

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**- EXATAS -**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL**

**ELIANE FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DE MOLDE E  
HIDRATAÇÃO NO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM  
FIBRA DE VIDRO**

**CAXIAS DO SUL**

**2017**

**ELIANE FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DE MOLDE E  
HIDRATAÇÃO NO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM  
FIBRA DE VIDRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com a orientação do Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels e a coorientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Mára Zeni Andrade.

Área de atuação: Fabricação.

**CAXIAS DO SUL**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

F383a Ferreira, Eliane, 1984-  
Avaliação de diferentes condições de temperatura de molde e hidratação no desempenho de compósitos de poliamida 6 com fibra de vidro / Eliane Ferreira. – 2017.  
73 f. : il ; 30 cm

Apresenta bibliografia.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels.  
Coorientação: Profa. Dra. Mára Zeni Andrade

1. Termoplásticos. 2. Polímeros. 3. Materiais - Testes. I. Michels, Alexandre Fassini, orient. II. Andrade, Mára Zeni, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.7.073

Índice para o catálogo sistemático:

1. Termoplásticos	678.7.073
2. Polímeros	678.7
3. Materiais - Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

***“AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA, DE MOLDE E HIDRATAÇÃO NO DESEMPENHO DE COMPOSITOS DE POLIAMIDAS 6 COM FIBRA DE VIDRO.”***

**Eliane Ferreira**

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

Caxias do Sul, 18 de dezembro de 2017.

Banca Examinadora:

Dr. Alexandre Fassini Michels  
Orientador  
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Mára Zeni Andrade  
Coorientadora  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Rodrigo Panosso Zeilmann  
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise  
Universidade de Caxias do Sul

## **Ficha catalográfica**

**Dedico este trabalho ao amor da minha vida  
Thiago e a nossa filha Helena, que ainda em  
meu ventre tornou-se a razão do meu viver.**

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels por todo o seu suporte e dedicação e à minha coorientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mára Zeni Andrade pelo apoio, oportunidade e acompanhamento indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Deives Bareta pela oportunidade de integrar este projeto.

Aos bolsistas do Laboratório de Pesquisa e Química de Materiais: Patrich Sandri, Rafael Bim, Morgana Pauletti que de alguma forma ajudaram na realização do trabalho, em especial à técnica Jocelei Duarte, pela ajuda em todo o andamento do Mestrado.

A empresa SAS Plastic pela concessão da Bolsa de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – BDTI Mestrado e também por toda a estrutura ofertada para que esse trabalho se tornasse possível.

Ao meu esposo Thiago Scarmato Gonçalves por sempre me dar todo amor e incentivo necessário para seguir em frente e compreender a importância deste trabalho.

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

## RESUMO

A utilização de termoplásticos reforçados em peças técnicas, produzidas pelo processo de injeção, tem crescido, alcançando destaque na indústria de transformação polimérica. No presente estudo, dois diferentes materiais (Lanxess e Technyl) de poliamida (PA 6) reforçados com 30% em massa de fibra de vidro foram experimentados em distintas condições de processamento, como: diferentes métodos de hidratação (*Wet Pack* e Imersão nas condições, imediata e após 24 horas) e temperatura de molde a 60 °C e a 80 °C na injeção. Buscando definir o melhor desempenho de matéria-prima, e as condições de hidratação que propiciassem maior tenacidade e resistência do componente mecânico na junção de maca, corpos de prova foram produzidos por injeção nas condições citadas. Como caracterização, foram realizados ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto e por análise térmica, Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Nesse sentido, com o auxílio de estudo estatístico das comparações múltiplas, via ANOVA-Fisher, concluiu-se que o método de hidratação *Wet Pack* não é indicado, pois as amostras apresentaram baixa tenacidade. Os ensaios de DSC não apontaram diferenças significativas no grau de cristalinidade das amostras hidratadas nas temperaturas de molde de 60 °C e 80 °C. A análise da tenacidade e os ensaios de resistência à tração e flexão evidenciaram que a melhor condição de hidratação foi por imersão após 24 horas, e a resistência ao impacto apontou a condição de hidratação por imersão imediata como a melhor. Comparativamente, a matéria-prima da marca Lanxess mostrou propriedades superiores ao material da marca Technyl no ensaio de resistência ao impacto e tenacidade. Conclui-se então, que foi possível definir as melhores condições de processamento para maximizar a tenacidade do componente junção de macas, indicando o compósito Lanxess injetado na temperatura de molde 80 °C e hidratado por imersão imediata ou após 24 horas com o melhor desempenho.

**Palavras-chave:** Poliamida 6, hidratação, temperatura de molde, tenacidade, desempenho térmico.

## ABSTRACT

The use reinforced thermoplastics in technical parts, produced by the injection process, has grown, reaching prominence in polymer transformation industry. In this study, two different materials (Lanxess and Technyl) made of polyamide (PA 6) reinforced with 30% by mass of glass fiber were tested in different processing conditions, such as: different methods wetting (Wet Pack and Immersion in the conditions, immediate and after 24 hours) and mold temperature at 60 ° C and 80 ° C in the injection. Aiming to define the best performance of raw material, and hydration conditions that provided greater toughness and strength of the stretcher junction mechanical component, test specimens were produced by injection under the mentioned conditions. As characterization, mechanical tests of tensile strength, flexural strength, impact strength and thermal analysis by Exploratory Differential Calorimetry (DSC), were performed. In this sense, with aid statistical study of multiple comparisons, by ANOVA-Fisher, it was concluded that the Wet Pack hydration method is not indicated, since the samples presented low tenacity. The DSC assays did not show significant differences in crystallinity degree of the hydrated samples at mold temperatures of 60 ° C and 80 ° C. Tenacity analysis and tensile and flexural strength tests showed that the best hydration condition it were by immersion after 24 hours, and the impact strength indicated the immediate immersion condition as the best. Comparatively, raw material Lanxess brand showed upper properties to the material Technyl brand in impact strength test and toughness. It was possible to conclude the best processing conditions to maximize the stretcher junction component strength, indicating the Lanxess composite injected at mold temperature 80 ° C and hydrated by immediate immersion or after 24 hours as best process.

**Keywords:** Polyamide 6, hydration, mold temperature, toughness, thermal performance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Componente mecânico Junção de maca sem ruptura, (b) componente mostrando a região de fratura. ....	14
Figura 2 – Representação esquemática das várias geometrias e distribuições das partículas dispersas na matriz polimérica.....	17
Figura 3 – Reação de polimerização por abertura de anel da poliamida 6.....	19
Figura 4 – Representação esquemática de diferentes regiões em um polímero semicristalino .....	21
Figura 5 – Esquema da interação intermolecular da água pelas poliamidas .....	27
Figura 6 – Organograma experimental.....	33
Figura 7 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência ao impacto na condição de molde a 80 °C .....	37
Figura 8 – Resistência ao Impacto referente às amostras injetadas em temperatura de molde de 60 °C e 80 °C submetidas ao método de hidratação por Imersão imediata.....	41
Figura 9 - Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para dados de tenacidade na condição de molde a 80 OC .....	43
Figura 10 – Curvas DSC para temperaturas do primeiro aquecimento (A), cristalização (B) e do segundo aquecimento (C), para o compósito Technyl.....	44
Figura 11 – Curvas DSC para temperaturas do primeiro aquecimento (A), cristalização (B) e do segundo aquecimento (C), para o compósito Lanxess.....	46
Figura 12 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência ao impacto na condição de molde a 60 °C .....	57
Figura 13 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à tração na condição de molde a 60 °C .....	60
Figura 14 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência a tração na condição de molde a 80 °C .....	63
Figura 15 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para dados de tenacidade na condição de molde a 60 °C .....	65
Figura 16 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência a flexão na condição de molde à 60 °C.....	69
Figura 17 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência a flexão na condição de molde à 80 °C.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poliamida 6 com fibra de vidro 30% – Durethan BKV30 .....	31
Tabela 2 – Poliamida 6 com fibra de vidro 30% – Technyl C216V30 .....	32
Tabela 3 – Configuração das amostras produzidas: (#) avaliadas por ensaios mecânicos; (*) amostras avaliadas também via DSC .....	35
Tabela 4 – Temperaturas do primeiro aquecimento, de cristalização e do segundo aquecimento e índice de cristalinidade do compósito Technyl .....	45
Tabela 5 – Temperaturas do primeiro aquecimento, de cristalização e do segundo aquecimento e índice de cristalinidade do compósito Lanxess .....	46
Tabela 6 – Resumo das propriedades mecânicas das amostras do compósito Technyl .....	47
Tabela 7 – Resumo das propriedades mecânicas das amostras do compósito Lanxess .....	48

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO .....	13
1.2 JUSTIFICATIVA .....	14
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS .....	16
<b>3.1.1 Compósito de poliamida com fibra de vidro.....</b>	<b>17</b>
3.2 POLIAMIDAS .....	18
<b>3.2.1 Poliamida 6.....</b>	<b>19</b>
3.3 CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS .....	20
<b>3.3.1 A determinação quantitativa da cristalização de um polímero semicristalino.....</b>	<b>23</b>
3.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA NOS POLÍMEROS .....	25
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	27
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.2 ANÁLISE DE VARIÂNCIA .....	30
4.3 MÉTODO DE FISHER DA MÍNIMA DIFERENÇA SIGNIFICATIVA.....	30
<b>4.4 MATERIAIS .....</b>	<b>31</b>
<b>4.4.1 Descrição dos Materiais .....</b>	<b>31</b>
4.4.1.1 Compósito de poliamida 6 com fibra de vidro 30% - Durethan BKV30.....	31
4.4.1.2 Compósito de poliamida 6 com fibra de vidro 30% – Technyl C216V30 .....	32
4.5 MÉTODOS.....	32
<b>4.5.1 Métodos de Hidratação .....</b>	<b>34</b>
<b>4.5.2 Imersão imediata após injeção .....</b>	<b>34</b>
<b>4.5.3 Imersão após 24 horas da injeção .....</b>	<b>34</b>
<b>4.5.4 Wet Pack imediato após injeção.....</b>	<b>34</b>
<b>4.5.5 Wet Pack após 24 horas da injeção.....</b>	<b>34</b>
4.6 ANÁLISE TÉRMICA .....	35
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
5.1 TESTE DAS COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS VIA ANOVA-FISHER.....	36

<b>5.1.1 Ensaio de Impacto - Molde a 80 °C</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1.2 Comparação da resistência ao Impacto entre os compósitos (Molde a 60 °C e 80 °C— Imersão imediata)</b> .....	<b>40</b>
<b>5.1.3 Tenacidade - Molde a 80 °C</b> .....	<b>42</b>
<b>5.2 ANÁLISE TÉRMICA</b> .....	<b>44</b>
<b>5.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS</b> .....	<b>47</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>49</b>
<b>7 TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>51</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>55</b>
APÊNDICE A – Resistência ao Impacto - Molde a 60 °C .....	56
APÊNDICE B – Resistência à Tração - Molde a 60 °C .....	59
APÊNDICE C – Resistência à Tração - Molde a 80 °C .....	63
APÊNDICE D – Resistência à Fratura (Tenacidade) - Molde a 60 °C .....	65
APÊNDICE E – Resistência à Flexão - Molde a 60 °C.....	68
APÊNDICE F – Resistência à Flexão - Molde a 80 °C.....	71

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

As poliamidas são polímeros de engenharia que possuem características de elevada resistência mecânica e química, tornando-se adequadas para aplicações em condições de trabalho severas, sendo, por isso, muito utilizadas na indústria. A baixa viscosidade que apresentam potencializa a escolha da moldagem por injeção como processo viável em contexto industrial. Por outro lado, as poliamidas são sensíveis à umidade o que afeta a sua estabilidade dimensional quando em excesso, porém tornam-se frágeis quando desidratadas (FAUSTINO, 2014).

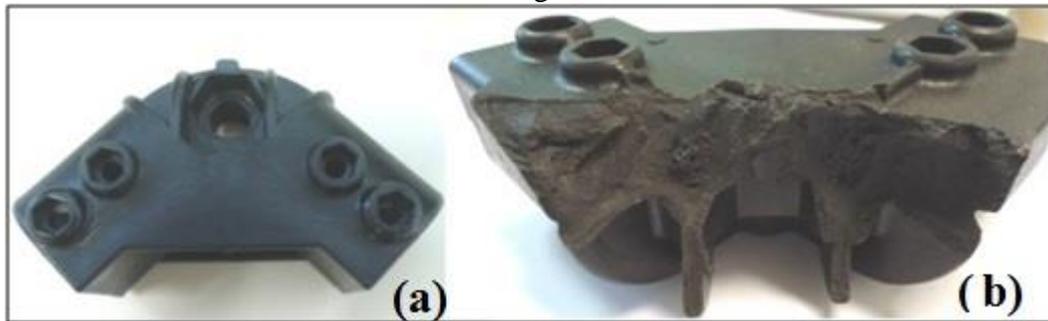
A quantidade de água absorvida pelas poliamidas é significativa e depende das condições do ambiente, tais como, temperatura e umidade relativa, pois são condições que influenciam fortemente as propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos compósitos.

A absorção de água é um processo lento e muito dependente das condições de temperatura e de umidade do meio à que o material está exposto. Em temperatura ambiente e umidade relativa de 50%, as poliamidas podem levar até um ano para atingir o equilíbrio em torno de 2 – 3% em massa de umidade. A umidade também pode provocar hidrólise da poliamida a altas temperaturas, tornando necessário que o material seja previamente seco antes de ser processado (NOVELLO, 2010).

A moldagem por injeção é um dos processos de transformação de polímeros mais importantes da indústria polimérica na atualidade, neste contexto, o trabalho visa estudar a hidratação pós-injeção em compósito de poliamida 6 (PA) com fibra de vidro 30%, a fim de verificar suas propriedades químicas, físicas e mecânicas resultantes dos diferentes métodos de hidratação.

Neste contexto, foram estudados diversos aspectos vivenciados na empresa SAS Plastic Ltda., com relação à determinação do melhor processo de hidratação do compósito de poliamida 6 com de fibra de vidro 30% buscando determinar o melhor desempenho de um componente mecânico chamado “Junção de maca” que pode ser observado na Figura 1 (a).

Figura 1 – (a) Componente mecânico “Junção de maca” sem ruptura, (b) componente mostrando a região de fratura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

A função do componente é efetuar a junção dos tubos que compõe a base com rodízios de uma maca. A região típica da fratura do componente localiza-se junto ao encaixe dos rodízios, essa fratura foi observada assim que a maca foi retirada da embalagem. Na Figura 1 (b) é possível observar a região de fratura.

Como solução deste problema técnico, foram realizadas alterações geométricas não descritas neste trabalho, alterações no processamento e no tipo do material que foi objeto de estudo desta dissertação.

Portanto, neste trabalho, foram propostas condições de processamento que contemplassem resistência mecânica e tenacidade, exigida pelo componente mecânico em condições de uso. Também foram avaliados dois materiais distintos (compósitos de poliamida 6 com de fibra de vidro 30%) com o objetivo de redução de custo, pois o material candidato a substituto (Technyl - Rhodia) custa em torno de 30% menos em relação ao atual (Durethan - Lanxess).

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Com o objetivo de definir qual o material que apresenta as melhores propriedades (resistência mecânica e tenacidade) necessárias ao desempenho do produto, e as condições ideais de hidratação, serão estudadas quatro condições de hidratação e duas temperaturas de molde.

Este estudo permitirá que a empresa crie uma base de dados que propicie as melhores condições de processamento para o referido componente e demais peças que utilizem o mesmo compósito.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo identificar o melhor método de hidratação para peças injetadas comparando a resistência ao impacto e a tenacidade de dois compósitos de poliamida 6 com de fibra de vidro 30%.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- a) revisão bibliográfica sobre poliamidas, absorção de água nos polímeros e cristalinidade;
- b) realizar um planejamento experimental contemplando corpos de prova em condições de processo similares para dois compósitos de poliamida 6 com de fibra de vidro 30%;
- c) planejar distintas condições de hidratação para os corpos de prova gerados;
- d) avaliar as propriedades mecânicas através dos ensaios de tração, flexão e impacto;
- e) avaliar a fase cristalina dos materiais através de calorimetria exploratória diferencial (DSC - *differential scanning calorimeter*);
- f) avaliar e comparar as propriedades dos dois tipos de compósito PA 6 aplicando princípios estatísticos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS

A norma ASTM D3878 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015) define um material compósito como uma substância formada de dois ou mais materiais, insolúveis um no outro, combinados com o objetivo de formar um material de engenharia utilizável, que possua certas propriedades não presentes nos materiais separadamente.

