que foi separado do meio líquido filtrado, Figura 4.11c.

A partir da pesagem de 0,3 a 2,5 mg deste material que foi colocado em uma capsula de estanho ultra puro, em seguida a capsula foi aquecida a 1020 C em um forno vertical sob fluxo de gás hélio que, com auxílio da gravidade, empurrou a capsula para baixo até o centro do forno onde ela se fundiu. Em seguida foi adicionado oxig nio ao forno que permitiu que a amostra incendiasse e elevasse sua temperatura até 1800 C no momento em que estava passando por uma região do forno revestida por trióxido de tungst nio que reagiu com a porção oxidável da

amostra. Na sequência a amostra continuou descendo e atingiu 1020°C novamente, desta vez entrou em contato com cobre metálico que reagiu com o restante da amostra. Ao chegar ao final do forno todo carbono da amostra foi transformado em dióxido de carbono, o nitrogênio gerou-se gás nitrogênio, o enxofre formou-se dióxido de enxofre e o hidrogênio formou-se água em estado gasoso, estas substâncias são direcionadas a um cromatógrafo gasoso com um detector de condutividade térmica acoplado e a partir de curvas padrões dos gases envolvidos foi possível identificar e quantificar o percentual dos elementos Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre e o que não foi caracterizado como nenhum destes elementos foi considerado Oxigênio por soma total e diferença de 100% (MANCINI, 2001).

A Análise Elementar foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) em um equipamento Fison Instruments EA 1108 CHNS-O com precisão de 0,1 a 0,2%.

4.3.6 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas acoplado

A Cromatografia em fase Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM) foi utilizada para caracterizar qualitativamente e quantitativamente a amostra do material reciclado quimicamente, Figura 4.11a. A amostra foi filtrada e posteriormente analisada.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas (CMQ) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) sob a supervisão da Sra. Eng^a Quím. Helena Lima de Araújo Glória nos seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC MS - QP 5050A) marca Shimadzu, modelo GCMS QP 5050A.
- Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC MS - QP 2010S) marca Shimadzu, modelo GCMS QP 2010S.

Os procedimentos seguidos para realizar a análise qualitativa de compostos orgânicos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas foi o procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-003. A análise quantitativa de compostos orgânicos residuais por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas seguiu o procedimento CMQ-LAQ-PE-QO-011.

Primeiramente foram analisados os compostos orgânicos voláteis, onde a amostra foi aquecida a uma temperatura de 80°C por 30 min em frasco de *head-space* hermeticamente fechado. Em seguida, os vapores formados foram analisados no CG/EM, onde seus compostos foram separados cromatograficamente e caracterizado por espectrometria de massas. As condições analíticas estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Condições analíticas utilizadas nas análises por CG/EM

Condições	Análises dos compostos orgânicos	
	Voláteis	Semi-voláteis
	VF – Wax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	RTX 5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm)
Temperatura do injetor (°C)	200	280
Temperatura da fonte (°C)	200	280
Temperatura da interface (°C)	250	330
Volume da injeção (µL)	500	0,5

Uma segunda análise foi realizada com o propósito de caracterizar os compostos orgânicos semi-voláteis. O material foi homogeneizado vigorosamente e analisado por CG/EM, onde os compostos foram separados cromatograficamente e identificados por espectrometria de massas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo primeiramente foram apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das amostras submetidas aos seis ciclos de reciclagem mecânica. Com base nestas análises, na segunda etapa deste Capítulo foi definida qual amostra, de qual ciclo, seria submetida às reações de hidrólise.

A terceira etapa deste capítulo apresentou dados das caracterizações realizadas na única amostra submetida às reações de hidrólise, provinda da reciclagem mecânica.

5.1 Caracterização da PA6,6-GF25 nos seis ciclos de reciclagem mecânica

5.1.1 Caracterização granulométrica da PA6,6-GF25 moída

A Tabela 5.1 mostra a caracterização granulométrica da PA6,6-GF25 oriunda da primeira moagem após a primeira moldagem por injeção.

Observa-se, pelos resultados da Tabela 5.1, que as faixas granulométricas que possuem maior quantidade de fragmentos são as com abertura entre 2,360 a 4,750 mm com retenção de 67,99% de fragmentos e entre 1,180 a 2,360 mm com retenção de 27,22% de fragmentos (devidamente destacadas na Tabela), peneiras 8 e 16 Mesh, representando aproximadamente 95% das amostras ensaiadas.

Para a reciclagem química, o tamanho dos fragmentos influencia diretamente no processo de despolimerização do material, pois, quanto menor o

grão maior será a área superficial em contato com a água facilitando a difusão do líquido no grão (MANCINI, 2001).

Tabela 5.1 – Resultados relativos à massa e à porcentagem de massa retida em cada peneira.

Nº da peneira (Mesh)	Abertura (NBR-mm)	Massa Retida (g)			Porcentagem de massa retida (%)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média (%)
Tampa	-	-	-	-	-	-	-	-
4	4,750	0,4160	0,2792	0,2510	0,08	0,06	0,05	0,06
8	2,360	340	346	338	67,73	68,92	67,33	67,99
16	1,180	136	134	140	27,09	26,69	27,89	27,22
40	0,425	20	18	20	3,98	3,59	3,98	3,85
50	0,300	2	2	2	0,40	0,40	0,40	0,40
100	0,150	0,9236	0,7859	1,0494	0,18	0,16	0,21	0,18
200	0,075	0,4108	0,2506	0,2979	0,08	0,05	0,06	0,06
Prato	< 0,075	0,5074	0,4204	0,2424	0,10	0,08	0,05	0,08
Total	-	500,26	501,74	501,84	100	100	100	100

5.1.2 Teor de Fibra de Vidro

Na Tabela 5.2 estão descritos os resultados do teor de fibra de vidro no material compósito bem como seus respectivos desvios-padrão. Observa-se, pelos valores apresentados que o mesmo manteve-se praticamente inalterado, próximos aos 24%, durante os seis processamentos em comparação com o material virgem.

Estes resultados indicam que o material durante os seis ciclos de reciclagem mecânica não degradou a ponto de perder massa polimérica.

Tabela 5.2 – Teor de fibra de vidro e seus respectivos desvios-padrão após seis ciclos de processamento.

Número de operações de moldagem por injeção	Teor de Fibra de Vidro (%)	Desvio-Padrão (%)
0 (Virgem)	24,08	± 0,06
1	24,42	± 0,10
2	24,40	± 0,10
3	24,44	± 0,04
4	24,31	± 0,04
5	24,27	± 0,08
6	24,36	± 0,05

5.1.3 Densidade

Os resultados dos ensaios de densidade realizados nas amostras (ρ_P) obtidas após reciclagens mecânicas, nos seis ciclos de processamento, juntamente com seus desvios-padrão estão descritos na Tabela 5.3. Ainda na Tabela, estão descritos os valores de densidade do álcool etílico (ρ_L) utilizado para os referidos ensaios, e seus respectivos desvios-padrão.

Tabela 5.3 – Influência do número de operações de moldagem por injeção na Densidade dos compósitos de PA6,6-GF25.

Número de operações de moldagem por injeção	ρ_P (g.cm ⁻³)	Desvio-Padrão ρ_P (g.cm ⁻³)	ρ_L (g.cm ⁻³)	Desvio-Padrão ρ_L (g.cm ⁻³)
1	1,2849	± 0,0083	0,7925	± 0,0009
2	1,2921	± 0,0046	0,7927	± 0,0003
3	1,3081	± 0,0071	0,7928	± 0,0002
4	1,3074	± 0,0059	0,7924	± 0,0002
5	1,3069	± 0,0023	0,7920	± 0,0001
6	1,3111	± 0,0062	0,7917	± 0,0005

Na Tabela 5.3, as densidades dos materiais submetidos aos ciclos de moldagem por injeção apresentaram uma pequena tendência de aumento, entre a primeira injeção até a sexta. A diferença entre a primeira e a sexta moagem é de aproximadamente 1,25%.

Este pequeno aumento de densidade observado pode estar relacionado a quebra das cadeias poliméricas, evidenciando uma pequena compactação destas cadeias durante o processo de resfriamento do material, na moldagem por injeção, devido sua perda de massa molar.

5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na Figura 5.1 observa-se o resultado da análise da curva de DSC que representa o fluxo de calor em função do tempo assim como o perfil da temperatura com o tempo em uma amostra do material oriundo da primeira moagem. Na figura observa-se o dois picos endotérmicos referentes a fusão do material e no resfriamento observa-se um pico exotérmico, referente a cristalização do mesmo.

Na Figura 5.2 observa-se a curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura apenas), também da amostra proveniente da primeira moagem, detalhando apenas o segundo aquecimento, no qual é possível observar um pico endotérmico que indica a mudança de fase do material, do estado sólido para o líquido. A área em destaque no gráfico representa a entalpia de fusão do material, de $68,83 \text{ J.g}^{-1}$, o que determina uma cristalinidade de 35,3%. O ponto de fusão do material, representado pelo pico, ocorre em $263,9^{\circ}\text{C}$.

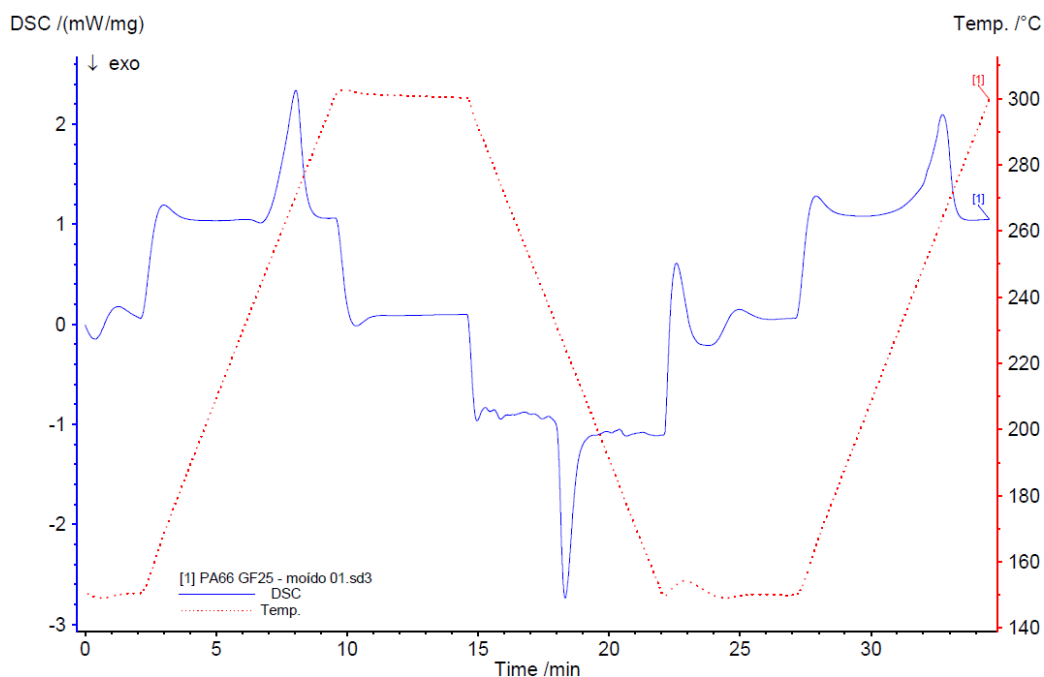


Figura 5.1 – Curva de DSC (fluxo de calor) do material PA6,6-GF25, referente a primeira moagem após moldagem por injeção.

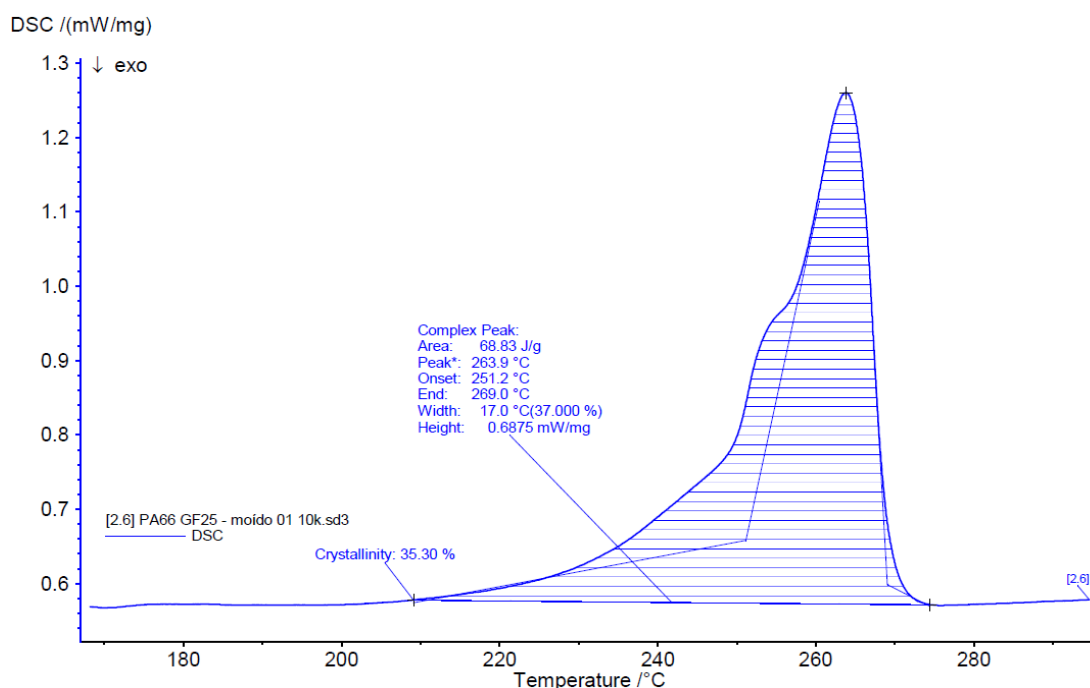


Figura 5.2 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material PA6,6-GF25 referente a primeira moagem, para a região entre 180 e 280°C, evidenciando pico endotérmico presente no segundo aquecimento.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados dos ensaios de DSC para as amostras após cada ciclo de injeção, bem como do material virgem. Os valores descritos na Tabela 5.4 são referentes ao segundo aquecimento.

Tabela 5.4 – Influência do número de operações de moldagem por injeção na entalpia de fusão, na cristalinidade e na temperatura de fusão dos compósitos de PA6,6-GF25.

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

Observa-se pela Tabela 5.4 que o calor de fusão das amostras se mostrou relativamente estável durante os seis ciclos de processamento quando comparado ao material virgem (68,82 J.g⁻¹ : entre 65,07 J.g⁻¹ (quinto processamento) e 69,68 J.g⁻¹ (sexto processamento)). Isso sugere que, durante todos os ciclos, o compósito manteve graus de cristalinidade próximos, entre 33,36% e 35,73%. As cadeias menores formadas durante as quebras que ocorreram nos ciclos, poderiam, numa nova fusão e resfriamento, alojar-se entre as cadeias maiores, aumentando o grau de cristalinidade. Este comportamento não foi observado, o que sugere que a degradação ocorrida não foi tão grande a ponto de refletir na cristalinidade das amostras.

As temperaturas de fusão (T_m) das amostras, também observadas na Tabela 5.4, mantiveram-se estáveis desde o material virgem até todos os ciclos de

moldagem por injeção, próxima a 263 °C. As reações de hidrólise (item 5.2) foram realizadas a 260 °C, ou seja, bem próxima à temperatura de fusão do material.

Apesar da técnica de DSC ser recomendada para realização de ensaios de caracterização da Temperatura de Transição Vítrea, para a PA6,6-GF25 não foi possível identificar sua T_g . Este fato pode ser atribuído à uma variação imperceptível para o equipamento da capacidade calorífica do polímero.

No entanto, outro fenômeno que pode ser observado na análise de DSC é uma tendência à formação de um “ombro” do lado esquerdo da curva de fusão entre as amostras dos ciclos de reciclagem mecânica, Figura 5.3, ao sobrepor os gráficos é notado que na amostra de primeira moagem o “ombro” é sutil e gradativamente, na amostra da segunda e terceira moagem, permanecem com uma leve ondulação e a partir da quarta moagem este “ombro” aparece com aumentar a intensidade até a sexta moagem aparecer bem definido ao lado esquerdo da curva de fusão do material.

Este comportamento pode ser atribuído a uma fusão múltipla das amostras e em polímeros semicristalinos foi estudado por SHAN *et al.* em 2009, que atribuiu este fenômeno a uma distribuição de cristais com diferentes espessuras lamelares, onde o pico de fusão de maior temperatura foi atribuído à fusão de lamelas de espessuras geradas durante a cristalização principal do processo de moldagem por injeção, já os picos de fusão a baixa temperatura, observados por exemplo na amostra de sexta moagem, podem ser atribuídos à fusão de lamelas finas formadas durante o processo de resfriamento.

O comportamento de fusão de múltiplas amostras pode ser originado a partir da distribuição da espessura diferente lamelar. O pico de fusão a alta temperatura foi atribuído à fusão de lamelas de espessura gerada durante a

cristalização principal, enquanto que o pico de fusão a baixa temperatura foi atribuído à fusão de lamelas finas formadas durante o processo de longo tempo de cristalização (SHAN *et al.*, 2009).

