

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS PGMAT

LUIZA BEDIN ROCETTO

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ PA6/EVA COM CARBONATO DE CÁLCIO COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

Caxias do Sul 2016 LUIZA BEDIN ROCETTO

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ PA6/EVA COM CARBONATO DE CÁLCIO COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais com a orientação da Prof^a. Dr^a. Mára Zeni Andrade e a coorientação da Prof^a. Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise.

Caxias do Sul 2016

B412d Bedin Rocetto, Luiza

Desenvolvimento de compósitos de matriz PA6/EVA com carbonato de cálcio com potencial aplicação na indústria automobilística / Luiza Bedin Rocetto. – 2016. 137 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Mára Zeni Andrade. Coorientação: Rosmary Nichele Brandalise.

 Polímeros. 2. Compósitos. 3. Poliamida 6. 4. Carbonato de cálcio.
 Indústria automobilística. I. Zeni Andrade, Mára, orient. II. Nichele Brandalise, Rosmary, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a). "Desenvolvimento de compósitos de matriz PA6/EVA com carbonato de cálcio com potencial aplicação na indústria automobilística".

Luiza Bedin Rocetto

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 23 de novembro de 2016.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Mára Zeni Andrade (orientadora) Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise (orientadora) Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Matheus Poletto Campus Universitário da Região dos Vinhedos - Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dr^a Mára Zeni Andrade e à minha coorientadora Prof^a Dr^a Rosmary Nichele Brandalise pelo apoio, orientação e acompanhamento indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos colegas e bolsistas do Laboratório de Pesquisa e Química de Materiais que de alguma forma ajudaram na realização do trabalho, em especial à técnica Jocelei Duarte, pela ajuda e pelos conselhos em todo o andamento do Mestrado.

A CAPES e FAPERGS pela concessão da bolsa de Mestrado.

Ao professor Carlos Pérez Bergmann pela realização dos ensaios de Granulometria no LCMAT da UFRGS.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros, que acompanharam e me ajudaram em diversas etapas do trabalho.

À empresa Perfil Indústria de Componentes Ltda. pela doação dos materiais utilizados na pesquisa e pela disponibilização de suas extrusoras para a produção dos tubos corrugados.

Aos meus pais Deoclir e Sali por sempre me proporcionarem os meios de realizar meus sonhos e por me darem todo amor e incentivo necessário para seguir em frente, e às minhas irmãs Sara e Laura pelo companheirismo.

Ao meu namorado Diego que sempre se fez presente e compreendeu a importância deste trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS

BCCM-3 – 3rd Brazilian Conference on Composite Materials, Gramado/RS, 2016.

Artigo e pôster: "Influence of natural and precipitated calcium carbonate in polyamide 6 properties"

Autores: Luiza B. Rocetto, Rosmary N. Brandalise, Mára Zeni.

SLAP 2016 – XV Simposio Latinoamericano de Polímeros/XIII Congresso Iberoamericano de Polímeros, Cancún/México, 2016.

Resumo e pôster: "Effects of EVA and two types of CaCO₃ on mechanical behavior of Polyamide 6 composites"

Autores: Luiza B. Rocetto, Rosmary N. Brandalise, Mára Zeni.

TRABALHOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS

Revista Scientia cum Industria – UCS

Título: "Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas"

Autores: Luiza B. Rocetto, Rosmary N. Brandalise, Mára Zeni.

RESUMO

A indústria automobilística responde por grande parte do mercado mundial do consumo de materiais poliméricos, sendo que estes representam o segundo material predominante em veículos, atualmente. Os polímeros combinam propriedades como flexibilidade em processamento, boa resistência química, baixa densidade e baixo custo. A poliamida 6 (PA6) é um polímero de engenharia amplamente utilizado em peças automotivas, substituindo peças metálicas, o que motiva a obtenção de misturas e compósitos que otimizem as propriedades deste polímero, principalmente a sua tenacificação, a qual pode ser obtida a partir da adição de uma fase elastomérica. Entretanto, isso normalmente leva à perda de rigidez e de resistência mecânica da matriz. Um equilíbrio entre rigidez e tenacidade pode ser obtido com a adição de partículas rígidas em misturas poliméricas de PA6. Buscando atender a especificações da indústria automotiva no que diz respeito ao desempenho da aplicação de compósitos de PA6 em tubos corrugados, neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de PA6 com poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com carbonato de cálcio (CaCO₃). Em uma etapa inicial foram desenvolvidas misturas PA6/EVA com 10, 20 e 30% em massa de EVA e, em seguida, compósitos PA6/CaCO₃ com 10, 20 e 30 partes por cem de resina (pcr) de dois tipos de CaCO₃, natural e precipitado, produzidos por extrusão duplarrosca. As misturas PA6/EVA apresentam imiscibilidade, com perda de propriedades mecânicas e térmicas comparadas à PA6, proporcionando aumento de resistência ao impacto e alongamento na ruptura. A mistura com 10% em massa de EVA apresenta os melhores resultados das proporções estudadas. Para os compósitos, a presença dos dois tipos de CaCO₃ possibilita a melhora da resistência à flexão, ao impacto e módulos de elasticidade da PA6, com perda da resistência à tração. O aumento da temperatura de deflexão térmica é a melhora mais significativa nos compósitos, chegando a 170%. Enquanto os melhores resultados para o CaCO3 natural ocorrem na presenca de 30 pcr do reforco, para o $CaCO_3$ precipitado o melhor desempenho é observado em misturas com 20 pcr, visto que em teores maiores as partículas formam aglomerados. Com base nestes resultados, foram desenvolvidos compósitos de PA6 com 10% em massa de EVA e 20 pcr dos CaCO₃ natural e precipitado. A análise morfológica mostra que as partículas de CaCO₃ ficam localizadas preferencialmente na matriz de PA6, o que leva ao aumento de rigidez do compósito e redução de tenacidade. Por fim, tubos corrugados foram produzidos por extrusão monorrosca em escala industrial, para a realização de ensaios segundo norma padrão específica para a utilização como proteção para fios elétricos. Os tubos produzidos com os compósitos apresentam maior estabilidade dimensional em relação ao padrão, produzido com PA6, melhorando resistência ao impacto e à compressão. Em contrapartida, a redução na resistência à chama torna o tubo com CaCO₃ precipitado inadequado para uso, enquanto o tubo com o CaCO₃ natural mostra-se a melhor opção para a substituição dos tubos corrugados de PA6.

Palavras chave: Poliamida 6, compósitos, carbonato de cálcio, indústria automotiva, tubos corrugados.

ABSTRACT

The automotive industry is responsible for a large share of the of the global market consumption of polymeric materials, which represent today the second predominant material in vehicles. Polymers combine properties such as flexibility in processing, good chemical resistance, low density and low cost. Polyamide 6 (PA6) is an engineering polymer widely used in automotive parts, replacing metal parts, which motivates the development of mixtures and composites that optimize its properties, particularly toughness, which can be obtained by the addition of an elastomeric phase. However, this usually leads to loss of rigidity and mechanical strength of the matrix. A balance between rigidity and toughness can be achieved with the addition of rigid particles to PA6 blends. Seeking to meet specifications of the automotive industry regard to the application performance of PA6 composites in corrugated pipes, in this study PA6 composites with poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) with calcium carbonate (CaCO₃) were developed. In the initial stage PA6/EVA blends with 10, 20 and 30% by weight of EVA were prepared and then PA6/CaCO₃ composites with 10, 20 and 30 parts per hundred resin (phr) of two CaCO₃ types, natural and precipitated, produced by twin screw extrusion. PA6/EVA blend shows immiscibility, with loss of mechanical and thermal properties compared to the neat PA6, providing increased impact resistance and elongation at break. The blend with 10% (w/w) EVA shows the most satisfactory results of the proportions studied. For the composites, the presence of both CaCO₃ types improves PA6 flexural and impact strength and elastic modulus, with loss of tensile strength. The increase in heat deflection temperature is the most significant improvement on the composites, reaching 170%. While the best results for natural CaCO₃ occur in the presence of 30 phr, for precipitated CaCO₃ the best performance is observed in composites with 20 phr, since in larger quantities the particles form agglomerates. Based on these results, two PA6 composites with 10% by weight EVA and 20 phr of natural and precipitated CaCO₃ were developed. Morphological analysis shows that CaCO₃ particles are preferentially located in the PA6 matrix, which leads to an increase in composite stiffness and reduction of toughness. Finally, PA6/EVA/CaCO₃ corrugated pipes were produced by single screw extrusion in industrial scale, for performing testing according to the specific standard for use as protection for electrical wires. The pipes produced with the composites show greater dimensional stability compared to the standard, produced with PA6, improving impact and compression resistance. However, the reduction of flame resistance disables the pipe with precipitated $CaCO_3$ for use, while the pipe with natural $CaCO_3$ proves to be the best option for replacing PA6 corrugated pipes.

Keywords: Polyamide 6, composites, calcium carbonate, automotive industry, corrugated pipes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Participação dos diferentes materiais na massa total de um veículo ao longo dos anos (adaptado de AT KEARNEY, 2012)
Figura 2- Produção de veículos de 2004 a 2015, com ênfase na redução em 34% de 2013 para 2015 (adaptado de ANFAVEA, 2013-2015)
Figura 3- (a) Estrutura da caprolactama (MANO & MENDES, 1999) e (b) cadeias da poliamida 6 com a ligação de hidrogênio intramolecular (CANEVAROLO JR, 2006)
Figura 4- Principais aplicações da poliamida 6 na indústria (adaptado de BNDES, 2014) 23
Figura 5- Representação esquemática da morfologia de misturas de um polímero A (linha sólida) e um polímero B (linha tracejada): (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível (MUNARO, 2007)
Figura 6- Proposta de mecanismo de tenacificação por fissuramento (adaptado de GRASSI <i>et al.</i> , 2001)
Figura 7- Tipos de reforços para materiais compósitos e sua orientação na matriz (adaptado de VENTURA, 2009)
Figura 8- Morfologias mais comuns para os CaCO ₃ natural e precipitado (adaptado de MINERALS TECHNOLOGIES, 2016)
Figura 9- Mecanismos de falha e de tenacificação que podem ocorrer em compósitos poliméricos com partículas rígidas (adaptado de MINERALS TECHNOLOGIES, 2016)
Figura 10- Estrutura de um tubo corrugado, sendo D o diâmetro externo e d o diâmetro interno 32
Figura 11- Esquema simplificado de uma extrusora monorrosca: (a) alimentação, (b) rosca e canhão e
Figura 12- Extrusora e corrugador utilizados na obtenção de tubos corrugados (adaptado de LGMT, 2014)
Figura 13- Etapas do processo de desenvolvimento das misturas PA6/EVA na Etapa 1
Figura 14- Etapas do processo de desenvolvimento dos compósitos PA6/CaCO ₃ na Etapa 2 38
Figura 15- Etapas do processo de desenvolvimento dos compósitos PA6/EVA/CaCO ₃ na Etapa 3.

Figura 16- Etapas do processo de desenvolvimento dos tubos corrugados na Etapa 4 e dos ensaios de desempenho dos tubos na Etapa 5
Figura 17- Representação das diferentes partes da duplarrosca com <i>side feeder</i> utilizada nas Etapas 2 e 3 (adaptado de Tanoue <i>et al.</i> , 2004), com dados da alimentação do CaCO ₃ , na extrusão dos compósitos
Figura 18- Ensaio de resistência à chama conforme NBR 15715-09 50
Figura 19- Disposição dos tubos suspensos na câmara de envelhecimento acelerado 51
Figura 20- Dispositivo para ensaio de resistência ao impacto desenvolvido para atender a norma
Figura 21- Ensaio de resistência à compressão conforme NBR 15715-09
Figura 22- Micrografias no MEV/FEG da PA6 e das misturas PA6/EVA com magnitude de 5000x
Figura 23- Espectros no FTIR e tabela com atribuições das bandas da PA6, do EVA e das misturas poliméricas
Figura 24- Curvas e tabela com dados da TG das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros 58
Figura 25- Curvas e tabela com dados de DSC das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros 59
Figura 26- Índice de fluidez das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros
Figura 27- Curvas de distribuição granulométrica por dispersão a laser dos CaCO ₃ (a) natural e 64
Figura 28- Perfis de DRX dos CaCO ₃ natural e precipitado
Figura 29- Micrografias MEV/FEG da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP com magnitude de 5000x
Figura 30 - Micrografia MEV/FEG do compósito PA/CP30 com magnitude de 20000x 67
Figura 31- Espectros de FTIR para o CaCO ₃ natural e precipitado
Figura 32- Espectros de FTIR e tabela com atribuições das bandas para o PA6, carbonatos e os compósitos PA/CN e PA/CP
Figura 33- Curvas e tabela com dados da TG dos compósitos PA/CN e PA/CP e dos materiais puros
Figura 34- Curvas e tabela com dados de DSC da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP 73

Figura 35- Índice de fluidez da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP
Figura 36- Micrografias MEV/FEG dos compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP com magnitudes de 1000x e 5000x
Figura 37- Espectros no FTIR e tabela com atribuições das bandas para os compósitos PA6/EVA/CaCO ₃
Figura 38- Curvas e tabela com dados da TG dos compósitos PA6/EVA/CaCO ₃ e dos materiais puros
Figura 39- Curvas e tabela com dados de DSC da PA6, do EVA e dos compósitos PA6/EVA/CaCO ₃
Figura 40- (a) Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto e
Figura 41- Índice de fluidez da PA6 e dos compósitos PA6/EVA/CaCO ₃ 91
Figura 42- Segmentos dos tubos corrugados produzidos em escala industrial de (a) PA6/I e dos compósitos (b) PA/EVA/CN/I e (c) PA/EVA/CP/I
Figura 43- Absorção de água dos tubos corrugados em atmosfera com $50 \pm 10\%$ UR e em água destilada, a 23 ± 2 °C
Figura 44- Resistência à chama dos tubos corrugados e corpos de prova após o ensaio da (a) PA6/I e dos compósitos (b) PA/EVA/CN/I e (c) PA/EVA/CP/I
Figura 45- Registro fotográfico dos tubos corrugados antes e depois do envelhecimentoacelerado:(a) PA6/I, (b) PA6/I250h, (c) PA/EVA/CN/I, (d) PA/EVA/CN/I250h, (e)PA/EVA/CP/I e(f) PA/EVA/CP/I250h
Figura 46- Espectros no FTIR dos tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado em câmara UV por 250 horas
Figura 47- Mecanismo de desacetilação do EVA tipo Norrish II, pela exposição à radiação UV e á temperatura (adaptado de AYUTTHANYA & WOOTTHIKANOKKHAN, 2008) 100
Figura 48- Curvas DSC para os tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado
Figura 49- Curvas e tabela com dados da TG dos tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado
Figura 50- Resistência ao impacto dos tubos corrugados de (a) PA6/I, (b) PA6/I250h, (c) PA/EVA/CN/I, (d) PA/EVA/CN/I250h, (e) PA/EVA/CP/I e (f) PA/EVA/CP/I250h, antes e depois do envelhecimento acelerado

Figura 51- Retenção de propriedade para a resistência à compressão dos tubos corrugados, com relação à resistência à compressão dos tubos de PA6/I antes do envelhecimento acelerado..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades térmicas e mecânicas da PA6 (KOHAN, 1995) 23
Tabela 2- Codificação e composição das amostras preparados nas respectivas etapas de estudo 40
Tabela 3- Parâmetros de processo utilizados na produção dos tubos corrugados
Tabela 4- Dimensões padrão dos tubos de PA 16 mm da Perfil Indústria
Tabela 5- Temperatura de deflexão térmica da PA6 e das misturas PA6/EVA 60
Tabela 6- Propriedades mecânicas da PA6 e das misturas PA6/EVA 61
Tabela 7- Erros percentuais na adição dos CaCO ₃ no side feeder em relação ao valor teórico 70
Tabela 8- Temperatura de deflexão térmica da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP74
Tabela 9- Propriedades mecânicas da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP 75
Tabela 10- Erros percentuais na adição dos CaCO3
Tabela 11- Temperatura de deflexão térmica da PA6 e dos compósitos PA/EVA/CaCO ₃
Tabela 12- Propriedades mecânicas da PA6, das misturas PA6/EVA e dos compósitosPA6/CaCO3
Tabela 13- Massa por metro dos tubos produzidos em escala industrial
Tabela 14- Dados das curvas DSC para os tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e. 102
Tabela 15- Resistência à compressão dos tubos corrugados, antes e após o envelhecimento acelerado 106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	POLÍMEROS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA	19
3.2	POLIAMIDA 6	21
3.3	MISTURAS POLIMÉRICAS	24
3.4	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	26
3.4.	1 Carbonato de cálcio	28
3.4.	2 Incorporação de cargas em misturas poliméricas	30
3.5	TUBOS CORRUGADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA	32
3.6	DEGRADAÇÃO DE POLIAMIDAS	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	MATERIAIS	37
4.2	MÉTODOS	37
4.2.	1 Desenvolvimento de misturas poliméricas PA6/EVA – Etapa 1	40
4.2.	2 Desenvolvimento de compósitos PA6/CaCO3 – Etapa 2	41
4.2.	3 Desenvolvimento de compósitos PA6/EVA/CACO3 – Etapa 3	43
4.2.	4 Métodos e técnicas de caracterização da matéria-prima, misturas e compósitos	43
4.2.	4.1 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura	44
4.2.	4.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	44
4.2.	4.3 Análises de Distribuição Granulométrica e Difração de Raios-X do CaCO3	44
4.2.	4.4 Análise térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória	45
4.2.	4.5 Análise térmica por Termogravimetria	45
4.2.	4.6 Determinação da Temperatura de Deflexão Térmica	45
4.2.	4.7 Ensaio de Resistência à Tração	46
4.2.	4.8 Ensaio de Resistência à Flexão	46
4.2.	4.9 Ensaio de Resistência ao Impacto	46
4.2.	4.10 Determinação do Índice de Fluidez	46
4.2.	5 Desenvolvimento de tubos corrugados em escala industrial – Etapa 4	47
4.2.	6 Ensaios de desempenho dos tubos corrugados – Etapa 5	48

4.2.6.1 Ensaio de Absorção de Água dos tubos corrugados	48
4.2.6.2 Ensaio de Resistência à Chama dos tubos corrugados	49
4.2.6.3 Ensaio de Resistência ao Intemperismo dos tubos corrugados	50
4.2.6.4 Ensaio de Resistência ao Impacto dos tubos corrugados	51
4.2.6.5 Ensaio de Resistência à Compressão dos tubos corrugados	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS POLIMÉRICAS PA6/EVA – ETAPA 1	54
5.1.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa	1 54
5.1.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 1	' ourier – 56
5.1.3 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 1	57
5.1.4 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 1	61
5.1.5 Caracterização das propriedades reológicas – Etapa 1	62
5.1.6 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 1	63
5.2 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA6/CaCO3 – ETAPA 2	64
5.2.1 Caracterização do CaCO ₃ por Distribuição Granulométrica e Difração de R Etapa 2	aios-X – 64
5.2.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa	a 2 65
5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2	' ourier – 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 	' ourier – 68 70
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 	'ourier – 68 70 75
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 	'ourier – 68 70 75 77
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 	`ourier –
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 	Yourier -
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 	Yourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F 	'ourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 3 5.3.3 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 3 	Yourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 3 5.3.3 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 3 5.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 3 	Yourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização de propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 3 5.3.3 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 3 5.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 3 5.3.5 Caracterização das propriedades reológicas – Etapa 3 	Yourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2	Yourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização de propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 3 5.3.3 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 3 5.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 3 5.3.5 Caracterização das propriedades reológicas – Etapa 3 5.3.6 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 3 5.4 DESENVOLVIMENTO E DESEMPENHO DOS TUBOS CORRUGADOS EM F 	Yourier 68
 5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 2 5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2 5.2.5 Caracterização da propriedades mecânicas – Etapa 2 5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2 5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2 5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO₃ – ETAPA 3 5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 3 5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de F Etapa 3 5.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 3 5.3.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 3 5.3.6 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 3 5.4 DESENVOLVIMENTO E DESEMPENHO DOS TUBOS CORRUGADOS EM E INDUSTRIAL – ETAPAS 4 E 5 5.4.1 Caracterização da Absorção de Água dos tubos corrugados – Etapa 5 	Yourier 68

5.4.3 Caracterização da Resistência ao Intemperismo dos tubos corrugados	
5.4.4 Caracterização da Resistência ao Impacto dos tubos corrugados – Etapa 5	104
5.4.5 Caracterização da Resistência à Compressão dos tubos corrugados	106
5.4.6 Considerações gerais com relação aos resultados das Etapas 4 e 5	108
4 CONCLUSÃO	109
REFERÊNCIAS	111
APÊNDICE I – Fichas técnicas dos materiais utilizados neste trabalho	121
APÊNDICE II – Anexos da Norma ANBT NBR 15715	125

1 INTRODUÇÃO

A indústria automobilística responde, atualmente, por uma grande parte do mercado mundial de consumo de materiais poliméricos, utilizando polímeros de engenharia de elevado desempenho como o segundo material predominante em veículos. Esses polímeros substituem metais e vidros pela sua alta capacidade em atender aos requisitos de aplicação e por oferecerem vantagens em custos e processabilidade. Além disso, sua baixa densidade contribui para a redução do peso do veículo e consequentemente do consumo de combustíveis e de emissões gasosas (HEMAIS, 2003; ANFAVEA, 2013-2015).

Com o crescimento da indústria de polímeros, aumentaram os desafios no que diz respeito à modificação de polímeros já existentes por meio de misturas poliméricas, compósitos e compostos com diferentes formas de aditivação, produzidos com características variáveis, conforme as exigências da aplicação (NESTEROV & LEBEDEV, 1989; HEMAIS 2003; BNDES, 2014).

Por conta de suas características de resistência mecânica, térmica e química, as poliamidas são utilizadas em veículos automotivos nos sistemas de combustível, arrefecimento e ventilação, no retrovisor e principalmente em partes próximas ao motor que atingem temperaturas elevadas (HEMAIS, 2003; BNDES, 2014). Entretanto, a tendência desse material de absorver umidade em equilíbrio com o ambiente e de apresentar comportamento frágil em baixas temperaturas, principalmente abaixo da sua transição vítrea (Tg), e na presença de entalhe, geralmente reduz a sua estabilidade dimensional e resistência ao impacto (KOHAN, 1995).

O aumento da exigência das indústrias automotivas estimula a área de pesquisa e desenvolvimento de misturas como as de poliamidas com outros materiais, buscando melhorar o desempenho principalmente em relação às propriedades mecânicas, tais como elastômeros e cargas inorgânicas (UNAL, 2004; GOMES *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2012; GOMES *et al.*, 2013; LUNA *et al.*, 2014; BONDAN & BIANCHI, 2015). A melhor estratégia no que diz respeito ao processo de inovação tecnológica e industrial é trabalhar em parceria compartilhando conhecimentos e especialidades visando o desenvolvimento mais rápido e melhor de novos materiais automotivos, em especial polímeros e compósitos de base polimérica (MEDINA, 2002).

Diante do exposto, este trabalho propõe a modificação da PA6 em mistura polimérica com o EVA, com dois tipos de CaCO₃, natural ou precipitado incorporados, para ser utilizada na produção de tubos corrugados. O desenvolvimento busca alcançar um equilíbrio entre rigidez e tenacidade, visando atender especificações da indústria. Os tubos corrugados de PA6 são produzidos por processo de extrusão e utilizados em automóveis como dutos para fios elétricos, ficando expostos a altas temperaturas próximos ao motor (aproximadamente 90°C), a esforços mecânicos e a intempéries. Este trabalho teve como objetivo contribuir academicamente com o estudo dos efeitos nas propriedades da PA6 com a incorporação de diferentes tipos de carbonatos de cálcio, com o auxílio do EVA, assunto esse pouco explorado pela literatura (WILBRINK *et al.*, 2001).

O desenvolvimento proposto também foi realizado em escala real, comparando ao desempenho da PA6 utilizada na indústria automobilística, considerando as propriedades exigidas para a aplicação, na forma do produto final, tubos corrugados extrusados. É importante confrontar as propriedades físicas e as características técnicas do material com as funções que ele vai exercer no produto e com o processo de industrialização pelo qual ele vai passar até a sua forma final.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos da mistura de PA6 com EVA com a incorporação de CaCO₃ natural e precipitado para potencial aplicação em tubos corrugados na indústria automobilística.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Buscando a realização do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos devem ser alcançados:

- Determinar o efeito de diferentes percentagens de EVA em mistura com PA6, na morfologia e nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas;

- Avaliar a influência de diferentes proporções de CaCO₃ natural e CaCO₃ precipitado na morfologia e nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de compósitos com PA6 como matriz;

Reproduzir os resultados com melhor desempenho das etapas anteriores em compósitos
 PA6/EVA/CaCO₃, avaliando a morfologia e as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos;

- Preparar, em escala industrial, tubos corrugados dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ com os resultados de melhor desempenho dos estudos anteriores;

- Realizar ensaios de desempenho de resistência ao impacto, resistência à compressão resistência à chama e resistência ao intemperismo, dos tubos corrugados obtidos em escala industrial com relação às exigências da norma específica de tubos corrugados ABNT NBR 15715, fazendo a comparação entre os tubos desenvolvidos e os tubos comercializados atualmente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLÍMEROS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

As crises do petróleo de 1973 e 1979 foram momentos decisivos no surgimento da consciência de que havia a necessidade de se desenvolver carros mais eficientes, seguros, confortáveis e que consumissem menos combustível. Na época se observou um problema de escassez e vulnerabilidade de recursos naturais de fontes não renováveis devido ao seu uso indiscriminado (HEMAIS, 2003; FUCHS *et al.*, 2008).

Dessa forma iniciou-se a utilização de materiais poliméricos na produção de peças para automóveis, substituindo os metais e o vidro. Isso foi possível principalmente pelas suas propriedades de leveza, fácil processabilidade, baixo custo, menor tempo de produção, resistência à corrosão, melhor uso de espaço e *design* que não seria possível em peças metálicas, além de apresentarem características térmicas e mecânicas que atendem às necessidades de aplicação. Além da redução no consumo de combustível pela redução de massa, a utilização de polímeros em veículos representou melhoria nas condições de segurança, diminuindo os riscos em caso de acidentes. Por serem materiais tenazes, os polímeros termoplásticos absorvem melhor o impacto em caso de colisão (WIEBECK & HARADA, 2005; FUCHS *et al.*, 2008; SOLLER, 2014).

Dentre os polímeros de engenharia utilizados para aplicação no setor automobilístico destacam-se a classe das poliamidas (PA6, PA66, PA12), o policarbonato (PC), o polietileno de alta densidade (PEAD), o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o poli(metacrilato de metila) (PMMA) além das variadas misturas e compósitos que foram e ainda são desenvolvidos para atender as necessidades das diferentes aplicações às quais são submetidos (HEMAIS, 2003; WIEBECK & HARADA, 2005; TEIXEIRA *et al.*, 2013).