Compósitos poliméricos são constituídos por uma fase contínua, chamada de matriz polimérica, responsável pela estrutura do compósito, e uma fase descontínua, que fica dispersa na matriz, responsável por modificar propriedades do material polimérico ou apenas reduzir custos (NETO; PARDINI, 2006).

A obtenção de compósitos e nanocompósitos com fibras de vidro, partículas inorgânicas, fibras vegetais e argilas são as formas mais comuns de reforço, para as PA segundo a literatura (OLIVEIRA et al., 2015; GÜLÜ; ÖZDEMİR; ÖZDEMİR, 2006; SILVA et al., 2013; LI et al., 2013; SANTOS et al., 2007)

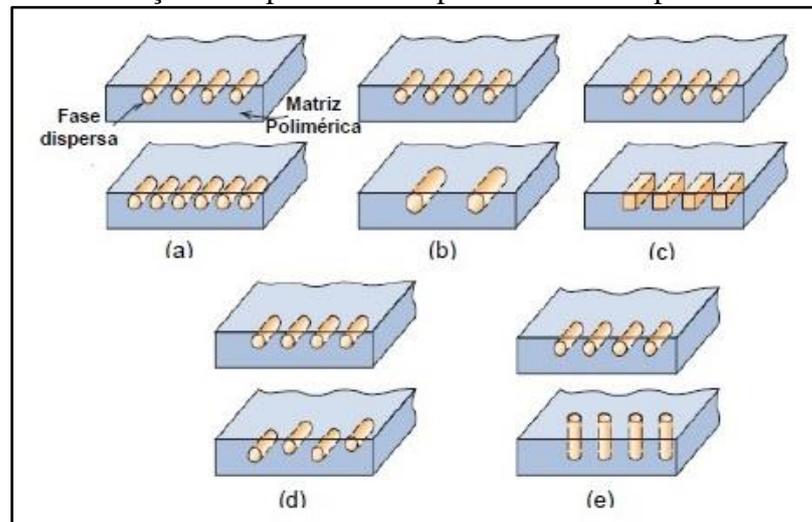
Os principais objetivos no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras é aumentar a resistência e/ou rigidez com o menor peso específico possível. Essas características são indicadas pela resistência específica (razão entre o limite de resistência a tração e o peso específico) e módulo específico (razão entre o módulo de elasticidade e o peso específico) (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Os compósitos reforçados com fibras estão divididos em duas categorias: fibras longas (contínuas) e fibras curtas (descontínuas). De um modo geral, fibras curtas apresentam comprimento inferior a 50 mm, e as longas acima de 50 mm (DAMIANI, 2013; RABELLO, 2000; RAI; SINGH, 2003; WIEBECK; HARADA, 2005; LIANG, 2013).

A produção de compósitos de matriz polimérica com fibras curtas apresenta características muito relevantes, como a facilidade e baixo custo de processamento, além de possibilitar a produção de peças com geometrias complexas, o que não é possível quando se utiliza as fibras contínuas (DAMIANI, 2013).

Conforme demonstrado na Figura 2 às propriedades finais dos compósitos reforçados com fibras são consequência de muitos fatores, sendo os principais: (a) concentração, (b) dimensão, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação das fibras além da adesão fibra/matriz (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; XANTHOS, 2010).

Figura 2 – Representação esquemática das várias geometrias e distribuições das partículas dispersas na matriz polimérica



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH (2016).

### 3.1.1 Compósito de poliamida com fibra de vidro

Os artefatos confeccionados em poliamidas são os maiores consumidores de fibra de vidro como reforço, a incorporação de 10% a 50% de fibra de vidro na poliamida aumenta significativamente a sua resistência a tração, melhora sua estabilidade dimensional e térmica em elevadas temperaturas (CAMARGO, 2012).

A influência da incorporação da fibra de vidro nas propriedades das poliamidas já foi apresentada em artigos científicos, citando principalmente análises termogravimétricas, as quais revelaram que a aplicação de fibra de vidro permite melhorar a estabilidade térmica dos compósitos. No entanto análises de calorimetria exploratória diferencial relataram que a adição de fibra de vidro na matriz polimérica diminui significativamente o grau de cristalinidade, verificaram-se reduções de cerca de 5% no grau de cristalinidade (CAMARGO, 2012).

Através de ensaios mecânicos para determinação das propriedades mecânicas foi possível observar que a temperatura de transição vítrea é sensível à absorção de umidade (reduz na presença de umidade). Porém, a adição de fibra de vidro na poliamida 6,6 resulta num aumento significativo na resistência do material, à medida que a deformação associada à fratura diminui, (FAUSTINO, 2014).

Quando a adesão fibra-matriz é fraca, fendas se formam na interface provocando fratura prematura, por outro lado, se as propriedades mecânicas melhoram significativamente com a adição de fibras significa que adesão fibra-matriz é forte (CAMARGO, 2012).

As propriedades mecânicas de um compósito reforçado dependem do tipo de polímero, da razão de aspecto da fibra, da sua concentração, da sua dispersão e da sua orientação (CAMARGO, 2012).

### 3.2 POLIAMIDAS

De acordo com Araújo (2002), as poliamidas (PA) ou Nylons<sup>®</sup>, nome pelo qual são comercialmente conhecidas, foram os primeiros materiais reconhecidos como termoplásticos de engenharia, devido às excelentes propriedades mecânicas que permitem que as poliamidas sejam utilizadas em condições de exposição ao calor e contato com solventes orgânicos, ou ainda em aplicações que anteriormente eram atendidas somente por materiais metálicos (WIEBECK; HARADA, 2005).

Wallace H. Carothers da DuPont CO foi o responsável por sintetizar as poliamidas em 1935, inicialmente o seu uso foi dominado por aplicações na forma de fibras têxteis. A partir de 1941 outros produtos obtidos por extrusão e injeção foram desenvolvidos, sendo largamente difundidos somente em 1950 (CAMARGO, 2012).

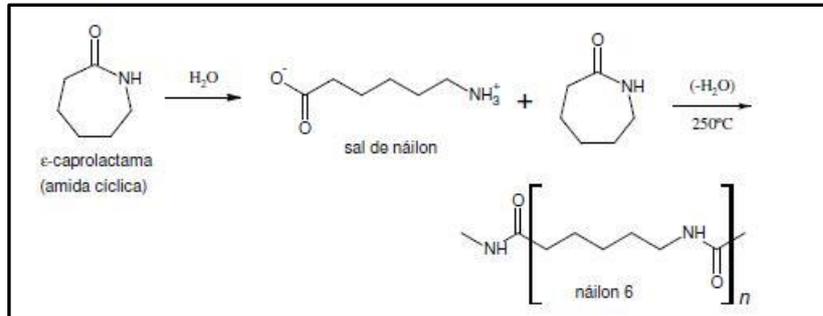
A estrutura molecular das poliamidas se caracteriza pela repetição de grupos funcionais amida (-CONH-) ao longo da cadeia polimérica intercalados por sequências de grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-). Tais polímeros são denominados de poliamidas alifáticas, enquanto que as poliamidas que apresentam anéis benzênicos em suas unidades de repetição são poliamidas aromáticas (ARAÚJO, 2002).

Ainda segundo Araújo (2002) na sua nomenclatura mais usual, as poliamidas apresentam números que indicam o número de átomos de carbono presentes entre os grupos amida do polímero. O primeiro algarismo indica o número de átomos de carbono presentes na diamina usada como monômero, enquanto que o segundo algarismo indica o número de átomos de carbono do ácido dicarboxílico. No caso de poliamidas produzidas por aminoácidos, a nomenclatura indica o número de átomos de carbono presentes no aminoácido. Portanto, PA 4,6, PA 6,6, PA 6,10, PA 6,12, assim com PA 6, PA 7, PA 11 e PA 12 são alguns polímeros que fazem parte da família das poliamidas.

As poliamidas alifáticas apresentam estrutura linear que contém os grupos polares amidas, que estão espaçados em intervalos regulares ao longo da cadeia polimérica, isso permite uma cristalização parcial do polímero com elevada atração intermolecular. As sequências metilênicas presentes nas moléculas das poliamidas conferem flexibilidade molecular nas regiões amorfas do polímero, em temperaturas acima da temperatura de

transição vítrea ( $T_g$ ). A combinação destas duas características resulta em um material de alta tenacidade e ótimo desempenho mecânico (ARAÚJO, 2002). A Figura 3 ilustra a reação de polimerização por abertura de anel da poliamida 6 (PA 6).

Figura 3 – Reação de polimerização por abertura do anel da poliamida 6



Fonte: ARAÚJO (2002).

As propriedades físicas e mecânicas das poliamidas são afetadas pelo grau de cristalinidade do polímero. Diferente de outros materiais, as poliamidas podem variar o grau de cristalinidade em 40%, dependendo das condições de processamento. A poliamida 6, por exemplo quando resfriada lentamente pode atingir 50 a 60% de cristalinidade, ao passo que com resfriamento rápido em peças de reduzidas espessuras, o grau de cristalinidade pode ser de apenas 10%.

Nos polímeros parcialmente cristalinos, as propriedades do material são dependentes não só do grau de cristalinidade, mas também do tamanho médio, distribuição de tamanhos e orientação dos cristalitos formados. Diferentes estruturas morfológicas podem ser produzidas de acordo com o método de processamento. Em solidificações com resfriamento lento, cristalitos do tipo esferulitos podem ser gerados, já resfriamentos bruscos, geram apenas finas estruturas agregadas.

No processo de injeção de materiais poliméricos, o material é solidificado no interior do molde, onde a camada superficial é resfriada mais rapidamente do que o núcleo, acarretando um grau de cristalização maior, menos imperfeições cristalinas com maior homogeneidade na morfologia do interior da peça (ARAÚJO, 2002).

### 3.2.1 Poliamida 6

A PA 6 é um polímero polar alifático linear, sua funcionalidade está diretamente ligada aos grupos amida ( $-CO-NH$ ). Submetida a altas temperaturas apresenta boas

propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e estabilidade dimensional (DAMIANI, 2013).

A PA 6, juntamente com a PA 6,6, são as poliamidas de maior consumo no mercado, são empregadas com sucesso em peças de engenharia além das áreas de fibras e filmes (LA MANTIA et al., 1998).

Produtos em PA 6 são utilizados numa ampla gama de aplicações principalmente na indústria automotiva e elétrica, utilizadas em sua maior parte em regiões que atingem temperaturas elevadas (BNDES, 2014). Isso se deve não só pelas excelentes propriedades do material e sua facilidade de processamento, mas também pela boa aparência dos injetados. Por outro lado, as poliamidas são altamente higroscópicas e sensíveis ao entalhe, ou seja, são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados, devido a sua baixa resistência à propagação da trinca (OLIVEIRA; LAROCCA; PESSAN, 2012).

A adição de fibra de vidro aumenta a estabilidade dimensional da PA 6, tornando possível a moldagem por injeção de diversas peças técnicas com tolerâncias muito pequenas. Isso porque esse material possui tendência a absorver umidade em equilíbrio com o ambiente e de apresentar comportamento frágil em baixas temperaturas, principalmente abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e na presença de entalhe, geralmente reduz a sua estabilidade dimensional e resistência ao impacto (KOHAN, 1995; WIEBECK; HARADA, 2005).

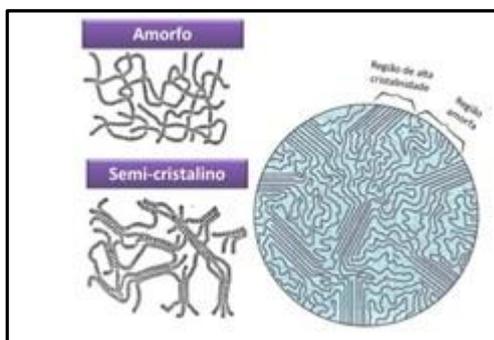
Os valores máximos de absorção de água na PA 6 chegam a 9,5% de ganho de massa, quando em equilíbrio imersas em água. Em ambientes com umidade relativa do ar na faixa de 50%, o ganho de massa fica em torno de 2,8%. As poliamidas menos sensíveis à umidade são: PA 6,12, PA 11 e PA 12 (DAMIANI, 2013).

### 3.3 CRISTALINIDADE DOS POLÍMEROS

Polímeros devido ao seu tamanho ou massa molecular elevada são geralmente semicristalinos, com regiões cristalinas dispersas no material amorfo restante. As regiões amorfas são resultantes de qualquer desordem ou falta de alinhamento na cadeia, sendo uma condição muito comum já que a torção, dobras e enrolamentos das cadeias impedem a correta ordenação de todos os segmentos de todas as cadeias. Outros efeitos estruturais também têm influência sobre a determinação da extensão da cristalinidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). O grau de cristalinidade pode variar desde completamente amorfo até aproximadamente 95% cristalino. A Figura 4 ilustra de forma simplificada as regiões amorfas

e cristalinas de um polímero semicristalino.

Figura 4 – Representação esquemática de diferentes regiões em um polímero semicristalino.



Fonte: CARVALHO (2016).

A densidade de um polímero cristalino é comparativamente maior que o amorfo do mesmo material e com a mesma massa, uma vez que as suas cadeias estarão mais densamente compactadas na estrutura cristalina. O grau de cristalinidade pela massa pode ser determinado a partir da densidade, de acordo com a Equação 1:

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c (\rho_e - \rho_a)}{\rho_e (\rho_c - \rho_a)} \cdot 100 \quad (1)$$

Sendo  $\rho_c$  a densidade do polímero perfeitamente cristalino,  $\rho_e$  representa a densidade do polímero para o qual o percentual de cristalinidade deve ser determinado,  $\rho_a$  é a densidade do polímero totalmente amorfo. Os valores de  $\rho_a$  e  $\rho_c$  devem ser medidos utilizando-se outros meios experimentais (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

O grau de cristalinidade de um polímero está diretamente ligado à taxa de resfriamento durante o processo de solidificação e a configuração da cadeia. Durante a cristalização com o resfriamento através da temperatura de fusão, as cadeias encontram-se entrelaçadas e embaraçadas no líquido viscoso, precisando assumir uma configuração ordenada, para que isso ocorra, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem umas em relação às outras (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A estrutura molecular e a configuração da cadeia, também influenciam a habilidade de cristalização de um polímero, quando maior o grau de cristalinidade, maior é a organização das cadeias do polímero (WIEBECK; HARADA, 2005).

A relação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um fator delicado, pois apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas das

poliamidas (WIEBECK; HARADA, 2005).

O grau crescente de cristalinidade do polímero influencia diretamente em propriedades como: aumento da rigidez, maior tensão de ruptura, maior densidade, estabilidade dimensional (mais estável),  $T_m$  (temperatura de fusão) e  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) maiores, resistência química (menor solubilidade dos cristais), resistência à abrasão, tração e módulo, maior temperatura de utilização (maior energia para fundir em virtude das suas cadeias ordenadas), diminuição da resistência ao impacto (materiais mais rígidos), menor alongamento na ruptura e aparência mais opaca (KLATA; VAN DE VELDE; KRUCINSKA, 2003).

Em contrapartida, se a absorção de água reduz o grau de cristalinidade, deteriorando as características do polímero, apresenta, porém a vantagem de superior tenacidade e resistência ao impacto (WIEBECK; HARADA, 2005).

Presente na estrutura molecular das poliamidas os grupos amidas (-CO-NH-) espaçados por sequências hidrocarbônicas, resultam em ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Esse tipo de interação permite que a cristalização das cadeias poliméricas das poliamidas aconteça numa conformação zig-zag planar compacta, com ligações de hidrogênio entre elas. Essa forte atração intermolecular resulta em polímeros com alto ponto de fusão. As unidades repetitivas que possuem menor distância entre os grupos amida, (maior quantidade de ligações de hidrogênio) e, conseqüentemente, aumentam a capacidade de cristalização e também a resistência mecânica e térmica apresentando, porém, a desvantagem de uma maior absorção de água. A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um ponto crítico, visto que estes dois fatores apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas das poliamidas (WIEBECK; HARADA, 2005).

O grau de cristalinidade das poliamidas é notável nas propriedades físicas do material, no entanto, o efeito da cristalinidade não pode ser abordado de modo independente da absorção de água pelas poliamidas, devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio que se transformam em hidroxilas. A presença de água funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias e diminuindo a cristalinidade e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero (WIEBECK; HARADA, 2005).

O impacto da cristalinidade sobre as propriedades das poliamidas faz com que a sua determinação seja crucial, ou seja, de um lado, o aumento na cristalinidade significa superior resistência mecânica, térmica e à abrasão, alta dureza e boas propriedades químicas. Por outro lado, a absorção de água reduz o grau de cristalinidade, que por sua vez reduz a rigidez e resistência mecânica do polímero, porém, aumenta a resistência ao impacto e a tenacidade

(NOVELLO, 2010; WIEBECK; HARADA, 2005).

