



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO SOBRE A POLIAMIDA-6 RECICLADA

Maria Cecília Conceição Evora

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

Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

**São Paulo
2001**

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

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO SOBRE A
POLIAMIDA-6 RECICLADA**

Maria Cecília Conceição Evora



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo
2001

*Aos meus pais, Cecílio e Inaura
Aos meus filhos, Luíza e Ricardo,
pela compreensão e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Como uma forma de expressar minha gratidão pela ajuda e incentivo recebido na realização deste trabalho, desejo agradecer:

Ao Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva por sua dedicação, apoio e incentivo na minha formação.

Ao Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Dr. Odair Lelis Gonzalez do Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial.

Ao Dr. Artur da Cunha Menezes Filho do Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial.

À M.Sc. Leda Y. Rigolon e Cláudio Antônio Federico do Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial.

Ao M.Sc. Nelson M. Omi, M.Sc. Esperidiana A. B. de Moura e Andrea Cercan Mesquita do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Aos colegas do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Aos colegas da Divisão de Física Aplicada do Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial.

Ao Ronaldo Rodrigues Cunha da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial.

À Dra. Rita Dutra e Milton Diniz da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial.

À Dra. Vera Lourenço, Margarete F.P. Azevedo e Luís Humberto David da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial.

À Dra. Luci Diva B. Machado, Djalma Batista Dias e Manoel Nunes Mori do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

À Eng. Elizabeth S. R. Somessari e Eng. Carlos Gaia do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Dr. Hélio Wiebeck da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Ao Dr. Yoshio Kawano e M.Sc. Lilian Lopérgolo do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Ao Eng. Nélio Zaude da NZ Coopolymer Ltda.

À Radiciplastics Ltda.

Ao Eng. Salmo Cordeiro do Rosário da Plásticos Müller S.A.

E a todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Reciclagem	2
1.2 Objetivos e Aspectos Relevantes do Trabalho	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Interação da Radiação Ionizante com Moléculas Poliméricas	5
2.2 Aceleradores	10
2.3 Irradiação de Poliamida	11
2.4 Caracterização da Poliamida-6 Irradiada	13
2.4.1 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	13
2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	15
2.4.3 Análise Termogravimetria (TGA) ou Termogravimetria (TG)	15
2.4.4 Resistência à Tração	16
2.4.5 Índice de Fluidez	16
2.4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	17
2.4.7 Difração de Raios X	18
2.4.8 Determinação da Densidade das Ligações Cruzadas (v_c) e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio	19

3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Matéria-Prima Utilizada	21
3.2 Caracterização das Amostras	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Análise Dinâmico Mecânica	25
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	28
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG)	32
4.4 Resistência à Tração	35
4.5 Índice de Fluidez (MFI)	38
4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.6.1 Análise MIR	39
4.6.2 Análise PAS	43
4.6.3 Análise por Microscopia - FTIR	44
4.6.4 Análise FAR	46
4.6.5 Análise NIR	48
4.7 Difração de Raios X	50
4.8 Determinação da Densidade das Ligações Cruzadas e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio	51
5 CONCLUSÕES	56
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	59
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	-Curvas DMA da amostra de poliamida-6 virgem irradiada a 60kGy e submetida a dois aquecimentos.	27
FIGURA 2	-Curvas DSC das amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	31
FIGURA 3	-Curvas DSC das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	31
FIGURA 4	-Curvas TGA das amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	34
FIGURA 5	-Curvas TGA das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	35
FIGURA 6	-Curva da tensão versus deformação da amostra de poliamida-6 virgem não irradiada.	37
FIGURA 7	-Espectros MIR(transmissão) de filmes vazados de amostras de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500 kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy.	42
FIGURA 8	-Espectros PAS-FTIR de filmes vazados de amostras de poliamida-6, virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500 kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy.	44
FIGURA 9	-Espectros obtidos por Microscopia-FTIR de filmes vazados de amostras de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500 kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy.	45

- FIGURA 10** -Espectros parciais FAR das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada não irradiada e irradiada a 500 kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500 kGy; D) Poliamida-6 – literatura. 47
- FIGURA 11** -Espectros DRIFT-NIR de filmes vazados de amostras de poliamida-6 virgem e reciclada não irradiada. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada. 49
- FIGURA 12** -Curvas de difração de raios X de amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses. 50
- FIGURA 13** -Curvas de difração de raios X de amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses. 51
- FIGURA 14** -Curvas da densidade de ligações cruzadas em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada. 52
- FIGURA 15** -Curvas da massa molar média de pontos entrecruzamento em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada. 53
- FIGURA 16** -Curvas da percentagem de intumescimento em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada. 53

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	-Características da Poliamida-6.	2
TABELA 2	-Temperaturas de transição vítrea (Tg) das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas nas doses de 20, 60, 200, 300, 500 e 600 kGy.	26
TABELA 3	-Resultados de DSC para amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.	30
TABELA 4	-Temperaturas de dos estágios de perda de massa obtidas por TGA de amostras virgens não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	33
TABELA 5	-Temperaturas dos estágios de perda de massa obtidas por TGA de amostras recicladas não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	33
TABELA 6	-Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	36
TABELA 7	-Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses.	36
TABELA 8	-Resultados de absorção de umidade das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.	37
TABELA 9	-Valores médios de medidas de MFI para amostras de poliamida-6 virgem e reciclada.	39
TABELA 10	-Resultados dos ensaios de intumescimento no equilíbrio das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.	52

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO SOBRE A POLIAMIDA-6 RECICLADA.

Maria Cecília Conceição Evora

RESUMO

A poliamida-6 é um material semicristalino com alto grau de cristalinidade, sendo um dos três plásticos de engenharia mais importantes por causa da sua utilização para obtenção de peças que exigem um alto grau de desempenho. O processo de reciclagem necessita de atenção especial, pois sucessivas reciclagens provocam mudanças em diversas propriedades do material que foi reciclado, como por exemplo, quebras de estruturas, diminuição da massa molar média, aumento do índice de fluidez e diminuição da resistência mecânica.

Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da radiação ionizante nas propriedades da poliamida-6 irradiada por feixe de elétrons com 1,5 MeV de energia a diferentes doses.