A Figura 1 apresenta os dados obtidos pela AT Kearney (2012) que traz a participação de diferentes materiais na massa total de um veículo, desde os anos 70, com estimativa até 2020, mostrando a substituição gradativa de metais por borrachas, polímeros e outras classificações de materiais como, por exemplo, compósitos. A substituição de materiais diversos por cerca de 150 quilos de materiais poliméricos, em um automóvel que pesa uma tonelada, possibilita uma economia de aproximadamente 11% de combustível. Esses números são possíveis devido ao desenvolvimento de polímeros customizados, de acordo com a demanda dos clientes desse setor (HEMAIS, 2003).



Figura 1- Participação dos diferentes materiais na massa total de um veículo ao longo dos anos (adaptado de AT KEARNEY, 2012).

O Brasil é o 5° país no mercado mundial no consumo de automóveis, sendo que o mercado automotivo participa de 25% do seu produto interno bruto (PIB). Segundo os relatórios anuais da indústria automobilística brasileira, de 2013 para 2015 a produção de veículos comerciais leves, caminhões e ônibus sofreu uma queda de 34% (Figura 2). Em contrapartida, até 2017 são previstos investimentos para a produção de 5,7 milhões de automóveis. Os materiais poliméricos são o segundo material predominante na composição de veículos, de 12 a 20% em massa, sendo que 50% do seu interior já é composto por polímeros de engenharia. Atualmente, no Brasil, o percentual de polímeros nos automóveis chega a 15%, e estima-se que esse valor passe a ser 30% até 2030. O crescimento do potencial de aplicação dos polímeros em automóveis motiva a busca por inovação nesta área (ANFAVEA, 2013-2015).

São as montadoras as responsáveis pelas especificações de peças que serão utilizadas na produção de seus veículos aos produtores de polímeros e de autopeças, definindo assim a dinâmica tecnológica da indústria de polímeros. Os requisitos e padrões cada vez mais exigentes são motivo para que as indústrias do setor automobilístico busquem a adequação pelo aprimoramento das propriedades dos seus produtos, além do enquadramento nas normas de sistema de qualidade da indústria automotiva. A principal certificação de qualidade, ISO 9001, não é aceita pela maioria das montadoras como garantia de qualidade nos requisitos relacionados a produto e processo, e por

isso são exigidas certificações em normas mais específicas como a ISO TS 16949 e até normas criadas individualmente pelas próprias montadoras (HARO, 2001; BNDES, 2014).



Figura 2- Produção de veículos de 2004 a 2015, com ênfase na redução em 34% de 2013 para 2015 (adaptado de ANFAVEA, 2013-2015).

Atualmente, a maioria das empresas produtoras de tubos corrugados para proteção de fios e cabos elétricos adota a norma ABNR NBR 15715:2009, adaptada ou não, para realizar o controle de qualidade dos mesmos (DPR, 2016; NTC, 2016; POLIERG, 2016). A norma especifica requisitos e métodos de ensaio para produção e recebimento de tubos corrugados de polietileno (PE), empregados em instalações de infraestrutura elétrica (baixa, média ou alta tensão) e/ou de telecomunicações, podendo estar embutidos, enterrados ou aparentes não sujeitos a intempéries.

3.2 POLIAMIDA 6

As poliamidas são polímeros que apresentam o grupo funcional amida (–CONH–) característico, denominadas comercialmente como *Nylon*. São obtidas pela reação de polimerização por condensação entre uma diamina e um diácido carboxílico, e diferem entre si pelo número de átomos de carbono que constituem a cadeia polimérica. A PA6 é um homopolímero que apresenta seis átomos de carbono em cada cadeia polimérica, podendo ser obtida a partir da abertura de anel e polimerização da caprolactama, cuja estrutura é apresentada na Figura 3(a) (KOHAN, 1995; MANO & MENDES, 1999).

Os grupos amida característicos das cadeias da PA são polares e formam ligações de hidrogênio como interações moleculares, entre o hidrogênio da amina (N–H) e o oxigênio da carbonila (C=O), responsáveis pela sua elevada resistência mecânica e pelas temperaturas de fusão das poliamidas (entre 173 e 330°C), que são mais altas do que a maioria dos outros polímeros (CANEVAROLO JR, 2006). A representação das cadeias da PA6 com as ligações de hidrogênio presentes entre as moléculas está apresentada na Figura 3(b).



Figura 3- (a) Estrutura da caprolactama (MANO & MENDES, 1999) e (b) cadeias da poliamida 6 com a ligação de hidrogênio intramolecular (CANEVAROLO JR, 2006).

A poliamida foi introduzida mundialmente na década de 40 pela Du Pont como material para a indústria automotiva, tendo sido o primeiro material polimérico sintético utilizado em automóveis e o primeiro a ser considerado um polímero de engenharia, ou seja, que atende aos requisitos de aplicação normalmente atendidos por ligas metálicas (WIEBECK & HARADA, 2005). Entre as principais aplicações da PA6 (Figura 4), destaca-se a sua utilização como polímeros de engenharia automotivos (BNDES, 2014), como cabos e revestimentos para fios elétricos (CALLISTER JR, 2008).

Como polímero de engenharia, algumas propriedades da PA6 se destacam, como excelentes propriedades mecânicas, além de baixo coeficiente de atrito, resistência térmica pela sua elevada temperatura de fusão, boa resistência ao impacto, alta resistência à fadiga e à maioria dos solventes orgânicos. Em diversos casos, as PA substituem os metais por conta dessas propriedades e por oferecerem vantagens como leveza e por dispensarem trabalhos de usinagem ou remoção de rebarbas (KOHAN, 1995; HEMAIS, 2003; WIEBECK & HARADA, 2005). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades térmicas e mecânicas da PA6 segundo Kohan (1995).



Figura 4- Principais aplicações da poliamida 6 na indústria (adaptado de BNDES, 2014).

-	
Temperatura de fusão	220°C
Temperatura de transição vítrea	47-57°C
HDT /1,8 MPa(ASTM D648)	60-65°C
Resist. Tração/50% UR,23°C(ASTM D638)	65 MPa
Resist. Flexão/50% UR,23°C(ASTM D790)	40 MPa
Impacto IZOD c/entalhe/50% UR, 23°C(ASTM D256)	267 J.m ⁻¹

Tabela 1- Propriedades térmicas e mecânicas da PA6 (KOHAN, 1995)

Algumas aplicações na indústria automobilística normalmente exigem tipos de PA6 reforçadas (KOHAN, 1995; WIEBECK & HARADA, 2005). As formas mais comuns de reforço, encontradas em estudos na literatura, para as PA são obtenção de compósitos com fibras de vidro (GÜLÜ *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2013), partículas inorgânicas (LI *et al.*, 2013), fibras vegetais (SANTOS *et al.*, 2007) e argilas (OLIVEIRA *et al.*, 2015), além de obtenção de misturas com

polímeros flexíveis, como elastômeros, para a obtenção de materiais com maior tenacidade (CARONE JR. *et al.*, 2000; GOMES *et al.*, 2013). Alguns estudos da literatura envolveram adição de EVA em matriz de poliamida com o objetivo de obter maior resistência ao impacto e redução no módulo de elasticidade (ADONIZZIO *et al.*, 1991; BHATTACHARYYA *et al.*, 2001-2005; BONDAN & BIANCHI, 2015).

Os tubos corrugados, produzidos a partir da extrusão de PA6, possuem aplicação na indústria automobilística como proteção de fios e cabos elétricos, formando o sistema denominado "chicote". Este sistema fica no compartimento do motor de veículos e, por isso, deve apresentar resistência mecânica sob condições de fadiga e impacto repetitivo, resistência a temperaturas elevadas e ambientes agressivos de serviço, além de custo relativamente baixo de material. A obtenção de compostos de PA6 que possibilitem aliar tais propriedades da melhor forma possível é estudada e desenvolvida com a finalidade de atender o mercado da indústria automotiva, mantendo o preço competitivo (TEIXEIRA *et al.*, 2013).

3.3 MISTURAS POLIMÉRICAS

Em misturas poliméricas dois ou mais polímeros são combinados física ou mecanicamente para a obtenção de um novo material com as propriedades diversas dos que o originaram, de modo que não haja um elevado grau de reação química entre eles. Desta forma obtêm-se novos materiais sem a necessidade de altos investimentos em desenvolvimento, tornando-se uma opção com maior custo-benefício (RABELLO, 2000; WIEBECK & HARADA, 2005; DE PAOLI, 2008).

Para atingir as propriedades desejadas no desenvolvimento de misturas, a miscibilidade termodinâmica ou a compatibilidade dos componentes normalmente é imprescindível. Os polímeros em uma mistura podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis termodinamicamente (Figura 5), dependendo do grau de interação entre eles. Quando há miscibilidade, termo que remete à solubilidade, os componentes formam uma única fase, não havendo segregação entre eles. No caso de misturas compatíveis, os componentes podem apresentar imiscibilidade e formar duas ou mais fases, e ainda assim as propriedades desejadas são atingidas. Muitas vezes a presença de duas fases, com boa adesão, resulta em melhores propriedades mecânicas do que em misturas totalmente homogêneas (PAUL & NEWMAN, 1978; NESTEROV & LEBEDEV, 1989; RABELLO, 2000).



Figura 5- Representação esquemática da morfologia de misturas de um polímero A (linha sólida) e um polímero B (linha tracejada): (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível (MUNARO, 2007).

O grau de interação química entre as fases de uma mistura polimérica pode ser controlado pelo uso de agentes compatibilizantes, os quais são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação de uma interface entre os componentes da mistura, reduzindo a tensão interfacial entre eles, que é alta devida à falta de adesão entre polímeros (MAJUMDAR *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2009).

A utilização de materiais elastoméricos como modificadores de impacto é uma forma de alterar a tenacidade das poliamidas, destacando-se o uso da borracha natural (NR) (CARONE JR *et al.*, 2000), das borrachas de copolímero poli(butadieno-co-acrilonitrila) (NBR) (GOMES *et al.*, 2013), copolímero de poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) (BARRA *et al.*, 2003), copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) (OSHINSKI *et al.*, 1992-1996), EVA (BHATTACHARYYA *et al.*, 2002), ABS (OLIVEIRA *et al.*, 2012), entre outros (KOHAN, 1995).

Quando há domínios de uma fase elastomérica dispersos em uma matriz polimérica rígida, pode haver alteração na propagação de trincas, ou seja, quando uma força de impacto é aplicada, a matriz transfere parte das suas tensões internas para a segunda fase, o elastômero, que absorve a energia e diminui a velocidade de propagação de trincas, aumentando a resistência ao impacto da matriz (BORGGREVE *et al.*, 1989; KOHAN, 1995). A Figura 6 apresenta uma proposta de mecanismo de tenacificação por fissuramento quando uma força de impacto é aplicada na matriz e é transferida na forma de microfissuras formadas em torno dos domínios dispersos do elastômero.



Figura 6- Proposta de mecanismo de tenacificação por fissuramento (adaptado de GRASSI et al., 2001).

Para que ocorra a transferência de tensões é necessário que haja boa adesão interfacial entre as fases, entretanto os elastômeros utilizados como modificadores de impacto, em geral, apresentam baixa miscibilidade com a PA6, assim é necessário que um agente compatibilizante seja utilizado ou que os elastômeros sejam modificados com um grupo funcional que reaja com os grupos funcionais amida da matriz da PA6 (RABELLO, 2000; BASSANI *et al.*, 2002; BARRA *et al.*, 2003; CANEVAROLO JR, 2006; GOMES *et al.*, 2013).

Bhattacharyya *et al.* (2001-2005) realizaram estudos com misturas de PA6 e EVA e analisaram a morfologia e as propriedades mecânicas. A resistência ao impacto da mistura PA6/EVA apresentou aumento em relação à PA6 pura, sendo o maior valor para a mistura 90/10. Porém, segundo os autores, a extensão do aumento promovido pelos domínios dispersos de EVA foi mínima devido à incompatibilidade com a PA6 observada pela diminuição de propriedades de resistência à tração e flexão e pela baixa adesão interfacial entre os polímeros na análise morfológica. Em trabalho posterior, os autores desenvolveram blendas compatibilizadas com anidrido maleico (MA), e observaram que o agente compatibilizante proporcionou uma dispersão mais estável dos domínios de EVA na matriz de PA6 e, consequentemente, um aumento de mais de 300% na resistência ao impacto das misturas compatibilizadas em relação às não compatibilizadas.

3.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Segundo a norma ASTM D3878 (2015) um material compósito refere-se a uma substância que consiste de dois ou mais materiais, insolúveis um no outro, combinados com a intenção de formar um material de engenharia útil, que possua certas propriedades não presentes nos constituintes separadamente.

Compósitos poliméricos são constituídos por uma fase contínua, a matriz polimérica, responsável pela estrutura do compósito, e uma fase descontínua, que fica dispersa na matriz, responsável por modificar propriedades do polímero desejadas ou apenas por reduzir custos (NETO & PARDINI, 2006). A Figura 7 apresenta os tipos mais comuns de fases dispersas utilizadas como reforço em compósitos poliméricos.



Figura 7- Tipos de reforços para materiais compósitos e sua orientação na matriz (adaptado de VENTURA, 2009).

Um tipo de fase dispersa utilizada na indústria dos polímeros são as cargas em forma de partículas, que podem ser orgânicas ou inorgânicas, de origem natural ou sintética, e são classificadas de acordo com a sua capacidade de reforço, ou seja, são utilizadas de forma inerte como enchimento, sem funções técnicas mais precisas, ou de forma ativa como reforço, para melhorar significativamente as propriedades do polímero (RABELLO, 2000; RAI & SINGH, 2003; WIEBECK & HARADA, 2005; LIANG, 2013).

Dentre os tipos de compósitos potenciais desenvolvidos com poliamidas nos últimos anos destacam-se aqueles baseados em fibras e esferas de vidro e em argilas (CHOW *et al.*, 2003; UNAL, 2004; GÜLLÜ *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Minerais como o talco, carga de reforço, e carbonato de cálcio, carga de enchimento, são amplamente utilizados na indústria de transformação de polímeros pelo seu baixo custo, porém apresentam algumas desvantagens como a presença de outros minerais como impurezas, além da falta de homogeneidade na estrutura química, na fase cristalina e na distribuição do tamanho de partículas. A visão de que as partículas inorgânicas serviam apenas como enchimento tornou-se ultrapassada quando foi observada a possibilidade de alterações positivas nas propriedades dos polímeros em alguns casos, como retardantes de chama, para melhorar propriedades térmicas e elétricas e até propriedades mecânicas (RABELLO, 2000; RAI & SINGH, 2003; UNAL, 2004; WIEBECK & HARADA, 2005; ROBLES & MARTÍNEZ, 2011; YOUSFI *et al.*, 2013).

3.4.1 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO₃) é um mineral abundante, comumente encontrado na forma de calcário, mármore e calcita, e é o mais utilizado como carga mineral na indústria de polímeros, pelo seu baixo custo e por apresentar propriedades como não tóxico e não abrasivo, de fácil dispersão, superfície hidrofílica, além de estabilidade térmica e elétrica. Pode existir na sua forma natural, que apresenta partículas maiores e com distribuição não uniforme, e na forma sintética como CaCO₃ precipitado, onde o processo de precipitação permite maior pureza além da obtenção de partículas menores e com a distribuição uniforme controlada (WIEBECK & HARADA, 2005; OLIVEIRA & MARTINS, 2009).

O CaCO₃ precipitado pode ser obtido em três diferentes formas cristalográficas: a vaterita que é termodinamicamente instável, a aragonita que é estável em condições ambientes e a calcita que é a forma mais estável e abundante na natureza e a mais fácil de se produzir industrialmente. As formas mais comuns de calcita são a romboédrica e escalenoédrica, cujas morfologias características são apresentadas na Figura 8. O CaCO₃ natural geralmente apresenta forma romboédrica, enquanto que o precipitado pode apresentar diferentes morfologias dependendo das condições operacionais na sua obtenção (XIANG *et al.*, 2002; SOUTO, 2008).

A tecnologia na produção do CaCO₃ precipitado contribuiu para a expansão da sua aplicação em diversos segmentos da indústria. Na indústria de polímeros a sua utilização proporciona alto brilho, acabamento de superfície do material e ainda pode conferir aumento de resistência mecânica (SOUTO, 2008). Compósitos de CaCO₃ com polímeros de engenharia são pouco utilizados atualmente, porém com o uso de tecnologias mais avançadas para a obtenção de tamanhos de partículas mais finos e novos *grades* de CaCO₃ precipitado, observa-se aumento na procura de produtos com esse tipo de carga, contribuindo para o aumento do seu uso nesses polímeros (WIEBECK & HARADA, 2005; GAO, *et al.* 2013).



CaCO3 precipitado escalenoédrico



CaCO3 precipitado romboédrico

Figura 8- Morfologias mais comuns para os CaCO₃ natural e precipitado (adaptado de MINERALS TECHNOLOGIES, 2016).

Quando se utiliza partículas inorgânicas como reforço em compósitos poliméricos, alguns fatores importantes devem considerados, como as propriedades do polímero e do reforço e a compatibilidade entre eles, o formato do reforço, tamanho, morfologia e sua concentração no compósito e a dispersão e distribuição das partículas na matriz polimérica, bem como a adesão interfacial entre as fases (LIANG, 2013).

O uso de partículas com tamanhos menores de CaCO₃ (normalmente até 1 μ m) proporciona melhores propriedades em geral nos compósitos do que partículas mais grossas (LIANG, 2013). Carbonatos de cálcio com partículas grandes (normalmente maiores do que 1 μ m) podem atuar como pontos de fragilidade na matriz polimérica, reduzindo a resistência ao impacto, por exemplo. Já partículas menores, e com boa distribuição na matriz podem promover mecanismos de tenacificação na mesma (MINERALS TECHNOLOGIES, 2016). Na Figura 9 encontra-se a representação de como acontecem os mecanismos de falha e de tenacificação de acordo com a morfologia do compósito com partículas rígidas, distribuição e tamanho de partículas.

Wilbrink *et al.* (2001) estudaram o comportamento mecânico de compósitos PA6/CaCO₃ utilizando dois tipos de CaCO₃ com tamanhos de partícula de 3,50 µm e de 0,70 µm, ambos com tratamento superficial com estearato de cálcio. As partículas não apresentaram adesão química com a matriz, apenas uma pressão termicamente induzida que foi superada pela carga de tração no escoamento. Os autores observaram redução na tensão no escoamento com o aumento da fração volumétrica de partículas e drástica diminuição na deformação dos compósitos em relação à PA6 pura, enquanto os valores de módulo de Young aumentaram com o aumento da fração de CaCO₃.

Em relação à resistência ao impacto Izod, os compósitos com partículas maiores apresentaram comportamento frágil enquanto que com partículas menores apresentaram comportamento tenaz, em relação à PA6 pura.



Figura 9- Mecanismos de falha e de tenacificação que podem ocorrer em compósitos poliméricos com partículas rígidas (adaptado de MINERALS TECHNOLOGIES, 2016).

Nos trabalhos de Zuiderduin *et al.* (2003) e de Fu *et al.* (1995), polipropileno (PP) e PEAD, respectivamente, apresentaram aumento de tenacidade com partículas de CaCO₃. Em ambos os casos foram alcançados melhores resultados de resistência ao impacto para os compósitos do que para os polímeros puros. Entretanto, a morfologia entre matriz e reforço é importante, sendo necessária forte adesão interfacial entre ambos e boa distribuição de partículas, e nos estudos apresentados isso foi atingido a partir do tratamento superficial do CaCO₃ anteriormente à obtenção do compósito.

Unal (2004) ao adicionar de 10 a 20% em massa partículas de talco em PA6 observou aumento de resistência à tração e módulo de elasticidade quanto maior a percentagem de carga, por outro lado a resistência ao impacto e ductilidade do polímero foram prejudicadas drasticamente.

3.4.2 Incorporação de cargas em misturas poliméricas

O uso de misturas poliméricas como matriz para compósitos pode proporcionar melhores resultados quando comparado com o uso de matrizes poliméricas individuais, aumentando significativamente o seu campo potencial de aplicação (MISTRETTA *et al.*, 2015). Nos últimos

anos, essa forma de modificação de polímeros têm sido usada para a obtenção de sistemas poliméricos que combinem propriedades de misturas e compósitos como, por exemplo, alta resistência ao impacto e módulo de elasticidade (MARTINS *et al.*, 2009; DINTCHEVA *et al.*, 2010).

A tenacificação da PA6 pode ser atingida pela incorporação adequada de uma fase dispersa elastomérica, entretanto, isso normalmente leva à perda de rigidez e resistência mecânica (TANRRATANAKUL *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2012). Por outro lado, as cargas minerais aumentam a rigidez do polímero, dando maior resistência à tração e módulo de elasticidade, porém prejudicam propriedades como alongamento e resistência ao impacto (LIANG, 2013). Como resultado, diversas pesquisas são direcionadas à obtenção de um equilíbrio ótimo entre tenacidade e rigidez em termoplásticos adicionando-se partículas ou nanopartículas inorgânicas rígidas a misturas poliméricas (BALAMURUGAN & MAITI, 2010; COVAS *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

A adição de partículas em uma mistura polimérica pode melhorar a dispersão da fase polimérica dispersa e a compatibilidade entre os dois polímeros, e ainda a fase elastomérica pode contribuir com a dispersão das partículas de carga na matriz (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Diferentes formas de processamento e ordens de mistura dos componentes foram investigadas em estudos anteriores, juntamente com a morfologia resultante em cada um, analisando principalmente a influência na distribuição das partículas da carga na matriz, além de propriedades mecânicas resultantes da morfologia. Nos estudos de Covas *et al.* (2011) foi observada a dispersão de nano argila organicamente modificada (OMMT) em uma mistura PA6/PP 70/30 em extrusora duplarrosca. A presença da OMMT promoveu mudanças na morfologia do compósito, mostrando a capacidade de produzir um efeito compatibilizante similar ao compatibilizante de PP modificado quimicamente com anidrido maleico (PP-g-MA).

Balamurugan & Maiti (2010) estudaram o efeito de nanopartículas de talco nas propriedades de nanocompósitos PA6/talco e PA6/EBA-g-MAH/EBA/talco, variando a quantidade de talco entre 1, 2 e 4% em massa. A dispersão do talco ocorreu preferencialmente na matriz de PA6, e a incorporação de 1% nos dois tipos de nanocompósito já resultou em melhora significativa em resistência e rigidez em comparação à PA6 pura. Além disso, a presença de talco aumentou a temperatura de cristalização da PA6 e reduziu a mobilidade das macromoléculas da matriz bem

como a mobilidade da fase dispersa de poli(etileno-co-acrilato de butilo) (EBA), restringindo a tendência de coalescência dos domínios.

Oliveira *et al.* (2012) estudaram o efeito de diferentes ordens de mistura no desempenho de nanocompósitos com OMMT baseados em misturas de PA6/ABS. Os compósitos tiveram a composição fixa em PA6/ABS/SMA/OMMT 55/35/5/5 % (w/w) e o que variou foi a sequência de mistura dos componentes no processo de extrusão. De quatro diferentes sequências estudadas, os autores observaram que o compósito PA6/ABS/OMMT apresentou o melhor balanço entre as propriedades de rigidez e tenacidade, e a argila atuou com mais eficácia como agente de reforço do que como compatibilizante.

Oliveira *et al.* (2015) estudaram as propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de misturas PA6/poli(acrilonitrilo-etileno-propileno-estireno (AES) (95/5%) e nanocompósitos PA6/AES/argila (66,5/28,5/5%) com três tipos de argila, sendo duas delas comercias e organicamente modificadas. Os resultados mostraram aumento de módulo de elasticidade para todos os nanocompósitos, aumento de tenacidade apenas na presença de argila não modificada e aumento significativo de temperatura de deflexão térmica apenas com a incorporação de argilas modificadas, atribuindo este último resultado à melhor dispersão e melhor interação das cargas modificadas na matriz polimérica.

3.5 TUBOS CORRUGADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

Tubos corrugados são utilizados na indústria automobilística como proteção para fios e cabos elétricos, mangueiras e chicotes e, usualmente, ficam próximos ao motor. Também são utilizados em caminhões como protetores de fiação, entre o cavalo mecânico e a carreta. A Figura 10 apresenta a estrutura básica de um tubo corrugado.



Figura 10- Estrutura de um tubo corrugado, sendo D o diâmetro externo e d o diâmetro interno (DPR, 2016).

O processo de obtenção desses tubos é por meio da extrusão, processo a partir do qual é possível a obtenção de semiacabados, como compostos na forma de *pellets* ou chapas e acabados, como perfis, espaguetes, tubos e revestimentos de cabos. A extrusora é composta por uma ou duas roscas sem fim dentro de um cilindro, projetada especificamente para o tipo de material e produto desejados, e por um cabeçote com uma matriz (Figura 11).



Figura 11- Esquema simplificado de uma extrusora monorrosca: (a) alimentação, (b) rosca e canhão e (c) cabeçote e matriz (DE PAOLI, 2008).

Ao longo da rosca existem zonas de aquecimento com controle de temperatura, onde ocorrem as etapas de transporte, mistura e dosagem e também o cabeçote, que contém a matriz. Uma das principais características da rosca é a razão comprimento/diâmetro (L/D). Quanto maior o L/D, maior será o tempo de residência do material na rosca e a ação de mistura, porém também será maior o tempo no qual o material sofre esforços mecânicos e cisalhamento dentro da extrusora (DE PAOLI, 2008).

Ao contrário dos processos de moldagem por injeção e sopro, a extrusão é um processo que trabalha em estado estacionário, com produtos longos e contínuos que apresentam seção transversal constante em relação ao eixo de direção da produção (MANRICH, 2005). No processo de obtenção de tubos corrugados o material segue da extrusora para um corrugador, onde é expandido com ar comprimido e adquire o formato do molde, as castanhas, as quais são resfriadas por ar ou água e força-se uma troca de calor entre elas e o material polimérico para torná-lo rígido (Figura 12). As castanhas apresentam o diâmetro interno de acordo com o diâmetro externo do tubo, além de outras duas matrizes localizadas no cabeçote da extrusora que também são trocadas para cada tamanho de diâmetro, o pino e a bucha. Embora a extrusora direcione a matéria-prima através do cabeçote, é

necessário que após a solidificação o produto seja puxado a fim que se defina a sua espessura. Sendo assim, a velocidade do corrugador e a pressão do ar comprimido irão definir a espessura final do tubo.



Figura 12- Extrusora e corrugador utilizados na obtenção de tubos corrugados (adaptado de LGMT, 2014).

O transporte e a fluidez do material dentro da extrusora dependem de alguns parâmetros como o desenho da rosca e a temperatura das zonas de aquecimento, a velocidade de rotação da rosca em rotações por minuto (rpm), que define a quantidade de material que sai da extrusora e interfere no peso do tubo. Os dois primeiros parâmetros devem ser mantidos o mais constantes possível para garantir o estado estacionário do processo. Quanto ao corrugador, é importante o controle de velocidade e pressão do ar, decisivos na conformação do tubo corrugado. (MANRICH, 2005; DE PAOLI, 2008).

