



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo comparativo da compatibilização de poliamida têxtil reciclada pelo processo
de radiação ionizante**

BÁRBARA VARGAS FERREIRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Prof. Dra. Duclerc Fernandes Parra**

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo comparativo da compatibilização de poliamida têxtil reciclada
pelo processo de radiação ionizante**

BÁRBARA VARGAS FERREIRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Prof. Dra. Duclerc Fernandes Parra**

**Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN**

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

FERREIRA , B. V. ***Estudo comparativo da compatibilização de poliamida têxtil reciclada pelo processo de radiação ionizante.*** 2021. 107 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Bárbara Vargas

Estudo comparativo da compatibilização de poliamida têxtil reciclada pelo processo de radiação ionizante / Bárbara Vargas Ferreira; orientadora Duclerc Fernandes Parra. -- São Paulo, 2021.
107 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. poliamida. 2. polietileno. 3. irradiação. 4. compatibilização. 5. reciclagem. I.Parra, Duclerc Fernandes , orient. II. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, Márcia e Euler, minha irmã Beatriz e meu anjo da guarda, Maria Aparecida (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me dado força para continuar com essa pesquisa mesmo após todas as dificuldades, que toda honra e glória seja dada a ele.

Ao meus pais, Márcia e Euler, minha irmã Beatriz que sempre me apoiaram e me encorajaram nos momentos que mais precisei e continuam sendo meus maiores motivadores.

Ao Richard, pelo companheirismo de todos os momentos e por me incentivar a sempre buscar o melhor de mim, mesmo sendo desafiador. E por todo o suporte e zelo que tem por mim.

As minhas amigas Priscila e Máise, que são minha inspiração e nesses dez anos me incentivaram em todas as etapas de minha vida, inclusive a entrar no mestrado e realizar toda essa jornada.

A minha orientadora professora Dra. Duclerc Fernandes Parra, que me aceitou como sua aluna e sempre foi compreensiva e dedicada ao nosso trabalho, obrigada por todas as nossas discussões que sempre me fizeram refletir e aprender mais.

Ao professor Dr. Guilherme Wolf Lebrão, pelo apoio e contribuição dedicada ao meu desenvolvimento pessoal e profissional, auxiliando em todos os suportes das análises.

A empresa Boomera do Brasil, pelo suporte dos colegas Guilherme Brammer, André Kenji e Maiara Tuller, com o conhecimento e disponibilidade da utilização dos equipamentos para realização dos ensaios de reciclagem mecânica.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia, pelo suporte dos colegas Prof. Dr. Cabral, Thaiza, Ivone, Erica, Marina, Henrique, Matheus e Pablo. E pela disponibilização dos equipamentos do Laboratório de Ensaios térmicos para realização dos ensaios.

E todos aqueles que torceram e me incentivaram para que mais uma jornada acadêmica fosse concluída.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

RESUMO

FERREIRA, B. V. ***Estudo comparativo da compatibilização de poliamida têxtil reciclada pelo processo de radiação ionizante***. 2021. 107 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo

Além de serem um problema ambiental, os resíduos sólidos possuem materiais poliméricos em suas composições que podem ser reintroduzidos na fabricação de novas peças, com tecnologias sem grandes investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas com a reciclagem. A mistura de dois ou mais polímeros pode apresentar incompatibilidade, e é possível obter a miscibilidade a partir da compatibilização. O objetivo do projeto é identificar as propriedades da poliamida (PA) têxtil irradiada por fonte ionizante de radiação gama nas doses de 80, 120 e 150 kGy, com formação de blenda a partir da junção com o polímero polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado e aditivo anidrido maleico (MAH), realizada a partir do processamento por reciclagem mecânica. Foram processadas em extrusora dupla-rosca com perfil de temperatura de médio de 235°C e rotação da rosca no processo de 120 rpm. A metodologia utilizada para acompanhar e avaliar as mudanças físicas e químicas das amostras compõe-se dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Índice de fluidez (MFI), ensaio de tração e de impacto. Os resultados dos experimentos mostraram que para as doses iniciais de 80 e 120 kGy, os resultados não foram satisfatórios, comparando com a amostra não irradiada e levando em consideração todos os resultados dos ensaios. Já para a amostra obtida na dose de 150 kGy foi possível observar compatibilização entre as moléculas de PA e PEAD, com alterações significativas.

Palavras-chave: poliamida, polietileno, irradiação, compatibilização, reciclagem

ABSTRACT

FERREIRA , B. V. ***Comparative study of the compatibilization of textile polyamide recycled by the ionizing radiation process.*** 2021. 107 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo

In addition to being an environmental problem, solid waste has polymeric materials in its compositions that could be reintroduced in the manufacture of new parts, with technologies without large investments applied in the development of new routes, with the involvement of recycling. The mixture of two or more polymers can show incompatibility, and it is possible to obtain the miscibility from the compatibilization. The aim of the project is to identify the properties of textile polyamide (PA) irradiated by an ionizing source of gamma radiation at doses of 80, 120 and 150 kGy, with blend formation from the addition of recycled high density polyethylene polymer (HDPE) and maleic anhydride compatibilizer (MAH), carried out from processing by mechanical recycling. They were processed in a twin-screw extruder with an average temperature profile of 235°C and screw rotation in the 120 rpm process. The methodology used to monitor and evaluate the physical and chemical changes of the samples consists of Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Melt Flow Index (MFI), mechanical tensile and impact testing. The results of the experiments showed that for the initial doses of 80 and 120 kGy, the results were not satisfactory, comparing with the non-irradiated sample and taking into account all test results. For the sample obtained at a dose of 150 kGy, it was possible to observe compatibilization between PA and HDPE molecules, with significant changes.

Key words: polyamide, polyethylene, irradiation, compatibilization, recycling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação da performance dos polímeros	23
Figura 2 - Estrutura da cadeia produtiva e distribuição têxtil e confecção ...	25
Figura 3 - Reação generalizada de poliamida.....	28
Figura 4 - Sal de náilon	28
Figura 5 - Poliamida	29
Figura 6 - Obtenção da poliamida por condensação.....	29
Figura 7 - Estrutura generalizada do polietileno.....	30
Figura 8 - Representação da morfologia da blenda imiscível	36
Figura 9 - Estrutura do anidrido maleico	38
Figura 10 - Estrutura da compatibilização do anidrido maleico com estrutura de PA e PEAD.....	39
Figura 11 - Esquema de extrusora.....	49
Figura 12 - Zonas características da rosca	51
Figura 13 - Fluxo utilizado para preparação e caracterização das blendas .	54
Figura 14 - Corpos de prova de tração e impacto	57
Figura 15 – Tecidos das três amostras comparativos de tecido não irradiado versus tecido irradiado, utilizadas para a preparação das blendas das amostras B, C e D respectivamente.....	65
Figura 16 - Preparação das blendas das amostras A, B, C e D respectivamente.....	67
Figura 17 - Saída do material após processamento sem formação de fio ...	68
Figura 18 - Formação de fio constante após processamento das blendas ..	69
Figura 19 – Amostra de tecido, fio da blenda após processamento e resina derivada do fio.....	70
Figura 20 - Curvas de DSC da 1ª fusão, correspondente às quatro amostras estudadas	73
Figura 21 - Curvas de DSC da 1ª fusão, correspondente ao intervalo da poliamida das quatro amostras estudadas.....	74
Figura 22 - Mecanismo de degradação da poliamida	75
Figura 23 - Espectros de FTIR da PA pura processada e não irradiada e da Amostra A não irradiada	78

Figura 24 - Espectros de FTIR das amostras A, B, C e D, com alguns picos em destaque indicados pelo número de onda em cm^{-1}	79
Figura 25 - Espectros de FTIR (3100 a 3300 cm^{-1}) do pico característico das quatro amostras analisadas	80
Figura 26 - Espectros de FTIR (1450 a 1850 cm^{-1}) dos picos característicos da poliamida, das quatro amostras analisadas	81
Figura 27 - Espectros de FTIR dos picos característicos no intervalo de 575 a 750 cm^{-1}	82
Figura 28 - Imagens de MEV das amostras com aumento de $3000\times$ a) A, sem irradiação, b) B, dose de 80 kGy , c) C, dose de 120 kGy , d) D, dose de 150 kGy	83
Figura 29 - Imagens de MEV das amostras com aumento de $8000\times$ a) A, sem irradiação, b) B, dose de 80 kGy , c) C, dose de 120 kGy , d) D, dose de 150 kGy	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Separação das amostras de PA	53
Tabela 2 - Composição das amostras estudadas	54
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para extrusão das blendas	55
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para injeção dos CP's.....	57
Tabela 5 - Parâmetros do equipamento para ensaio de impacto.....	64
Tabela 6 - Sequência de temperaturas do processamento 1.....	68
Tabela 7 - Sequência de temperaturas do processamento 2.....	69
Tabela 8 - Sequência de temperaturas do processamento 3.....	69
Tabela 9 - Média da sequência dos índices de fluidez, temperatura e carga utilizada durante o teste das amostras.....	71
Tabela 10 - Resultados obtidos pela análise de DSC, para o PEAD e PA da amostra não irradiada e as amostras irradiadas	76
Tabela 11 - Resultados do ensaio mecânico de tração	86
Tabela 12 - Resultados da média e desvio padrão de todas as amostras para o ensaio mecânico de Impacto.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔH_f	Entalpia de fusão da amostra
AM	Anidrido maleico
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CETER	Centro de Tecnologia das Radiações
CP	Corpo de prova
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de alta densidade
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia
kGy	Quilo Gray
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
MFI	Índice de Fluidez (<i>Melt Flow Index</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PET	Politereftalato de etileno
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD	Polietileno de ultra baixa densidade
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
X_c	Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Polímeros	22
3.1.1	Termoplásticos	23
3.1.2	Termofixos	24
3.1.3	Polímeros têxteis	25
3.1.4	Processamento dos resíduos poliméricos	27
3.2	Poliamidas	27
3.3	Polietilenos	30
3.3.1	PEAD	32
3.4	Blendas poliméricas	34
3.5	Miscibilidade	34
3.5.1	Imiscíveis	36
3.6	Compatibilização	37
3.7	Degradação	40
3.7.1	Degradação térmica	41
3.8	Radiação	42
3.8.1	Irradiação da poliamida	44
3.9	Reciclagem	45
3.9.1	Tipos de reciclagem	46
3.9.2	Reciclagem Mecânica	47
3.10	Extrusão	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52

4.1 Materiais	52
4.2 Métodos	52
4.2.1 Irradiação da poliamida	53
4.2.2 Preparação das blendas	53
4.2.3 Determinação das condições e processamento por extrusão das blendas	55
4.2.4 Injeção dos corpos de prova	56
4.3 Caracterização das blendas	58
4.3.1 Caracterização por índice de fluidez	58
4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	59
4.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	61
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.3.5 Ensaio mecânico de tração	63
4.3.6 Ensaio mecânico de impacto	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 Irradiação	65
5.2 Preparação de blendas	66
5.3 Condições de processamento e extrusão	67
5.4 Índice de fluidez	70
5.5 DSC	72
5.6 FTIR	77
5.7 MEV	82
5.8 Ensaio mecânico de tração	85
5.9 Ensaio mecânico de impacto	88
6. CONCLUSÕES	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o termo sustentabilidade é utilizado enfaticamente nos setores industriais, pois o impacto ambiental exige alternativas nos processos atuais e no descarte dos resíduos. A produção de bens que não geram danos ao ambiente tem alcançado importância por ser mais ecológico e beneficia a produção eficiente, com menores valores em consumo de energia e recursos.

Apesar do conceito de produção ecológica, o descarte dos resíduos, denominada matéria prima secundária, atrai atenção pois além de ser um problema social, os resíduos apresentam materiais poliméricos que podem ser reintroduzidos em processos, a partir do desenvolvimento de novas técnicas. Os resíduos poliméricos recuperados podem ser misturados ou utilizados em sua totalidade como resina pós consumo (FATHY, 2010).

Em conjunto com o desenvolvimento de novas técnicas para o aumento da produção e redução de custos, os mercados têm sido pressionados para dar uma nova utilização aos resíduos, sejam eles descartados interna ou externamente. O desenvolvimento de blendas é o foco em diversas empresas de embalagens, a fim de atingir as exigências de mercado para obtenção de novos polímeros reciclados com propriedades e qualidade comparativas com o material virgem (FERRO, 2003).

Para a recuperação dos resíduos, a reciclagem mecânica é a alternativa viável dentre as existentes atualmente, que consiste no processamento dos resíduos em uma extrusora com temperaturas adequadas para a fusão total dos componentes. Porém, uma das maiores dificuldades da reciclagem mecânica dos polímeros, principalmente os obtidos por policondensação, é a depreciação de suas propriedades mecânicas. Estabelecer processos ideais para a reutilização e reciclagem de materiais poliméricos, continua sendo um desafio mundial (FATHY, 2010).

A técnica da extrusão envolve o processamento dos materiais poliméricos para obter uma massa homogênea, utilizando um ou mais

resíduos, com aditivos compatibilizantes, se justificada sua aplicação para a produção de blendas. O sistema da extrusora consiste em fundir o material no decorrer de uma rosca para moldar o termoplástico sob temperatura e pressão constante. A função da rosca é transportar o polímero pelo comprimento da extrusora, fundindo-o e conformando como uma carga contínua de um fluido viscoso (MANRICH, 2005).

Após todo o percurso do comprimento da extrusora, o material sai no formato da matriz acoplada no extremo da alimentação e, sua solidificação ocorre por ajuda de meios aceleradores, como água e sopradores de ar. As temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora são determinadas com base no comportamento reológico do material, levando em consideração o ponto de fusão e a tensão de cisalhamento (MANRICH, 2013).

A combinação de polímeros para a produção de blendas tem como resultado frequente um sistema multifásico, devido à falta de afinidade química entre eles. As blendas imiscíveis apresentam variações das propriedades mecânicas que não são adequadas para aplicações industriais, relacionada à degradação que os polímeros sofrem durante as etapas do processo. Assim, a introdução de compatibilizantes é essencial, tornando o material miscível ao reduzir a tensão interfacial entre as fases, melhorando as propriedades de interesse (BEZERRA *et al.*, 2014).

A compatibilização é um processo de modificação das propriedades interfaciais em blendas poliméricas imiscíveis, estabilizando a morfologia desejada (UTRACKI, 2002). A realização deste método pode ocorrer com adição de um agente modificante ou um processo como a radiação ionizante. A interação da força de adesão entre o polímero e o compatibilizado, pode ser avaliada através de testes mecânicos, no qual após análise dos resultados, a amostra padrão e as compatibilizadas são comparadas (BRINK, 2012).

As blendas poliméricas podem ser produzidas a partir da combinação de materiais de alto valor agregado como os termoplásticos de engenharia, poliamidas (PA) e, poliolefinas de baixo custo como o polietileno (PE). A união desses polímeros traz um aumento de características físicas, químicas e mecânicas compatíveis (BEZERRA *et al.*, 2014).

As blendas de PA e PE são interessantes devido ao comportamento complementar destes polímeros, pois combinam as

propriedades termo-mecânicas, com elevada resistência ao impacto, custo baixo e processabilidade fácil. Porém, por serem termodinamicamente imiscíveis e mecanicamente incompatíveis, a compatibilização pode ser obtida por meio da modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas (VALLIM, 2007).

As poliolefinas sofrem principalmente degradação termo-oxidativa e por cisalhamento, conseqüentemente, apresentam reticulação, devido ao aumento da massa molar. Por outro lado, as poliamidas são mais suscetíveis à hidrólise, resultando na redução da massa molar (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

A PA é um polímero que se encontra em diferentes aplicações, pois é um material que possui características para substituição do metal pelo polímero, empregado em peças como engrenagens (CALLISTER JÚNIOR, 2008). A PA tem leveza, coeficiente de atrito baixo, resistência ao desgaste e agentes químicos, possui cristalinidade alta, resistência à tração, elasticidade, tenacidade e abrasão. Uma característica negativa é a absorção de umidade. A substituição por materiais mais leves e resistentes traz redução da massa e diminuição no custo (WIEBECK; HARADA, 2005).

Outra aplicação da PA é na indústria têxtil, utilizada pura ou com a mistura de outras fibras. É considerada uma das mais nobres fibras pois apresenta resistência mecânica 3,5 vezes superior ao algodão e é utilizada para a confecção de diferentes estilos de roupa (AMARAL, 2016).

A utilização desse material em grande escala pela sua capacidade de uso diversificado, tem como consequência a elevação dos índices de descarte de aparas na indústria têxtil. O descarte de matéria prima secundária têxtil não possui reciclagem designada, pois não há instruções acessíveis para a realização do descarte e, as empresas responsáveis para novas rotas de reciclagem estão em processo de estudos e desenvolvimentos, não possuindo altas demandas de retirada e coleta da matéria prima secundária do meio para o desenvolvimento de novos produtos (FERREIRA; FONSECA; SARON, 2011).

A utilização de polímeros em suas diversas formas físicas, como tecidos, filmes e aparas rígidas, traz uma necessidade do entendimento de melhor processamento, com o uso, se necessário, de aditivos e outros compostos, para aumentar a certeza das propriedades resultantes do material produzido, como massa molar média, resistências mecânicas, térmicas e

físicas com resultados factíveis para a utilização em diversos processos. Diante disso, o processo de reciclagem necessita de um passo anterior a extrusão, para entendimento do problema, reduzindo a possibilidade de degradação do material, e como alternativa tem-se o uso da radiação ionizante (WIEBECK; HARADA, 2005).

A radiação ionizante pode ser utilizada para alterar as propriedades de diversos polímeros, como no projeto estudado, a PA não aditivada. Devido as alterações na viscosidade da PA durante o processamento mecânico, as zonas de aquecimento do processamento devem ser controladas, para que não haja degradação térmica do polímero durante o processamento (FATHY, 2010).

As alterações de algumas propriedades são promovidas com a utilização da radiação ionizante, e tem-se algumas vantagens, como a não produção de resíduo radioativo, o polímero não apresenta toxicidade e riscos de contaminação (FATHY, 2010).

De acordo com a dose de radiação e o meio onde será realizado o processo, há diferentes alterações nas propriedades e condições do material. Para o projeto, a principal justificativa para utilização da técnica é promover alterações nas propriedades mecânicas e aumentar a capacidade de compatibilização com um material quimicamente não compatível, o polietileno.

Se não houvesse compatibilização, as características apresentadas não seriam adequadas para aplicações industriais. Para contornar este problema, a compatibilização tem a função de reduzir a tensão interfacial entre as fases, e possibilita que materiais considerados imiscíveis, possam ser unificados em uma fase, com uma larga faixa de características físicas, químicas e mecânicas a custo baixo e, ainda apresentam a possibilidade de poderem passar pelo processo de reciclagem (BEZERRA *et al.*, 2014).

Alguns estudos foram realizados para estudar a morfologia, o comportamento térmico e as propriedades mecânicas de blendas PA6/PEUAPM com um copolímero de polietileno de alta densidade (PEAD) e anidrido g-maleico (g-MAH) como agente compatibilizante. Com a adição de HDPE-g-MAH, a morfologia da mistura mudou significativamente; propriedades como resistência à tração, módulo de Young, alongamento na

ruptura e resistência ao impacto de Izod foram superiores quando comparadas à mistura sem o compatibilizante (YAO, *et al.* 2000).

Mediante ensaios específicos térmicos e mecânicos, é possível determinar as propriedades, composição e desempenho dos materiais poliméricos na blenda. Com a diversificação dos polímeros em aplicações de engenharia, as técnicas para caracterização dos polímeros tiveram um grande avanço (CANDIAN, 2007).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi elencar uma das principais técnicas de reciclagem para o reaproveitamento dos resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado e da poliamida (PA) reciclada, compatibilizados, de forma a compensar a degradação resultante do reprocessamento dos termoplásticos e avaliar em termos experimentais a compatibilidade e os efeitos do processo de irradiação, aplicado para incrementar as propriedades mecânicas do produto final.

Em termos específicos, os objetivos foram:

- Avaliar e comparar os comportamentos da blenda não irradiada e as blendas com a poliamida irradiada com radiação gama nas doses de 80, 120 e 150 kGy;
- Caracterizar os materiais segundo propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e espectroscópicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

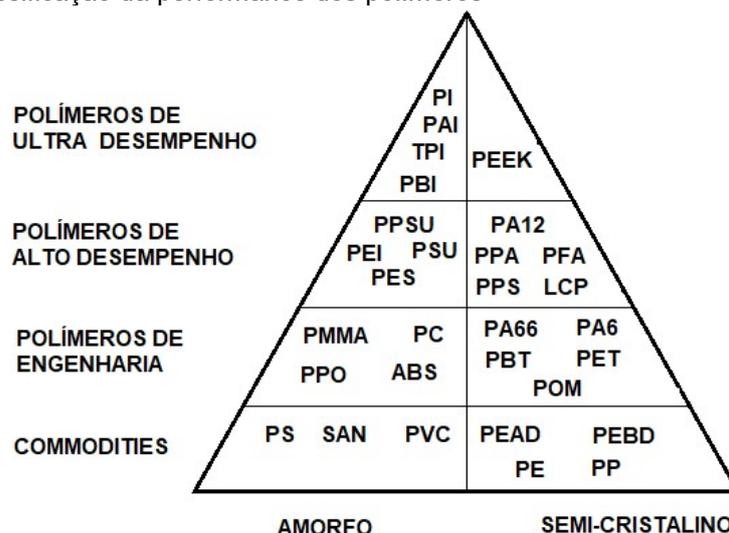
Em sua estrutura, os materiais poliméricos são compostos de repetição de pequenas moléculas chamadas de unidades de repetição, que interligam entre si e formam as macromoléculas, com átomos de carbono e hidrogênio, surgindo assim os polímeros, borrachas e alguns materiais fibrosos. Pela faixa de pressão e temperatura, pode-se ter conhecimento de quantos monômeros há na cadeia para formação da macromolécula do polímero.

As propriedades dos polímeros são categorizadas a partir de algumas definições, como a classificação quanto ao tipo de monômero, que se divide em homopolímero com monômeros iguais, e o copolímero com monômeros diferentes. Toda composição para a formação dos polímeros, pode ocorrer por reação de adição ou condensação, moléculas saturadas ou insaturadas, apresentando diferentes estruturas dos polímeros.

As propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, são comparadas entre os materiais para avaliar as diferentes performances. Os polímeros podem ser classificados em quatro grandes grupos de aplicação: ultra alto desempenho, alto desempenho, engenharia e commodities, como apresentado na Figura 1.

Os polímeros de ultra e alto desempenho são normalmente definidos como materiais que possuem alta resistência e atuam em ambientes extremos, incluindo temperaturas muito altas a muito baixas, alta pressão ou alta velocidade, por exemplo. Esses polímeros são escolhidos para aplicações aeroespaciais, dispositivos médicos, processamento de alimentos, fabricação de vidro, entre outros. São frequentemente selecionados para serem utilizados em substituição de peças de metal (WIEBECK; HARADA, 2005).

Figura 1 - Classificação da performance dos polímeros



Fonte: Adaptado de WIEBECK; HARADA, 2005.

Os polímeros de engenharia, como poliamidas e policarbonatos, por exemplo, possuem propriedades físicas que permitem seu uso prolongado em aplicações com faixa de temperatura ampla, sob estresse mecânico e em ambientes com aplicações físicas e químicas. As propriedades dos polímeros podem ser modificadas por meio do uso cargas e aditivos químicos (WIEBECK; HARADA, 2005).

As aplicações dos polímeros standard possuem dois grupos, sendo termofixos e termoplásticos (GASPARIN, 2004). Para fins de discussão sobre reciclagem, os polímeros divididos nessas duas categorias principais relacionam a estrutura molecular básica e afeta a rota de processamento e a rota de reciclagem que pode ser aplicada (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.1.1 Termoplásticos

Polímeros termoplásticos são aqueles que retêm propriedades de plasticidade permanentes. Normalmente, são lineares ou ramificados em estrutura e podem ser fundidos ou dissolvidos. Isso os torna fáceis de transformar em um produto final. A classificação por tipo de termoplástico é necessária, visto que há diferentes temperaturas e tipo de processamento. A norma ABNT NBR 13230 apresenta o código de identificação numérico de

cada classificação, incluindo também aplicações mais comumente utilizadas para os materiais e virgens e reciclados. (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019)

Quando aquecidos, se fundem com temperatura e pressão e, quando resfriados, solidificam. Este processo pode ser repetido diversas vezes, utilizando resíduos pós consumo e pós indústria como sobras e de produtos defeituosos, podendo ser fundidos novamente. Os polímeros de polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e poliéster (PET) são exemplos de termoplásticos.

A presença de cargas, adicionadas para modificar algumas propriedades de acordo com a necessidade do produto final, pode comprometer uma reciclagem eficiente, tornando-o usual apenas em aplicações típicas e sem necessidade de resistências mecânicas e térmicas, como solas de sapato, cabos de ferramentas e produtos industriais como engradados e pallets. Os métodos de processamento por fusão, como moldagem por injeção e extrusão, são beneficiados pelo comportamento reversível na reutilização ou reciclagem do refugo.

3.1.2 Termofixos

Polímeros termofixos são aqueles que possuem propriedades de plasticidade apenas até uma determinada etapa do seu processo de produção, após o qual sua aparência física assume características definitivas, em geral em função do calor. Como são menos suscetíveis a recuperação na reciclagem, não podem ser remoldados à temperatura usual do material, necessitando de temperaturas mais altas. (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

Uma vez que utilizada a alta temperatura para quebrar suas estruturas de ligações cruzadas, o material é degradado, impossibilitando-o de ser reutilizado novamente. Isso ocorre porque eles são quimicamente reticulados durante o processo de cura.