As propriedades térmicas foram investigadas pela análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e análise dinâmico-mecânica. Foram utilizadas diferentes técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier para avaliar as mudanças que a radiação pode provocar na região de absorção dos grupos amidas. As densidades de ligações cruzadas foram calculadas pelos experimentos de intumescimento no equilíbrio utilizando a teoria de Flory-Rehner. A cristalinidade foi observada pelo método de difração de raios X e para se estudar modificações nas propriedades mecânicas foram feitos ensaios de resistência à tração.

Os resultados dos experimentos mostraram que para doses até 500 kGy, numa taxa de dose de 22,61 kGy/s, em presença de ar, a poliamida-6 reciclada reticula pelo processo de formação de microredes. Para doses de 600 a 1000 kGy, predomina o processo de degradação.

RADIATION EFFECTS STUDIES ON RECYCLED POLYAMIDE-6

Maria Cecília Conceição Evora

ABSTRACT

The polyamide-6 is a semicrystalline material with a high degree of cristallinity, and it is among the top of three engineering plastics due to its use in high performance machine parts. The recycling process needs special attention, because successive recycling cycles promote changes in several properties of the material, as structures break down, decrease of molecular weight, increase of melting index and decrease of mechanical resistance.

This work had the objective of studying the ionizing radiation effects on properties of the recycled polyamide-6 irradiated by a 1.5 MeV electron beam for different doses.

The thermal properties of the recycled polyamide-6 were investigated by TG, DSC and DMA measurements. Different techniques of Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) were used to evaluate the changes in the polyamide region of the amide groups due to the polyamide irradiation. The density of crosslinking was calculated through the equilibrium swelling experiments, using the Flory-Rehner theory. The cristallinity was observed through X-ray diffraction method and the mechanical properties by the stress strain.

From the experimental results, it was shown that for doses up to 500 kGy, at 22,61 kGy/s dose rate, in the presence of air, the recycled poliamida-6 undergoes the crosslinking process through micronetwork formation. For doses from 600 to 1000 kGy, the degradation process is predominant.

1 INTRODUÇÃO

A poliamida-6 é um polímero sintético obtido da caprolactama (sólido branco cristalino, ponto de fusão de 70°C) tanto em processos contínuos como em bateladas. Devido a sua massa molar alta, faz parte dos polímeros denominados “altos polímeros”. É um termoplástico de cadeia longa e que possui os grupos amida (-CONH-) como unidade química de repetição. Devido a sua alta performance, a poliamida-6, também conhecida como nylon-6, é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia. Tem uma ampla aplicação nas suas muitas formas e substitui o metal em componentes e conexões que necessitam de excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas. A poliamida-6 foi produzida pela primeira vez em 1939 e a partir de então se tornou comercialmente disponível^[1].

As aplicações típicas da poliamida-6 são em manufaturados e produtos acabados em geral, tais como: confecção de engrenagens para limpador de pára-brisas, velocímetros, ventiladores para motor, reservatórios de fluídos para freios, estojos de espelho, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, cabos de martelo, partes móveis de máquinas, em conectores elétricos, como filmes para embalagens de alimentos, malhas para meias e roupas, equipamentos para processamento de alimentos e de tecidos, escovas, fios de pesca e material esportivo (raquetes, bases de esqui e rodas de bicicletas)^[1,2].

As principais características da poliamida-6 estão apresentadas na Tabela 1 cujas propriedades marcantes são: resistência mecânica, à fadiga, ao impacto repetido e à

abrasão; coeficiente de fricção baixo; resistência ao escoamento sob carga; boa resistência química e aos solventes não ácidos e absorção de umidade alta^[1].

Tabela 1- Características da Poliamida-6^[3]

PROPRIEDADES	VALORES
Massa molar	130000g/mol
Densidade	1,13 – 1,14g/cm ³
Absorção de água	1,2%
Temperatura de fusão (T _f)	215 - 220°C
Temperatura de transição vítrea (T _g)	50°C
Cristalinidade	até 60%

1.1 Reciclagem

A reciclagem de plásticos é um negócio rentável e de elevado cunho social. A Alemanha foi pioneira neste processo na Europa e hoje oferece subsídios para os recicladores operarem, responsabilizando o produtor pelo destino final de seus produtos. O Japão é um dos países que demonstram interesse particular nesta prática, devido ao custo alto de manutenção dos aterros sanitários e a falta de áreas para esse fim, que acabam por viabilizar o uso de incineradores^[4]. No Brasil, o seu potencial é grande, tendo em vista que o consumo brasileiro de plásticos ainda é muito menor que o verificado no primeiro mundo, mas a quantidade de plásticos de engenharia reciclados vem aumentando significativamente.

O processamento múltiplo de um polímero em uma extrusora promove alterações nas propriedades dos diferentes materiais. Sabe-se que, em geral, ocorrem quebras de estruturas; e conseqüentemente, diminuição da massa molar, aumento do índice de fluidez e diminuição da resistência mecânica. Tais alterações dependem muito do tipo de resina plástica reciclada, das operações envolvidas, da duração do processo, bem como da temperatura e da tensão de cisalhamento aplicadas ^[5,6]. A reciclagem da poliamida-6 já é bastante difundida, mas a aplicação deste polímero reciclado é limitada. O ideal é que a poliamida-6 reciclada seja utilizada como matéria-prima de novos produtos, com características adequadas de qualidade, tornando-os competitivos frente à matéria-prima virgem proveniente da indústria petroquímica.

Brunner e Poltersdorf^[7] fizeram uma série de ensaios com polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado e concluíram que materiais reciclados não devem ser utilizados para aplicações em peças de alto desempenho.

Wiebeck e colaboradores^[5] estudaram o comportamento da poliamida-6 durante 19 reciclagens sucessivas. Após a terceira reciclagem observou aumento no índice de fluidez .

1.2 Objetivos e Aspectos Relevantes do Trabalho

O objetivo deste trabalho é estudar as modificações que a radiação ionizante pode promover na estrutura da poliamida-6 reciclada, com a finalidade de estudar o efeito da radiação sobre as propriedades deste material.

A resina de poliamida-6 virgem foi reciclada por três vezes sucessivas e foram injetados corpos-de-prova com material virgem e reciclado. As modificações foram induzidas pela radiação com feixe de elétrons de energia conhecida, submetendo estes corpos-de-prova a diferentes doses de radiação.

Fêz-se ensaios de análise dinâmico mecânica (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), ensaios de resistência à tração, índice de fluidez, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), difração de raios X e determinação da densidade das ligações cruzadas (v_e) pelo intumescimento em solvente.