O índice de fluidez (MFI) dos polímeros é uma propriedade muito utilizada na indústria, pois fornece informações de fácil obtenção sobre a processabilidade, para fins de controle de processo e qualidade, e influencia diretamente na conformação do material no molde. Apesar de não prever condições reais de processabilidade, pois durante a extrusão as taxas de cisalhamento são maiores do que as utilizadas na determinação do MFI e a viscosidade dos polímeros comerciais diminui com o aumento do cisalhamento, continua sendo uma propriedade importante a ser especificada no momento da seleção de polímeros (CANEVAROLO JR, 2006).

Após o processo de extrusão, os tubos corrugados são comercializados em rolos normalmente de 50 ou 100 metros. Em sua aplicação na indústria automotiva, ficam próximos a peças que atingem altas temperaturas, e muitas vezes são submetidos às vibrações do veículo e compressões, além da exposição ao intemperismo como os raios ultravioleta e o oxigênio do ar, os quais contribuem para o envelhecimento do material (DE PAOLI, 2008). Tal aplicação demanda que o produto apresente resistência às altas temperaturas de trabalho dos motores, resistência à chama, ao intemperismo e a possíveis compressões às quais possam ser submetidos.

3.6 DEGRADAÇÃO DE POLIAMIDAS

As propriedades dos materiais poliméricos alteram no decorrer do tempo como resultado de algumas modificações estruturais, as quais são consequências de vários tipos de ataques físicos e/ou químicos a que o material está sujeito do processamento ao seu uso final, caracterizando o processo de degradação. De Paoli (2008) define a degradação como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material ou composto polimérico. Essas reações químicas podem ser processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas e ainda podem ser intra ou intermoleculares. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso. A radiação ultravioleta é uma das principais fontes causadoras da degradação em materiais poliméricos (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

Os primeiros mecanismos de degradação ocorrem durante a estocagem e o processamento dos *pellets*. No interior da extrusora ocorre degradação térmica, mecânica e oxidativa, simultaneamente. Durante a exposição natural até o uso prático do produto moldado, há mecanismos de foto-oxidação, termo-oxidação, hidrólise e ozonólise, além dos processos de degradação correspondentes à aplicação em particular do produto acabado, os quais provocam mudanças físicas e químicas no polímero que levam à descoloração, fissuramento, perda de brilho e queda de resistência mecânica (RABELLO, 2000; FECHINE *et al.*, 2006).

O principal processo de degradação das poliamidas ocorre por cisão de cadeias, onde as suas ligações químicas, localizadas no grupo amida, são rompidas por uma energia superior à energia da ligação, sendo esta energia fornecida de diferentes formas, como luz, radiação, calor ou cisalhamento. A presença de umidade pode ser um fator que facilita a degradação nesses polímeros,
levando ao processo de hidrólise em altas temperaturas, onde a molécula de água reage com os grupos químicos presentes na molécula, causando quebra de ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Isso justifica o fato de as PA serem rigorosamente secas antes do processamento (DE PAOLI, 2008).

Em condições de exposição em um ambiente externo, a deterioração é principalmente resultado da oxidação, a qual é iniciada pela radiação ultravioleta do sol (CALLISTER JR., 2008). A reação das poliamidas com o oxigênio em temperaturas elevadas ocorre através de rotas complexas de reações em cadeia as quais envolvem iniciação, propagação e terminação de radicais livres. Como efeitos dos processos de degradação em PA6, observa-se, em geral, redução nas propriedades mecânicas, fissuras superficiais, redução na massa molar e alterações no índice de cristalinidade (X_c) (FORSSTRÖM & TERSELIUS, 2000; KILIARIS *et al.*, 2009; CARVALHO *et al.*, 2014).

Buscando atender necessidades da indústria automobilística e as exigências das montadoras, torna-se importante para as empresas o estudo do comportamento de peças em escala real de aplicação, de forma que seja possível um estudo mais detalhado das propriedades dos materiais nessas condições, os quais auxiliam na escolha de formas de mistura e aditivação que melhorem as propriedades dos materiais e proporcionem maior tempo de utilização dos produtos. Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo produzir misturas PA6/EVA/CaCO₃, para tubos corrugados, que atendam as expectativas em relação aos tubos produzidos e comercializados atualmente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e os métodos utilizados para a realização deste trabalho, dividido em cinco etapas, considerando da caracterização da matéria-prima até a caracterização das misturas poliméricas, compósitos e tubos corrugados produzidos a partir destes.

4.1 MATERIAIS

Poliamida 6 (PA6) Aegis[®] H95ZI, da Honeywell International Inc. (EUA), com densidade de 1,13 g.cm⁻³, temperatura de fusão de 220°C e viscosidade relativa (96% H₂SO₄) de 3,28.

Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) HM150, da Braskem (Brasil), com teor de acetato de vinila de 20%, densidade de 0,94 g.cm⁻³, índice de fluidez de 150 g.10min⁻¹ (190°C/2,16 kgf) e temperatura de fusão de 83°C.

Duas cargas minerais, na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) foram utilizadas, sendo o CaCO₃ natural da Multicolor Indústria e Comércio de Pigmentos Ltda. (Brasil), com resistência térmica de 500°C; e o CaCO₃ precipitado, da Lagos Indústria Química Ltda. (Brasil).

Concentrado de cor para resinas poliolefínicas na cor preta, da Multicolor Indústria e Comércio de Pigmentos Ltda. (Brasil), com concentração de negro de fumo de 32% em massa e resistência térmica de 280°C.

As fichas técnicas dos produtos encontram-se no APÊNDICE I.

4.2 MÉTODOS

Esta etapa do estudo descreve o procedimento de obtenção dos corpos de prova e dos tubos corrugados bem como as técnicas de caracterização das matérias-primas puras e das misturas em estudo, realizadas em cada etapa do plano de trabalho. As Figuras de 13 a 16 apresentam os fluxogramas com os passos realizados, resumidamente, em cada uma das cinco etapas que foram desenvolvidas.

ETAPA 1



* Resistência à tração, Resistência à flexão e Resistência ao impacto.

Figura 13- Etapas do processo de desenvolvimento das misturas PA6/EVA na Etapa 1.

ETAPA 2



* Resistência à tração, Resistência à flexão e Resistência ao impacto.

Figura 14- Etapas do processo de desenvolvimento dos compósitos PA6/CaCO3 na Etapa 2.

ETAPA 3



* Resistência à tração, Resistência à flexão e Resistência ao impacto.

Figura 15- Etapas do processo de desenvolvimento dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ na Etapa 3.

ETAPAS 4 e 5



* Resistência ao impacto e Resistência à compressão.



A codificação e composição de todas as amostras deste estudo encontram-se na Tabela 2.

	Codificação das amostras	Composição			
	PA6	PA6 100%, processado em extrusora duplarrosca			
Etomo 1	PA/EVA10	PA6 com 10% em massa de EVA, processado em extrusora duplarrosca			
Etapa 1	PA/EVA20	PA6 com 20% em massa de EVA, processado em extrusora duplarrosca			
	PA/EVA30	PA6 com 30% em massa de EVA, processado em extrusora duplarrosca			
	PA/CN10	PA6 com 10 partes por cem de resina de CaCO ₃ natural, processado em extrusora duplarrosca com <i>side feeder</i>			
	PA/CN20	PA6 com 20 pcr de CaCO ₃ natural, processado em extrusora duplarrosca com <i>side feeder</i>			
Etopo 2	PA/CN30	PA6 com 30 pcr de CaCO ₃ natural, processado em extrusora duplarrosca com <i>side feeder</i>			
Етара 2	PA/CP10	PA6 com 10 pcr de CaCO ₃ precipitado, processado em extrusora duplarrosca com <i>side feeder</i>			
	PA/CP20 PA6 com 20 pcr de CaCO ₃ precipitado, processado em extrusora duplarr side feeder				
	PA/CP30	PA6 com 30 pcr de CaCO ₃ precipitado, processado em extrusora duplarrosca com <i>side feeder</i>			
Etono 2	PA/EVA/CN	PA6 com 10% em massa de EVA e com 20 pcr de CaCO ₃ natural, extrusado em duplarrosca, baseando-se nos melhores resultados das Etapas 1 e 2			
Etapa 5	PA/EVA/CP	PA6 com 10% em massa de EVA e com 20 pcr de CaCO ₃ precipitado, extrusado em duplarrosca, baseando-se nos melhores resultados das Etapas 1 e 2			
	PA6/I	PA6 100%, extrusada em monorrosca, em escala industrial, na forma de tubos corrugados			
	PA/EVA/CN/I	Compósito obtido na Etapa 3, com CaCO ₃ natural, extrusado em mororrosca, em escala industrial, na forma de tubos corrugados			
	PA/EVA/CP/I	Compósito obtido na Etapa 3, com CaCO ₃ precipitado, extrusado em mororrosca, em escala industrial, na forma de tubos corrugados			
Etapas 4 e 5	PA6/I250h	PA6 100%, extrusada em monorrosca, em escala industrial, na forma de tubos corrugados, envelhecida em raios-UV por 250h			
	PA/EVA/CN/I250h	Compósito obtido na Etapa 3, com CaCO ₃ natural, extrusado em mororrosca, em escala industrial, na forma de tubos corrugados, envelhecido em raios-UV por 250h			
	PA/EVA/CP/I250h	Compósito obtido na Etapa 3, com CaCO ₃ precipitado, extrusado em mororrosca, em escala industrial, na forma de tubos corrugados, envelhecida em raios-UV por 250h			

Tabela 2- Codificação e composição das amostras preparados nas respectivas etapas de estudo

4.2.1 Desenvolvimento de misturas poliméricas PA6/EVA – Etapa 1

As misturas de PA6 com 10, 20 e 30% em massa de EVA desenvolvidas na Etapa 1 foram preparadas por processo de extrusão em extrusora duplarrosca corrotante da MH Equipamentos Ltda. (Brasil), com relação comprimento/diâmetro (L/D) de 45, no Laboratório de Polímeros (LPOL-UCS). O perfil de temperaturas utilizado nas zonas de aquecimento de 1 a 9 foi de 200, 195, 230, 240, 240, 235, 235, 260°C respectivamente, e a velocidade de rotação da rosca foi

de 200 rpm. O material na saída da extrusora foi resfriado em água e granulado para a obtenção de *pellets*, em granuladora PS-50 da SEIBT[®] (Brasil). Foi necessário realizar a moagem, em moinho de facas P1001 da Primotécnica (Brasil), da mistura com 30% de EVA após a extrusão, para a obtenção de grãos menores, que não foi possível a partir da granuladora. A PA6 foi submetida às mesmas operações que todas as amostras, e foi seca previamente a 80°C por 24h, conforme recomendado em ficha técnica, em estufa com circulação de ar MA 035 da Marconi Equipamentos para Laboratório (Brasil). O EVA foi mantido previamente a 50°C durante 24h, em estufa da Tecnolab (Brasil). Os *pellets* dos polímeros PA6 e EVA foram misturados manualmente, antes do processamento, com o objetivo de melhor homogeneização.

Após a extrusão, as misturas granuladas foram secas em estufa a 60°C durante 5 horas e injetadas, em injetora LH 150-80 da Himaco (Brasil), na forma de corpos de prova para ensaios de resistência à tração, à flexão, ao impacto e temperatura de deflexão térmica (HDT) de acordo com as respectivas normas ASTM. O perfil de temperaturas da injetora foi de 210 a 230°C, a temperatura do molde de 40°C, o tempo de injeção foi de 5 segundos com resfriamento de 30 segundos. Os parâmetros de processo da extrusora e da injetora descritos foram definidos adaptando-se os métodos da literatura com os equipamentos disponíveis e o tipo de material utilizado (BALAMURUGAN & MAITI, 2008; BHATTACHARYYA *et al.*, 2001-2005; ADDONIZIO *et al.*, 1991; YU *et al.*, 1998).

4.2.2 Desenvolvimento de compósitos PA6/CaCO₃ – Etapa 2

Os compósitos de PA6 com 10, 20 e 30 partes por cem de resina (pcr) de CaCO₃ natural e precipitado desenvolvidos na Etapa 2 foram preparados na extrusora duplarrosca corrotante da MH Equipamentos Ltda. (Brasil), com relação L/D de 45, do LPOL-UCS, com perfil de temperaturas nas zonas de aquecimento de 1 a 9 de 238, 225, 250, 250, 250, 252, 240, 255, 250°C respectivamente, e velocidade de rotação da rosca de 180 rpm. A diferença na rotação de rosca entre as Etapas 1 e 2 ocorreu porque, para os compósitos PA6/CaCO₃ não foi possível manter em 200 rpm, sendo necessária a redução de velocidade, a qual foi mantida o mais próxima possível à Etapa 1. O material na saída da extrusora foi resfriado em água e granulado para a obtenção de *pellets*, em granuladora PS-50 da SEIBT[®] (Brasil). A PA6 e os carbonatos, natural e precipitado, foram previamente submetidos à secagem a 80°C durante 24h, em estufa com circulação de ar MA

035 da Marconi Equipamentos para Laboratório (Brasil). A PA6 foi submetida ao mesmo processo de extrusão que todas as amostras.

A alimentação do CaCO₃ foi realizada com o auxílio de um *side feeder*, dosador localizado na zona 5, região intermediária da extrusora, possibilitando melhor dispersão de partículas, conforme Figura 17. O cálculo de vazão para a alimentação dos carbonatos foi realizado a partir da vazão do PA6 na extrusora, colocando-se 1 kg do polímero no dosador principal e cronometrando o tempo até todo o material sair da extrusora. Dessa forma, encontrou-se uma vazão de 3,33 kg.h⁻¹ de PA6, e as vazões calculadas para o CaCO₃.



Figura 17- Representação das diferentes partes da duplarrosca com *side feeder* utilizada nas Etapas 2 e 3 (adaptado de Tanoue *et al.*, 2004), com dados da alimentação do CaCO₃, na extrusão dos compósitos.

As misturas peletizadas foram secas em estufa a 80°C durante 5 horas e injetadas, em injetora LH 150-80 da Himaco (Brasil), na forma de corpos de prova para ensaios de resistência à tração, à flexão, ao impacto e HDT, de acordo com as respectivas normas ASTM. O perfil de temperaturas da injetora foi de 200 a 250°C, a temperatura do molde de 40°C, o tempo de injeção foi de 5 segundos com resfriamento de 30 segundos. Os parâmetros de processo da extrusora e da injetora descritos foram definidos adaptando-se os métodos da literatura com os equipamentos

disponíveis e o tipo de material utilizado (TANOUE *et al.*, 2004-2005; UNAL, 2004; ARAÚJO *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2013).

4.2.3 Desenvolvimento de compósitos PA6/EVA/CACO₃ – Etapa 3

Os compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP desenvolvidos na Etapa 3 foram obtidos em extrusora duplarrosca corrotante da MH Equipamentos Ltda. (Brasil) do LPOL-UCS, com perfil de temperaturas nas zonas de aquecimento de 1 a 9 de 242, 250, 252, 251, 249, 251, 258, 247, 243, 250°C, respectivamente, e velocidade de rotação da rosca de 180 rpm. A mistura foi realizada com as proporções de 90% em massa de PA6, 10% em massa de EVA e 20 pcr de CaCO₃ natural ou precipitado em relação à massa da mistura polimérica PA6/EVA. Primeiramente misturou-se a PA6 com o EVA manualmente e introduziu-se no alimentador principal, enquanto os CaCO₃ foram incorporados com auxílio do *side feeder* na zona 5, região intermediária da extrusora, para melhor dispersão (Figura 17). A vazão utilizada na alimentação dos carbonatos no *side feeder* foi a mesma calculada na Etapa 2 para os compósitos com 20 pcr de CaCO₃.

O material na saída da extrusora foi resfriado em água e granulado para a obtenção de *pellets*, em granuladora PS-50 da SEIBT[®] (Brasil). A PA6 e os carbonatos natural e precipitado foram previamente submetidos à secagem a 80°C durante 24h, em estufa com circulação de ar MA 035 da Marconi Equipamentos para Laboratório (Brasil). O EVA foi mantido previamente a 50°C durante 24h, em estufa da Tecnolab (Brasil).

As misturas peletizadas foram secas em estufa a 80°C durante 5 horas e injetadas, em injetora LH 150-80 da Himaco (Brasil), na forma de corpos de prova para ensaios de resistência à tração, à flexão, ao impacto e HDT, de acordo com as respectivas normas ASTM. O perfil de temperaturas da injetora foi de 200 a 250°C, a temperatura do molde de 40°C, o tempo de injeção foi de 5 segundos com resfriamento de 30 segundos. Os parâmetros de processo da extrusora e da injetora descritos foram definidos a partir das Etapas 1 e 2.

4.2.4 Métodos e técnicas de caracterização da matéria-prima, misturas e compósitos

As amostras e corpos de prova foram condicionados, previamente aos ensaios, em ambiente com temperatura de $23 \pm 2^{\circ}$ C e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa por no mínimo 48 horas, quando necessário, conforme recomendação das respectivas normas ASTM.

4.2.4.1 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da PA6, do EVA, dos CaCO₃ e das suas misturas e compósitos foram realizadas em um microscópio Tescan MIRA3 (República Tcheca), equipado com um canhão de emissão de campo de elétrons, ou *Field Emission Electron Gun* (FEG), no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT-UCS). As amostras foram submetidas a tratamento superficial de *sputtering* com recobrimento com ouro, para permitir a visualização da sua superfície. Para todas as misturas, as micrografias foram obtidas na seção transversal dos corpos de prova, os quais foram fraturados por fratura criogênica, após exposição ao nitrogênio líquido à temperatura de -196°C.

4.2.4.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises espectroscópicas na região de infravermelho (FTIR) da PA6, do EVA, dos CaCO₃ e das suas misturas e compósitos foram realizadas no LPOL-UCS em um espectrofotômetro da Thermo Scientific NicoletTM (Estados Unidos), pelo método de refletância atenuada (ATR), empregando-se uma faixa de varredura compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e com 32 corridas de leitura.

4.2.4.3 Análises de Distribuição Granulométrica e Difração de Raios-X do CaCO3

As análises da distribuição de tamanho de partículas do $CaCO_3$ natural e do precipitado foram realizadas por meio de difração de laser em equipamento CILAS (França) 1180, que mede tamanho de partículas na faixa de 0,04 a 2500 µm, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER-UFRGS). As amostras foram analisadas em modo líquido, diluídas em álcool isopropílico.

A análise das estruturas cristalinas presentes nos carbonatos de cálcio natural e precipitado foram realizadas por difração de raios-X (DRX), no LCMAT-UCS, em um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu (Japão), utilizando Cobre como fonte geradora de raios-X, com comprimento de onda K $\alpha = 1,5404$ Å. As análises de difração foram realizadas entre $10^\circ \le \theta \le 90^\circ$ usando passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo. As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) da PA6, do EVA e das misturas e compósitos foram realizadas no LPOL-UCS, em um equipamento modelo DSC50, Shimadzu (Japão). As amostras contendo cerca de 10 mg foram submetidas a dois ciclos de aquecimento de 25 a 300°C e um de resfriamento de 300 a 25°C, com uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹.

O índice de cristalinidade da PA6 (X_c) foi calculado pela razão entre os calores de fusão da PA6 (Δ H_f) e de uma amostra de PA6 hipoteticamente 100% cristalina (Δ H_f⁰), pela Equação 1 (GAO *et al.*, 2013).

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{w \Delta H_f^0} \times 100 \tag{1}$$

Sendo *w* a fração mássica de PA6 na mistura ou compósito e $\Delta H_f^0(PA6) = 188 \text{ J.g}^{-1}$ (KOHAN, 1995; GALANTY, 1999). A incerteza de medição em relação à temperatura é de 0,4 % e em relação à entalpia é de 8,6%, utilizando carta controle do Índio (In) como material de referência.

4.2.4.5 Análise térmica por Termogravimetria

As termogravimetrias (TG) da PA6, do EVA, dos CaCO₃ e das suas misturas e compósitos foram realizadas no LPOL-UCS em um equipamento modelo TA-50, Shimadzu (Japão). As amostras com cerca de 10 mg foram aquecidas de 25 até 800°C, com taxa de aquecimento 10° C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. A partir da TG obteve-se também os teores reais dos CaCO₃ incorporados nas Etapas 2 e 3. A incerteza de medição em relação à massa é de 0,1% e em relação à temperatura é de 2,0 %, utilizando carta controle das massas padrões e do oxalato de cálcio (CaC₂O₄.H₂O) como material de referência.

4.2.4.6 Determinação da Temperatura de Deflexão Térmica

Os ensaios para a determinação da HDT para a PA6 e para as misturas e compósitos foram realizados no LPOL-UCS segundo norma padrão ASTM D648-07, em equipamento CEAST

(Estados Unidos), modelo VICAT. Foi aplicada uma tensão de 1,82 MPa (LUNA *et al.*, 2014) em um total de três corpos de prova.

4.2.4.7 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração para a PA6 e para as misturas e compósitos foram realizados conforme norma padrão ASTM D638-14, em equipamento universal de ensaios Emic (Brasil) DL2000, no LPOL-UCS, na velocidade de 50 mm.min⁻¹ (FU *et al.*, 1995; KOHAN, 1995; BHATTACHARYYA *et al.*, 2002), em um total de sete corpos de prova de 165 x 13 x 3,2 mm.

4.2.4.8 Ensaio de Resistência à Flexão

Os ensaios de resistência à flexão para a PA6 e para as misturas e compósitos foram realizados conforme norma padrão ASTM D790-10, em equipamento universal de ensaios Emic (Brasil) DL2000, no LPOL-UCS, na velocidade de 1,5 mm.min⁻¹, para um total de sete corpos de prova de 127 x 12,7 x 3,2 mm.

4.2.4.9 Ensaio de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD para a PA6 e para as misturas e compósitos foram realizadas conforme norma padrão ASTM D256-10, em equipamento CEAST (Estados Unidos), no LPOL-UCS. Os ensaios foram realizados em dez corpos de prova com entalhe tipo IZOD com ângulo de 45 \pm 1°, utilizando um martelo de 1 J com velocidade de impacto de 3,46 m.s⁻¹.

4.2.4.10 Determinação do Índice de Fluidez

O índice de fluidez da PA6, do EVA e das misturas e compósitos foi determinado conforme norma padrão ASTM D1238-13, em plastômetro da Digitrol (Brasil), no LPOL-UCS. A carga utilizada foi de 2,16 kg para sete corpos de prova de cada amostra, na temperatura de 230°C para a PA6 (YU *et al.*, 1998; CHOW *et al.*, 2003), misturas e compósitos, e de 140°C para o EVA (ALMEIDA *et al.*, 2011).

4.2.5 Desenvolvimento de tubos corrugados em escala industrial - Etapa 4

As misturas estudadas na Etapa 3 foram reproduzidas em escala industrial na forma de tubos corrugados, em extrusora monorrosca LGMT (Brasil), com relação L/D de 30, na Perfil Indústria de Componentes Automotivos Ltda. (Brasil), de acordo com os parâmetros da Tabela 3.

			PA6/I	PA/EVA/CN/I	PA/EVA/CP/I
		Zona 1	220	210	210
	s de °C)	Zona 2	230	220	220
	turas	Zona 3	235	225	225
RA	pera	Zona 4	245	235	235
USO	Tem aque	Zona 5	245	240	240
KTRI		Cabeçote	245	245	245
EX	Velocidade da rosca (rpm)		66	68	68
	Ar	nperagem (A)	31,6	29,5	31,3
	Tempe ali	eratura do funil de mentação (°C)	28	61	61
	Ve	elocidade (Hz)	38	38	38
DOR	Pre	ssão do ar (psi)	15	15	15
RRUGA	Prod	utividade (m.h ⁻¹)	660	750	750
	Temperat	tura da castanha (°C)	51,5	59,5	59,5
CO	Tempe res	eratura da água de friamento (°C)	7,7	5,7	5,7

Tabela 3- Parâmetros de processo utilizados na produção dos tubos corrugados

Foram produzidos tubos dos compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP e de PA6 pura representando os tubos comercializados atualmente, para efeito comparativo. Para todas as formulações adicionou-se 1,5 pcr de pigmento preto. Todas as misturas foram secas à 80°C por 24 horas antes do processamento, em estufa com circulação de ar MA 035 da Marconi Equipamentos para Laboratório (Brasil). Determinou-se um diâmetro interno fixo de 16 mm para todos os tubos, cujas dimensões e tolerâncias encontram-se na Tabela 4.

Tubo PA 16 mm							
Diâmetro externo (mm)	21,30						
Tolerância (mm)	20,90 - 21,70						
Diâmetro interno (mm)	16,40						
Tolerância (mm)	16,00 - 16,80						
Espessura (mm)	0,25						
Tolerância (mm)	0,20 - 0,30						

Tabela 4- Dimensões padrão dos tubos de PA 16 mm da Perfil Indústria

A partir dos dados de processamento pôde-se observar que não houve nenhuma diferença significativa entre os valores utilizados para os compósitos em relação á PA6 pura, não sendo necessária nenhuma adaptação do processo para a utilização dos novos materiais.

4.2.6 Ensaios de desempenho dos tubos corrugados – Etapa 5

Os tubos obtidos em escala industrial foram testados para condições que simulam situações da aplicação, conforme adaptação da Norma ABNT NBR 15715-09, que se refere a sistemas de dutos corrugados de polietileno (PE) para infraestrutura de cabos de energia e telecomunicações e já é adotada por diversas empresas do ramo automotivo, tanto por fornecedores de tubos quanto por compradores. Foram realizados os ensaios de resistência à chama, resistência ao intemperismo, resistência ao impacto e resistência à compressão, sendo os dois últimos realizados antes a após a exposição dos tubos ao envelhecimento acelerado. Todas as amostras de tubos foram mantidas a 50°C por 5 horas e posteriormente mantidas em ambiente com temperatura de $23 \pm 2°C$ e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa por no mínimo 48 horas.

Além dos ensaios da NBR 15715-09 também foram realizados ensaios de absorção de umidade de acordo com a ASTM D570-10 e em exposição em condições ambientes para simulação das condições de armazenamento em estoque.

4.2.6.1 Ensaio de Absorção de Água dos tubos corrugados

Os ensaios de absorção de água para os tubos corrugados foram realizados segundo norma padrão ASTM D570-10. Os tubos de PA6 e dos compósitos foram cortados em três amostras iguais de 25,4 mm, as quais permaneceram durante 24 horas em estufa a $50 \pm 3^{\circ}$ C e posteriormente foram resfriadas em dessecador, pesadas, e então imersas em água destilada a

 23 ± 1 °C durante 24 horas. Após o tempo de imersão as amostras foram secas superficialmente e novamente pesadas.

Para os ensaios de exposição em condições ambientes, dez amostras de 25,4 mm permaneceram durante 24 horas em estufa a 50 \pm 3°C, foram resfriadas em dessecador e imediatamente pesadas e deixadas em ambiente controlado a 23 \pm 2°C e 50 \pm 10%. Após 48 horas, tempo mínimo de estocagem determinado pela empresa, foram novamente pesadas. Uma nova pesagem foi realizada após sete dias, quando a massa das amostras estabilizou.