Algumas estruturas dos materiais termofixos são moídas e adicionadas a outros materiais de moldagem (termoplásticos) como cargas. Exemplos de termofixos são resinas epóxi (adesivos), resina de melamina formaldeído (laminados resistentes ao calor como bancadas de cozinha). Os

termofixos não podem ser reciclados por fusão, porém tendem a ter uma vida útil mais longa e são usados em quantidades menores ao compararmos com os materiais termoplásticos (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.1.3 Polímeros têxteis

A indústria têxtil foi uma revolução em 1888, em que o polímero sintético pode ser utilizado também com materiais como PET e PA. A Figura 2 representa a estrutura da cadeia produtiva e de distribuição têxtil no Brasil, a partir do cultivo de fibras, passando pela construção do fio, tecido, confecção de vestuário e outros produtos com inúmeras possibilidades de acabamentos que podem ser realizados.

Figura 2 - Estrutura da cadeia produtiva e distribuição têxtil e confecção



Fonte: ABIT, 2018.

Compondo a gama de materiais para fabricação de fibras, o PET é a fibra sintética mais consumida no setor têxtil, representando pouco mais de 50% da demanda total de fibras químicas e pode ser utilizada pura ou com misturas de algodão, viscose, linho e poliamida (ABIT, 2018).

A PA é considerada a fibra sintética mais nobre, com elevada resistência mecânica 3,5 vezes superior ao algodão, baixa absorção de umidade, e é utilizado na produção de meias, moda praia e artigos esportivos. Todo material derivado de sobra da produção e que não possui mais utilidade,

geralmente é descartado pelas indústrias têxteis, sendo estas grandes geradoras de resíduos sólidos.

Os desperdícios destes materiais muitas vezes são destinados ao lixo urbano, não sendo encaminhados a organizações que dão um destino correto. Ainda que algumas empresas utilizem a reciclagem como meio de reaproveitamento eficiente de seus resíduos, nem todos os compostos que constituem as sobras dos tecidos podem ser reciclados no mesmo processo, com isso são separados antes do tratamento a ser aplicado.

A reciclagem de têxteis geralmente se refere ao reprocessamento de resíduos têxteis pré ou pós-consumo para uso em novos produtos têxteis ou não têxteis. As rotas de reciclagem de têxteis são normalmente classificadas como mecânicas, químicas e térmicas, onde muitas vezes a opção é a mistura dos processos.

A reciclagem química despolimeriza as fibras a nível molecular, com a possibilidade de transformá-los novamente em fibras a partir da repolimerização de seus monômeros. A reciclagem térmica é referenciada na conversão do tecido em flakes, para melhor alimentação em uma reciclagem mecânica, por exemplo. O termo reciclagem do tecido é definido pela preservação das fibras ou com a dissociação das fibras, mas com a preservação dos polímeros. (SANDIN; PETERS, 2018)

A denominação para têxteis recuperados incluem a reutilização, a reciclagem de materiais e a recuperação de energia. Normalmente, as tecnologias de reciclagem são divididas em abordagens primária, secundária, terciária e quaternária. As abordagens primárias envolvem a reciclagem de sucata industrial; a secundária envolve o processamento mecânico de um produto pós-consumo; a terciária envolve processos como pirólise e hidrólise, que convertem os resíduos de plástico em produtos químicos básicos; a quaternária refere-se à queima do resíduo sólido fibroso para o aproveitamento do calor gerado em energia. Todas essas quatro abordagens aplicam-se à reciclagem de fibras (WANG, 2010).

A maior parte dos resíduos fibrosos é composta por materiais poliméricos naturais e sintéticos como algodão, lã, seda, poliéster, náilon. Essas fibras são consumidas e descartadas em grandes quantidades. Em geral, as aplicações de fibras pertencem às seguintes três grandes categorias: vestuário, decoração doméstica e industrial. A vida útil para produtos de fibra

varia de curto prazo como os descartáveis, médio prazo como peças de vestuário, e longo prazo como têxteis para construção (WANG, 2010).

3.1.4 Processamento dos resíduos poliméricos

Para entender a melhor forma de reciclar um material polimérico, é necessário saber qual sua classificação e como é seu comportamento, levando em consideração que os polímeros podem ser compostos de uma união de elementos e aditivos.

A quantidade de polímeros que acabam no fluxo de resíduos é crescente, por ser fácil, versátil e útil quando empregado em embalagens. Utiliza-se em uma gama de produtos como bens de consumo, embalagens para alimentos e produtos de limpeza, tecidos, setor automotivo e construção em geral. O uso de polímeros na indústria automotiva, por exemplo, tem aumentado devido ao impulso para fabricação de carros mais leves e eficientes.

O aumento do uso do plástico em si é explicado pela substituição de materiais tradicionais como papel, vidro e metal. As diferenças entre os tipos de material seguem uma identificação importante, de acordo com suas características, como estrutura e fusibilidade.

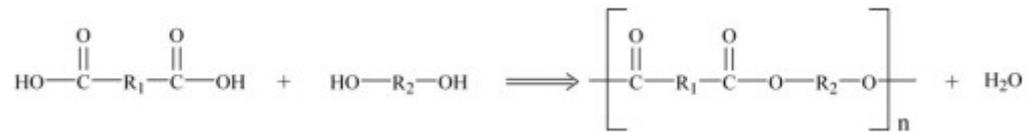
3.2 Poliamidas

A poliamida (PA) surgiu nos laboratórios em meados da década de 30, sendo a primeira fibra sintetizada na DuPont, em 1935 por um jovem químico chamado Hume Wallace Carothers. Introduzidas em forma de fibra, a PA é um homopolímero de engenharia sintetizada pela polimerização por condensação de compostos diamino com ácidos ou ésteres dicarboxílicos. Na Figura 3 apresenta-se a reação geral de uma poliamida.

A PA está presente na cadeia dos polímeros sintéticos dentro da classe de polímeros termoplásticos, e sua estrutura baseia-se em unidades repetidas de $(CH_2)_n$ separadas por grupos amida $(-NHCO-)$. Dentre os

polímeros ditos de engenharia, as PA são as mais utilizadas devido ao seu excelente equilíbrio entre custo e desempenho (WIEBECK; HARADA, 2005).

Figura 3 - Reação generalizada de poliamida

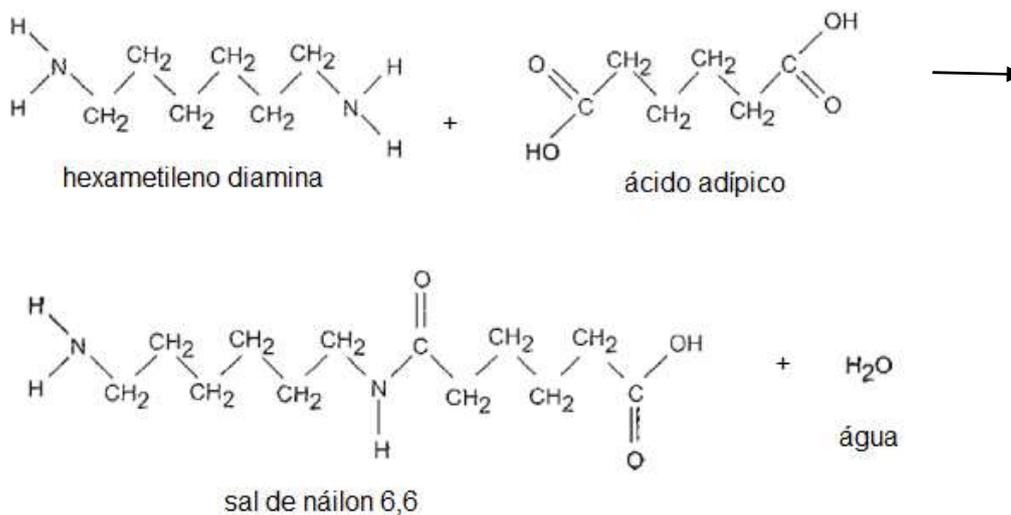


Fonte: MCKEEN, 2012.

A partir de uma reação de policondensação, a PA têxtil é obtida pela hexametilenodiamina e ácido adípico, formando como subproduto a água. A amida e seus grupos NH podem realizar ligações de hidrogênio, consequentemente possui alto grau de higroscopia pela atração dos grupos polares do polímero, e viscosidade média. Alguns aditivos são utilizados para melhorar propriedades quando necessário (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

Na primeira etapa, os reagentes formam o "sal de náilon", pela transferência de prótons, representado na Figura 4.

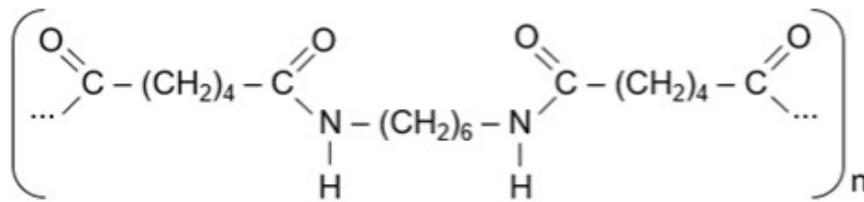
Figura 4 - Sal de náilon



Fonte: CALLISTER JÚNIOR, 2008.

Se houver qualquer excesso de ácido ou amina, é possível retirá-los. O aquecimento do sal inicia a condensação, para o preparo das amidas. A amida cresce em ambas as extremidades por condensações sucessivas, e o produto final está representado na Figura 5.

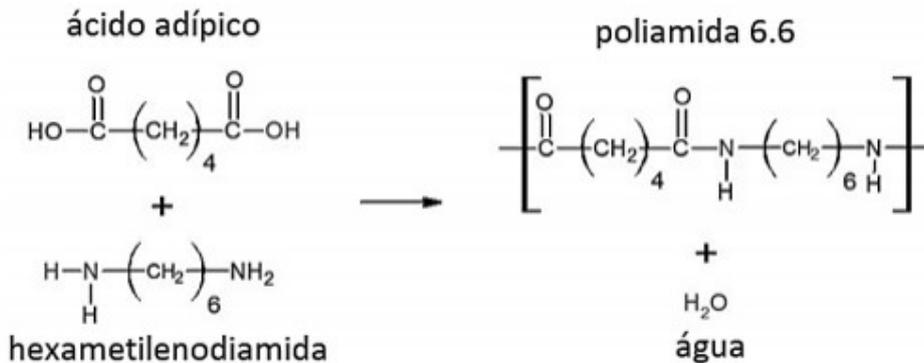
Figura 5 - Poliamida



Fonte: CALLISTER JUNIOR, 2008.

As ligações de hidrogênio que ocorrem entre cadeias vizinhas, são responsáveis pela resistência das fibras de PA. A formação de ligações de hidrogênio é explicada pela tendência do PA de absorver umidade (MANO, 1991). Na Figura 6 é mostrada a obtenção da PA por condensação.

Figura 6 - Obtenção da poliamida por condensação



Fonte: CALLISTER JUNIOR, 2008.

As propriedades da PA produzida ao final da reação de policondensação vão depender do número de carbonos do monômero com as funções amina e do monômero com as funções carboxílicas. O polímero apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas, aliadas à durabilidade e à facilidade de processamento.

Algumas propriedades são modificadas pela influência da cristalinidade, densidade e teor de umidade. Propriedades que tendem a diminuir pela cristalinidade são resistência ao impacto, tenacidade e permeabilidade. E, propriedades que aumentam são valores de densidade, módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência química e elétrica. A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade pode apresentar efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas e, a alteração

da densidade da amida pode implicar também nas propriedades. (FACTORI, 2009).

Todas as PA tendem a absorver umidade, o que pode afetar suas propriedades. A água absorvida tende a agir como um plastificante e pode ter um efeito significativo nas propriedades do homopolímero (MCKEEN, 2012).

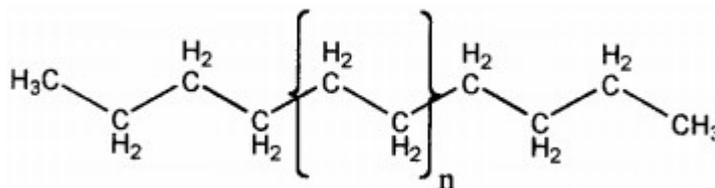
A PA tem suas aplicações mais tradicionais como fabricação de fibras (tecidos), resinas, tintas, e tem sido utilizada em componentes automotivos na substituição de peças metálicas, reduzindo o peso dos veículos. As aplicações estão diretamente relacionadas com as propriedades mecânicas com alto valor do módulo de elasticidade elevado e resistência ao impacto (VIEIRA, 2002). Diferentes aplicações são possíveis de acordo com a facilidade de processamento e flexibilidade, sendo possível sua obtenção por diversas formas como extrusão, injeção e filmes (DORNA, 2016).

Para aplicações têxtil, a PA é considerada como a mais nobre entre as fibras sintéticas, sendo as poliamidas 6 e 6,6 as mais representativas desse grupo para utilização na área têxtil. Esses polímeros possuem estruturas lineares e são isômeros, ou seja, possuem os mesmos elementos arranjados de maneira diferente (COLOMBI, 2016).

3.3 Polietilenos

As poliolefinas são macromoléculas de um grupo de termoplásticos como PE e PP. São produzidos principalmente a partir de petróleo e gás natural por um processo de polimerização de etileno e propileno, respectivamente. Sua versatilidade os tornou um dos homopolímeros mais populares em uso atualmente. Na Figura 7 é representada a estrutura do polietileno.

Figura 7 - Estrutura generalizada do polietileno



Fonte: CALLISTER JUNIOR, 2008.

O custo baixo desses materiais, combinado com seus diversos e desejáveis perfis de propriedades, impulsiona essa produção em grande escala. A funcionalização de polímeros é uma metodologia útil para a geração de novos materiais com aplicações abrangentes.

As resinas de PE consistem em moléculas que exibem uma distribuição de comprimentos moleculares e características de ramificação. O tamanho de uma molécula é normalmente descrito em termos de seu peso molecular. Todas as resinas de PE consistem em uma mistura de moléculas com diversos pesos moleculares. O peso molecular médio e a distribuição de comprimentos de cadeia compreendendo uma resina de polietileno afetam suas propriedades, onde cada tipo de polietileno possui características próprias (PEACOCK, 2000).

A classe do PE abrange alguns tipos com a mesma estrutura de átomos, apenas sendo diferenciadas pelas ramificações na estrutura. No estado sólido, as ramificações limitam o nível de cristalinidade de uma amostra (FARIAS; SANSON; CALUMBY, 2007).

A densidade geral de uma resina de PE aumentará conforme o grau de cristalinidade aumenta. Geralmente, quanto maior a concentração de ramificação, menor a densidade do sólido. As principais classes de polietileno são:

Polietileno de baixa densidade (PEBD) - Possui ramificações que dificultam o processo de cristalização, resultando em densidades mais baixas, que variam na faixa de 0,90 a 0,94 g/cm³ (FARIAS; SANSON; CALUMBY, 2007).

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) - As estruturas desse polietileno consistem em ligações com grupos etil, butil ou hexil, dificultando a cristalização e conseqüentemente, reduzindo a densidade em relação ao polietileno de alta densidade. A faixa de densidade dessa classe de materiais é igual ao PEBD, sendo 0,90 a 0,94 g/cm³ (FARIAS; SANSON; CALUMBY, 2007).

Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) - possui maior concentração de cadeias curtas em sua estrutura, com altos níveis de ramificação, inibindo a cristalização de forma eficaz, resultando em um material predominantemente não cristalino. Conseqüentemente, os seus

valores de densidade ficam na faixa de 0,86 a 0,90 g/cm³ (FARIAS; SANSON; CALUMBY, 2007).

Polietileno de ultra alta peso molecular (PEUAPM): é um polietileno de média densidade, semicristalino, de poucas ramificações, elevadíssimo peso molecular, que o classifica como um homopolímero de engenharia de alto valor e desempenho, podendo apresentar tamanho de cadeia polimérica até 30 vezes maior do que das demais resinas aproximadamente 0,930 g/cm³ (FARIAS; SANSON; CALUMBY, 2007).

Polietileno de alta densidade (PEAD): possui quimicamente a estrutura mais próxima do polietileno puro, pois consiste em moléculas não ramificadas possibilitando alto grau de cristalinidade, o que resulta em resinas de alta densidade (em relação a outros tipos de polietileno). A densidade dessa resina varia na faixa de aproximadamente 0,94 a 0,97 g/cm³.

De acordo com LORANDI (2016), a indústria dos termoplásticos é responsável por 43% da demanda mundial e nacional, onde o PE vivenciou um aumento no volume e na qualidade de produção nos últimos anos. Um dos principais tipos de PE disponíveis no mercado é o PEAD, introduzido comercialmente na década de 50, sendo a terceira resina termoplástica mais usada pelas indústrias de transformação do mundo. Neste trabalho, as considerações estarão concentradas no PEAD.

3.3.1 PEAD

A linearidade das cadeias da estrutura do PEAD torna-o cristalino e conseqüentemente apresenta maior densidade que os demais tipos de polietileno. Sua linearidade permite o desenvolvimento de resinas com elevados graus de cristalinidade, conferindo resistência à corrosão, tração, rigidez, alta resistência à abrasão e menor permeabilidade, comparando com as outras classificações de polietilenos. É inerte à maioria dos produtos químicos, possui boa processabilidade, propriedades versáteis, custo baixo, não absorve água e é de fácil reciclagem, razões que justificam sua popularidade e aplicabilidade.

Utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de polímeros, o PEAD abrange principalmente os processos de moldagem por

sopro, extrusão e injeção. Sua aplicação final está diretamente vinculada às características reológicas, como viscosidade, e às propriedades mecânicas do produto, essas que sofrem influência grande da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias (LORANDI, 2016). Sua natureza semicristalina permite seu processamento numa longa faixa de temperaturas, onde a fase cristalina do polímero promove resistência, e a fase amorfa promove flexibilidade.

A relação entre estrutura e comportamento reológico é fundamental no desenvolvimento de novas resinas, principalmente ao considerar uma blenda utilizando o PEAD. Além disso, é essencial que as características físicas e mecânicas do material final permaneçam constantes, evitando problemas de desempenho do produto e degradação durante o processamento térmico (LORANDI, 2016). A degradação pode causar fragilização, mudança na coloração do material e forte odor de oxidação.

Apresenta também custo baixo, boa processabilidade, propriedades versáteis e é de fácil reciclagem, razões que justificam popularidade e aplicabilidade. A qualidade do produto também é garantida seguindo padrões de determinação de métodos de processamento, variáveis de processo e previsão de propriedades físicas e mecânicas, sendo essas como uma das principais.

Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes, brinquedos, tampas para garrafas e potes, entre outros. Já pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tambores e frascos, exigindo propriedades como resistência à queda, empilhamento e a produtos químicos que serão armazenados (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Torna-se importante conhecer a capacidade de especificação do produto através da extrusão, ou seja, saber até que ponto é possível alterar variáveis durante o processo de extrusão de forma a garantir que a resina tenha suas propriedades reológicas e mecânicas dentro dos limites exigidos.

3.4 Blendas poliméricas

A denominação de blenda polimérica é a mistura de dois ou mais polímeros, produzindo um novo material com propriedades físicas diferentes. As blendas promovem facilidade na obtenção de novos materiais com as propriedades desejadas de acordo com a necessidade, sem altos investimentos para o desenvolvimento das novas rotas, tornando uma solução versátil para diversas especificações (DESIDERÁ, 2007).

As misturas podem ser miscíveis ou imiscíveis, de acordo com as substâncias incorporadas. Essa característica está correlacionada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, sendo uma característica intrínseca do sistema. A adesão entre as duas ou mais fases diminui a tensão interfacial, melhorando o desempenho das blendas.

A homogeneidade da mistura se dá a partir da união dos polímeros envolvidos, na qual quando mantidos os limites de composição e temperatura, obtém-se total compatibilidade entre os componentes. No caso da blenda de PA e PE, a mistura não é homogênea, apresentando mais de uma fase, ou seja, a blenda é imiscível, podendo ocorrer incompatibilidade interfacial ou total (MANO, 1991). A miscibilidade e desempenho da blenda não é garantida após mistura, podendo ser otimizada por meio da adição de um agente compatibilizante que promova a interação entre as fases (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JUNIOR, 2006).

3.5 Miscibilidade

Uma das características a serem consideradas em uma blenda polimérica é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes. A blenda imiscível pode apresentar diferentes tipos de morfologias de fases, ao contrário das blendas miscíveis, em que a compatibilidade é total, existindo apenas uma fase.

A miscibilidade polimérica é uma característica intrínseca do sistema e decorre de três parâmetros, sendo a compatibilidade, a proporção relativa atingida e as condições de temperatura e pressão a que são

submetidos (MANO, 1991). A determinação do comportamento do novo material desenvolvido é estabelecida pela miscibilidade ou interação entre as fases (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JUNIOR, 2006).

Os polímeros misturados podem adotar uma variedade de morfologias com base nas condições de processamento, composição, propriedades reológicas e propriedades interfaciais entre os componentes da mistura (HEDEGAARD; GU; MACOSKO, 2015).

Os segmentos moleculares de cada composto, quando se misturam completamente de modo homogêneo em escala molecular, torna-se uma blenda miscível. A partir da redução da tensão interfacial, aumento da dispersão e adesão entre as fases, ocorre a estabilização da morfologia, na qual pode-se obter uma melhora no desempenho das blendas de acordo com as características individuais de cada polímero (FEITOSA, 2008).

A determinação das propriedades físicas é gerada durante o processo das misturas e será influenciada pelas propriedades dos componentes das blendas, ou seja, é a reologia apresentada pela composição dos elementos quando submetidos às condições de processamento utilizadas na mistura (FEITOSA, 2008).

As blendas de PA e PE são interessantes, devido ao comportamento complementar dos dois polímeros. As PA apresentam resistência mecânica a solventes orgânicos, enquanto os PE apresentam resistência ao impacto boa e absorção de umidade baixa, comparativamente à PA (VALLIM, 2007). Entretanto, são termodinamicamente imiscíveis e mecanicamente incompatíveis.

No estado de imiscibilidade, há uma baixa adesão interfacial, sendo necessária a compatibilização a partir da modificação dos sistemas para obtenção das propriedades desejadas. Conforme mostrado na Figura 8, tem-se a representação da morfologia da blenda imiscível, onde encontra-se na linha contínua o polímero A e na linha tracejada, o polímero B (GABRIEL, 2016).

A adesão entre dois ou mais polímeros termoplásticos distintos podem apresentar diferentes resultados de compatibilização, como interação completa revelando-se um único material, interação incompleta com parte dos materiais se compatibilizando entre si e nenhuma interação.

Figura 8 - Representação da morfologia da blenda imiscível



Fonte: GABRIEL, 2016.

Blendas imiscíveis podem apresentar diferentes tipos de morfologias de fases, entre elas, uma fase dispersa numa matriz contínua ou ambas a fase simultaneamente contínua, em todo caso, há mais de uma fase com compatibilidade parcial ou incompatibilidade total entre os seus componentes.

3.5.1 Imiscíveis

Blendas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias quando comparado com as propriedades individuais de cada componente. No entanto, as blendas imiscíveis podem exibir variações com resultados positivos e negativos na comparação com as propriedades individuais.

Em sistemas imiscíveis, as blendas são separadas por fases e se comportam de forma independente, exibindo múltiplos valores de T_g dos polímeros componentes. Componentes imiscíveis podem, portanto, modificar as propriedades físicas, enquanto as propriedades das misturas imiscíveis são influenciadas por sua morfologia de fase (HIRAI; ONOCHI; KAWADA, 2020).

Quando dois materiais imiscíveis são agregados, interfaces complexas são formadas devido ao cisalhamento e tensão interfacial. A PA e o PE formam uma blenda termodinamicamente imiscível e mecanicamente incompatíveis, devido às suas diferentes estruturas moleculares, porém são interessantes devido aos seus comportamentos complementares. O

desempenho da blenda pode ser otimizado por meio da adição de um agente compatibilizante que promova a interação entre as fases.

Quando a afinidade química é baixa, a adição de um terceiro componente de ação compatibilizante é fundamental, modificando a estrutura e obtendo as propriedades desejadas para as aplicações usuais. A escolha de um compatibilizante apropriado leva a estabilidade da fase dispersa estável, devido à redução da tensão interfacial (DESIDERÁ, 2007).

Blendas imiscíveis apresentam propriedades mecânicas insatisfatórias para as aplicações usuais e morfologia de fases instáveis durante o processamento do material fundido. Tais efeitos indesejáveis podem ser minimizados pelo uso de aditivos ou compatibilizantes.

A escolha de um compatibilizante apropriado leva à formação de uma fase dispersa estável, devido à redução da tensão interfacial da blenda. Esses compatibilizantes geralmente podem ser incorporados de duas formas: por funcionalização, seguida da mistura dos componentes da mistura, ou em uma única etapa denominada compatibilidade in situ (VALLIM, 2007).

As blendas obtidas por mistura mecânica no estado fundido, utilizando uma extrusora rotativa por exemplo, são preparadas a partir de uma mistura dos componentes poliméricos com aquecimento e alto cisalhamento, sendo o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e produção em grande escala.

3.6 Compatibilização

Compatibilização é um processo de modificação das propriedades interfaciais em blendas poliméricas imiscíveis, resultando na redução do coeficiente de tensão interfacial, formação e estabilização da morfologia desejada. Assim, a compatibilização é um processo essencial que converte uma mistura de polímeros em uma liga que possui o conjunto desejado de características de desempenho (UTRACKI, 2002).

A maioria das misturas são imiscíveis, isto é, possuem uma morfologia separada por fases. O processo de compatibilização tem os objetivos de otimizar a tensão interfacial, estabilizar a morfologia contra altas

tensões durante a formação e aumentar a adesão entre as fases no estado sólido (UTRACKI, 2002).