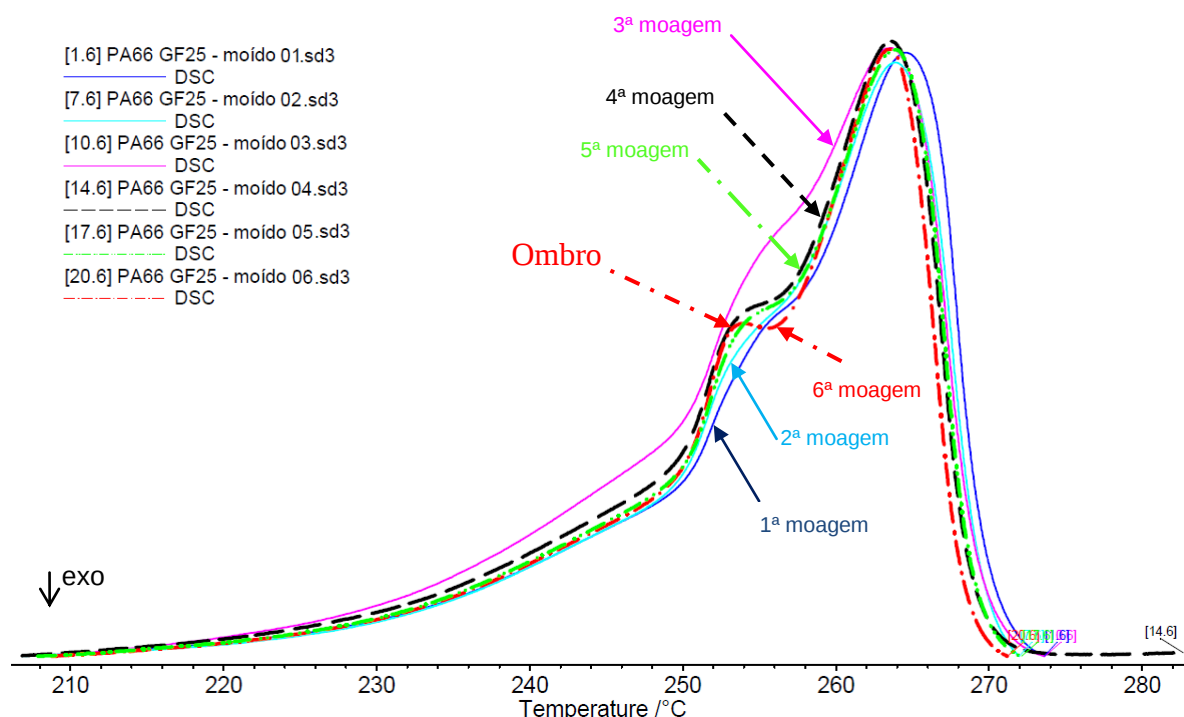


Figura 5.3 – Curvas de DSC do PA6,6-GF25 dos seis ciclos de reciclagem mecânica - Fusão múltipla identificada no sexto ciclo.

5.1.5 Termogravimetria

Na Figura 5.4 são observadas as curvas das análises termogravimétricas de amostras de cada ciclo de injeção, bem como do material virgem.

Na Figura 5.5 é apresentada a curva da análise termogravimétrica referente a amostra da primeira moagem (como exemplo), onde observa-se que, submetida a um aquecimento partindo da temperatura ambiente até aproximadamente 400°C, o material se mostrou estável em atmosfera inerte. As reações de hidrólise (item 5.2)

ocorreram em 260°C, onde o material manteve 100% da sua massa original. Isto indica que apenas o efeito de temperatura não afeta a estabilidade do material.

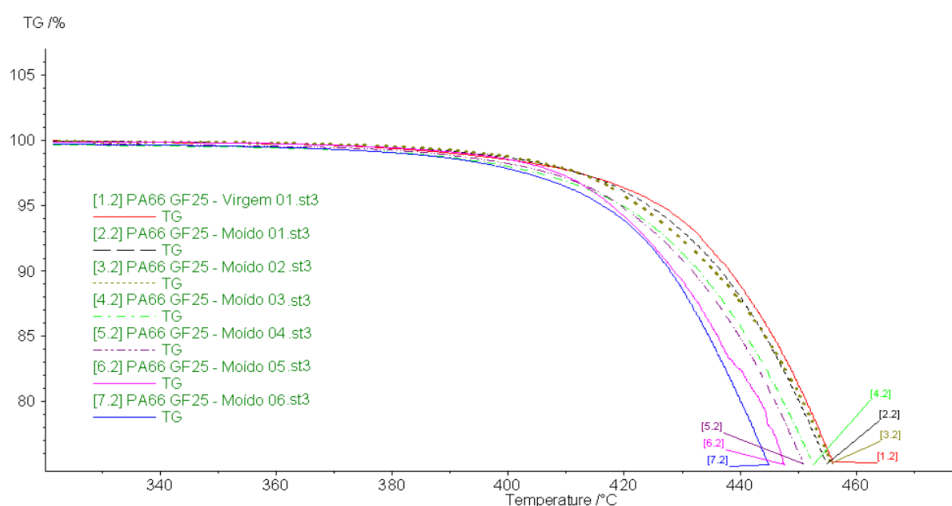


Figura 5.4 – Análises Termogravimétricas com as diferentes curvas de degradação térmica de cada ciclo de processamento.

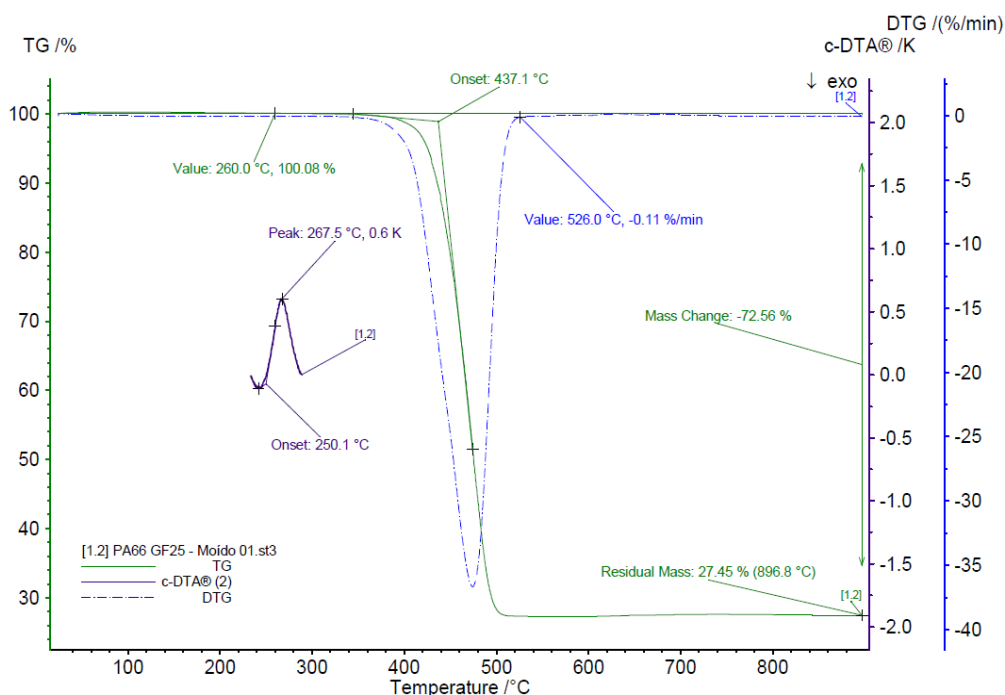


Figura 5.5 – Análise Termogravimétrica de amostras obtida da primeira moagem, perda de Massa em função da temperatura, c-DTA e a DTG.

Para que as reações de hidrólise sejam eficazes outros fatores, além da temperatura, devem ser levados em conta como, por exemplo, a pressão, a água e agitação do meio reacional. O calor gerado pela alta temperatura acelera as reações entre a água e o polímero e com a manutenção da temperatura por mais tempo a estabilidade do polímero é diminuída. Já a pressão gerada no sistema auxilia na difusão da água nas cadeias poliméricas.

Ainda na Figura 5.5 observa-se o gráfico DTA que mostra a fusão do material durante o aquecimento iniciando em 250,1°C, este fenômeno físico ocorrido na amostra tem início no *Onset* e é concluído no pico (*Peak*) a 267,5°C. Isso indica que a 260 °C, temperatura utilizada para as reações de hidrólise, o material polimérico encontrava-se em início de mudança de fase, do meio sólido para o líquido, facilitando ainda mais a difusão da água nas cadeias poliméricas.

Em 437,1°C (*onset*) registrou-se a degradação térmica extrapolada do material, que se conclui ao atingir 526,0°C, como é observado na curva DTG, que representa a derivada da variação de massa em relação à temperatura. Observa-se também que o montante da perda de massa durante o aquecimento em atmosfera inerte chegou a 72,56% de massa polimérica, e deixando 27,45% de material residual, referentes a fibra vidro (em torno de 24,42%, segundo a Tabela 5.2) e demais substâncias oxidáveis.

A temperatura de degradação térmica foi usada como referência a temperatura de início extrapolado (*Onset*) de degradação. Pelos resultados dos ensaios termogravimétricos apresentados na Tabela 5.5, é observado que o material virgem possui a maior temperatura de degradação térmica, por volta de 439,3°C. Já os materiais injetados apresentaram temperatura inferior à do virgem, porém não há uma tendência de alteração (no caso, decréscimo com o aumento no número de

ciclos), assim como no caso da entalpia de fusão. Houve uma variação na temperatura de 431,35°C (quarto processamento) até 437,8°C (terceiro processamento).

Tabela 5.5 – Influência do número de operações de moldagem por injeção no *Onset* dos compósitos de PA6,6-GF25.

Número de operações de moldagem por injeção	Onset (°C)	Desvio-Padrão (°C)
0 (Virgem)	439,30	± 0,87
1	434,45	± 2,74
2	436,25	± 1,08
3	437,80	± 1,83
4	431,35	± 1,80
5	431,95	± 4,96
6	433,15	± 4,09

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de vidro

As Figuras 5.6 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostram as distribuições de comprimentos das fibras de vidro da amostra de PA6,6-GF25 virgem, como também as amostras submetidas aos seis ciclos de moldagem por injeção. As fibras analisadas foram obtidas após os ensaios de termogravimetria.

Observa-se pela Figura 5.6(a) que o comprimento das fibras da PA6,6-GF25 virgem está distribuído de 0,01 mm até 2,60 mm. A maior parte das fibras, 48,10%, possui comprimento de 0,51 mm até 1,00 mm.

A amostra submetida à primeira moagem teve sua distribuição reduzida, tendo suas fibras comprimentos de, no máximo, 0,80 mm. A maior fração de fibras ocorreu em comprimentos de 0,31 mm a 0,40 mm, que representa 27,59% da amostra.

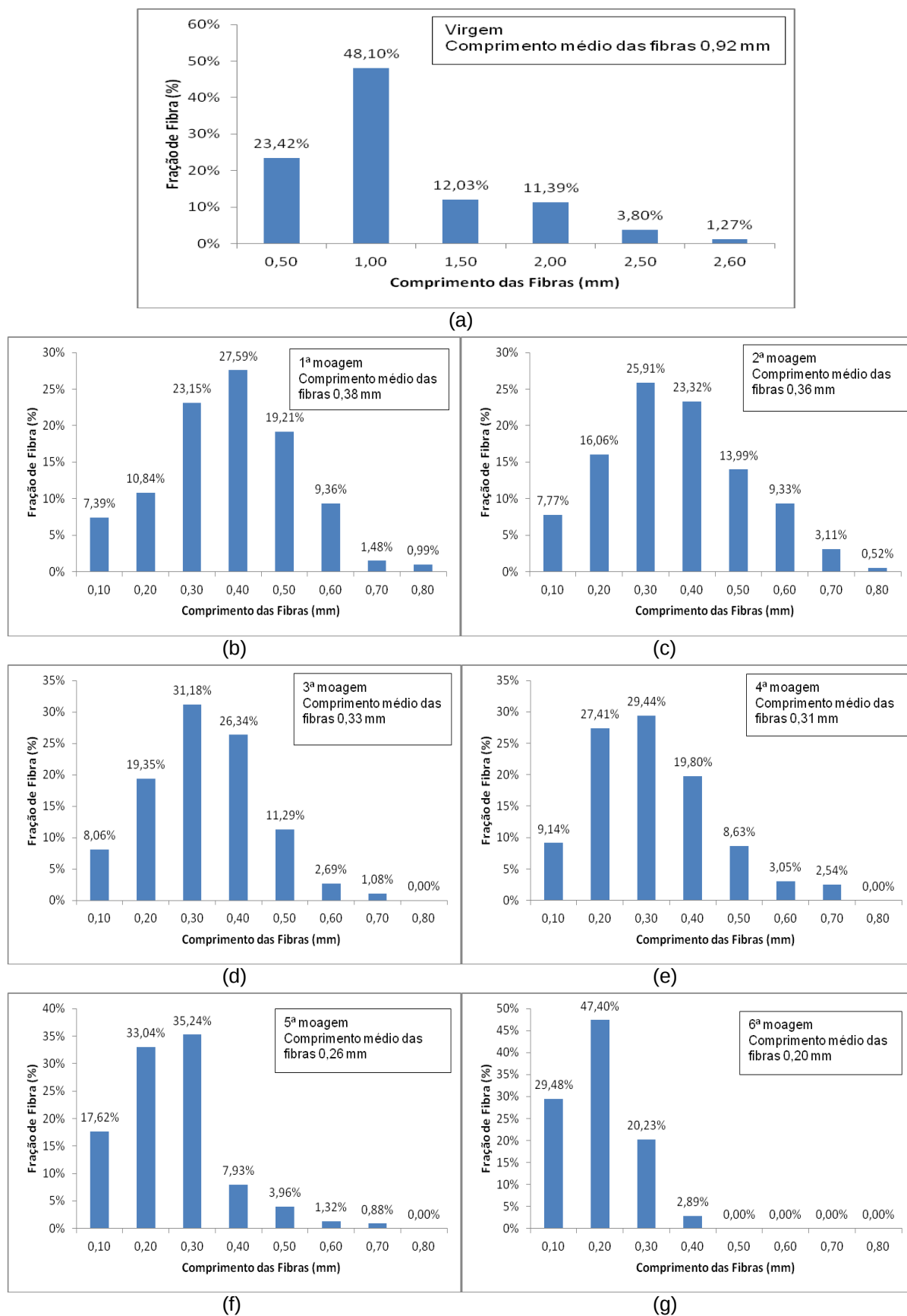


Figura 5.6 – Distribuição do comprimento das fibras: (a) material virgem; (b) primeira moagem; (c) segunda moagem; (d) terceira moagem; (e) quarta moagem; (f) quinta moagem e (g) sexta moagem.

Em linhas gerais, observou-se uma grande redução de comprimentos entre o material virgem e o material obtido a partir da primeira moagem. Além de a moagem influenciar diretamente na redução do comprimento das fibras, o processamento por injeção do material pode ter contribuído para essa redução.

O processo inicia-se na alimentação do polímero onde um canhão contendo um parafuso sem fim é responsável por alimentar, comprimir e dosar o material fundido no molde. Na zona de dosagem do parafuso, o material já está em estado fundido e sofre tensões de cisalhamento durante todo o fluxo de preenchimento do molde. Há ainda o atrito entre as interações fibra-fibra durante o fluxo, bem como na interface entre fibra/polímero-fundido durante as fases de plastificação, compressão e solidificação (BRETAS, 2010; ERIKSSON, 1994; PEDROSO, 1997).

A redução dos comprimentos das fibras de vidro continuaram nos demais processamentos de moldagem por injeção. Na segunda moagem a distribuição dos comprimentos das fibras foi próxima ao da primeira moagem, apresentando fibras com comprimentos de até 0,80 mm. Porém, a maior fração de fibras ocorreu em comprimentos de 0,21 mm a 0,30 mm, representando 25,91% da amostra.

Já da terceira moagem até a quinta moagem, a distribuição entre as fibras permaneceu inalterada, com comprimentos de até 0,70 mm, variando apenas as frações de fibras entre eles, sendo as mais representativas as de tamanho entre 0,21 mm a 0,30 mm. Entretanto, é observado um aumento na fração de 0,01 mm até 0,10 mm, sendo que, na amostra da terceira moagem este comprimento representou 8,06% das fibras, na quarta moagem foi de 9,14 %e na quinta moagem 17,62%. Na sexta moagem, é observada uma distribuição estreita das fibras, variando de 0,01

mm até 0,40 mm, tendo sua maior fração entre as fibras com 0,11 mm e 0,20 mm, representando 47,40% do total de fibras.

A diminuição do comprimento das fibras é diretamente proporcional a quantidade do número final de fibras de vidro na matriz polimérica. Isto pode causar um efeito negativo nas propriedades da PA6,6-GF25 reciclada mecanicamente, pois tais fibras podem atuar como concentradores de tensão e podem levar a iniciação e propagação de trincas interfaciais (PEDROSO, 1997).

A Figura 5.7 mostra o comprimento médio das fibras de vidro após cada processamento.

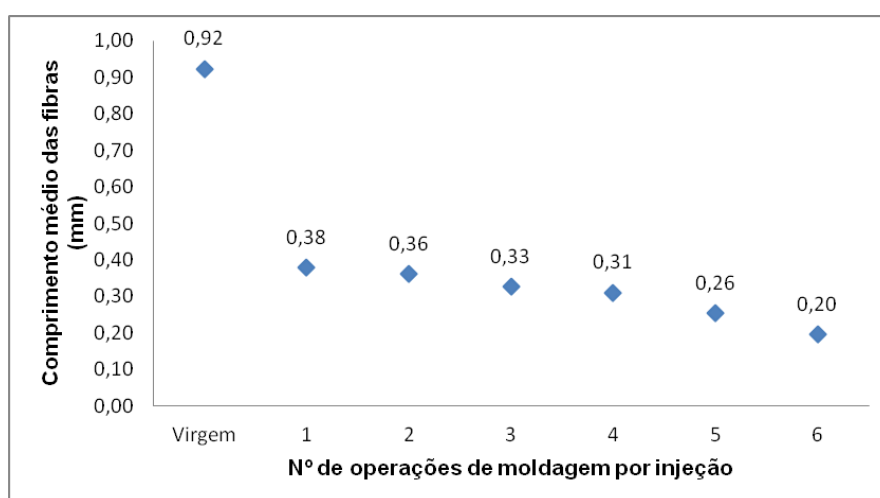


Figura 5.7 – Comprimento médio das fibras em função no número de processamentos

É observado na Figura 5.7 que a redução do comprimento médio das fibras do material virgem em relação ao da primeira moldagem por injeção foi de 0,92 mm para 0,38 mm. Esta redução pode afetar diretamente a capacidade da fibra de atuar diretamente como reforço no polímero (PEDROSO, 1997).