A percentagem de aumento de massa, nos dois casos, foi calculada conforme Equação 2.

aumento de massa, % =
$$\frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100$$
 (2)

Sendo a *massa inicial* a massa do segmento de tubo antes do ensaio e a *massa final* a massa do segmento de tubo após o ensaio.

4.2.6.2 Ensaio de Resistência à Chama dos tubos corrugados

Os ensaios de resistência à chama para os tubos corrugados foram realizados conforme Anexo H da norma ABNT NBR 15715-09 adaptada (ANEXO II).

Três segmentos de tubo de cada amostra, de 675 ± 10 mm, foram fixados verticalmente em um suporte dentro de uma capela e receberam a aplicação de uma chama de um bico de Bunsen em um ângulo de $45^{\circ} \pm 2^{\circ}$, e uma camada de lenço de papel branco foi colocada em baixo dos corpos de prova, a uma distância de 500 ± 10 mm (Figura 18). O tempo de aplicação da chama foi determinado a partir da espessura da parede dos tubos, que é de 0,25 mm. Segundo a norma, para tubos com espessura entre 0 e 0,50 mm o tempo de aplicação da chama deve ser de 15 segundos. Após a remoção da chama e após ter cessado a combustão da amostra, a superfície dos corpos de prova foi limpa utilizando-se um tecido embebido em água.

Neste ensaio os seguintes parâmetros são observados:

- o tempo para a chama cessar após a sua retirada;
- a extensão da área carbonizada após a aplicação da chama;
- a distância da carbonização em relação à abraçadeira inferior;

- a ocorrência ou não de ignição do lenço de papel;

- outras ocorrências como, por exemplo, gotejamento do material em chama, consumo total do corpo de prova.



Figura 18- Ensaio de resistência à chama conforme NBR 15715-09.

4.2.6.3 Ensaio de Resistência ao Intemperismo dos tubos corrugados

Os ensaios de resistência ao intemperismo para os tubos corrugados foram realizados conforme Anexo G da norma ABNT NBR 15715-09 adaptada (ANEXO II). Utilizou-se o equipamento QUV, modelo C-UV da Adexim Comexim (Brasil), no qual corpos de prova de compressão e impacto de cada amostra permaneceram na câmara suspensas durante 250 horas, nas seguintes condições: 60°C com radiação UV ($\lambda = 313 \text{ nm}^{-1}$), 50°C com condensação e ciclo de 4 horas, para cada condição respectivamente, as quais correspondem à simulação de seis meses de exposição ao intemperismo (Figura 19).

Após a permanência na câmara, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de resistência ao impacto e à compressão, descritos nos itens 4.2.6.4 e 4.2.6.5 respectivamente. Também foram realizadas análises de FTIR, DSC e TGA, antes e depois do envelhecimento, de acordo com os itens 4.2.4.2, 4.2.4.4 e 4.2.4.5 respectivamente.



Figura 19- Disposição dos tubos suspensos na câmara de envelhecimento acelerado.

4.2.6.4 Ensaio de Resistência ao Impacto dos tubos corrugados

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados conforme Anexo B da norma ABNT NBR 15715-09 adaptada (ANEXO II). Um total de sete segmentos de tubo corrugado de cada amostra, de 200 \pm 5 mm, foi submetido ao ensaio de resistência ao impacto em dispositivo desenvolvido para atender a norma (Figura 20).

Os corpos de prova foram previamente condicionados em uma estufa incubadora NI 1718 da Nova Instruments (Brasil) à temperatura de -5 ± 1 °C por 2 horas, e foram ensaiados em um tempo máximo de 10 segundos. Cada corpo de prova foi submetido a um impacto no centro de seu comprimento, a partir da queda de um percussor de 3 kg a uma distância de 40 mm, a qual proporcionou uma energia de aproximadamente 1,2 J. A distância da queda do percussor foi determinada segundo a norma, de acordo com o diâmetro externo dos tubos, que é de 21,30 mm.

Após os corpos de prova atingirem $23 \pm 2^{\circ}$ C, posteriormente aos ensaios de resistência ao impacto, verificou-se a passagem de uma esfera com diâmetro de aproximadamente 15,60 mm (95% do diâmetro interno do corpo de prova de 16,40 mm). Verificou-se também a presença de rachaduras que permitissem a entrada da luz ou água entre as partes interna e externa. A análise quantitativa dos resultados foi realizada a partir da extensão da deformação/rachadura no tubo, ou

seja, da média, entre as amostras, do número de corrugas dos tubos que sofreram deformações e/ou rachaduras. Esta forma de contagem de corrugas foi adotada pelos autores deste trabalho de forma a possibilitar a mensurar a ação do ensaio nos corpos de prova uma vez que pela norma o ensaio é apenas qualitativo.



Figura 20- Dispositivo para ensaio de resistência ao impacto desenvolvido para atender a norma NBR 15715-09.

4.2.6.5 Ensaio de Resistência à Compressão dos tubos corrugados

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados conforme Anexo D da norma ABNT NBR 15715-09 adaptada (ANEXO II). Um total de sete segmentos do tubo corrugado de cada amostra, de 150 ± 5 mm, foi colocado em equipamento universal de ensaios Emic (Brasil) DL2000, de modo que as corrugas ficassem perpendiculares ao eixo longitudinal das placas superior e inferior. Os corpos de prova foram achatados pelas placas (Figura 21) com velocidade constante de $20 \pm 0,50$ mm.min⁻¹ até o diâmetro externo atingir 95% de seu valor, e então foi realizada a leitura da carga aplicada. Observou-se a ocorrência de fissuras, trincas ou estrangulamentos. A distância final entre as placas foi calculada conforme Equação 3.

$$h_1 = 0.95 \times h_0 \tag{3}$$

Sendo h_1 a distância final entre as placas (mm) e h_0 a distância inicial entre as placas (mm).

Para os resultados de resistência à compressão, os valores antes e depois do envelhecimento acelerado foram comparados a partir do cálculo de retenção de propriedade, conforme Equação 4 (GUGEL *et al.*, 2013).

Retenção de propriedade (%) =
$$\frac{P}{P_0} \times 100$$
 (4)

Sendo $P \in P_0$ a propriedade, neste caso a tensão máxima de compressão, antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente.



Figura 21- Ensaio de resistência à compressão conforme NBR 15715-09.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas 5 Etapas deste trabalho em relação à caracterização, propriedades e desempenho da matéria-prima e das misturas, compósitos e tubos desenvolvidos.

5.1 DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS POLIMÉRICAS PA6/EVA – ETAPA 1

5.1.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 1

A Figura 22 apresenta as micrografias das seções transversais dos corpos de prova fraturados da PA6 pura e das misturas de PA6 com 10, 20 e 30% em massa de EVA. As misturas com 10 e 20% em massa de EVA apresentaram a morfologia característica de polímeros tenacificados com elastômeros: separação evidente de fases, com domínios esféricos de EVA dispersos na matriz. Os espaços vazios deixados pelos domínios esféricos do EVA na fratura e a estreita interface entre as esferas e a matriz de PA6 evidenciam a falta de adesão entre as fases (WU, 1985; DINTCHEVA *et al.*, 2010). Na mistura com 10% em massa de EVA foram observados tamanhos de esferas menores e mais uniformes e com boa dispersão na matriz.

Para a mistura 70/30 pode ser observada o tipo de morfologia cocontínua, encontrada também por Bhattacharyya *et al.* (2001-2002) em misturas PA6/EVA com quantidades de EVA a partir de 40% em massa, provavelmente causada pela coalescência das partículas de EVA e pela alta tensão interfacial entre o EVA e a PA6. A morfologia cocontínua ocorre quando as duas fases se unem e já não há a formação de domínios esféricos pela fase dispersa. A união das fases é chamada de coalescência, e o grau de coalescência indica quanto unidas estão as fases. Quanto maior o grau de coalescência, maior o tamanho dos domínios da fase dispersa e mais próxima da morfologia cocontínua a mistura está (MAJUMDAR *et al.*, 1994; BHATTACHARYYA *et al.*, 2001-2005).

A morfologia das misturas de PA6 com elastômeros exerce importante influência nas propriedades mecânicas das mesmas. Os aspectos da morfologia levados em consideração nesse caso são a dispersão da fase elastomérica na matriz, o tamanho dos domínios da fase dispersa, sua concentração e a adesão entre as fases (WU, 1985; BHATTACHARYYA *et al.*, 2001; BASSANI *et al.*, 2002). Quando o componente de menor concentração (fase dispersa) apresenta menor

viscosidade no estado fundido do que o componente de maior concentração (fase contínua), este apresentará melhor dispersão na matriz, ou seja, domínios menores e mais regulares com melhor distribuição (PARK *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2012).



Figura 22- Micrografias no MEV/FEG da PA6 e das misturas PA6/EVA com magnitude de 5000x.

Na mistura PA/EVA10 as partículas de EVA apresentaram diâmetros na ordem de 1 μ m, enquanto que na mistura PA/EVA20 os tamanhos variaram entre 1 e 10 μ m. Wu (1985) obteve PA66 com resistência ao impacto melhorada com domínios dispersos de borracha com tamanhos entre 0,1 e 2 μ m. O tamanho de partículas pode variar de acordo com as condições de extrusão,

como as temperaturas e o perfil e velocidade de rotação da rosca (MAJUMDAR *et al.*, 1997; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

5.1.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Etapa 1

Os espectros no infravermelho para o PA6, EVA e suas misturas e as atribuições das bandas encontram-se na Figura 23.



N° no espectro	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	
1	3500 - 3100	Estiramento de N-H de amina e amida	
2	3080 - 3020	Estiramento de C–H de olefinas	
3	3000 - 2700	Estiramento de C–H em CH ₂ e CH ₃	
4	1738	Deformação axial de C=O em acetato	
5	1700 - 1630	Deformação axial de C=O e	
	1580 - 1490	de N–H e C-N em amida	
6	1470 – 1430	Deformação angular de C–H em CH ₂	
7	1390 - 1370	Deformação angular de C–H em CH ₃	
8 e 9	1300 - 1000	Deformação angular de C–O em éter vinílico	
10	720	Deformação angular "rocking" de CH ₂ em EVA	

Figura 23- Espectros no FTIR e tabela com atribuições das bandas da PA6, do EVA e das misturas poliméricas.

O espectro no FTIR da PA6 pura mostrou-se semelhante ao encontrado no trabalho de Evora *et. al.* (2002) para a PA6 virgem, e as bandas características estão de acordo com os dados de Kohan (1995) e Galanty (1999), como as bandas de estiramento da ligação N–H em amina e amida (1) e as bandas de deformação axial de C=O e de N–H e C–N em amida (5).

Observou-se que as bandas características dos dois polímeros encontram-se em todas as misturas, havendo o aparecimento das bandas do EVA nas misturas com o PA6 e o aumento da intensidade das mesmas com o aumento da sua percentagem, que é o caso das bandas de deformação axial de C=O em acetato (4) e de deformação angular de C–O em éter vinílico (8 e 9) (CAMINO *et al.*, 2000; AYUTTHANYA & WOOTTHIKANOKKHAN, 2008). Também foi observado um aumento na intensidade das bandas de deformação angular de C–H em CH₂ e CH₃ (6 e 7) com o aumento da percentagem em massa de EVA na mistura.

5.1.3 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 1

A Figura 24 apresenta as curvas, temperaturas e perda de massa obtidas pela análise de TG das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros. O primeiro evento de perda de massa que aparece no início das curvas para a PA6 e as misturas PA6/EVA pode estar relacionado à presença de água, em torno de 2,8% (23°C e 50% UR), que é absorvida por causa da característica higroscópica da matriz (KOHAN, 1995), e diminui com o aumento da concentração de EVA.

A PA6 pura apresenta apenas um evento de degradação após a perda de água, com T_{onset} em 444°C. O primeiro evento de perda de massa do EVA, a 355°C (T_{onset}), diz respeito ao acetato de vinila, que ocorre na faixa de 300-395°C (BIDSORKHI *et al.*, 2014), e representou 15,6% da massa total, enquanto o segundo estágio de degradação foi observado em 469°C. O EVA foi processado na temperatura da PA6, em torno de 250°C, e isso influenciou na sua degradação, na perda do teor de acetato de vinila, que era inicialmente de 20%.

Observou-se que a presença da fase EVA incluiu na PA6 o segundo evento térmico próximo à temperatura de degradação referente ao acetato de vinila, o qual aparece nas misturas da PA6 com 20 e 30% em massa de EVA, o que indica redução de estabilidade térmica das misturas. O terceiro evento térmico das misturas ocorre próximo à temperatura de degradação da PA6 pura.

Massa (%)	100 - 80 - 60 - 40 - 20 - 0 -		and the second sec		PA6 PA/EVA1 PA/EVA3 EVA	10 20 30 90					5
	1) 200	400	600	800	1000	 0	200	400	600	800
	Temperatura (ºC)							Te	emperatura	(°C)	
				1º Even	to		2º Evento			3º Even	ito
		Amostra	Tonset (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)
		PA6	54,8	94,3	3,0	443,6	466,1	96,5	-	-	-
		PA/EVA10	97,1	111,1	3,3	-	-	-	440,3	471,9	97,2
		PA/EVA20	78,4	103,3	2,6	376,8	394,7	16,2	447,9	468,8	80,7
		PA/EVA30	85,8	84,8	1,8	378,5	397,6	19,5	450,9	470,4	78,2
		EVA	-	-	-	354,9	375,4	15,6	469,4	481,1	81,3

Figura 24- Curvas e tabela com dados da TG das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros.

A Figura 25 apresenta as curvas DSC e os valores de temperaturas do primeiro aquecimento, de cristalização e do segundo aquecimento e índice de cristalinidade das misturas poliméricas e dos polímeros puros. A análise do aquecimento dos polímeros e das misturas foi realizada baseando-se principalmente no primeiro aquecimento, antes de eliminar a história térmica, pois a mesma fornece resultados mais reais no que diz respeito ao processamento em escala industrial, como extrusão e moldagem (DENARI & CAVALHEIRO, 2012).



	1º aquecimento				Resfria	mento		2º aquec	imento	
Amostra	T _{m1*} (°C)	T _{m2**} (°C)	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{f}^*}$ (J.g ⁻¹)	X _{c*} (%)	T _{c1*} (°C)	T _{c2**} (°C)	T _{m1*} (°C)	T _{m2**} (°C)	$\Delta \mathbf{H_{f^*}}$ (J.g⁻¹)	X _{c*} (%)
PA6	225,2	-	58,3	31	186,2	-	223,0	-	44,3	24
PA/EVA10	225,5	-	52,3	31	184,7	62,0	222,8	82,8	40,2	24
PA/EVA20	225,7	81,9	48,3	32	185,4	62,0	223,2	82,6	35,4	24
PA/EVA30	225,3	83,4	41,1	31	186,3	62,3	223,3	82,7	33,0	25
EVA	-	84,0	-	-	-	59,4	-	81,9	-	-

*1 refere-se ao PA6;

**2 refere-se ao EVA.

Figura 25- Curvas e tabela com dados de DSC das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros.

Tanto no primeiro aquecimento quanto na cristalização observou-se a presença de dois eventos térmicos distintos nas misturas PA6/EVA praticamente nas mesmas $T_m e T_c$ encontradas para os polímeros puros, havendo aumento na intensidade dos picos do EVA com o aumento da sua concentração na mistura. Isso confirmou a imiscibilidade do PA6 com o EVA, já evidenciada nas microscopias eletrônicas. Bondan (2014) observou o mesmo comportamento em análise de DSC de misturas PA612/EVA, na qual as curvas apresentaram os eventos das temperaturas dos dois polímeros bem distintos. Segundo Liu & Yang (2010) os ombros formados nas curvas de aquecimento podem referir-se às fases cristalinas $\alpha e \gamma$ da PA6, sendo a fase α a mais predominante na PA6 pura.

A presença de uma segunda fase só influencia nas temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) quando houver interações entre os dois polímeros, caso contrário os valores permanecem

praticamente inalterados (CANEVAROLO JR, 2006). As temperaturas de fusão e cristalização dos polímeros individuais não sofreram deslocamento nas misturas, salvo a cristalização do EVA que ocorreu em temperaturas mais altas em todas as misturas. A cristalinidade do EVA é influenciada pelo teor de acetato de vinila, e o aumento do teor de acetato reduz a sua T_g, aumenta as temperaturas de fusão e cristalização e o grau de cristalinidade do polímero, porque diminui a fase cristalina de EVA (SHI *et al.*, 2008). Neste caso, o aumento da temperatura de cristalização pode estar relacionado à perda de acetato de vinila do EVA no processamento da mistura em por causa das altas temperaturas, cisalhamento e tempo de residência.

A presença de partículas elastoméricas na matriz de PA6 pode dificultar ligeiramente o movimento das cadeias moleculares ou alterar a extensão do crescimento dos cristais (CANEVAROLO JR, 2006). Neste caso, o índice de cristalinidade da PA6 permaneceu praticamente inalterado, entre 31 e 32%, com a adição do EVA. A cristalinidade no primeiro aquecimento apresentou valores maiores do que para o segundo aquecimento, pois após o resfriamento, as cadeias já não liberam a mesma quantidade de energia do que a amostra original, apresentando valores de ΔH_f menores tanto para a cristalização quanto para o segundo aquecimento, não formando um material com a mesma cristalinidade que a amostra original (DENARI & CAVALHEIRO, 2012).

Os valores de HDT para a PA6 e para as misturas PA6/EVA encontra-se na Tabela 5.

Amostra	HDT (°C)
PA6	$43,9 \pm 1,1$
PA/EVA10	$44,\!4\pm0,\!2$
PA/EVA20	$46,2 \pm 1,7$
PA/EVA30	$42,3\pm0,3$

Tabela 5- Temperatura de deflexão térmica da PA6 e das misturas PA6/EVA

A presença dos domínios de EVA na matriz de PA6, que apresenta flexibilidade, e baixa resistência térmica, não promoveu efeito significativo na HDT, levando-se em consideração o desvio padrão de todos os valores. A temperatura de deflexão térmica representa a temperatura máxima em que um material submetido a um determinado esforço permanece sem sofrer

deformação (DE PAOLI, 2008), e a resistência a altas temperaturas é uma característica importante em materiais na indústria automobilística.

5.1.4 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 1

As propriedades mecânicas da PA6 e das misturas PA6/EVA encontram-se na Tabela 6.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência ao Impacto (J.m ⁻¹)
PA6	61,1 ± 2,7	$166,0 \pm 18,3$	960,8 ± 29,3	$43,7 \pm 0,8$	1096,8 ± 30,3	55,2 ± 3,8
PA/EVA10	$55,4 \pm 1,7$	$592,3 \pm 38,6$	337,3 ± 21,3	$40,3 \pm 1,8$	955,8 ± 19,6	113,8 ± 9,9
PA/EVA20	$43,7\pm1,3$	$563,2\pm21,7$	$271,3\pm9,3$	$28,7\pm1,2$	$710,\!6\pm9,\!2$	$89,9\pm6,0$
PA/EVA30	$23,2\pm0,3$	$126,6\pm11,2$	$221,3\pm16,2$	$23{,}2\pm0{,}8$	$544,5 \pm 17,0$	$149,3 \pm 12,5$

Tabela 6- Propriedades mecânicas da PA6 e das misturas PA6/EVA

Observou-se que a introdução do EVA, um material de baixo módulo de elasticidade (XU, 1999; PEACOCK, 2000), na matriz de PA6 causou diminuição de até 62% na resistência à tração com o aumento da concentração, acompanhada da diminuição de até 77% do módulo de elasticidade, para a mistura PA/EVA30. O mesmo comportamento foi encontrado por Bhattacharyya *et al.* (2001-2002), que o atribuiu ao efeito do comportamento "borrachoso" do EVA na matriz. A baixa adesão interfacial entre os polímeros não compatibilizados também contribuiu para a diminuição da resistência à tração.

O EVA é um elastômero que apresenta boa recuperação quando submetido à deformação, devido à presença dos grupos laterais de acetato que inibem o deslizamento das cadeias (PEACOCK, 2000). O aumento na deformação na ruptura da PA6 com a incorporação do EVA ocorreu apenas para as mistura PA6/EVA 90/10 e 80/20, chegando a 257% e 239%, respectivamente, em relação à PA6. Na presença de 30% em massa de EVA em PA6 a deformação apresentou diminuição de 24%, sendo a morfologia cocontínua dessa mistura em particular também responsável por esse comportamento, por impedir a transferência de tensões entre as fases.

Para a resistência à flexão e módulo de elasticidade na flexão foi observada a mesma tendência dos resultados de resistência à tração, a diminuição dos valores pela presença de

partículas flexíveis de EVA na matriz rígida da PA6, a qual aumentou a sua capacidade de deformação, comportamento observado por Bhattacharyya *et al.* (2002) em misturas PA6/EVA não compatibilizadas. A redução da resistência à flexão chegou a 47% e do módulo de elasticidade chegou a 50% para a mistura PA/EVA30, em relação à PA6 pura.

A resistência ao impacto aumentou com a adição do EVA na PA6, mesmo com a falta de adesão entre as fases, chegando a 170% para a mistura PA/EVA30, em relação á PA6 pura, o que também foi observado nos estudos de Bhattacharyya *et al.* (2001) onde, para as misturas PA6/EVA 90/10, o valor da resistência ao impacto dobrou em relação à PA6 pura. Porém, esse aumento foi mínimo ao compararem-se os resultados para misturas PA6/EVA compatibilizadas com anidrido maleico, para as quais o aumento da resistência ao impacto chegou a aproximadamente sete vezes o valor da PA6 (BHATTACHARYYA *et al.*, 2001-2005). Os domínios esféricos de EVA na matriz evitam a transformação rápida das microfissura em fraturas, promovendo uma boa dissipação da energia antes da formação da trinca. O crescimento das microfissuras é interrompido e reiniciado quando encontra outra partícula do elastômero, aumentando assim a tenacidade da matriz (CANEVAROLO JR, 2006).

Misturas que apresentam resistência ao impacto abaixo de 200 J.m⁻¹ são consideradas frágeis, pois são consideradas misturas tenazes quando apresentam valores superiores a 500 J.m⁻¹ (WU, 1985). Nos estudos de Bhattacharyya *et al.* (2001), valores mais altos de resistência ao impacto para misturas PA6/EVA não compatibilizadas foram atingidos em temperaturas superiores, de 40 e 80°C, concluindo-se que uma transição frágil-tenaz para as misturas ocorre próximo à T_g, em 40°C. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Borggreve *et al.* (1987) para misturas PA6/EPDM.

5.1.5 Caracterização das propriedades reológicas – Etapa 1

A Figura 26 apresenta os resultados do índice de fluidez para as misturas PA6/EVA e para os polímeros puros. O EVA apresentou fluidez elevada em relação à PA6, cerca de 360% maior, e por isso uma pequena quantidade do elastômero já provocou aumento significativo no MFI das misturas, chegando até 27,2 g.10 min⁻¹ para a mistura PA/EVA30, enquanto que para a PA6 pura o valor foi de 8,9 g.10 min⁻¹. Para a produção de tubos corrugados o índice de fluidez da PA6 é considerado alto, pois dificulta o processo de extrusão na saída da extrusora pelo cabeçote e na

conformação do material nas castanhas do corrugador. Sendo assim, a presença do EVA pode dificultar o processamento da mistura polimérica para a aplicação em questão.



Figura 26- Índice de fluidez das misturas PA6/EVA e dos polímeros puros.

5.1.6 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 1

O objetivo proposto para a Etapa 1 foi de avaliar a influência de diferentes percentagens em massa de EVA nas propriedades da PA6, em misturas poliméricas PA6/EVA, para definir a melhor proporção para o uso posterior em compósitos PA6/EVA/CaCO₃ com aplicação na indústria automotiva. De forma geral, a presença de domínios de EVA na matriz de PA6, os quais apresentaram incompatibilidade, levou à redução de propriedades térmicas e mecânicas, com exceção à resistência ao impacto e à deformação na ruptura que apresentaram aumento na presença do elastômero. O aumento do índice de fluidez causado pelo EVA pode dificultar o processamento e conformação do material na obtenção dos tubos corrugados. A partir dos resultados obtidos na Etapa 1, concluiu-se que a percentagem de EVA mais adequada para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ é de 10% em massa, visto que nessa proporção, a perda de propriedades mecânicas foi menos expressiva, e a morfologia mostrou-se a melhor opção para misturas sem compatibilizante, além de o índice de fluidez ter permanecido mais próximo à PA6.

5.2.1 Caracterização do CaCO₃ por Distribuição Granulométrica e Difração de Raios-X – Etapa 2

A Figura 27 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas, por dispersão a laser, dos CaCO₃ natural e precipitado e os valores dos diâmetros de partícula ao longo das curvas.



Figura 27- Curvas de distribuição granulométrica por dispersão a laser dos CaCO₃ (a) natural e (b) precipitado e tabela com tamanho de partículas.

Para o CaCO₃ precipitado (Figura 27b) observou-se uma distribuição mais uniforme e em uma faixa mais estreita de tamanhos, chegando a um máximo de 5,8 μ m, quando comparado ao CaCO₃ natural (Figura 27a), que apresentou valores de até 11,0 μ m, praticamente o dobro do que para o precipitado.

O tamanho médio de partículas foi de 5,04 μ m para o CaCO₃ natural, próximo ao valor encontrado por Ismail *et al.* (2012) de 5,84 μ m, enquanto que para o precipitado o tamanho médio foi de 3,12 μ m, valor mais alto do que o usual para o carbonato precipitado (WIEBECK & HARADA, 2005). Segundo Zuiderduin *et al.* (2003) partículas rígidas com tamanho menor do que

5 μm podem atuar como tenacificantes em polímeros, caso contrário podem agir como locais de iniciação para o processo de fratura.

A Figura 28 ilustra os perfis de DRX dos carbonatos de cálcio natural e precipitado. Os dois perfis são semelhantes aos encontrados por Souto (2008), Gao *et al.* (2013). Para o carbonato de cálcio natural observou-se a presença de picos referentes à estrutura cristalina da calcita (A), forma mais estável do CaCO₃, em $2\theta = 23,1^{\circ}, 29,45^{\circ}, 36^{\circ}, 39,5^{\circ}, 43,25^{\circ}, 47,6^{\circ}$ e 48,6°. Também observou-se a presença de impurezas como MgCO₃ (B) em $2\theta = 30,9^{\circ}$, e também picos de menor intensidade referentes a presença de silicatos (C).

No perfil do carbonato de cálcio precipitado observa-se a presença predominante apenas dos picos referentes à estrutura cristalina da calcita (A) em $2\theta = 23^{\circ}$, 29,35°, 35,95°, 39,4°, 43,15°, 47,5° e 48,5°. Não há a presença de picos referentes à impurezas, concluindo-se que o CaCO₃ precipitado apresenta maior pureza do que o natural.



Figura 28- Perfis de DRX dos CaCO₃ natural e precipitado.

5.2.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – Etapa 2

A Figura 29 apresenta as micrografias das misturas de PA6 com 10, 20 e 30 pcr de $CaCO_3$ natural e precipitado, bem como dos componentes puros.