Os métodos de compatibilização podem ser divididos em duas categorias, sendo:

1. Adição: um terceiro componente, miscível com uma ou ambas as fases, é adicionado em pequena quantidade (por exemplo, 0,5 a 2% em peso de copolímero em bloco);

2. Compatibilização reativa: utiliza métodos de trans-reações, formação reativa de enxerto, bloco ou copolímero ligeiramente reticulado, formação de estruturas ionicamente ligadas e mistura mecânico-química que pode levar à quebra e recombinação das cadeias (UTRACKI, 2002).

As reações entre o grupo anidrido e os grupos amida de base das poliamidas têm sido utilizadas com vantagem para a produção de algumas blendas. As poliamidas também podem formar misturas compatíveis com o polietileno por meio da reação de seus respectivos grupos.

Na blenda de PEAD e PA, a compatibilização pode ser obtida pelo método de adição, utilizando um aditivo como terceiro componente da blenda. O aditivo adicionado deve apresentar interações específicas com os principais componentes poliméricos, alterando as propriedades interfaciais e o comportamento do fluxo e seu desempenho. Porém, como desvantagem, se o aditivo formar micelas, pode reduzir sua eficiência, aumentando a viscosidade da mistura e diminuindo o desempenho mecânico.

De acordo com MATHIAS (2010), uma das alternativas de introdução de polaridade em poliolefinas a incorporação do anidrido maleico (MAH), melhorando sua adesão e propriedades de interface. VIEIRA (2002) estudou blendas de PA com MAH e observou boa dispersão do aditivo no meio do polímero. A Figura 9 representa a estrutura do anidrido maleico.

Figura 9 - Estrutura do anidrido maleico



Fonte: MATHIAS, 2010.

interfacial, formação e estabilização da morfologia desejada, essencial para uma mistura resultante de características de desempenho desejadas.

A maioria das misturas de polímeros é imiscível e precisa ser compatibilizada. A compatibilização deve realizar a otimização da tensão interfacial, estabilizar a morfologia contra altas tensões durante a formação, e aumentar a adesão entre as fases no estado sólido. A compatibilidade é realizada por adição de um agente ou por processamento reativo (UTRACKI, 2002).

A compatibilização reativa e não reativa promove a transição de frágil para dúctil para uma mistura PE e PA, mas o produto final geralmente não atende aos requisitos para aplicações comerciais de alta exigência.

A blenda desenvolvida termodinamicamente imiscível demonstra que a energia livre de Gibbs do sistema é positiva. A energia livre de Gibbs, definida como a energia útil de um sistema resultante da diferença entre entalpia e entropia, causa a criação de uma interface e enfraquece a adesão interfacial entre os polímeros, levando à falha da interface, diminuindo as propriedades mecânicas (GRAZIANO; JAFFER; SAIN, 2018).

A morfologia da mistura é influenciada pelo cisalhamento, viscosidade, composição da mistura, parâmetros de processamento, tipo de fluxo e tensão interfacial. Com polímeros imiscíveis, o fluxo e tensão interfacial entre os dois polímeros é alto e a coalescência é facilitada pela fase dispersa (GRAZIANO; JAFFER; SAIN, 2018).

3.7 Degradação

A degradação dos polímeros ocorre por vários mecanismos diferentes, dependendo da estrutura e das condições de exposição. A degradação decorre de uma mudança irreversível na estrutura, resultando em falhas. Pode ocorrer a partir de qualquer reação química ou térmica que altere as propriedades de interesse, deixando o material frágil para sua utilização.

Durante o processo de degradação, há mudança molecular, na morfologia ou nas propriedades do material do polímero. Alguns processos de degradação são por ataque químico, por radiação e modificação térmica

(FERRO, 2004). As degradações causam um processo de cisão de ligações químicas, oxidação, reticulação ou despolimerização. Além disso, pode ocorrer por diversos fatores, desde seu processamento até sua utilização (DORNA, 2016).

3.7.1 Degradação térmica

Os polímeros são sensíveis à temperatura, porém, esta característica varia de acordo com sua estrutura química, isto é, a energia das ligações que formam o polímero, sendo influenciada pelo número de ramificações, substituintes ao longo da cadeia, grau de entrelaçamento entre as cadeias e interações inter e intramoleculares. A exposição a altas temperaturas pode levar a mudanças na propriedade do material.

A alta temperatura aplicada durante o processo de reciclagem mecânica, pode iniciar cisões moleculares na cadeia, conseqüentemente mudando as propriedades do material. A degradação térmica geralmente envolve mudanças na distribuição de peso molecular, que acarreta alterações de propriedades como redução de fluidez, mudança de coloração, redução de ductilidade, fragilização e fratura (DORNA, 2016).

A intensidade da degradação do PE varia, podendo ocorrer durante o tempo decorrido entre sua produção e seu uso final. Durante seu processamento, a execução em alta temperatura é suficiente para causar a quebra de ligações químicas da cadeia polimérica do PE, principalmente com degradação térmica, mecânica e química. Quando estes processos ocorrem simultaneamente a degradação passa a ser chamada de degradação termo-oxidativa, gerando cisão da cadeia e reticulação (LORANDI, 2016).

O mecanismo termo-oxidativa envolve a formação de radicais e reticulações das cadeias através do rompimento de ligações covalentes da cadeia polimérica, seguido pela reação com oxigênio para formar hidroperóxidos em uma reação em cadeia. A reação se deve pela presença de oxigênio e altas temperaturas, essa considerada entre 290 e 300°C (DESIDERÁ, 2007).

As poliamidas, além da vulnerabilidade do grupo amida à hidrólise, o carbono α , em relação ao átomo de nitrogênio, também é um ponto susceptível à degradação. Outros fatores que contribuem para o processo de degradação são temperatura elevada e exposição a produtos químicos que causam ruptura de cadeia, redução de propriedades mecânicas e vida útil do material (DESIDERÁ, 2007).

3.8 Radiação

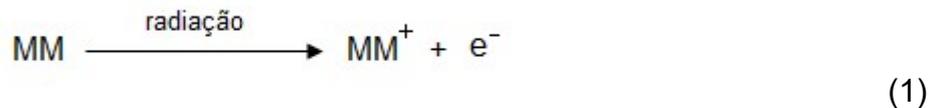
A radiação ionizante induz nos polímeros a formação de espécies altamente ativas, como radicais livres e íons, responsáveis por mudanças estruturais. Reações químicas com a formação de ligações cruzadas ou reticulações são iniciadas, introduzindo ligações entre moléculas lineares, produzindo polímeros com massa molar alta. Com o aumento da reticulação, a estrutura do polímero se torna mais rígida, além da produção de reações superficiais que melhoram as propriedades de adesão entre os componentes das blendas (FEITOSA, 2008).

Os efeitos da radiação em polímeros são resultados de uma sequência de eventos que podem ser divididos em físico (energia absorvida e transferida), físico-químico (ionização e excitação) e químico (radicais, moléculas ionizadas, reações radical-radical e reações iônicas) (FERRO, 2004).

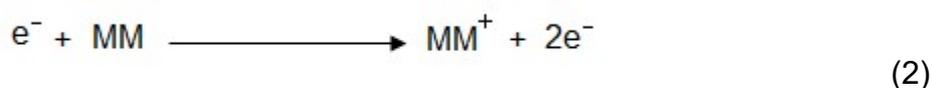
A interação da radiação ionizante com materiais poliméricos possibilita a transferência de energia aos materiais, provocando principalmente a excitação e ionização das moléculas, gerando reações químicas que podem provocar modificações na estrutura físico-química dos polímeros, como degradação ou melhoria nas propriedades (FERRO, 2004).

As modificações permanentes na estrutura podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou de outro depende, principalmente, da dose de radiação com que foi tratado o material (EVORA, 2001).

Os polímeros quando irradiados, liberam elétrons de alta energia e provocam a ionização da molécula. A Equação 1 mostra a ionização da molécula e a liberação de elétrons de alta energia (EVORA, 2001).



O elétron primário resultante causa ionização de outras moléculas, produzindo mais elétrons, de acordo com a Equação 2.



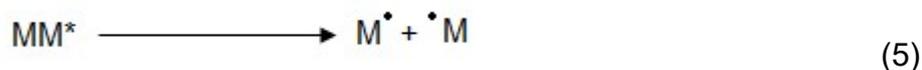
O estado eletrônico altamente excitado é produzido a partir da atração Coulombiana, isto é, a força de ligação produz íons carregados positivamente que desaparecem rapidamente ao combinarem com elétrons, apresentada na Equação 3 (REYNOLDS; COLLINS, 2003).



Pode-se também obter o estado eletronicamente excitado quando parte das interações da radiação com o material polimérico resulta na transferência de energia, esta insuficiente para causar ionização, como demonstrado na Equação 4.



As moléculas do estado eletronicamente excitados decaem para o estado fundamental por reação química ou quebra de ligações, favorecendo a formação de radicais livres que, ao interagirem entre si formam a reticulação das moléculas, como apresentado na Equação 5.



Alguns produtos formados pela radiação fazem parte da cadeia do polímero, não podendo ser separados, com baixas concentrações dessas estruturas alteradas dentro do polímero.

De acordo com a dose de radiação, há alterações nas propriedades e condições do material, que viabilizam sua utilização com melhoria das propriedades e desempenho de materiais recuperados para uso como matéria-prima, que só poderiam ser obtidas exclusivamente por processo de altas concentrações de aditivação. Possui também características de não produzir resíduo radioativo, toxicidade, e não oferece riscos de contaminação (REYNOLDS; COLLINS, 2003).

3.8.1 Irradiação da poliamida

A taxa de reticulação e degradação pode ser controlada para melhorar as propriedades, levando em consideração os tipos e características dos polímeros, como massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular.

Para analisar o comportamento do material, deve-se monitorar diferentes doses de radiação, analisando posteriormente propriedades como resistência à tração, impacto e dureza.

A aplicação de radiação ionizante na PA promove alterações moleculares resultando em melhores propriedades mecânicas que só poderiam ser obtidas por processos de aditivação. Assim, espera-se que a junção da PA irradiada e a blenda possa apresentar uma melhora nos resultados (FEITOSA, 2008).

As poliamidas perdem propriedades quando passam por reciclagem mecânica, pela alta temperatura de processamento, portanto, o uso da irradiação ionizante traz a alternativa do não uso de diversos aditivos e compatibilizantes na estrutura. A radiação ionizante altera as propriedades do material, mudando o comportamento da poliamida.

3.9 Reciclagem

A preocupação à preservação do meio ambiente aumentou consideravelmente nos últimos anos, levando inúmeras empresas a adotarem tecnologias ou desenvolvimentos associados à gestão ambiental, qualidade e competitividade por soluções sustentáveis. Os benefícios do gerenciamento de resíduos, visando a reciclagem ou reaproveitamento vão além de ganhos ambientais e sociais. Fatores de competitividade, eficiência e economia podem ser vistos como benéficos, através da regulamentação compulsória no âmbito da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) e outras legislações.

A reciclagem reduz o uso de recursos naturais e diminui o valor do processamento de materiais, principalmente ao ser comparado com a energia gasta para refinar os minérios naturais. Esse processo atraiu atenção com o objetivo de converter resíduos de polímeros, classificados como pós consumo e pós indústria, em resinas recicladas, reduzindo a necessidade de extração de matérias-primas e os impactos ecológicos associados à extração.

Os resíduos poliméricos pós-consumo e pós-industrial são fontes de poluição que causam inúmeros problemas ambientais e representam um desafio para o gerenciamento dos resíduos em grandes cidades. Com o consumo crescente de polímeros em diversos setores da indústria, estes problemas tendem a ser agravados se não forem adotadas políticas eficientes de reciclagem destes materiais (FERREIRA; FONSECA; SARON, 2011).

A reciclagem e o descarte são etapas importantes do ciclo dos materiais, onde a engenharia de materiais desempenha papel importante nas questões de reciclabilidade, visando a sintetização de novos materiais. Além disso, durante o processo de seleção dos materiais, o descarte final dos resíduos empregados deve ser um critério importante. Idealmente, as embalagens deveriam ser compostas de materiais totalmente recicláveis ou biodegradáveis, onde os materiais após o seu ciclo de vida completo pudessem ser reprocessados (ATKINS; JONES, 2013).

Atualmente no Brasil, há um crescimento na reciclagem mecânica, trazendo uma variedade de resinas recicladas com performances

comparativas às resinas virgens. Os valores de performance dependem de vários fatores, como a quantidade e qualidade do material, o custo e processamento do material, bem como o mercado do produto final. Juntamente da coleta seletiva, a separação prévia dos materiais traz eficiência na reciclagem, visando desenvolver produtos de melhor qualidade (GABRIEL, 2016).

As resinas recicladas devem apresentar propriedades mecânicas equivalentes às resinas virgens, o que possibilita uma gama de processos de aplicações, e deve conter odor imperceptível para um padrão positivo. As propriedades e seu desempenho depende das características de fabricação, pois o método de processabilidade desempenha papel importante no processo de seleção. Alguns critérios devem ser abordados para considerar o desenvolvimento do produto, como natureza econômica, questões ambientais e sociais como poluição, descarte, reciclagem e energia.

Materiais termoplásticos como PE e PP são mais suscetíveis à recuperação pela reciclagem, pois podem ser conformados pelo seu aquecimento em valores de temperatura abaixo de sua degradação. O polímero reciclado tem característica visual e química diferente ao comparar com a virgem, pois perde a cristalinidade e é degradada pela alta temperatura e nova conformação (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

O consumo crescente de materiais poliméricos em diversas formas de aplicação leva à produção de uma quantidade considerável de resíduos pós-consumo e pós-industrial com potencial poluidor elevado. A reciclagem mecânica é uma das maneiras mais adequadas para contornar os problemas gerados por estes rejeitos, uma vez que permite conciliar interesse econômico com benefícios ambientais.

3.9.1 Tipos de reciclagem

Energética: visa aproveitar o poder calorífico dos polímeros, pela recuperação por incineração controlada, resultando em fontes de combustível quando queimados. A recuperação de energia que normalmente seria desperdiçada em processos industriais por queima, exaustão para a atmosfera ou operação de equipamentos de baixa eficiência, é convertida em

eletricidade ou energia térmica (vapor ou água aquecida). Em alguns lugares, os polímeros são queimados em fornos apropriados e a energia gerada em forma de calor é aproveitada para a produção de outros materiais, como cimento por exemplo. Esse processo reduz o consumo de combustível tradicionais, economizando recursos naturais (GOODSHIP, 2007).

Química: processo que converte resíduos poliméricos por meio da alteração de sua estrutura química para a produção de substâncias que são utilizadas como matéria-prima para a fabricação de novos produtos, excluindo a produção de combustíveis ou meios de geração de energia (GOODSHIP, 2007).

Mecânica: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais e pós consumo por métodos de processamento mecânico, transformando-os em resinas com características equivalentes às virgens. Para êxito no processo, pode ser necessária etapas como: redução de tamanho, triagem, lavagem, classificação por categorias de materiais. Na sequência, o polímero será aquecido para derreter e fluir, perdendo calor ao final para solidificar de acordo com a matriz aplicada (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

3.9.2 Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica é a forma de reciclagem mais utilizada no Brasil, pois é um processo simples, acessível às pequenas e médias empresas em termos de investimento para instalação, apresenta custo reduzido de mão de obra e possui incentivos de acordo com os programas de coleta seletiva, contribuindo para a diminuição da população que trabalha informalmente em aterros sanitários.

O método mais comum da reciclagem mecânica é pelo processo de extrusão, que consiste em moldar um termoplástico sob pressão, através de uma rosca. A função da rosca é transportar o polímero pelo comprimento da extrusora, fundindo-o e conformando como uma carga contínua de um fluido viscoso. Após todo o percurso, o material fundido sai no formato da matriz acoplada ao final da rosca e sua solidificação ocorre por ajuda de meios

aceleradores, como água e sopradores de ar (FERREIRA; FONSECA; SARON, 2011).

Segundo SPINACÉ; PAOLI (2005), o processo da reciclagem mecânica ocorre através do reprocessamento por extrusão, e para este fim, são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem, reprocessamento e a transformação do polímero em produto acabado.

Após a coleta, os materiais são prensados e transportados até uma recicladora, onde serão separados por tipos de materiais, a partir da classificação de cada embalagem. Em seguida, são moídos e entram no sistema de lavagem, tornando o material limpo e pronto para o processo na extrusora.

De acordo com a classificação dos polímeros, pode haver variações dessas etapas, incluindo diferentes equipamentos utilizados. As propriedades dos polímeros reciclados são a parte mais importante de toda a estratégia da reciclagem, direcionados para se obter uma resina reciclada que possua propriedades equivalentes às do polímero virgem (CANDIAN, 2007). Os homopolímeros como as poliolefinas são mais suscetíveis à recuperação pela reciclagem, que por sua vez são empregados na engenharia.

Entretanto, uma das maiores dificuldades da reciclagem mecânica dos polímeros é a depreciação de suas propriedades mecânicas devido a processos de degradação por cisão durante o processamento termo-mecânico. A melhoria das propriedades mecânicas pode ser realizada pela aplicação de compatibilizantes adequados, aditivos de reticulação e/ou radiação ionizante, levando a um aumento na adesão interfacial de macromoléculas dos polímeros que formam uma determinada mistura.

3.10 Extrusão

A reciclagem mecânica ocorre a partir da extrusão, uma das técnicas de processamento de termoplásticos mais empregadas devido sua versatilidade e capacidade de transformação do resíduo.

O processo de extrusão consiste em homogeneizar e moldar resinas termoplásticas com temperatura e pressão através de uma rosca e

matriz, com a incorporação de aditivos e compatibilizantes se necessário, de acordo com a temperatura de fusão dos materiais em questão.

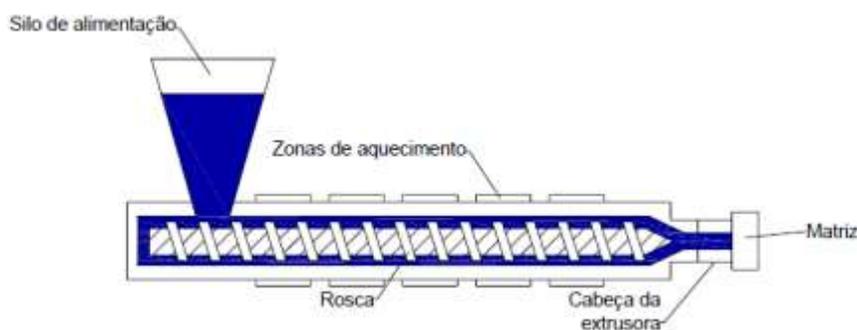
A transformação por processo de extrusão é empregada na fusão da matéria prima inserida no equipamento, e na sequência passa por uma matriz, tomando a pré-forma definida, utilizada para aplicações como filmes, peças injetadas e rotomoldadas. Nas diversas aplicações, temos que os filmes produzidos por esse processo são insumo para uso, por exemplo, embalagens de alimentos, artigos de higiene e descartáveis.

Já os injetados, peças de automóveis, tampas e outros objetos que requerem atenção voltada às medidas mínimas. E os objetos rotomoldados, são maiores, não necessitam de atenção com parâmetros mínimos de tamanho e são peças ocas (ZUIM, 2013).

Resíduos pós consumo e pós-industrial devem passar pelo processo de lavagem e moagem previamente, para que a quantidade de contaminante seja limitada, a fim de garantir qualidade na resina a ser fabricada. Esses resíduos apresentam uma variedade de cores por se tratar de diferentes embalagens. Portanto, para uma melhor homogeneização em questão de coloração e material, é necessária uma extrusão prévia antes do processamento por injeção ou termoformagem, por exemplo.

A representação da extrusora é esquematizada na Figura 11, onde pode-se verificar a presença dos principais elementos de interesse: silo de alimentação, rosca, zonas de aquecimento, cabeça da extrusora e matriz.

Figura 11 - Esquema de extrusora



Fonte: CANDIAN, 2007.

O silo de alimentação possui uma pequena rosca por onde é transportado a resina para alimentação na extrusora e deve ser adequada para receber formatos diferentes de materiais como grãos, fibras, pó, entre

outros; a rosca é responsável pela homogeneização, fusão e transporte da resina com comprimento necessário para produzir pressão, plastificação e transmissão de calor; zonas de aquecimento, localizadas junto à carcaça da extrusora e responsáveis pelo aquecimento inicial da resina e posterior manutenção da temperatura; cabeça da extrusora e a matriz, acoplada na extremidade da extrusora, gerando um gradiente de pressão ao longo da rosca e dando forma à massa fundida devidamente plastificada e homogeneizada (CANDIAN, 2007).

Durante o processamento, parâmetros como temperatura, rotação da alimentação e velocidade da rosca deve ser referência de acordo com o material, a fim de ajustar o tempo de residência da massa dentro da extrusora, pois a não adequação desses parâmetros gera quebra das moléculas de maior massa molar em função da energia transferida ao material e da temperatura, aumentando a taxa de vazão da massa do produto final, podendo não apresentar homogeneidade do material, cisão das moléculas e degradação (LORANDI, 2016).

A resina já totalmente plastificada é forçada a passar por uma placa perfurada que sustenta o conjunto de telas, cuja finalidade é filtrar eventuais contaminantes de massa fundida e criar uma contrapressão no fluxo que se dirige a matriz (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

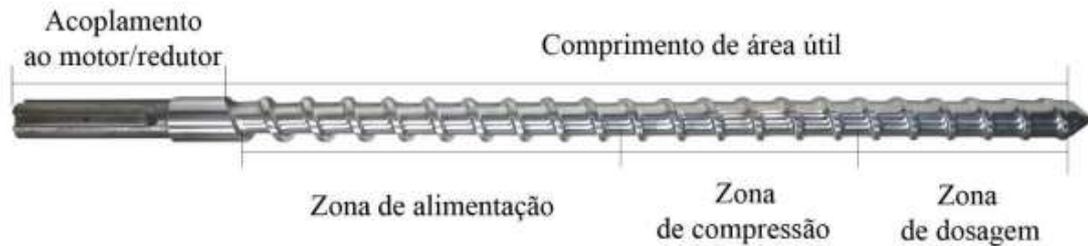
A massa produzida é extraída no formato previamente estabelecido, de maneira contínua, de acordo com a matriz inserida no final da extrusora, sendo possível a formação do produto de diferentes dimensões e formatos. Pode também ser granulado, utilizando o equipamento denominado granuladora ao final da extrusão.

As zonas de aquecimento distribuídas pelo comprimento da extrusora, são responsáveis pelo aquecimento, energia restante necessária. A dupla-rosca proporciona um melhor controle de energia introduzida e de parâmetros de processamento, de modo que seja possível realizar o processamento em menores temperaturas e com tempo reduzido, promovendo também uma melhor mistura da massa e dispersão de fibras e aditivos.

A rosca é uma das partes importantes da extrusora e a qualidade do material está diretamente relacionada com o desenho da rosca, responsável pelo transporte e homogeneização do material. Este depende de vários fatores que estão, por sua vez, relacionados com a reologia de fusão do

polímero, a capacidade de produção e a temperatura de fusão. A Figura 12 apresenta as três zonas características da rosca.

Figura 12 - Zonas características da rosca



Fonte: ARÉVALO, 2019.

A primeira zona de alimentação está relacionada ao transporte do material após alimentação e na sequência inicia-se a fusão. Os parâmetros de temperatura e velocidade da rosca devem ser ajustados para que todo o material seja fundido de forma eficiente e constante (ARÉVALO, 2019).

As zonas do meio são chamadas de zonas de compressão, onde encontra-se a mistura dos materiais. Nesse momento, há a decompressão de gases do material fundido, derivados de tintas, água e de outros resíduos presentes no próprio polímero. Homogeneização da matriz com possíveis aditivos (ARÉVALO, 2019).

As últimas zonas são denominadas zonas de dosagem, responsável pela fusão das últimas porções sólidas e transporte do fundido para formação do produto, de acordo com sua forma específica (ARÉVALO, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa seção apresenta os materiais, equipamentos e procedimentos para obtenção das blendas e caracterização das amostras.

4.1 Materiais

Este trabalho foi realizado utilizando os seguintes materiais poliméricos: poliamida têxtil pós-industrial, proveniente de rejeitos da linha de produção, cedida pela Fimatec Têxteis, polietileno de alta densidade pós-consumo, cedido pela Boomera Gestão Ambiental e compatibilizante Fusabond N 416, da Dupont.

O PEAD foi recebido em forma de granulados e apresentavam-se multicoloridos por tratar-se de resíduos de diversas embalagens pós consumo. A PA foi recebida em tecidos de diferentes cores, por se tratar de retalhos de fábrica. O compatibilizante é um copolímero de etileno modificado com anidrido maleico e apresentou-se na forma de grânulos.

4.2 Métodos

As metodologias aplicadas na realização deste trabalho foi a combinação de pesquisas bibliográficas e pesquisa aplicada como ensaios mecânicos, físicos e químicos.

4.2.1 Irradiação da poliamida

A PA têxtil foi previamente dividida em quatro amostras para a irradiação e posterior execução da blenda, mostradas na Tabela 1:

Tabela 1 - Separação das amostras de PA

Amostras	Dose (kGy)
A	0
B	80
C	120
D	150

Fonte: Próprio autor.

Para cada amostra, irradiou-se cerca de 3 quilos de PA. As irradiações das amostras foram realizadas no reator Multipropósito tipo JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA, na taxa de dose de $10 \text{ kGy}\cdot\text{s}^{-1}$, realizadas no Centro de Tecnologia das Radiações (CETER/IPEN).