É importante ressaltar que não existe na literatura estudo sobre os efeitos da radiação em poliamida-6 reciclada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Interação da Radiação Ionizante com Moléculas Poliméricas

A radiação ionizante, ao interagir com materiais poliméricos, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes na sua estrutura. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou de outro depende, principalmente, da dose de radiação com que foi tratado o material^[8].

A radiação ionizante pode ser definida como aquela que tem energia suficiente para converter, pelo menos, um átomo eletronicamente neutro ou uma molécula em um par de íons. A energia depositada por estas radiações é tão localizada e relativamente alta, que uma espécie molecular pode ser quebrada e, possivelmente reconfigurada, depois de um curto intervalo de tempo. Esta é a base físico-química do uso de radiação ionizante em pesquisas com polímeros^[9]. Quando a interação ocorre com os elétrons orbitais, o elétron primário cede parte de sua energia para estes elétrons, capacitando-os a deixar suas órbitas para outra de energia maior (excitação) ou para que eles se desliguem dos átomos (ionização)^[10,11].

Os estudos dos efeitos da radiação de alta energia em materiais se iniciaram em 1930 e foram motivados pela possibilidade da vulcanização da borracha. Grandes mudanças produzidas nas propriedades de plásticos e elastômeros, estimularam investigações mais cuidadosas envolvendo o efeito da radiação em polímeros^[10].

São de particular interesse para o campo de pesquisa as modificações de propriedades de materiais poliméricos com radiação, devido as interações com feixe de elétrons e radiação gama; sendo assim, nos restringiremos apenas à discussão dos processos envolvendo estes dois tipos de radiação ionizante.

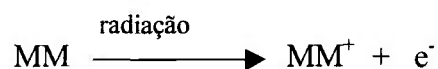
Na radiação gama, os fótons não têm cargas e não perdem energia continuamente quando interagem com a matéria. Os tipos predominantes de interação de fótons com constituintes do meio material são: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. No efeito fotoelétrico, o fóton incidente cede toda sua energia para um dos elétrons da camada mais interna do átomo (camada K), que é arrancado do átomo com uma energia cinética E_c , onde $E_c = E - E_b$ e E_b é a energia requerida para remover o elétron da influência do núcleo (energia de ligação do elétron). A absorção fotoelétrica é possível quando $E > E_b$. O vazio na camada interna, provocado pela emissão fotoelétrica, é automaticamente preenchido pelos elétrons das camadas mais externas, resultando na emissão de raios X característicos^[11].

No efeito Compton, um fóton com energia E interage com um elétron da camada mais externa do átomo e o fóton só transfere parte de sua energia ao elétron, que é suficiente para arrancá-lo. O fóton é espalhado numa direção diferente da inicial com uma energia reduzida E' . A energia cinética do elétron emitido é $E_c = E - E'$.

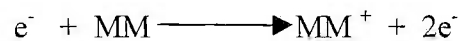
A produção de pares só é energeticamente possível para fótons com energia maior que 1,022 MeV onde este fóton é convertido espontaneamente em um par elétron-pósitron no campo de um núcleo atômico^[9,11].

Na irradiação com feixe de elétrons, os elétrons acelerados em energias baixas ($E < 8 \text{ MeV}$), depois de penetrarem na matéria, interagem eletrostaticamente com elétrons e núcleos atômicos, sofrendo atração e repulsão. Muitos elétrons são removidos do feixe na interação com elétrons orbitais provocando excitação e ionização dos átomos do meio. Os elétrons que passam perto do núcleo podem sofrer espalhamento elástico e inelástico, neste segundo caso, com emissão de radiação eletromagnética de freamento (fótons de “Bremsstrahlung”). Em energias mais altas ($E > 8 \text{ MeV}$) ao interagirem com o núcleo de algumas substâncias, os fótons podem promover reações nucleares. A maior parte da energia absorvida pela matéria é convertida em calor, levando a um aquecimento do material quando submetido à radiação^[11].

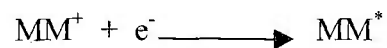
Nos materiais poliméricos predomina o efeito Compton. As moléculas poliméricas quando são irradiadas, liberam elétrons de energia alta e provocam ionização da molécula^[8].



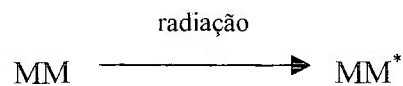
Este elétron primário causa ionização de outras moléculas produzindo mais elétrons.



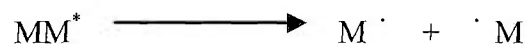
A atração Coulombiana produz íons carregados positivamente que desaparecem rapidamente ao combinarem com elétrons. Isto produz um estado eletrônico altamente excitado.



Uma parte das interações da radiação com o material polimérico pode também resultar apenas em transferência de energia que é insuficiente para causar ionização, mas resulta diretamente em um estado eletronicamente excitado.



Estas moléculas que se encontram no estado excitado decaem para o estado fundamental, emitindo fosforescência e fluorescência, ou por meio de reações químicas, por quebra das ligações heterolíticas produzindo íons, ou por quebra das ligações homolíticas, favorecendo a formação de radicais, ocorrendo portanto o fenômeno da reticulação.



O processo de reticulação introduz ligações cruzadas, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com massa molar (M_n) alta. Com o aumento da reticulação, aumenta o intercruzamento entre as moléculas e a estrutura do polímero se torna mais rígida^[8]. As propriedades dos polímeros após a reticulação dependem muito pouco da estrutura química, mas se tornam função da densidade de reticulação na estrutura molecular. Uma das propriedades básicas desta estrutura molecular intercruzada é o decréscimo da solubilidade. O grau de reticulação é proporcional à dose absorvida, taxa de dose e independe da intensidade da radiação^[12]. Os pontos de formação de ligações cruzadas induzidos por radiação ionizante são aleatórios^[11].

Quando os materiais poliméricos são irradiados na presença de oxigênio, o grau e a natureza da degradação podem estar fortemente influenciados pela taxa de dose em que o material foi irradiado^[8,13].

Para se ter uma relação entre causa e efeito, é necessário definir uma quantidade denominada de dose absorvida, conforme a equação 1.

$$D = dE / dm \quad (1)$$

onde dE é a energia média depositada no material absorvedor de massa dm *.