Durante a moldagem por injeção, a massa fundida do polímero é forçada sob altas pressões para dentro do molde ou cavidade, que é resfriado abaixo do ponto de fusão do polímero fazendo com que o polímero congele, resultando assim em uma parte sólida da forma desejada.

A temperatura na qual o molde é mantido é uma importante variável de processo, particularmente para polímeros semicristalinos, uma vez que comanda a transferência de calor entre o polímero e o molde e, em última instância, controlará o processo de cristalização, consequentemente, a temperatura do molde afeta as propriedades físicas e mecânicas da peça injetada (FORNES; PAUL, 2003; HARADA, 2004).

Conforme mencionado por Harada (2004) durante o processo de resfriamento de um polímero semicristalino as cadeias moleculares aproximam-se umas das outras e começam a formar cristalinicos (pequenas regiões de regularidade). Quanto mais lento for o resfriamento maior é o número de moléculas que conseguem se ordenar e formar cristalinicos, consequentemente, a cristalinidade resultante é alta e a contração também.

Além da transferência de calor, as tensões de cisalhamento impostas sobre o polímero fundido são um fator importante no processo de cristalização. Graus elevados de estresse, particularmente na superfície do molde, fazem com que as cadeias de polímero se alinhem na direção do fluxo, facilitando assim a cristalização.

Segundo Fornes e Paul (2003) geralmente, a camada mais externa sofre um resfriamento rápido, enquanto o núcleo da parte moldada experimenta taxas de resfriamento mais lentas e menos estresse, devido às diferenças de refrigeração e velocidade. As propriedades entre o núcleo da parte moldada e a camada externa podem ser significativas nos termoplásticos semicristalinos reforçados com fibra de vidro, ou seja, a camada externa e o núcleo diferem tanto na cristalização quanto na orientação.

A região externa dos termoplásticos semicristalinos contém apenas a forma  $\gamma$ -cristalina, isto se deve em grande parte devido ao resfriamento rápido da camada externa a baixas temperaturas e mobilidade limitada da cadeia, a região central por outro lado, contém ambas as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  (FORNES; PAUL, 2003).

### **3.3.1 A determinação quantitativa da cristalização de um polímero semicristalino**

Polímeros semicristalinos possuem uma estrutura que é muito sensível a condições de processos e tratamentos termomecânicos. A fração de massa da fase cristalina é

particularmente dependente do processamento devido aos efeitos de texturização e orientação da cadeia (MILLOT et al, 2015).

Segundo MILLOT et al, (2015), o resfriamento rápido após o processo de fusão geralmente torna o índice de cristalinidade ( $X_c$ ) menor, principalmente no caso de polímeros que tem baixa cinética de cristalização. Isso pode ser prejudicial para as características físicas e as propriedades de utilização das peças injetadas. No caso de polímeros que possuem temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente, a cristalização pode ser totalmente inibida em resfriamento rápido.

A determinação quantitativa da cristalização de um polímero semicristalino depois do processamento termomecânico é obrigatória para a compreensão de suas propriedades. Vários métodos podem ser utilizados para esse objetivo: calorimetria exploratória diferencial (DSC), medições de densidade, espalhamento de raios-X, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Raman e infravermelho (MILLOT et al, 2015).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas para medir a cristalinidade na indústria dos polímeros. A principal fonte de erro no índice cristalino ( $X_c$ ) de artigos poliméricos de baixa cristalinidade é o desenvolvimento de cristalinidade adicional durante a varredura DSC (KHANNA; KUHN, 1997).

Ainda segundo MILLOT et al, (2015), o método de DSC baseia-se na medição da energia (calor) fornecida a uma taxa constante ao material para que seja possível a fusão de sua fase cristalina. Um grande inconveniente desse método é que fases termodinamicamente instáveis presentes no material podem se reorganizar em fases estáveis durante o DSC. Portanto, a fusão endotérmica não fornece informações na verdadeira estrutura do material já que o mesmo combina a fusão de ambos os cristais iniciais com a reorganização de outros.

Polímeros semicristalinos aromáticos, alguns poliésteres alifáticos e poliamidas alifáticas (5 e 6), são típicos polímeros submetidos à cristalização restrita sob resfriamento rápido. Durante a varredura de calor da análise de DSC, a cristalização a frio pode ocorrer acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (MILLOT et al, 2015).

De acordo com MILLOT et al, (2015), assumindo que o DSC está previamente ajustado às análises, é relativamente fácil determinar a quantidade de matéria envolvida nos processos de fusão e cristalização por resfriamento. Avaliar a verdadeira cristalinidade do material original é simples, geralmente considera-se que o calor específico ou entalpia de fusão,  $\Delta H_m^\circ$ , e a temperatura específica de cristalização  $\Delta H_c^\circ$  do material 100% teoricamente cristalino têm o mesmo valor absoluto no equilíbrio da temperatura de fusão  $T_m^\circ$ .

Contudo, o intervalo de temperatura entre a cristalização e fusão é muito grande,

tipicamente 100°C ou mais para o tipo de polímeros previamente mencionados. (MILLOT et al, 2015).

Os fatores que contribuem para a falha do DSC na medição de baixos níveis de cristalinidade em poliamidas são identificados como sendo: cristalização silenciosa entre a transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão ( $T_m$ ). Dificuldades em embalar uma amostra de poliamida sem umidade (em vestígios de umidade há uma ampla cristalização endotérmica concorrendo com uma ampla cristalização exotérmica), e uma exotermia sub- $T_m$ , especialmente em poliamidas de baixa cristalinidade, devido ao relaxamento induzido pelo processamento. Esses fatores, específicos para poliamidas, mascaram a observação da cristalização a frio e levam a índices substancialmente maiores do que cristalinidade real (KHANNA; KUHN, 1997).

### 3.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA NOS POLÍMEROS

A absorção e a presença de umidade na estrutura polimérica é um dos fatores que causam envelhecimento do material, alterando além da aparência física as propriedades térmicas, ópticas, elétricas, físicas e químicas. Além disso, a absorção principalmente de água, pode causar alterações diretas nas propriedades mecânicas, tais como: elasticidade, resistência à tração, resistência ao impacto, (KRZYZAK, GASKA E DULEBA, 2013).

Segundo Krzyzak, Gaska e Duleba (2013), além de alterações nas propriedades mecânicas, características como massa e dimensões dos produtos podem ser alteradas, o estresse causado pelo entumescimento do material pode conduzir a danos no elemento ou a toda estrutura. A estabilidade dimensional é particularmente importante nos componentes com tolerâncias muito pequenas, a melhoria da estabilidade dimensional dos materiais hidrofílicos é afetada pela adição de carga, como fibra de vidro, por exemplo.

De acordo com Benaarbia, Chrysochoos e Robert (2016) na interface entre fibras e matriz ocorre uma tentativa de restringir o inchaço através rigidez das fibras. A plastificação do polímero por meio do deslocamento das moléculas e enfraquecimento da interface entre fibra e matriz também é uma das consequências da absorção de água, sendo este efeito reversível.

O principal processo de degradação das poliamidas acontece por cisão de cadeias, onde as ligações químicas localizadas no grupo amida são quebradas por uma energia superior à energia da ligação, sendo esta energia propiciada de diferentes formas, como luz, radiação, calor ou cisalhamento. A presença de umidade é um dos fatores que facilita a degradação das poliamidas, 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 restantes. Isso justifica o fato de as PA serem rigorosamente secas antes do processamento (DE PAOLI, 2008).

Krzyzak, Gaska e Duleba (2013) afirmam ainda que o material úmido é também mais permeável a gases, para CO<sub>2</sub> a permeabilidade da PA 6 úmida é três vezes maior do que para a PA 6 seca. A presença de umidade na estrutura do material também influencia a deterioração das propriedades térmicas de isolamento e dielétricas.

A absorção de água nos polímeros é um aspecto importante no processo de transformação principalmente no processo de moldagem por injeção. Materiais hidrofóbicos tais como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) têm absorção mínima de água, polímeros semicristalinos como polióxido de metileno (POM), poliamida (PA), poli tereftalato de etileno (PET), polibutileno tereftalato (PBT) têm propriedades superiores aos materiais amorfos, contudo, devido às propriedades higroscópicas podem levar água para dentro da estrutura (KRZYZAK, GASKA E DULEBA, 2013).

Durante o processamento de materiais poliméricos, o nível de umidade não deve exceder os valores limite, se o processo de moldagem por injeção utiliza grânulos úmidos à hidrólise conduz a mudanças estruturais no polímero (degradação) e resulta na deterioração das propriedades mecânicas, particularmente na tenacidade e resistência conforme mencionado por Silva, Tognana e Salgueiro (2013).

A presença de umidade excessiva reduzirá a viscosidade do polímero, o que é a causa de muitos problemas de processamento, além é claro de afetar a aparência da peça.

De acordo com Harada (2004) a fim de alcançar um processo de injeção com alta qualidade nos produtos acabados algumas ações preventivas devem ser tomadas:

- a) realizar o processo de secagem nos grânulos de material polimérico;
- b) armazenar os materiais poliméricos em sacos de embalagem com uma camada especial de alumínio para limitar a penetração de umidade para o interior;
- c) selar a embalagem;
- d) utilização de funil fechado.

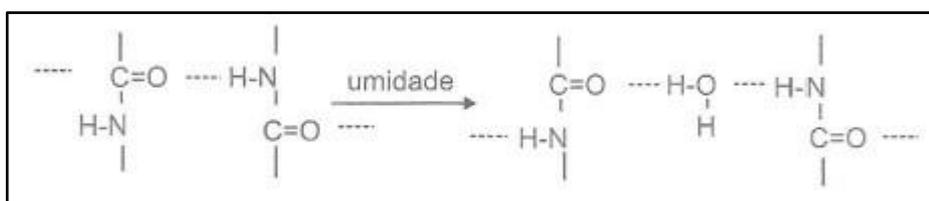
Medidas preventivas podem reduzir significativamente o teor de umidade, mas devido a propriedades higroscópicas de alguns materiais é frequentemente necessário um processo de secagem de material antes do processamento.

A PA 6 e a PA 6,6 atingem a tenacidade ótima após serem estabilizadas com 1-2% de umidade, sendo assim seus produtos não podem ser colocados imediatamente em serviço. Após serem injetadas, as peças devem ser hidratadas para que possam adquirir todas as

propriedades características das poliamidas. Literaturas sugerem imersão em banhos de ambiente não oxidante (ceras e óleos lubrificantes) a temperaturas entre  $T_m$  e  $T_g$  do polímero. No entanto, o custo elevado e a dificuldade de limpeza das peças fazem com que as indústrias priorizem pela hidratação em banho de água quente (WIEBECK; HARADA, 2005).

Na figura 5 é possível observar que a molécula de água ao ser absorvida pela poliamida aumenta o espaçamento entre as moléculas poliméricas, aliviando as tensões intermoleculares.

Figura 5 – Esquema da interação intermolecular da água pelas poliamidas.



Fonte: WIEBECK; HARADA (2005)

### 3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas são parâmetros ou características do material que compreendem a resposta dos materiais as influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. A natureza dessa resposta depende da temperatura e do tempo, bem como da estrutura do material, da massa molar e das condições de ensaio e preparação da amostra (FACTORI, 2009; AKCELRUD, 2007).

Materiais poliméricos, em níveis normais de tensão, apresentam comportamento mecânico visco elástico, ou seja, um comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento (CASSU; FELISBERTI, 2005; AKCELRUD, 2007).

As propriedades de tensão constituem-se nos mais importantes indicadores da resistência mecânica de um material. O módulo de elasticidade é essencialmente uma medida da rigidez do material, sendo muito útil na escolha de um polímero para uma dada aplicação.

Pode-se estabelecer que o material ideal para certo produto deva exibir comportamento, quando em uso normal, idêntico ao observado na região em que o módulo é medido. Desta forma seria possível analisar a manutenção das características elásticas (deformação proporcional à tensão), em condições de serviço.

A deformação ( $\epsilon$ ) é a medida da ductilidade de um material, determinada em um teste de resistência à tração, é o aumento no comprimento útil medido após a ruptura dividido pelo comprimento útil original, uma maior deformação indica uma maior ductilidade (FREDEL; ORTEGA; BASTOS, 2015).

A tenacidade é uma medida da energia necessária para romper o polímero, e pode ser avaliada por meio da medida da área sob a curva tensão *versus* deformação do polímero (CANEVAROLO JÚNIOR, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com Galdámez (2002), os processos de fabricação das indústrias envolvem diversos fatores e níveis de regulagens, que exercem influência direta na qualidade dos produtos. Uma dificuldade comum nas empresas ao realizar experimentos é a necessidade de estudar de forma simultânea o efeito desses fatores com diferentes níveis de regulagens.

É comum utilizar técnicas de planejamento de experimentos para avaliação e melhoria de um determinado produto ou processo que sofre influência de um ou mais fatores (GALDÁMEZ, 2002). Essas técnicas fundamentadas em estatística são especialmente úteis na engenharia com a finalidade de melhorar o desempenho de um processo de fabricação. Elas têm também aplicação irrestrita no desenvolvimento de novos processos, pois a maioria dos processos pode ser descrita em termos de muitas variáveis controláveis (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Segundo Montgomery e Runger (2010), usando planejamento de experimentos, os engenheiros podem determinar que um subconjunto das variáveis de processos atue com maior influência no desempenho do processo. Os resultados de tal experimento podem conduzir a:

1. melhor rendimento do processo;
2. redução na variabilidade do processo e uma melhor obediência aos requerimentos nominais ou alvos;
3. redução nos tempos de projeto e desenvolvimento;
4. redução nos custos de operação.

Ainda segundo Montgomery e Runger (2010), a aplicação de experimentos planejados estatisticamente em projetos de engenharia inclui:

1. avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
2. indicação dos parâmetros de projetos chaves que causem impacto no desempenho do produto;
3. seleção de parâmetros de projeto de modo que o produto tenha resultados satisfatórios sob uma ampla variedade de condições de trabalho (ou que o projeto seja robusto);
4. avaliação de diferentes materiais.

Neste sentido o presente trabalho aplica os itens 3 e 4 acima para definir o planejamento experimental.

O uso de planejamento de experimentos na engenharia pode resultar em maior facilidade na fabricação dos produtos, no melhor desempenho e confiabilidade em campo comparado aos seus concorrentes.

Normalmente os experimentos planejados são utilizados sequencialmente, ou seja, o primeiro experimento é um sistema complexo, com muitas variáveis controláveis (experimento exploratório), projetado a fim de determinar que variáveis são mais importantes. Para refinar essa informação e determinar quais ajustes são solicitados nas variáveis mais importantes de maneira a melhorar o processo são utilizados experimentos subsequentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Por fim o objetivo do experimento é aperfeiçoar, ou seja, determinar quais os níveis resultantes das variáveis críticas para o melhor desempenho do processo.

Segundo Montgomery e Runger (2010), cada experimento envolve a seguinte sequência de atividades:

1. conjectura, ou seja, a hipótese original que motiva o experimento;
  2. experimento, teste feito para investigar a conjectura;
  3. análise estatística dos dados do experimento;
  4. conclusão do que se aprendeu em relação da conjectura original do experimento.
- É comum que o experimento conduza a uma conjectura revisada e a um novo experimento, e assim quantas vezes forem necessárias.

Montgomery e Runger (2010) afirmam ainda que experimentos estatisticamente planejados concedem eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise de dados resulta na objetividade científica das conclusões.

## 4.2 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Ocasionalmente temos níveis diferentes de um único fator que se deseja comparar. Algumas vezes, cada nível do fator é chamado de um tratamento, um termo muito geral que pode ser reportado a aplicações iniciais da metodologia de planejamento de experimentos. A resposta para cada um dos tratamentos é uma variável aleatória (MONTGOMERY; RUNGER 2010).

A análise de variância pode ser utilizada para avaliar a igualdade dos efeitos dos tratamentos.

## 4.3 MÉTODO DE FISHER DA MÍNIMA DIFERENÇA SIGNIFICATIVA

O método de Fisher é um procedimento bastante robusto para o estudo das similaridades em situações multivariadas entre várias populações (PADOVANI, 2004).

É comum que analistas queiram testar mais do que  $a-1$  comparações usando os mesmos dados.

Segundo o Teste de Fisher as condições que não apresentam diferença significativa entre as médias dos níveis são visíveis quando a barra da incerteza da diferença das médias está posicionada sobre a linha zero.

Já as diferenças negativas, deslocadas à esquerda, significam que o valor da primeira condição é menor do que a segunda e as diferenças positivas, deslocadas a direita significam que o valor da primeira condição é maior do que a segunda. Essas condições podem ser observadas nas Figuras que estão no Apêndice.