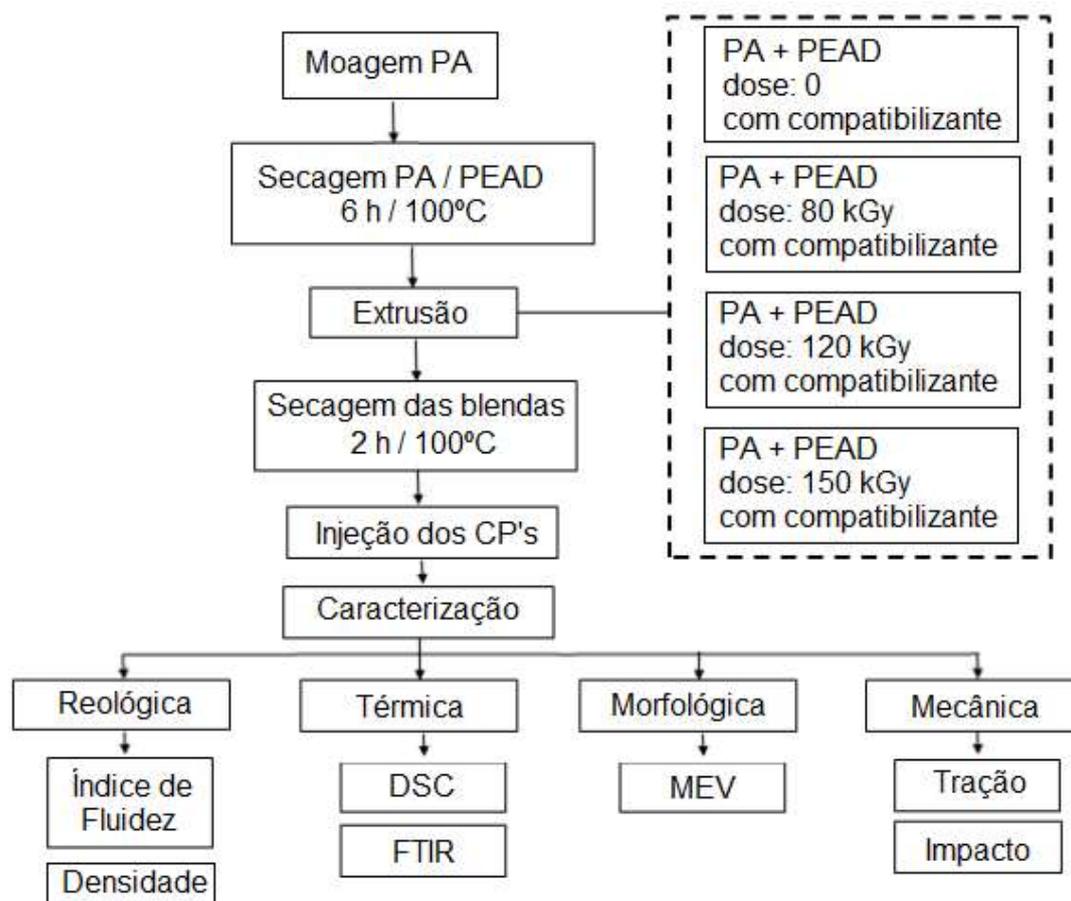
4.2.2 Preparação das blendas

O fluxograma utilizado na preparação das blendas poliméricas desde o processamento até a realização dos ensaios mecânicos e térmicos utilizados para sua caracterização é apresentado na Figura 13.

Após a irradiação, as amostras de tecido de poliamida foram fragmentadas em moinho de facas rotativas da AX Plásticos. Isto permite acomodar melhor o material no equipamento de processamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão ocorra de maneira homogênea.

Para uma melhor incorporação e alimentação da poliamida têxtil irradiada, houve a necessidade de moer os materiais separadamente por ordem de dose de radiação em um moinho de facas da marca AX Plásticos, com a restrição de tamanho a partir da presença de uma peneira, obtendo um material moído de tamanhos uniformes.

Figura 13 - Fluxo utilizado para preparação e caracterização das blendas



Fonte: Próprio autor.

A preparação das blendas foi realizada com adição de 1% em massa de compatibilizante Fusabond (MAH). A Tabela 2 apresenta as composições da incorporação dos materiais.

Tabela 2 - Composição das amostras estudadas

Amostra	Dose (kGy)	PA (% massa)	PEAD (% massa)	Fusabond (% massa)
A	0	10	90	1
B	80	10	90	1
C	120	10	90	1
D	150	10	90	1

Fonte: Próprio autor.

A mistura de PA e PE é vista como uma forma eficaz de reaproveitá-los e torná-los úteis para aplicações de alta demanda e, ao mesmo tempo, melhorar a reciclagem dos polímeros, favorecendo o desenvolvimento de um mercado mundial de plástico sustentável. A utilização

de 90% do PE deve-se a quantidade de material descartado no meio, seja por indústria ou consumo. De acordo com a ABIPLAST (2018), A segunda maior principal resina consumida é o PEAD, consumida pelos setores de construção civil, alimentos, automóveis e autopeças, perfumaria, higiene e limpeza.

Na preparação das amostras (padrão e as três amostras com poliamida irradiada), as percentagens de cada componente na mistura não variaram, a fim de verificar a influência da radiação nas propriedades de cada mistura.

4.2.3 Determinação das condições e processamento por extrusão das blendas

Após a composição das blendas para a etapa de reciclagem mecânica, os processamentos foram realizados em extrusora dupla-rosca da AX Plásticos, modelo AXDR L.FRENT, (L/D = 40 mm, D = 16 mm) matriz de duplo filamento, realizado no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Boomera, localizado no Instituto Mauá de Tecnologia. Os valores de temperatura das zonas de aquecimento foram modificados três vezes, a fim de identificar o melhor conjunto de temperatura nas zonas de alimentação, compressão e dosagem, com rotação constante em 120 rpm.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para extrusão das blendas

Parâmetro	Unidade	Valor
Zona 1	°C	230
Zona 2	°C	230
Zona 3	°C	240
Zona 4	°C	240
Zona 5	°C	245
Zona 6	°C	240
Zona 7	°C	240
Zona 8	°C	235
Zona 9	°C	230
Rotação alimentação	RPM	20
Rotação da rosca	RPM	120

Fonte: Próprio autor.

Após a identificação da melhor média de temperatura para o processamento, as amostras foram preparadas. Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros utilizados para o processo de reciclagem mecânica por extrusão.

A velocidade de rotação da extrusora foi adaptada de acordo com a viscosidade real dos materiais, visto que, por se tratar de materiais que passaram por processos anteriores, os valores referenciados em manuais podem não ser adequados. A velocidade de rotação da rosca é um parâmetro de referência com a função de ajustar o tempo de residência da massa fundida dentro da extrusora e evitar assim a degradação dos materiais.

Para granulação com carga baixa, há um menor enchimento de material na máquina, necessitando redução de rotação da rosca de forma a garantir pressão na matriz, e visando inibir a formação de granulados com tamanho de grão acima da especificação. Por outro lado, com cargas altas na granulação, têm-se o maior enchimento das roscas da extrusora, necessitando um aumento da rotação.

Os fios obtidos após a extrusão foram resfriados em banho com água à temperatura ambiente e, posteriormente, picotados no granulador GRAND, da empresa AX Plásticos, realizado no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Boomera, localizado no Instituto Mauá de Tecnologia.

4.2.4 Injeção dos corpos de prova

O processo de injeção de polímeros é a transformação de termoplásticos em diversos estágios, nos quais o polímero em forma de grânulos é aquecido e fundido, forçado sob pressão para dentro de um molde, por meio de um pistão com rosca.

Antes da injeção dos corpos de prova, as blendas foram secas em estufa durante 2 horas à 100°C. A etapa de secagem do material é importante, pois alguns polímeros, como as poliamidas, podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento.

Figura 14 - Corpos de prova de tração e impacto



Fonte: Próprio autor.

A injetora utilizada para realização dos corpos de prova (CP), como mostrado na Figura 14, foi da AX Plásticos modelo AX16I, realizada no IPEN. Os CP's foram injetados conforme normas ASTM D 638 para tração e ASTM D 256 para impacto, mantendo os parâmetros padronizados em todas as amostras apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para injeção dos CP's

Parâmetro	Unidade	Valor
Zona 1	°C	200
Zona 2	°C	205
Zona 3	°C	200
Zona 4	°C	190
Velocidade de giro da rosca	%	70
Velocidade de recuo da rosca	%	65
Preenchimento	s	7,5
Tempo de fechamento do molde	s	7,8
Força de fechamento	kN	5,5
Tempo de resfriamento	s	5

Fonte: Próprio autor.

Os corpos de prova (CP) de tração e impacto foram injetados em equipamento de injetora da AX Plásticos AX16I, realizado no IPEN. O molde foi aquecido a uma temperatura de 50°C. Os parâmetros de processo de injeção são apresentados na Tabela 4.

4.3 Caracterização das blendas

As blendas produzidas foram caracterizadas por ensaios reológicos, mecânicos e térmicos, descritos a seguir. Essas características são avaliadas pelas normas de acordo com cada país e as normas brasileiras são elaboradas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

As propriedades mecânicas compreendem as propriedades que determinam a resposta dos materiais a influências mecânicas externas manifestados pela sua capacidade de os materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis e resistirem à fratura.

4.3.1 Caracterização por índice de fluidez

O *Melt Flow Index* (MFI) é definido como a taxa de fluxo em massa do material fundido através de um capilar específico, em condições controladas de temperatura e pressão, de acordo com a ASTM D 1238. Essa análise consiste na fusão do polímero e aplicação de um peso que força a passagem do material através de uma matriz capilar, indicando se há ou não uniformidade de taxa de fluxo do material em processo, o que pode ser reflexo de outras propriedades.

Os parâmetros a serem definidos para essa análise são a temperatura no interior do cilindro, o tempo de pré-aquecimento, o peso aplicado sobre o cilindro e o intervalo de tempo dos cortes.

O equipamento fornece resultados da massa do material fundido, que passa por um capilar em um tempo determinado e é calculado a partir da Equação 6. O resultado obtido é dado em $\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ e a unidade t equivale ao tempo de corte em segundos.

$$\text{Fluidez} = \frac{600}{t} \times \text{massa das amostras resultantes da análise} \quad (6)$$

O PEAD pós-consumo, a PA e as blendas foram caracterizados pela medida de seus respectivos índices de fluidez. Para efetuar tais medidas usou-se um Plastômetro DSM modelo MI-3, realizado no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Boomera.

Segundo a norma, os parâmetros definidos para as amostras de PA foram: temperatura de 235°C, pré aquecimento de 300s, peso de 2,16 kg, e tempo dos cortes de 20s ($t = 20s$), para todos os tempos de envelhecimento, para que os resultados pudessem ser comparados.

Já para o PEAD e as blendas, os parâmetros foram: temperatura de 190°C, pré-aquecimento de 300s, peso de 2,16 kg, e tempo dos cortes de 20s ($t = 20s$), para todos os tempos de envelhecimento, para que os resultados pudessem ser comparados. As temperaturas foram diferentes de acordo com a norma e, levando em consideração que a blenda possui 90% de PEAD, seguimos os parâmetros desse material. Foram necessárias amostras granuladas previamente secas em estufa à vácuo à temperatura de 100°C, por 1 hora, com aproximadamente 6g cada.

A PA tem um índice de fusão maior do que o PEAD, indicando que o PE tem uma viscosidade maior. A combinação de dois componentes com um MFI distante não causa uma boa dispersão, como é o caso da PA e do PEAD (LIN; *et al.* 2015).

A importância dessa análise, neste trabalho, se dá pelo fato desta ser uma medida que possivelmente pode ser relacionada à massa molar, ou seja, quanto maior a fluidez, menor o peso molecular, indicando se houve ou não degradação do material. O resultado obtido também é inversamente proporcional à viscosidade.

4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica da DSC é usada para medir o fluxo de calor e temperatura relacionada com as transições dos polímeros em função da temperatura ou tempo. As principais transições que ocorrem devido a mudanças físicas ou químicas no polímero são as de primeira ordem, cristalização exotérmica ou fusão endotérmica, e as de segunda ordem, T_g , associada à mudança de

capacidade calorífica sem alteração de entalpia (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

A propriedade física é medida através da diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R), submetidos a uma temperatura controlada, conforme descrito na Equação 7.

$$\Delta T = T_A - T_R \quad (7)$$

Já o grau de cristalinidade também é parâmetro importante que pode ser calculado através da técnica de DSC de acordo com a norma ASTM D3418. Seu cálculo, pode ser determinado através da Equação 8 (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

$$X_c (\% \text{ cristalinidade}) = 100 \times \frac{\Delta H_f}{W \cdot \Delta H_f^0} \quad (8)$$

O grau de cristalinidade, denominada X_c , é apresentado em percentagem e vem da quantidade de calor absorvido na fusão, onde ΔH_f^0 é a entalpia de fusão correspondente ao polímero 100% cristalino, ΔH_f é a entalpia correspondente à cristalização da mistura, e W é a fração de massa de cada polímero.

A amostra e uma referência são colocadas em cadinhos separados, e são sujeitas a uma temperatura precisa (modo isotérmico) ou a uma mudança de temperatura programada (modo em rampa). O calor é transferido separadamente para a amostra e referência através do cadinho (GRIGG, 2006).

As transições térmicas e o grau de cristalinidade foram analisadas após resultados obtidos no do calorímetro Metler-Toledo DSC 822, realizado no laboratório do CQMA-IPEN. As curvas de DSC das blendas foram obtidas utilizando cadinho de alumínio.

As amostras foram aquecidas de 25 a 290°C (sendo mantida por 5 minutos nessa temperatura, para eliminação da história térmica da amostra), depois resfriadas a 25°C e novamente aquecidas até 290°C. O experimento

foi realizado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) e utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D3418-12. Para cada ensaio utilizou-se aproximadamente 9 mg de amostra, sendo previamente moídas em micronizador da AX Plásticos, modelo VFNC 3M-2007, até atingir a granulometria da ordem de 1 mm.

4.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é utilizada na caracterização e identificação de moléculas individuais e composição de misturas moleculares de materiais orgânicos e inorgânicos, permitindo detectar materiais desconhecidos e contaminações, determinar o índice de oxidação, avaliar degradação, quantificar alguns compostos, avaliar misturas de materiais.

As vibrações fundamentais das moléculas ocorrem na mesma frequência da luz infravermelha. As moléculas podem absorver essa luz e convertê-la em vibração molecular. Os espectrômetros FTIR nos permitem monitorar essa absorção e, como cada molécula vibra de maneira ligeiramente diferente, um espectro infravermelho único pode ser obtido.

As bandas vistas dentro de um espectro correspondem a uma vibração particular. Portanto, podemos usar a posição (frequência) dessas bandas para identificar ligações moleculares específicas.

Realizaram-se as análises de FTIR com o equipamento da Nicolet iS10, com microscópio acoplado, realizado no laboratório de ensaios térmicos do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT). A técnica possibilitou obter espectros das blendas, de acordo com a norma ASTM D3677. A espectroscopia de absorção no infravermelho utilizada foi na região do infravermelho médio (4000 e $600 cm^{-1}$).

As análises dos espectros obtidos por meio da absorção vibracional na região do infravermelho foram realizadas a fim de verificar diferentes intensidades e movimentação das bandas, evidenciando a compatibilização da PA e dos grupos polares do PEAD.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV possibilita a obtenção de imagens ampliadas e informações químicas *in situ* de praticamente qualquer tipo de espécime. O instrumento geralmente opera em vácuo e ambiente com umidade controlada, para produzir o feixe de elétrons de alta energia necessário para a geração de imagens e análises (ECHLIN, 2009).

As imagens podem ser ampliadas desde algumas dezenas até centenas de milhares de vezes, embora a maioria das análises de fratura não exceda aumentos de 20.000 vezes (MARINUCCI, 2011).

A formação da imagem depende dos diferentes sinais que se espalham como consequência da interação do feixe de alta energia com a amostra. É necessário ser capaz de interpretar as informações obtidas, relacionando forma e estrutura das imagens (ECHLIN, 2009).

A área a ser examinada é irradiada com um feixe de elétrons para formar imagens em uma posição. Os tipos de sinais produzidos a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados e outros fótons de várias energias. Esses sinais obtidos podem ser usados para identificar características da amostra, como topografia de superfície e composição, por exemplo (GOLDSTEIN, *et al.* 2003).

O estudo da microestrutura dos compósitos poliméricos pode resultar em evidências que muitas vezes não são obtidas apenas através de ensaios mecânicos que habitualmente usa-se na caracterização de materiais (MARINUCCI, 2011).

As micrografias foram realizadas com amostras em grão, coladas com fita de carbono e posicionadas no equipamento Hitachi TM3000 MEV, com tensão de aceleração de 15 kV, fonte de tungstênio, localizado no Centro de Lasers e Aplicações (CLA-IPEN).

4.3.5 Ensaio mecânico de tração

No teste de tração, o corpo de prova da amostra é posicionado entre duas garras que prendem o material, onde já se conhece as dimensões como comprimento e área da seção transversal. Na sequência, aplica-se um peso no corpo de prova em uma extremidade, enquanto a outra mantém-se fixa. A carga aplicada é aumentada, verificando os valores de resistência à tração e deslocamento.

A taxa de deformação de tração é controlada e a tensão suportada pelo corpo de prova é registrada pela célula de carga (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Geralmente o ensaio é conduzido até a ruptura do corpo de prova, ou até a deformação máxima permitida pela máquina de tração.

Este ensaio é considerado representativo, pois fornece dados de propriedades mecânicas de resistência do material em questão sob tensão, módulo de elasticidade e qual seu alongamento (MANRICH, 2013).

Os ensaios de tração foram realizados conforme a norma ASTM D 638, na máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron modelo 5567 realizado no laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Mauá de Tecnologia. Cinco corpos de prova foram utilizados para cada teste, na obtenção de resultados de limite de resistência à tração, módulo Young, deslocamento e deformação.

4.3.6 Ensaio mecânico de impacto

De acordo com CANEVAROLO JUNIOR (2004), o ensaio de impacto apresenta resultados sobre uma das propriedades mais requeridas para a especificação do comportamento mecânico dos polímeros.

Os ensaios de resistência ao impacto tipo Izod têm como objetivo fixar uma extremidade de um corpo de prova da amostra entalhada em uma posição, para que um pêndulo seja solto na direção do corpo de prova.

Tabela 5 - Parâmetros do equipamento para ensaio de impacto

Parâmetro	Unidade	Valor
Energia potencial do pêndulo	J	7,5454
Peso do pêndulo	kg	1,264
Altura do pêndulo	mm	608,717
Raio do pêndulo	mm	334,925

Fonte: Próprio autor.

O resultado é a razão entre energia absorvida e a área transversal do corpo de prova no processo de ruptura, convertida como resistência ao impacto usando unidades de Joules. Os parâmetros do equipamento estão apresentados na Tabela 5.

O ensaio foi realizado com cinco corpos de prova, à temperatura ambiente, no equipamento de ensaio de impacto marca Tinius Olsen, modelo 892 no laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Mauá de Tecnologia, seguindo a norma ASTM D-256.

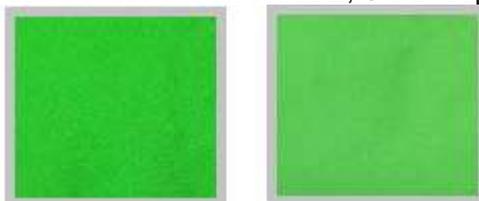
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados resultados encontrados nas caracterizações realizadas, comparação e discussões dos mesmos.

5.1 Irradiação

Na primeira etapa da metodologia, as amostras de PA em estado têxtil foram irradiadas. A Figura 15 mostra a comparação das três amostras têxteis, sendo as apresentadas do lado esquerda os tecidos não irradiados versus as apresentadas do lado direito, os tecidos após o processo de radiação.

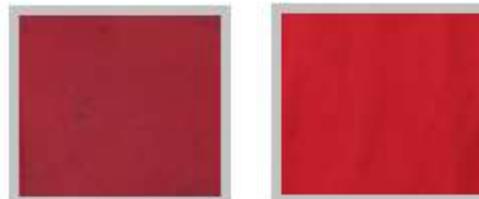
Figura 15 – Tecidos das três amostras comparativos de tecido não irradiado versus tecido irradiado, utilizadas para a preparação das blendas das amostras B, C e D respectivamente



Amostra B – tecido não irradiado x irradiado com dose de 80 kGy



Amostra C - tecido não irradiado x irradiado com dose de 120 kGy



Amostra D - tecido não irradiado x irradiado com dose de 150 kGy

Fonte: Próprio autor.

A comparação foi realizada com a amostra controle, que não sofreu o processo de irradiação. Uma análise comparativa visual foi realizada no primeiro momento, identificando que houve perda gradativa de coloração do pigmento do tecido, que ocorreu pela degradação do corante por ação da radiação, ou seja, o com o uso da radiação ionizante houve uma diminuição no pigmento das amostras têxtil.

Após irradiadas, observa-se uma descoloração do pigmento presente nas amostras têxteis, além de perda de resistência mecânica, como observada no processo de moagem das fibras, descritas no tópico a seguir.

Variações na aparência física da fibra irradiada evidenciam a modificação ocorrida no polímero. Especificamente, a mudança de cor é uma das principais manifestações da formação de radicais livres e da degradação química, dependendo, geralmente, do átomo de carbono adjacente ao nitrogênio da amida (MANCHACA *et al.*, 2003).

5.2 Preparação de blendas

Antes da extrusão das amostras, o processo de moagem do tecido foi necessário, identificando-se uma facilidade no rasgo das fibras proporcional ao aumento da dose de radiação. Nota-se que o tempo de moagem da poliamida da amostra A não irradiada foi maior ao comparar com a amostra D com poliamida irradiada em dose de 150 kGy.

As comparações foram realizadas com a mesma quantidade de material a ser moído. A Figura 16 representa a preparação das quatro blendas, contendo embalagens rígidas de PEAD moídas, PA têxtil moída e grãos de aditivo MAH.

Após o processo de moagem, as amostras foram para a estufa por 6 horas à 100°C e ao retirá-las, não apresentaram diferenças visuais de perda de pigmentação ou encolhimento das fibras.

Figura 16 - Preparação das blendas das amostras A, B, C e D respectivamente



Fonte: Próprio autor.

Em todas as amostras, a quantidade de cada material foi mantida, para que a comparação ocorresse apenas na característica das doses de radiação aplicadas no tecido de PA.

5.3 Condições de processamento e extrusão

Para início da reciclagem mecânica, algumas amostras das blendas foram separadas e dispostas na base do alimentador da extrusora, a fim de definir qual melhor sequência de valores para o processamento que melhor se adequaria as quatro amostras estudadas.

O conjunto de temperaturas e a rotação foram selecionadas de acordo com dados de *handbooks* e *datasheets*. Durante o processamento, a rotação não apresentou oscilação, indicando que as temperaturas das três sequências trabalhadas estavam fundindo completamente os materiais.

Na Tabela 6 é apresentada a sequência de temperaturas do processamento 1. De acordo com a Tabela 6, observou-se que a saída do

material fundido na matriz não teve formação de fio constante, indicando que houve fundição dos materiais, porém demonstra também previamente degradação nas amostras.

Tabela 6 - Sequência de temperaturas do processamento 1

Temperaturas de processamento 1									
Zonas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
°C	240	240	245	250	250	255	260	255	250

Fonte: Próprio autor.

A Figura 17 demonstra que os materiais foram completamente fundidos, porém o conjunto de temperaturas utilizado não foi adequado, deixando a blenda fluida demais, não possibilitando a formação de fio.

Na Tabela 7 é apresentada a sequência de temperaturas do processamento 2. De acordo com essa tabela, os valores de temperatura tiveram um pequeno decréscimo e observou-se também que o material apresentou fluidez não equivalente com a formação do fio.

Figura 17 - Saída do material após processamento sem formação de fio



Fonte: Próprio autor.

Uma melhor formação de fio foi observada apenas na amostra A não irradiada; as demais amostras não tiveram formação de fio, pois conforme a degradação, a fluidez aumentou, não sendo suficiente para a formação de fio rígido e posterior granulação.

Tabela 7 - Sequência de temperaturas do processamento 2

Temperaturas de processamento 2									
Zonas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
°C	240	240	240	245	245	250	255	250	245

Fonte: Próprio autor.

No terceiro processamento, a média de temperatura apresentada na Tabela 8 foi adequada, na qual observa-se uma melhora na fluidez do material na saída da matriz, sendo essa média definida para ser utilizada no processamento da blenda de PA e PEAD. Os valores para rotação de alimentação e da rosca, mantiveram-se constantes nas três sequências, para que os resultados fossem de caráter comparativo.

Tabela 8 - Sequência de temperaturas do processamento 3

Temperaturas de processamento 3									
Zonas	1	2	3	4	5	6	7	8	9
°C	230	230	240	240	245	240	235	230	230

Fonte: Próprio autor.

A Figura 18 mostra a formação de fios duplos, de acordo com a matriz acoplada ao final da extrusora.

Figura 18 - Formação de fio constante após processamento das blendas



Fonte: Próprio autor.

Evidencia-se que os materiais presentes na blenda foram totalmente fundidos e com a temperatura certa, a formação de fio foi constante. Na Figura 19, tem-se uma amostra do tecido, com o fio da blenda após o processo de extrusão e os grãos da blenda.

Figura 19 – Amostra da resina em grãos derivada do fio, o fio da blenda após o processamento e uma amostra de tecido



Fonte: Próprio autor.

A extrusora funde os materiais, como o tecido de PA junto do PEAD moído e do aditivo e, tornam a massa plástica homogênea. O fio contínuo já resfriado com água é picotado em um granulador e é transformado em grãos, para ser utilizado nos ensaios descrito neste trabalho.