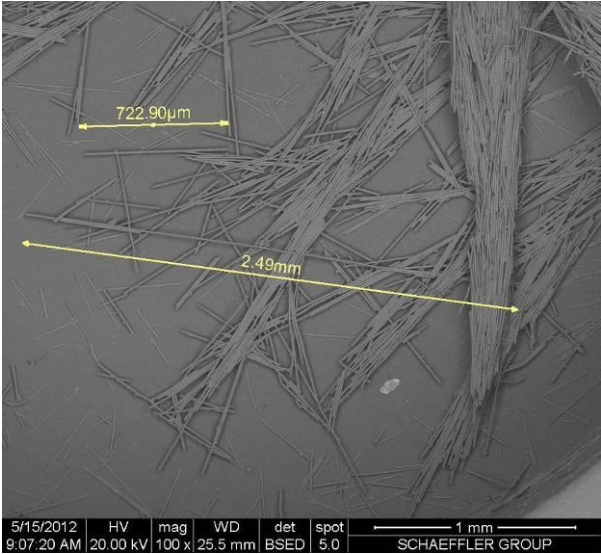
Uma das funções das fibras de vidro no material polimérico é a de receber acumular e armazenar as tensões sofridas pela matriz polimérica e está diretamente relacionada com o comprimento de cada fibra. Com a diminuição do comprimento das fibras na matriz polimérica o número de fibras capazes de atuar como efetivos reforços diminuem.

PEDROSO (1997) afirma que o comprimento crítico das fibras de vidro está entre 0,15 e 0,45 mm, considerando o limite máximo de 0,45 mm. Então, a maioria das fibras dos materiais submetidos a moldagem por injeção são capazes de atuar como reforços no compósito.

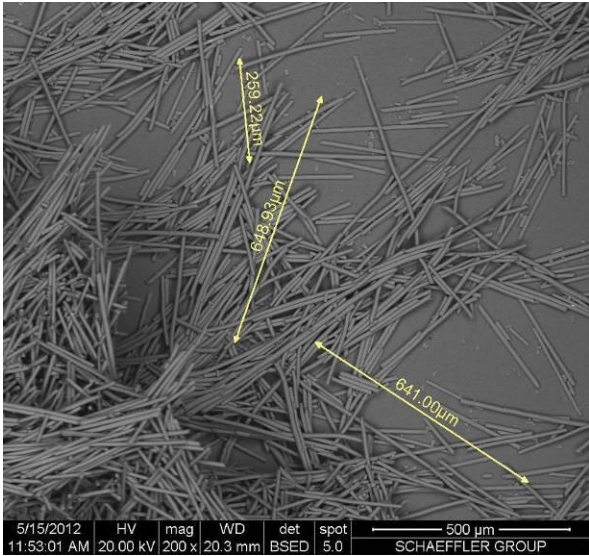
Considerando esta afirmação, o valor mínimo crítico de comprimento das fibras ser de 0,15 mm, a amostra submetida ao terceiro ciclo de possui 91,94% das suas fibras acima de 0,11, ilustrado na Figura 5.6(d), tendo a sua maioria capacidade de atuar como reforços no compósito.

Dessa forma, é novamente sugerida a viabilidade da reciclagem química da PA6,6-GF25 a partir da terceira moldagem por injeção. Isto porque, além dos problemas de processamento já reportados, os comprimentos das fibras em ciclos seguintes serão menores, dificultando o aproveitamento das mesmas após a reciclagem.

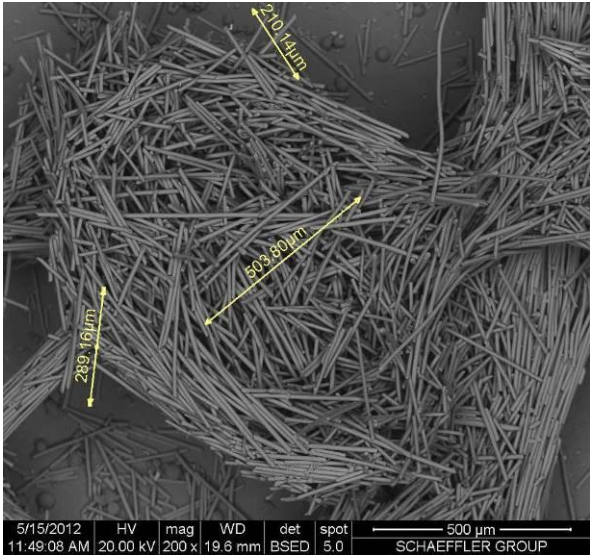
O decréscimo gradual dos comprimentos das fibras de vidro do material virgem e de cada ciclo de injeção também pode ser observado nas Figuras 5.8 (a) até a 5.8 (g) que apresentam suas respectivas micrografias.



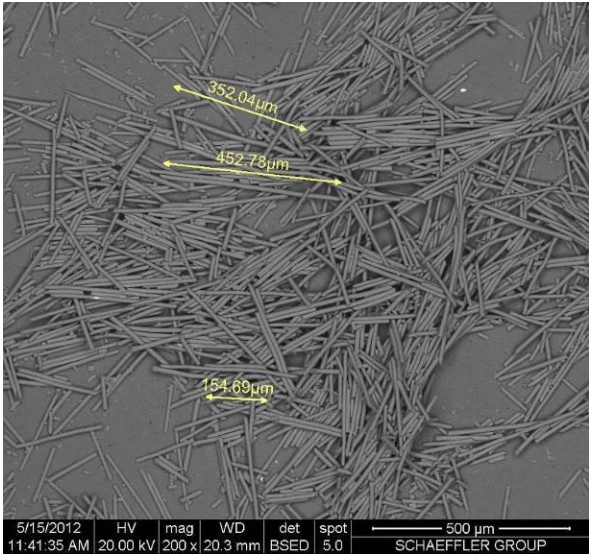
(a)



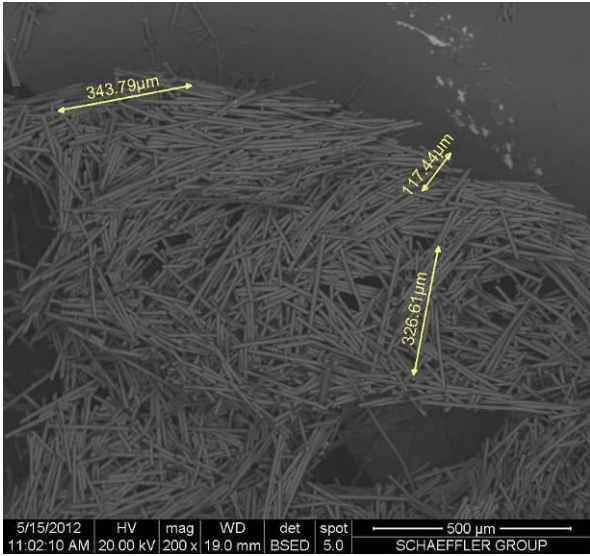
(b)



(c)



(d)



(e)

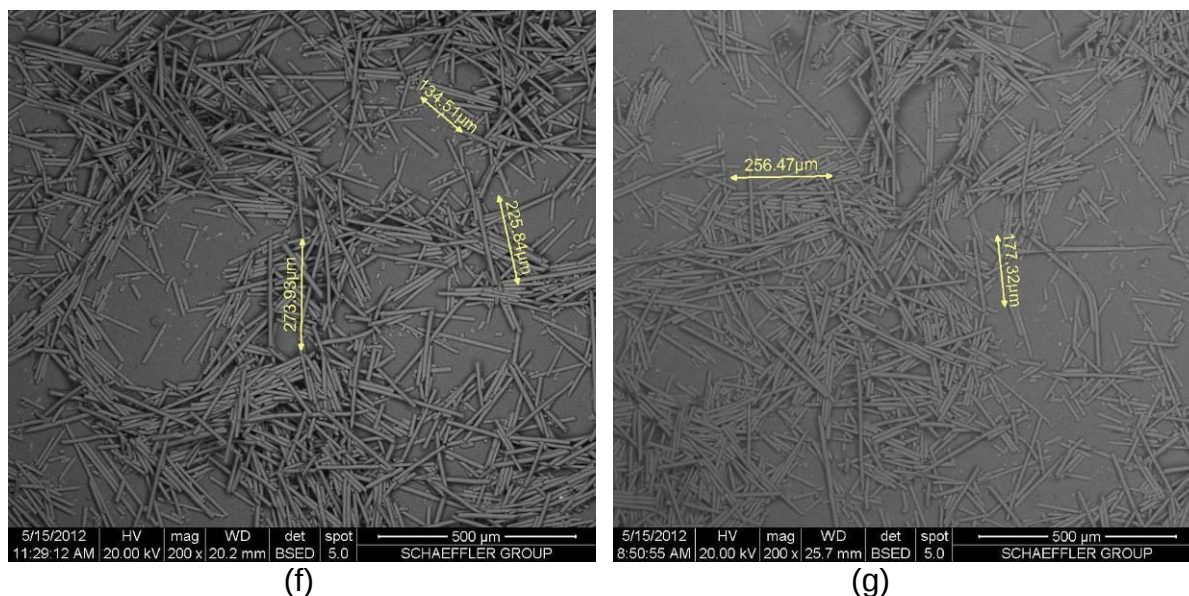


Figura 5.8 – Micrografia dos resíduos provenientes do ensaio termogravimétrico ilustrando o comprimento das fibras de vidro nas amostras: (a) material virgem; (b) primeira moagem; (c) segunda moagem; (d) terceira moagem; (e) quarta moagem; (f) quinta moagem; e (g) sexta moagem.

5.1.7 Análise viscosimétrica em função do processo de reciclagem mecânica

As Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam os resultados de viscosidade reduzida, relativa, específica e inerente, respectivamente, da poliamida 66 após cada ciclo de injeção. Pode-se observar na Figura 5.9 que, ao caracterizar a viscosimetria do compósito reciclado mecanicamente, há um decréscimo nos valores do Número de Viscosidade (NV) do material virgem ao material processado a cada passo do processo de reciclagem. Esta redução é devida provavelmente à degradação ocorrida durante os ciclos de processamentos sucessivos (moagem e fusão, principalmente), ao processar o material a sua massa molar é reduzida consequentemente torna o material menos viscoso. Como pode ser observado na Figura 5.9, no material virgem o NV foi em média $143,00 \text{ mL.g}^{-1}$, reduzindo para $121,41 \text{ mL.g}^{-1}$ no sexto processamento, o que representa uma queda de aproximadamente 15% nas propriedades de viscosidade do material.

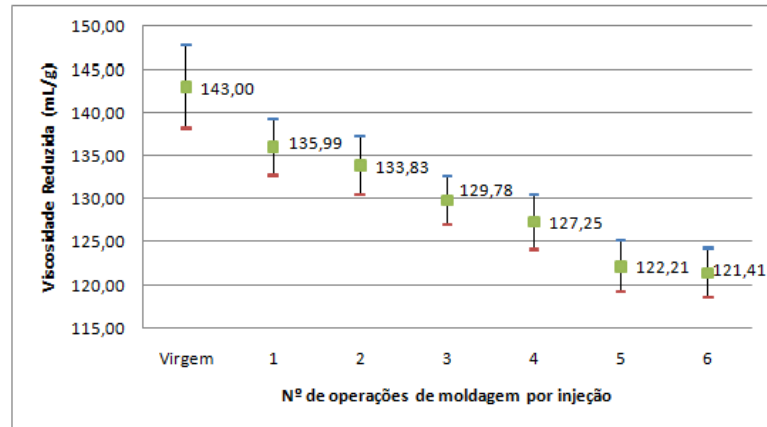


Figura 5.9 – Viscosidade Reduzida para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.

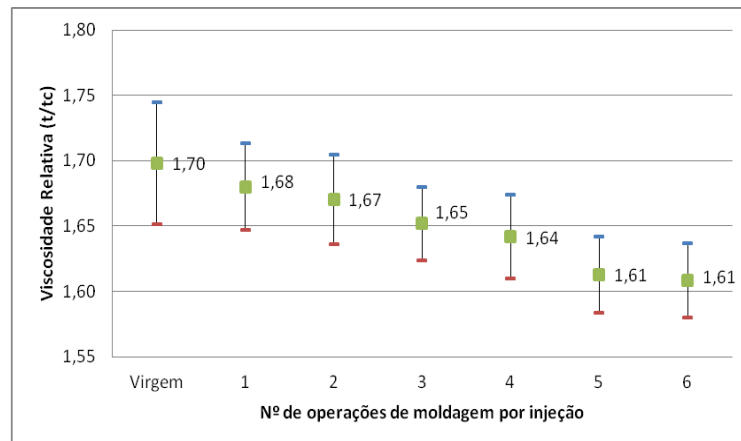


Figura 5.10 – Viscosidade Relativa para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.

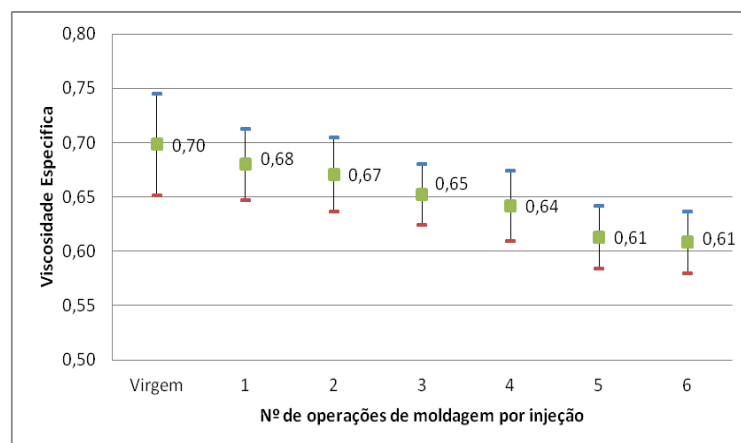


Figura 5.11 – Viscosidade Específica para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.

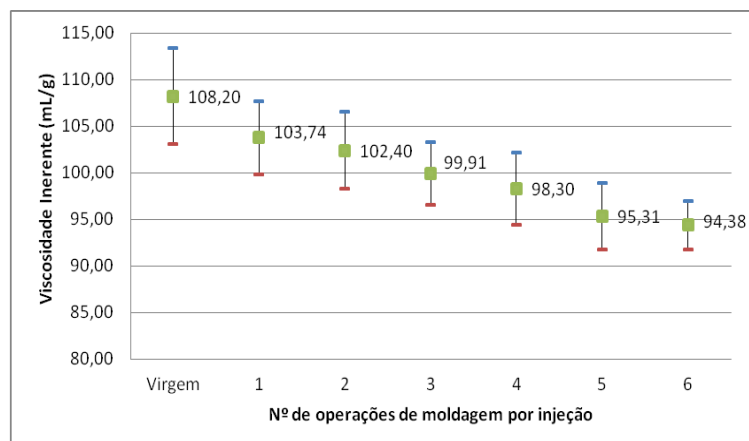


Figura 5.12 – Viscosidade Inerente para PA6,6-GF25 em função do número de moldagens por injeção.

Nos quatro tipos de análises de viscosidade os resultados tiveram o mesmo comportamento. Na viscosidade relativa, Figura 5.10, a queda foi de 5,29% entre o material virgem comparado ao da sexta moagem, os valores foram de 1,70 para 1,61. Para a viscosidade específica, Figura 5.11, a diferença é de aproximadamente 14%, variando de 0,70 do material virgem à 0,61 do material do sexto processamento de moldagem por injeção. A viscosidade inerente, Figura 5.12, utilizada para calcular a Viscosidade Intrínseca, reduziu 12,77% do valor encontrado no material virgem ao sexto processamento ($108,20 \text{ mL.g}^{-1}$ para $94,38 \text{ mL.g}^{-1}$).

Na 3ª moagem o material apresentou NV inferior a 130 mL.g^{-1} , valor no qual a processabilidade, sem alterar parâmetros de processo, é dificultada, reduzindo em 50% a pressão de injeção. Essa dificuldade fez com que esse material fosse escolhido para a reciclagem química.

A associação os resultados de teor de fibras de vidro apresentados na Tabela 5.2 com os da Figura 5.9 aponta que, mesmo havendo quebras de cadeia durante os ciclos de injeção, não houve perda de massa de polímero no compósito.

Os resultados da análise viscosimétrica associados aos resultados de densidade, Tabela 5.3, mostram que o pequeno aumento na densidade do material após os ciclos de processamento ocorreu pela degradação observada na Figura 5.9.

No entanto, os resultados de entalpia de fusão e cristalinidade, observados nos ensaios de DSC na Tabela 5.4, não foi observado uma tendência que pudesse evidenciar a degradação do material na reciclagem mecânica.

5.1.8 Análise da Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ e Massa Molar Viscosimétrica

Média (M_v) durante a reciclagem mecânica

Na Tabela 5.6 estão descritos os valores das viscosidades Relativa, Específica, Reduzida e Inerente obtidas com quatro diferentes concentrações na solução. Ainda, são apresentados os resultados das quatro viscosidades obtidas na amostra de PA6,6-GF25 virgem antes da reciclagem mecânica.

Tabela 5.6 – Viscosidades obtidas com quatro diferentes concentrações com material Virgem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t_c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,001002	107,028	1,12280	0,12280	122,5421	115,58210
0,002559	127,261	1,33507	0,33507	130,9631	112,95010
0,005007	163,411	1,71431	0,71431	142,6645	107,65310
0,010075	251,405	2,63743	1,63743	162,5312	96,26269

Com os valores descritos na Tabela 5.6 foram traçados os gráficos mostrados na Figura 5.13. No gráfico são observadas retas das viscosidades

reduzidas e inerentes. A viscosidade intrínseca do material virgem foi possível pela extrapolação gráfica fazendo a concentração tender a zero.