Nas micrografias dos carbonatos foi possível observar a diferença na distribuição do tamanho das partículas evidenciada na caracterização granulométrica. As micrografias dos compósitos apresentaram a mesma diferença entre os carbonatos na matriz de PA6. Para o CaCO₃

natural, observou-se tanto partículas pequenas, de aproximadamente 1 μ m, quanto grandes, com dimensões até maiores do que 10 μ m, distribuídas na matriz e aparentemente boa interação com a PA6, visto que não há espaços na interface entre a matriz e as partículas e nem espaços vazios deixados pelas partículas após a fratura, como aconteceu para a mistura de PA6 com EVA. A polaridade tanto das moléculas de PA6 quanto das moléculas de CaCO₃ pode ser resultado desta boa interação. Ainda segundo Klein *et al.* (2005), quando o polímero encontra-se em estado fundido durante o processamento do compósito, ele envolve as cargas em todas as direções e, como as partículas de CaCO₃ apresentam um formato assimétrico, há uma possível ancoragem mecânica entre o polímero e a carga, melhorando a adesão entre eles.

Para o CaCO₃ precipitado, a distribuição mostrou-se mais homogênea e foram observadas partículas de tamanhos semelhantes distribuídas na matriz, próximos ao seu tamanho médio de 3,12 µm, e também a presença de alguns aglomerados, mais evidentes para a mistura PA/CP30. Quanto maior a quantidade de partículas, mais próximas elas estão umas das outras, e quanto menor o seu tamanho, maior é a sua energia interfacial, e estes dois fatores aumentam a probabilidade de formação de aglomerados (EIRAS & PESSAN, 2009; GAO *et al.*, 2013). A interação entre matriz e carga para os compósitos com CaCO₃ precipitado pode ser melhor observada pela imagem com aumento de 20000x na Figura 30.



Figura 30 - Micrografia MEV/FEG do compósito PA/CP30 com magnitude de 20000x.

Tanto para o CaCO₃ natural quanto para o precipitado observou-se a estrutura do tipo romboédrica, de acordo com a Figura 8 (MINERALS TECHNOLOGIES, 2016).

O formato do reforço, tamanho, morfologia e sua concentração no compósito, a dispersão e distribuição das partículas na matriz polimérica, bem como a interface entre matriz e reforço influenciam significativamente nas propriedades do compósito, principalmente no comportamento mecânico (GAO *et al.*, 2013; LIANG, 2013).

5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Etapa 2

Os espectros no infravermelho e as atribuições das bandas para os $CaCO_3$ natural e precipitado e para os compósitos e os componentes puros encontram-se nas Figuras 31 e 32, respectivamente.



Figura 31- Espectros de FTIR para o CaCO₃ natural e precipitado.

Os espectros no infravermelho tanto do CaCO₃ natural quanto do precipitado apresentam as mesmas bandas, características das ligações C–O (2512, 871 e 870 cm⁻¹), C=O (1795, 1797 e

1393 cm⁻¹) e OCO (712 cm⁻¹) do ânion carbonato $CO_3^{2^-}$, as mesmas encontradas por Robles *et al.* (2011) nos estudos com adição de carbonato de cálcio precipitado como carga em poliuretano termoplástico.

Nos espectros no infravermelho para o PA6, CaCO₃ e suas misturas observou-se que as bandas características dos dois materiais encontram-se em todas as misturas, havendo o aparecimento das bandas características dos CaCO₃ natural e precipitado nas misturas com o PA6 e o aumento da intensidade das mesmas com o aumento da sua concentração, que é o caso das bandas de C=O e C–O do grupo CO_3^{2-} (4, 6 e 7).



Figura 32- Espectros de FTIR e tabela com atribuições das bandas para o PA6, carbonatos e os compósitos PA/CN e PA/CP.

5.2.4 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 2

A Figura 33 apresenta as curvas TG e temperaturas dos compósitos PA/CN e PA/CP e dos componentes puros. Foram observados três eventos de perda de massa para todos os compósitos (PA/CN e PA/CP). O primeiro refere-se à perda da umidade presente tanto na PA6 quanto nos compósitos que, assim como na Etapa 1, reduziu com a adição das cargas na matriz polimérica.

O segundo evento refere-se à degradação da matriz de PA6 e o terceiro refere-se à degradação do CaCO₃. Comparando-se as curvas dos compósitos com os materiais puros observouse que houve deslocamento da T_{onset} da degradação da fase poliamida para valores menores com a adição das cargas, indicando uma diminuição na estabilidade térmica da PA6 nos compósitos com maior concentração de cargas, mesmo considerando-se o erro de 2% da técnica. Este comportamento foi observado por Yousfi *et al.* (2013) ao adicionar 10% em massa de talco sintético em PA6, e os autores atribuíram a diminuição da T_{onset} e da T_{max} ao efeito catalítico de impurezas presentes no talco. As análises de DRX dos carbonatos mostraram a presença de estabilidade térmica. O pequeno estágio de perda de 1% de massa presente na curva TG do CaCO₃ precipitado em 391°C pode relacionada à decomposição dessas impurezas, apesar de não aparecer para o natural (ROBLES, 2011).

A Tabela 7 apresenta os cálculos dos erros percentuais na adição dos $CaCO_3$ no processamento em relação ao valor teórico esperado, utilizando-se os valores de perda de massa na TG.

Amostra	Pcr	% side feeder	% TG	Erro %
PA/CN10	10	9,1	9,3	+2,3
PA/CN20	20	16,7	16,8	+0,8
PA/CN30	30	23,1	21,9	-8,6
PA/CP10	10	9,1	8,9	-2,1
PA/CP20	20	16,7	19,1	+14,6
PA/CP30	30	23,1	24,5	+6,2

Tabela 7- Erros percentuais na adição dos CaCO3 no side feeder em relação ao valor teórico



Figura 33- Curvas e tabela com dados da TG dos compósitos PA/CN e PA/CP e dos materiais puros.
Em comparação com resultados dos erros percentuais encontrados por Tanoui *et al.* (2004), que utilizaram a mesma forma de processamento, os erros dos valores reais encontrados por TG em relação ao valor teórico são pequenos. Os maiores erros foram encontrados para os compósitos PA/CP20 e PA/CN30, entretanto, em geral, todos os valores reais ficaram muito próximos dos valores teóricos.

A Figura 34 apresenta as curvas DSC e os valores de temperaturas do primeiro aquecimento, de cristalização e do segundo aquecimento e índice de cristalinidade dos compósitos PA/CN, PA/CP e da PA6 pura.

As propriedades de cristalização de polímeros cristalinos e semicristalinos normalmente sofrem influência com a presença de partículas inorgânicas como reforço (LIANG, 2013). A presença do CaCO₃ natural causou um deslocamento nos eventos de cristalização da PA6 de 186°C para aproximadamente 189°C, mas não apresentou nenhuma influência na temperatura de fusão da matriz. A presença do CaCO₃ precipitado não influenciou na cristalização da PA6, porém causou um deslocamento nos eventos de fusão no primeiro e segundo aquecimentos para temperaturas menores, de 225°C para até 217°C na primeira fusão e de 223°C para até 216°C na segunda fusão.

A formação de ombros nos eventos de fusão no segundo aquecimento indica a mudança de tamanho ou na perfeição dos cristais da PA6, indicando que os carbonatos podem ter atuado como agentes de nucleação. Segundo Gao *et al.* (2013) o aumento da temperatura de cristalização também pode ser atribuído à ação do CaCO₃ como um agente nucleante, o qual induz o crescimento da camada de cristais do polímero próximo à sua superfície. Entretanto, para alguns compósitos PA6/CaCO₃, o índice de cristalinidade sofreu redução de 31% para até 19%. Isso pode ter acontecido porque a presença de partículas rígidas pode dificultar a mobilidade das cadeias moleculares dos polímeros durante o processo de cristalização e, assim, o crescimento dos cristais (LIU & YANG, 2010; YOUSFI *et al.*, 2013). Liu & Yang (2010) observaram este comportamento através de DSC para compósitos de PA6 com óxido de grafite (GO), onde a estrutura do GO restringiu a migração e difusão da PA6 durante a cristalização.



	1º a	aquecimei	nto	Resfriamento	2° a	aquecimer	nto
Amostra	T _m (°C)	ΔH_{f} (J.g ⁻¹)	Xc (%)	Т _с (°С)	T _m (°C)	$\Delta \mathbf{H_f}$ (J.g ⁻¹)	Xc (%)
PA6	225,2	58,3	31	186,2	223,0	44,3	24
PA/CN10	225,5	51,7	30	188,7	223,0	42,2	25
PA/CN20	225,8	42,9	27	188,9	223,6	40,7	26
PA/CN30	225,6	38,4	27	188,4	223,7	31,4	22
PA/CP10	217,7	32,3	19	186,5	223,2	43,8	26
PA/CP20	226,5	40,9	26	186,5	218,3	31,4	20
PA/CP30	225,0	46,2	32	187,8	216,6	35,3	24

Figura 34- Curvas e tabela com dados de DSC da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP.

A Tabela 8 apresenta os resultados de HDT para os compósitos PA/CN e PA/CP e para a PA6 pura.

Amostra	HDT (°C)
PA6	$43,9 \pm 1,1$
PA/CN10	$54,6 \pm 2,4$
PA/CN20	$101,0\pm0,9$
PA/CN30	$103,2 \pm 1,1$
PA/CP10	$93,4 \pm 1,7$
PA/CP20	$129,5\pm0,5$
PA/CP30	$90,3 \pm 3,0$

Tabela 8- Temperatura de deflexão térmica da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP

Foi possível observar aumento na temperatura de deflexão térmica com o aumento da quantidade dos dois carbonatos, devido à presença de partículas rígidas inorgânicas, mais resistentes termicamente, distribuídas na matriz. Para o CaCO₃ natural houve aumento na HDT de até 135% para o compósito com 30 pcr. Os maiores valores foram obtidos para os compósitos com 20 pcr de CaCO₃ precipitado, carga que apresentou tamanhos menores e mais uniformes de partículas e melhor distribuição na matriz conforme o MEV. A adição do CaCO₃ precipitado promoveu aumento de HDT de até 195% com a adição de 20 pcr. Para o compósito com maior concentração, PA/CP30, já não se observou mais esse aumento, e sim, diminuição no HDT em relação à mistura com 20 pcr. Isso ocorreu por causa da presença de aglomerados para maiores concentrações de CaCO₃.

Os fatores que promovem aumentos no HDT de compósitos poliméricos são: quantidade de carga, razão de aspecto (relação proporcional entre largura e altura) das partículas e grau de dispersão da carga na matriz polimérica (RAY & OKAMOTO, 2003). Oliveira *et al.* (2012) também observaram um aumento significativo de HDT em compósitos de PA6/OMMT comparada à PA6 pura (53°C), e relacionam esse aumento com a boa interação entre a PA6 e a OMMT.

5.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas – Etapa 2

As propriedades mecânicas da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP encontram-se na Tabela 9.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência ao Impacto (J.m ⁻¹)
PA6	61,1 ± 2,7	$166,0 \pm 18,3$	$960,8\pm29,3$	$43,7 \pm 0,8$	$1096,8 \pm 30,3$	$55,2 \pm 3,8$
PA/CN10	$54{,}8\pm0{,}9$	$153,3 \pm 30,7$	$886,0\pm42,6$	$65,2 \pm 0,8$	$1740,7 \pm 111,5$	87,6 ± 8,5
PA/CN20	$61,\!0\pm0,\!7$	$26{,}5\pm4{,}7$	$1020,6\pm22,7$	$74,4 \pm 1,8$	$2213,3\pm67,8$	$82,4 \pm 3,2$
PA/CN30	$62,1 \pm 1,7$	$24,4 \pm 5,3$	$1102,7 \pm 33,7$	83,0 ± 1,7	2553,8 ± 122,0	$66,1 \pm 9,4$
PA/CP10	$55,5\pm0,5$	$227,8 \pm 74,3$	870,4 ± 16,3	$74,0 \pm 1,5$	$1964,4 \pm 86,8$	$78,3\pm2,5$
PA/CP20	$60,1\pm1,1$	$74,1\pm9,04$	$1030,4 \pm 13,2$	$80,9\pm1,5$	$2353,8 \pm 62,0$	$63,7\pm3,0$
PA/CP30	$52,4 \pm 1,0$	81,6 ± 16,4	$1025,5\pm9,0$	74,3 ± 1,8	$2194,2\pm84,4$	66,7 ± 3,3

Tabela 9- Propriedades mecânicas da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP

Para os compósitos estudados, observou-se inicialmente a redução na resistência à tração para os compósitos com menor concentração de CaCO₃, seguida do aumento dos valores com o aumento da concentração. O aumento não se mantém para o compósito PA/CP30, por causa da formação de aglomerados, que apresentam pontos de fragilidade. Em geral, os valores se mantiveram próximos aos da PA6 pura.

O aumento do módulo de elasticidade sob tração também só aconteceu com o aumento da concentração de carga, chegando a 15% para os compósitos PA/CN30 e 7% para a PA/CP20. A redução nos valores de alongamento na ruptura foi atribuída ao aumento de rigidez causado pela presença de partículas na matriz polimérica, chegando a um valor até 85% menor para o compósito PA/CN30. Isso ocorreu porque as partículas de rígidas de CaCO₃ não podem ser alongadas pela tensão externa aplicada durante a deformação do compósito e por isso atuam como concentradoras de tensão durante o processo de deformação, até que ocorra a falha na amostra (BALAMURUGAN & MAITI, 2010).

As propriedades mecânicas de compósitos geralmente dependem de fatores como a quantidade de carga, tamanho e formato de partículas, o grau de adesão entre polímero e a carga e a dispersão das cargas na matriz (PASHAEI *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2013; LIANG, 2013). As

partículas inorgânicas causam impedimento de movimento das cadeias macromoleculares na matriz polimérica, tornando-a mais rígida, resultando no aumento de resistência mecânica e do módulo de Young (LIANG, 2013).

Balamurugan & Maiti (2010) obtiveram aumento de até 35% na resistência à tração e de 44 a 80% no módulo de elasticidade com a adição de nanotalco (1, 2 e 4%) em PA6, não observando diferença nas concentrações de 1 para 4%. Segundo os autores, como a PA6 é um polímero polar, ocorre uma adesão interfacial hidrofílica entre matriz e carga, melhorando significativamente a força e rigidez.

Foram observados aumentos expressivos da resistência à flexão e do módulo de elasticidade na flexão para os dois tipos de carbonato. Para o CaCO₃ natural os aumentos na resistência à flexão e no módulo de elasticidade chegaram a 90% e 133%, respectivamente, para o compósito PA/CN30, em relação à PA6. Na presença do CaCO₃ precipitado os aumentos na resistência à flexão e no módulo de elasticidade foram de 85% e 114%, respectivamente, em relação à PA6. Para o CaCO₃ precipitado o aumento foi evidenciado apenas até a concentração de 20 pcr, pois para o compósito PA/CP30 houve a formação de aglomerados, observados no MEV/FEG, os quais prejudicaram as propriedades mecânicas do compósito. Eiras *et al.* (2009) também observaram a perda do efeito de nanopartículas de CaCO₃ com o aumento da concentração em PP. De acordo com Unal (2004) aglomerados representam pontos fracos no compósito, os quais reduzem o esforço necessário para causar uma fratura.

A resistência ao impacto dos compósitos apresentou um aumento, chegando a 59% para o compósito PA/CN10 e a 42% para o compósito PA/CP10, em relação à PA6 pura. Os valores foram maiores para os compósitos com menor concentração de partículas de CaCO₃, diminuindo com o aumento da concentração. Isso pode ser resultado do aumento da formação de aglomerados com o aumente o da concentração de partículas, levando ao mecanismo de falha na matriz. O aumento da resistência ao impacto com a adição de partículas de CaCO₃ também foi observado nos estudos de Zuiderduin *et al.* (2003) com compósitos PP/CaCO₃ e de Fu *et al.* (1995) com PEAD/CaCO₃.

O aumento na resistência ao impacto indica que houve boa adesão entre as partículas de CaCO₃ e a matriz polimérica, mesmo sem a utilização de tratamento superficial, o que também foi observado nas micrografias do MEV/FEG. Os tamanhos de partícula dos carbonatos natural e precipitado de 5,04 e 3,12 µm, respectivamente, também foram determinantes para os mesmos

atuarem como tenacificantes (ZUIDERDUIN *et al.* 2003). Os valores encontrados são inferiores a 200 J.m⁻¹, portanto ainda caracterizam o compósito como frágil, segundo WU (1985).

A partir dos resultados das propriedades mecânicas dos compósitos, conclui-se que ambos os carbonatos atuaram como agentes de reforço. Entre os dois tipos de carbonato de cálcio, o precipitado apresentou os melhores resultados, em geral, até a concentração de 20 pcr. Em concentrações maiores, de 30 pcr, os melhores resultados foram obtidos com o carbonato natural, visto que o mesmo não apresentou formação de aglomerados, por causa do tamanho maior de partículas.

5.2.6 Caracterização de propriedades reológicas – Etapa 2

Os resultados do índice de fluidez para a PA6 e os compósitos PA/CN e PA/CP encontramse na Figura 35.



Figura 35- Índice de fluidez da PA6 e dos compósitos PA/CN e PA/CP.

Ao contrário do EVA, utilizado na Etapa 1, a adição dos dois tipos de CaCO₃ resultou na diminuição no índice de fluidez da PA6, chegando a valores próximos de 6 g.10 min⁻¹. Porém, o tipo e o aumento da quantidade de carbonato não representaram influência no valor em geral. A presença de cargas distribuídas dificultou o fluxo do polímero fundido por restrição da mobilidade das macromoléculas, e consequentemente houve aumento da viscosidade e diminuição do índice de fluidez da matriz polimérica, melhorando a sua processabilidade (JESUS, 2014).

5.2.7 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 2

O objetivo proposto para a Etapa 2 foi de avaliar a influência de diferentes concentrações em pcr de CaCO₃ natural e precipitado nas propriedades da PA6, em compósitos poliméricos PA6/CaCO₃, buscando definir o melhor teor para o uso posterior em compósitos PA6/EVA/CaCO₃ com aplicação na indústria automotiva. A presença de partículas rígidas inorgânicas de carbonato de cálcio melhorou expressivamente algumas propriedades mecânicas da PA6, como a resistência à flexão, os módulos de elasticidade, e a resistência ao impacto da PA6, levando à redução do alongamento na ruptura e na estabilidade térmica da PA6. A HDT apresentou o aumento mais expressivo nos compósitos, chegando a 195%. A partir dos resultados obtidos na Etapa 2, concluiuse que o teor de CaCO₃ de melhor desempenho para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ foi de 20 pcr, visto que em proporções maiores a formação de aglomerados, principalmente para o CaCO₃ precipitado, prejudica as propriedades mecânicas do compósito. O CaCO₃ precipitado, apesar de formar aglomerados em concentrações maiores, em teores menores resultou em melhores resultados do que para o natural. O carbonato natural, apesar de apresentar impurezas e distribuição irregular de tamanhos de partículas, apresenta menor custo e não formou aglomerados que prejudicaram as propriedades dos compósitos em proporções maiores. Sendo assim, optou-se por continuar trabalhando com os dois tipos de CaCO₃ na Etapa 3.

5.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PA/EVA/CaCO3 – ETAPA 3

5.3.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura - Etapa 3

A Figura 36 apresenta as micrografias dos compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP, com 10% em massa de EVA e 20 pcr de CaCO₃, com aumentos de 1000 e 5000x.



Figura 36- Micrografias MEV/FEG dos compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP com magnitudes de 1000x e 5000x.

Para ambos pôde-se observar a presença dos domínios esféricos de EVA e das partículas de CaCO₃ dispersos na matriz. As partículas dos dois carbonatos permaneceram localizadas

preferencialmente na matriz de PA6. Este comportamento também foi observado por Balamurugan & Maiti (2010) em nanocompósitos de PA6 com EBA com talco, onde a alta polaridade da PA6 favoreceu a tendência da localização das nanopartículas de talco na matriz. Covas *et al.* (2011), em compósitos PA6/PP/OMMT, observaram a preferência de localização das partículas de argila na matriz polimérica, devido à maior afinidade entre ambos, além da presença de algumas partículas na interface entre a PA6 e o PP. Oliveira *et al.* (2012) estudaram diferentes ordens de mistura no processo de extrusão para compósitos PA6/ABS/OMMT e, para todos os casos, a OMMT estava preferencialmente localizada na matriz de PA6.

A preferência da localização do CaCO₃ na matriz de PA6 pode ocorrer devido à polaridade de ambos os materiais que permitiu a interação química entre eles (BALAMURUGAN & MAITI, 2010). A polaridade do EVA depende do teor de acetato de vinila, sendo tanto maior o teor, maior é a polaridade devido ao aumento de grupos ésteres polares na cadeia (QUEIROZ *et al.*, 2014).

Segundo os Oliveira *et al.* (2012), quando as partículas estão localizadas na fase polimérica de maior concentração, a matriz, ocorre aumento mais significativo na rigidez, enquanto que, em alguns casos, quando a as partículas estão localizadas na fase polimérica dispersa ocorre aumento mais significativo de tenacidade.

A presença de cargas inorgânicas em uma mistura polimérica pode influenciar no tamanho e na dispersão dos domínios da fase dispersa. Oliveira *et al.* (2015) observaram em nanocompósitos PA6/AES com argila que, quando a argila estava localizada na matriz PA6, ocorria uma redução do tamanho dos domínios da fase dispersa de AES. A presença da nanoargila preveniu a coalescência dos domínios dispersos e também atuou como uma espécie de compatibilizante quando localizada na interface entre os polímeros imiscíveis. Ainda segundo os autores, quando a nanoargila encontrava-se localizada na fase dispersa, frequentemente ocorria um aumento no tamanho desta fase. Nos estudos de Oliveira *et al.* (2012) com compósitos de PA6/ABS/OMMT compatibilizados e não compatibilizados com estireno-anidrido maleico (SMA), a presença das partículas da OMMT causou redução nos tamanhos dos domínios da fase dispersa (ABS), a qual foi mais significativa do que a causada pela presença do compatibilizante SMA. Covas *et al.* (2011) observaram que a adição de nanoargila organicamente modificada produziu uma redução significativa no tamanho dos domínios dispersos de PP nos compósitos PA6/PP/OMMT. Na presença de um compatibilizante PP-g-MA no compósito, houve maior presença de argila na interface entre os dois polímeros, o que foi a causa de maior redução no tamanho da fase dispersa em relação aos nanocompósitos sem compatibilizante.

Neste estudo, ao comparar a morfologia dos compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP com a mistura PA/EVA10 (Figura 22) observou-se que não houve diferença aparente nos tamanhos dos domínios esféricos de EVA, que permaneceram com aproximadamente 1µm de diâmetro. A presença das partículas de CaCO₃ não influenciou nos tamanhos dos domínios dispersos de EVA.

Segundo Covas *et al.* (2011) a maior parte do desenvolvimento da morfologia do compósito, da dispersão das partículas e da fase dispersa, ocorre nas fases iniciais do processo de extrusão, após a fusão, quando as altas tensões, padrões complexos de fluxo e a geração de superfície intensa se desenvolvem. A morfologia resultante do compósito exerce importante influência nas suas propriedades mecânicas.

5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – Etapa 3

Os espectros no infravermelho e as atribuições das bandas para os compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP encontram-se na Figura 37.

Observou-se que as bandas características de todos os componentes, PA6, EVA e CaCO₃, encontram-se nos espectros de infravermelho dos dois compósitos, confirmando o aparecimento das bandas características dos CaCO₃ natural e precipitado e do EVA na PA6, da mesma forma que foi evidenciado nas Etapas 1 e 2, para as misturas PA6/EVA e para os compósitos PA6/CaCO₃, respectivamente.

As bandas características do EVA identificadas nos compósitos foram as bandas de deformação axial de C=O em acetato em 1738 cm⁻¹ (4) e o aparecimento de algumas bandas de deformação angular de C–O em éter vinílico entre 1000 e 1300 cm-¹ (7). A presença dos carbonatos de cálcio é evidenciada pelas bandas de C=O e C–O do grupo CO_3^{2-} em 1420 e 870 cm⁻¹ (6 e 8), respectivamente.



Nº dos picos no espectro	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3500 - 3100	Estiramento de N–H de amina e amida
2	3080 - 3020	Estiramento de C-H de olefinas
3	3000 - 2700	Estiramento de C–H em CH ₂ e CH ₃
4	1738	Deformação axial de C=O em acetato
5	1700 - 1630	Deformação axial de C=O e
	1580 - 1490	de N–H e C–N em amida
6	1420	C=O do grupo CO ₃ ²⁻
7	1300 - 1000	Deformação angular de C-O em éter vinílico
8	870	C–O do grupo CO ₃ ²⁻

Figura 37- Espectros no FTIR e tabela com atribuições das bandas para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃.

5.3.3 Caracterização das propriedades térmicas – Etapa 3

A Figura 38 apresenta as curvas TG e as temperaturas e perda de massa dos compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP e dos componentes puros.



Figura 38- Curvas e tabela com dados da TG dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ e dos materiais puros.

Assim como nas Etapas 1 e 2, os primeiros eventos de perda de massa que aparecem no início das curvas da PA6 (3,0%) e dos compósitos PA/EVA/CN (2,4%) e PA/EVA/CP (2,3%), em torno de 90°C, referem-se à presença de umidade que é absorvida por causa da característica higroscópica da matriz (KOHAN, 1995).

Para os compósitos desta Etapa, observou-se a presença de dois eventos coincidentes, o segundo e o terceiro, em temperaturas muito próximas. Assim como na Etapa 1, a presença da fase dispersa de EVA reduziu a estabilidade térmica da PA6, onde a maior perda de massa ocorreu em temperaturas menores, em 404°C para o PA/EVA/CN e 399°C para o PA/EVA/CP. A presença de impurezas nos CaCO₃, evidenciadas por DRX na Etapa 2, também é um fator que contribui para a redução de estabilidade térmica (YOUSFI *et al.*, 2013). Ainda assim, o início da degradação dos compósitos ocorreu em temperaturas mais altas do que das misturas PA6/EVA, e não houve a presença do evento térmico próximo à temperatura de degradação referente ao acetato de vinila,

84

assim como o mesmo também não apareceu na mistura PA/EVA10. Os últimos eventos de perda de massa referem-se à degradação dos CaCO₃.

A Tabela 10 apresenta os cálculos dos erros percentuais na adição dos CaCO₃ no processamento em relação ao valor teórico esperado, utilizando-se a perda de massa na TG.

Amostra	Pcr	% side feeder	% TG	Erro %
PA/EVA/CN	20	16,7	12,3	-26,2
PA/EVA/CP	20	16,7	11,1	-33,4

Tabela 10- Erros percentuais na adição dos CaCO3

Os erros percentuais foram maiores do que na obtenção dos compósitos PA/CN20 e PA/CP20, chegando a até 33% para o compósito PA/EVA/CP20. Isso foi observado durante o processamento, pela dificuldade em introduzir os CaCO₃ pelo *side feeder* utilizando-se os mesmos parâmetros que na Etapa 2 para os compósitos PA6/CaOC₃. Neste caso, deve-se levar em consideração também a representatividade da amostra utilizada na análise TG, que é de apenas 10 mg e pode ter levado à interpretação incorreta.