## 4.4 MATERIAIS

Para realização deste trabalho utilizou-se dois diferentes compósitos de poliamida 6 com fibra de vidro, de interesse da empresa SAS Plastic, que são: Durethan BKV30 de fabricação da Lanxess (principal material no uso das peças técnicas da SAS Plastic) e Technyl C216V30 de fabricação da Rhodia (candidato a substituto).

Com o objetivo de comparar as propriedades mecânicas dos compósitos de poliamida 6 com fibra de vidro curta 30% (PA 6+ FV 30%) + pigmento preto 2%, corpos de prova foram injetados em duas temperaturas de molde distintas e submetidos a diferentes processos de hidratação.

### 4.4.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.4.1.1 Compósito de poliamida 6 com fibra de vidro 30% - Durethan BKV30

Utilizou-se a poliamida 6 (LANXESS) na forma de “*pellets*”, nomenclatura Durethan BKV 30. Na tabela 1 estão apresentadas as características deste compósito de uso atual da empresa SAS Plastic.

Tabela 1 – Poliamida 6 com fibra de vidro 30% - Durethan BKV30

Características	Norma	Valores
Densidade	D 792	1.36 (g/cm <sup>3</sup> )
Absorção de água	D 570	1%
Tensão na Ruptura	D 638	180 MPa
Tensão no alongamento	D 638	6%
Módulo de Tensão	D 638	9.2 GPa
Módulo de Flexão	D 790	8.3 GPa
Resistência ao impacto, Izod entalhado	D 256	
23°C		120 (J/m)
-40°C		100 (J/m)
Temperatura de Fundido		270 – 290 °C
Temperatura de Molde		70 – 110 °C

material seco como moldado

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

#### 4.4.1.2 Compósito de poliamida 6 com fibra de vidro 30% – Technyl C216V30

Foi utilizada a poliamida 6 (Rhodia) na forma de “*pellets*” nomenclatura Technyl C216V30. Na Tabela 2 estão apresentadas as características deste compósito candidato a substituir o de uso atual (LANXESS) pela empresa.

Tabela 2 – Poliamida 6 com fibra de vidro 30% – Technyl C216V30

<b>Características</b>	<b>Norma</b>	<b>Valores</b>
Densidade	D792	1.37(g/cc)
Absorção de água	D 570	0,80%
Tensão na Ruptura	D 638	175 MPa
Tensão no alongamento	D 638	4%
Módulo de Tensão	D 638	9.7 GPa
Módulo de Flexão	D 790	8.41 GPa
Resistência ao impacto, Izod	D 256	1.10 (J/cm)
Temperatura de Fundido		230 – 260 °C
Temperatura de Molde		80 – 100 °C

material seco como moldado

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

## 4.5 MÉTODOS

A injeção dos corpos de prova foi realizada no laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Realizou-se a secagem da matéria prima em estufa por 8 horas a 100 °C antes da injeção.

Foram utilizadas as condições de injeção sugeridas pela empresa SAS Plastic, o perfil de temperaturas da injetora foi de 260 °C, a temperatura do molde de 60 e 80 °C, o tempo de injeção foi de 5 segundos com resfriamento de 20 segundos, os corpos de prova foram injetados em injetora HIMACO modelo LH 150-80.

Conforme organograma experimental descrito na Figura 6 injetou-se corpos de prova com ambos os materiais (Durethan BKV 30, Technyl C216 V30) em distintas temperaturas de molde (60 e 80 °C).

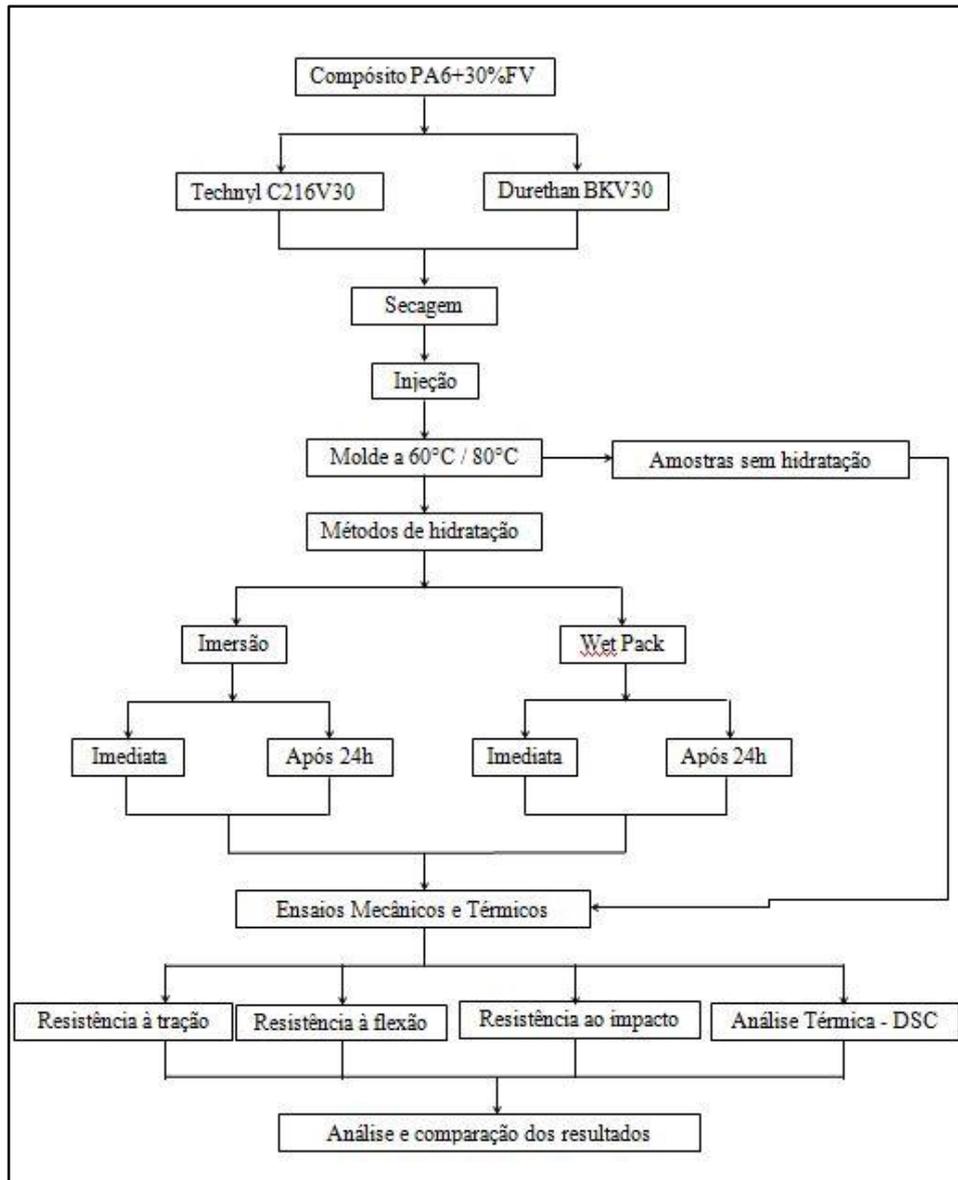
Foram reservadas amostras sem hidratação para realização dos ensaios mecânicos e térmicos.

Inicialmente injetaram-se corpos de provas para os ensaios de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto no material Durethan BKV 30, com os

parâmetros citados acima, utilizando temperatura de molde de 60 °C. Posteriormente, foram injetados corpos de prova deste mesmo material alterando apenas a temperatura de molde para 80 °C.

O mesmo roteiro foi repetido para o material Technyl C216 V30.

Figura 6 – Organograma experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

As amostras sem hidratação para ensaios mecânicos e térmicos foram separadas e injetaram-se corpos de provas para os ensaios de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto no material Durethan BKV 30, com os parâmetros citados acima, utilizando temperatura de molde de 60 °C. Num segundo momento foram injetados corpos de prova deste mesmo material alterando apenas a temperatura de molde para 80 °C.

Após a injeção os corpos de prova foram separados em conjuntos de amostras e submetidos a diferentes métodos de hidratação.

#### 4.5.1 MÉTODOS DE HIDRATAÇÃO

Foram propostos dois métodos de hidratação: imersão e *Wet Pack*; cada um deles em duas condições: hidratação imediata e hidratação após 24 horas da injeção. Para hidratar as amostras em imersão foi utilizado um tanque com temperatura da água controlada.

#### 4.5.2 Imersão imediata após injeção

Os corpos de prova foram submetidos a um banho de água aquecida e controlada a 85 °C por 4 horas. Este processo é usual na SAS Plastic.

#### 4.5.3 Imersão após 24 horas da injeção

Após 24 horas da injeção os corpos de prova foram submetidos a um banho de água aquecido e controlado a 85 °C, por 4 horas.

#### 4.5.4 *Wet Pack* imediato após injeção

Os corpos de prova foram condicionados em embalagens, devidamente identificadas, juntamente com a adição de 15% da sua massa total em água, ficando nessa imersão em torno de 40 horas em temperatura ambiente ( $\pm 20$  °C).

#### 4.5.5 *Wet Pack* após 24 horas da injeção

Após 24 horas da injeção os corpos de prova foram condicionados em embalagens, devidamente identificadas, juntamente com a adição de 15% da sua massa total em água, ficando nessa imersão em torno de 40 horas em temperatura ambiente ( $\pm 20$  °C).

A Tabela 3 apresenta a codificação / descrição do estudo.

Tabela 3 – Codificação das amostras produzidas: (#) avaliadas por ensaios mecânicos; (\*) amostras avaliadas também via DSC.

<b>Material - fabricante</b>	<b>Temperatura Molde</b>	<b>Método de hidratação</b>
Technyl – Rhodia	60 °C <sup>#*</sup> / 80 °C <sup>#*</sup>	Sem hidratação
Technyl – Rhodia	60 °C <sup>#</sup> / 80 °C <sup>#*</sup>	<i>Wet Pack</i> após 24h
Technyl – Rhodia	60 °C <sup>#</sup> / 80 °C <sup>#</sup>	<i>Wet Pack</i> imediato
Technyl – Rhodia	60 °C <sup>#*</sup> / 80 °C <sup>#*</sup>	Imersão após 24h
Technyl – Rhodia	60 °C <sup>#</sup> / 80 °C <sup>#</sup>	Imersão imediata
Durethan – Lanxess	60 °C <sup>#*</sup> / 80 °C <sup>#*</sup>	Sem hidratação
Durethan – Lanxess	60 °C <sup>#*</sup> / 80 °C <sup>#</sup>	<i>Wet Pack</i> após 24h
Durethan – Lanxess	60 °C <sup>#</sup> / 80 °C <sup>#</sup>	<i>Wet Pack</i> imediato
Durethan – Lanxess	60 °C <sup>#</sup> / 80 °C <sup>#</sup>	Imersão após 24h
Durethan – Lanxess <sup>#*</sup>	60 °C <sup>#*</sup> / 80 °C <sup>#*</sup>	Imersão imediata

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Finalizados os ensaios com os métodos de hidratação, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de ensaios mecânicos.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em equipamento universal EMIC modelo DL-3000, de acordo com a norma ASTM D638-14, a velocidade para os ensaios de tração foi de 5 mm/min conforme citado em Kohan (1995), para um total de sete corpos de prova de 165 x 13 x 3,2 mm para cada condição avaliada.

Para os ensaios de resistência à flexão foi utilizada uma velocidade 1,5 mm/min, conforme norma ASTM D790-16, realizados em equipamento universal EMIC modelo DL-3000, para um total de sete corpos de prova de 127 x 12,7 x 3,2 mm para cada condição avaliada.

Para cada condição avaliada foram encaminhados dez corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto Izod, foram entalhados com raio de 1 mm conforme citado por Canevarolo Júnior (2006), Agrawal; Araújo e Mélo (2008), utilizou-se martelo de 2,75 J em equipamento CEAST modelo Resil 25, seguindo a norma ASTM D256-15.

Não foi realizado o procedimento descrito pela norma ASTM de acondicionar os corpos de prova por 44 horas em umidade de 50±10%, para não desconfigurar o planejamento experimental com as distintas hidratações.

#### 4.6 ANÁLISE TÉRMICA

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), em equipamento modelo DSC 6000, Perkin Elmer. As amostras contendo cerca de 10 mg foram submetidas a dois

ciclos de aquecimento de 25 a 280 °C e um de resfriamento de 280 a 25 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>, conforme citado em Agrawal; Araújo e Mélo (2011).

A avaliação da cristalinidade foi realizada apenas com as amostras indicadas na Tabela 3, com o intuito de justificar os valores obtidos nos ensaios mecânicos.

O índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da PA 6 foi calculado pela razão entre os calores de fusão da PA 6 ( $\Delta H_f$ ), e de uma amostra de PA 6 hipoteticamente 100% cristalina ( $\Delta H_f^0$ ), pela Equação 3 (GAO et al., 2013).

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{wH_f^0} \cdot 100 \quad (3)$$

Sendo  $w$  a fração mássica de PA 6 na mistura ou compósito e  $\Delta H_f^0$  (PA 6) = 188 J.g<sup>-1</sup> (KOHAN, 1995; GALANTY, 1999).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TESTE DAS COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS VIA ANOVA-FISHER

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios experimentais de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto das amostras produzidas e descritas na Tabela 3.

Com o objetivo de identificar as melhores propriedades, ou seja, maior tenacidade e resistência ao impacto compararam-se as diversas amostras entre si por meio de metodologia estatística via ANOVA – Fisher.

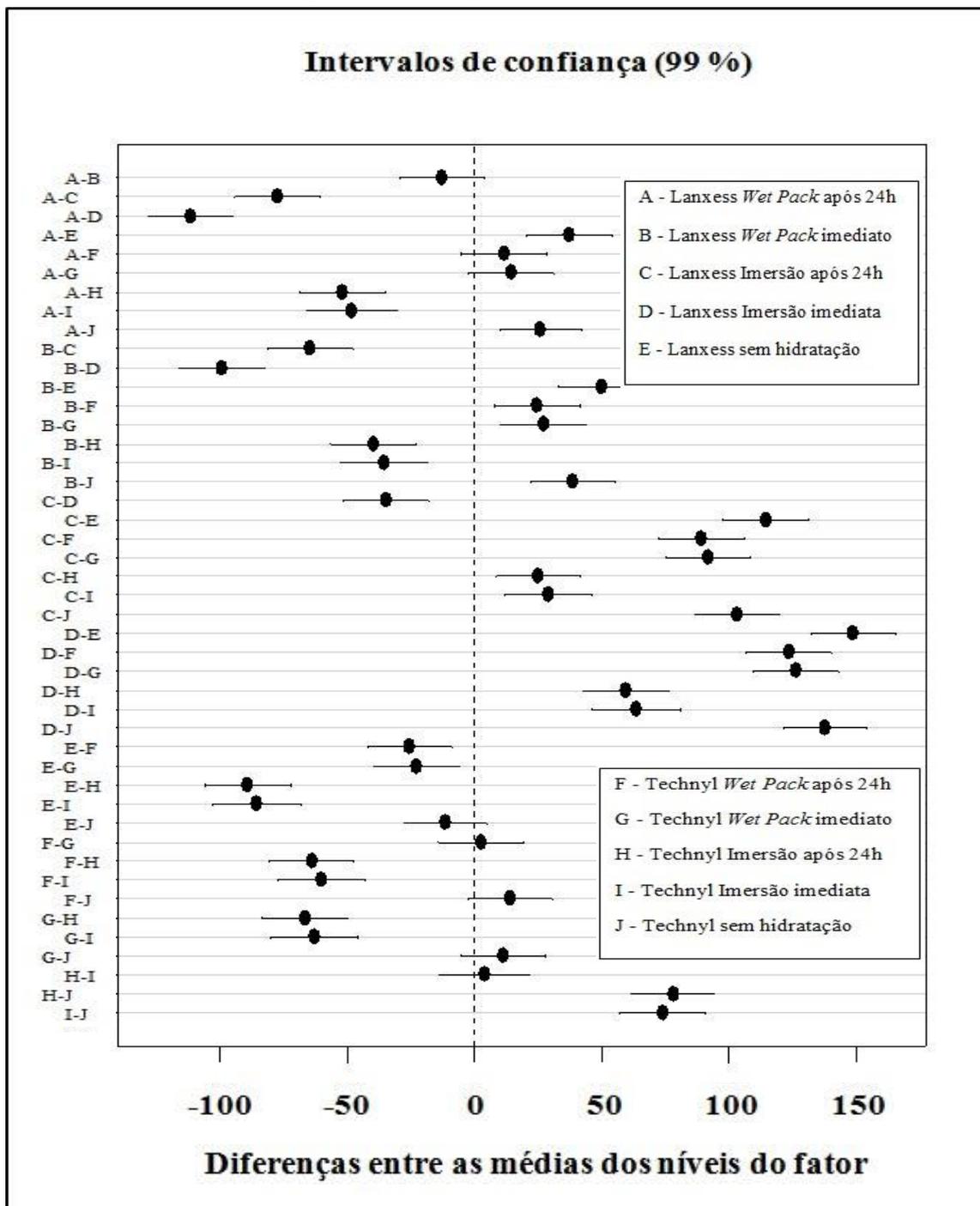
Optou-se apresentar neste capítulo apenas os resultados da resistência ao impacto e a tenacidade para a temperatura do molde de 80 °C nas diversas condições de hidratação para os dois compósitos em estudo. Os demais resultados completos (impacto 60 °C, tração 60 °C e 80 °C, tenacidade 60 °C e flexão 60 °C e 80 °C) e suas análises são apresentados nos apêndices deste trabalho. Entretanto, para não ficar prolixo este capítulo, serão relatadas as principais conclusões referentes aos ensaios detalhados nos apêndices.