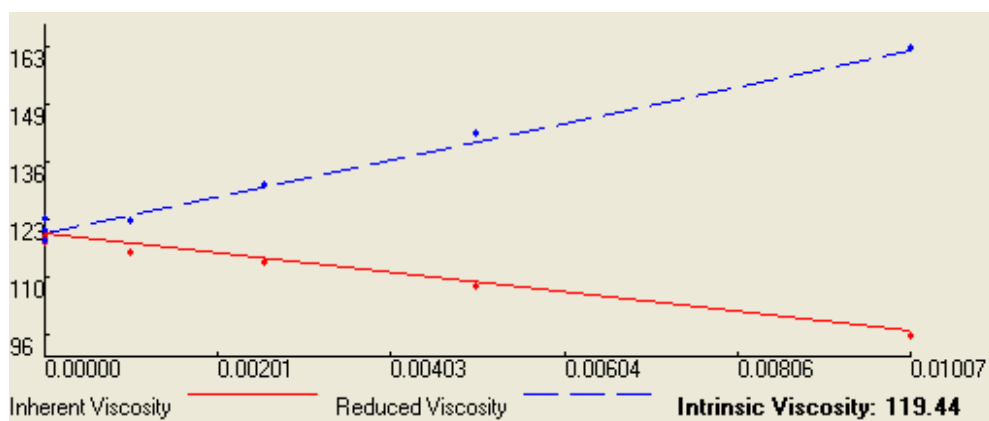


Figura 5.13 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25 virgem a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.

A partir das análises de viscosidade intrínseca de todas as amostras submetidas à reciclagem mecânica foi possível visualizar sua tendência decrescente e calcular a M_v das amostras durante o ciclo de reciclagem mecânica, Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Viscosidades Intrínsecas da PA6,6-GF25 submetida a reciclagens mecânica.

Reciclagem	Condição	$[\eta]$	$\sim M_v$ (g.mol ⁻¹)
Mecânica	Virgem	119,44	31.598
	1ª moagem	117,56	30.919
	2ª moagem	112,60	29.146
	3ª moagem	108,22	27.604
	4ª moagem	106,73	27.085
	5ª moagem	104,86	26.437
	6ª moagem	104,14	26.188

As tabelas de Viscosidades obtidas com quatro diferentes concentrações dos materiais submetidas aos ciclos de reciclagem mecânica, bem como, os gráficos utilizados para as identificações de suas respectivas viscosidades intrínsecas encontram-se no Apêndice A.

Ao analisar os resultados da viscosidade intrínseca dos materiais reciclados mecanicamente foi observada uma tendência de redução e que se confirmou ao calcular a M_v de cada ciclo. O material antes processamento possuía M_v de $31.598 \text{ g.mol}^{-1}$ e após o sexto ciclo de reciclagem mecânica atingiu $26.118 \text{ g.mol}^{-1}$, esta redução representa uma queda de 17,12% na massa molar viscosimétrica média do PA6,6-GF25 após os seis ciclos de reciclagem mecânica. Esta tendência de queda da viscosidade já havia sido observada ao calcular a NV.

Com as Viscosidades Intrínsecas e as Massa Molares Viscosimétricas Média (M_v) dos materiais reciclados mecanicamente calculadas foi possível compará-los com a M_v do material submetido a reciclagem química via hidrólise e analisar a sua degradação durante as reações de Hidrólise.

5.2 Determinação do ciclo de reciclagem mecânica a ser submetido a reciclagem química.

Com os ensaios de caracterização dos materiais submetidos a reciclagem mecânica, foi possível selecionar entre os seis ciclos qual material poderia ser mais indicado para realização das reações de hidrólise.

Primeiramente, os ensaios de teor de fibras de vidro, DSC e TGA, não evidenciaram diretamente uma tendência que confirmasse que durante a reciclagem mecânica os materiais estavam sofrendo degradação. Então, as análises de

viscosidade foram importantes para a escolha do material submetido ao terceiro ciclo de reciclagem mecânica ser escolhido para as reações de hidrólise.

Observou-se que o material da terceira moagem apresentou dificuldades no processo de moldagem por injeção, tendo a pressão de injeção no processo ter que ser reduzida em 50%, necessitando que os parâmetros de *setup* da máquina fossem reajustados para que continuasse o processamento de reciclagem mecânica.

Com isso, o material utilizado na reciclagem química iniciou-se as reações de hidrólise com M_v 27.604 g.mol⁻¹. Outro motivo para a escolha do material da terceira moagem para a otimização da reciclagem química é que suas fibras de vidro ainda atuam como reforços na matriz polimérica, tendo em media 0,33 mm de comprimento, caso fossem isoladas da massa polimérica.

Dessa forma, todos os ensaios de reciclagem química foram realizados com os materiais após o terceiro ciclo de reciclagem mecânica.

5.3 Caracterização da PA6,6-GF25 após a reação de Hidrólise

5.3.1 Planejamento de experimentos

5.3.1.1 Influência da diferença da Concentração de “PA6,6-GF25 e Água” nos resultados de Teor de Fibras de Vidro

Na Tabela 5.8 estão os resultados obtidos da variável de resposta “teor de fibra” utilizando massa da água e massa do PA6,6-GF25 como fatores de influência. Para essas reações, o tempo de reação foi fixado em 2 horas e 30 min. e

a temperatura em 260°C. Observa-se pelos resultados da Tabela que o maior teor de fibras de vidro foi obtido na mistura de 30 g de água com 1 g de PA6,6-GF25, chegando a 69,09% de fibras de vidro. Já o menor teor de fibras foi obtido com 80 g de água e 3 g de PA6,6-GF25, atingindo apenas 48,17%. Em todos os ensaios a pressão se manteve estável em aproximadamente 700 psi.

Tabela 5.8 – Teor de Fibra de Vidro obtido no procedimento de experimentos.

RunOrder	Massa H ₂ O (g)	Massa Compósito (g)	Resultado %
1	30	3	53,84
2	80	1	49,57
3	80	3	48,28
4	30	3	55,02
5	80	3	48,17
6	80	1	49,29
7	30	1	69,09
8	30	1	65,11

A Figura 5.14 apresenta o Diagrama de Pareto (ou Diagrama ABC) para os resultados obtidos neste etapa. Neste diagrama, a linha vermelha indica o nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), ou seja, os fatores de influência que estiverem com o efeito padronizado (*Standardized effect*) em nível superior a linha são considerados significantes para o processo.

Analisando a Figura 5.14, é observado que tanto a massa da água (A) quanto a massa do compósito (B), bem como a interação entre ambos (AB) são significativos na variável resposta. Com isso, pode-se dizer que a variação de

massas da água, de compósito ou de ambos influenciará diretamente no teor de fibras de vidro obtidas na reação.

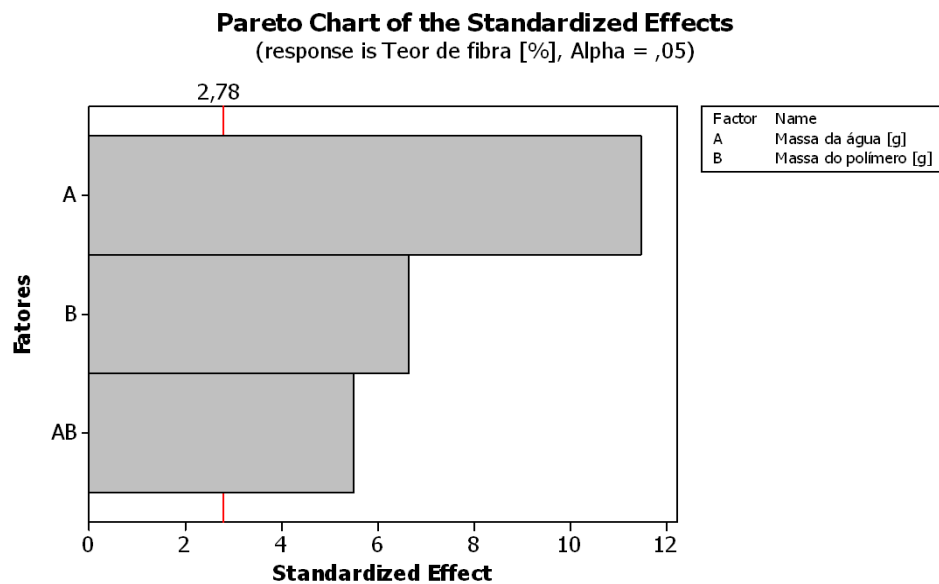


Figura 5.14 – Diagramas de Pareto dos Efeitos, massas da água e de PA6,6-GF25.

Na Figura 5.15 observa-se o gráfico dos efeitos principais onde a variação dos níveis de massa de água e de PA6,6-GF25 interfere no percentual de fibra.

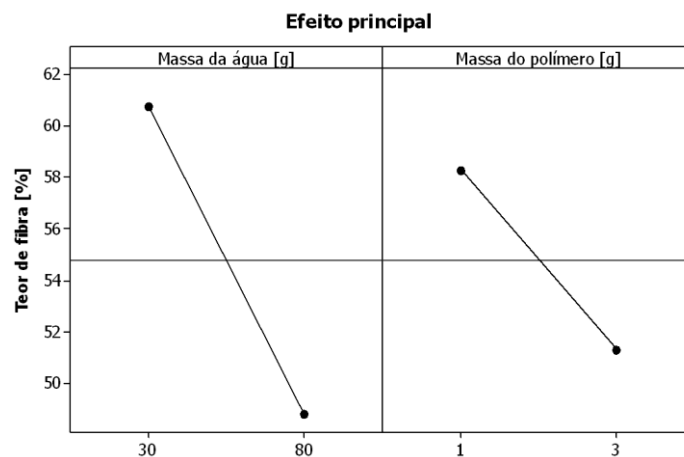


Figura 5.15 – Variação dos níveis dos fatores de influência no teor de fibra.

No gráfico de interações apresentado na Figura 5.16, observa-se que o teor de fibra é maximizado para uma menor massa de água e menor massa de polímero, neste experimento.

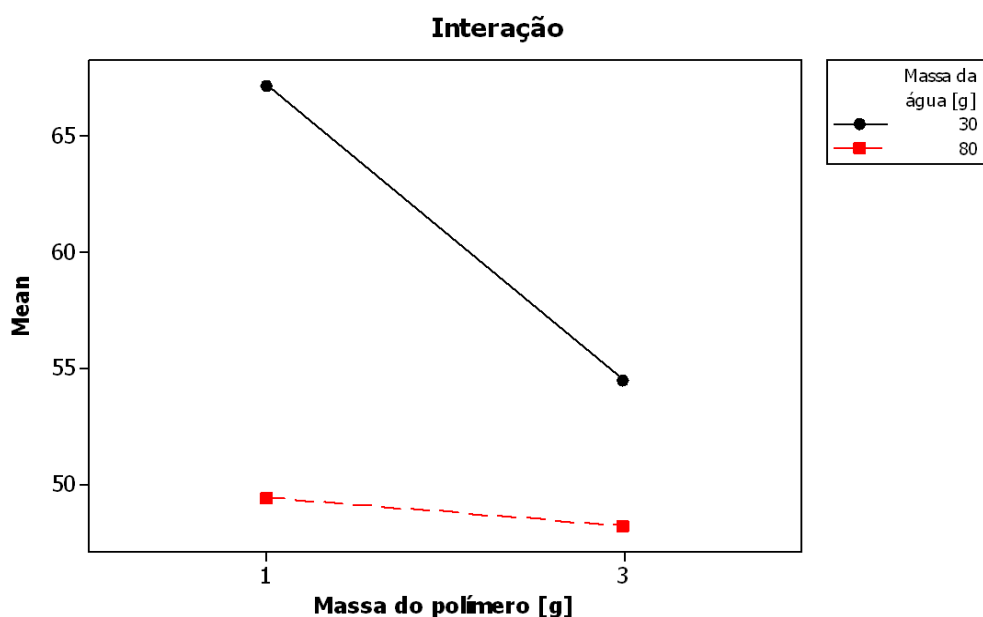


Figura 5.16 – Gráfico das interações entre Massa da água e do PA6,6-GF25.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 observa-se que a dispersão do teor de fibra é minimizada para uma maior massa de água e maior de PA6,6-GF25, porém na média, a maior quantidade do teor de fibra é obtida para os menores níveis estabelecidos para massa de PA6,6-GF25 e de água.

A partir destes resultados, determinou-se que as reações de hidrólise deveriam ser realizadas na menor proporção de água e compósito estudada, 30 mL e 1 g, respectivamente, com o propósito de se obter o maior teor de fibras de vidro no menor tempo de reação.

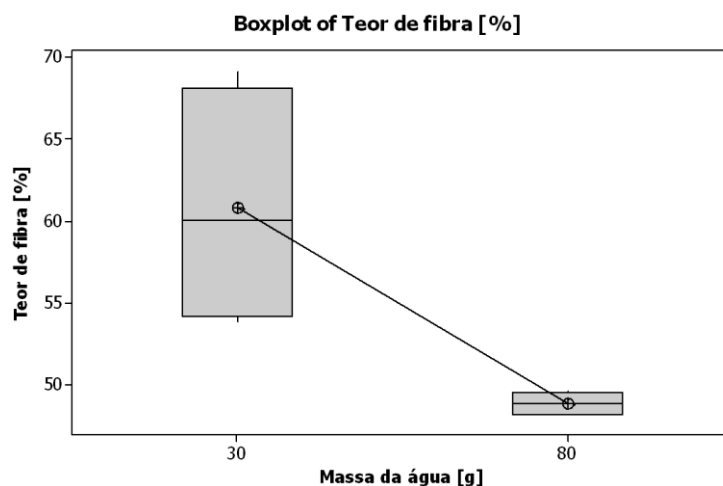


Figura 5.17 – Dispersão do teor de fibra em relação a massa de água.

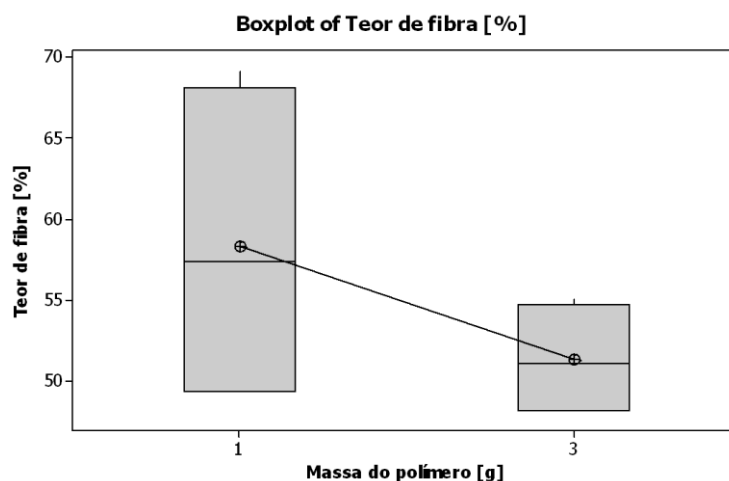


Figura 5.18 – Dispersão do teor de fibra em relação a massa de PA6,6-GF25.

5.3.1.2 Influência do Tempo de Reação no Teor de Fibras de Vidro

Após a definição da composição dos teores de água e compósito que deveria ser utilizada para as reações de hidrólise, realizou-se as reações com variação do tempo. Os resultados dos teores de fibra de vidro obtidos estão descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Teor de fibras de vidro variando o tempo de reação

Tempo de Reação (horas)	Teor de Fibra de Vidro (%)	Material despolimerizado (%)
0	25,62	0,35
0	25,83	1,11
30 min.	29,60	6,13
30 min.	31,11	8,15
1	35,12	13,49
1	36,76	15,64
1:30	45,36	27,15
1:30	46,75	29,00
2	51,42	35,23
2	56,22	41,63
2:30	72,50	63,33
2:30	76,24	68,32
3	84,51	79,,35
3	86,02	81,36
3:30	97,03	96,04
3:30	97,83	97,11
4	96,15	94,87
4	96,68	95,57

Na Figura 5.19, são observados os gráficos com os valores de teor de fibra de vidro e material despolimerizado com o aumento do tempo de reação. Neste gráfico observa-se que o maior teor de material polimérico despolimerizado foi obtido com 3h30min de reação, obtendo 96,57 %. Com 4h o teor de material despolimerizado apresentou uma tendência de diminuição, obtendo 95,22 %. Uma hipótese para este resultado é que a reação atingiu seu limite entre 95-97%, sendo que a quantidade de material apto à reagir se torna o fator limitante. Dessa maneira, tempos superiores de reação não levarão a resultados melhores. Outra hipótese é que uma possível degradação térmica do polímero pode ter ocorrido, deixando de ser filtrado com a água e permanecendo na membrana de celulose.

Consequentemente, o maior teor de fibra de vidro também foi observado em 3h30min, chegando a 97,43%. Com 4h os teores de fibra de vidro mantiveram também uma tendência de diminuir, chegando a 96,42%.

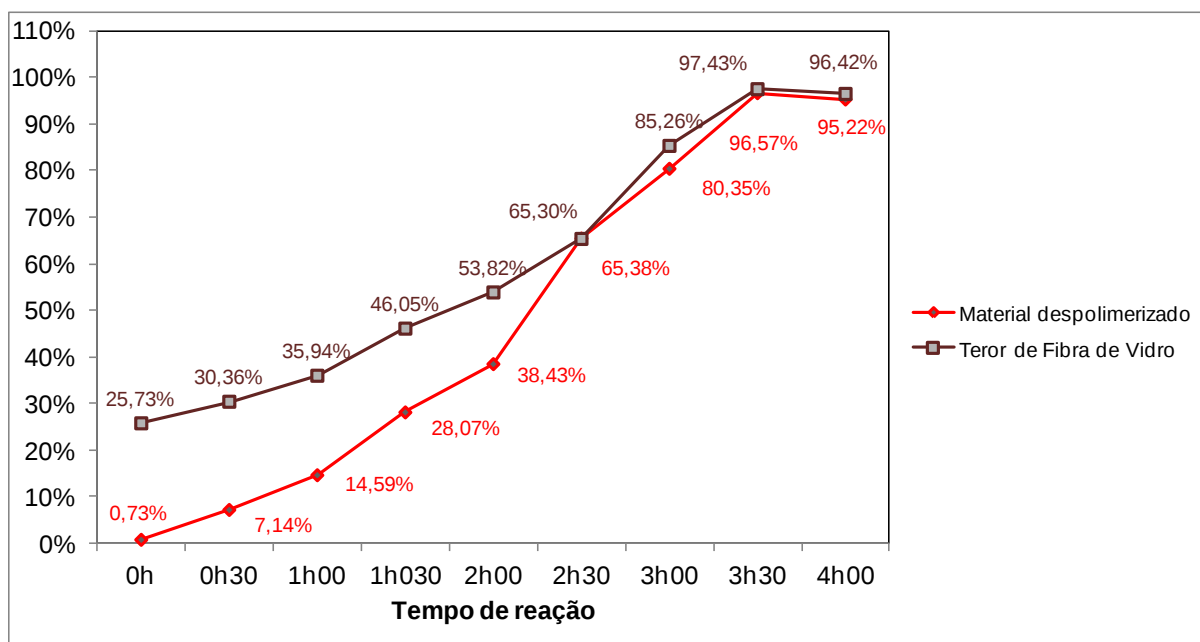


Figura 5.19 – Teor de fibras de vidro e teor de material despolimerizado em relação ao tempo de reação.