Após a identificação da temperatura de processamento correto, as quatro amostras de blendas foram processadas e granuladas, apresentando-se visualmente homogêneas, para serem utilizadas nos ensaios do projeto.

5.4 Índice de fluidez

A importância dessa análise é a relação apresentada sobre massa molar. Na Tabela 9 apresentam-se os resultados do índice de fluidez, bem como seus respectivos desvios padrão para as amostras de PA, PEAD e as quatro blendas.

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 1238, massa de 2,16 kg na temperatura de 190°C.

Um teste de fluidez com a amostra de PA irradiada (80 kGy) foi realizado, porém não fluiu, mesmo a uma temperatura excedendo os 235°C utilizado para realizar a fluidez da PA granulada, indicando a formação de ligações cruzadas devido ao alto grau de reticulação que deve ter sido atingido.

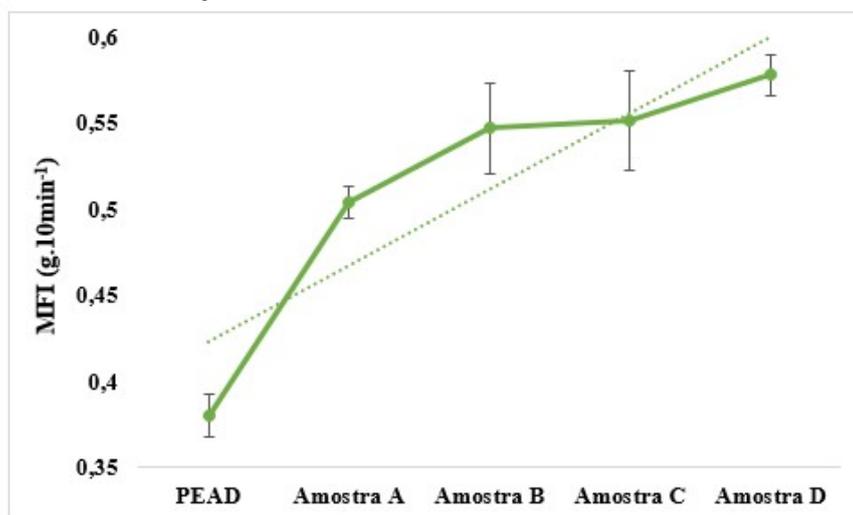
Tabela 9 - Média da sequência dos índices de fluidez, temperatura e carga utilizada durante o teste das amostras

	MFI (g.10min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Carga (kg)
PEAD	0,381	190	2,16
PA	18,151	235	2,16
Amostra A	0,504	190	2,16
Amostra B	0,547	190	2,16
Amostra C	0,552	190	2,16
Amostra D	0,578	190	2,16

Fonte: Próprio autor.

Os valores obtidos após o ensaio reológico, pode correlacionar se houve ou não degradação do material irradiado e processado. No Gráfico 1, apresentam-se os resultados da variação dos índices de fluidez obtidos para as blendas de PA:PEAD, indicando que as formulações que possuem PA irradiadas em suas composições apresentam maior índice de fluidez que as amostras que possuem PA não irradiado.

Gráfico 1 – Variação do índice de fluidez das blendas de PA:PEAD compatibilizadas



Fonte: Próprio autor.

A comparação no gráfico foi realizada com o PEAD, pois a matriz da blenda com 90% é o polietileno. O valor muito baixo do índice de fluidez do PEAD é compatível com resinas indicadas para o processo de sopro, utilizadas na fabricação de embalagens de líquidos para limpeza doméstica.

Com o aumento da dose de irradiação nas amostras de PEAD e PA, tem-se uma predominância da cisão, diminuindo assim o tamanho das cadeias. Analisando os resultados, verifica-se variações do índice de fluidez de 8,53%, 9,52% e 14,68% para as amostras com poliamida irradiada, quando comparados com o material não irradiado. É esperado que a fluidez aumente em decorrência da degradação, uma vez que houve a diminuição da massa molar pela cisão de cadeia.

Contudo, este comportamento não pode ser fixado apenas no termo de degradação, pois o aumento de fluidez pode estar diretamente conexo pela compatibilização decorrente da radiação gama e, pela a adição da PA que possui valor de fluidez maior, ao comparar-se com o PEAD.

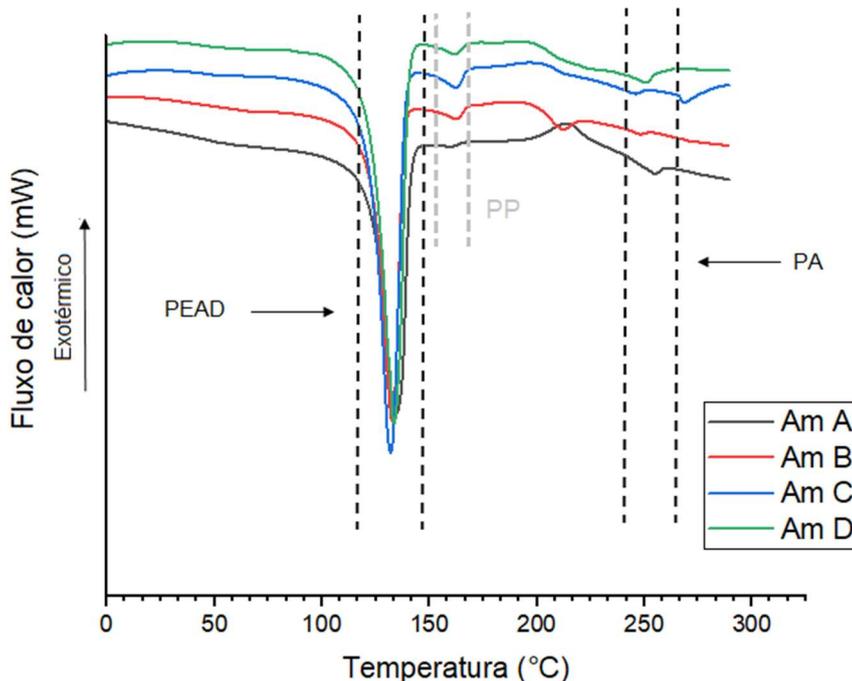
5.5 DSC

Sabendo-se que a calorimetria diferencial exploratória é uma técnica amplamente utilizada para determinar a cristalinidade de um polímero, a análise foi realizada com o objetivo de analisar o impacto das doses de radiação na poliamida e posteriormente, nas blendas.

As análises foram realizadas em 3 ciclos caracterizado por fusão, cristalização e refusão (ou 2ª fusão), assim, obtiveram-se picos de fusão (endotérmico), cristalização (exotérmico) e 2ª fusão (endotérmico). Para as análises dos resultados, consideraram-se apenas os picos da primeira fusão, pois na avaliação da segunda fusão poderia ocorrer ainda a degradação térmica das amostras. Portanto, a fim de identificar as variações dos picos, mantendo a história térmica obtiveram-se como resultados, na Figura 20, as curvas de DSC das quatro amostras com os picos na primeira fusão.

Por se tratar de um processamento de polímeros de diferentes temperaturas de fusão, existem mais de um pico com diferentes intensidades. O primeiro pico de fusão com maior intensidade corresponde ao PEAD, e os demais picos se dividem entre PA e PP (MAGALHÃES, 2017). Os materiais utilizados são de origem pós consumo e isso acarreta em possíveis contaminantes, como PP, originário de rótulos e tampas. De acordo com a pesquisa de ADEM, *et al.* (2005), picos de DSC nas temperaturas da faixa de 155°C à 170°C está relacionado ao PP.

Figura 20 - Curvas de DSC da 1ª fusão, correspondente às quatro amostras estudadas



Fonte: Próprio autor.

O intervalo de temperatura indicado pelas retas verticais entre temperatura de aproximadamente 125°C, pico de fusão do PE, indica que a estrutura do polietileno não foi alterada após o processo de extrusão mecânica com cisalhamento em temperatura superior a usualmente empregada para o PEAD.

Observando os picos apresentados em cada amostra, as blendas exibem picos correspondentes aos pontos de fusão de cada polímero. Isso indica que a mistura não ocorre a ponto de os polímeros perderem sua identificação e, cada um funde e cristaliza de maneira independente.

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de DSC das quatro amostras com os picos da 1ª fusão, no intervalo de temperatura para a PA. Durante o primeiro aquecimento, a PA apresenta picos próximos a 240°C e a 260°C, dentro da faixa esperada. Adicionalmente foi possível calcular a cristalinidade por composição e a cristalinidade geral total das blendas, considerando uma mistura sem reação (PINZON; SARON, 2016).

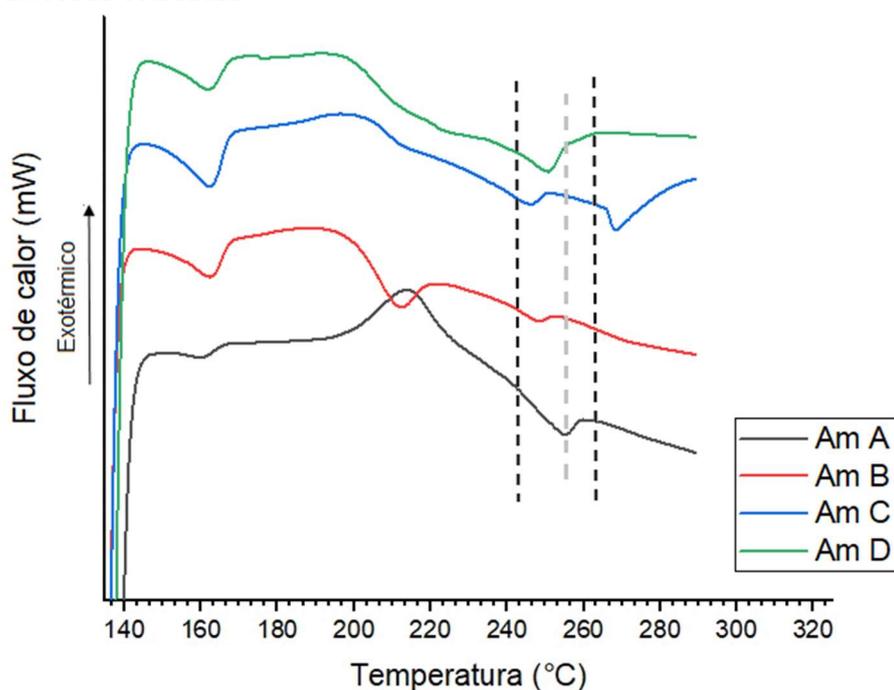
A curva da amostra não irradiada é representada pela cor preta (Am A) e apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 255°C, com indicação do pico máximo apresentado verticalmente pela linha tracejada cinza, com relacionado à fusão dos cristais poliméricos de PA.

As intensidades dos picos não apresentaram diferença significativa, porém, é nítida a mobilidade dos picos das outras amostras, mostrando que todas se deslocaram para a esquerda, em direção a temperaturas menores. Isso indica que houve uma compatibilização da PA com o PEAD, verificado nos picos da Figura 21, indicando que houve fusão das amostras.

A queda da temperatura de fusão do PA indica que a fase cristalina dessa estrutura é afetada pela radiação, resultado da cisão das cadeias moleculares, provocando a redução no número das moléculas de ligação interlamelares na fase amorfa, diminuição da massa molar do polímero, provocando redução da temperatura de fusão (ZHANG; BUTLER; CAMERON, 2000).

A irradiação pode apresentar efeitos positivos e negativos, pois em baixas doses, pode melhorar o grau de reticulação e promover uma nova polimerização da camada de PA. Porém com doses altas, pode ocorrer um efeito negativo nas propriedades do polímero. As reações uma vez realizadas no ar, e, portanto, no oxigênio, a probabilidade de reações de degradação oxidativa com o aumento da dose de radiação torna-se significativa (SENGUPTA *et al.*, 2006).

Figura 21 - Curvas de DSC da 1ª fusão, correspondente ao intervalo da poliamida das quatro amostras estudadas



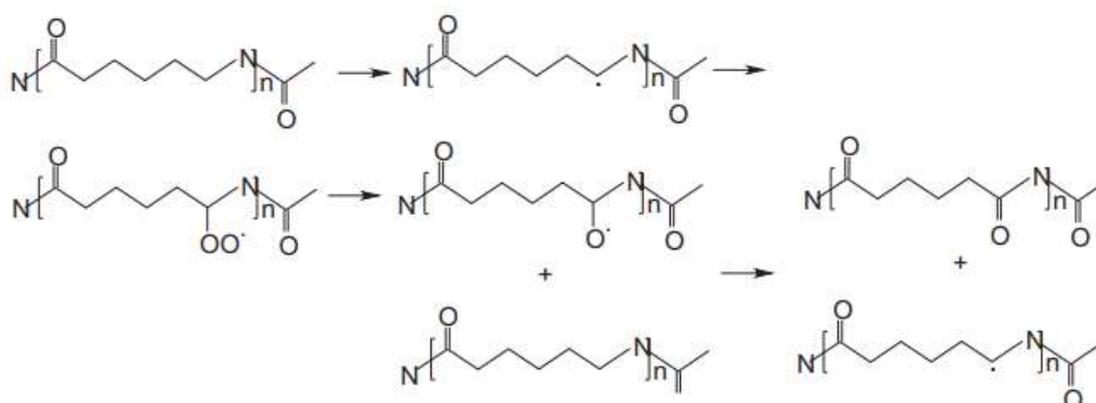
Fonte: Próprio autor.

A energia da radiação pode quebrar suficientemente muitas ligações simples na estrutura do polímero, sendo possível desencadear a reação de oxidação, eliminando ligações químicas e cedendo à degradação do polímero. O oxigênio acelera a degradação da PA e os radicais livres resultantes podem reagir rapidamente com o oxigênio para formar peróxidos instáveis (LIU *et al.*, 2020).

O mecanismo de oxidação por degradação térmica, apresentado na Figura 22, explica o acúmulo de entidades oxigenadas. A densidade dos locais reativos que se formam durante a irradiação determina a propagação da oxidação (ZAHARESCU *et al.*, 2010).

De acordo com MANCHACA *et al.* (2003), foi relatado em seu artigo que no intervalo de radiação de 0 até 50 kGy, existe uma chance de ocorrer a repolimerização das moléculas.

Figura 22 - Mecanismo de degradação da poliamida



Fonte: ZAHARESCU *et al.*, 2010.

Para analisar os resultados obtidos, a Tabela 10 apresenta os valores de ΔH_m , T_m e X_c , a partir da análise dos gráficos de DSC. A curva do segundo aquecimento, no Apêndice A, mostra a influência da degradação, quebra de cadeias, sem levar em consideração o histórico térmico.

Os valores de cristalinidade em porcentagem foram calculados levando em consideração a utilização de 90% PEAD e 10% PA. O valor de ΔH_f é a variação de entalpia da amostra e ΔH_f° é a variação de entalpia de fusão da PA cristalino assumido como sendo 190,8 J/g para o evento de fusão

do PA e para o evento de PEAD, foram calculados com base no ΔH_f° de 293 J/g.

Tabela 10 - Resultados obtidos pela análise de DSC, para o PEAD e PA da amostra não irradiada e as amostras com poliamida irradiada

	PEAD			PA		
	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
Am 1	127,16	121,45	46,18	2,27	254,32	11,90
Am 2	115,87	121,56	39,79	2,29	248,13	12,00
Am 3	128,96	120,86	43,04	2,32	242,21	12,16
Am 4	143,82	120,88	50,40	2,64	251,20	13,84

Fonte: Próprio autor.

A radiação ionizante afeta o grau de cristalinidade da PA e do PEAD, e essas diferenças na estrutura cristalina influenciará nas propriedades físicas e mecânicas, observadas nos tópicos de tração e impacto.

A cristalinidade obtida para o PEAD ficou na faixa abaixo do esperado, porém dentro do limite de até 90% para o PEAD (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Observa-se que as temperaturas de fusão do PEAD não apresentaram diferenças significativas em relação à amostra não irradiada, mostrando que praticamente não houve alterações na estrutura deste polímero.

Para o PA, há diferença tanto na temperatura de fusão quanto na percentagem de cristalinidade. O aumento pequeno da percentagem de cristalinidade nas amostras de PA irradiada, correspondentes às doses, está provavelmente relacionado à formação de ligações na região amorfa próximo da região cristalina (EVORA, 2001).

O grau de cristalinidade da PA na dose de 150 kGy apresentou maior valor, devido a cisão da cadeia, indicando que os segmentos da cadeia da molécula cristalizaram em um novo modelo. Os valores não se mantiveram estáveis, indicando que ainda ocorreu movimentação da macromolécula.

Nos estudos de EVORA (2001), as amostras irradiadas variaram de 20 à 600 kGy e, percebe-se que houve um aumento pequeno da T_g mais acentuado a partir de 200 kGy e foi até 500 kGy para a PA reciclada,

relacionada às ligações cruzadas. Porém a partir dessa dose, em 600 kGy, o valor apresentou uma queda, predominando o processo de degradação.

Nas pesquisas de PORUBSKÁ (2006), doses na faixa de 0 a 200 kGy, revelam uma diminuição da T_m para a PA somente quando no intervalo das doses de 50 à 100 kGy. Na utilização da dose de 200 kGy, provoca-se um pequeno crescimento de T_m .

Em comparação com a amostra não irradiada e a amostra com poliamida irradiada em dose de 80 kGy, ocorreu um decréscimo da percentagem de cristalinidade, que pode ser uma indicação de formação de ligações cruzadas.

A irradiação gama nas poliolefinas gera radicais livres que podem produzir reticulação e cisão de cadeias. As condições de irradiação interferem nos resultados predominantes de cada um, pois a cisão apresenta cadeias mais curtas e leva a um material de menor peso molecular com maiores densidade e cristalinidade (FERREIRA, 2007).

A cisão das cadeias, que ocorre a partir do oxigênio reagindo com os radicais livres, aumenta a mobilidade, o que resulta em aumento nos valores de cristalinidade, rigidez e conseqüentemente, aumento da fragilidade.

De acordo com DORNA (2016), a quebra das cadeias predomina e a mobilidade dos segmentos de cadeia aumenta, favorece a cristalização. Portanto, com o aumento da dose de radiação, espera-se que ocorra um aumento nos valores de cristalização na segunda corrida de aquecimento.

Os resultados das curvas de DSC do 1° e 2° aquecimento das amostras estão no Apêndice A. Para verificar nitidamente as fases de cada polímero, investigaram-se as amostras diretamente por MEV.

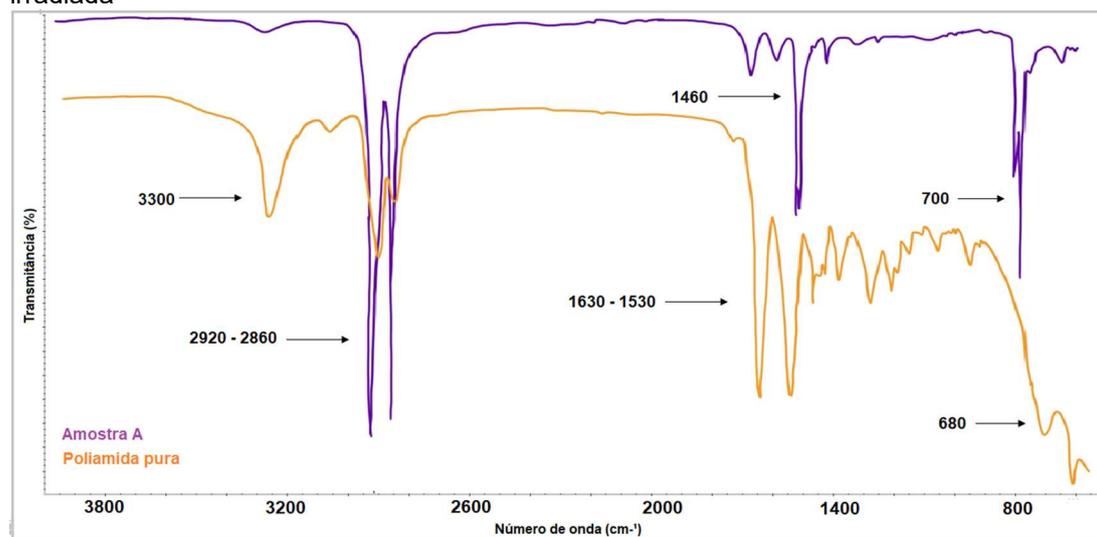
5.6 FTIR

A espectrometria na região da radiação infravermelha é utilizada com o intuito de caracterizar materiais, pois é considerada uma análise rápida e simples, fornecendo informações da constituição dos elementos na amostra determinada, de acordo com a vibração dos grupos de átomos.

Para comparação, a Figura 23 apresenta o espectro de FTIR obtido para a PA pura e da amostra A, controle não irradiada. Nos espectros estudados, observa-se que a estrutura do PEAD mostra três bandas fortes características desse polímero, sendo a região de 2970 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} devido à vibração das deformações axial assimétrica e simétrica do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), região 1477 cm^{-1} a 1430 cm^{-1} devido à deformação angular simétrica no plano do ($-\text{CH}_2-$) e na região de 730 cm^{-1} a 710 cm^{-1} devido à vibração de deformação angular assimétrica no plano do ($-\text{CH}_2-$).

Observa-se que não há uma vibração notável na região 650 cm^{-1} , sugerindo a formação de ligações cruzadas após o reprocessamento; e há uma fraca vibração na região de 960 cm^{-1} , indicando reações atribuídas de grupos alquila provenientes de processo de degradação.

Figura 23 - Espectros de FTIR da PA pura processada e não irradiada e da Amostra A não irradiada



Fonte: Próprio autor.

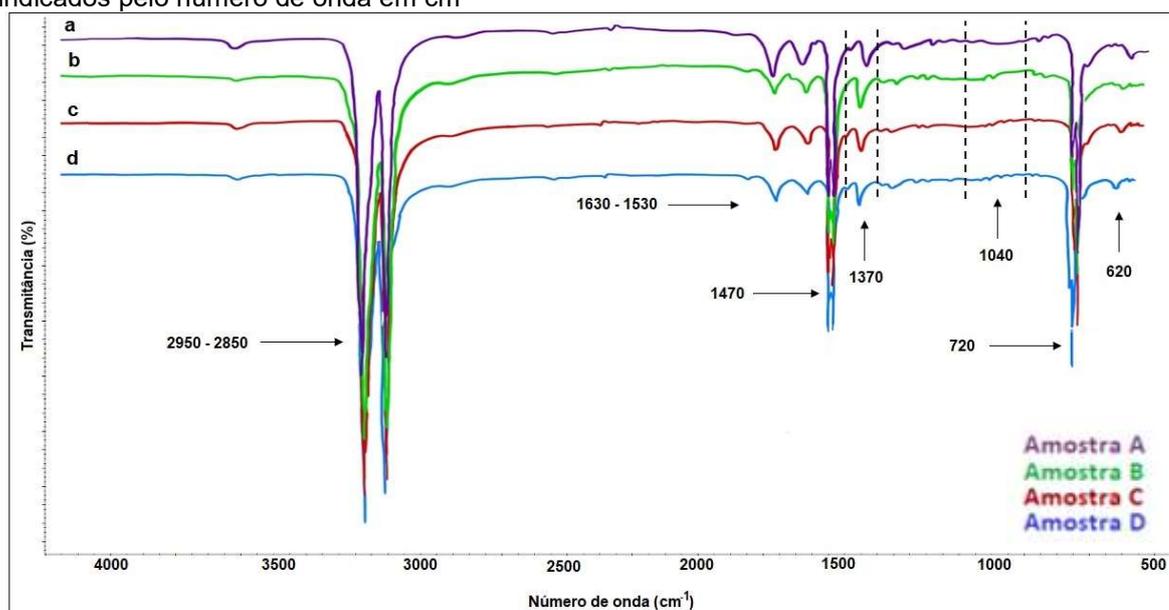
Na Figura 24, observa-se os espectros de FTIR das quatro amostras estudadas. Em alguns pontos específicos, nota-se que houve diferenças de intensidade pela comparação das amostras com poliamida irradiadas versus a amostra não irradiada, ou seja, a amostra padrão. As deformações do PE estão evidentes, de acordo com a intensidade dos picos que estão nas regiões de 2915 cm^{-1} , com deformação axial assimétrica de CH_2 e 2847 cm^{-1} , com deformação axial simétrica de CH_2 .

As bandas de absorção que caracterizam a PA são devidas à ligação peptídica correspondentes as absorções: 3300 cm^{-1} (grupo NH), 1650

cm^{-1} (grupo CO) e 1550 cm^{-1} (grupo NH). Embora esses picos estejam presentes em outras estruturas que contém NH, para diferenciá-los, as bandas remanescentes exibem diferenças características, especialmente na região de 800 a 200 cm^{-1} , permitindo a diferenciação nos tipos de poliamidas (EVORA, 2001).

A caracterização do pico em aproximadamente 1470 cm^{-1} , ZAKI; ELSHAER; TAHA, (2017) mostrou que se corresponde à vibração do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$). A intensidade da banda na faixa de 2500 a 3000 cm^{-1} mostra uma banda atribuída às vibrações de alongamento simétrico saturadas da ligação C–H. Além disso, uma pequena intensidade da banda em 1716 cm^{-1} observa-se, relacionado a mais processo de oxidação que, por sua vez, foi produzido nas cadeias de polietileno.