* A unidade de dose absorvida é o Gray, onde 1 Gray corresponde a uma energia de absorção de 1 J/kg do material. Embora esta seja a unidade utilizada atualmente, o rad (10^{-2} J/kg) ainda é usada. $1\text{Gy}=100\text{rad}$ e $1\text{Gy} = 6,24 \times 10^{15} \text{ eV/g}$.

2.2 Aceleradores

Neste trabalho as irradiações das amostras foram realizadas com feixe de elétrons proveniente de um acelerador linear de elétrons.

A irradiação com feixe de elétrons começou a ser utilizada na década de 50, mas somente nos últimos 10 anos vem se desenvolvendo com mais ênfase^[11].

A utilização de acelerador de elétrons como fonte de radiação oferece vantagens em relação a fontes de radioisótopos. Estas vantagens podem ser resumidas no custo operacional baixo e na produção de feixe de energia alta (permitindo que filmes e outros materiais de espessura fina sejam processados em alta velocidade). A segurança que um acelerador de elétrons oferece é uma vantagem adicional, quando a máquina aceleradora de elétrons está desligada não há radiação residual^[14].

Os aceleradores de elétrons são muito utilizados no processamento industrial para modificação de polímeros (contração de tubos e filmes, radiação de fios e cabos, vulcanização de borracha), polimerização de superfície (curas de resinas, adesivos e tintas) e esterilização (área médica e alimentos)^[11,14].

Os aceleradores utilizados em processos industriais produzem elétrons na faixa de energia de 0,5 a 10 MeV e este feixe de elétrons pode ser obtido pelo processo direto ou indireto^[10].

A produção de feixe de elétrons pelo processo direto é obtida por um filamento de tungstênio que fornece elétrons para um tubo de aceleração à vácuo. Esse tubo é formado por uma série de eletrodos polarizados com tensões contínuas, fazendo os elétrons adquirirem energia cinética e atingirem a câmara de varredura que os dispersa, formando, assim, um feixe de elétrons^[15].

No processo indireto, os elétrons provenientes de um emissor termoiônico são injetados em pequenos pulsos por meio de cavidades ressonantes a vácuo, que servem como guia de onda, produzindo uma radiação eletromagnética interna de rádio-frequência (RF). Os elétrons absorvem a energia do campo eletromagnético oscilante na cavidade. Este tipo de equipamento fornece elétrons com energias entre 10 e 30 MeV^[15].

2.3 Irradiação de Poliamida

Durante as últimas décadas vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante para reticular termoplásticos. Estes plásticos modificados por radiação ionizante não competem somente com os não modificados, mas também com os não termoplásticos, os termofixos, onde o fator custo da matéria-prima deixa de ser decisivo, dando lugar à viabilidade econômica do processo como um todo, desde o custo de produção do polímero, incluindo qualidade, armazenamento e transporte^[16].

Por meio de um controle rígido de taxa de dose e dose, bem como a presença de outros componentes, a taxa de reticulação e degradação pode ser controlada com o

objetivo de melhorar as propriedades dos polímeros irradiados. As modificações introduzidas nas moléculas poliméricas por radiação ionizante dependem do tipo e das características dos polímeros (massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular) e das condições e o meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio ou atmosfera inerte, solventes e aditivos)^[17-23].

Em 1952, Lawton e colaboradores, procurando desenvolver um polímero com maior resistência a solventes, irradiou a poliamida com feixe de elétrons de alta energia na presença de ar. Concluíram que a resistência da poliamida a solventes nos quais era solúvel, tinha aumentado^[23]. Em 1956, dando continuidade aos seus estudos, observaram que irradiando a poliamida a uma temperatura elevada, obtém-se um processo de reticulação mais eficaz^[24].

Em 1966, Norman Thorp afirmou que para que a reticulação da poliamida seja economicamente viável, é necessário que se use um agente reticulante (composto que contém duas ou mais ligações C=C não conjugadas). Se não for utilizado nenhum agente reticulante, a poliamida será reticulada somente se submetida a doses de 1000kGy^[25].

Singh e Chaudhuri^[26] estudaram os efeitos da radiação γ sobre a poliamida-6 na presença de ar. Eles investigaram o efeito da radiação γ em filmes de poliamida-6 com doses de até 288kGy. Determinaram que até 36kGy ocorrem processos simultâneos de reticulação e degradação.

Gupta e Pandey^[27] submeteram a poliamida-6 a radiação γ e sugeriram que há predominância do processo de degradação quando a poliamida-6 é irradiada na presença de ar. A reticulação ocorre quando a poliamida-6 é irradiada sob atmosfera inerte.

2.4 Caracterização da Poliamida-6 Irradiada

A caracterização da poliamida-6, como nos polímeros em geral, tem a finalidade de estudar mudanças na estrutura molecular polimérica quando submetidas a radiação ionizante. Estas mudanças afetam as propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas, elétricas e ópticas das moléculas poliméricas. Existem muitas técnicas para o estudo destas propriedades, entre as quais incluem-se: Análise Dinâmico Mecânica (DMA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Resistência à Tração, Índice de Fluidez, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X, Percentagem de Intumescimento e Densidade das Ligações Cruzadas.

2.4.1 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) faz parte de um conjunto de técnicas pertencentes a análise térmica, assim como a Calorimetria Diferencial Exploratória e a Termogravimetria, que são ferramentas muito úteis para caracterização de polímeros.

DMA é uma técnica que estuda as modificações nas propriedades viscoelásticas, em que o material é submetido a um movimento oscilatório de pequena amplitude. Devido à sua característica viscosa, o polímero tende a amortecer o movimento dissipando energia^[28]. A temperatura influencia a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, o seu tempo de relaxação. Um experimento conduzido à freqüência constante, aumentando-se a temperatura, aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, o módulo de armazenamento ou recuperação elástica diminui (E') e o módulo de perda de energia (E'') aumenta. O amortecimento ($\tan \delta$) é um indicativo do quão distante está o comportamento do material do comportamento elástico ideal. O amortecimento, que pode ser chamado tangente de perda, é a razão adimensional entre a energia perdida (na forma de calor) pela energia potencial máxima armazenada, isto é^[29]:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2)$$

DMA tem uma sensibilidade por volta de três ordens de grandeza superior à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), é mais sensível à estrutura química e física dos materiais e fornece mais informações do que outros ensaios mecânicos e térmicos. Um polímero com grau de cristalinidade alto possui sua fase amorfa reduzida; conseqüentemente, a transição físico-química desta fase é muito fraca. As propriedades dinâmico-mecânicas são definidas a partir do comportamento do material frente a deformação e a tensão oscilatória de pequena amplitude. A temperatura influencia a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, o seu tempo de relaxação^[29]. A temperatura de transição vítrea (T_g) será identificada pelo ponto máximo da curva $\tan \delta$.