A Figura 39 apresenta as curvas DSC e temperaturas de cristalização e segundo aquecimento dos compósitos PA/EVA/CN, PA/EVA/CP e dos polímeros PA6 e EVA puros.

Para o primeiro aquecimento dos compósitos observa-se apenas um evento de fusão, em 226°C, praticamente a mesma temperatura de fusão da PA6. Já nas curvas de resfriamento e segundo aquecimento, observou-se a presença de duas temperaturas de cristalização e fusão, respectivamente, assim como ocorreu para as curvas na Etapa 1 nas misturas PA6/EVA, onde os picos representam as temperaturas de fusão e cristalização dos dois polímeros, evidenciando a imiscibilidade da mistura.

As temperaturas para os compósitos não sofreram deslocamento, permanecendo próximas às temperaturas dos polímeros puros, tanto no resfriamento, quanto no primeiro e segundo aquecimentos. Os calores de fusão dos compósitos e o índice de cristalinidade para o compósito com CaCO₃ natural diminuíram em relação à PA6 pura. Este comportamento também já havia sido evidenciado para os compósitos PA6/CaCO₃ na Etapa 2, e foi atribuído à menor mobilidade das cadeias moleculares da PA6 durante o processo de cristalização, causada pelas partículas rígidas dos carbonatos (LIU & YANG, 2010; YOUSFI *et al.*, 2013).



	1º aquecimento				Resfria	mento	2º aquecimento			
A	T _{m1*}	T _{m2**}	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{f}^*}$	X _{c*}	T _{c1*}	T _{c2**}	T_{m1^*}	T _{m2**}	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{f}^*}$	X _{c*}
Amostra	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)	(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)	(%)
PA6	225,2	-	58,3	31	186,2	-	223,0	-	44,3	24
PA/EVA/CN	225,8	-	36,9	26	187,4	61,6	223,5	78,7	36,1	26
PA/EVA/CP	225,8	-	43,0	30	185,3	60,8	223,7	82,2	42,4	30
EVA	-	84,0	-	-	-	59,4	-	81,9	-	-

*1 refere-se ao PA6;

**2 refere-se ao EVA.

Figura 39- Curvas e tabela com dados de DSC da PA6, do EVA e	e dos compósitos PA6/EVA/CaCO ₃ .
---	--

A Tabela 11 apresenta os resultados de HDT para a PA6 e para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃, juntamente com o HDT da misturas PA/EVA10 e dos compósitos PA/CN20 e PA/CP20, para efeito comparativo.

Os valores para os compósitos sofreram aumento em relação à PA6 pura e às misturas PA6/EVA, chegando a 10% para o compósito PA/EVA/CN e 26% para o PA/EVA/CP. Entretanto o aumento foi pouco significativo ao comparar-se com os compósitos PA6/CaCO₃, que atingiram até 135 e 195% para os compósito PA/CN20 e PA/CP20, respectivamente.

O mesmo ocorreu nos estudos de Oliveira *et al.* (2012), que observaram um aumento expressivo de HDT, de 96%, em compósitos de PA6/OMMT comparada à PA6 pura, porém, ao incorporarem a mesma proporção de argila (5% em massa) em misturas PA6/ABS o aumento foi de apenas 45%. Em trabalho posterior, Oliveira *et al.* (2015) observaram aumento de HDT com a

adição de nanoargilas para todos os compósitos PA6/argila e PA6/AES com argila montmorilonita, mais pronunciada também para o compósito PA6/argila. Os autores relacionaram o resultado com a melhor dispersão dessa argila na matriz, que por ser modificada organicamente apresentou boa interação com a PA6.

Amostra	HDT (°C)
PA6	$43,9 \pm 1,1$
PA/EVA10	$44,4 \pm 0,2$
PA/CN20	$101,0\pm0,9$
PA/CP20	$129,5 \pm 0,5$
PA/EVA/CN	$48,3 \pm 0,3$
PA/EVA/CP	$55,5\pm0,9$

Tabela 11- Temperatura de deflexão térmica da PA6 e dos compósitos PA/EVA/CaCO₃

Entre os dois tipos de CaCO₃, o precipitado foi o que proporcionou maior aumento de HDT, possivelmente pela maior proporção de tamanho das partículas dispersas na matriz polimérica, que é um dos fatores determinantes na HDT de compósitos poliméricos segundo Ray & Okamoto (2003).

A presença da fase dispersa de EVA impediu o aumento da HDT em grandes proporções nos compósitos PA6/EVA/CaCO₃. Além disso, o fato de ter ocorrido menor incorporação da carga na Etapa 3 do que na Etapa 2, evidenciada pelos resultados de TG, também pode ter contribuído para os menores valores, visto que já foi observado para os compósitos PA6/CaCO₃, baixas proporções da carga (10 pcr) não causam aumento significativo na HDT. Mesmo assim, ainda foi possível obter maiores valores de HDT para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ do que para a PA6 pura.

5.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas - Etapa 3

As propriedades mecânicas da PA6 e dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ encontram-se na Tabela 12, juntamente com as propriedades da misturas PA/EVA10 e dos compósitos PA/CN20 e PA/CP20, para efeito comparativo.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência ao Impacto (J.m ⁻¹)
PA6	61,1 ± 2,7	166,0 ± 18,3	960,8 ± 29,3	$43,7 \pm 0,8$	$1096,8\pm30,3$	55,2 ± 3,8
PA/EVA10	$55,4 \pm 1,7$	592,3 ± 38,6	337,3 ± 21,3	$40,3 \pm 1,8$	$955,8\pm19,6$	113,8 ± 9,9
PA/CN20	$61,0\pm0,7$	$26{,}5\pm4{,}7$	$1020,6\pm22,7$	$74,\!4 \pm 1,\!8$	2213,3 ± 67,8	82,4 ± 3,2
PA/CP20	$60,1 \pm 1,1$	$74,1\pm9,04$	1030,4 ±13,2	$80,9 \pm 1,5$	$2353,8\pm62,0$	63,7 ± 3,0
PA/EVA/CN	$54,5 \pm 1,1$	$45,1 \pm 4,9$	887,1 ± 24,6	$73,9 \pm 1,4$	2235,0 ± 135,3	49,6 ± 2,3
PA/EVA/CP	$52,0 \pm 2,4$	$67,9 \pm 23,0$	$914,7\pm21,\!6$	$82,6 \pm 2,8$	2447,3 ± 192,8	$57,9 \pm 5,1$

Tabela 12- Propriedades mecânicas da PA6, das misturas PA6/EVA e dos compósitos PA6/CaCO3e PA6/EVA/CaCO3

Para os dois compósitos houve redução de até 15% na resistência à tração, 8% no módulo de elasticidade e 73% na deformação na ruptura, em relação à PA6 pura. Em relação aos compósitos PA/CN20 e PA/CP20, a presença de EVA manteve o módulo de elasticidade e a resistência à tração abaixo devido à sua flexibilidade que impediu os valores maiores obtidos nos compósitos PA6/CaCO₃, apresentando o efeito contrário na deformação na ruptura, que foram maiores em relação aos compósitos PA6/CaCO₃. Em relação às misturas PA/EVA10 os valores de resistência à tração dos compósitos PA6/CaCO₃ permaneceram em valores próximos, o módulo de elasticidade foi até 170% superior e a deformação na ruptura foi até 92% inferior devido ao impedimento do movimento das cadeias macromoleculares da matriz causado na presença das partículas rígidas de carbonato de cálcio.

Observou-se que a presença dos domínios da fase dispersa elastomérica de EVA, mesmo sendo o componente de menor concentração, minimizou o efeito das partículas rígidas de CaCO₃ nas propriedades de resistência à tração da PA6, o que também foi evidenciado por Balamurugan & Maiti (2010) em nanocompósitos com PA6/EBA/talco e por Martins *et al.* (2009) em nanocompósitos de PP/EVA/argila. Isso pode ser resultado de sua distribuição mais uniforme na matriz, em relação aos CaCO₃, e também da menor quantidade de cargas incorporadas no processamento com o *side feeder*, evidenciada pela análise de TG, resultando em menor efeito das mesmas na propriedades mecânicas. O grau de cristalinidade também pode ter influência significativa sobre as propriedades mecânicas dos polímeros, visto que ele afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. O módulo de tração dos polímeros semicristalinos aumenta

significativamente com o grau de cristalinidade e, neste caso, a redução na resistência à tração pode estar relacionada com a redução do grau de cristalinidade observado por DSC (CALLISTER JR, 2008).

Mesmo na presença da fase elastomérica de EVA, os valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade na flexão para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ foram ainda maiores do que para a PA6 pura, chegando a aumentos de 89% e 123%, respectivamente, para o compósito com CaCO₃ precipitado, e de 69% e 104%, respectivamente, para o compósito com CaCO₃ natural. Os valores permaneceram muito próximos aos valores encontrados para os compósitos PA6/CaCO₃, evidenciando que não houve minimização do efeito das partículas pelo EVA, como ocorreu nos ensaios de resistência à tração.

Os valores de resistência ao impacto dos compósitos permaneceram praticamente os mesmos da PA6 pura, levando-se em consideração o desvio padrão de todos os valores, logo, foram menores do que para as misturas PA6/EVA e para os compósitos PA6/CaCO₃. Nos compósitos PA6/CaCO₃ a presença de CaCO₃ levou ao aumento da resistência ao impacto, enquanto que com a sua incorporação nas misturas PA6/EVA não observou-se efeito significativo.

Este comportamento também foi observado por Oliveira *et al.* (2015) nos estudos de incorporação de argila montmorilonita em misturas PA6/AES, em que a resistência ao impacto de compósitos PA6/AES/nanoargila foi menor do que para a mistura PA6/AES e para os compósitos de PA6 com duas nanoargilas quimicamente modificadas. Os autores apenas obtiveram aumento de resistência ao impacto com a adição de uma argila sódica natural, relacionando o fato com as diferentes estruturas que as argilas apresentavam. Em estudos com adição de OMMT em PA6/ABS (Oliveira *et al.*, 2012) os mesmos resultados foram obtidos, redução de resistência ao impacto com relação à mistura polimérica e à PA6.

O comportamento de nanopartículas de talco em misturas PA6/EBA-g-MAH/EBA também apresentou efeito negativo na resistência ao impacto no trabalho de Balamurugan & Maiti (2012). Segundo os autores o talco não induziu a um mecanismo de deformação efetivo, pelo contrário, agravou o comportamento frágil do compósito, pois a boa adesão entre as partículas rígidas e a matriz neste caso pode ter impedido o descolamento do talco a fim de transmitir a tenacidade para a matriz.

A partir dos resultados das propriedades mecânicas dos compósitos, conclui-se que ambos os carbonatos conseguiram atuar como agentes de reforço, principalmente em relação à resistência à flexão. Entre os dois tipos de carbonato de cálcio, o precipitado novamente apresentou os melhores resultados, com maiores aumentos de resistência à flexão e resistência ao impacto em relação à PA6.

As diferenças de rigidez e tenacidade das misturas e compósitos desenvolvidos nas Etapas 1, 2 e 3 puderam ser mais bem observadas pela representação gráfica de módulo de elasticidade na flexão *versus* resistência ao impacto e HDT *versus* resistência ao impacto, na Figura 40.

Observou-se que a fase dispersa de EVA foi eficaz em melhorar a resistência ao impacto da PA6 na mistura PA/EVA10, enquanto que os CaCO₃ foram mais eficazes em aumentar a rigidez da matriz, aumentando expressivamente o módulo de elasticidade e a HDT para os compósitos PA6/CaCO₃ e, ainda que menos significativamente, também melhorou a resistência ao impacto. Para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃, a adição das partículas dos carbonatos na mistura PA6/EVA levou apenas a um ligeiro aumento na resistência ao impacto e HDT, enquanto que o aumento no módulo de elasticidade na flexão foi mais expressivo, próximo aos valores encontrados para os compósitos PA6/CaCO₃.

De acordo com Martins *et al.* (2009), as diferenças nas propriedades mecânicas estão estreitamente correlacionadas com a morfologia dos compósitos, ou seja, o aumento de rigidez é maior quando as partículas estão preferencialmente localizadas na matriz e, ao contrário, o aumento de tenacidade ocorre quando as partículas estão localizadas na fase dispersa ou na interface entre os polímeros da mistura.



Figura 40- (a) Módulo de elasticidade *versus* resistência ao impacto e (b) HDT *versus* resistência ao impacto para as misturas e compósitos estudados.

5.3.5 Caracterização das propriedades reológicas - Etapa 3

Os resultados de índice de fluidez para a PA6 e para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ encontram-se na Figura 41.



Figura 41- Índice de fluidez da PA6 e dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃.

Os resultados mostraram que, para o compósito com CaCO₃ natural, o valor do índice de fluidez ficou similar à PA6 pura, em torno de 8 g.10min⁻¹, levando-se em consideração o desvio padrão dos dois valores. Já para o compósito com CaCO₃ precipitado houve um aumento de 17% na fluidez em relação à PA6 pura, possivelmente pelas suas partículas menores, que possibilitam maior fluidez.

Como já evidenciado nas Etapas 1 e 2, o efeito do EVA na fluidez da PA6 foi maior do que o efeito causado pelas partículas de CaCO₃, e os valores de fluidez dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ ficaram mais próximos ao valor encontrado para a mistura PA/EVA10. O fato de os valores terem permanecido próximos à PA6 é favorável ao processamento dos compósitos em escala industrial, visto que grandes mudanças de fluidez acarretariam na necessidade de modificar parâmetros de processo.

5.3.6 Considerações gerais com relação aos resultados da Etapa 3

O objetivo proposto para a Etapa 3 foi de avaliar as propriedades de compósitos PA6/EVA/CaCO₃ nas proporções definidas nas Etapas 1 e 2, simultaneamente à produção e avaliação do desempenho de tubos corrugados produzidos a partir destes compósitos nas Etapas 4

e 5. Na análise morfológica por MEV/FEG, as partículas de CaCO₃ localizaram-se preferencialmente na matriz de PA6, enquanto os domínios esféricos de EVA apresentaram a mesma morfologia encontrada na mistura PA/EVA10. A incorporação das duas cargas não foi efetiva como para a Etapa 2. Mesmo assim, obteve-se aumento de resistência à flexão e HDT, e os valores de resistência à tração e resistência ao impacto, propriedades térmicas e índice de fluidez foram mantidos próximos à PA6. O desenvolvimento dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ proporcionou resultados prévios satisfatórios para a aplicação em tubos corrugados.

5.4 DESENVOLVIMENTO E DESEMPENHO DOS TUBOS CORRUGADOS EM ESCALA INDUSTRIAL – ETAPAS 4 E 5

A Figura 42 apresenta segmentos dos tubos corrugados produzidos em escala industrial com PA6 e com os compósitos PA/EVA/CN e PA/EVA/CP.



Figura 42- Segmentos dos tubos corrugados produzidos em escala industrial de (a) PA6/I e dos compósitos (b) PA/EVA/CN/I e (c) PA/EVA/CP/I.

Observou-se que a adição das partículas de CaCO₃ causou perda de brilho à PA6, que foi mais acentuada para o compósito com o CaCO₃ natural. O carbonato precipitado manteve um percentual de brilho e melhor aparência ao tubo, provavelmente devido às menores dimensões de suas partículas. Também se notou que os tubos produzidos a partir dos compósitos tiveram a cor mais esbranquiçada, devido à coloração branca dos CaCO₃, o que pode ser resolvido aumentandose a concentração de pigmento preto nos mesmos.

A massa dos tubos produzidos foi avaliada 24 horas após a sua produção, em segmentos de um metro de comprimento, e os resultados encontram-se na Tabela 13.

Amostra	Massa do metro de tubo (g.m ⁻¹)	Aumento (%)
PA6/I	46,1	-
PA/EVA/CN/I	49,2	6,7
PA/EVA/CP/I	48,6	5,5

Tabela 13- Massa por metro dos tubos produzidos em escala industrial

Observou-se um ligeiro aumento na massa dos tubos dos compósitos em relação ao tubo com a PA6 pura. Provavelmente isso ocorreu devido à presença das partículas de CaCO₃, que apresentam densidade de 2,65 g.cm⁻³, superior à PA6 e ao EVA, que são de 1,13 g.cm⁻³ e 0,94 g.cm⁻³, respectivamente. O aumento da massa do metro de tubo foi de 6,7% para o CaCO₃ natural e de 5,5% para o precipitado. A questão pode ser resolvida ajustando-se o peso durante o processamento dos compósitos reduzindo a espessura da parede do tubo. Isso é realizado diminuindo-se a velocidade da rosca da extrusora ou ainda aumentando-se a velocidade do corrugador, o que aumentaria a produtividade da linha.

5.4.1 Caracterização da Absorção de Água dos tubos corrugados - Etapa 5

Os resultados dos ensaios de absorção de água para os tubos corrugados encontram-se na Figura 43. Observou-se, para todos os casos, a redução na absorção de umidade dos tubos para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ em relação à PA6 pura, confirmando os resultados obtidos nas análises de TG das etapas anteriores, nos quais observou-se a redução do percentual de umidade pelo primeiro evento de perda de massa. A redução na absorção de água da PA6 pode melhorar a



Figura 43- Absorção de água dos tubos corrugados em atmosfera com 50 \pm 10% UR e em água destilada, a 23 \pm 2°C.

Apesar do aumento da massa causado nos compósitos, principalmente pela adição de CaCO₃, houve redução na absorção de água, a qual também é responsável pelo aumento de massa da PA6. Além disso, a redução na presença de água nas moléculas de PA6 pode reduzir a ocorrência de degradação por hidrólise (DE PAOLI, 2008).

5.4.2 Caracterização da Resistência à Chama dos tubos corrugados - Etapa 5

Os resultados dos ensaios de resistência à chama dos tubos de acordo com a norma NBR 15715-09 são apresentados na Figura 44.



Amostra	Tempo de queima após retirada da chama (s)	Extensão área carbonizada (mm)	Distância: carbonização e braçadeira inferior (mm)	Ignição do lenço de papel
PA6/I	$1,3 \pm 0,6$	$145,0 \pm 13,2$	$25,0 \pm 5,7$	Não
PA/EVA/CN/I	96,3 ± 13,0	$170,7 \pm 4,9$	27,3 ± 2,1	Não
PA/EVA/CP/I	$442,0 \pm 74,5$	-	-	Sim

Figura 44- Resistência à chama dos tubos corrugados e corpos de prova após o ensaio da (a) PA6/I e dos compósitos (b) PA/EVA/CN/I e (c) PA/EVA/CP/I.

Os tubos com os compósitos apresentaram menor resistência à chama quando comparados à PA6 pura. Os tubos de PA/I extinguiram a chama logo após a retirada da mesma, fazendo com que a extensão da área carbonizada ficasse somente onde a chama foi aplicada, sem gotejar e transferir as chamas para o lenço de papel utilizado segundo a norma. Apesar de ser um polímero amplamente utilizado para aplicações de engenharia por causa de suas propriedades, a PA6 é considerada como um material inflamável por possuir baixo índice limite de oxigênio (LOI), em torno de 21%, e apresentar gotejamento na queima (GE *et al.*, 2015). Nos ensaios realizados com os tubos de PA6/I, esse comportamento não foi observado, visto que dependendo do tamanho da chama aplicada, pode ocorrer um fluxo significante de massa fundida do oxigênio, resultando em um alto valor de LOI e, consequentemente, menor flamabilidade (DASARI *et al.*, 2013).

Os tubos PA/EVA/CN/I continuaram queimando por mais aproximadamente 96 segundos após a retirada da chama, resultando em uma área carbonizada 25 mm maior do que para a PA6. Neste caso também não houve a ignição do lenço de papel. Para os tubos PA/EVA/CP/I a chama durou por mais de 7 minutos após a sua aplicação, consumindo grande parte do corpo de prova e inflamando o lenço de papel, inutilizando o tubo para o uso.

Como já havia sido evidenciada nas análises de TG, nas Etapas 1, 2 e 3, a adição tanto dos domínios de EVA, que apresenta baixo ponto de fusão (83°C), quanto dos carbonatos de cálcio natural e precipitado, que apresentam impurezas, reduziu a estabilidade térmica da PA6, reduzindo a temperatura de início da degradação (T_{onset}). Para os carbonatos, o CaCO₃ precipitado promoveu a maior redução nas temperaturas de degradação da PA6 e observou-se a mesma tendência nos ensaios de resistência à chama para os tubos. Na presença do CaCO₃ natural, apesar do aumento do tempo de queima e da extensão da área carbonizada, os tubos não apresentaram rupturas na extensão do corpo de prova após o ensaio e não transferiram a chama para as vizinhanças, no caso, o lenço de papel. Já a presença do CaCO₃ precipitado tornou os tubos inadequados ao uso como protetores para fios elétricos, pois, além de as chamas consumirem quase que completamente os tubos, houve transferência das mesmas para a vizinhança.

A presença de cargas inorgânicas pode tornar a PA6 ainda mais combustível do que quando pura, causando o chamado "efeito pavio" que acaba limitando a aplicação destes compósitos na indústria elétrica. Por esse motivo, estudos que visam o desenvolvimento de compósitos com PA6 para aplicação na indústria elétrica avaliam o efeito da adição retardantes de chama de para reduzir a flamabilidade dos mesmos (CHEN & WANG, 2006; ZHAO *et al.*, 2010; GE *et al.*, 2015).

5.4.3 Caracterização da Resistência ao Intemperismo dos tubos corrugados

As imagens com os registros fotográficos dos tubos corrugados de PA6/I, PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I antes e após do envelhecimento acelerado em câmara UV por 250 horas, de acordo com a norma NBR 15715-09, são apresentadas na Figura 45.



Figura 45- Registro fotográfico dos tubos corrugados antes e depois do envelhecimento acelerado: (a) PA6/I, (b) PA6/I250h, (c) PA/EVA/CN/I, (d) PA/EVA/CN/I250h, (e) PA/EVA/CP/I e (f) PA/EVA/CP/I250h. Primeiramente observou-se que, não houve diferenças visuais na aparência dos tubos antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado. Tanto para os tubos de PA6 quanto para os tubos com os compósitos não houve perda de cor e brilho e nem a presença de fissuras na superfície dos mesmos.

A Figura 46 apresenta os espectros no infravermelho para os tubos de PA6 e para os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ antes e após o envelhecimento acelerado.



Figura 46- Espectros no FTIR dos tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado em câmara UV por 250 horas.

O processo de degradação da PA6 pode ter início com a abstração de um átomo de hidrogênio do grupo metileno vicinal em N–H, seguida da cisão de ligações N–C ou C–C. Alguns processos secundários também podem levar ao desenvolvimento de estruturas ramificadas ou até mesmo reticuladas (FORSSTRÖM & TERSELIUS, 2000; KILIARIS *et al.*, 2009). Ao analisar os espectros no FTIR dos tubos de PA6/I, observou-se que houve uma diferença entre os espectros das amostras antes e após o envelhecimento, com o aparecimento de um pequeno "ombro" na região entre 1750 e 1650 cm⁻¹, que está associado à produção dos grupos carboxílicos, cetonas, aldeídos e éster, como resultado da termooxidação e fotooxidação do polímero (FERNANDES *et al.*, 2015).

Para os compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, após o envelhecimento, o aparecimento dos ombros referentes à termooxidação e à fotooxidação na mesma região foram ainda mais evidentes. Além disso, observou-se a ausência da banda de 1738 cm⁻¹, que corresponde à deformação axial de C=O em acetato do EVA. Geralmente, a degradação do EVA pela exposição à temperatura e/ou radiação UV envolve um mecanismo de desacetilação, no qual os grupos acetato são eliminados das unidades de repetição, resultando na formação de moléculas de polietileno com ligações duplas e ácido acético como subproduto (Figura 47) (AYUTTHANYA & WOOTTHIKANOKKHAN, 2008).

Segundo Ayutthanya & Wootthikanokkhan, (2008), a observação das bandas de acetato pode ser utilizada para fornecer uma medida relativa do teor de acetato de vinila, logo quanto menor é a proporção das bandas de acetato, maior é a ocorrência de desacetilação. Sendo assim, pode-se concluir que a exposição ao envelhecimento acelerado pode ter eliminado grupos de acetato nas moléculas de EVA dos compósitos. O EVA é mais suscetível à degradação em relação à PA6, logo, as mudanças nos espectros estão relacionadas preferencialmente à degradação do EVA.



Figura 47- Mecanismo de desacetilação do EVA tipo Norrish II, pela exposição à radiação UV e á temperatura (adaptado de AYUTTHANYA & WOOTTHIKANOKKHAN, 2008).

A Figura 48 apresenta as curvas DSC de primeiro aquecimento e resfriamento para os tubos de PA6 e dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ antes e após o envelhecimento acelerado. Os valores de temperatura, calores de fusão e índice de cristalinidade encontram-se na Tabela 14.

Observou-se que a exposição ao envelhecimento não influenciou nas temperaturas de fusão e cristalização dos tubos de PA6 e dos compósitos, não havendo deslocamento dos eventos em todos os casos. Notaram-se apenas diferenças no índice de cristalinidade, o qual reduziu para o tubo de PA6/I após o envelhecimento acelerado, enquanto que para os compósitos PA6/EVA/CN/I e PA6/EVA/CP/I, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento, houve um aumento de cristalinidade.





Figura 48- Curvas DSC para os tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado.

Mistretta *et al.* (2015) também observaram aumento de cristalinidade para nanocompósitos de PA6/polietileno de baixa densidade (PEBD) com argila organicamente modificada após a exposição ao envelhecimento, a qual aumentou com o aumento do tempo de exposição. Segundo os autores, o aumento de cristalinidade está relacionado à redução da massa molar causada no processo de foto-oxidação. A cisão de parte da cadeia polimérica da PA6 ou a degradação do EVA pela perda de acetato, resultam na formação de menores cadeias com maior mobilidade molecular, possibilitando o aumento do índice de cristalinidade. De acordo com Domingos *et al.* (2013) o aumento de cristalinidade também pode ser explicado pela hidrólise sofrida ao longo do ensaio de envelhecimento, e consequente aumento de ligações de hidrogênio intermoleculares.

	1º aquecimento		Resfriamento	2º aquecimen		to	
Amostra	Tm	ΔH_{f}	Xc	T _c	Tm	ΔH_{f}	Xc
	(°C)	(J.g ⁻¹)	(%)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)	(%)
PA6/I	226,3	42,4	23	187,0	223,8	32,1	17
PA6/I250h	226,1	35,5	19	188,1	223,5	29,7	16
PA/EVA/CN/I	226,5	31,6	23	187,5	224,2	24,8	18
PA/EVA/CN/I250h	225,0	37,4	27	189,2	223,1	31,0	22
PA/EVA/CP/I	226,3	29,3	21	186,3	223,9	24,0	17
PA/EVA/CP/I250h	226,7	32,6	23	187,2	224,8	27,1	20

Tabela 14- Dados das curvas DSC para os tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I ePA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado

A Figura 49 apresenta as curvas TG obtidas para os tubos de PA6 e dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ antes e após o envelhecimento acelerado. Não foram observadas diferenças entre as curvas TG para os tubos, visto que as temperaturas de início de degradação de todos os eventos de perda de massa, em todos os casos, depois do envelhecimento permaneceram praticamente inalteradas em relação aos tubos antes do envelhecimento.