Também são apresentadas neste capítulo as comparações entre os dois materiais e as duas temperaturas de molde submetidas ao mesmo método de hidratação (imersão imediata) que demonstrou maior eficácia.

### 5.1.1 Ensaio de Impacto - Molde a 80 °C

Neste sentido, foram avaliados os corpos de prova, nas distintas condições de hidratação, por meio do ensaio de resistência ao impacto e do teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência ao impacto na condição de molde a 80 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Na Figura 7 foi possível observar que não houve variação significativa entre as condições:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (G) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Na Figura 7 as diferenças negativas deslocadas à esquerda, indicam uma resistência ao impacto menor. Este comportamento pode ser observado na comparação das condições abaixo.

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (I) Technyl sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl sem hidratação;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (I) Technyl sem hidratação.

Nas condições em que aparecem as amostras E e I, observamos resultados encontrados na avaliação de resistência ao impacto do molde a 60 °C (Apêndice A), as amostras sem nenhuma hidratação desempenharam o pior resultado.

As condições confirmam que o tratamento *Wet Pack* imediato ou após 24 horas é inferior ao método de hidratação por Imersão, seja imediato ou após 24 horas.

Na Figura 7 as diferenças positivas, deslocadas a direita comprovam que o tratamento por Imersão imediata é superior aos demais.

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (D) Imersão imediata e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (I) Imersão imediata e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (I) Technyl Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (J) Technyl sem hidratação.

Concluiu-se também, que o método de hidratação imediata foi superior a imersão após 24 horas. É possível visualizar na Figura 7 esta superioridade nas comparações entre as condições (C-D), (D-E), (D-H), (D-I).

A condição D-I demonstra que o material Lanxess obteve superioridade quando comparado ao material Technyl, submetidos à hidratação por Imersão imediata.

Os ensaios de resistência ao impacto realizados nas amostras injetadas com o molde na temperatura de 60 °C, descritos no Apêndice A, demonstraram que não houve diferença significativa nos tratamentos de *Wet Pack* imediato e após 24 horas.

Foi possível observar também que o tratamento *Wet Pack* imediato ou após 24 horas é inferior aos métodos de hidratação por imersão, seja imediato ou após 24 horas. Os resultados acima descritos foram similares aos resultados dos ensaios de impacto encontrados para as amostras injetadas em molde a 60 °C, por este motivo optou-se deslocar a análise detalhada para o Apêndice A. Já nos ensaios de impacto com o molde na temperatura de 60 °C o tratamento por Imersão após 24 horas obteve maior destaque quando aplicado ao material Lanxess, já o Technyl não apresentou diferença significativa quando submetido a diferentes métodos de hidratação.

### **5.1.2 Comparação da resistência ao Impacto entre os compósitos (Molde a 60 °C e 80 °C— Imersão imediata)**

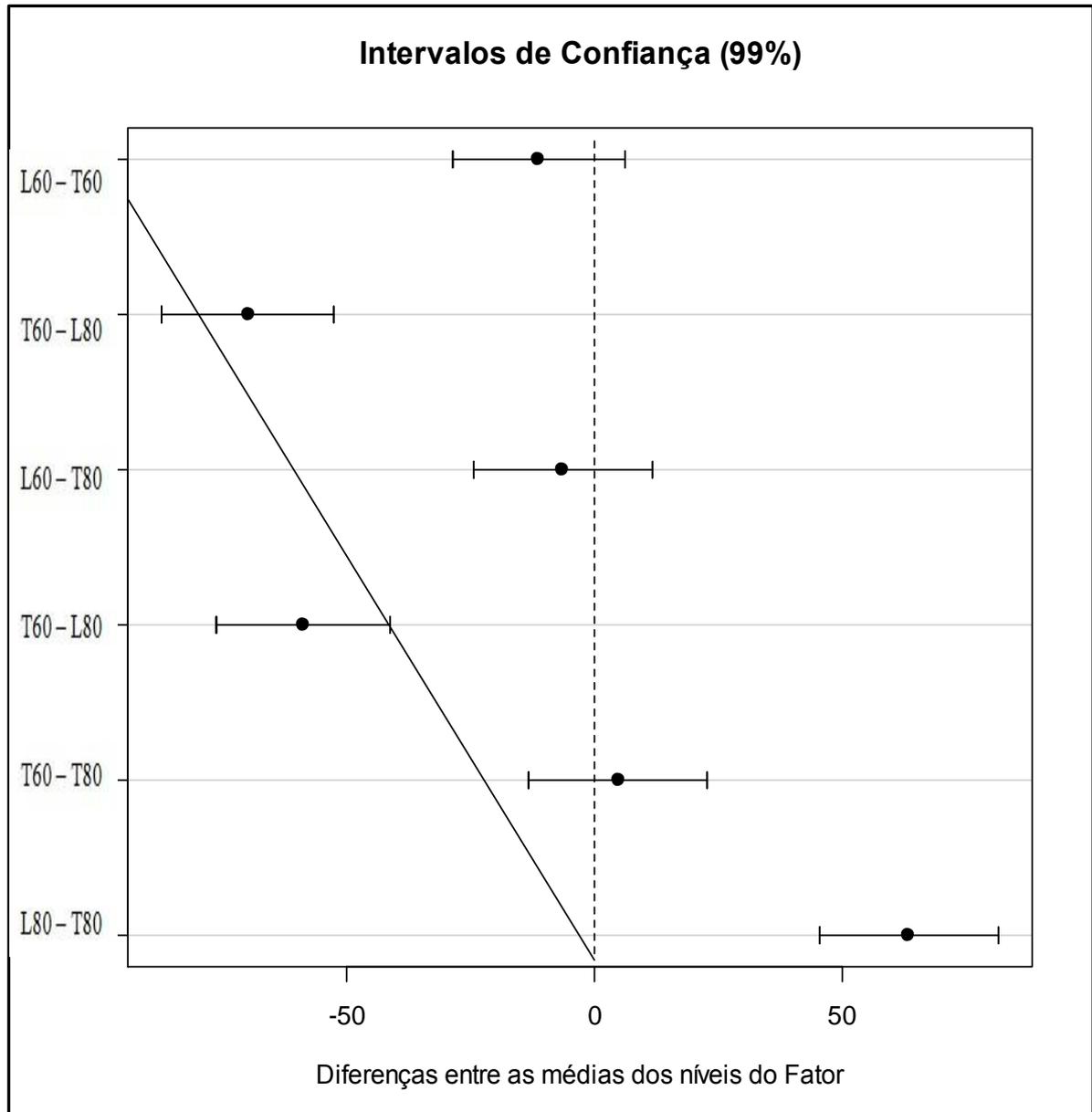
Considerando que a temperatura de trabalho indicada para o molde é de 80 °C, efetuou-se uma análise comparativa entre as duas temperaturas do molde (60 °C e 80 °C) mantendo constante o método de hidratação por Imersão imediata. A Figura 8 apresenta esta comparação dos dados de Impacto referente às duas condições de temperatura de molde.

Foi possível observar na Figura 8 que nesta condição de hidratação o compósito de poliamida 6 com fibra de vidro 30% da marca Lanxess a temperatura do molde de 80 °C apresenta desempenho superior a condição de temperatura do molde de 60 °C (L60-L80).

Também o compósito Lanxess a temperatura do molde de 80 °C mostrou-se superior ao compósito Technyl nas condições de temperatura do molde de 60 °C (T60-L80) e 80 °C (L80 – T80).

Ou seja, para a propriedade de resistência ao impacto o material Lanxess é superior ao Technyl e a temperatura de molde indicada para o processo foi de 80 °C.

Figura 8 – Resistência ao Impacto referente às amostras injetadas em temperatura de molde de 60 °C e 80 °C submetidas ao método de hidratação por Imersão imediata.



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Onde:

L60 – Lanxess 60 °C – Imersão imediata

T60 – Technyl 60 °C – Imersão imediata

L80 – Lanxess 80 °C – Imersão imediata

T80 - Technyl 80 °C – Imersão imediata

### 5.1.3 Tenacidade - Molde a 80 °C

Ainda segundo Canevarolo Júnior (2003) a tenacidade é uma medida energia necessária para romper o polímero, podendo ser calculada avaliando a área sob a curva do gráfico de tensão – deformação do material dos ensaios de resistência à tração.

Integrando as curvas dos ensaios de resistência à tração nas amostras injetadas com a temperatura do molde de 80 °C, descritos nos Apêndices B e C, foi possível observar que o método de hidratação por *Wet Pack*, seja ela imediata ou após 24 horas, é ineficiente para reduzir a rigidez do compósito PA 6. Este comportamento pode ser observado na Figura 9 através das diferenças entre as condições analisadas abaixo.

Na condição de igualdade entre as médias podemos elencar as comparações abaixo:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* Imediato e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (G) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

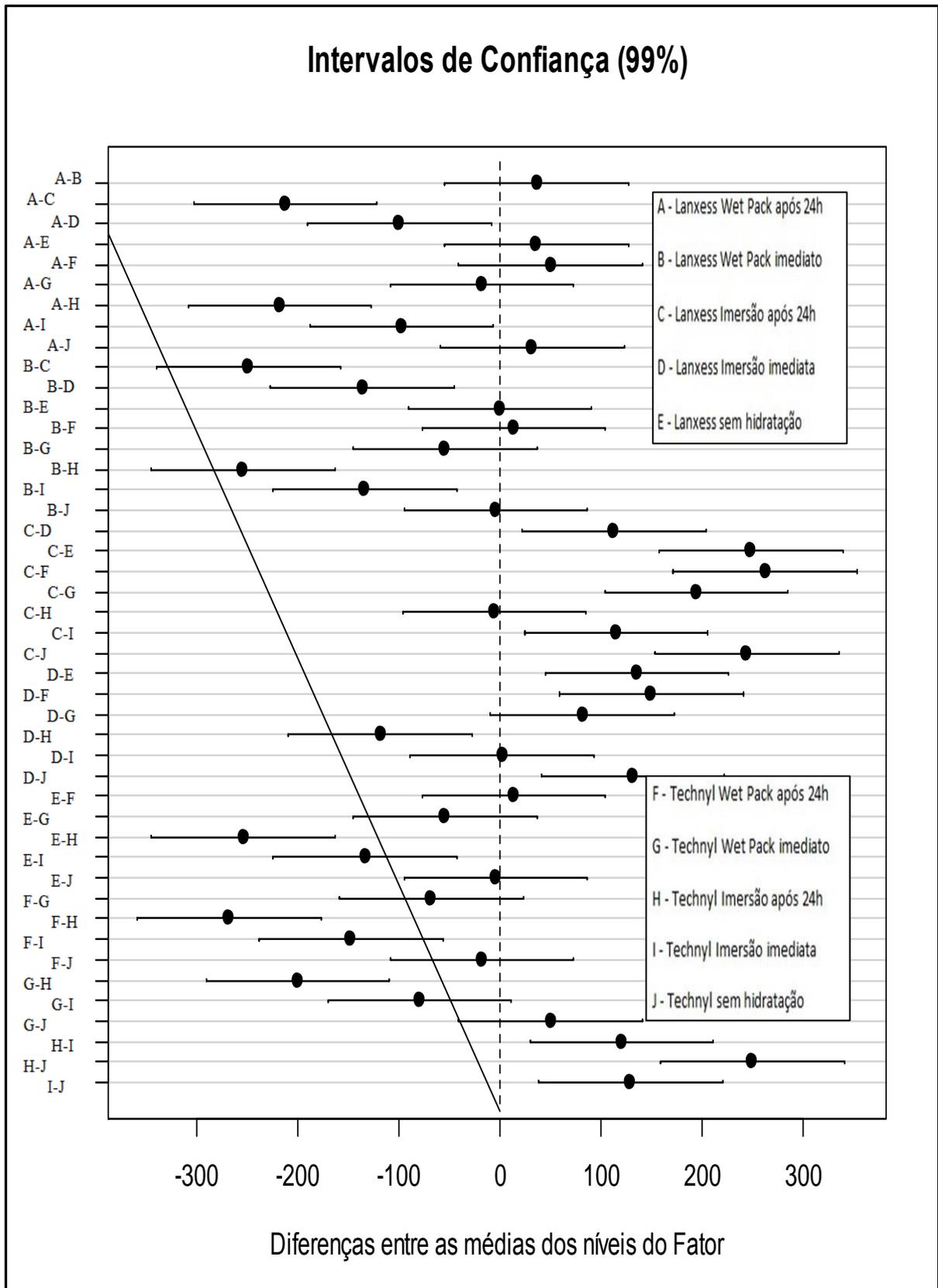
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (E) Lanxess sem Hidratação e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (E) Lanxess sem Hidratação e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Por meio da análise comparativa conclui-se que o método de Imersão imediata foi inferior ao método de hidratação por Imersão após 24 horas, indistintamente, para os dois materiais. Pode-se observar este comportamento por meio da comparação das condições C-D e H-I exemplificadas na Figura 9.

Figura 9 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para dados de tenacidade na condição de molde a 80 °C



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Observou-se também que não houve diferença significativa entre as duas marcas de materiais Lanxess e Technyl comprovadas por meio da condição H-C. Portanto, é possível observar que o material da marca Lanxess, candidato a substituto, apresenta tenacidade superior ao compósito da marca Technyl, atualmente utilizado na injeção do componente mecânico Junção de maca.

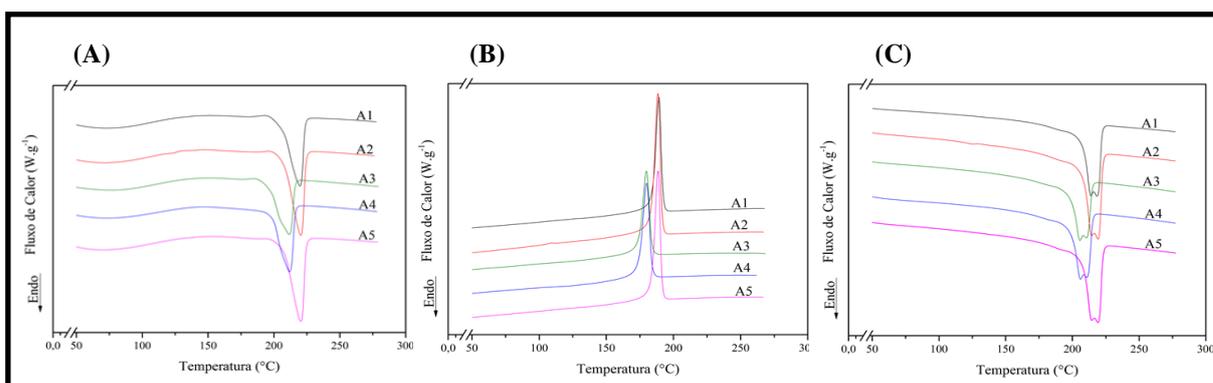
Sintetizando a análise das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para dados dos ensaios de resistência à Flexão, descritos nos Apêndices D e E, pode-se concluir que o método de hidratação por *Wet Pack* seja ele imediato ou após 24 horas é ineficiente para reduzir a rigidez do compósito PA 6, seguindo o mesmo comportamento evidenciado nas demais análises comparativas apresentadas. Também nos ensaios de resistência à flexão o método por Imersão após 24 horas obteve destaque em relação aos demais métodos de hidratação para os dois materiais.

Da mesma forma que a tenacidades o ensaio de resistência à flexão mostrou que não houve diferença significativa entre as duas marcas de materiais Lanxess e Technyl.