2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede a quantidade de calor envolvido com as correspondentes temperaturas das transições físico-químicas. DSC mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, ambos submetidos à mesma programação controlada de temperatura, de modo que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas uma em relação à outra^[28,30].

A técnica DSC é muito utilizada na caracterização de polímeros e pode ser empregada na medição das temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização, determinação da cristalinidade, medição de calor específico e degradação térmica e oxidativa^[31].

Nos materiais semicristalinos, especialmente os que têm um grau de cristalinidade alta, a temperatura de transição vítrea (T_g) normalmente é imperceptível por esta técnica.

2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria é a técnica que mede, por meio de uma termobalança, as variações de massa, sofridas pela amostra, em função da temperatura, quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Por meio das curvas TG consegue-se acompanhar o ganho ou a perda de massa em função da temperatura. Estas informações permitem investigar a estabilidade térmica dos polímeros, sua composição (aditivos, pigmentos, cargas e cinzas) e a cinética de decomposição^[28].

2.4.4 Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram utilizados para avaliar as alterações nas propriedades mecânicas, ou seja, o quanto os materiais resistem à ruptura e determinam as deformações reversíveis e irreversíveis. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material, por unidade de área, no momento da ruptura^[32].

A resistência à tração é uma propriedade muito importante nos polímeros cristalinos^[33]. A fase cristalina é uma região relativamente inelástica e muito rígida e é responsável pelas propriedades mecânicas de um polímero.

2.4.5 Índice de Fluidez

O índice de fluidez (MFI) é uma medida inversa da viscosidade, onde o polímero fundido é forçado a passar por uma matriz em condições pré-determinadas de temperatura, diâmetro da matriz e pressão^[34].

A determinação do índice de fluidez é definido como uma medida, a uma determinada temperatura, da quantidade de material extrudado, em gramas, por 10 minutos^[35]. É recomendado, entretanto, que as correlações desse parâmetro com as propriedades dos polímeros devam ser efetuadas com cuidado, tendo em vista que a determinação do MFI é influenciada por um grande número de variáveis^[35]. Normas e procedimentos têm sido recomendados para a determinação de MFI em polímeros^[36].

2.4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) é uma técnica de identificação e caracterização de compostos inorgânicos e orgânicos, ou seja, de compostos poliméricos, que pode ser útil para uma variedade de estudos, incluindo a avaliação de efeitos produzidos pela radiação ionizante. Basicamente, o que se mede na análise de FTIR é a fração da energia transmitida ou absorvida em relação à incidente em determinado comprimento de onda ou número de onda^[37].

A aplicação de diferentes técnicas de preparação de amostras (transmissão e reflexão) para espectroscopia no infravermelho médio (MIR) (4000 a 666cm⁻¹), com transformada de Fourier (FTIR), é uma boa prática para avaliação dos materiais que sofreram alterações espectrométricas decorrentes de tratamentos que podem conduzir a modificações na sua estrutura^[38,39].

As técnicas de detecção fotoacústica (PAS) podem ser utilizadas quando as amostras são de difícil preparo e onde outras técnicas falham ou fornecem poucas informações^[40].

A avaliação de bandas na região infravermelho próximo (NIR)^[41] (0,7 a 3 μ m ou 700 a 3000 nm, ou 14300 a 3300 cm^{-1}) constitui um campo ainda pouco explorado em relação à região do infravermelho médio, sendo esperado um avanço maior nesta área^[42,43]. Há na literatura estudos recentes sobre polímeros, onde são avaliadas as bandas na região do infravermelho próximo^[44,45]. As bandas na região do infravermelho distante^[46] (FAR) (700 a 200 cm^{-1}) também podem ser úteis na caracterização da estrutura polimérica.

2.4.7 Difração de Raios X

A difração de Raios X é uma das técnicas utilizadas para a investigação da estrutura macromolecular de um polímero. Por meio desta técnica se estuda os arranjos ordenados e de repetição regular de estruturas atômicas ou moleculares (cristalinidade) de polímeros que contenham um grau de cristalinidade. A cristalinidade tem um importante efeito nas propriedades mecânicas^[10,30,33,47].

O método de difração de raios X se baseia no fato de os comprimentos de onda eletromagnética serem comparáveis às distâncias interatômicas dos cristais; sendo assim, é possível haver interações e os conseqüentes efeitos de interferência^[32].

2.4.8 Determinação da Densidade das Ligações Cruzadas (v_e) e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio

O cálculo da densidade de ligações cruzadas (v_e) permite acompanhar as alterações sofridas na estrutura da molécula polimérica quando se aumenta a dose de radiação. A massa molar média entre ligações cruzadas (\overline{M}_c) é inversamente proporcional a densidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica^[48,49].

$$\overline{M}_c = \frac{M_0}{(v_e M_n + 2)} \quad (3)$$

O método universalmente adotado para determinação da densidade de ligações cruzadas é baseado na teoria de Flory-Rehner e M_c pode ser estimado da equação (4):

$$v_e = \frac{\ln(1 - W_2) + W_2 + \chi W_2^2}{\overline{V}_1 \rho \left(\frac{W_2}{2} \right)} \quad (4)$$

Nesta equação, v_e é a densidade de ligações cruzadas que corresponde ao número de cadeias efetivas por unidade de volume e é igual a ρ / \overline{M}_c , sendo que ρ é a densidade do polímero. W_2 é o volume reduzido (volume da amostra seca/volume da amostra inchada), \overline{V}_1 é o volume molar do solvente puro e χ é o parâmetro de interação polímero-solvente.

De acordo com a teoria das soluções de Hildebrand e a equação semiempírica de Bristow e Watson, a equação para calcular o parâmetro de interação (χ) é dada por^[50]:

$$\chi = \frac{\bar{V}_1}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 + 0.34 \quad (5)$$

onde δ_s e δ_p são parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, respectivamente.

O valor do parâmetro de interação (χ) para o sistema poliamida-6-ácido fórmico foi calculado pela equação 5 e é de 0,485.