Figura 24 - Espectros de FTIR das amostras A, B, C e D, com alguns picos em destaque indicados pelo número de onda em cm^{-1}



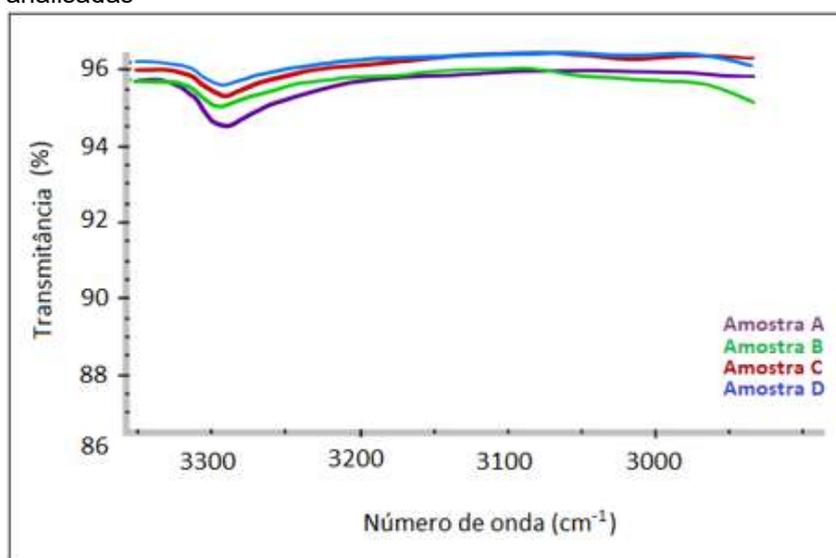
Fonte: Próprio autor.

A diminuição da intensidade das bandas em regiões como 1200 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , indicam que a radiação gama transformou a estrutura da poliamida presente nas blendas B, C e D, enfraquecendo-as, o que sugere que as amostras tiveram cisão gerada pela degradação perante reação oxidativa.

Na Figura 25, são mostradas em destaques as bandas dos espectros de FTIR da poliamida em aproximadamente 3250 cm^{-1} , a qual foi selecionada para comparação entre a amostra padrão versus as demais.

O pico em aproximadamente 3250 cm^{-1} refere-se à frequência de vibração molecular de estiramento da ligação N-H, o qual apresentou, nas amostras com poliamida irradiada, uma diminuição da intensidade. A coexistência de grupos NH sugere que a presença de oxigênio induz a formação de radicais peróxidos na estrutura do polímero, indicando que as mudanças na estrutura química derivam da oxidação, conforme indicado no mecanismo apresentado na Figura 22.

Figura 25 - Espectros de FTIR (3100 a 3300 cm^{-1}) do pico característico das quatro amostras analisadas



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 26, são mostradas as bandas de 1450 a 1670 cm^{-1} , estes que são picos característicos da poliamida, na qual observa-se a banda forte do grupo C=O, que aparece na faixa entre 1680 a 1630 cm^{-1} , e na faixa de aproximadamente 1550 cm^{-1} , correspondente ao dobramento N-H.

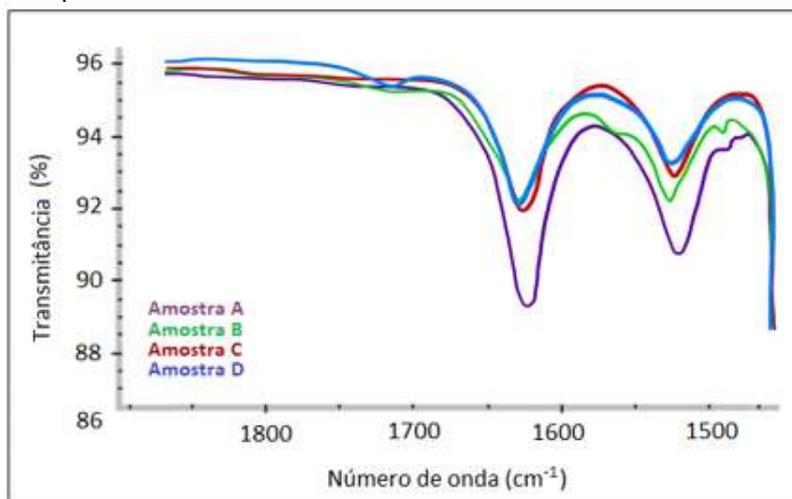
A diminuição da magnitude do pico da banda de 1623 cm^{-1} e 1535 cm^{-1} da composição processada, sugere que o processamento em temperaturas mais elevadas proporcionou alteração na estrutura da poliamida, indicando degradação.

Pode-se observar em todas as amostras que há a presença de grupos carbonila, decorrente da degradação por oxidação térmica após o processamento da reciclagem mecânica.

Os produtos podem ser observados nos picos no intervalo de onda de 1700 - 1780 cm^{-1} . A tendência com o decorrer do aumento da dose da radiação é alargar-se. Essa observação é confirmada com o pico da amostra D, este que apresenta o pico de maior intensidade na variação da carbonila e hidróxido decorrente da degradação.

As bandas em 1651 cm^{-1} exibiram fortes diminuições de seus valores de absorbância, bem como bandas O – H / N – H em 3250 cm^{-1} , como apresentado na Figura 26. Essas descobertas mostraram que a camada foi afetada pela radiação gama.

Figura 26 - Espectros de FTIR (1450 a 1850 cm^{-1}) dos picos característicos da poliamida, das quatro amostras analisadas



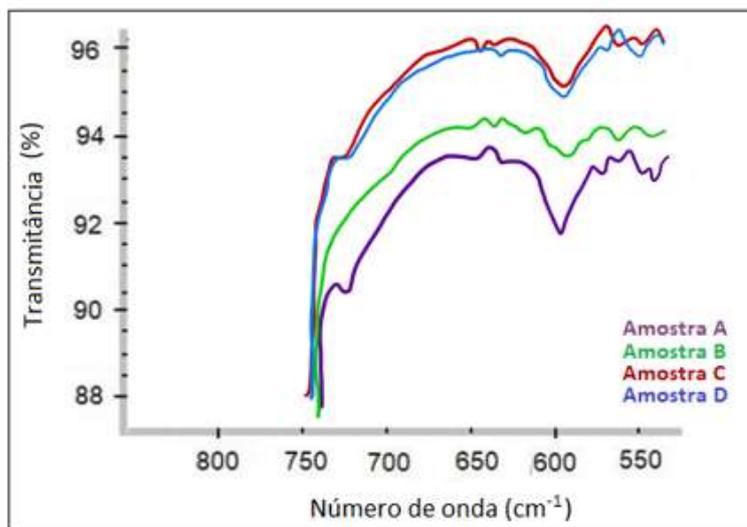
Fonte: Próprio autor.

Nos estudos de ZAHARESCU *et al.* (2010) nota-se que há uma ligeira diferença na intensidade dos picos na absorbância em 1652 cm^{-1} para ambos os tipos de poliamidas. O aumento na absorbância em 1652 cm^{-1} é devido ao acúmulo de unidades de carbonila cujo pico é sobreposto na banda atribuída às estruturas de amida primária e secundária.

A amostra D está totalmente sobreposta sob a amostra C, ou seja, ou picos de absorção entre 1700 a 1550 cm^{-1} . Pode-se observar bandas de absorção fracas em aproximadamente 1710 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} , o que sugere a presença de grupo COOH, provavelmente, formado pela irradiação, indicando alteração e gerando formação de novos grupos na estrutura.

A presença deste grupo é um indicativo que as condições do processamento provocam quebras na estrutura da PEAD e aumenta a formação dos grupos carboxilas (EVORA, 2001).

Figura 27 - Espectros de FTIR dos picos característicos no intervalo de 575 a 750 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 27, são mostrados os espectros FTIR correspondentes as bandas de 575 a 620 cm^{-1} . Esse pico presente de moderada intensidade está presente no FTIR, exibindo sensibilidade à substituição isotópica da banda de amida, provavelmente atribuído à degradação que ocorreu devido a reciclagem mecânica.

Para complementar, no Apêndice B estão as figuras que possibilitam observar as curvas das quatro amostras, observando os formatos obtidos nas curvas endotérmicas e exotérmicas.

5.7 MEV

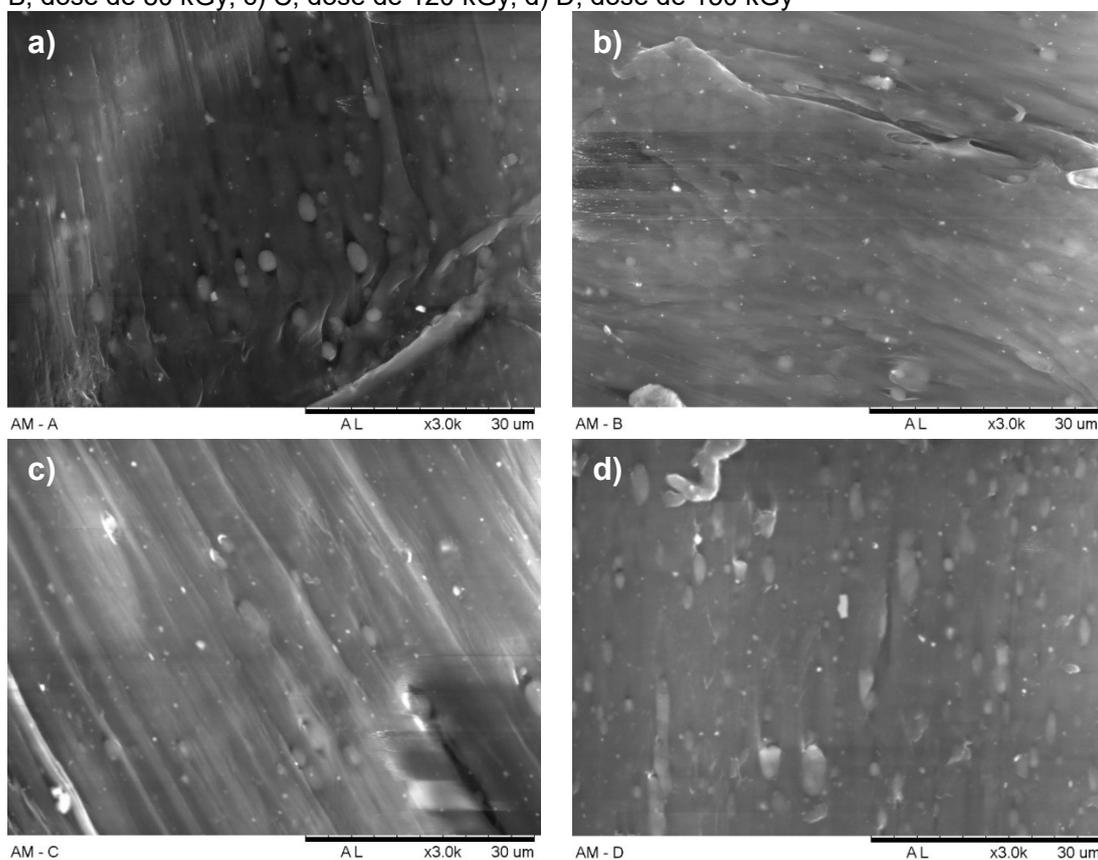
A microscopia foi utilizada para avaliar as condições de interação interfacial e presença de defeitos na matriz da blenda, proporcionados pelas diferentes condições de compatibilização.

Para análise das morfologias das blendas avaliadas por MEV, foram utilizadas amostras de grãos de cada amostra em temperatura ambiente, resultantes da granulação (fratura do extrudado) após o processo

de extrusão. As micrografias apresentadas na Figura 28 correspondem às amostras com aumento de 3000x.

Com base nos trabalhos de BARROS (2013), observa-se a presença de duas fases, sendo a fase matriz referente ao PEAD e uma dispersa, referente à PA. A fase dispersa, na Amostra A não irradiada, apresenta forma regular esférica, não está unificada com a matriz e há formação de vazios, ou seja, as interfaces entre a matriz e a PA não apresentam boa compatibilização entre as fases.

Figura 28 - Imagens de MEV das amostras com aumento de 3000x a) A, sem irradiação, b) B, dose de 80 kGy, c) C, dose de 120 kGy, d) D, dose de 150 kGy



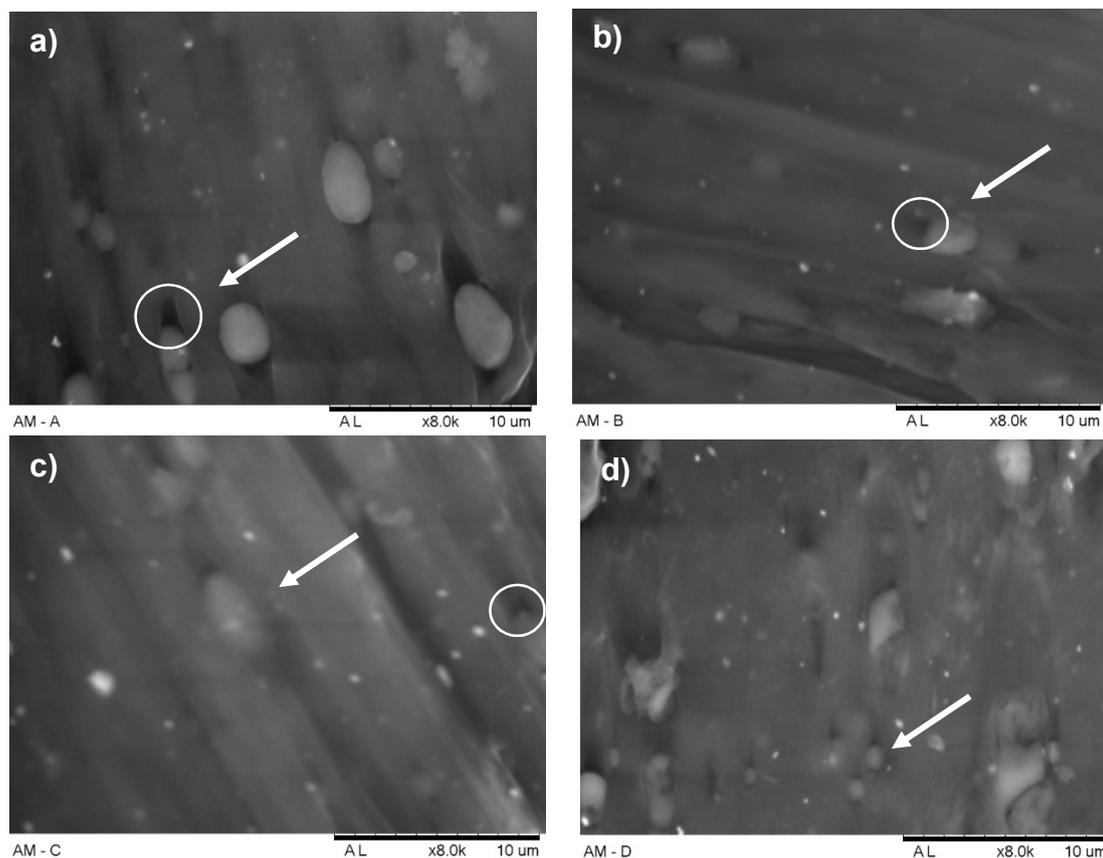
Fonte: Próprio autor.

Devido à alta tensão interfacial entre os dois polímeros imiscíveis, a morfologia esférica é o mais termodinamicamente favorecido. Isso vai limitar o contato de superfície, porque uma partícula esférica tem o mínimo área de superfície de todas as formas. Além disso, os vazios formados em torno das partículas de PA indicaram adesão interfacial fraca entre os polímeros.

Para a blenda preparada sem o processo de irradiação, observa-se uma baixa adesão entre as fases e uma maior dispersão do tamanho da

fase dispersa, o que apresentou baixa compatibilidade entre o PEAD e PA. A morfologia de fase em misturas imiscíveis depende do método de processamento e é frequentemente instável a modificações externas, pois pode não estar em equilíbrio termodinâmico.

Figura 29 - Imagens de MEV das amostras com aumento de 8000x a) A, sem irradiação, b) B, dose de 80 kGy, c) C, dose de 120 kGy, d) D, dose de 150 kGy



Fonte: Próprio autor.

Conforme há um aumento das doses, as fases dispersas apresentam-se com formatos mais irregulares, não apresentando forma esférica, com tamanhos e distâncias variadas.

Durante a extrusão, há uma redução no tamanho médio das partículas com o aumento da taxa de cisalhamento até a taxa de cisalhamento crítica. A partir disso, há um aumento no tamanho médio das partículas da fase dispersa, principalmente devido à coalescência (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

A não formação de vazios indica possivelmente uma boa adesão entre as fases. Portanto, as amostras processadas com maior dose de radiação apresentam melhor compatibilidade na matriz polimérica, porém

ainda há grande quantidade de defeitos na matriz polimérica, conforme a Figura 29 apresenta.

As propriedades da blenda polimérica dependem da qualidade da interface e miscibilidade dos elementos, e sua modificação pela compatibilização é geralmente necessária para obter melhores desempenhos finais, promovendo maior adesão entre as fases, com dispersão mais uniforme, relacionada para evitar prejuízos às propriedades mecânicas como resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young.

Além do compatibilizante MAH utilizado em todas as amostras, a proposta da utilização da irradiação foi de homogeneizar e integrar as fases. Com o aumento da dose na PA, observa-se na Figura 29 (Amostra D), que houve uma redução considerável no tamanho médio das partículas da fase dispersa (aumento de 8000x).

A imagem que representa a amostra D, com a poliamida irradiada com dose de 150 kGy, é possível observar uma maior interação da PA na matriz PEAD, onde a partícula de PA se encontra introduzida na matriz, o que seria um indicativo visual de interação interfacial.

Durante a solidificação dos polímeros (em estado fundente), ocorre maior contração das partículas dispersas de PA, levando a uma deformação plástica das fases entre a PA e o PEAD. (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

Para complementar, nas figuras do apêndice C, são mostradas as micrografias das amostras, nas resoluções de 100, 500, 1000, 3000, 5000 e 8000 vezes.

5.8 Ensaio mecânico de tração

As amostras recicladas apresentaram um aumento na resistência à tração na ruptura em função do aumento da dose. Comparativamente, os valores da amostra de PA reciclada irradiada a 150 kGy apresentou valor equivalente ao valor obtido com a blenda sem PA irradiada. Os resultados dos ensaios de tração são apresentados na Tabela 11, com os valores de resistência à tração, módulo elástico e alongamento máximo, e seus respectivos desvios padrão.

O comportamento dos resultados de tração sugere a presença de dois processos competitivos ocorrendo durante a irradiação. Em doses baixas, a cisão processa o fator dominante, levando à degradação e redução do peso molecular com a correspondente redução na rigidez mecânica.

Tabela 11 - Resultados do ensaio mecânico de tração

Material	Resistência à tração (MPa)		Módulo Young (MPa)		Alongamento máximo (%)	
Amostra A	24,23	± 0,88	916,00	± 45,88	27,83	± 8,90
Amostra B	23,14	± 0,25	921,79	± 42,73	45,63	± 7,51
Amostra C	23,95	± 0,48	881,56	± 68,17	42,56	± 7,98
Amostra D	24,54	± 0,62	996,29	± 39,97	22,62	± 5,29

Fonte: Próprio autor.

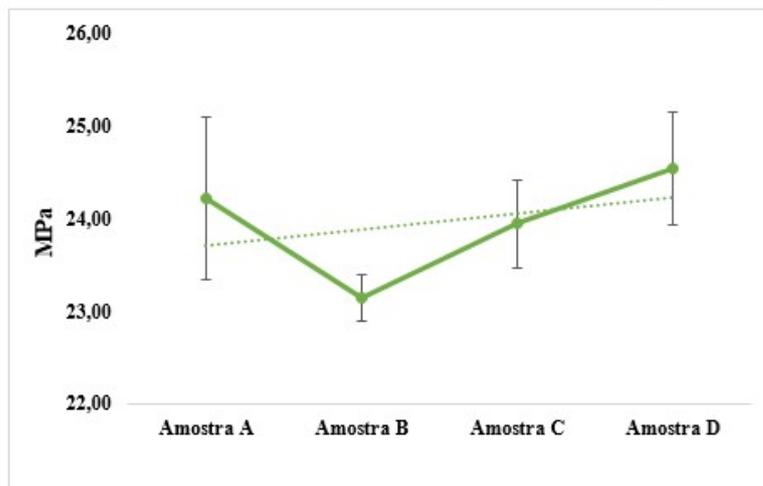
Para doses mais altas, os processos de combinação em cadeia começam a se tornar importantes com o consequente enrijecimento do material, conforme observa-se no alongamento máximo, que caiu de 45% em 80 kGy para 22% em 150 kGy. A queda nos resultados do limite de escoamento indica que não houve aumento de ligações cruzadas (reticulação) em função do aumento da dose de radiação, porém, o enrijecimento do polímero tornou-o mais frágil.

Alguns estudos realizados por SENGUPTA *et al.* (2006), mostraram que as propriedades mecânicas se comprometeram após o limite de dose de radiação de 200 kGy ser excedido, e isso foi atribuído tanto às reações de cisão em cadeia quanto às reações de degradação oxidativa durante a irradiação.

De acordo com ZAKI; ELSHAER; TAHA (2017), a resistência à tração tem valores superiores na dose mais alta estudada (475 kGy), o que é devido a reticulação, que apresenta valores elevados com o aumento da dose de radiação gama.

As poliamidas são materiais permeáveis ao vapor d'água e absorvem umidade, que exerce um efeito plastificante no polímero, acarretando uma redução na resistência à tração. Além desse fato, a baixa adesão interfacial entre os polímeros também apresentou redução nos valores das propriedades mecânicas, de acordo com ALMEIDA (2019). O Gráfico 3 representa os valores da resistência à tração dos materiais estudados.

Gráfico 3 – Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras estudadas



Fonte: Próprio autor.

A queda na resistência à tração mostrada no Gráfico 3 é muito significativa na amostra com poliamida irradiada com dose de 80 kGy. Esse resultado sugere que a blenda pode estar apresentando degradação. A redução no valor de resistência à tração pode ocorrer se não houver adesão entre fase dispersa e a matriz após o uso do compatibilizante, gerando tensão e, conseqüentemente há falhas na matriz e redução da resistência à tração.

Com o aumento da dose, os valores de resistência à tração elevaram-se, sendo esse comportamento esperado, já que o processo de irradiação promove a formação de ligações cruzadas, aumentando a rigidez do material.

De acordo com EVORA (2001), as poliamidas, em geral, são muito resistentes a radiação ionizante. A ocorrência de quebras de estruturas presentes nas amostras da PA reciclada pode ter criado sítios que favoreceram a formação de ligações cruzadas, levando ao aumento da resistência à tração na ruptura.

O aumento crescente nos valores de resistência à tração indica que houve um aumento de ligações cruzadas (reticulação) em função do aumento da dose de radiação. A reticulação em função da dose de radiação pode ser observada a partir de 150 kGy, onde ocorre uma elevação gradual na propriedade mecânica de resistência à tração no limite de escoamento.

Os resultados observados nos ensaios mecânicos de tração, sugerem que os processos de degradação predominaram sobre os processos

de reticulação. Durante a irradiação de materiais poliméricos, pode ocorrer paralelamente a degradação e reticulação, com formação de ligações insaturadas e produtos de massa molar baixa gerados pela radiólise. Assim, diversos fatores contribuem para as alterações observadas na resistência à tração e deformação elástica, como presença de degradação oxidativa em razão da irradiação e oxigênio presente (MOURA, 2006).

5.9 Ensaio mecânico de impacto

A resistência ao impacto, é a capacidade de um material resistir a quebra quando submetido ao choque de um peso, ou, a capacidade de resistir à fratura quando submetido a uma força aplicada em alta velocidade. Seus valores são influenciados diretamente pela sua estrutura molecular, principalmente referente às ligações presentes entre a região cristalina e amorfa.

As propriedades de resistência ao impacto dos materiais poliméricos estão diretamente relacionadas com a tenacidade dos materiais. Tenacidade é definida como a capacidade de o polímero absorver a energia aplicada, ou seja, quanto maior a resistência ao impacto de um material, maior é a sua tenacidade e vice-versa.

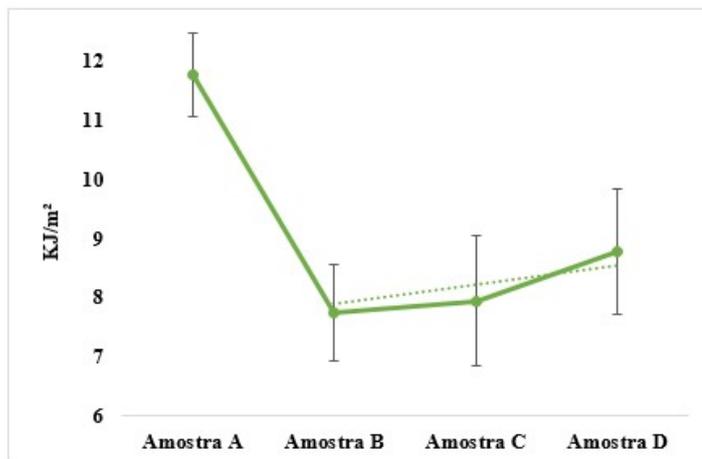
A cristalização dos polímeros após os processos de irradiação, extrusão e injeção dos corpos de prova, podem resultar em efeitos como diminuição da resistência ao impacto, aumento nos resultados de resistência à tração e densidade. O Gráfico 4 mostra os resultados de resistência ao impacto das quatro amostras estudadas.

A densidade de um material reflete sua estrutura química e organização molecular, devido ao aumento ou diminuição do volume da mistura. As regiões cristalinas são mais compactas, já as amorfas são mais volumosas.

Nos polietilenos, a densidade pode ser considerada proporcional ao grau de cristalinidade. Com um aumento nos valores de densidade, valores de resistência a tração e impacto também refletem valores em crescimento. Os valores de densidade mesmo apresentando diferenças mínimas, justificam-se pela ocorrência de interações de acordo com os componentes da blenda.

A alteração pode implicar mudança de algumas propriedades como baixa temperatura de fusão, resistência ao impacto, absorção de umidade e resistência química.