Ainda na Figura 5.19, observa-se que em 2h30min obteve-se o maior aumento no teor de fibras em relação ao tempo anterior, partindo de 53,82% com 2h e chegando a 74,37%.

5.3.2 Massa Molar Viscosimétrica Média (M_v)

As Massas Molares Viscosimétricas Médias antes e após as reações de Hidrólise (M_v) foram calculadas. Na Tabela 5.10 estão descritos os valores das

viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente com quatro diferentes concentrações do material despolimerizado (material foi obtido da fração líquida após a despolimerização), pois a fração sólida tende a ser composta somente por fibras enquanto a líquida por produtos da despolimerização.

Com os valores da Tabela 5.10 foi possível calcular a viscosidade intrínseca, observada na Figura 5.20, a partir da extrapolação gráfica das viscosidades reduzida e inerente com a concentração tendendo à zero. Como pode ser observado, o valor da viscosidade intrínseca foi de aproximadamente 4,20 e o M_v calculado deste material foi de 322 g.mol^{-1} .

Tabela 5.10 – Viscosidades obtidas com diferentes concentrações do material despolimerizado.

Concentração (g.mL^{-1})	t_c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g^{-1})	η_{iner} (mL.g^{-1})
0,001005	95,682	1,00378	0,00378	3,75789	3,75081
0,002565	96,492	1,01227	0,01227	4,78322	4,75412
0,005055	97,856	1,02659	0,02659	5,25991	3,75081
0,010035	100,942	1,05896	0,05896	5,87527	5,70857

O material do terceiro ciclo de moldagem por injeção que foi utilizado para reação de hidrólise possuía M_v de $27.604 \text{ g.mol}^{-1}$. Os resultados da Tabela 5.10 demonstram que em meio aquoso juntamente com a influência de fatores como pressão, tempo e temperatura foi possível reduzir o peso molecular da PA6,6, mesmo contendo fibras de vidro como carga.

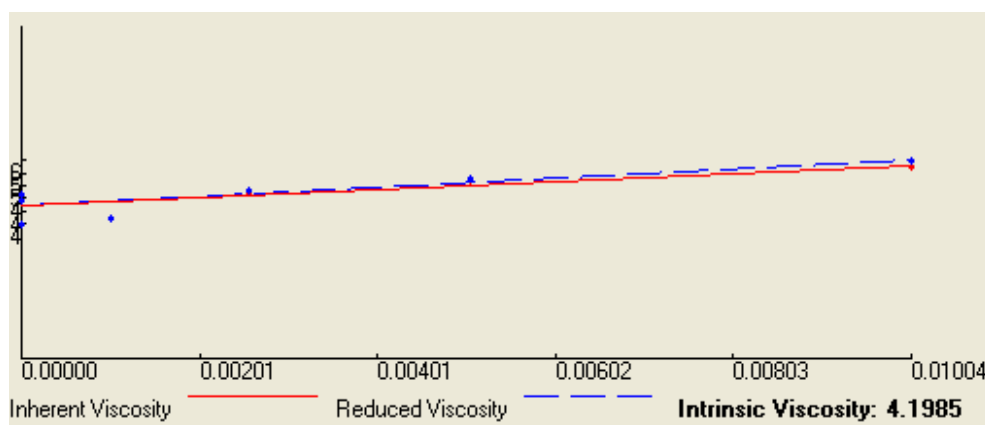


Figura 5.20 – Gráfico das Viscosidades Inerente e Reduzida, com quatro diferentes concentrações para definir o valor da Viscosidade Intrínseca de 4,1985.

Na Tabela 5.11 são apresentados as M_v das PA6,6-GF25 recicladas mecanicamente e quimicamente, juntamente com suas viscosidades intrínsecas $[\eta]$. Como pode ser observado, a partir dos ensaios de viscosidade foi possível determinar e quantificar a perda de M_v , partindo de $27.604 \text{ g.mol}^{-1}$ antes da hidrólise (3ª moagem) e chegando a 322 g.mol^{-1} com 3h30min de reação, uma redução de 98,8% da massa molar.

Tabela 5.11 – Viscosidades Intrínsecas e M_v da PA6,6-GF25 submetida a reciclagem mecânica e química.

Reciclagem	Condição	$[\eta]$	M_v (g.mol^{-1})
Mecânica	3ª moagem	108,22	27.604
Química	Hidrolisado	4,20	322

A PA6,6-GF25 que foi estudada possuía seu M_v próximo ao da estudada por POLK *et al.*, cerca de $30.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Entretanto, utilizando temperaturas de acordo com o modelo de degradação sugerido por STEPPAN *et al.* (entre 250°C e

290°C), pressões de 700 psi propostas por NEMADE, em um tempo de reação bem menor que POLK (24 horas) obteve-se um M_v de 322 g.mol⁻¹, valor quatro vezes menor que os 1644 g.mol⁻¹ obtidos por POLK (POLK *et al.*, 1999; NEMADE, A. M., MISHRA, S., ZOPE, 2011; STEPPAN *et al.*, 1991).

A massa molar de 322 g.mol⁻¹ é da mesma ordem de grandeza dos materiais envolvidos na polimerização da Poliamida 6,6, quais sejam: ácido adípico (146 g.mol⁻¹), hexametileno diamina (116 g.mol⁻¹), hexametileno adipamida (ou sal de náilon – 244 g.mol⁻¹) ou o próprio monômero (225 g.mol⁻¹). Ou seja, é bem provável que o material sólido recuperado seja uma mistura de ácido adípico, hexametileno diamina, sal de náilon, monômeros e oligômeros de tamanho reduzido. Apesar de ser solúvel em água (o que faz com que tenha ficado na parte líquida após a hidrólise) a HMD apresenta ponto de ebulição superior a 200°C, o que sugere que a secagem com 80°C realizada para separar a fase líquida da sólida não foi suficiente para destilar o material.

Como proposto por POLK *et al.*, uma alternativa de reaproveitamento destes oligômeros é a repolimerização, buscando atingir uma M_v talvez próxima ao das reciclagens mecânicas descritos na Tabela 5.8.

5.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os ensaios de Espectroscopia na Região do Infravermelho foram realizados nas três amostras, na PA6,6-GF25 utilizada para realização da reação de hidrólise (após a terceira moagem) e nos dois materiais obtidos após reciclagem

química, quais sejam o “sólido” (retido na membrana filtrante) e o “líquido” (filtrado após secagem da água). Na Figura 5.21 são apresentados os três espectros.

Como pode ser observada na Figura 5.21, uma banda de absorção em aproximadamente 3400 cm^{-1} é formada na PA6,6-GF25, pode estar atribuída a ligações O–H de moléculas de água absorvidas pelo material devido a compatibilidade das ligações C–N da cadeia principal da PA com água (LOPES, 2004).

Esta banda de absorção também é observada na amostra extraída do material líquido (identificada como líquido na Figura 5.21) de 3400 a 2500 cm^{-1} . Isto deve estar atribuído as reações de hidrólise sofridas pelas cadeias poliméricas do material, devido a água reagir justamente com as ligações C–N e causarem rompimento das ligações amida ($-\text{CO}-\text{NH}$). Grupos amina e ácido são formados e a massa molar reduzida, resultando em número de ligações C–N menores nas cadeias principais, diminuindo assim a absorção de água pelas moléculas. Entretanto, o número de ligação O–H dos grupos ácidos carboxílicos ($(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{H}$) aumenta com a quebra das ligações, formando a grande banda de absorção observada na amostra identificada como líquido na Figura 5.21 (3400 a 2500 cm^{-1}).

A amostra de material sólido não apresentou a banda de absorção das ligações O–H, pois a proporção em peso de polímero na amostra é aproximadamente 3%. Considerando que este material também sofreu reações de hidrólise, a quantidade de ligações C–N não foi significativa para absorver água.

Um pico em aproximadamente 3300 cm^{-1} é observado nos três espectros, entretanto com diferentes intensidades. Este pico pode ser atribuído aos estiramentos N–H dos grupos amida presente na PA (WU, 2004; LOPES, 2004).

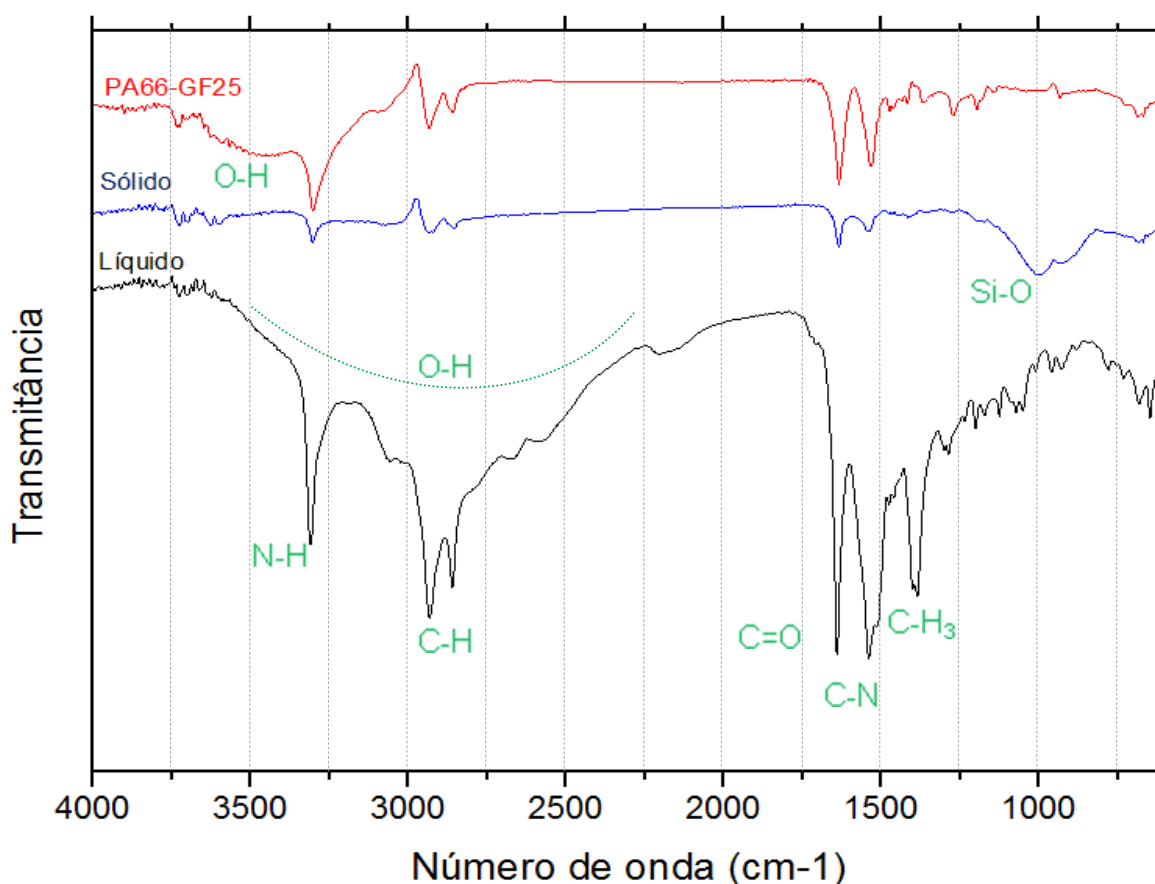


Figura 5.21 – Espectro Infravermelho da PA6,6-GF25 submetida a Reação de Hidrólise, dos materiais obtidos após a reação; Sólido – refere-se ao material sólido retido na membrana de celulose com a filtragem; Líquido – refere-se ao material obtido e separado da água usada na reação.

As diferentes intensidades desses picos também estão atribuídas a hidrólise das cadeias poliméricas. Na PA6,6-GF25 virgem (que possui $M_v \sim 31.600 \text{ g.mol}^{-1}$) uma diminuição significativa é observada em sua transmitância, a qual pode estar relacionada com a quantidade de finais de grupos amida das cadeias poliméricas. Já o baixo M_v do material reciclado quimicamente, aproximadamente 322 g.mol^{-1} (Tabela 5.16), indica que o número de finais de grupos amida tenha aumentando, aumentando o tamanho do pico (espectro do “líquido”) (MENG, 2004).

Os picos de 2933 e 2858 cm^{-1} também são identificados nas três amostras. Neste número de onda é caracterizado o estiramento das ligações C–H. Os picos mais intensos da amostra “líquida” podem estar relacionados também ao

menor M_v da amostra, pois, devido a diminuição do tamanho das cadeias poliméricas, as moléculas possuem maior mobilidade consequentemente absorvem maior radiação infravermelha nos referidos números de ondas, diminuindo a transmitância (MENG, 2004; WU, 2004; LOPES, 2004).

O pico de 1633 cm^{-1} é referente principalmente ao estiramento de C=O e pode ser observada nas três amostras e novamente com maior intensidade na amostra “líquida” e menor na sólida (WU, 2004).

Na sequência, seguindo a frequência no espectro, é observado um pico a 1530 cm^{-1} , atribuído ao estiramento das ligações C–N somada à deformação angular do grupo CO–N–H. Esta banda é observada em todas as amostras, entretanto, na amostra “líquida” o pico é maior, o que também pode ser atribuído ao menor comprimento das cadeias poliméricas (ENLOW, 2005).

Na banda em 1380 cm^{-1} é observada a presença de uma alta absorção na amostra do material líquido apenas. Nesta banda a absorção pode estar relacionada a presença de frequências de deformação angular do grupo metil. O surgimento desta banda pode ser devido a degradação térmica dos materiais presentes (ácido adípico, HDM, sal de náilon e oligômeros), gerando com isso finais de grupo metil (LOPES, 2004).

Na amostra sólida foi observada uma banda entre 1200 e 800 cm^{-1} , que pode ser atribuída a estiramentos assimétricos das ligações Si–O presentes nas fibras de vidro (que contém aproximadamente 55% em peso de SiO_2). Trata-se da banda de maior intensidade na amostra sólida, o que é razoável, pois a concentração de fibras na amostra é de aproximadamente 97% (TAYLOR, 1990).

O ensaio de Espectroscopia na região do Infravermelho observou que a partir da referência de PA6,6-GF25, submetida a reciclagem química, o material

sólido obtido ainda continha grupos conhecidos como amida A e C-H, evidenciando a presença de PA residual junto as fibras. Na amostra líquida foi observada a despolimerização da PA com a diminuição da transmitância (aumento dos picos) nos principais picos da cadeia e a presença do grupo metil, sugerindo uma possível degradação térmica que veio a romper as cadeias dos hidrocarbonetos formados.

5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial dos materiais identificados como “Sólido” e “Líquido”

Nas Figuras 5.22 e 5.23 são apresentadas as curvas de DSC dos materiais sólidos e dos materiais líquidos obtidos após a filtragem do material hidrolisado. A hidrólise foi realizada no material da terceira moagem.

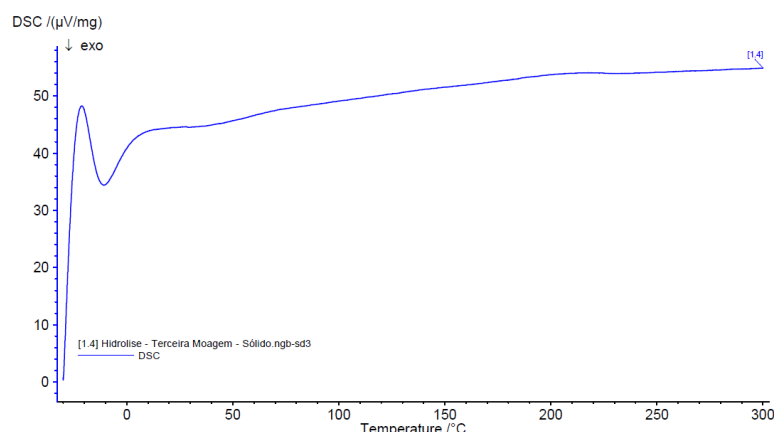


Figura 5.22 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material sólido após a filtragem do material hidrolisado, (primeiro aquecimento).

Na análise de DSC realizada na amostra identificada como “sólido”, Figura 5.22, não foram observadas transições de primeira ou segunda ordem. Isto

pode ser atribuído a pequena quantidade de material polimérico (degradado ou não, por volta de 3%) e a grande quantidade de fibras de vidro (~97%) na amostra analisada.

Na amostra identificada como “líquido”, Figura 5.23, observou-se no primeiro aquecimento uma série de cinco picos endotérmicos que caracterizam transições de primeira ordem, tais como: fusão e perda de massa.