A percentagem de intumescimento (%S) é calculada pela equação (6):

$$\%S = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde:

W = massa final do corpo-de-prova

W_0 = massa inicial do corpo-de-prova seco

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-Prima Utilizada

Este trabalho foi realizado com a resina virgem de poliamida-6 fornecida pela Radiciplastic Ltda. com índice de fluidez do fundido de 19,3g/10 min e densidade de 1,13g/cm³ (isenta de aditivos antioxidantes), a qual foi seca por 4 horas à uma temperatura de 100°C. Esta resina seca foi extrudada por três vezes consecutivas. A extrusora utilizada foi do tipo cascata 90 / 110 mm, rosca tipo universal. A temperatura de trabalho variou de 250 a 260°C.

Os corpos-de-prova de poliamida-6 para ensaios de resistência à tração foram injetados de acordo com a norma ASTM D638 e submetidos à irradiação com feixe de elétrons. As irradiações foram realizadas no acelerador de elétrons JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5MeV e corrente de 0,1 a 25mA, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN.

Para se confirmar os dados fornecidos pela literatura sobre a predominância de degradação da poliamida-6 a partir de 500kGy^[11], optou-se por irradiar estes corpos-de-prova até a dose de 600kGy. Assim sendo, as amostras, virgens e recicladas, foram irradiadas nas doses de 200, 300, 500 e 600kGy com feixe de elétrons de 1,5 MeV, taxa de dose de 22,61kGy/s e posteriormente submetidas aos ensaios já mencionados no item 2.4, para caracterização das amostras.

3.2 Caracterização das Amostras

Os ensaios de DMA foram realizados no Laboratório Instrumental da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), pertencente ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA). As amostras, cujas dimensões são de 60x8x3mm, foram presas nas garras verticais serrilhadas do equipamento DMA-983 da TA Instruments, com torque de 6lb/in e distância entre garras igual a 15 mm, sendo posteriormente resfriadas até -70°C com nitrogênio líquido (LNC) e mantidas em isoterma por 3 minutos e aquecidas a 3°C/min até 130°C. A frequência utilizada foi de 1 Hz, amplitude de oscilação de 0,2 mm, correção de comprimento de 0,5 e constante de Poisson de 0,5.

Os ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados no Laboratório de Análise Térmica do Centro de Tecnologia da Radiação (CTR) no IPEN, utilizando equipamentos Shimadzu TGA-50 e DSC-50, em atmosfera dinâmica de ar sintético e de nitrogênio puro, respectivamente, com um fluxo de 50mL / min. Cada amostra foi submetida a três experimentos e nas duas técnicas utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C / minuto; as massas das amostras foram de aproximadamente 6mg. Os ensaios de análise térmica foram realizados de acordo com a norma ASTM D3418-82^[51].

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Análise de Tensão e Deformação do CTR no IPEN, no dinamômetro da marca INSTRON (modelo 5567), com uma velocidade de ensaio de 50mm / min. Os corpos-de-prova irradiados, bem como os não irradiados, foram acondicionados por um tempo pré-determinado de 40 horas, em

um ambiente com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$. Foram realizados ensaios de resistência à tração em 30 amostras referentes a cada dose.

Foram determinados os índices de fluidez ^[52] (MFI) das amostras, adotando as seguintes condições: as amostras foram secas a 100°C ; a temperatura de ensaio foi baseada nos pontos de fusão do material, 227°C ; a carga padrão utilizada foi de 2,16kg; a massa média das amostras recolhidas foi de 0,3g e o intervalo de tempo, no qual as amostras foram recolhidas, foi de 10s.

As análises FTIR foram realizadas com o espectrômetro FTIR SPECTRUM 2000 Perkin-Elmer (resolução 4cm^{-1} , ganho 1, 4000 a 400cm^{-1} para análise MIR e até 250cm^{-1} para a região FAR, 40 varreduras). Para análise MIR foram utilizados acessórios de microscopia-FTIR (modo reflexão, resolução 8, 128 varreduras) e PAS (resolução 4cm^{-1} , velocidade $0,05\text{cm}$, 4000 a 400cm^{-1} , 32 varreduras). Para a análise NIR foi utilizado o acessório de refletância difusa (DRIFT)^[44,45], na região de 6000 a 4000cm^{-1} e 47% de energia.

As amostras foram preparadas para as análises MIR e FAR por meio de diferentes técnicas de transmissão^[37]: filme vazado em ácido fórmico e pastilha de CsI (1,2:400 mg). Para a análise por microscopia e PAS, as amostras foram preparadas como filmes vazados em ácido fórmico, tendo, respectivamente, como referência, “*gold mirror*” e negro de fumo.

Para análise DRIFT-NIR, as amostras foram preparadas sob a forma de filmes vazados em ácido fórmico, sendo mais espessos que os da análise MIR.

Nas análises por Difração de Raios-X foi utilizado um equipamento Philips modelo PW 1830, utilizando tubo de Cu, $K\alpha$ 1,54Å, com tensão de 40kV e numa intensidade de corrente de 20mA. A varredura foi feita entre 10° e 80° (2θ).

Os ensaios de intumescimento ou inchamento foram feitos de acordo com a norma ASTM D3616-88. As amostras de poliamida-6 ($\delta = 13,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), após a irradiação, foram colocadas na estufa à 50°C por 3 dias e posteriormente, pesadas e imersas em ácido fórmico ($\delta = 12,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) por 72 horas. O solvente foi removido e as amostras intumescidas foram pesadas. O intumescimento foi realizado a temperatura ambiente e na ausência de luz^[49].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Dinâmico Mecânica

A análise dinâmico mecânica foi utilizada para investigar o comportamento da temperatura de transição vítrea (T_g) em amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, irradiadas a diferentes doses.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma importante propriedade que determina a temperatura na qual as moléculas e segmentos moleculares estão sem nenhum movimento. Quando a T_g é atingida, segmentos moleculares iniciam uma certa mobilidade.

A temperatura de transição vítrea tem uma forte relação com a estrutura química dos polímeros. Se numa molécula polimérica forem introduzidas modificações provocadas pela radiação, resultando no processo de reticulação, o volume livre entre as moléculas diminui, reduzindo-se, assim, a mobilidade de segmentos da cadeia polimérica; conseqüentemente, há um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g)^[53]. A plastificação de uma fase, por exemplo, facilita a movimentação molecular e reflete na redução da T_g .

A T_g dos polímeros lineares e de massa molar alta não é afetada pela cisão de cadeias, mas é afetada pela formação de ligações cruzadas^[26].