Gráfico 4 – Resultados dos ensaios de resistência ao impacto das amostras estudadas



Fonte: Próprio autor.

A linha de tendência do ensaio mecânico de impacto foi realizada apenas considerando as amostras com poliamida irradiada, pois a média do padrão é feito com as amostras compatibilizadas. A tendência representa um crescimento nos valores de KJ/m², indicando que com o aumento da dose de irradiação ocorre uma tendência crescente de compatibilização.

Em dose de 80 kGy, a blenda apresentou um decréscimo significativo na resistência ao impacto, de aproximadamente 35% ao comparar-se com a resistência na amostra A, sem irradiação.

As outras amostras com poliamida irradiada também tiveram diminuição dos resultados de resistência ao impacto com comparação a amostra não irradiada. Uma das possíveis explicações para esse fato pode ser atribuída à diferença na cristalinidade das poliamidas após o processo de radiação, presença de oxigênio na estrutura e absorção de água.

Quanto mais cristalino o polímero, maior a sua rigidez mecânica e menor sua tenacidade. Outro fator crítico que influencia o grau de cristalinidade é o teor de umidade do polímero, visto que estes dois fatores apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da PA e conseqüentemente, da blenda.

Além disso, o comportamento de cristalização, a morfologia da fase e a técnica de processamento são cruciais para a estrutura e as propriedades das blendas estudadas. As propriedades físicas, ópticas e mecânicas das

misturas de polímeros são afetadas pela morfologia da fase e pela cristalinidade, porém essa com menor consequência. Parâmetros para que a blenda seja igualmente misturada molecularmente têm efeitos significativos nas propriedades mecânicas (LIN; *et al.* 2015).

Para misturas incompatíveis contendo pelo menos um componente semicristalino, as propriedades de tração finais são determinadas pelo aumento da cristalinidade e pelo grau de compatibilidade entre os dois polímeros componentes (JOSE, *et al.* 2004).

O aumento da cristalinidade determina a propriedade no nível de baixa deformação e o grau de compatibilidade determina as propriedades de tração no produto final. As misturas quando não compatíveis, ocorrem devido à fraca adesão interfacial entre os polímeros e a transferência de tensão (JOSE, *et al.* 2004).

Comparativamente entre as blendas com poliamida irradiada, como observa-se na Tabela 12, os resultados aumentavam de acordo com o aumento da dose, sugerindo que houve a geração de ligações cruzadas tornando as amostras com maior tenacidade.

Tabela 12 - Resultados da média e desvio padrão de todas as amostras para o ensaio mecânico de Impacto

Energia de Impacto	(J)		(kJ/m²)		(J/m)	
Amostra A	0,387	± 0,023	11,767	± 0,705	125,938	± 8,659
Amostra B	0,258	± 0,023	7,746	± 0,824	81,636	± 8,829
Amostra C	0,261	± 0,037	7,948	± 1,093	83,237	± 11,285
Amostra D	0,289	± 0,031	8,779	± 1,069	91,007	± 10,999

Fonte: Próprio autor.

A resistência ao impacto é influenciada diretamente pela sua estrutura molecular, principalmente referente às ligações presentes entre a região cristalina e amorfa. Os resultados mostraram que a energia absorvida (J) diminui na primeira dose da irradiação e, com o aumento da dose, os valores tendem a elevar-se progressivamente.

Os valores médios de energia absorvida variaram de 0,387 J na amostra A até 0,289 J na amostra D, mostrando uma redução de aproximadamente 25% em relação ao seu valor inicial.

A redução da tenacidade está, provavelmente, associada à cisão das cadeias, pois com as cadeias mais curtas o processo de rearranjo molecular não é capaz de absorver a carga aplicada. Este comportamento está de acordo com o observado no ensaio de tração, onde o alongamento na ruptura mostrou, também, uma redução. Estas duas propriedades são indicadoras da tendência à ocorrência de fratura frágil com o aumento da dose de irradiação.

As mudanças nas propriedades mecânicas da PA estão relacionadas com o grau de reticulação induzida pela radiação ionizante, que por um lado aumenta a tração, diminuindo o desgaste e deixando o material frágil e quebradiço, o que não permite ao material resistir ao esforço de impacto.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que é possível produzir blendas de materiais imiscíveis e reciclados, com poliamida irradiada com radiação gama em diferentes doses. Para que isso ocorra, é necessário que haja a garantia da qualidade analisados pelos resultados de propriedades químicas, físicas, térmicas e reológicas dos materiais estudados.

Com base no comportamento dos resultados mecânicos, térmicos e pelas condições de processamento, pode-se afirmar que foi possível desenvolver blendas de interesse industrial, a partir da irradiação da poliamida em 120 kGy, apresentando valores compatíveis para utilização. Doses menores apresentam resultados não significativos e redução de algumas propriedades.

Alguns resultados como degradação do tecido, comprovada pela facilidade do rasgo, alteração do pigmento original e aumento da viscosidade do material durante o processamento são decorrentes das doses da radiação.

O deslocamento das temperaturas de fusão das amostras de poliamida foi causado pela compatibilização das cadeias moleculares em função do aumento da dose de radiação, sugerindo então que a poliamida reciclada se compatibilizou com o polietileno e, a temperatura de fusão ficou menor. Apesar de ter ocorrido um decréscimo com os valores de percentagem de cristalinidade da blenda, indica que houve formação de ligações cruzadas.

Os espectros gerados a partir da técnica de FTIR pôde evidenciar as modificações que ocorreram após os processos de radiação gama e processamento mecânico dos polímeros. A diminuição de bandas, como por exemplo nos picos característicos da poliamida em 1623 cm^{-1} e 1535 cm^{-1} , sugere que o processamento em temperaturas mais elevadas proporcionou alteração na estrutura da poliamida, afetada pela radiação gama. A presença de grupos carbonila, decorrente da degradação por oxidação térmica após o processamento da reciclagem mecânica. E, os produtos decorrentes da

degradação térmica podem ser observados nos picos no intervalo de onda de 1700 - 1800 cm^{-1} . Com o aumento da dose, a tendência do pico é alargar-se.

A interação dos polímeros pode ser identificada por microscopia, em que a poliamida irradiada com dose de 150 kGy revelou a melhor interação entre fase dispersa e matriz, onde é possível observar uma compatibilidade entre PA e PEAD, o que seria um indicativo visual de interação interfacial. O aumento nos valores de tração e impacto observados com o aumento das doses na poliamida confirmam a possibilidade do uso da radiação gama para aumentar a baixa compatibilidade entre poliamida e polietileno. O comportamento dos resultados sugere a presença de dois processos competitivos ocorrendo durante a irradiação. Em doses baixas, a cisão processa o fator dominante, levando à degradação e redução do peso molecular com a correspondente redução na rigidez mecânica.

Na dose de 150 kGy, o resultado da tração superou os valores da amostra não irradiada, pois o processo de irradiação promove a formação de ligações cruzadas, aumentando a rigidez do material. No ensaio de impacto, a redução da tenacidade está, provavelmente, associada à cisão das cadeias, pois com as cadeias mais curtas o processo de rearranjo molecular não é capaz de absorver a carga aplicada. Estas duas propriedades são indicadoras da tendência à ocorrência de fratura frágil com o aumento da dose de irradiação.

Por fim, as blendas de PA e PEAD apresentam uma futura perspectiva de aplicação na área de engenharia devido às suas propriedades obtidas a partir da reciclagem mecânica com compatibilização por radiação gama, com a reutilização de materiais poliméricos pós consumo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões desta dissertação de mestrado, as sugestões são:

- Estudar os efeitos da radiação sobre a poliamida reciclada quando submetidas a taxas de maiores doses;
- Realizar formulações com diferentes percentagens de PEAD e PA;
- Acompanhar as reações de degradação térmica por termogravimetria;
- Realizar ensaios de difração de raios X;
- Realizar formulações sem o compatibilizante anidrido maleico e comparar os resultados dos ensaios realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2018**. São Paulo, 2018. Disponível em: Acesso em: 27/08/2021

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. **Produtividade na Indústria em 2016**: indústria da transformação, indústria têxtil e confecção de artigos do vestuário e acessórios. São Paulo: ABIT, 2018

ADEM, E.; BURILLO, G.; AVALOS-BORJA, M.; CARREÓN, Ma. P. Radiation compatibilization of polyamide-6/polypropylene blends, enhanced by the presence of compatibilizing agent. **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S.L.], v. 236, n. 1-4, p. 295-300, 2005. Elsevier BV

ALMEIDA, L. J. **Propriedades mecânicas e térmicas de blendas de poliamida 6 / rejeitos de ionômero surlyn®**. 2019. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2019.

AMARAL, M. C. **Qualidade de Reaproveitamento e reciclagem têxtil no Brasil: ações e prospecto de triagem de resíduo**. 2016. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Dissertação (Mestrado em Têxtil e Moda) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

ARÉVALO, A. M. **Formulação e avaliação físico-química e tecnológica de rações extrudadas para peixes**. 2019. 92 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Concentração em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 925 p.

BARROS, N. G. **Propriedades de material polimérico obtido da reciclagem de embalagens multicamadas**. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

BEZERRA, E. B.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; MÉLO, T. J. A. Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a Partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 381-387, 2014. FapUNIFESP

BRINK, T. **Agricultural barrier films**. DSM Engineering Plastics. Milão, 2012. Disponível em: <https://www.slideshare.net/TedBrink/agricultural-barrierfilms-plast09>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2021

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**; Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p

CANDIAN, L. M. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais**. 2007. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

COLOMBI, B. L. Polimerização da poliamida 6,6: Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFMG)**, v. 11, p. 121-129, 2016.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 01-13, jan. 2003. FapUNIFESP

DESIDERÁ, C. **Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas**. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

DORNA, M. Z. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (MFI)**. 2016. TCC (Graduação em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade Federal Rio do Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ECHLIN, Patrick. **Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Springer, 2009.

EVORA, M. C. C. **Estudo do efeito da radiação sobre a poliamida-6 reciclada**. 2001. 78 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2001.

FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Politécnica Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FARIAS, J. X. N.; SANSON, F. K.; CALUMBY, R. B. R. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM): Propriedades, Processamento e Aplicações, **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem, Camaçari, 2007.

FATHY, E. S. **Recycling of some polymeric wastes using ionizing radiation**. 2010. 162 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Chemistry Department, Faculty Of Sciences Suez Canal University, Cairo, 2010.

FEITOSA, A. F. **Compatibilização de blenda polimérica de poliamida 6,6/polietileno de baixa densidade utilizando radiação ionizante de feixe de elétrons**. 2008. 49 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2008.

FERREIRA, C. T; FONSECA, J. B. da; SARON, C. Reciclagem de rejeitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) e de poliamida (PA) por meio de extrusão reativa para a preparação de blendas. **Polímeros**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 118-122, 2011.

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. 2007. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

FERRO, W. P. **Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro**. 2003. 74 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2003.

GABRIEL, L. **Preparação, irradiação e caracterização de blendas PEAD reciclado/EPDM**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2016.

GASPARIN, A. L. **Comportamento Mecânico de Polímero Termoplástico para Aplicação em Engrenagem Automotiva**. 2004. 138 p. f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Curso de Engenharia, Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY, D; JOY, D; LYMAN, C; ECHELIN, P; LIFSHIN, E; SAWYER, L; MICHAEL, J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3. ed. New York: Springer, 2003. 708 p.

GOODSHIP, V. Plastic Recycling. **Science Progress**, [S.L.], v. 90, n. 4, p. 245-268, 2007. SAGE Publications.

GRAZIANO, A.; JAFFER, S.; SAIN, M. Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior. **Journal Of Elastomers & Plastics**, [S.L.], v. 51, n. 4, p. 291-336, 2018.

GRIGG, M N. **Thermo-oxidative degradation of polyamide 6**. 2006. Tese (Doutorado) - Queensland University Of Technology, Australia.

HEDEGAARD, A. T.; GU, L.; MACOSKO, C. W.. Effect of extensional viscosity on cocontinuity of immiscible polymer blends. *Journal Of Rheology*, [S.L.], v. 59, n. 6, p. 1397-1417, 2015. Society of Rheology.

HIRAI, T.; ONOCHI, Y.; KAWADA, J. Multifaceted property tailoring of polyamide 6 by blending miscible and immiscible components: ternary blends of polyamide 6/polyethylene terephthalate/phenol novolac. *Rsc Advances*, [S.L.], v. 10, n. 26, p. 15132-15138, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC).

JOSE, S; APREM, A.S; FRANCIS, B; CHANDY, M.C; WERNER, P; ALSTAEDT, V; THOMAS, S. Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. *European Polymer Journal*, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 2105-2115, 2004

LIN, J.; PAN, Y.; LIU, C.; HUANG, C.; HSIEH, C.; CHEN, C.; LIN, Z.; LOU, C. Preparation and Compatibility Evaluation of Polypropylene/High Density Polyethylene Polyblends. *Materials*, [S.L.], v. 8, n. 12, p. 8850-8859, 2015.

LIU, C.; ZHANG, J.; WANG, W.; GUO, Y.; XIAO, K. Effects of gamma-ray irradiation on separation and mechanical properties of polyamide reverse osmosis membrane. *Journal Of Membrane Science*, [S.L.], v. 611, p. 118354, out. 2020. Elsevier BV.

LORANDI, P. A. **Determinação da influência dos parâmetros de extrusão na reologia e propriedades mecânicas de resinas PEAD**. 2016. 47 f. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2016.

MAGALHÃES, Bruno Henrique Ferreira. **Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD**. 2017. 59 f. TCC - (Graduação em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais, 2017.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991, 197 p.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2013. 485 p.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber, 2011. 333 p.

MATHIAS, I. **Funcionalização do PEUAMM com anidrido maleico via moagem de alta energia**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Paraná, Ponta Grossa, 2010.

MCKEEN, L. W.. Polyamides (Nylons). *Film Properties Of Plastics And Elastomers*, [S.L.], p. 157-188, 2012. Elsevier.

MOURA, E. A. B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por radiação ionizante**. 2006.

151 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2006.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JUNIOR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros*, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006. FapUNIFESP

PEACOCK, A. J. *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*. Bayton, Texas: Marcel Dekker, Inc, 2000. 537 p.

PINZON, D. D.; SARON, C. Caracterização térmica de blendas de poliamida 6 (PA6) e polietileno de baixa densidade (PEBD). *Anais do congresso brasileiro de engenharia química*, 2016, Anais eletrônicos. Campinas, Galoá, 2016. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/caracterizarao-termica-de-blendas-de-poli-amida-6--pa6--e-polietileno-de-baixa-densidade--pebd->> Acesso em: 15 abr. 2021.

PORUBSKÁ, M. Radiation Effects in Polyamides. *Radiation Effects in Materials*, [S.I.], Waldemar A. Monteiro, IntechOpen, 2016

REYNOLDS, D. C.; COLLINS, T. C.. Excitons, Semiconductor. *Encyclopedia Of Physical Science And Technology*, [S.L.], p. 687-708, 2003. Elsevier.

SANDIN, G.; PETERS, Greg M.. Environmental impact of textile reuse and recycling – A review. *Journal Of Cleaner Production*, [S.L.], v. 184, p. 353-365, 2018.

SENGUPTA, R.; SABHARWAL, S.; BHOWMICK, A. K.; CHAKI, T. K. Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers. *Polymer Degradation and Stability*, [S.L.], v. 91, n. 6, p. 1311-1318, 2006. Elsevier BV.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005. FapUNIFESP (SciELO).

TANZI, M. C.; FARÈ, S.; CANDIANI, G. Organization, Structure, and Properties of Materials. *Foundations Of Biomaterials Engineering*, [S.L.], p. 3-103, 2019. Elsevier.

UTRACKI, L. A. *Compatibilization of Polymer Blends*. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, [S.L.], v. 80, n. 6, p. 1008-1016, 2002. Wiley.

VALLIM, M. R. *Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós consumo em blendas com poliamida-6*. 2007. 97 f. Tese (Doutorado em Química: Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VIEIRA, I. *Efeito do copolímero de etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico nas propriedades de blendas de poliamida/EPDM e poliamida/PET*. 2002. 96 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

WANG, Y. Fiber and Textile Waste Utilization. **Waste And Biomass Valorization**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 135-143, 2010. Springer Science and Business Media LLC

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**: tecnologia e aplicações. São Paulo: Artliber, 2005. 349 p.

ZAHARESCU, T.; SILVA, L.G.A.; JIPA, S.; KAPPEL, W. Post-irradiation thermal degradation of PA6 and PA6,6. **Radiation Physics and Chemistry**, [S.L.], v. 79, n. 3, p. 388-391, 2010. Elsevier BV

ZAKI, M.F.; ELSHAER, Y.H.; TAHA, D. H. **The alterations in high density polyethylene properties with gamma irradiation**. Radiation Physics and Chemistry, [S.L.], v. 139, p. 90-96, 2017. Elsevier BV

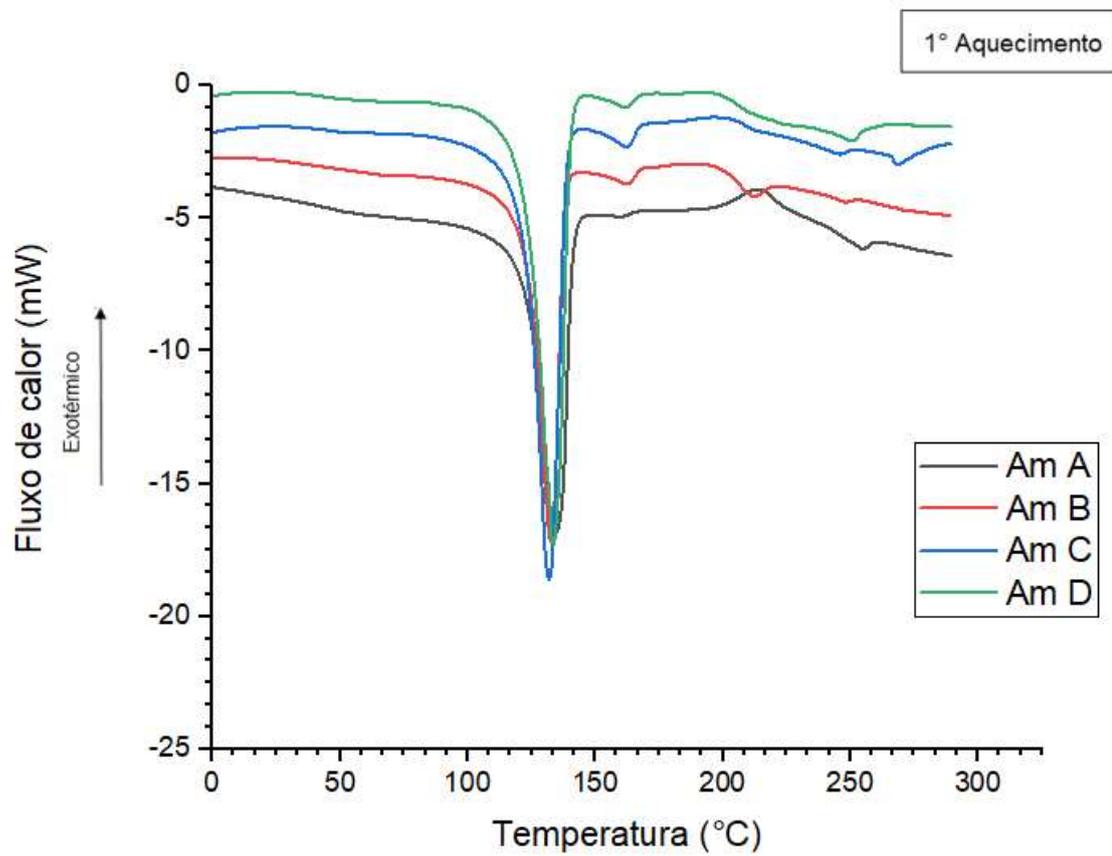
ZHANG, X. C.; BUTLER, M. F.; CAMERON, R. R., **Polymer**. V.41 (10), p.3797, 2000.

ZUIM, B. B. **Reaproveitamento Energético dos Refugos Industriais do Processo de Rotomoldagem a partir da Gaseificação**. 2013. 140p. TCC (Graduação em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos/SP, Brasil.

APÊNDICE

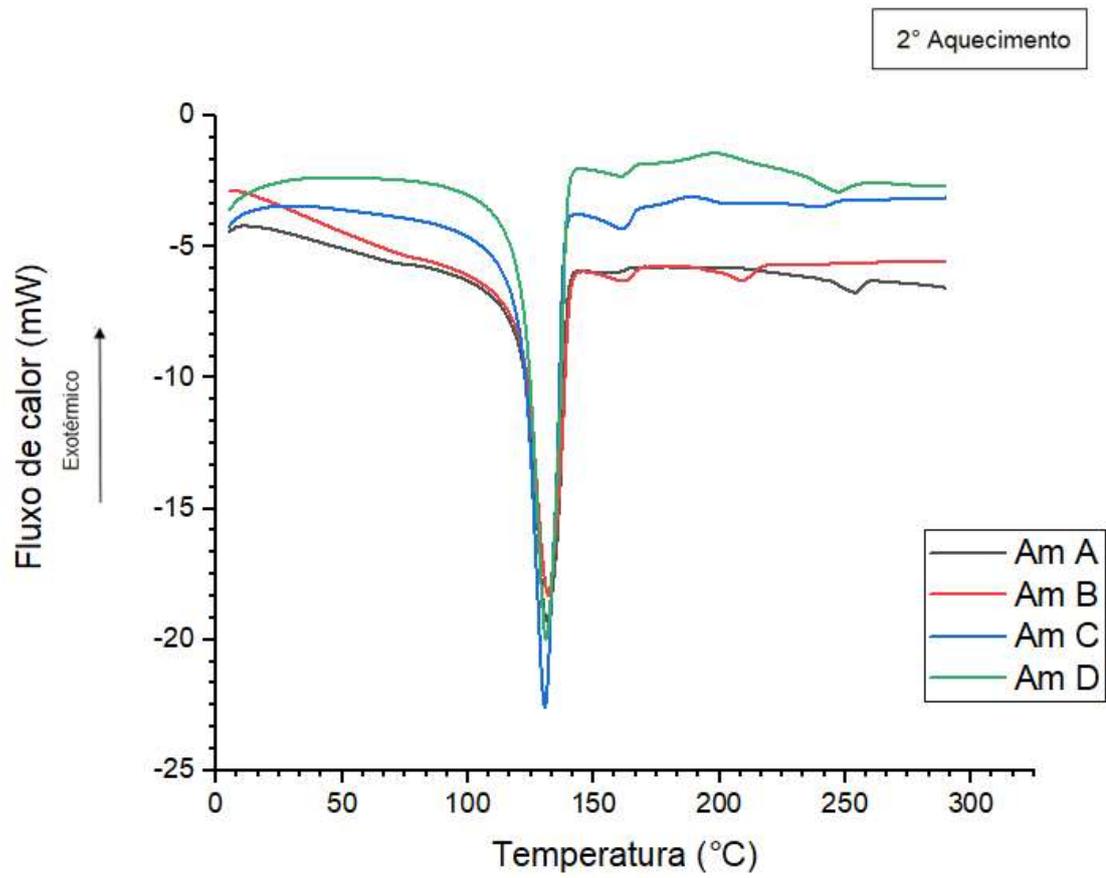
APÊNDICE A

Amostra A - Curva de DSC do 1º aquecimento



Fonte: Próprio autor.

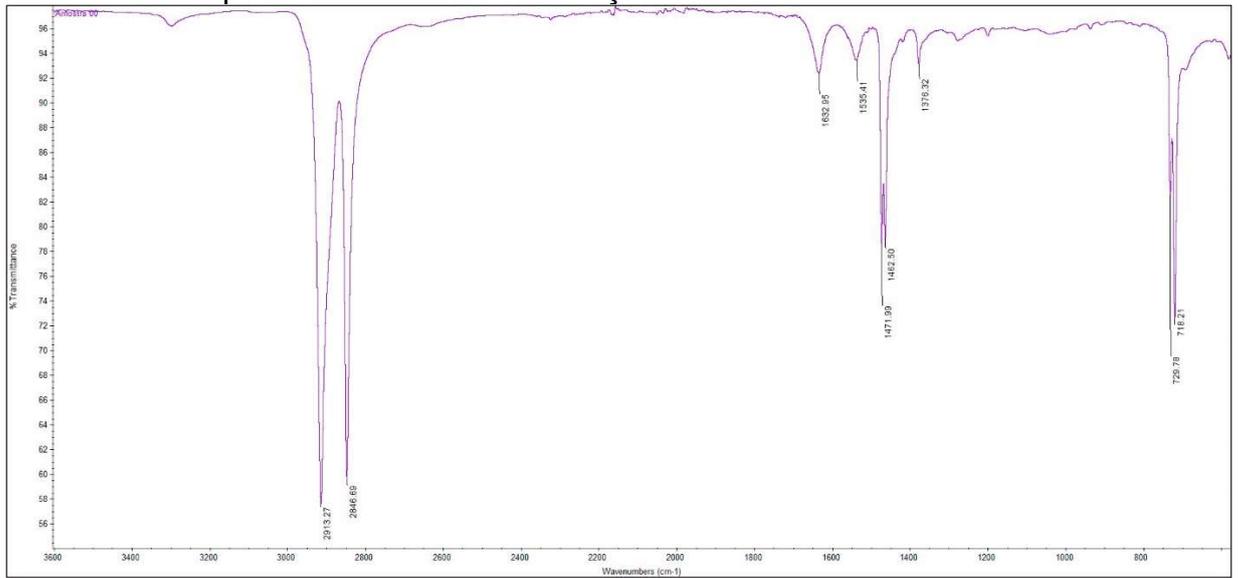
Amostra B - Curva de DSC do 2º aquecimento



Fonte: Próprio autor.