A exposição ao intemperismo simulado por apenas 250 horas praticamente não interferiu nas propriedades térmicas dos tubos. Apenas o índice de cristalinidade foi influenciado pelo envelhecimento acelerado dos compósitos, o qual pode interferir na mudança das propriedades mecânicas dos tubos (MISTRETTA *et al.*, 2015).



	1º Evento			2º Evento			3º Evento		
Amostra	Tonset (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)
PA6/I	423,3	441,6	100,0	-	-	-	-	-	-
PA6/I250h	422,4	437,6	97,0	-	-	-	-	-	-
PA/EVA/CN/I	398,8	415,0	79,5	455,6	459,5	6,2	621,0	643,3	4,4
PA/EVA/CN/I250h	401,7	417,1	84,0	452,6	458,2	5,8	645,1	642,0	4,0
PA//EVA/CP/I	400,8	416,1	83,2	455,9	460,7	5,6	616,2	639,8	4,4
PA//EVA/CP/I250h	396,9	414,1	78,8	456,5	461,2	6,8	638,8	642,5	4,6

Figura 49- Curvas e tabela com dados da TG dos tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, antes e após o envelhecimento acelerado.

5.4.4 Caracterização da Resistência ao Impacto dos tubos corrugados - Etapa 5

Os resultados dos ensaios de resistência ao impacto dos tubos segundo a norma NBR 15715-09 são apresentados na Figura 50. Os tubos de PA/I não apresentaram nenhuma deformação significativa ou fratura nos ensaios de resistência ao impacto. A média de deformação entre as amostras submetidas a 1,2 J de energia de impacto foi de 1 corruga. Após a exposição dos tubos de PA6 ao envelhecimento acelerado, todas as amostras de PA/I250h apresentaram deformações e rachaduras com a aplicação do impacto com energia de 1,2 J, totalizando em uma média de 6 corrugas. Observou-se que a exposição ao envelhecimento acelerado reduziu a resistência ao impacto dos tubos de PA6, o que está relacionado com a ocorrência de termo e fotooxidação do polímero, evidenciadas pelos espectros no FTIR.

Os tubos de PA/EVA/CN/I não apresentaram nenhuma deformação nem rachaduras com a energia aplicada no teste, indicando um aumento de resistência ao impacto em relação aos tubos de PA6/I, já evidenciado para os compósitos nas etapas anteriores. Após a exposição ao envelhecimento acelerado, o comportamento dos tubos PA/EVA/CN/I250h foi semelhante aos tubos PA6/I250h, apresentando deformações e rachaduras em uma média de 6 corrugas.

Para os tubos de PA/EVA/CP/I a resistência ao impacto também apresentou um aumento em relação aos tubos de PA6 pura, sendo que a média de deformações foi 70% menor, as quais também desapareceram após alguns minutos. Já para as amostras após o envelhecimento acelerado, a ocorrência de deformações e rachaduras foi em torno de 40% superior em relação à PA6/I e a PA/EVA/CN/I.

Os tubos produzidos a partir dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ apresentaram resistência ao impacto superior quando comparados aos tubos de PA6 pura, porém, após o envelhecimento acelerado, todas as amostras apresentaram comportamento frágil, podendo estar relacionado com o aumento de cristalinidade, que tornou o material mais rígido, observado para todas as amostras na análise DSC.



Amostra	Deformação	Rachaduras	Extensão da deformação/rachaduras (nº de corrugas)	Passagem de esfera com 95% do diâmetro externo do tubo
PA6/I	Sim	Não	$1,0 \pm 1,4$	Sim
PA6/I250h	Sim	Sim	$6,3 \pm 0,6$	Não
PA/EVA/CN/I	Não	Não	-	Sim
PA/EVA/CN/I250h	Sim	Sim	$6,2 \pm 1,3$	Sim
PA/EVA/CP/I	Sim	Não	$0,3\pm0,5$	Sim
PA/EVA/CP/1250h	Sim	Sim	$8,8 \pm 0,5$	Não

Figura 50- Resistência ao impacto dos tubos corrugados de (a) PA6/I, (b) PA6/I250h, (c) PA/EVA/CN/I, (d) PA/EVA/CN/I250h, (e) PA/EVA/CP/I e (f) PA/EVA/CP/I250h, antes e depois do envelhecimento acelerado.

O EVA é o maior responsável pelo aumento de resistência ao impacto nos compósitos, como já evidenciado na Etapa 1, o que se confirmou ao observar que os tubos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I apresentaram maior resistência ao impacto em relação à PA6. Entretanto, este comportamento não se manteve para as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado, cuja resistência ao impacto permaneceu a mesma ou diminuiu em relação à PA6. Isso pode estar relacionado com a degradação tanto do EVA quanto da PA6, evidenciadas pelos espectros no FTIR.

5.4.5 Caracterização da Resistência à Compressão dos tubos corrugados

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão para os tubos segundo a norma NBR 15715-09 estão apresentados na Tabela 15.

Amostra	Tensão máxima (kPa)	Diâmetro externo h ₀ (mm)	Distância final entre as placas - h ₁ (mm)
PA6/I	$605,7 \pm 37,8$	$21,0 \pm 0,1$	20,0
PA6/I250h	$667,1 \pm 58,8$	$21,\!0\pm0,\!1$	20,0
PA/EVA/CN/I	$721,4 \pm 60,7$	$21,3 \pm 0,2$	20,3
PA/EVA/CN/I250h	$798,6 \pm 132,8$	$21,4 \pm 0,2$	20,3
PA/EVA/CP/I	594,3 ± 53,8	$21,3 \pm 0,1$	20,2
PA/EVA/CP/1250h	$1350,0 \pm 107,6$	$21,2 \pm 0,2$	20,1

Tabela 15- Resistência à compressão dos tubos corrugados, antes e após o envelhecimento acelerado

Os valores de resistência à compressão para os tubos de compósitos PA/EVA/CN/I apresentaram aumento de aproximadamente 19% e com os compósitos PA/EVA/CP/I permaneceram praticamente inalterados em relação ao material puro PA6/I, considerando o desvio padrão das duas amostras. Nenhum tubo apresentou ocorrência de fissuras, trincas ou estrangulamento, visíveis a olho nu. Na Etapa 3 foi evidenciado que os compósitos PA/EVA/CaCO₃, em geral, apresentaram aumento de propriedades mecânicas em relação à PA6, principalmente na resistência à flexão, atribuído ao aumento de rigidez causada pelas partículas de CaCO₃.

Não houve diferenças significativas na distância entre as placas após os ensaios de resistência à compressão, antes e após o envelhecimento. Todos os tubos apresentaram diâmetro

externo dentro da tolerância exigida pela empresa, que é de 20,9 à 21,7 mm, de acordo com a Tabela 4.

A Figura 51 apresenta os valores de retenção de propriedade da resistência à compressão dos tubos após o ensaio de envelhecimento acelerado, em relação à resistência à compressão do tubo de PA6/I antes do envelhecimento. Para todos os casos notou-se um aumento na resistência à compressão em relação à amostra PA6/I, antes do envelhecimento, como já evidenciado nos resultados dos ensaios na Tabela 15. Para as amostras após o envelhecimento acelerado, todos os valores de resistência à compressão aumentaram em relação às amostras antes do envelhecimento. Isso ocorreu provavelmente porque os tubos ficaram mais rígidos após a exposição ao intemperismo simulado, possivelmente devido ao aumento da cristalinidade causado pelo envelhecimento (GUGEL *et al.*, 2013; MISTRETTA *et al.*, 2015). Para o ensaio de resistência à compressão, no qual o esforço mecânico aplicado foi leve, uma deformação de apenas 5%, os tubos apresentaram a ocorrência de nenhuma falha, porém, para esforços mecânicos mais intensos como os ensaios de resistência ao impacto, notou-se que os mesmos apresentaram comportamento frágil após o envelhecimento.



Figura 51- Retenção de propriedade para a resistência à compressão dos tubos corrugados, com relação à resistência à compressão dos tubos de PA6/I antes do envelhecimento acelerado.
5.4.6 Considerações gerais com relação aos resultados das Etapas 4 e 5

O objetivo proposto para as Etapas 4 e 5 foi de avaliar o processamento em escala industrial e o desempenho dos tubos corrugados produzidos com compósitos PA6/EVA/CaCO₃, em relação aos tubos de PA6 atualmente produzidos e comercializados. Em relação ao processo de extrusão, não houve nenhuma diferença significativa entre os parâmetros para os tubos produzidos com os compósitos em relação à PA6. O índice de fluidez dos compósitos permaneceu próximo ao da PA6, o que contribuiu para manter os parâmetros de processo. A presença do EVA e dos CaCO₃ natural e precipitado melhorou a estabilidade dimensional dos tubos, reduzindo a absorção de água, e aumentando a sua resistência à compressão e ao impacto. A exposição ao envelhecimento acelerado causou aumento de cristalinidade dos tubos, termo e fotooxidação da PA6 e perda de grupos acetato nos tubos com compósitos, o que causou perda das propriedades mecânicas. O tubo com o compósito PA/EVA/CN mostrou-se o mais adequado para a aplicação em tubos corrugados como capa para fios elétricos, visto que manteve a resistência à chama próxima aos tubos de PA6, enquanto os tubos produzidos com PA/EVA/CP não apresentaram resistência à chama.

4 CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo desenvolver e avaliar as propriedades de compósitos de poliamida 6 com EVA e dois tipos de carbonato de cálcio, visando a aplicação em tubos corrugados utilizados na indústria automobilística. Como principais conclusões destacam-se:

- Com relação aos efeitos do EVA nas propriedades da PA6, na Etapa 1:

A fase dispersa de EVA na forma de domínios esféricos proporciona o aumento de tenacidade da PA6 pelo aumento da resistência ao impacto. As suas características flexibilidade e baixo ponto de fusão também são responsáveis pelo aumento do índice de fluidez e da deformação na ruptura da PA6, e pela redução das demais propriedades mecânicas e térmicas.

- Com relação à influência dos CaCO₃ natural e CaCO₃ precipitado em compósitos com PA6, na Etapa 2:

O CaCO₃ precipitado apresenta maior pureza, tamanho e distribuição de partículas mais uniforme do que o natural, porém apresenta maior ocorrência de aglomerados. A morfologia dos compósitos mostra uma possível adesão entre carga e matriz atribuído à polaridade de ambos. Os dois tipos de CaCO₃ melhoram a resistência à flexão, os módulos de elasticidade, e a resistência ao impacto da PA6, com perda do alongamento na ruptura. A HDT apresenta o aumento de até 195% nos compósitos comparados à PA6.

- Com relação aos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ desenvolvidos na Etapa 3 com 10% em massa de EVA e 20 pcr de CaCO₃:

Nestes compósitos a localização das partículas de CaCO₃ ocorre preferencialmente na matriz PA6, a qual é responsável pelo aumento de rigidez dos compósitos em relação à PA6. Podese concluir que a morfologia tem um importante papel nas propriedades, principalmente mecânicas, dos compósitos.

- Com relação aos tubos produzidos em escala industrial a partir da PA6 e dos compósitos PA6/EVA/CaCO₃ na Etapa 4:

Os tubos produzidos em escala industrial com os compósitos mantêm os parâmetros de processamento da extrusora monorrosca inalterados em relação aos tubos de PA6. O índice de fluidez dos compósitos permanece próximo ao da PA6, o que contribui para manter os parâmetros. Na caracterização dos tubos observa-se um aumento da massa em relação aos tubos de PA6, com redução da absorção de água, conferindo maior estabilidade dimensional.

 Com relação ao desempenho e caracterização dos tubos de acordo com a norma NBR 15715-09, na Etapa 5:

A resistência ao impacto e à compressão dos tubos produzidos com os compósitos PA6/EVA/CaCO₃ aumenta em relação à PA6. A resistência à chama dos tubos com os compósitos é menor do que para a PA6. Os tubos de CaCO₃ natural, apesar da presença de impurezas na carga, apresentaram maior resistência à chama, sendo os tubos com CaCO₃ precipitado não recomendados, neste estudo, para proteção de fios elétricos. A exposição ao envelhecimento acelerado influencia nas propriedades mecânicas dos tubos de PA6/I e dos compósitos PA/EVA/CN/I e PA/EVA/CP/I, por causa do aumento da cristalinidade e degradação tanto da matriz PA6 quanto do EVA. A resistência ao impacto dos tubos sofre uma redução com a exposição ao envelhecimento acelerado, enquanto a resistência à compressão aumenta, havendo retenção de propriedades de mais de 100%.

A partir deste estudo pode-se concluir que, em comparação com os tubos de PA6 pura comercializados atualmente, o compósito de PA6 com 10% em massa de EVA e 20 pcr de CaCO₃ natural é o mais adequado para a utilização na produção de tubos corrugados, pois apresenta a melhor combinação de propriedades de acordo com o interesse da indústria. Além da redução de custo obtida com a utilização do EVA e do CaCO₃, os tubos produzidos a partir desses compósitos oferecem maior estabilidade dimensional e melhores propriedades mecânicas, tendo os carbonatos de cálcio atuado como reforço na matriz. Os tubos com os compósitos apresentaram maior peso em relação à PA6 pura, o que pode ser resolvido com a redução da espessura de parede dos mesmos.

REFERÊNCIAS

A.T. KEARNEY. Plastics. The Future of Automakers and Chemical Companies. 2012.

ADDONIZIO, M. L.; D'ORAZIO, L.; MARTUSCELLI, E. Influence of molecular structure and composition of ethylene-vinyl acetate copolymers on morphology and tensile elastic behaviour of injected-moulded samples of polyamide 6 based blends. **Polymer**, v. 32, n.1, p. 109-120, 1991.

ALMEIDA, A.; POSSEMIERS, S.; BOONE, M. N.; DE BEER, T.; QUINTEN, T.; VAN HOOREBEKE, L.; REMON, J. P.; VERVAET, C. Ethylene vinyl acetate as matrix for oral sustained release dosage forms produced via hot-melt extrusion. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 77, p. 297-305, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. EUA, 2010. 20 p.

_____. ASTM D 570: Standard Test Methods for Water Absorption of Plastics. EUA, 2010. 4 p.

_____. ASTM D 638: Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics. EUA, 2014. 17 p.

_____. **ASTM D 648**: Standard Test Methods for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. EUA, 2007. 14 p.

_____. **ASTM D 790**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. EUA, 2010. 11 p.

_____. **ASTM D 1238**: Standard Test Methods for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. EUA, 2013. 16 p.

_____. ASTM D 3878: Standard Terminology for Composite Materials. EUA, 2015. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15715**: Sistemas de dutos corrugados de polietileno (PE) para infra-estrutura de cabos de energia e telecomunicações – Requisitos. Rio de Janeiro, 2009, 31 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES – ANFAVEA. Anuário da Indústria Automobilística Brasileira. São Paulo, 2013, 160 p.

_____. ANFAVEA. Anuário da Indústria Automobilística Brasileira. São Paulo, 2014, 152 p.

_____. ANFAVEA. Anuário da Indústria Automobilística Brasileira. São Paulo, 2015, 152 p. ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: Coupling agent effect. Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 1770-1775, 2008.

AYUTTHANYA, S. I. N.; WOOTTHIKANOKKHAN, J. Investigation of the Photodegradation Behaviors of an Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer Solar Cell Encapsulant and Effects of Antioxidants on the Photostability of the Material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 3853-3863, 2008.

BALAMURUGAN, G. P.; MAITI, S. N. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 6 and Ethylene-co-Butyl Acrylate Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2414-2435, 2008.

BALAMURUGAN, G. P.; MAITI, S. N. Effects of Nanotalc Inclusion on Mechanical, Microstructural, Melt Shear Rheological, and Chrystallization Behavior of Polyamide 6-Based Binary and Ternary Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, n. 10, p. 1978-1993, out. 2010.

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO – BNDES. Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Relatório 4 – Poliamidas. Rio de Janeiro, 2014, 49 p.

BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N.; AGNELLI, A. T. N. Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 94-101, 2003.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 102-108, 2002.

BHATTACHARYYA, A. R.; GHOSH, A. K.; MISRA, A. Reactively compatibilised polymer blends: a case study on PA6/EVA blend system. **Polymer**, v. 42, p. 9143-9154, 2001.

BHATTACHARYYA, A. R.; MAITI, S. N.; MISRA, A. Mechanical Properties and Morphology of PA6/EVA Blends. Journal of Applied Polymer Science, v. 85, p. 1593-1606, 2002.

BHATTACHARYYA, A. R.; GHOSH, A. K.; MISRA, Ionomer compatibilised PA6/EVA blends: mechanical properties and morphological characterization. **Polymer**, v. 44, p. 1725-1732, 2003.

BHATTACHARYYA, A. R.; GHOSH, A. K.; MISRA, A.; EICHHORN, K.-J. Reactively compatibilised polyamide6/ethylene-co-vinyl acetate blends: mechanical properties and morphology. **Polymer**, v. 46, p. 1661-1674, 2005.

BIDSORKHI H. C.; SOHEILMOGHADDAM, M.; POUR, R. H.; ADELNIA, H.; MOHAMAD, Z. Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 37, p. 117-122, 2014.

BONDAN, F. **Preparação e caracterização de elastômeros reticulados dinamicamente de PA 6-12 /EVA**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014. BONDAN, F.; BIANCHI, O. Effetc of Dynamic Crosslinking on Phase Morphology and Mechanical Properties of Polyamide 6,12/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Blends. **Scientia Cum Industria**, v. 3, n.1, p. 23-28, 2015.

BORGGREVE, R. J. M.; GAYMANS, R. J.; EICHENWALD, H. M. Impact behavior of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism. **Polymer**, v. 30, p. 78-83, 1989.

CALLISTER JR., W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 705p.

CAMINO, G.; SGOBBI, R.; ZAOPO, A.; COLOMBIER, S.; SCELZA, C. Investigation of Flame Retardancy in EVA. **Fire and Materials**, v. 24, p. 82-90, 2000.

CANEVAROLO JR, S. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.

CARONE JR., E.; KOPCAK, U.; GONÇALVES, M. C.; NUNES, S. P. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. **Polymer**, v. 41, p. 5929-5935, 2000.

CARVALHO, T. C.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M. Avaliação do efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 98-105, 2014.

CHEN, Y.; WANG, Q. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogenphosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p. 2003-2013, 2006.

CHOW, W. S.; ISHAK, M.; KARGER-KOCSIS, J.; APOSTOLOV, A. A.; ISHIAKU, U. S. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7427-7440, 2003.

COVAS, J. A.; ALMEIDA, M. F.; MACHADO, A. V.; LAROCCA, N. M.; PESSAN, L. A. Nanoclays Dispersion in a PA6/PP Blend by Twin Screw Compouding. **Macromolecular Symposia**, Special Issue: Eurofillers, v. 301, p. 55-62, mar. 2011.

DASARI, A.; YU, Z.-Z.; CAI, G.-P.; MAI, Y.-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1357-1387, 2013.

DE PAOLI, M. A. **Degradação Estabilização de Polímeros**. 2. ed. Chemkeys, 2008. 221 p. DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica.** Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2012. 40 p.

DINTCHEVA, N. Tz.; FILIPPONE, G.; LA MANTIA, F. P; ACIERNO, D. Photo-oxidation behaviour of polyethylene/polyamide 6 filled with organomodified clay: improvement of the

photo-resistance through morphology modification. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 527-535, 2010.

DOMINGOS, E.; PEREIRA T. M. C., CASTRO, E. V. R.; ROMÃO, W.; SENA, G. L.; GUIMARÃES, R. C. L. Monitorando a Degradação da Poliamida 11 (PA-11) via Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n.1, p. 37-41, 2013.

DPR Telecomunicações. **Duto corrugado PEAD**. São Paulo, 2016. Disponível em: <u>http://www.dpr.com.br/produtosDetalhe.asp?idp=1130&pr=DUTO-CORRUGADO-PEAD</u>. Acesso em: abr. 2016.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. **Materials Research**, v. 12, n. 4, p. 517-522, 2009.

EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 60-68, 2002.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 674-680, 2006.

FERNANDES, F. C.; GADIOLI, R.; YASSITEPE, E.; DE PAOLI, M. A. Polyamide-6 Composites Reinforced With Cellulose Fibers and Fabricated by Extrusion: Effect of Fiber Bleaching on Mechanical Properties and Stability. **Polymer Composites**, v. 38, n. 2, p. 299-308, 2017.

FORSSTRÖM, D.; TERSELIUS, B. Thermo oxidative stability of polyamide 6 films: I. Mechanical and chemical characterisation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 1, p. 69-78, 2000.

FU, Q.; WANG, G.; LIU, C. Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: The interface behavior and fracture mechanism in high density polyethylene/CaCO₃ blends. **Polymer**, v. 86, n. 12, p. 2397-2401, 1995.

FUCHS, E. R. H.; FIELD, F. K.; ROTH, R.; KIRCHAIN, R. E. Strategic materials in the automobile body: Economic opportunities for polymer composite design. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1989-2002, 2008.

GALANTY, P. G. Nylon 6. In: MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press, 1999. p. 180-195.

GAO, W.; MA, X.; LIU, Y.; WANG, Z.; ZHU, Y. Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability, **Powder Technology**, v. 244, p. 45-51, 2013.

GE, H.; TANG, G.; HU, W.-Z.; WANG, B.-B.; PAN, Y.; SONG, L.; HU, Y. Aluminum hypophosphite microencapsulated to improve its safety and application to flame retardant polyamide 6. Journal of Hazardous Materials, v. 294, p. 186-194, 2015.

GOMES, A. C. O.; SOARES, B. G.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, M. F. L.; PARANHOS, C. M. PA6/NBR blends: improvement of processability and mechanical properties. **e-Polymers**, n. 106, 2009. Disponível em: <u>www.e-polymers.org</u>. Acesso em: nov. 2014.

GOMES, A. C. O.; SOARES, B. G.; OLIVEIRA, M. G.; PESSAN, L. A.; PARANHOS, C. M. Influence of Compatibilizer Content on PA/NBR Blends Properties: Unusual Characterization and Evaluation Methods. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 2192-2200, fev. 2013.

GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. F. D.; FORTE, M. M. Aspectos morfológicos e relação estruturapropriedade de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 158-168, 2001.

GUJEL, A. A.; BANDEIRA, M.; GIOVANELA, M.; CARLI, L. N.; BRANDALISE, R. N.; CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part II – Chemical, physical-mechanical and aging characterization of elastomeric compositions. **Materials and Design**, v. 53, p. 1119-1123, 2013.

GÜLLÜ, A.; ÖZDEMIR, A.; ÖZDEMIR, E. Experimental investigation of the effect of glass fibers on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics. **Materials and Design**, v. 27, p. 316-323, 2006.

HARO, D. G. Sistemas de Qualidade na Indústria Automobilística: Uma proposta de autoavaliação unificada. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

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

ISMAIL, H.; MATHIALAGAN, M. Comparative study on the effect of partial replacement of silica or calcium carbonate by bentonite on the properties of EPDM composites. **Polymer Testing**, v. 31, p. 199-208, 2012.

JESUS, L. C. C. **Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pósconsumo reforçado com celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília/DF, 2014.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R. Influence of accelerated aging on clay reinforcement polyamide 6. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 389-396, 2009. KLEIN, F. R.; NETO, J. B. R.; BALZER, P. S. Estudo da Incorporação de CaCO₃ na Poliamida Utilizada no Processo de Sinterização a Laser Seletivo. **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p. 298-306, jun. 2005.

KOHAN, M. I. Nylon Plastics Handbook. Hanser, 1995. 631 p.

LGMT Equipamentos Industriais. **Máquinas: Linhas de Extrusão – Linha de tubo corrugado e** sifão. Piracicaba/SP, 2014. Disponível em: <u>http://www.lgmt.com.br/?tmq-portfolio=tubo-corrugado</u>. Acesso em: jan. 2016.

LI, M.; WAN, Y.; GAO, Z.; XIONG, G.; WANG, X.; WAN, C.; LUO, H. Preparation and properties of polyamide 6 thermal conductive composites reinforced with fibers. **Materials and Design**, v. 51, p. 257-261, 2013.

LIANG, J. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. **Composites: Part B**, v. 51, p. 224-232, 2013.

LIU, Y.; YANG, G. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6/graphite oxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 500, p. 13-20, 2010.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. Análise do comportamento termomecânico, térmico e mecânico de blendas de PA6/Resíduos de borracha. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 6, n.1 p. 160-169, abr. 2014.

MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Morphology development in toughened aliphatic polyamides. **Polymer**, v. 35, n. 7, p. 1386-1398, 1994.

MAJUMDAR, B.; PAUL, D. R.; OSHINSKI, A. J. Evolution of morphology in compatibilized vs uncompatibilized polyamide blends. **Polymer**, v. 38, n. 8, p. 1787-1808, 1997.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999, 191 p.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos. São Paulo: Artliber, 2005, 431 p.

MARTINS, C. G.; LAROCCA, N. M.; PAUL, D. R.; PESSAN, L. A. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, v. 50, p. 1743-1754, 2009. MEDINA, H. V. Desenvolvimento de novos polímeros: uma ferramenta para os avanços na indústria automobilística. **Revista Plástico Industrial**, n. 48, p. 108-120, ago. 2002.

MINERALS TECHNOLOGIES. Rigid or Unplasticized PVC – Pipe & Fittings Using SMI Precipitated and Ground Calcium Carbonates. Estados Unidos, 2016. Disponível em: http://www.mineralstech.com/Pages/SMI/Pipe.aspx. Acesso em: jan. 2016.

MISTRETTA, M. C.; FONTANA, P.; CERAULO, M.; MORREALE, M.; LA MANTIA, F. P. Effect of compatibilization on the photo-oxidation behaviour of polyethylene/polyamide 6 blends and their nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 192-197, 2015.

MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2007.

NESTEROV, A. E.; LEBEDEV, E. V. Modification of polymers by polymeric additives. **Russian Chemical Reviews**, v. 58, n. 8, p. 795-807, 1989.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006, 313 p.

NTC Brasil. **Tubos: Dutos Elétricos**. São Paulo, 2016. Disponível em: <u>https://www.ntcbrasil.com.br/tubos/dutos-eletricos/</u>. Acesso em: mar. 2016.

OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Influência da modificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de blendas de poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 219-228, 2015.

OLIVEIRA. A. D.; LAROCCA, N. M.; PESSAN, L. A. Effects of Mixing Protocol on the Performance of Nanocomposites Based on Polyamide 6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 52, n. 9, p. 1909-1919, set. 2012.

OLIVEIRA, F. V; MARTINS, A. H. Precipitação de carbonato de cálcio para aplicação industrial, **REM: Revista Escola de Minas – Metalurgia e Materiais**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 175-183, abr. jun. 2009.

OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Rubber toughening of polyamides with functionalized blocks copolymers: 1. Nylon-6. **Polymer**, v. 33, n. 2, p. 268-283, 1992.

OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 1. Morphology. **Polymer**, v. 37, n. 22, p. 4891-4907, 1996.

OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness. **Polymer**, v. 37, n. 22, p. 4909-4918, 1996.

OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 3. Ductile-brittle transition temperature. **Polymer**, v. 37, n. 22, p. 4919-4928, 1996.

PARK, H. M.; LEE, J.; HA, C. S. Effect of Blending Sequence on the Microstructure and Properties of PBT/EVA-g-MAH/Organoclay Ternary Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 11, p. 2156-2164, 2002.

PASHAEI, S.; SIDDARAMAIAH; AVVAL, M. M.; SYED, A. A. Thermal degradation kinetics of nylon6/GF/crysnano nanoclay nanocomposites by TGA. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 2, p. 141-151, 2011.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. Polymer Blends. Academic Press, v. 1, 1978. 501 p.

PEACOCK, A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. New York: Marcel Dekker, 2000. 534 p.

POLIERG Indústria e Comércio Ltda. **Duto Polierg Corrugado de Parede Dupla ABNT NBR 15715**. São Paulo, 2016. Disponível em: <u>http://www.polierg.com.br/eletrica.asp</u>. Acesso em: mar. 2016.

QUEIROZ, D. D.; SOUZA, P. M. S.; BERTUCCI, J. E. S.; VIEIRA, A. F. M.; MORALES, A. R.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L. Influência das Condições de Mistura e dos Teores de Acetato de Vinila e de Argila nas Propriedades de Nanocompósitos de EVA/Montmorilonita Organofílica. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 579-586, 2014.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.

RAI, U. S.; SINGH, R. K. Synthesis and mechanical characterization of polymer-matrix composites containing calcium carbonate/white cement filler. **Materials Letters**, v. 58, p. 235-240, 2003.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, nov. 2003.

ROBLES, J. D.; MARTÍNEZ, J. M. M. Addition of precipitated calcium carbonate filler to thermoplastic polyurethane adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 8, p. 795-804, dez. 2011.

SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M.-A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2404-2411, 2007.

SHI, X. M.; ZHANG. J.; JIN, J.; CHEN, S.J. Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 9, p. 623-629, 2008.

SILVA, F.; NJUGUNA, J.; SACHSE, S.; PIELICHOWSKI, K.; LESZCZYNSKA, A.; GIACOMELLI, M. The influence of multiscale fillers reinforcement into impact resistance and energy absorption properties of polyamide 6 and polypropylene nanocomposite structures. **Materials and Design**, v. 50, p. 244-252, 2013.

SOLLER, W. **Plástico e indústria automobilística**. Diário do grande ABC: Palavra do leitor. São Paulo, jul. 2014. Disponível em: <u>http://www.dgabc.com.br/Noticia/538323/plastico-e-industria-automobilistica?referencia=mais-lidas</u>. Acesso em: out. 2014.

SOUTO, E. C. S. Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2008.

TANOUE, S.; UTRACKI, L. A.; GARCIA-REJON, A,; TATIBOUËT, J.; COLE, K. C.; KAMAL, M. R. Melt Compounding of Different Grades of Polystyrene With Organoclay. Part 1: Compounding and Characterization. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, p. 1046-1060, jun. 2004.

TANOUE, S.; TANOUE, S.; UTRACKI, L. A.; GARCIA-REJON, A,; TATIBOUËT, J.; KAMAL, M. R. Melt Compounding of Different Grades of Polystyrene With Organoclay. Part 3: Mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 6, p. 827-837, abr. 2005.

TANRRATANAKUL, V.; SUNGTHONG, N.; RAKSA, P. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber. **Polymer Testing**, v. 27, p. 794-800, 2008.

TEIXEIRA, D.; GIOVANELA, M.; GONELLA, L. B.; CRESPO, J. S. Influence of flow restriction on the microstructure and mechanical properties of long glass fiber-reinforced polyamide 6.6 composites for automotive applications. **Materials and Design**, v. 47, p. 287-294, 2013.

UNAL, H. Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives. **Materials and Design**, v.25, p.483-487, 2004.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, Lisboa, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, jul. 2009.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005. 349 p.

WILBRINK, M. W. L.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E.; WEINBERG, M. Toughenability of Nylon-6 with CaCO₃ filler particles: new findings and general principles. **Polymer**, v. 42, p. 10155-10180, 2001.

WU, S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening*. **Polymer**, v. 26, n.12, p. 1855-1863, nov. 1985.

XIANG, L.; XIANG, Y.; WANG, Z. G.; JIN, Y. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate. Powder Technology, v. 126, n. 2, p. 129-133, jul. 2002.

XU, P. Ethylene-vinyl acetate copolymer. In: MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press, 1999. p. 110-113.

YOUSFI, M.; LIVI, S.; DUMAS, A.; LE ROUX, C.; CRÉPIN-LEBLOND, J.; GREENHILL-HOOPER, M.; DUCHET-RUMEAU, J. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 403, p. 29-42, 2013.

YU, Z-Z.; OU, Y.-C.; QI, Z.-N.; HU. G.-H. Toughening of Nylon 6 with a Maleated Core-Shell Impact Modifier. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v. 36, 1987-1994, 1998.

ZHANG, J.; LODGE, T. P.; MACOSKO, C. W. Models of Adhesion at Weak Polymer Interfaces. Journal of Polymer Science: Part. B: Polymer Physics, v. 47, p. 2313-2319, 2009

ZHAO, B.; HU, Z.; CHEN, L.; LIU, Y.; WANG, Y.-Z. A phosphorous-containing inorganiz compound as an effective flame retardant for glass-fiber-reinforced polyamide 6. Journal of Applied Polymer Science, v. 119, n.4, p. 2379-2385, 2010.

ZUIDERDUIN, W. C. J.; WESTZAAN, C.; HUÉTINK, J.; GAYMANS, R. J. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. **Polymer**, v. 44, p. 261-275, 2003.

APÊNDICE I – Fichas técnicas dos materiais utilizados neste trabalho

Poliamida 6 (PA6)

Product Specification

Product	Aegis [®] H95ZI
Product Description	Aegis [®] H95ZI is a medium viscosity nylon 6 extrusion grade homopolymer for mono and multifilament applications (Typical filament product tenacities 5.0-8.0 gpd).

Specification

Parameter	Test Method	Unit	Value
Viscosity, FAV	ASTM D-789		86-98
96% SAV			3.28
Moisture Content	ASTM D-6869	%	Max. 0.08
Extractable Content	SOP-702-307	%	Max. 0.8

General properties

Parameter	Test Method	Unit	Value
Melting Point	ASTM D-3418	°C	220
Density (Typical)	ASTM D-1505	g/cm ³	1.13
Forms			Pellets

Processing Guidelines

Material Handling

This product is supplied in sealed containers and drying prior to processing is not required. However, high moisture is the primary cause of processing problems. If drying becomes necessary a dehumidifying or desiccant dryer operating at 80 °C (176 °F) is recommended. Drying time is dependent on moisture level. Further information concerning safe handling procedures can be obtained from the Material Safety Data Sheet. Alternatively, please contact your Honeywell representative.

Disclaimer

Although all statements, information, and data given herein are believed to be accurate, they are presented without guarantee, warranty, or responsibility of any kind, express or implied. Statements or suggestions concerning possible use of our products are made without representation or warranty that any such use is free of patent infringement, and are not suggestions to infringe any patent. The user should not assume that all safety measures are indicated, or that other measures may not be required. Further information concerning safe handling procedures can be obtained from the Material Safety Data Sheet.

Honeywell Resins and Chemicals 101 Columbia Road Morristown, NJ 07962 Customer Service Center: 1-866-495-3477 www.honeywell-nylon6.com



All rights reserved

© 2013 Honeywell International Inc.



Braskem

Folha de Dados Revisão 5 (Ago/12)

Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila HM150

Descrição:

Resina semi-amorfa com médio teor de Acetato de Vinila, facilmente reticulável e com baixíssimo peso molecular. A adição do Evateno[®] HM-150 melhora a resistência à quebra sob tensão ambiental, flexibilidade e resistência à fadiga, proporcionando boa compatibilidade com outras resinas. Aditivado com antioxidante.

Aplicações:

Adesivos *Hot-Melt, coating*, misturas com polietilenos e produtos injetados, onde a flexibilidade e a resistência à quebra sob tensão ambiental são solicitadas para a aplicação. Nas formulações de adesivos *Hot-Melt* apresentam excelente compatibilidade com ceras, parafinas, agentes de pega etc., em blendas poliméricas e em misturas com asfalto.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	150
Teor de Acetato de Vinila	Braskem (1)	%	20,0

Propriedades Típicas:

Propriedades de Placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 1505 / D 792	g/cm ³	0,940
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F50	>300
Dureza	D 2240	Shore A / D	83 / 27
Ponto de Fusão	D 3418	oC	83
Ponto de amolecimento Vicat	D 1525	٥C	46

(1) Método Braskem – Disponível na Gerência de Desenvolvimento e Assistência Técnica

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Ensaio realizado em placa de 2 mm, 100% Igepal, 50ºC.

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para "Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila" do CFR 21, seção 177.1350, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
 As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
 Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Servicos Técnicos.
- Em caso de duvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Area de Serviços Tecnicos.
 Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 24937-78-8.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- 8. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- 9. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

Carbonato de Cálcio natural



BOLETIM TÉCNICO DE PRODUTO



CÓDIGO DO PRODUTO:01000120000 DENOMINAÇÃO DO PRODUTO:MULT. COMPOSTO DE CARGA DESCRIÇÃO:Concentrado de carga mineral DATA:07/10/14

PROPRIEDADES GENÉRICAS

-Veículo/Família: na

- Fluidez do Veículo: na
- Aditivos: na
- Concentração de aditivo:na
- Tipos de Pigmento: ausente
- Aplicação: --

 Prazo de Validade (a): Não existe prazo de validade determinado para os produtos, quando armazenados nas condições recomendadas.

PROPRIEDADES DE REFERÊNCIA

Resistência Térmica: 500°C

- Solidez a Luz (b): 7 à 8
- Solidez a Intempéries 5
- Toxidade: NORMAS ATENDIDAS: [X] RDC 52 [X] MERCOSUL

[X] ROHS

PROPRIEDADES CONTROLADAS

Colorimetria – CIE L*a*b* na

OBSERVAÇÕES IMPORTANTÉS

ARMAZENAMENTO: ARMAZENAR EM LOCAL COBERTO, SEM INCIDÊNCIA DIRETA DO SOL, EVITANDO TEMPERATURAS SUPERIORES À 40°C.

-MEDIÇÃO FEITA NA "ESCALA DE AZUIS OU LÃ" -- NORMA DIN-53388, COM NOTA MÁXIMA "8", CONFORME ESPECIFICADO PELO FORNECEDOR.

SEGURANÇA: UTILIZAR EPI AO MANUSEAR ESTE MATERIAL COMO QUALQUER PRODUTO QUÍMICO LEVE.

NOTA 1: APÓS A APROVAÇÃO DA COR PELO CLIENTE, A MULTICOLOR ADOTARÁ A MESMA, COMO PADRÃO PARA CONTROLE DE QUALIDADE DOS LOTES DE PRODUÇÃO. NOTA 2: AS INFORMAÇÕES ACIMA FORAM DESCRITAS COM BASE NOS DADOS DA SOLICITAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO. CABENDO AO CLIENTE A RESPONSABILIDADE DE SEGUIR OS MESMOS PARAMETROS EM PRODUÇÃO.

NOTA 3: ESTES DADOS REFLETEM OS RESULTÃDOS DAS ANÁLISES REALIZADAS SOBRE A AMOSTRA REPRESENTATIVA E, NÃO EXIMEM O CLIENTE DE REALIZAR SEU CONTROLE INTERNO DE RECEBIMENTO DESTE MATERIAL.

QUALQUER DÚVIDA OU SUGESTÃO, FAVOR CONTATAR-NOS.

 MULTICOLOR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PIGMENTOS LTDA.

 Av. das Indústrias, 1260 - CEP: 95180-000 - Farroupilha - RS - BRASIL - Caixa Postal: 235 - Fone: (054) 3261-0200 e-mail:

 multicolor@multicolor.ind.br; site: www.multicolor.ind.br

 Revisão 05
 06/05/2014
 Pag. 01 de 01

Pigmento preto



BOLETIM TÉCNICO DE PRODUTO



CÓDIGO DO PRODUTO: 01802320206

DENOMINAÇÃO DO PRODUTO:MULTICOLOR PRETO PR 1509/93 DESCRIÇÃO:Concentrado de cor para resinas poliolefínicas. DATA:22/05/2013

PROPRIEDADES GENÉRICAS

-Veiculo/Familia:poliolefina

- Fluidez do Veículo: 25± 3 g/10'
- Aditivos: Metal orgânico
- Concentração de Pigmento: 32% = CONCENTRAÇÃO DE NEGRO DE
 - FUMO
 - Tipos de Pigmento: Orgânico
 - Aplicação: 3%

 Prazo de Validade (a): Não existe prazo de validade determinado para os produtos, quando armazenados nas condições recomendadas.

PROPRIEDADES DE REFERÊNCIA

- Resistência Térmica: 280°C

- Solidez a Luz (b): 7
- Solidez a Intempéries (b): 4 a 5
- Toxidade: NORMAS ATENDIDAS: [] RDC 52 [] MERCOSUL [] ROHS

PROPRIEDADES CONTROLADAS

Colorimetria – CIE L*a*b*

Limites: ΔL Δa Δb $\Delta E = 0 \pm 3.0$

OBSERVAÇÕES IMPORTANTES

ARMAZENAMENTO: ARMAZENAR EM LOCAL COBERTO, SEM INCIDÊNCIA DIRETA DO SOL, EVITANDO TEMPERATURAS SUPERIORES À 40°C.

-MEDIÇÃO FEITA NA "ESCALA DE AZUIS OU LÃ" - NORMA DIN-53388, COM NOTA MÁXIMA "8".

SEGURANÇA: UTILIZAR EPI AO MANUSEAR ESTE MATERIAL COMO QUALQUER PRODUTO QUÍMICO LEVE.

NOTA 1: APÓS A APROVAÇÃO DA COR PELO CLIENTE, A MULTICOLOR ADOTARÁ A MESMA, COMO PADRÃO PARA CONTROLE DE QUALIDADE DOS LOTES DE PRODUÇÃO. NOTA 2: AS INFORMAÇÕES ACIMA FORAM DESCRITAS COM BASE NOS DADOS DA SOLICITAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO, CABENDO AO CLIENTE A RESPONSABILIDADE DE SEGUIR OS MESMOS PARAMETROS EM PRODUÇÃO.

NOTA 3: ESTES DADOS REFLETEM OS RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS SOBRE A AMOSTRA REPRESENTATIVA E, NÃO EXIMEM O CLIENTE DE REALIZAR SEU CONTROLE INTERNO DE RECEBIMENTO DESTE MATERIAL.

QUALQUER DÚVIDA OU SUGESTÃO, FAVOR CONTATAR-NOS.

MULTICOLOR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PIGMENTOS LTDA

Av. das Indústrias, 1260 - CEP: 95180-000 - Farroupilha - RS - BRASIL - Caixa Postal: 235 - Fone: (054) 3261-0200 e-mail: <u>multicolor.ind.br</u>; site: www.multicolor.ind.br

Revisão 03

25/02/2013

Pag. 01 de 01

APÊNDICE II – Anexos da Norma ANBT NBR 15715

NORMA BRASILEIRA

ABNT NBR 15715

Primeira edição 02.06.2009

Válida a partir de 02.07.2009

Sistemas de dutos corrugados de polietileno (PE) para infra-estrutura de cabos de energia e telecomunicações — Requisitos

Corrugated duct system of polyethylene (PE) for infrastructure of cables for energy and telecommunications – Requirements

ICS 29.120.10

ISBN 978-85-07-01562-8



Número de referência ABNT NBR 15715:2009 31 páginas

© ABNT 2009

ABNT NBR 15715:2009

Anexo B

(normativo)

Resistência ao impacto

B.1 Princípio

Este Anexo especifica um método de ensaio para verificação da resistência ao impacto dos dutos corrugados e suas conexões.

B.2 Corpos-de-prova

Cada corpo-de-prova de duto corrugado com (200 ± 5) mm de comprimento ou acessório é submetido ao ensaio de impacto, com percussor cilíndrico conforme Figura B.1.

B.3 Aparelhagem

O ensaio deve ser realizado utilizando-se o dispositivo mostrado na Figura B.1.



- 5 Cabeça do martelo 6 Bloco "V" (120º)

Este desenho não deve ser usado como requisito de projeto, exceto quanto às dimensões mostradas na Figura B.1

Figura B.1 — Dispositivo para ensaio de impacto

ABNT NBR 15715:2009

B.4 Procedimento

As conexões devem ser ensaiados aplicados aos dutos corrugados.

NOTA Se necessário para a realização do ensaio, as conexões podem ser suportados, desde que o resultado do ensaio não seja afetado.

O dispositivo de ensaio deve ser colocado sobre uma superfície plana firme.

Os corpos-de-prova devem ser condicionados em uma câmara fria à temperatura de (-5 ± 1) °C por 2 h.

Cada corpo-de-prova deve ser submetido a um impacto. O tempo entre a remoção do corpo-de-prova da câmara fria e a realização do ensaio não deve ultrapassar 10 s.

O ensaio deve ser realizado na parte de menor espessura do acessório de duto corrugado, a uma distância maior que 5 mm de qualquer extremidade.

Os corpos-de-prova de dutos corrugados devem ser ensaiados no centro de seu comprimento.

Os valores de energia estão especificados na Tabela B.1.

Diâmetro externo nominal do duto corrugado	Massa do percussor Tolerância ^{+ 1} % ₋₀	Altura de queda Tolerância $+ 0 \\ -1 \%$	Energia (J)
(mm)	(kg)	(mm)	
50 e 55		100	3
63 a 90		200	6
100 a 140	3	400	12
> 140		500	15

Tabela B.1 — Valores de energia para o ensaio de impacto

Após o impacto, quando os corpos-de-prova atingirem (23 ± 2) °C, deve ser possível passar uma esfera com diâmetro de 95⁺¹₋₀% do diâmetro interno do corpo-de-prova, determinado antes da aplicação do impacto, sob seu peso próprio e sem velocidade inicial e com a amostra na posição vertical. Não deve haver rachadura que permita a entrada de luz ou água entre as partes interna e externa.

B.5 Relatório de ensaio

Os resultados obtidos devem ser apresentados em um relatório contendo as seguintes informações:

- a) identificação completa da amostra;
- b) massa do percussor e altura de queda;
- c) temperatura de ensaio;
- d) ocorrência ou não de falhas no corpo-de-prova;
- e) data do ensaio;
- f) referência a esta Norma.

Anexo D

(normativo)

Resistência à compressão

D.1 Princípio

Este Anexo especifica um método de ensaio para verificação da resistência à compressão dos dutos corrugados de polietileno.

D.2 Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova devem ser segmentos de dutos corrugados com comprimento de (500 ± 5) mm, com as extremidades cortadas em esquadro e isentas de rebarbas ou outras imperfeições que possam alterar o resultado do ensaio.

D.3 Aparelhagem

Para a realização do ensaio são necessários os seguintes equipamentos e conexões:

- a) dinamômetro ou máquina universal de tração/compressão que permita aplicar cargas crescentes e contínuas com velocidade constante;
- b) placas metálicas planas e paralelas, com as seguintes dimensões básicas:
 - espessura mínima de 6 mm;
 - comprimento da placa do lado móvel: (200 ± 1) mm;
 - comprimento da placa do lado fixo: no mínimo 500 mm;
 - largura das placas: no mínimo 100 mm.

D.4 Procedimento

- a) colocar o corpo-de-prova entre as placas do dinamômetro, de modo que sua corrugação fique perpendicular ao eixo longitudinal das placas;
- b) achatar o corpo-de-prova com velocidade constante de (20 ± 0.5) mm/min;
- c) interromper o achatamento quando o diâmetro externo atingir 95 % do seu valor. Realizar a leitura da carga aplicada, a qual não deve ser inferior à especificada;
- d) a distância final (h₁) entre as placas pode ser calculada conforme a seguinte equação:

 $h_1 = 0,95 \times h_0$

18

ABNT NBR 15715:2009

onde

 h_0 é a distância inicial, expressa em milímetros (mm), entre as placas do dinamômetro (igual ao diâmetro externo médio do duto corrugado);

h1 é a distância final, expressa em milímetros (mm), entre as placas do dinamômetro.

e) observar se houve ocorrência de fissuras, trincas ou estrangulamentos.

D.5 Relatório de ensaio

Os resultados obtidos devem ser apresentados em um relatório contendo as seguintes informações:

- a) identificação completa da amostra;
- b) valor da carga de compressão;
- c) ocorrências detectadas em cada corpo-de-prova;
- d) data do ensaio;
- e) referência a esta Norma.

Anexo G

(normativo)

Verificação da resistência ao intemperismo

G.1 O procedimento para prensagem e preparação dos corpos-de-prova deve ser conforme o Anexo A, procedimento C, da ASTM D 4703.

G.2 Posteriormente, a placa moldada deve ser estampada com cunha de corte tipo II conforme ABNT NBR 9622, para obtenção dos corpos-de-prova para a realização do ensaio de resistência à tração/ alongamento.

G.3 Selecionar pelo menos seis corpos-de-prova, sendo que três devem ser expostos às intempéries e os outros três ensaiados conforme a ABNT NBR 9622, condição de velocidade C.

G.4 Quando utilizado o equipamento *wheater-o-meter*, os corpos-de-prova devem permanecer na câmara de ensaio durante 1 500 h. O ensaio deve ser realizado de acordo com a ABNT NBR 14694.

G.5 Quando utilizado o equipamento QUV, os corpos-de-prova devem permanecer na câmara durante 250 h, tomando como referência a ABNT NBR 9512, nas seguintes condições: 60 °C com radiação UV, 60 °C com condensação e ciclo de 12 h, para cada condição respectivamente.

ABNT NBR 15715:2009

Anexo H (normativo)

Verificação da resistência à chama

H.1 Princípio

Este Anexo descreve o método de ensaio para verificação da resistência à chama de dutos corrugados.

H.2 Aparelhagem e montagem

Para a realização deste ensaio são necessários os equipamentos descritos em H.2.1 e H.2.2

H.2.1 Caixa metálica retangular com uma face aberta com as dimensões conforme a Figura H.1.



Figura H.1 — Caixa metálica retangular com uma face aberta (dimensões em mm)

H.2.2 Dispositivo conforme mostrado na Figura H.2.



Figura H.2 — Esquema geral do ensaio de resistência à chama

H.2.2.1 O corpo-de-prova deve ser fixado por meio de duas abraçadeiras de metal de aproximadamente 25 mm de largura, espaçadas em (550 ±10) mm e aproximadamente equidistantes das extremidades do corpo-deprova.

H.2.2.2 Uma haste cilíndrica de aço, com diâmetro de (16,0 ± 0,1) mm, deve ser introduzida centralizadamente no corpo-de-prova. Esta haste é fixa e rígida e independente na parte superior, e deve manter o corpo-de-prova na posição vertical.

NOTA A haste é montada de maneira a não impedir que gotas caiam sobre o lenço de papel.

H.2.2.3 Uma placa de aglomerado de pinho, com cerca de 10 mm de espessura, coberta com uma única camada de lenço de papel branco, deve ser colocada na parte inferior da caixa metálica.

H.2.3 O conjunto corpo-de-prova, haste e dispositivo de fixação é montado verticalmente no centro da caixa, de forma que a abraçadeira inferior fique a uma distância de (500 ± 10) mm da parte inferior do dispositivo.

134

H.2.4 Conforme mostrado na Figura H.2:

- o queimador é mantido em um ângulo tal que seu eixo esteja a 45º ± 2 º em relação à vertical;
- a chama deve ser aplicada no corpo-de-prova de modo que a distância do topo do queimador até o corpo-deprova, medida ao longo do eixo da chama, seja de (100 ± 10) mm, e o eixo da chama intercepte a superfície do corpo-de-prova a (100± 5) mm da extremidade superior da abraçadeira inferior e de modo que o eixo da chama intercepte o eixo do corpo-de-prova.

H.2.5 O corpo-de-prova deve ser montado verticalmente em uma caixa metálica retangular conforme H.2.1, em uma área sem corrente de ar.

H.3 Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova a serem ensaiados consistem em três segmentos de dutos com comprimento de (675 ± 10) mm.

H.4 Procedimento

H.4.1 Deve-se determinar a espessura de parede dos corpos-de-prova dos dutos conforme indicado nas Figuras H.3 e H.4. São determinadas as médias das espessuras de parede para cada corpo-de-prova, sendo que a maior média obtida é utilizada para determinar o tempo de aplicação da chama conforme a Tabela H.1.



Figura H.3 — Espessura da parede dos dutos corrugados



Figura H.4 — Espessura da parede dos dutos de dupla parede

Espessura do duto		Tempo de aplicação da	
m	m	chama	
Acima de	Até	s	
0	0,5	15	
0,5	1,0	20	
1,0	1,5	25	
1,5	2,0	35	
2,0	2,5	45	
2,5	3,0	55	
3,0	3,5	65	
3,5	4,0	75	
4,0	4,5	85	
4,5	5,0	130	
5,0	5,5	200	
5,5	6,6	300	
6,0	6,5	500	

I apela H.1 — Tempo de exposic

H.4.2 Após a montagem do corpo-de-prova no dispositivo de ensaio, deve-se aplicar a chama e depois removê-la.

H.4.3 Após a remoção da chama e após ter cessado a combustão da amostra, a superfície do corpo-de-prova deve ser limpa utilizando-se um pedaço de tecido embebido em água.

H.4.4 Se o corpo-de-prova não inflamar, deve-se registrar este resultado.

H.4.5 Se o corpo-de-prova queimar ou for consumido sem queimar, verificar se após ter cessado a combustão e após o corpo-de-prova ter sido limpo, conforme descrito anteriormente, há evidência de queima ou carbonização dentro de 50 mm a partir da extremidade inferior da abraçadeira superior.

H.4.6 Se a amostra queimar, deve-se anotar o tempo em segundos que a combustão persiste após a remoção da chama. Se o lenço de papel inflamar, deve-se registrar este fato.

H.5 Relatório de ensaio

O relatório de ensaio deve conter as seguintes informações:

- a) tipo e identificação completa dos corpos-de-prova;
- b) data de realização do ensaio;

30

- c) espessura dos corpos-de-prova ensaiados, expressa em milímetros;
- d) tempo de aplicação da chama, expresso em segundos;
- e) para cada corpo-de-prova, o tempo para o fim do chamejamento após a retirada da chama, expresso em segundos;

ABNT NBR 15715:2009

- f) extensão da área carbonizada após a aplicação da chama, expressa em milímetros;
- g) distância da carbonização em relação à abraçadeira inferior;
- h) ocorrência ou não de ignição do lenço de papel;
- i) outras ocorrências, como, por exemplo, gotejamento do material em chama, consumo total do corpo-de-prova;
- j) referência a esta Norma.