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das temperaturas de transição vítrea obtidos por DMA das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, irradiadas nas doses de 20, 60, 100, 200, 300, 500 e 600kGy.

As temperaturas de transição vítrea das amostras virgens e recicladas, não irradiadas e irradiadas a 20kGy, não variaram, provavelmente porque esta dose é muito baixa e não provoca modificações na estrutura da molécula polimérica.

Tabela 2 - Temperaturas de transição vítrea (Tg) das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas nas doses de 20, 60, 200, 300, 500 e 600kGy.

Dose (kGy)	Amostra Virgem Tg (°C)	Amostra Reciclada Tg (°C)
0	71,8	72,7
20	71,5	72,6
60	51,5	75,6
100	71,8	75,5
200	71,3	75,0
300	71,4	77,0
500	74,2	81,8
600	73,2	76,4

As amostras virgens irradiadas a 60kGy apresentaram um decréscimo significativo na Tg, que pode ser atribuído à presença de umidade na amostra. Na Figura 1 são apresentadas as curvas $\tan \delta$ da amostra de poliamida-6 virgem irradiada a 60kGy e

submetidas a dois aquecimentos. As amostras foram resfriadas até -70°C , mantidas em isoterma por 5 min, aquecidas a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 130°C e depois mantidas em isoterma por 5 minutos. Posteriormente as amostras foram resfriadas até -70°C e aquecidas nas mesmas condições até 200°C .

As moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os grupos amida, as quais diminuem a proporção de interações amida-amida, tornando as poliamidas menos rígidas. Estas ligações devem ocorrer nas regiões amorfas, tornando as cadeias mais flexíveis^[54].

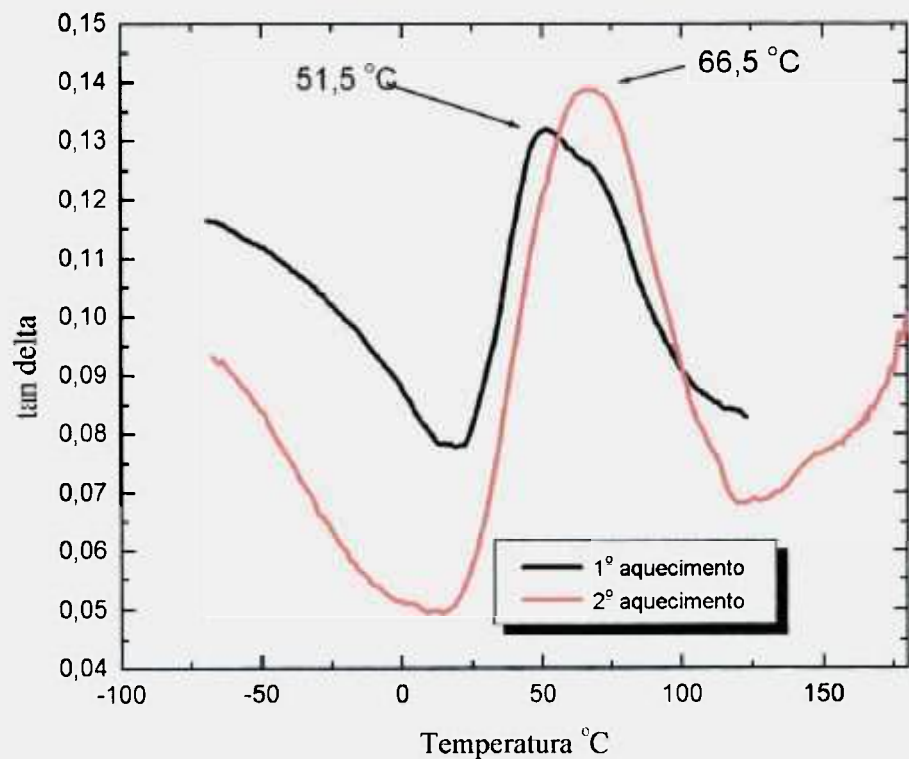


Figura 1- Curvas DMA da amostra de poliamida-6 virgem irradiada a 60kGy e submetida a dois aquecimentos.

Os valores da Tg apresentados na Tabela 2 mostram que as amostras virgens e recicladas apresentaram aumento da Tg em função do aumento da dose. As amostras de poliamida-6 reciclada irradiadas apresentaram um aumento da Tg mais acentuado a partir de 200kGy. Esta variação da Tg em função da dose pode estar relacionada com a formação de ligações cruzadas.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por meio desta técnica, podem ser estudadas as transições térmicas de interesse, como por exemplo, as temperaturas de transição vítrea e de fusão para a caracterização de polímeros.

Como já foi comentado anteriormente, a poliamida-6 é um material semicristalino com alto grau de cristalinidade, e conseqüentemente a transição físico-química da fase amorfa é muito fraca e de difícil detecção por DSC.

Por esta técnica também é possível a determinação da percentagem de cristalinidade. Os polímeros que se apresentam em cadeias distribuídas em regiões amorfas e cristalinas organizadas entre si são denominados de materiais semicristalinos. A relação entre a região amorfa e cristalina de uma amostra de polímero é expressa em percentagem de cristalinidade ou grau de cristalinidade. A variação na percentagem de cristalinidade irá afetar diretamente diversas propriedades do material.

A percentagem de cristalinidade é calculada pela quantidade de calor absorvida na fusão. Portanto a percentagem de cristalinidade é calculada diretamente pela equação:

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{\Delta H_{fA}}{\Delta H_{fA100\%}} \times 100 \quad (7)$$

onde:

ΔH_{fA} é a variação de entalpia de fusão para a amostra de percentagem de cristalinidade desconhecida.

$\Delta H_{fA100\%}$ é a variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina.

As percentagens de cristalinidade das amostras de poliamida-6 foram calculadas com base no valor de $\Delta H_{fusão}$ de 190 J/g para poliamida-6 100% cristalina^[55].

Os dados das curvas de DSC das amostras virgens e recicladas estão apresentados na Tabela 3 e representados nas Figuras 2 e 3. Os resultados mostram que as temperaturas de fusão sofrem redução com o aumento da dose. Para as amostras virgens irradiadas até 1000kGy ocorreu uma redução na temperatura de fusão de 25,93°C e para as amostras recicladas irradiadas no mesmo intervalo, ocorreu uma redução de 26,15°C.

Tabela 3- Resultados de DSC para amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.