## 5.2 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 10 apresenta as curvas DSC para temperaturas do primeiro aquecimento (A), de cristalização (B) e do segundo aquecimento (C) para o compósito Technyl. A análise do aquecimento dos compósitos foi realizada baseando-se no primeiro aquecimento, a fim de observar a história térmica do material, pois a mesma fornece resultados mais reais no que diz respeito ao processamento que o material polimérico foi submetido (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Figura 10 – Curvas DSC para temperaturas do primeiro aquecimento (A), de cristalização (B) e do segundo aquecimento (C), para o compósito Technyl.



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Tanto no primeiro aquecimento quanto no resfriamento, observou-se a presença de dois picos distintos nas amostras A3 e A4 apresentando as mesmas  $T_m$  e  $T_c$ . Segundo Liu e Yang (2010) os ombros formados nas curvas de aquecimento podem referir-se as fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da PA 6.

A Tabela 4 apresenta os valores de temperaturas do primeiro aquecimento, do segundo aquecimento e também o índice de cristalinidade para as amostras injetadas com o compósito Technyl .

Tabela 4 – Temperaturas do primeiro aquecimento, de cristalização e do segundo aquecimento e índice de cristalinidade do compósito Technyl.

Amostras	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento			
	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_C$ (%)	$T_C$ (°C)	tc (min)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_C$ (%)
A1-Technyl 60 °C Sem hidratação	220	53,0	28,2	188	4,2	214	218	53,6	28,5
A2-Technyl 60 °C Imersão após 24h	220	58,7	31,2	188	3,1	214	219	71,5	38,0
A3-Technyl 80 °C Sem hidratação	210	47,4	25,2	180	4,6	205	210	50,6	26,9
A4-Technyl 80 °C Imersão após 24h	210	57,4	30,5	180	3,4	205	210	58,0	30,8
A5-Technyl 80 °C WP após 24h	220	59,2	31,4	188	4,1	215	220	61,7	32,8

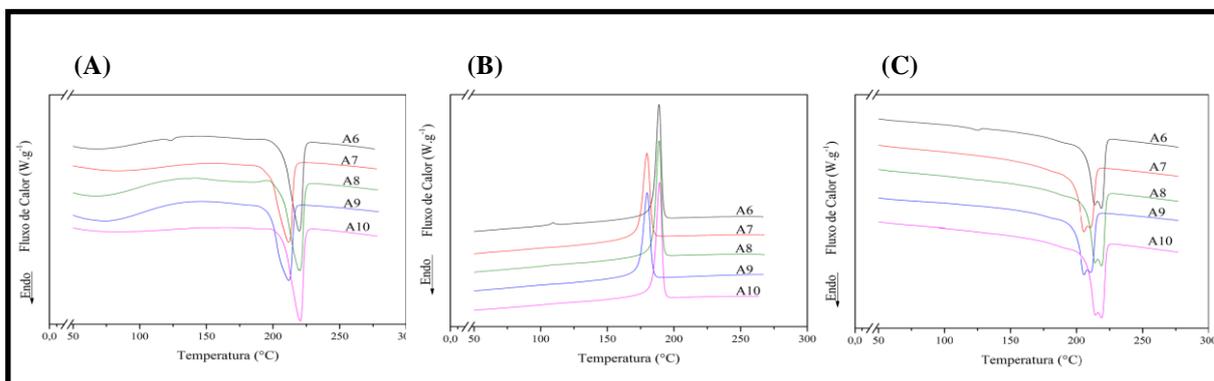
Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

A presença de uma segunda fase só influencia nas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) quando houver interações entre dois polímeros, caso contrário os valores permanecem praticamente inalterados (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Neste caso, o índice de cristalinidade da PA 6 permaneceu praticamente inalterado, entre 28,2 a 31,4%,

A Figura 11 apresenta as curvas DSC para temperaturas do primeiro aquecimento (A), de cristalização (B) e do segundo aquecimento (C) para o compósito Lanxess.

Figura 11 – Curvas DSC para temperaturas do primeiro aquecimento (A), de cristalização (B) e do segundo aquecimento (C), para o compósito Lanxess.



Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

A formação de ombros nos eventos de fusão no segundo aquecimento pode indicar a mudança de tamanho ou na perfeição dos cristais da PA 6, indicando que a fibra de vidro pode ter atuado como agente de nucleação. 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).

Da mesma maneira que as curvas de DSC para as amostras do compósito Technyl as amostras do compósito Lanxess apresentaram tanto no primeiro aquecimento quanto na cristalização a presença de dois picos distintos nas amostras A7 e A9 apresentando praticamente as mesmas  $T_m$  e  $T_c$ . Esses ombros formados nas curvas de aquecimento podem referir-se as fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da PA 6 conforme citados anteriormente por Liu e Yang (2010).

A Tabela 5 apresenta os valores de temperaturas do primeiro aquecimento, do segundo aquecimento e também o índice de cristalinidade para as amostras injetadas com o compósito Lanxess.

Tabela 5 – Temperaturas do primeiro aquecimento, de cristalização e do segundo aquecimento e índice de cristalinidade do compósito Lanxess.

(continua)

Amostras	1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_C$ (%)	$T_C$ (°C)	$T_c$ (min)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_C$ (%)
A6- Lanxess 60 °C sem hidratação	220	50,3	26,7	188	4,2	215	220	54,6	29,0
A7- Lanxess 80 °C sem hidratação	211	53,6	28,5	180	3,7	205	210	56,1	29,8
A8- Lanxess 60 °C Imersão imediata	220	53,8	28,6	188	4,7	215	220	54,7	29,0

(conclusão)

Amostras	1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
	T <sub>m1</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>C</sub> (%)	T <sub>C</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (min)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>C</sub> (%)
A9- Lanxess 60 °C WP após 24h	212	49,5	26,3	180	5,7	205	210	53,6	28,5
A10- Lanxess 80°C Imersão imediata	220	50,4	26,8	188	5,4	215	220	57,3	30,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Para o material Lanxess o índice de cristalinidade da PA 6 permaneceu praticamente inalterado, entre 26,3 a 28,6%.

### 5.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Tabela 6 apresenta um resumo das propriedades mecânicas com ênfase nos valores de módulo elástico para os ensaios de resistência à tração e resistência à flexão, valores de tenacidade e resistência ao impacto.

Tabela 6 – Resumo das propriedades mecânicas das amostras do compósito Technyl

Amostra	Módulo de Elasticidade na Tração (MPa)	Tenacidade J/m <sup>3</sup>	Impacto J/m	Módulo de Elasticidade na Flexão (MPa)
A1-Technyl 60 °C sem hidratação	1129±64	288±16	127±14	6674±340
A2-Technyl 60 °C Imersão após 24h	791±39	492±75	223±15	4439±228
A3-Technyl 80 °C sem hidratação	1078±26	275±7	135±26	6119±129
A4-Technyl 80 °C Imersão após 24h	770±65	524±18	213±9	3907±152
A5-Technyl 80 °C WP após 24h	1943±34	257±9	149±12	5222±238

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Logo as amostras A5, A1 e A3 apresentaram alto módulo de elasticidade comparado entre as amostras, ou seja, são as amostras com características mais rígidas (quebradiças) e com menor tenacidade, oferecendo também menor resistência ao impacto.

As amostras A2 e A4 apresentaram menores módulos de elasticidade, alta tenacidade e alta resistência ao impacto; observou-se que ambas as amostras foram hidratadas por Imersão após 24 horas da injeção.

Esperava-se que as amostras sem hidratação fossem as mais rígidas já que não foram expostas a nenhum procedimento de hidratação, ao invés disso, as amostras submetidas à *Wet Pack* apresentaram o maior módulo elástico. Este resultado pode estar relacionado a quantidade de água utilizada na embalagem não ter sido suficiente para hidratar de forma satisfatória as amostras.

Tabela 7 – Resumo das propriedades mecânicas das amostras do compósito Lanxess

Amostra	Módulo de Elasticidade na Tração (MPa)	Tenacidade J/m <sup>3</sup>	Impacto J/m	Módulo de Elasticidade na Flexão (MPa)
A6- Lanxess 60 °C sem hidratação	1025,09±4,63	223,32±73,84	130,93±7,53	6691,18±247,67
A7- Lanxess 80 °C sem hidratação	979,77±21,94	406,81±4,95	124,33±9,04	6360,56±155,12
A8- Lanxess 60 °C Imersão imediata	821,50±27,44	414,23±71,36	203,34±11,68	4822,67±70,79
A9- Lanxess 60 °C WP após 24h	1812,58±49,58	337,57±15,03	165,70±10,12	5468,35±62,14
A10- Lanxess 80 °C Imersão imediata	778,15±43,84	406,81±150,08	273,18±15,76	3962,5±34,53

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

O módulo de elasticidade é a razão entre a tensão e a deformação na direção da carga aplicada, sendo a máxima tensão que o material suporta sem sofrer deformação permanente, é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido.

As amostras A9, A6 e A7 apresentaram alto módulo de elasticidade comparado entre as amostras, ou seja, são as amostras com características mais rígidas (quebradiças) e com menor tenacidade, oferecendo também menor resistência ao impacto.

As amostras A8 e A10 apresentaram menores módulos de elasticidade, alta tenacidade e alta resistência ao impacto; observou-se que ambas as amostras foram hidratadas por Imersão imediata.

Novamente, as amostras submetidas a *Wet Pack* apresentaram o maior módulo elástico, esse resultado pode estar relacionado a quantidade de água utilizada na embalagem não ter sido suficiente para hidratar de forma satisfatória as amostras.

## 6 CONCLUSÃO

Com o objetivo de buscar as melhores condições de processamento do componente mecânico “Junção da Maca”, compararam-se dois compósitos de PA 6 com fibra de vidro 30% nas seguintes condições de processamento: temperatura de molde a 60 °C e a 80 °C e diferentes métodos de hidratação (*Wet Pack* e Imersão nas condições: imediata e após 24 horas). Submeteu-se as amostras aos ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto e ao ensaio de análise térmica. Com auxílio da técnica estatística das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher conclui-se que:

- O método de hidratação *Wet Pack* não é indicado, pois não apresentou regularidade nos ensaios avaliados, pois em muitos casos o comportamento das amostras ensaiadas foi similar à condição das amostras não hidratadas, apresentando baixa tenacidade.
- Os ensaios de DSC não apontaram diferenças significativas no grau de cristalinidade das amostras hidratadas a 85 °C obtidas a uma temperatura de molde de 60 °C e 80 °C. Esse fato pode ser atribuído pela pequena diferença de temperatura do molde em relação à temperatura de hidratação, não gerando diferenças nas condições de cristalização do compósito.
- Os ensaios de resistência à tração e resistência à flexão, nas condições de hidratação imediata e após 24 horas também não apontaram diferenças expressivas para os dois materiais.
- A análise da tenacidade e dos ensaios de resistência à tração e resistência à flexão evidenciou que as amostras apresentaram desempenho superior na condição de hidratação por imersão após 24 horas, divergindo do ensaio de resistência ao impacto cuja melhor condição de hidratação foi a imediata.
- Já para o material Lanxess, o ensaio de resistência ao impacto e os dados de tenacidade foram superiores ao material Technyl, desta forma, considerando que o primeiro material apresenta custo menor, foi possível indicá-lo para material substituto atendendo o anseio da empresa.

Desta forma, com o objetivo de maximizar a tenacidade do componente “Junção da Maca” e minimizar as falhas do mesmo, indica-se as seguintes condições de processamento para o material Lanxess: temperatura de molde 80 °C, com hidratação por Imersão imediata ou após 24 horas.

## **7 TRABALHOS FUTUROS**

Desenvolver estudos que avaliem a quantidade de umidade absorvida a fim de verificar saturação, ponto de equilíbrio e hidrólise das amostras.

## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL. P.; ARAÚJO. E.M.; MÉLO. T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas com matriz de PA 6. **Polímeros**. v.21, n.5, São Carlos, nov. 2011.
- AGRAWAL. P.; ARAÚJO. E.M.; MÉLO. T. J. A. Reometria de torque, propriedades mecânicas e morfologia de blendas compatibilizadas de PA 6/PEAD. **Polímeros**. [s.l.]. v.18 n.2, São Carlos, apr./june, 2008.
- AKCELRUD. L. **Fundamentos da Ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastic. West Conshohocken, USA: ASTM, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken. USA: ASTM, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3878**: Standard Terminology for Composite Materials. West Conshohocken. USA: ASTM, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken. USA: ASTM, 2016.
- ARAÚJO. R.G. **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de poliamida 4, 6 / poliamida 6**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2002.
- BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO – BNDES. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira**: Relatório 4 – Poliamidas. Rio de Janeiro: BNDES, 2014.
- BENAARBIA, A. CHRYSOCHOOS, A. ROBERT, G. Thermomechanical analysis of the onset of strain concentration zones in wet polyamide 6.6 subjected to cyclic loading. **Mechanics of Materials**. [s.l.]. v.99, p. 9-25, 2016.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, W. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 9.ed. . Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CAMARGO. L.F. **Estudo de compósitos formados por poliamida 6,6 virgem e reciclada com fibra de vidro**: influência da incorporação de material reprocessado nas suas propriedades. 2012. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC, Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Salvador, 2012.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.

- CANEVAROLO JÚNIOR, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
- CARVALHO, Q. J.C. **Química aplicada às engenharias**. Goiânia: PUC GOIÁS, 2016.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I.; Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2., mar./apr. 2005.
- DAMIANI, R. A. **Estudo do efeito de parâmetros de processamento por injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida/fibra de vidro/montmorilonita**. 2013. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2013.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos/SP: USP. 2012.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação Estabilização de Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Chemkeys, 2008.
- FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com fibra de vidro**. 2009. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2009.
- FAUSTINO, D.F.T. **Caracterização Mecânica de Poliamidas utilizadas em Intercoolers**. 2014. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico de Lisboa, Programa de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Lisboa, 2014.
- FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, [s.l.], v. 44, n. 14, p.3945-3961, jun. 2003.
- FREDEL, M.; ORTEGA, P.; BASTOS, E. **Propriedades Mecânicas: Ensaio Fundamentais**. [s.l.]: Cermat, UFSC, 2015.
- GALANTY, P. G. Nylon 6. In: MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford, UK: Oxford University Press, p. 180-195, 1999.
- GALDÁMEZ, E.V.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de um produto plástico**. 2002. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 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.

- GÜLLÜ, A.; ÖZDEMİR, A.; ÖZDEMİR, E. Experimental investigation of the effect of glass fibers on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide6 (PA 6) plastics. **Materials and Design**, v. 27, p. 316-323, 2006.
- HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.
- KHANNA, Y. P.; KUHN W. P.; Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 2219 – 2231, 1997.
- KLATA, E.; VAN DE VELDE, K.; KRUCINSKA, I.; DSC investigations of polyamide 6 in hybrid GF/PA 6 yarns and composites. **Polymer Testing** 22, p. 929-937, 2003.
- KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. New York: Hanser, 1995.
- KRZYZAK, A.; GASKA J.; DULEBA, B. Water absorption of thermoplastic matrix composites with polyamide 6. **Scientific Journal**. v.33, n. 105, p. 62-68, 2013.
- LA MANTIA, F. P.; AKOVALI G., BERNADO, C.A., LEIDENER, J.; UTRACKI, L. A. **Science and Technology of Polymer Recycling**. Amsterdam: Klumer Academic Publishers, 1998.
- 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.
- MILLOT, C.; FILLOT, L .A.; LAME, O.; SOTTA, P.; SEGUELA, R.; Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 122, n. 1, p.307-314, 9 abr. 2015.
- MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Gen, LTC, 2010.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- NOVELLO, M. V. **Misturas Poliméricas PET/PA 66 Reforçadas com Fibra de Vidro Curtas**. 2010. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Rio de Janeiro, 2010.
- 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, 2012
- PADOVANI, C. R. P. **Desenvolvimento de aplicativo para o método de discriminação de Fisher e seu uso na experimentação agrônômica**. 2004. [s.n.] f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu – São Paulo, 2004.
- RABELLO, M. Aditivção de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2000.
- 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.
- 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.
- 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.
- SILVA, L. TOGNANA; S. SALGUEIRO, W. Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide. **Polymer Testing**, v. 32, 5, p. 158-164, 2013.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.
- XANTHOS, M. **Functional Fillers for Plastics**, Winheim: Wiley-VCH, 2010.
- 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.

**APÊNDICES**

## APÊNDICE A – Resistência ao Impacto - Molde a 60°C

A seguir teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência ao impacto na condição de molde à 60°C, comparando a resistência ao impacto das diversas amostras.