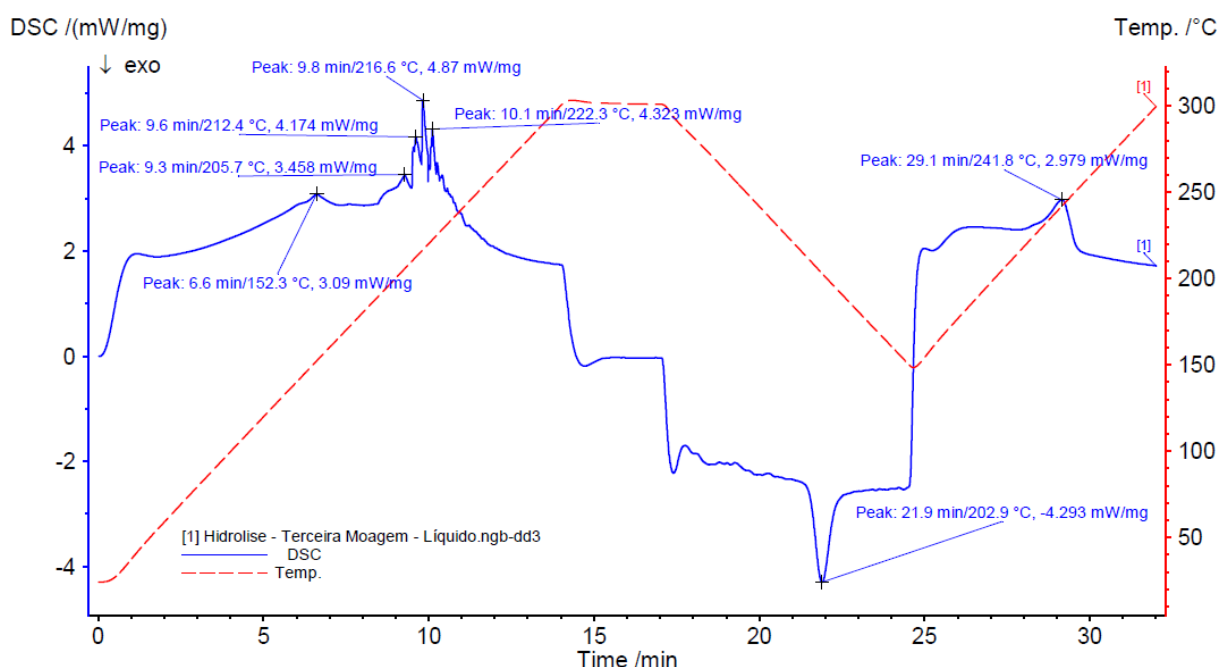


Figura 5.23 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material “líquido” após a filtragem do material hidrolisado.

O primeiro pico, no primeiro aquecimento, em 152,3°C sugere a presença de ácido adípico (AA) na amostra identificada como “líquido”, de acordo com o catalogado para a fusão do AA, em literatura, a 152,1°C (KOHAN, 1995).

Ainda na Figura 5.23, em 205,7°C possivelmente se relaciona à presença de HMD no momento de sua ebulição pois, de acordo com a literatura, sua ebulição (perda de massa) é relatada em aproximadamente 200°C (KOHAN, 1995).

Os demais picos endotérmicos presentes na amostra ainda no primeiro aquecimento (a 212,4; 216,6 e 222,3°C) podem ser provenientes de uma série de reações de fusões de sal de náilon e/ou oligômeros com diferentes espessuras lamelares em seus esferulitos. Nesta fase do primeiro aquecimento pode ter ocorrido uma homogeneização do material despolimerizado seguida de uma rápida polimerização destes materiais após completar toda a fusão (SHAN *et al.*, 2010).

Na sequência do ensaio o material foi resfriado até 150°C. Durante este resfriamento foi observado a presença de um pico exotérmico 202,9°C, característico de reação de cristalização. Este pico único evidencia a homogeneização que teria ocorrido no material durante o primeiro aquecimento.

No segundo aquecimento ocorre a segunda fusão bem definida do material já homogeneizado, com um pico endotérmico a 241,8°C. Também não foi mais observado a presença de picos de temperaturas menores como no primeiro aquecimento. Esta baixa temperatura de fusão em comparação com a PA6,6 antes da reação de hidrólise (~263°C) pode estar relacionada a uma polimerização durante o ensaio de DSC obtendo consequentemente um baixo peso molecular na PA6,6. Segundo SIMIELLI (2010) a reação de polimerização do náilon a partir do sal de náilon (Figura 3.2) geralmente ocorre a 220°C, condição existente no segundo aquecimento.

Na Figura 5.24 é apresentado com mais detalhes somente o segundo aquecimento do material “líquido”. Na Figura é observado o resultado da análise do pico endotérmico ocorrido no segundo aquecimento, evidenciando a entalpia (ΔH_f) e o pico de fusão.

A entalpia de fusão (ΔH_f) do material foi de 40,21 J.g⁻¹ e, utilizando a equação 12, foi possível calcular o grau de cristalinidade deste novo material,

considerando novamente a entalpia de fusão da PA6,6 hipoteticamente 100% cristalina (ΔH_f^0) como sendo 195 J.g^{-1} (CANEVAROLO, 2003). Neste caso, o grau de cristalinidade obtido no material polimerizado no DSC foi de 20,64%. O PA6,6-GF25 antes da reação de hidrólise possuía o grau de cristalinidade de 34,64%.

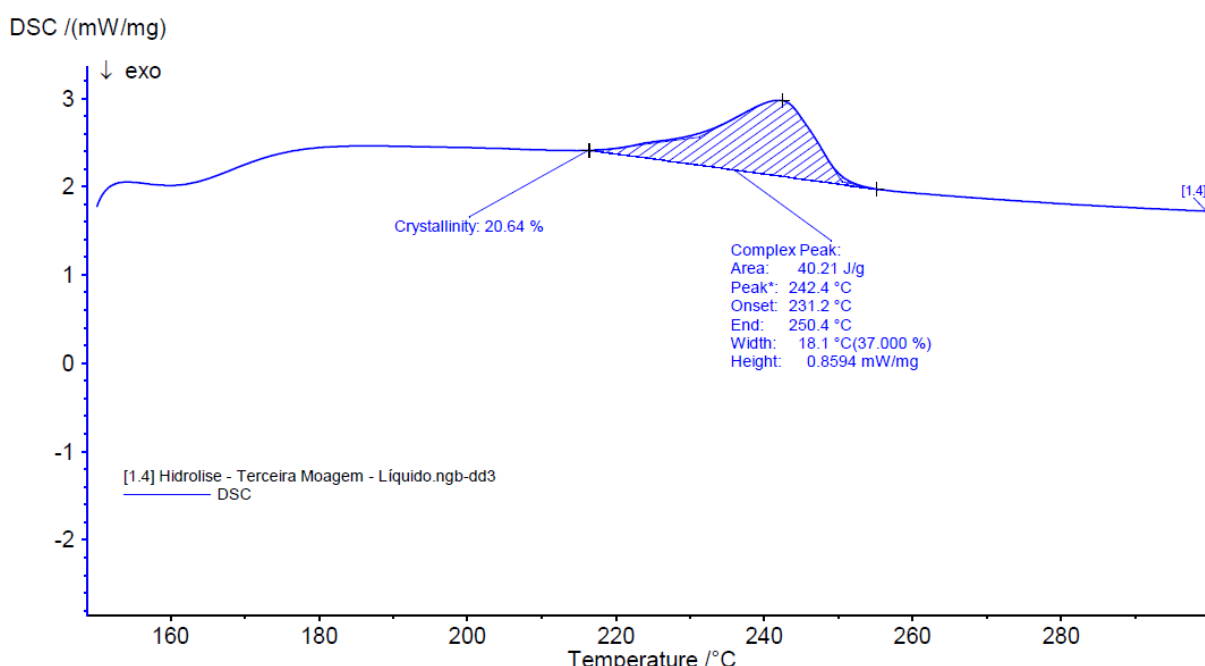


Figura 5.24 – Curva de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) do material PA6,6-GF25 após filtragem e reação de hidrólise, referente a terceira moagem, segundo aquecimento, para a região entre 210 e 260°C,.

5.3.5 Termogravimetria dos materiais identificados como “Sólido” e “líquido”

Nas Figuras 5.25 e 5.26 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas nos materiais hidrolisados após filtragem. Os materiais foram identificados como “sólido” e “líquido” (resíduo sólido após a secagem de toda água filtrada), novamente.

Na Figura 5.25, referente ao material identificado como sólido, durante o aquecimento até 800°C a porcentagem de perda de massa foi de apenas 4,51% (polímero não degradado por completo), permanecendo um material residual de 95,49% (fibras de vidro). No ensaio de TG, a temperatura *Onset* de 391,2°C identifica o início extrapolado da degradação do material polimérico. A completa degradação é concluída em 503°C (DTG). Em 260°C, temperatura das reações de hidrólise, a perda de massa, é desprezível, 0,39%.

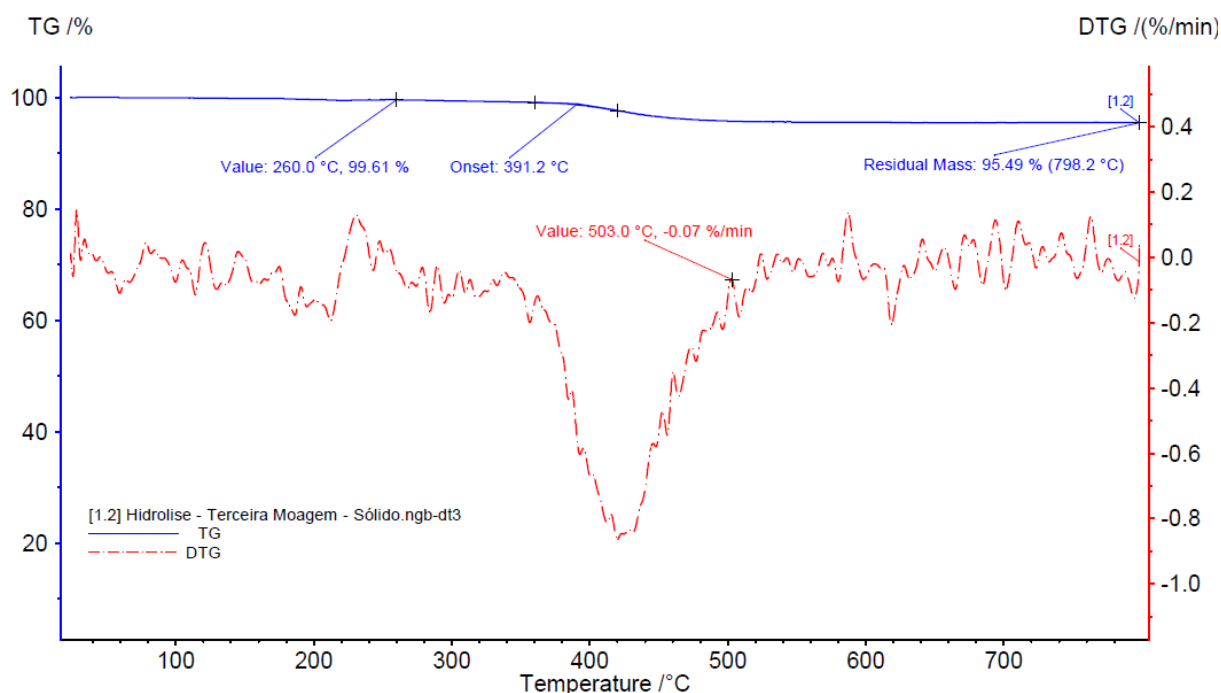


Figura 5.25 – Análise Termogravimétrica de amostra sólida obtida na filtragem após a reação de hidrólise : perda de Massa em função da temperatura e a DTG.

Na Figura 5.26, referente à amostra identificada como líquido, hidrólise ao aquecer o material até 800°C, são observadas duas principais perdas de massa, caracterizadas pelas temperaturas de *Onset*. A primeira perda de massa ocorre em 202,4°C e representa 14,09% do material analisado. Próximo a esta temperatura no

ensaio de DSC (Figura 5.23), foi identificado a temperatura de ebulição do HMD. O ensaio termogravimétrico confirma a perda de massa nesta faixa de temperatura.

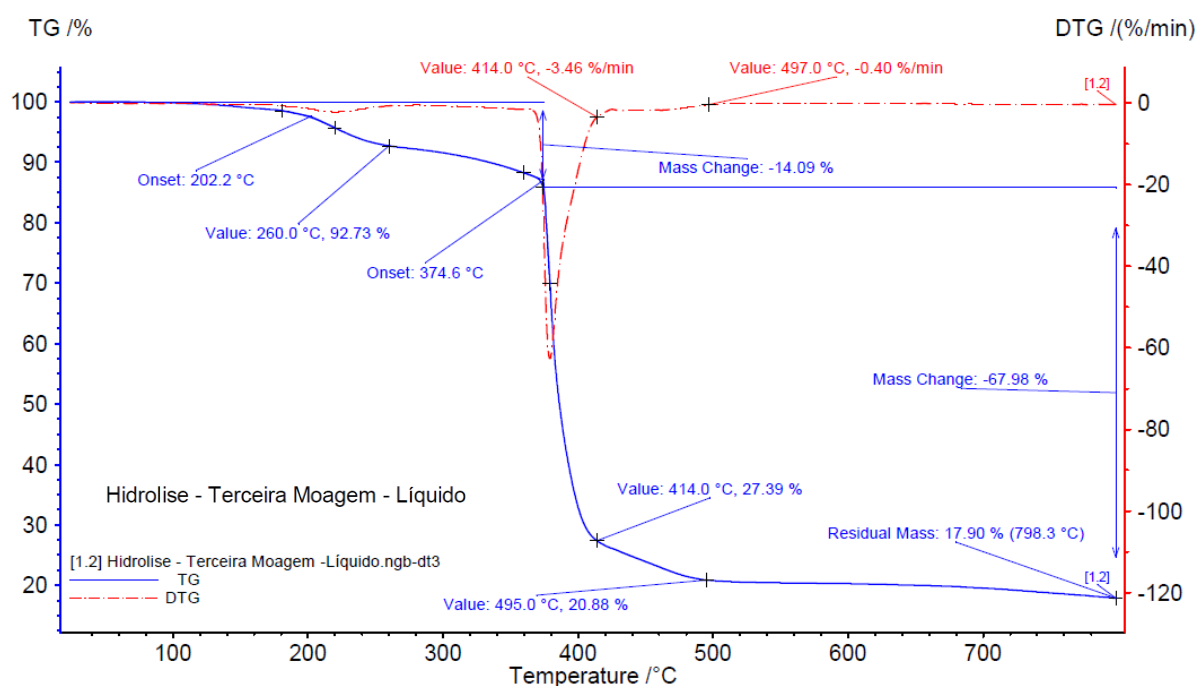


Figura 5.26 – Análise de TG da amostra hidrolisada identificada com líquido, perda de massa em função da temperatura e DTG.

No segundo *Onset*, a 375,7°C ocorre a maior perda de massa que é concluída em 497°C e representa 67,98% da massa da amostra. A amostra da terceira moagem apresentou temperatura extrapolada de degradação térmica antes da reação de hidrólise em 437,8°C e sua perda de massa foi acentuada (similar a Figura 5.5, que representa o comportamento de praticamente todas as amostras de reciclagem mecânicas) até atingir próximo de 526°C. Comparando as duas Figuras, 5.5 e 5.26, é observado que no material hidrolisado, antes da completa degradação térmica, a curva cria uma tendência de diminuir a inclinação e se torna menos acentuada. Esta característica pode evidenciar a diferença de pesos moleculares no

material hidrolisado, isto é, até 424°C (DTG) moléculas com praticamente o mesmo peso molecular se degradam na mesma faixa de temperatura. Em seguida e até 497°C as moléculas apresentam diferentes tamanhos e maiores resistências a temperatura visto que se degradam em temperaturas maiores, próximos a 500°C.

O material residual presente após o ensaio representou 17,90%, o que evidencia que na amostra líquida não havia apenas material despolimerizado e filtrado com a água, mas também algum material inorgânico que passou pelo filtro de celulose com porosidade de 8 µm, provavelmente micropartículas de fibras de vidro.

5.3.6 Análise Elementar do material identificado como “líquido”

Na Tabela 5.12 está descrito o resultado da análise elementar realizada no material identificado como líquido após a reação de hidrólise, filtragem e secagem da água, bem como os valores teóricos para o ácido adípico, hexametileno diamina e sal de náilon.

Tabela 5.12 – Resultado da análise elementar do material identificado como líquido após a secagem da água comparado com as substâncias base para obtenção do PA6,6.

Compostos	%C	%H	%N	%O	%S
Ácido Adípico	49,32	6,85	-	43,84	0
Hexametileno Diamina	62,07	13,79	13,79	-	0
Sal de Náilon	59,01	9,84	11,48	19,67	0
Material Líquido	56,65	8,00	11,16	24,20	0

As concentrações dos elementos químicos C, H, N e O encontradas pela análise elementar mostram que o material líquido obteve teores próximos do Sal de Náilon. Analisando os resultados observou-se que o elemento C para o Sal de Náilon, calculado teoricamente, representa 59,014% na sua massa molar total, enquanto o material líquido obteve um teor de 56,647%, o que representa 95,98% de pureza do material líquido.

Comparando os valores de pureza de 95,98% com a M_v (322 g.mol^{-1}) obtida no material líquido pode-se sugerir que o produto obtido nas reações de hidrólise realizadas neste estudo, obteve moléculas de proporções similares ao sal de náilon. Isso reforça a hipótese que o material sólido recuperado seja uma mistura de ácido adípico, hexametileno diamina, sal de náilon, monômeros e oligômeros de tamanho reduzido.

5.3.7 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas acoplado

A Figura 5.27 mostra o cromatograma do líquido filtrado contendo o material polimérico degradado (sem a secagem do material líquido). Os resultados da análise de Cromatografia Gasosa (CG) primeiramente identificaram a presença de traços de compostos orgânicos voláteis na amostra, tais como: acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), água e ciclopentanona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$). O teor de água na amostra líquida após a filtragem foi obtido por Karl Fisher, chegando a 95,699%.

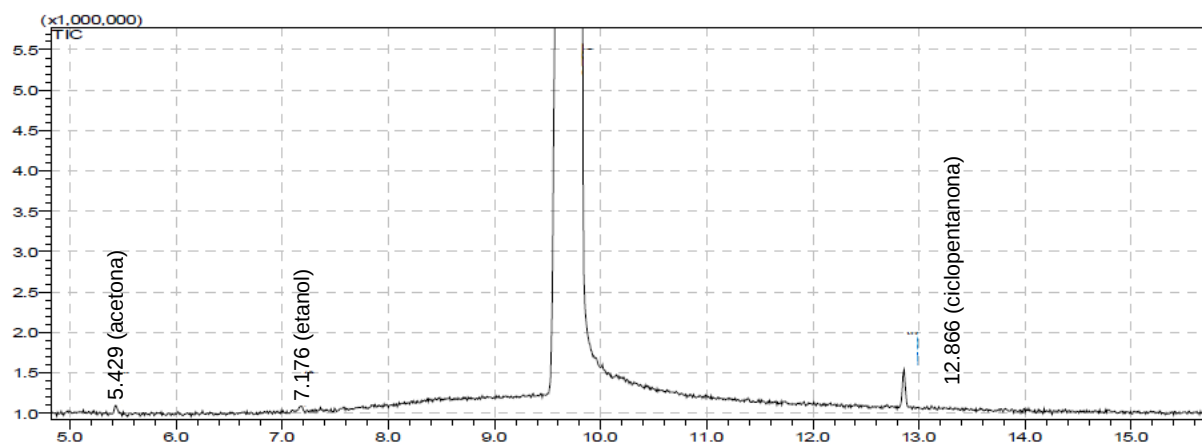


Figura 5.27 - Cromatograma revelando os compostos voláteis presentes na amostra líquida após a filtragem.