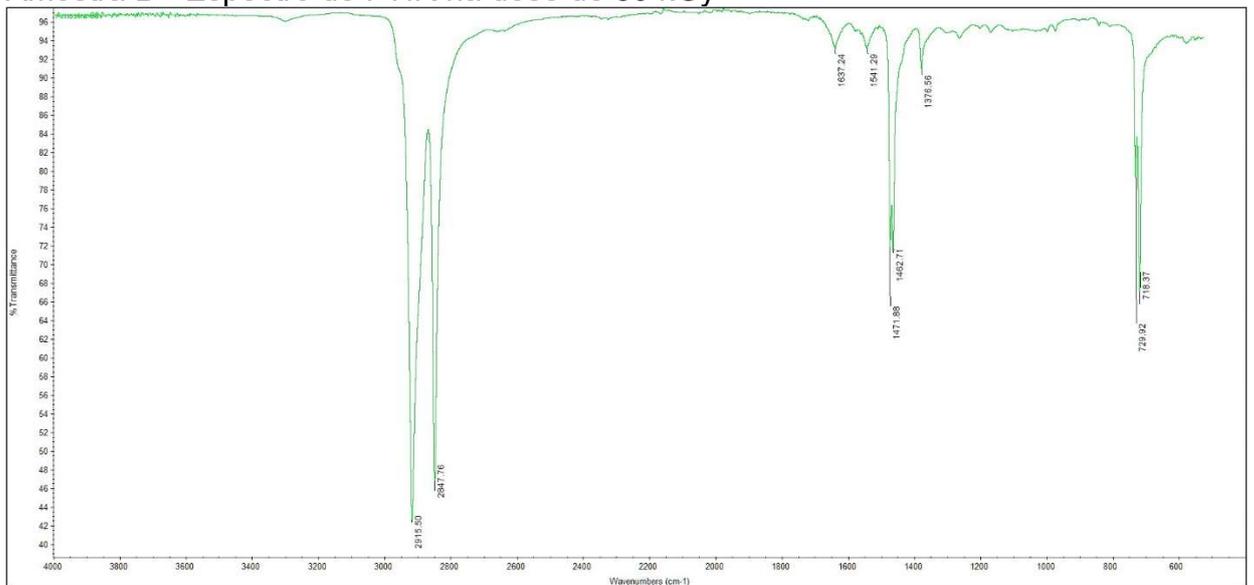
APÊNDICE B - FTIR

Amostra A - Espectro de FTIR sem irradiação ionizante



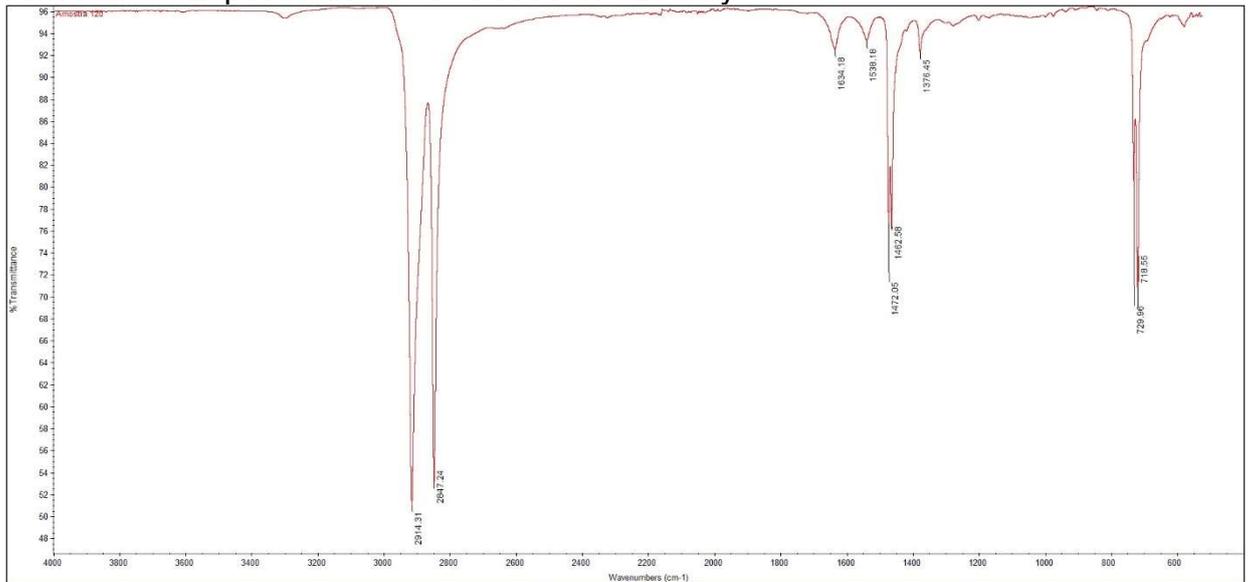
Fonte: Próprio autor.

Amostra B - Espectro de FTIR na dose de 80 kGy



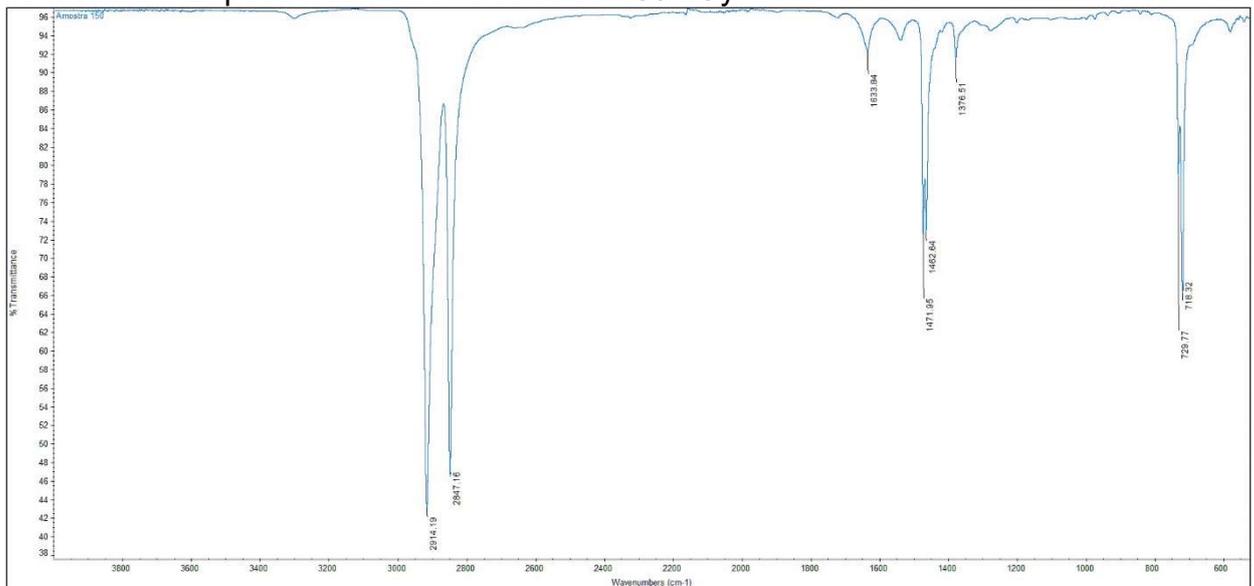
Fonte: Próprio autor.

Amostra C - Espectro de FTIR na dose de 120 kGy



Fonte: Próprio autor.

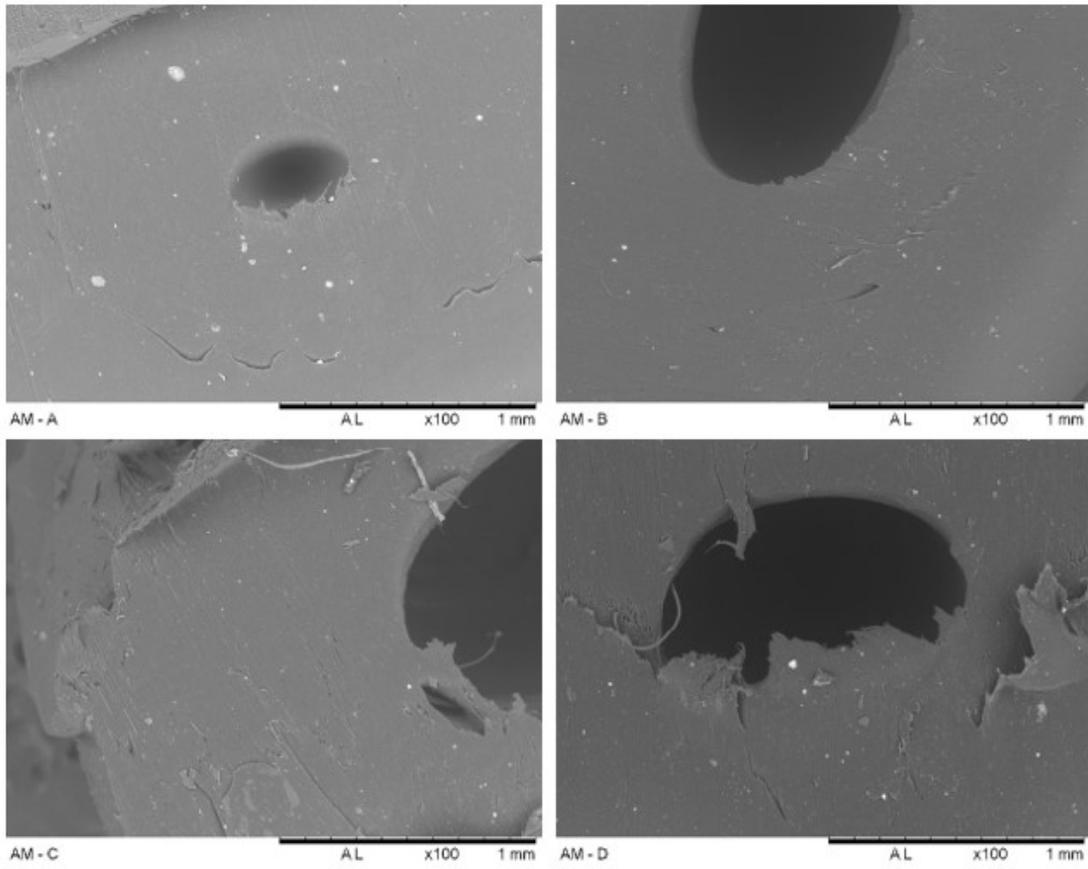
Amostra D - Espectro de FTIR na dose de 150 kGy



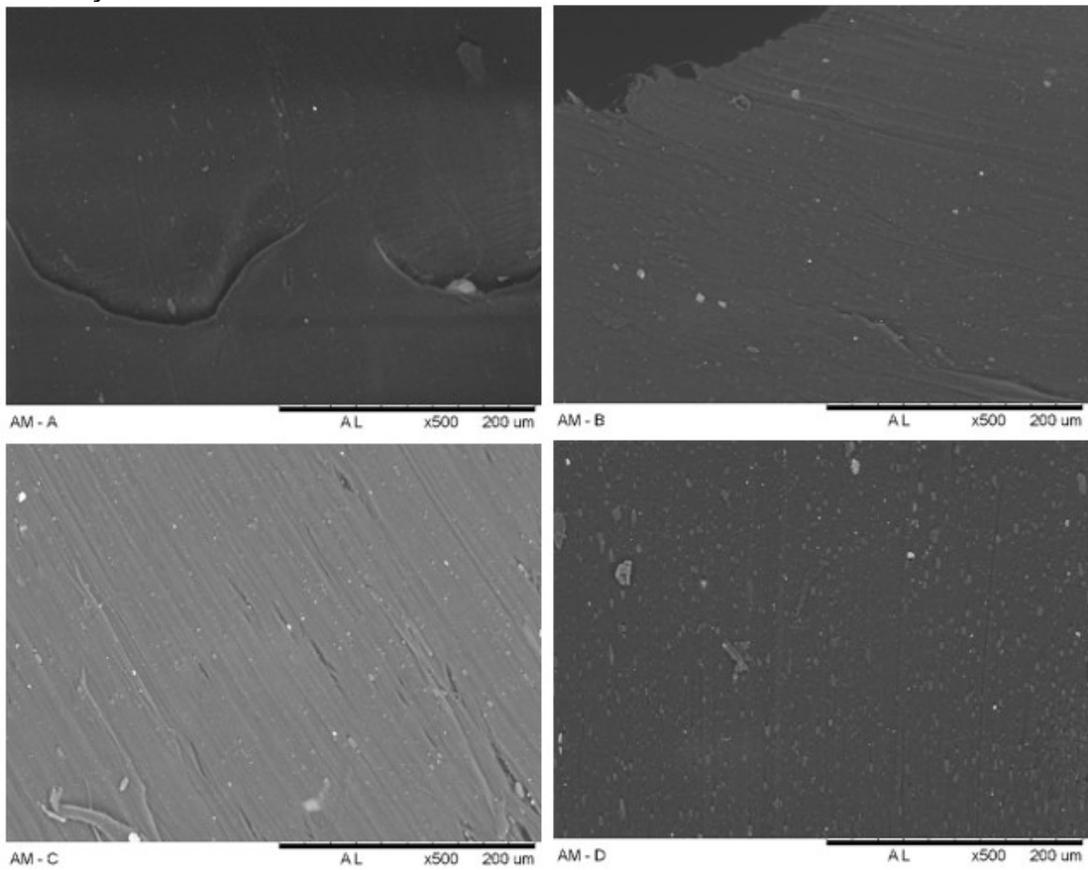
Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE C - MEV

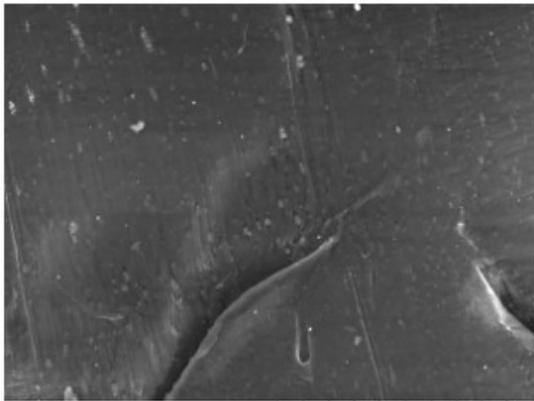
Resolução das amostras: 100x



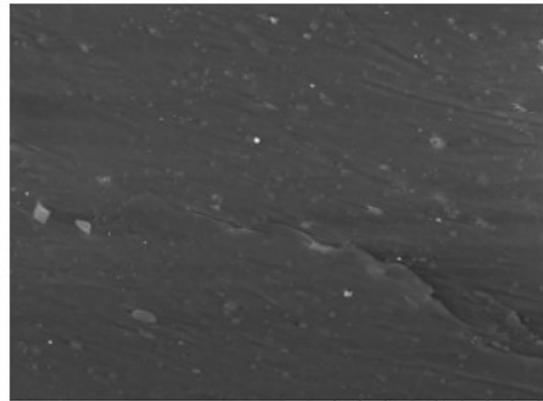
Resolução das amostras: 500x



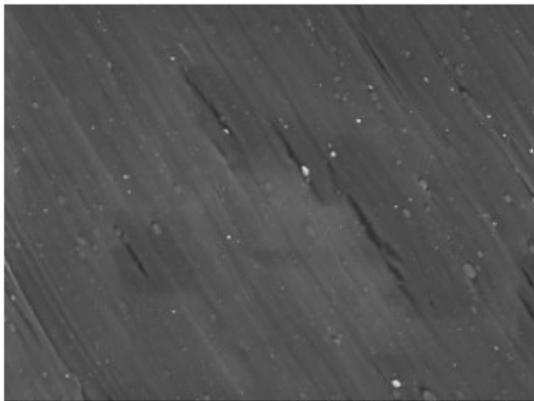
Resolução das amostras: 1000x



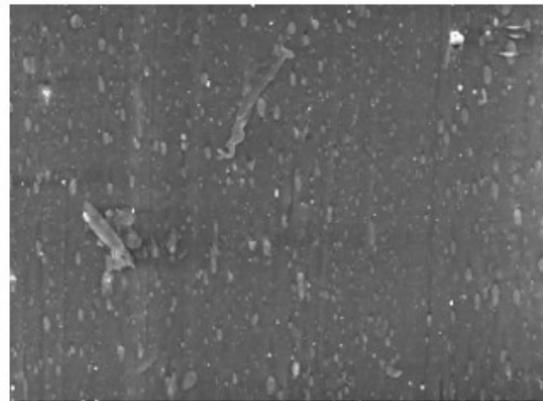
AM - A AL x1.0k 100 µm



AM - B AL x1.0k 100 µm

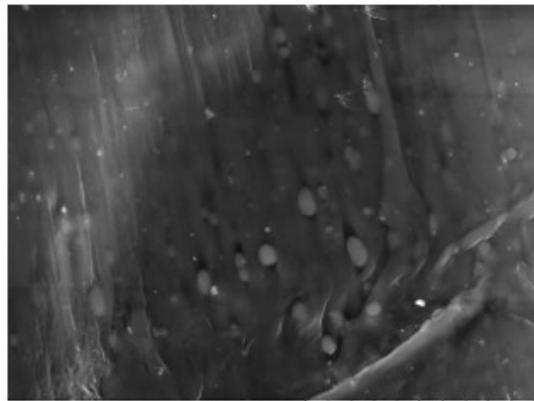


AM - C AL x1.0k 100 µm

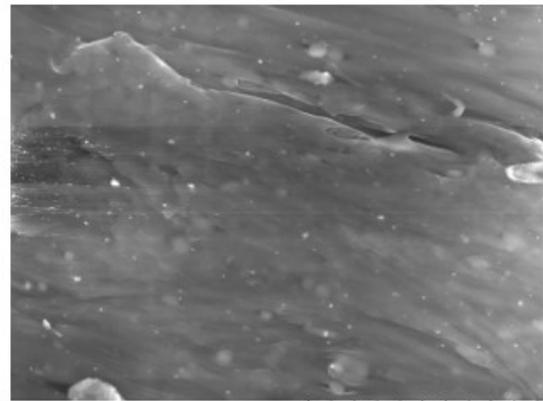


AM - D AL x1.0k 100 µm

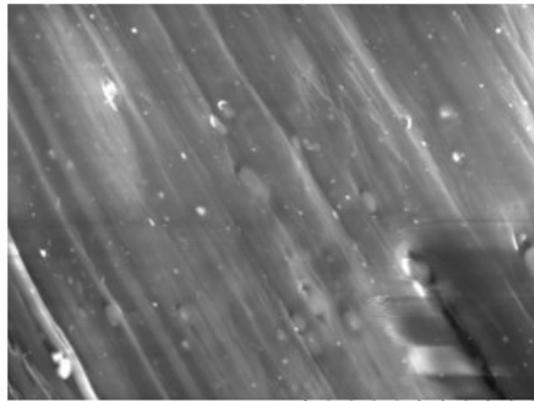
Resolução das amostras: 3000x



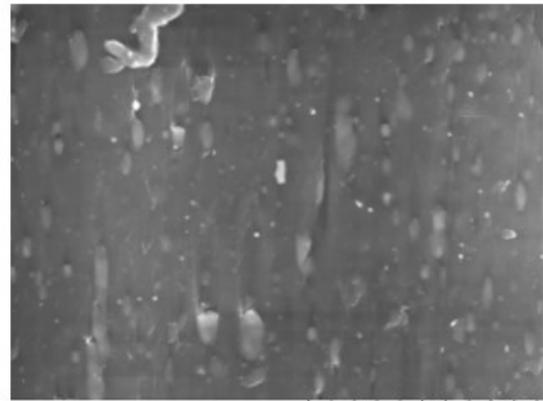
AM - A AL x3.0k 30 µm



AM - B AL x3.0k 30 µm

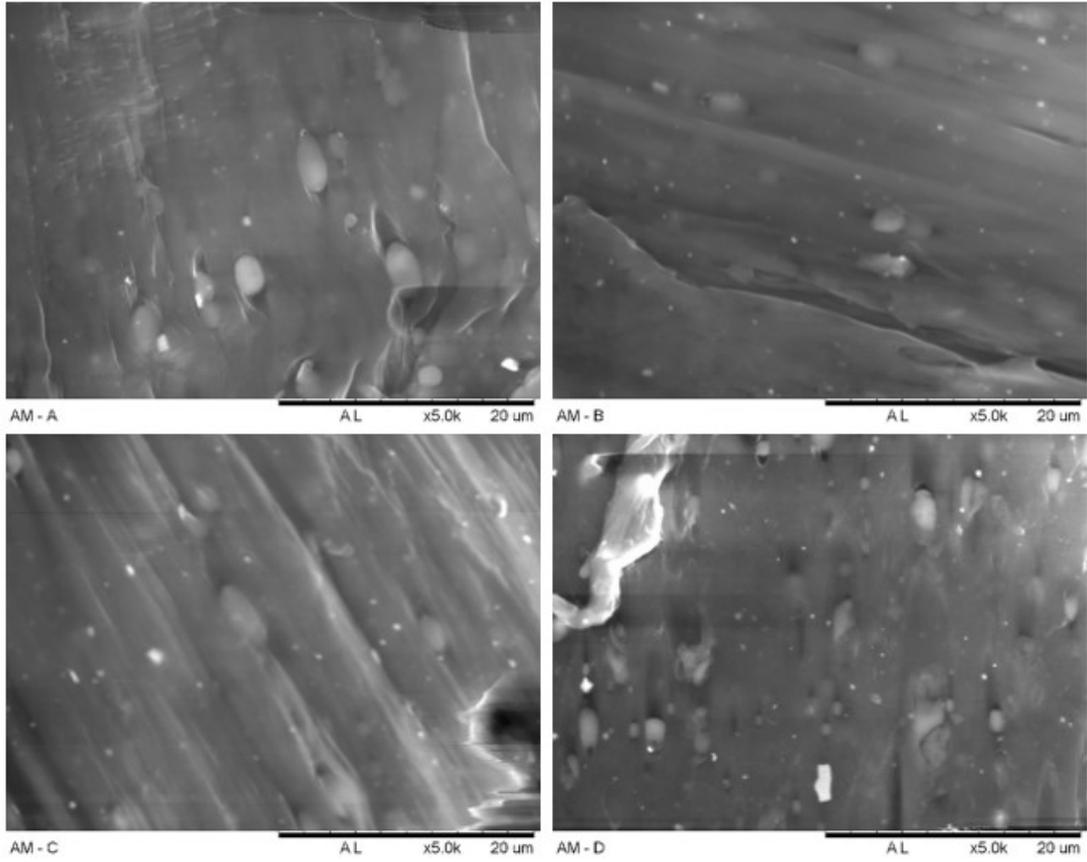


AM - C AL x3.0k 30 µm

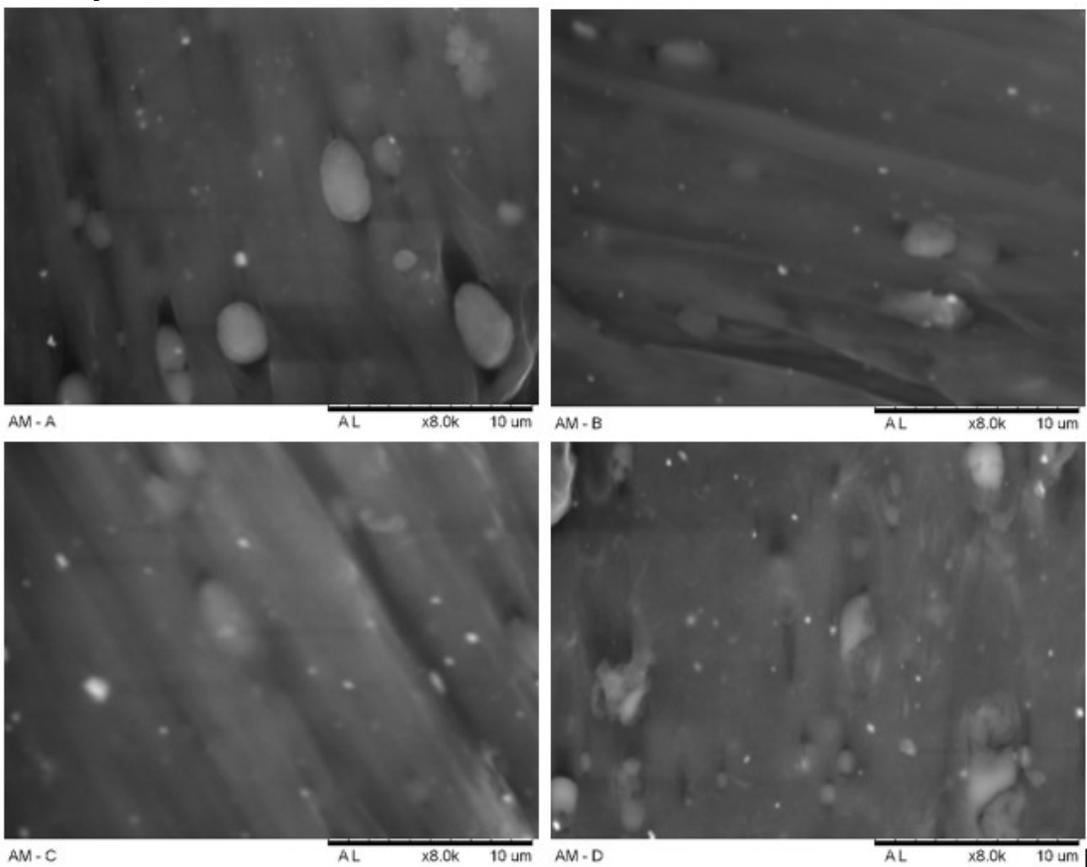


AM - D AL x3.0k 30 µm

Resolução das amostras: 5000x



Resolução das amostras: 8000x



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