Segundo a Figura 12 podemos observar que não houve variação significativa entre as condições:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (G) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (I) Technyl Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

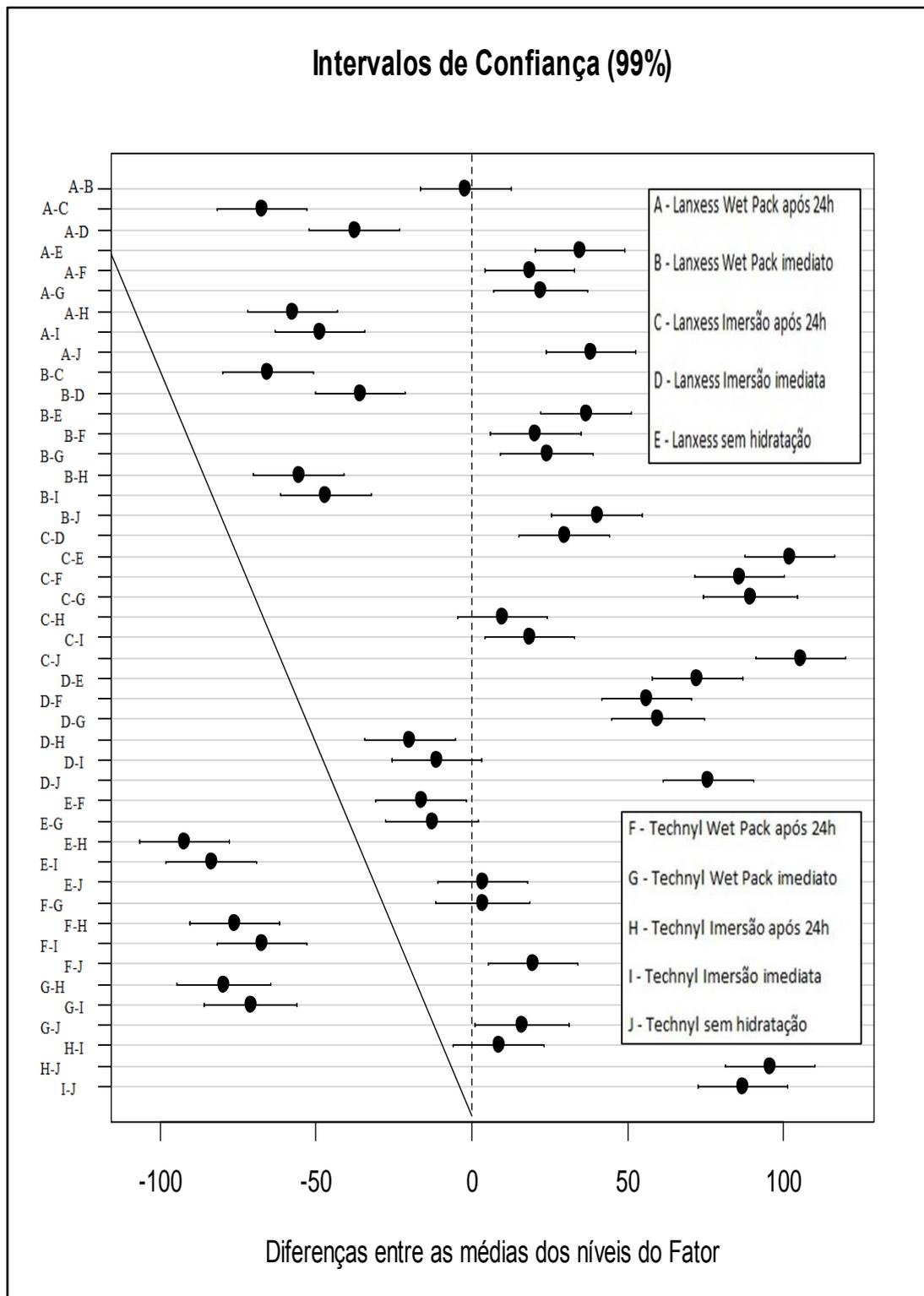
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Nas condições em destaque deslocadas para a esquerda: E-H; E-I, comprovaram o que já era esperado, que as amostras sem nenhuma hidratação desempenharam o pior resultado. Conforme já verificado em análises anteriores as condições abaixo confirmam que o tratamento *Wet Pack* imediato ou após 24 horas é inferior ao método de hidratação por Imersão, seja imediato ou após 24 horas.

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (D) Imersão imediata.

Figura 12 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência ao impacto na condição de molde à 60°C



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (I) Technyl Imersão imediata.

As diferenças positivas, deslocadas a direita comprovam que o tratamento por Imersão após 24 horas é superior aos demais, de acordo com as seguintes comparações:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (D) Imersão imediata e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (I) Imersão imediata e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediato e (J) Technyl sem hidratação.

## APÊNDICE B – Resistência à Tração - Molde a 60 °C

Apresenta-se na Figura 13 o teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à tração na condição de molde a 60 °C.

As avaliações dos testes de trações foram baseadas no módulo elástico das amostras. Segundo Canevarolo Júnior (2006), o módulo elástico ou módulo de Young está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, quanto maior for o módulo maior será a rigidez do material.

Nestas condições de igualdade entre as médias podemos elencar as comparações:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato ficou similar à (C) Imersão após 24 h e (D) Imersão imediata.
- ✓ Lanxess nas condições (C) Imersão após 24 h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl nas condições (H) Imersão após 24 horas e (I) Imersão imediata;
- ✓ (F) Technyl *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (F) Technyl *Wet Pack* após 24h e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

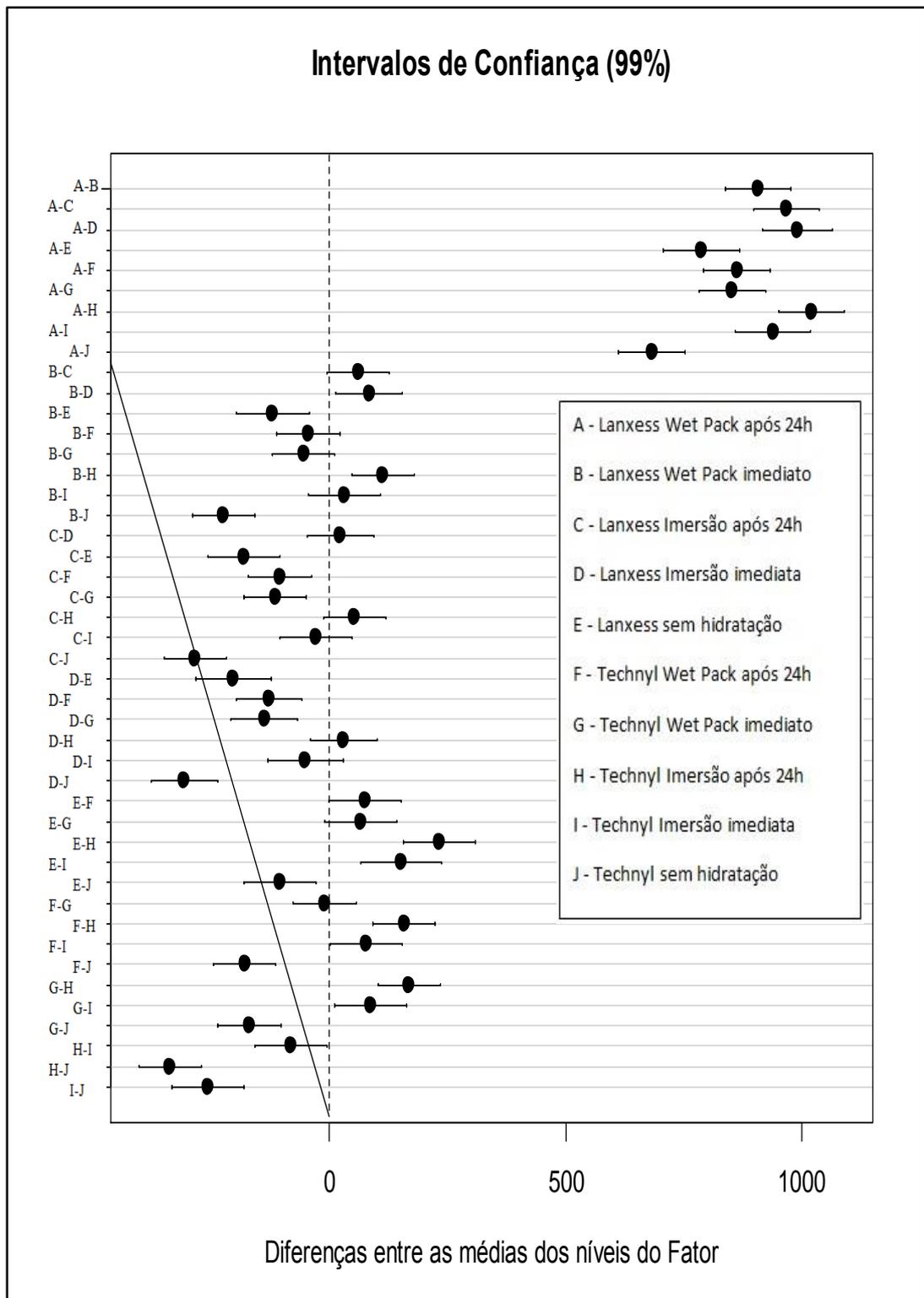
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (I) Technyl Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h, foram similares;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Observando as diferenças positivas, deslocadas a direita: B-H; E-H; E-I; FH; G-H; é possível efetuar uma avaliação global, onde: (B) Lanxess WP imediato; (E) Lanxess sem hidratação; (F) Technyl WP após 24h; (G) Technyl WP imediato, são as amostras mais rígidas, o que sugere que essas amostras foram submetidas a métodos de baixa hidratação ou de nenhuma hidratação como é o caso da amostra (E).

Figura 13 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à tração na condição de molde à 60 °C



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Através das amostras A-B, A-C, A-D, A-E, A-F, A-G, A-H, A-I, A-J, também é possível observar que a condição (A) Lanxess 60° *Wet Pack* após 24h apresentou valores superiores às demais condições, ou seja, módulo elástico elevado (maior rigidez). Neste caso é possível que a condição *Wet Pack* após 24h não tenha permitido a hidratação adequada das amostras devido à quantidade insuficiente de água na embalagem.

Analisando estes resultados é possível observar que o método de hidratação por *Wet Pack*, seja ela imediato ou após 24 horas, é ineficiente para reduzir a rigidez do compósito PA 6. Demonstrando que esse tipo de acondicionamento utilizado na indústria pode apresentar deficiências de hidratação.

Já no gráfico as diferenças negativas, deslocadas à esquerda, demonstram que as primeiras condições (todas com algum método de hidratação) são menores do que a segunda, indicando um módulo elástico menor. Este comportamento pode ser observado na comparação das condições abaixo.

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess nas condições: (C) Imersão após 24 h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess nas condições: (D) Imersão imediata e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl nas condições: (H) Imersão após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl nas condições: (I) Imersão imediata e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (J) Technyl sem hidratação.

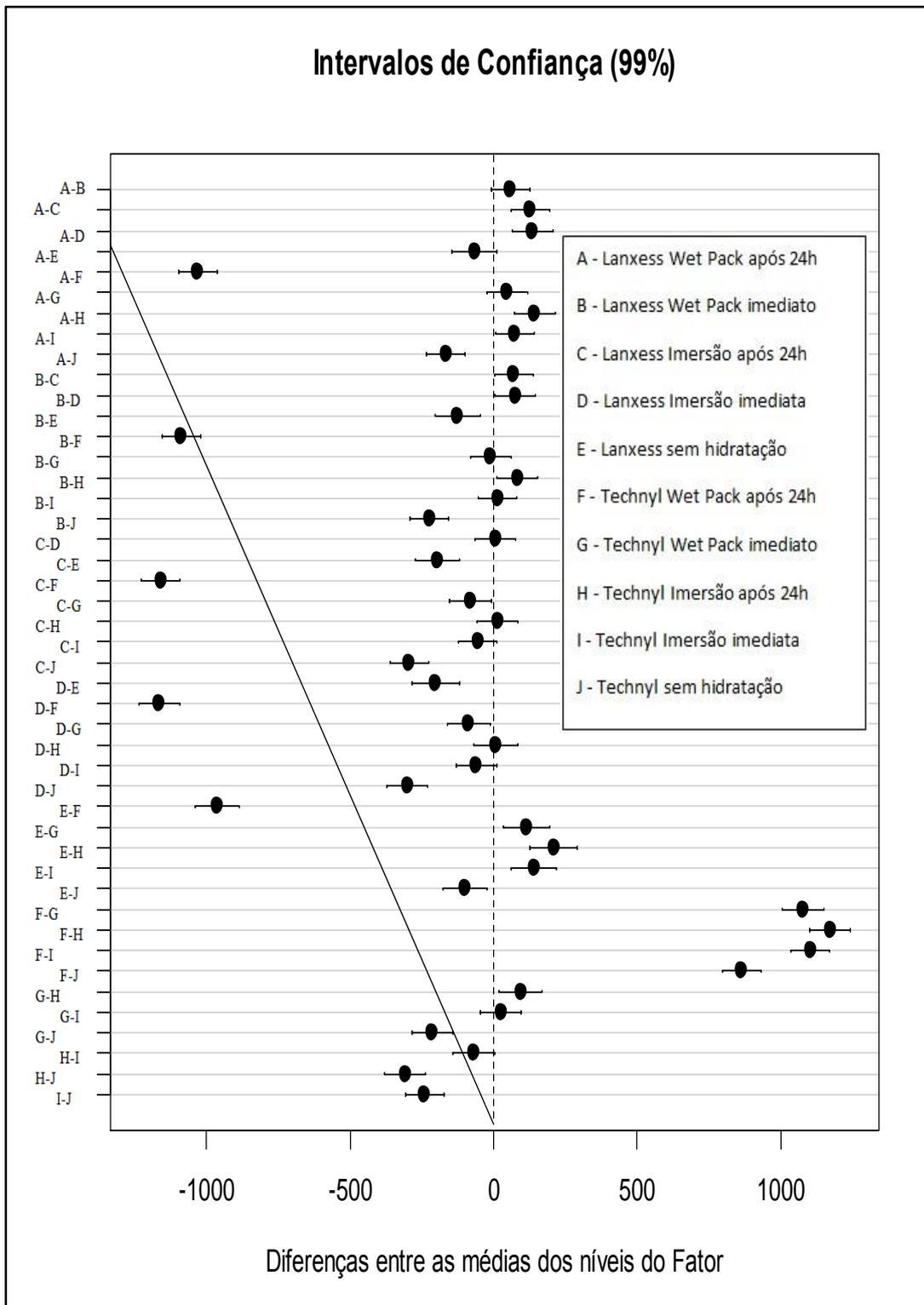
Dentre elas podemos destacar (C-F; C-G; D-F; D-G) as amostras submetidas à Imersão imediata ou após 24 horas, pois resultaram em amostras menos rígidas quando comparadas com o método de *Wet Pack*.

Também é possível concluir que não há variação significativa em relação aos métodos de hidratação por imersão, seja imediata ou após 24 horas (C-D; H-I). Também não

houve variação entre os materiais (Technyl e Lanxess) quando comparados entre si (C-H; C-I; D-H; D-I) nestas condições.

APÊNDICE C – Resistência à Tração - Molde a 80 °C

Figura 14 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à tração na condição de molde a 80 °C



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Podemos observar na Figura 14 as comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de tração na condição de molde à 80 °C.

As análises foram baseadas no módulo elástico das amostras, observando as barras de incerteza sobre a linha zero na Figura 14 podemos elencar as comparações abaixo:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Lanxess; nas condições (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (H) Imersão após 24 horas;
- ✓ Technyl nas condições: (H) Imersão após 24 horas e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (G) Technyl *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata.