Na Figura 5.28 são observados os resultados qualitativos dos compostos orgânicos semi-voláteis da amostra líquida após hidrólise.

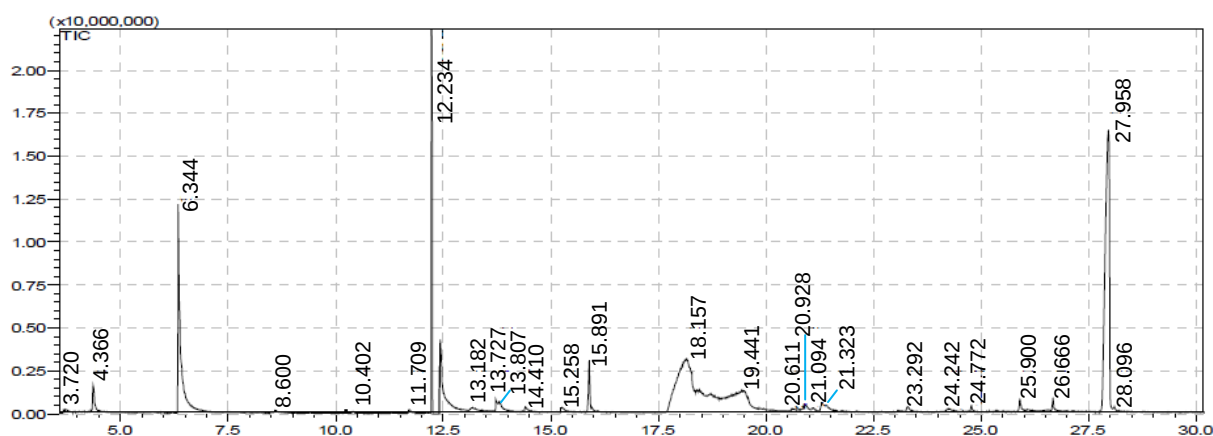


Figura 5.28 – Cromatograma revelando os compostos semi-voláteis presentes na amostra líquida após a filtragem.

Na Tabela 5.13 estão descritos e quantificados os compostos orgânicos semi-voláteis caracterizados na Figura 5.28.

Os resultados da Tabela 5.13 mostram a eficiência do processo de hidrólise no PA6,6. Um total de 26 compostos foram detectados sendo o acetato-2-

oxo-2,3-dihidro- benzo[e]indo (1 ilideno)-hidrazida-azepan-1-ila o de maior peso molecular (334 g.mol^{-1} , destacado em verde, TR=21,32).

Tabela 5.13 – Resultados quantitativos dos composto orgânicos semi-voláteis obtidos no material líquido filtrado após a hidrólise.

TR	Compostos	Fórmula Molecular	Teor % (m/m)	% Total
3,72	4-amino-1-butanol, provavelmente	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$	0,012	0,28
4,36	ciclopentanona	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	0,050	1,16
6,34	homopiperidina	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	0,524	12,18
8,60	1,4-butanodiol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,007	0,16
10,40	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	0,004	0,09
11,70	butirolactama	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$	0,008	0,19
12,23	Hexametileno diamina	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	0,532	12,37
13,18	6-amino-1-hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$	0,012	0,28
13,72	N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3$	0,020	0,47
13,80	3-octanoamina $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ 0,039	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	0,039	0,91
14,41	2-piperidona (pentanolactona)	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	0,014	0,33
15,25	N,N'-dietil-1,6-hexanodiamina	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2$	0,016	0,37
15,89	caprolactama	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	0,083	1,93
18,15	Ácido adípico	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	1,158	26,92
19,44	amina não identificada	?	0,431	10,02
20,61	composto não identificado	?	0,008	0,19
20,92	nonamida	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$	0,031	0,72
21,09	4-aminobutil-guanidina	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4$	0,011	0,26
21,32	acetato-2-oxo-2,3-dihidro- benzo[e]indo (1 ilideno)-hidrazida-azepan-1-ila	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$	0,086	2,00
23,29	1,10-diaminodecano, provavelmente	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2$	0,014	0,33
24,24	laurolactana	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}$	0,014	0,33
24,77	ácido palimítica	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2$	0,011	0,26
25,90	composto não identificado	?	0,021	0,49
26,66	ácido esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	0,015	0,35
27,95	1,8-diazacicotetradecano-2,7-diona	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	1,168	27,16
28,09	composto não identificado	?	0,012	0,28
Σ Total			4,301	100,00

Dentre os compostos destacados em azul na Tabela 5.13 (TR 18,15 e 12,23) o Ácido Adípico, cuja presença foi sugerida no ensaio de DSC, foi quantificado com 26,92%. O Hexametileno Diamina, também comentado no ensaio de DSC, atingiu o teor de 12,37%. Dessa maneira, totalizou-se 39,29% de materiais base que podem servir como matéria-prima para confecção novamente de PA6,6. MENG *et al.* na condição supercrítica (380°C a 28 MPa, 0 min.) obtiveram seus melhores teores de AA e HMD (12 e 11%, respectivamente), totalizando 23% de materiais base. Ou seja, em condições menos agressivas de temperatura e pressão (260°C e 700 psi), foi possível obter um maior teor de AA e HMD.

Outros compostos orgânicos ((TR=6,34 e 27,95) (destacados em vermelho na Tabela 5.13)) que apresentaram um grande teor na hidrólise são: homopiperidina (12,18%) e 1,8-diazaciclotetradecano-2,7-diona (27,16%), totalizando 39,34%. Este último apresenta composição semelhante ao sal de náilon ($C_{12}H_{24}N_2O_3$). Juntos, esses três compostos somados ao AA e ao HMD totalizam 78,63% da amostra. Há ainda outros compostos não identificados.

A grande variedade de compostos orgânicos semi-voláteis obtidos na reação de hidrólise possivelmente ocorreu por conta das condições de tempo e/ou temperatura (ou mesmo de pressão e da relação polímero:água) usados nos experimentos que provavelmente foram diferentes das condições ideais. Para aperfeiçoar o processo de hidrólise as análises de CG podem servir como alternativa aos fatores de resposta no Planejamento de Experimentos com intuito de obter maiores teores de AA e HMD, com isso, determinar melhor as condições de tempo e temperatura para reação para melhores teores de AA e HMD.

5.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5.29 mostra as distribuições de comprimentos das fibras de vidro da amostra da terceira moagem antes e após a reciclagem química, para comparação. As fibras analisadas foram obtidas após os ensaios de termogravimetria da amostra que permaneceu no filtro de celulose.

O comprimento médio das fibras do material da terceira moagem foi de 0,33 mm e após a reciclagem química reduziu para 0,31 mm, esta redução, possivelmente, pode ter ocorrido devido ao processo de agitação magnética no interior do reator que causou a quebra das fibras acima de 0,41 mm.

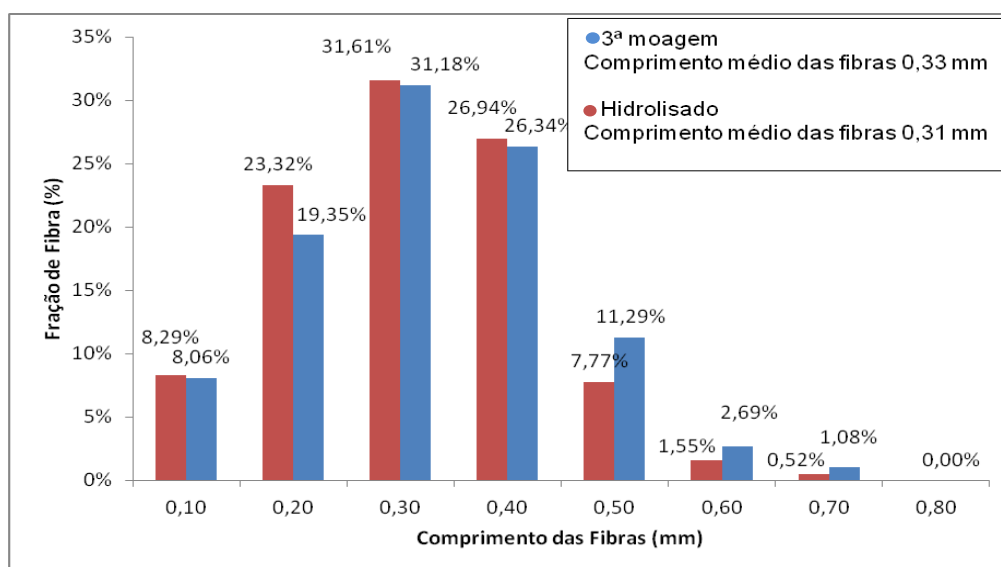


Figura 5.29 – Distribuição do comprimento das fibras: (azul) terceira moagem; (vermelho) terceira moagem após hidrólise.

Novamente de acordo com PEDROSO (1997), como o comprimento crítico das fibras de vidro está entre 0,15 e 0,45 mm, pode-se afirmar que a maioria

das fibras do material submetido a reciclagem química ainda é capaz de atuar como reforços em formulações com compósitos poliméricos.

Considerando esta afirmação, o valor mínimo crítico de comprimento das fibras ser de 0,15 mm, a amostra submetida a reciclagem química somente 8,29% das suas fibras com menos de 0,10 mm.

Dessa forma, é novamente sugerida a viabilidade de aproveitamento das fibras de vidro após a reciclagem química da PA6,6-GF25 a partir da terceira moldagem por injeção e mesmo após a hidrólise.

Na Figura 5.30 é observada a micrografia do resíduo do material reciclado quimicamente após a filtragem. O material acumulado no filtro de celulose foi submetido ao ensaio termogravimétrico e o resíduo do ensaio foi analisado por microscopia eletrônica de varredura.

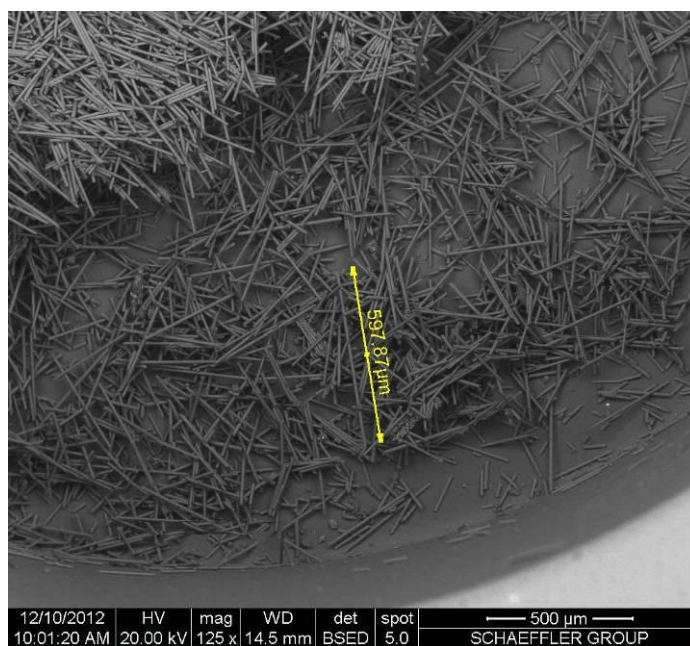


Figura 5.30 – Micrografia do resíduo provindo do ensaio termogravimétrico do material de terceira moagem submetido à reciclagem química, comprimentos de até 0,597 mm.

6 CONCLUSÕES

A injeção da PA6,6-GF25 mostrou-se eficiente até o terceiro processamento de moldagem por injeção, quando a viscosidade reduzida atingiu 130 cm.g^{-1} . Abaixo deste valor, ou seja, em ciclos subsequentes, o processamento em moldagem por injeção começou a apresentar variações, com redução de 50% na pressão de injeção, comprometendo a processabilidade do material. Este foi o critério utilizado para indicar a reciclagem química da PA6,6-GF25 após o 3º processamento de reciclagem mecânica.

Os resultados dos ensaios de teores de fibras de vidro e de calorimetria diferencial exploratória do material injetado em seis ciclos de injeção mantiveram-se relativamente estáveis. Nas análises de TGA observou-se pouca variação na temperatura de degradação térmica dos materiais injetados, porém estes apresentaram valores sempre inferiores ao do material virgem. Os ensaios de densidade estes materiais apresentaram uma pequena tendência de aumento, entre a primeira injeção até a sexta, porém este aumento não influenciou diretamente no grau de cristalinidade analisado pelo DSC.

As fibras de vidro providas dos seis ciclos de processamentos de moldagem por injeção apresentaram uma redução do comprimento durante seus processamentos, o que pode comprometer sua eficácia de atuar como reforço na matriz polimérica.

Através do planejamento de experimentos, determinou-se as condições ótimas de hidrólise neste experimento, quais sejam: que a concentração de 30 mL de água e 1g de PA6,6-GF25, por 3 horas e 30 minutos a 260°C . O resultado final

forneceu 96,57 % de material despolimerizado, e, pouco mais de 97% de fibras de vidro.

Após a hidrólise, a separação das fibras do meio líquido por filtração a vácuo foi eficaz, entretanto, a pequena quantidade de PA6,6 que permaneceu nas fibras teve que ser calcinada para o total aproveitamento das fibras.

As fibras residuais providas da hidrólise tiveram uma pequena redução no seu comprimento médio de 0,33 mm para 0,31 mm, mas, mantendo em grande parte das fibras um comprimento que ainda permite manter a propriedade principal das fibras que é de atuar como reforços no compósito.

A caracterização da fração indicou que o processo de reagir a PA6,6-GF25 em água à alta pressão e temperatura foi eficaz, reduzindo a massa molar (M_v) de M_v 27.604 g.mol⁻¹ antes da hidrólise (3ª moagem) a 322 g.mol⁻¹ após hidrólise. Essa massa molar possui a mesma ordem de grandeza do monômero (sal de náilon), constatando o sucesso da despolimerização. A análise elementar corroborou os resultados viscosimétricos, pois determinou que o material obtido da despolimerização tinha uma composição média similar ao sal de náilon, com cerca de 96% de pureza. Ensaios de DSC e termogravimetria também sugeriram a despolimerização, indicando inclusive a obtenção de ácido adípico e hexametileno diamina.

Nesse sentido, os ensaios de cromatografia gasosa associado a espectrometria de massas mostraram que a obtenção dos monômeros AA e HMD atingiu 39,29% da massa o material submetido à reciclagem química. O restante é formado por materiais de composições e massas molares próximas ao AA e a HMD, bem como do sal de náilon.

O processo de reciclagem química da PA6,6-GF25 se mostrou eficiente uma vez que utilizou-se apenas água desmineralizada para promover as reações de hidrólise. Outra contribuição obtida com a reciclagem química da PA6,6-GF25 foi apontar uma rota alternativa para a obtenção do AA, composto responsável pela emissão de 8% de todo oxido nitroso emitido na atmosfera. Neste experimento foi obtido aproximadamente 26,92% deste material.

7 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o desenvolvimento desta dissertação foram publicadas as seguintes pesquisas:

INFLUÊNCIA DE CICLOS CONSECUTIVOS DE PROCESSAMENTO EM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPÓSITO POLIAMIDA 6.6/FIBRA DE VIDRO, Lázaro L. M. Neto, Sandro D. Mancini, Eduardo M. Júnior. Pôster apresentado no XI Congresso Brasileiro de polímeros (11^o CBPol, 2011). Anais em CD.

Design of Experiments of Hydrolysis of the Polyamide 66 with 25% of Glass fiber (PA6,6 GF25), Lázaro L. M. Neto, Sandro D. Mancini. Pôster apresentado no 7th International Symposium on Advanced Material and Nanostructures (7ISAMN, 2012).

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar reações de hidrólise com massas de água menores que 30 g e de polímeros menores que 1 g.
- Investigar o comportamento das propriedades mecânicas do PA6,6-GF25 nos seis ciclos de reciclagem mecânica.
- Utilizar membranas de poros menores que 8 µm para separação das fases após a hidrólise separando todo os resíduos de fibras.
- Realizar os experimentos de hidrólise ácida e básica com a PA6,6-GF25, variando as temperaturas e tempos de reação.
- Realizar os experimentos de Hidrólise com fatores de resposta os teores de AA e HMD utilizando a técnica de CG para caracterização.
- Estudar a separação do AA e do HMD e suas purificações.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) **O perfil da Indústria Brasileira de transformação de Materiais plásticos**, São Paulo, 2009.

ANDRADE, S. de.; Compósitos I – Materiais, Processos, aplicações, desempenhos e tendências.. In: ZURSTRASSEN, E.; **Materiais 2 – Reforços** São Paulo: abmaco, 2008. cap.3, p.235-270.

ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores) **Anuário da Indústria Automobilística Brasileira**, São Paulo, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D 3417 - **Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)**. Estados Unidos, 1999, 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D5033-00 - **Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics**. Estados Unidos, 2000.

B.G. APOSTLE; J.H. BONFIEL; O.E. SNIDER; R.C. HECKER, Inventors; no assignee; US Patent 3.182.055, 1963

BARROS NETO, B. **Como Fazer Experimentos**, Ed. UNICAMP, 2001.

BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of Polymers Science**, 3ª ed. John Wiley & Sons, Inc. 1984.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, 2ª Ed. Edufscar, São Carlos, 2010.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ª Ed., Tradução Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciências dos Polímeros**, 3.ed., Artliber Editora Ltda: São Paulo, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 1ª Ed., Artliber Editora Ltda: São Paulo 2003.

DO, C. H.; PEARCE, E. M.; BULKIN, B. J. FT-IR Spectroscopic Study on the Thermal and Thermal Oxidative Degradation of Nylons, **Journal of Polymer Science; Part A: Polymer chemistry**, v. 25, p. 2409-2424, 1987.

DUPONT – **DuPont Global Website** – Empresa fabricante de matérias poliméricas. Disponível em http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/Uses_Applications/index.html > Acessado em 09 mar. 2012.

ENLOW, E. M. et al. Discrimination of Nylon Polymers Using attenuated Total reflection Mid-infrared spectra and Multivariate statistical Techniques, **Applied Spectroscopy**, v. 59, nº 8, 2005.

ERIKSSON, P. A.; et. al. Characterization of recycled glass fiber reinforced polyamide 6,6, Annual Technical Conference – **ANTEC 94**, Conference Proceedings, pt 3, p. 2918 – 2921, 1994.

F.G. GALLAGHER, inventor, El DuPont de Nemours and Company, assignee; US Patent 5.710.315, 1998.

FERNANDES, R.; SANTO, A. M. Comportamento das Propriedades Físicas da Poliamida 6,6 (NYLON 6.6) após Reciclagem, **XII Encontro latino americano de Iniciação científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação** – Universidade do Vale do Paraíba, 2009.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Plastics – Determination of ash – Part 4: Polyamides/ISO 3451-4**, Second edition, 1998, 5 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Plastics – Determination of viscosity number – Polyamides / ISO 307**, Fourth edition, 2003, 25 p.

J.L. BALINT; J. GREENBUTG, inventors; Allied Corporation, assignee; US Patent 4.764.607, 1988.

LENARDÃO, E. J. et al. “Green Chemistry” – os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v26, n1, 2003.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, **Química Nova**, v. 27, nº 4, p. 670-673, 2004.

MANO, E. B.; MENDES L. C. **Introdução à Polímeros**, 2ª Ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M.N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET Advindos de Garrafas de Refrigerantes Pós Consumo. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, p 68-75 abr/jun, 1998.

MANCINI, S. D. **Estudos de Hidrólise de PET pós-consumo no estado sólido visando a reciclagem química**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP. 2001.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo, **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, nº 1, p. 34 – 40, 2002

MANTIA, F. L. **Handbook of Plastics Recycling**, 1ª ed., Rapa Technology Limited: 2002

MENG, L. et al. Studies on the decomposition behavior of nylon-66 in supercritical water, **Polymer degradation and Stability**, Harbin, 83, p. 389-393, 2004

NEMADE, A. M.; MISHRA, S.; ZOPE, V.S. Chemical Recycling of Polyamide Waste at various temperatures and Pressures Using High Pressure Autoclave Technique, **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 110-114, 2011.

KAMIMURA, A.; YAMAMOTO, S. **An Efficient Method to Depolymerize Polyamide Plastics: A New use of Ionic Liquids**, Organic letters, v 9, nº 13, p. 2533 – 2535, 2007

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**, 1.ed. New Yourd: Hanser, 1995.

PEDROSO, A. G. **Reciclagem de Poliamida 6 Reforçada com Fibra de Vidro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP. 1997.

PLÁSTICO MODERNO. Revista mensal de plásticos. São Paulo: Ed. 444, out. 2011. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/reportagem.php?rrid=811&rppagina=1>>. Acesso em 29 fev. 2012.

PLÁSTICO MODERNO. Revista mensal de plásticos. São Paulo: Ed. 366, out. 2002. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/reportagem.php?rrid=599&rppagina=3>>. Acesso em 07 mar. 2012.

PLASTIVIDA **Monitoramento dos Índices de reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil (IRmP)**; Apresentação em Power Point. 2010.

POLK, M. B. et al. Nylon 66, Nylon 46, and Pet Phase-Transfer-Catalyzed Alkaline Depolymerization at atmospheric Pressure, **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 38: 3, 459 – 470, 1999.

PUTZIG, C. L. et al. Infrared Spectrometry, **ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 64, nº 12, 1992.

RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, S. J.; PORTMANN, R. W. Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone depleting substance emitted in the 21st century, **Science**, v. Science Express, 2009.

R.J. MCKINNEY, inventor; El DuPont de Nemours and Company, assignee; US Patent 5.302.756, 1994.

S. BODRERO; E. CANIVENC; F. CANSELL, **ACS Polymers Preprints**, 39, 150, 1998.

SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide, **Science**, v.281, p.1646 – 1647, 1998

Shan, G-. F.; Yang, W.; Tang, X. G.; Yang, M. B.; Xie, b. H.; Fu, Q.; Mai, Y-. W.; Multiple melting behaviour of annealed crystalline polymers, **Polymers Testing**, v. 29, p273-280, 2010.

SIMIELLI, E. R.; SANTOS, P. A. **Plásticos de Engenharia**, Artliber Editora Ltda: São Paulo, 2010.

SMITH, R. L. et al. Phase Behavior and Reaction of Nylon 6/6 in Water at High Temperature and Pressures, **Journal of Applied Polymer Science**, Japan, v. 76, p. 1062-1073, 2000.

SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de Polímeros, **Química Nova**, v. 28, nº 1, p. 65 – 75, 2005.

STEPPAN, D. D.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. A simplified degradation model for nylon 6,6 polymerization, **Journal of Applied Polymers Science**, v. 42, p.1009-1021, 1991.

TAYLOR, W. R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems Na₂O-SiO₂ and Na₂O-Al₂O₃-SiO₂, **Earth Planet Sci.**, v. 99, nº 1, p. 99, 1990.

THE MERCK INDEX, 8^a ed. Nova Jérsei, Merck & Co Inc., 1968 and 1713 p

U. SEELINGER; W.F. MULLER; F. HEIMANN; G. HUBER, W. HABERMANN; H. VOSS; H. SIEGEL, inventors; BASF AG, assignee; world Patent 9.325.514A1, 1993.

WU, Y et al. FT-IR Spectroscopic Investigation on the Interaction Between Nylon 66 and Lithium Salts, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p.2869-2875, 2004.

APÊNDICE

Apêndice A – TABELAS E FIGURAS PARA CALCULOS DE VISCOSIDADE INTRINSECA NA RECICLAGEM MECÂNICA.

As Tabelas 1 a 6 apresentam os resultados das viscosidades Reduzida, Específica, Relativa e Inerente das amostras de PA6,6-GF25 que foram submetidas aos seis ciclos de reciclagem mecânica em quatro diferentes concentrações do material compósito na solução com H_2SO_4 .

Com base nos resultados das viscosidades específicas e Inerentes de cada amostra, foram determinados os gráficos e encontradas as respectivas viscosidades intrínsecas das referidas amostras (Figuras 1 a 6).

Tabela 1 – Viscosidades, quatro concentrações com material da primeira moagem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,000393	99,789	1,04686	0,04686	117,89240	115,21350
0,000773	104,535	1,09666	0,09666	125,12180	119,43830
0,001898	117,958	1,23746	0,23746	125,14550	112,28660
0,003776	144,203	1,51280	0,51280	135,79580	109,62240

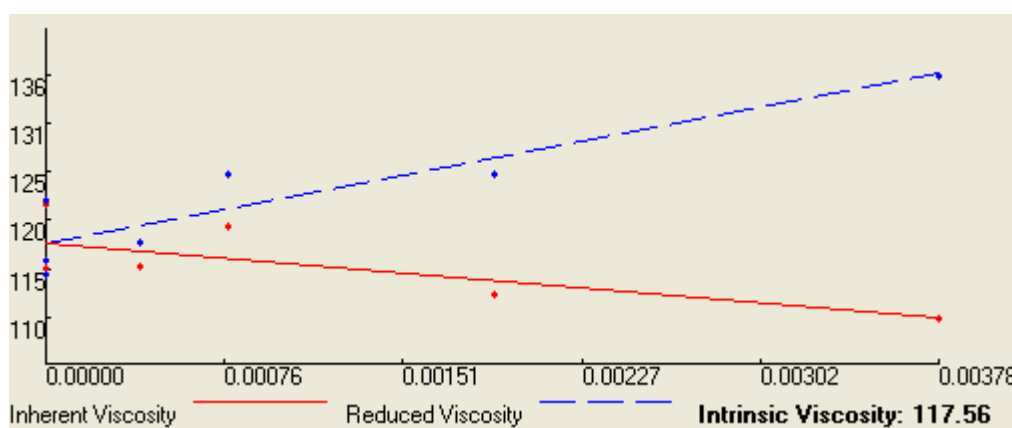
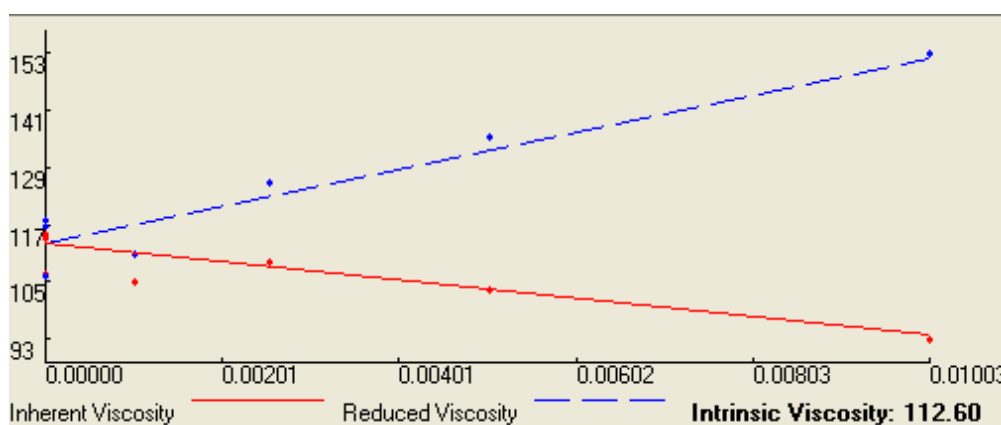


Figura 1 – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provida da primeira moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.

Tabela 2 – Viscosidades, quatro concentrações com material da segunda moagem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,001013	106,019	1,11222	0,11222	110,80440	105,01640
0,002551	125,919	1,32099	0,32099	125,83600	109,13260
0,005037	160,337	1,68205	0,68205	135,39730	103,23050
0,010033	241,483	2,53334	1,53334	152,82590	92,64584

**Figura 2** – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provida da segunda moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.**Tabela 3** – Viscosidades, quatro concentrações com material da terceira moagem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,001028	106,409	1,11631	0,11531	113,18530	107,07260
0,002524	124,734	1,30855	0,30855	122,26040	106,55720
0,005051	158,849	1,66645	0,66645	131,94350	101,10740
0,010136	239,872	2,51644	1,51644	149,60420	591,04310

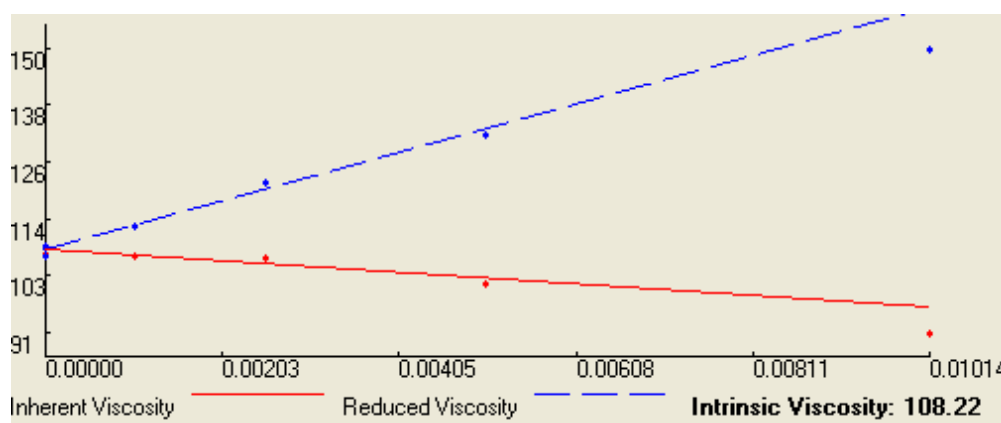
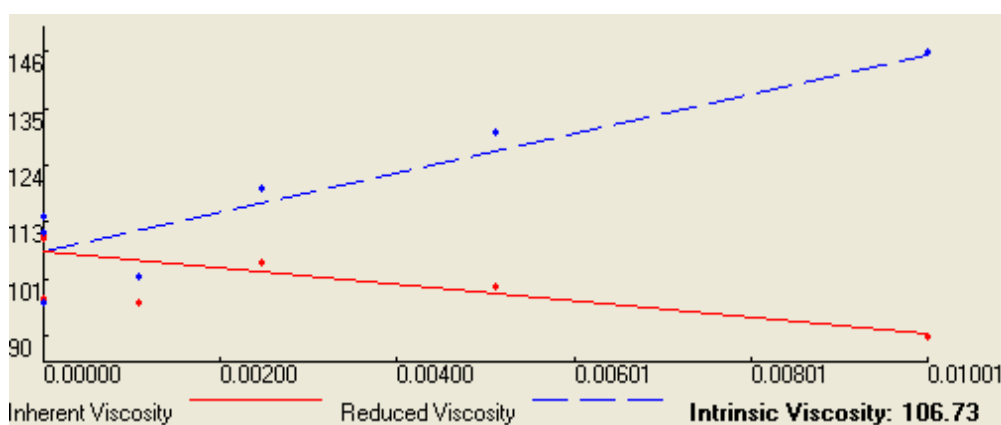
**Figura 3** – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provida da terceira moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.

Tabela 4 – Viscosidades, quatro concentrações com material da quarta moagem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,001067	105,734	1,10923	0,10923	102,35390	97,13997
0,002475	123,578	1,29643	0,29643	119,76540	104,89100
0,005124	159,156	1,66967	0,66967	130,68780	100,04020
0,010010	235,031	2,46565	1,46565	146,41890	90,15550

**Figura 4** – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25, provida da quarta moagem, a partir de ensaios de viscosidade do material com quatro diferentes concentrações.**Tabela 5** – Viscosidades, quatro concentrações com material da quinta moagem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,001015	117,001	1,10663	0,10663	105,07420	99,84113
0,002510	136,296	1,28911	0,28911	115,16440	101,15940
0,005059	172,951	1,63581	0,63581	125,64810	97,28378
0,010027	256,282	2,42397	1,42397	142,01900	88,30551

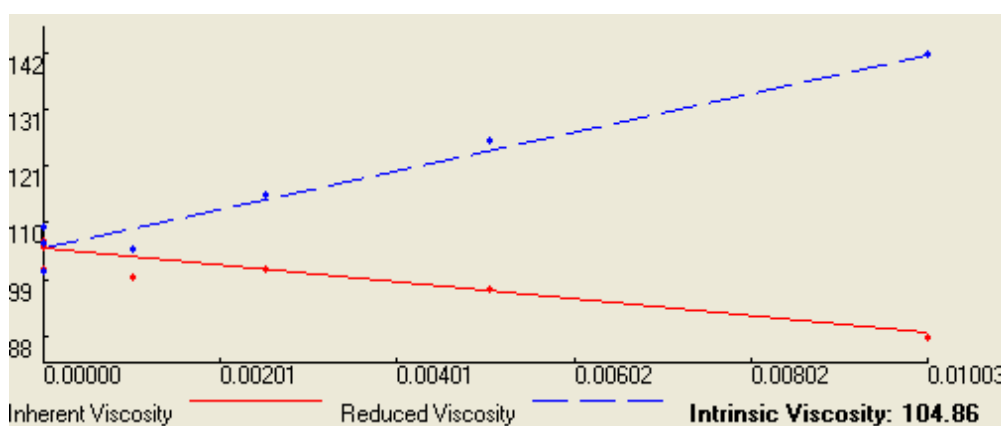
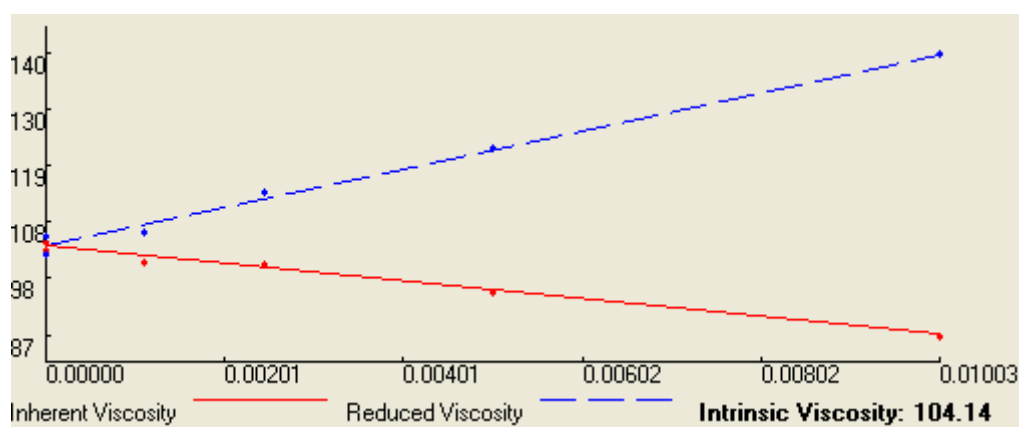
**Figura 5** – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25 após ser submetida a cinco ciclos de moldagem por injeção. Ensaios de viscosidade com quatro diferentes concentrações.

Tabela 6 – Viscosidades, quatro concentrações com material da sexta moagem.

Concentração (g.mL ⁻¹)	t _c (s)	η_r	η_{esp}	η_{red} (mL.g ⁻¹)	η_{iner} (mL.g ⁻¹)
0,001097	118,116	1,11716	0,11716	110,5815	104,37290
0,002455	135,390	1,28005	0,28055	117,5217	103,25730
0,005022	170,779	1,61527	0,61527	126,5471	97,95907
0,010030	254,215	2,40442	1,40442	142,2124	88,37573

**Figura 6** – Identificação da Viscosidade Intrínseca da PA6,6-GF25 após ser submetida a seis ciclos de moldagem por injeção. Ensaios de viscosidade com quatro diferentes concentrações.