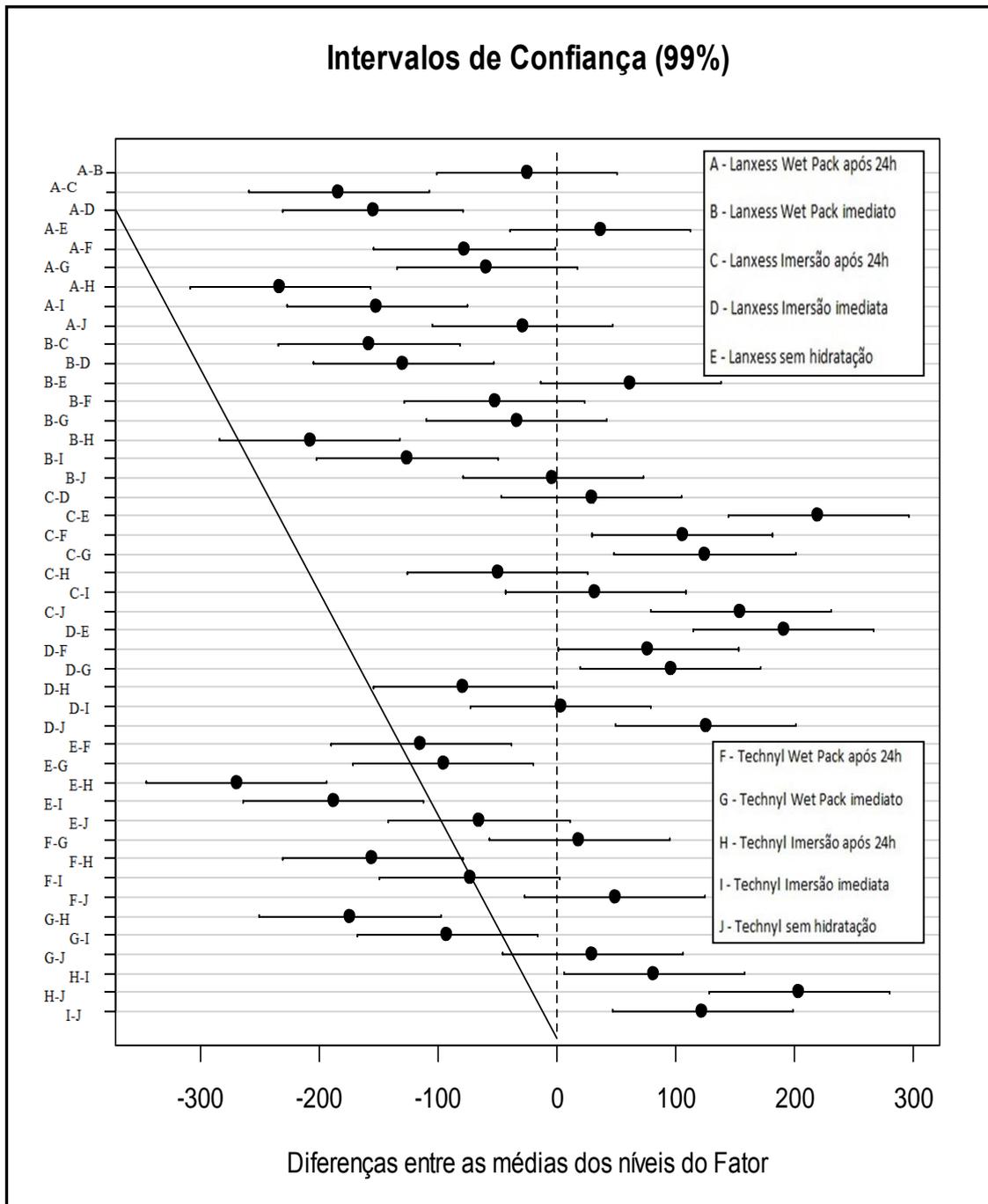
Observando as diferenças positivas deslocadas a direita: A-C; A-D; A-H; E-G; E-H; E-I; conclui-se que o comportamento seguiu o padrão apresentado na avaliação anterior indicando que o método de hidratação por *Wet Pack* seja ele imediato ou após 24 horas é ineficiente para reduzir a rigidez do compósito PA 6.

As amostras de maior destaque deslocadas a esquerda: A-F; B-F; C-F; D-F; E-F indicam novamente que: o método de Imersão seja ela imediato ou após 24 horas resultou em amostras menos rígidas quando comparadas ao método de *Wet Pack*.

As amostras C-D e H-I evidenciaram que o material Lanxess e Technyl submetidos à hidratação por Imersão após 24 horas e Imersão imediata atingiram praticamente os mesmos resultados.

APÊNDICE D – Resistência à Fratura (Tenacidade) - Molde a 60 °C

Figura 15 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para resistência à fratura (tenacidade) na condição de molde a 60 °C



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Segundo o Teste de Fisher mostrado na Figura 15 as condições que não apresentam diferença significativa entre as médias dos níveis são visíveis quando a barra da incerteza da diferença das médias está posicionada sobre a linha zero.

Nestas condições de igualdade entre as médias podemos elencar as comparações abaixo:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (D) Imersão Imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (G) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl Sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl Imersão após 24h.

Já no gráfico as diferenças positivas, deslocadas a direita:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (D) Imersão Imediata e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (I) Imersão imediata e (J) sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24 h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Já no gráfico as diferenças negativas, deslocadas à esquerda, significam que o valor da primeira condição (todas com algum método de hidratação) é menor do que a segunda, indicando um módulo elástico menor. Este comportamento pode ser observado na comparação das condições abaixo.

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (H) Imersão após 24h;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess Sem hidratação e (I) Technyl Imersão imediata.

## APÊNDICE E – Resistência à Flexão - Molde a 60 °C

Na Figura 16 estão apresentadas as comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à flexão na condição de molde a 60 °C.

Os ensaios de resistência à flexão foram baseados no módulo elástico das amostras, conforme análise de ensaios anteriores.

Segundo a Figura 16 podemos observar que não houve variação significativa para ensaio de tração entre as condições:

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Lanxess; nas condições (A) *Wet Pack* após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (G) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

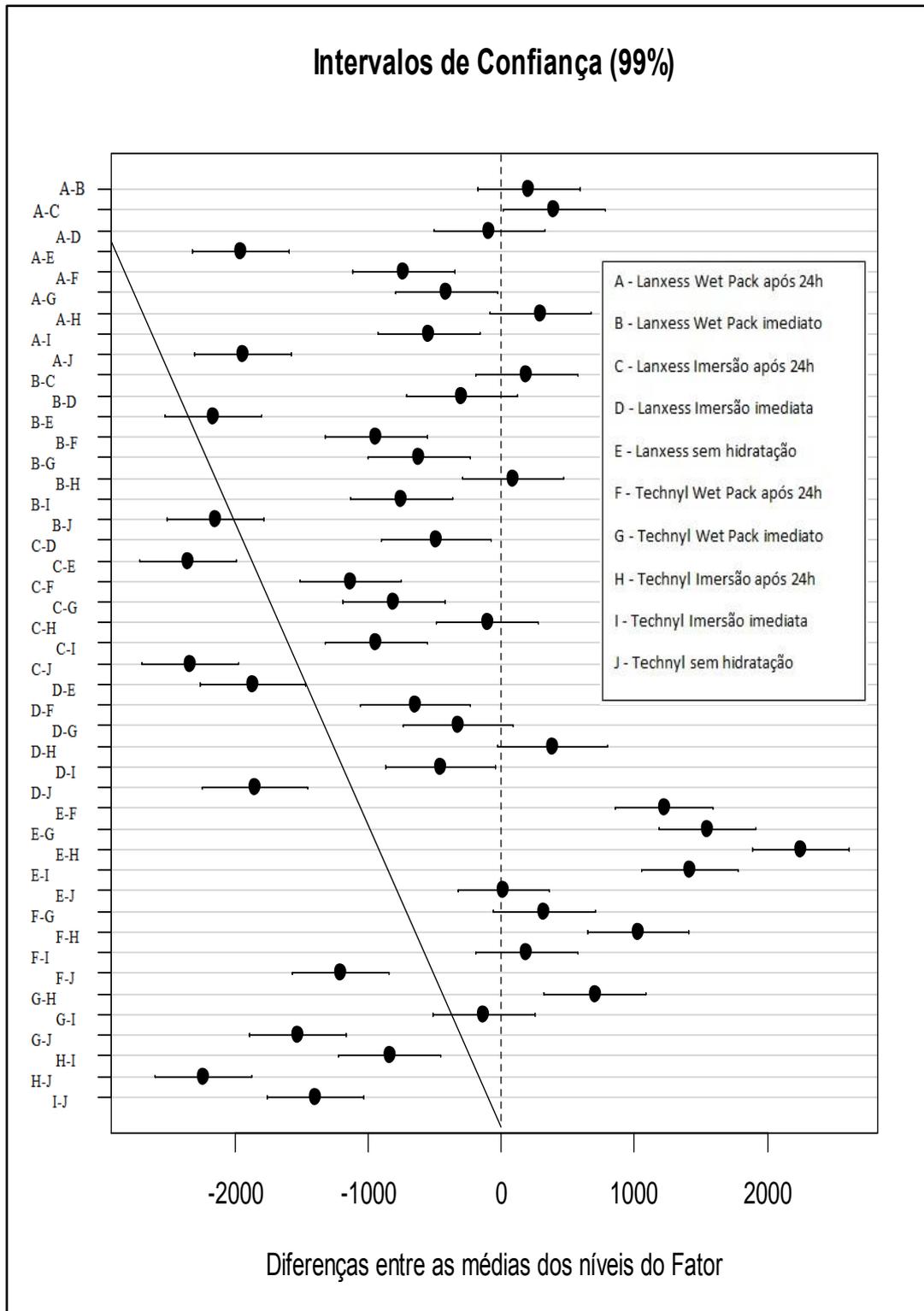
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl imersão após 24h.

Observando as diferenças positivas deslocadas a direita: E-F; E-G; E-H; E-I; F-H; G-H; conclui-se que o comportamento seguiu o padrão apresentado nos testes de tração indicando que o método de hidratação por *Wet Pack* seja ele imediato ou após 24 horas é ineficiente para reduzir a rigidez do compósito PA 6. Conforme esperado a amostra sem hidratação (E) obteve destaque como a mais rígida.

Também concordante com os ensaios de tração às amostras de maior destaque, deslocadas a esquerda foram:

Para o mesmo material:

Figura 16 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à flexão na condição de molde à 60 °C



Elaborado pelo autor (2017)

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess; nas condições: (D) Imersão imediata e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (I) Imersão imediata e (J) sem hidratação.

Ou seja, amostras sem hidratação apresentaram módulos de flexão superiores as demais condições.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (E) Lanxess sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (F) Technyl *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl sem hidratação.

Indicando que o método de imersão seja ela imediato ou após 24 horas resultou em amostras menos rígidas quando comparadas ao método de *Wet Pack*.

A amostra C-H evidencia que os materiais Lanxess e Technyl não apresentam diferença significativa entre si quando submetidos à hidratação por Imersão após 24 horas.

## APÊNDICE F – Resistência à Flexão - Molde a 80 °C

A seguir teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à flexão na condição de molde a 80 °C.

Segundo a Figura 17 podemos observar que não houve variação significativa para ensaio de flexão entre as condições:

Para o mesmo material, concluímos que neste caso não houve variação significativa entre os grupos:

- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (G) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (I) Imersão imediata.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais:

- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (J) Technyl sem hidratação.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (H) Technyl Imersão após 24h.

Observando as diferenças positivas deslocadas a direita: conclui-se que o comportamento seguiu o padrão apresentado nos testes de tração indicando que o método de hidratação por *Wet Pack* seja ele imediato ou após 24 horas é ineficiente para reduzir a rigidez do compósito PA 6, com base nas seguintes comparações:

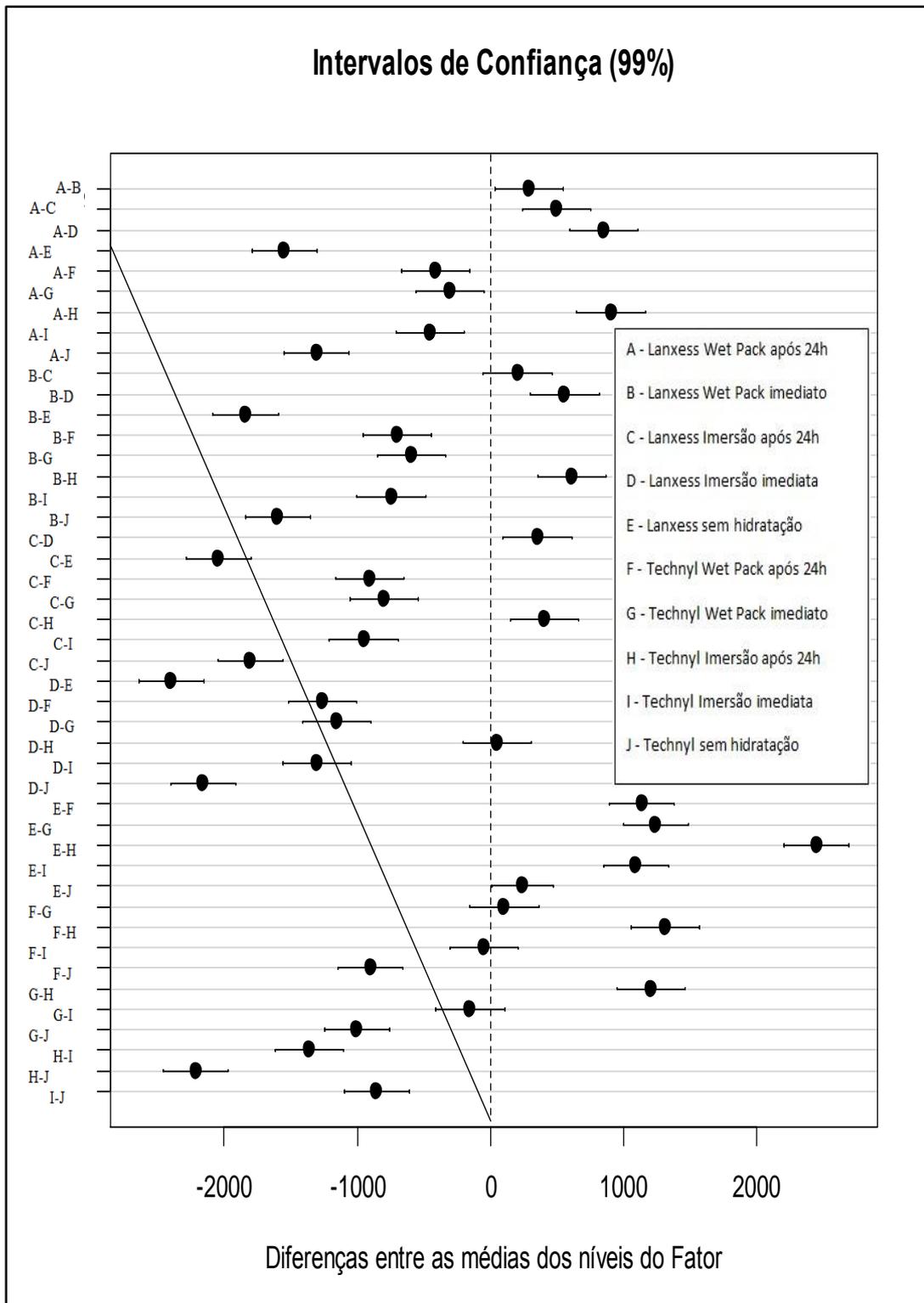
Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (B) *Wet Pack* imediato;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (C) Imersão após 24h;
- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (D) Imersão imediata;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (D) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (F) *Wet Pack* após 24h e (H) Imersão após 24h;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (H) Imersão após 24h.

Para comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão imediato e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (H) Technyl Imersão após 24h;
- ✓ (E) Lanxess sem hidratação e (I) Technyl Imersão imediata.

Figura 17 – Teste das comparações múltiplas via ANOVA-Fisher para ensaios de resistência à flexão na condição de molde a 80 °C



Nestas condições também as amostras sem hidratação (E) obtiveram destaque como a mais rígida.

As amostras de maior destaque deslocadas a esquerda indicam que o método de Imersão seja ela imediato ou após 24 horas resultou em amostras menos rígidas quando comparadas ao método de *Wet Pack*.

Para o mesmo material:

- ✓ Lanxess, nas condições: (A) *Wet Pack* após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (B) *Wet Pack* imediato e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (C) Imersão após 24h e (E) sem hidratação;
- ✓ Lanxess, nas condições: (D) Imersão imediata e (E) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições (F) *Wet Pack* após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (G) *Wet Pack* imediato e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (I) Imersão imediata;
- ✓ Technyl, nas condições: (H) Imersão após 24h e (J) sem hidratação;
- ✓ Technyl, nas condições: (I) Imersão imediata e (J) sem hidratação.

Não houve variação para a comparação entre os dois materiais com tratamentos iguais, ou seja:

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (G) Technyl *Wet Pack* imediato.

Na comparação entre os dois materiais com tratamentos diferentes, demonstra que o método de Imersão imediata se assemelha ao *Wet Pack* após 24 horas que em alguns casos o método de *Wet Pack* pode promover hidratação.

- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (A) Lanxess *Wet Pack* após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (B) Lanxess *Wet Pack* imediato e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (C) Lanxess Imersão após 24h e (J) Technyl sem hidratação;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (F) Technyl *Wet Pack* após 24h;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (G) Technyl *Wet Pack* imediato;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (I) Technyl Imersão imediata;
- ✓ (D) Lanxess Imersão imediata e (J) Technyl sem hidratação.