Amostras	Propriedades	Dose (kGy)								
		0	20	100	200	300	500	600	800	1000
Virgem	T _f (°C)	222,32	221,00	219,32	215,52	214,00	208,70	206,90	202,57	196,39
	ΔH _f (J/g)	53,73	52,97	56,63	54,33	49,93	49,34	48,31	48,10	45,05
	Cristalinidade (%)	28,28	26,76	29,80	28,59	26,27	25,96	25,43	25,31	23,71
Reciclada	T _f (°C)	221,78	220,68	217,64	215,82	212,90	208,10	206,10	200,86	195,63
	ΔH _f (J/g)	51,99	55,80	59,23	52,77	52,35	50,80	48,87	48,33	42,90
	Cristalinidade (%)	27,36	29,36	31,17	27,77	27,55	26,70	25,72	25,44	22,58

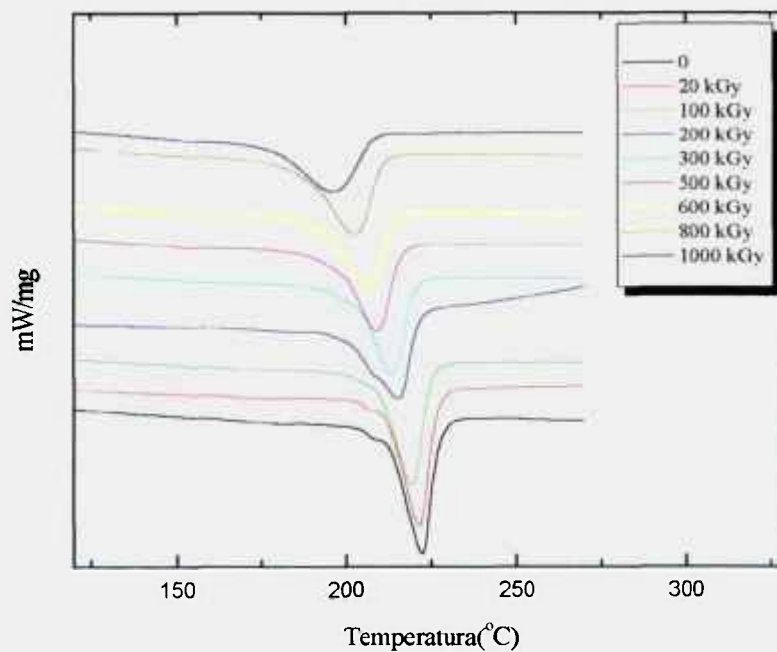


Figura 2 - Curvas DSC das amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses

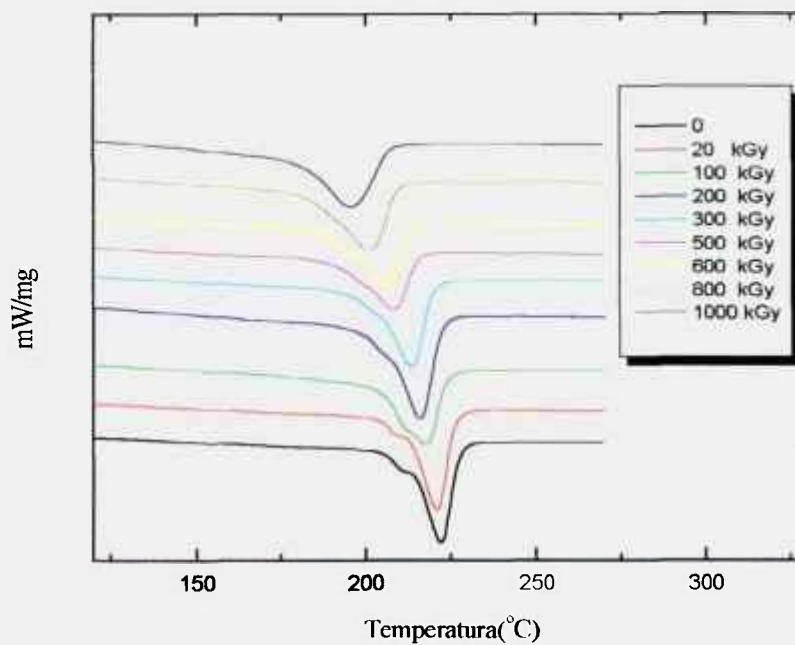


Figura 3 - Curvas DSC das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses

Os valores de percentagem de cristalinidade, tanto para as amostras virgens quanto para as recicladas, reduziram com o aumento da dose. Para as amostras virgens, irradiadas e não irradiadas, os valores variaram entre 28,28% e 23,71%; para as amostras recicladas, entre 27,36% e 20,58%.

O aumento da percentagem de cristalinidade nas amostras virgens e recicladas, correspondentes às doses de até 100kGy, está provavelmente relacionado à formação de ligações na região amorfa próximo da região cristalina.

Nas amostras virgens e recicladas observou-se a formação de um pico endotérmico (210°C) que desaparece com o aumento da dose de radiação.

Apesar de ter ocorrido um decréscimo da percentagem de cristalinidade, que pode ser uma indicação de que se formaram ligações cruzadas, não foi observado uma variação grande na cristalinidade.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica permite o acompanhamento da temperatura ou intervalo de temperatura onde há ocorrência de variação de massa. Um sistema polimérico submetido a um programa de aquecimento, numa determinada velocidade de aquecimento e numa determinada temperatura, sofre completa degradação (o material perde massa) com evolução de produtos voláteis.

Por meio desta técnica observou-se que as amostras de poliamida-6 virgem e

reciclada, irradiadas ou não, apresentam três estágios de perda de massa e estão representados nas Figuras 4 e 5. O primeiro estágio de perda de massa para as amostras virgens e recicladas ocorre em torno de 180°C. As variações de massa e o intervalo de temperatura dos dois estágios posteriores, estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5. Estas informações foram tiradas das curvas de TGA para as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, submetidas a radiação a diferentes doses.

Tabela 4 - Temperaturas dos estágios de perda de massa obtidas por TGA de amostras virgens não irradiada e irradiadas a diferentes doses.

Dose (kGy)	Segundo estágio de perda de massa			Terceiro estágio de perda de massa	
	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	perda de massa(%)	T _{final} (°C)	perda de massa(%)
0	352,86	477,65	84,20	581,69	9,73
200	351,65	501,45	80,88	622,92	11,59
300	351,56	505,09	80,91	627,28	12,08
500	350,92	500,36	80,79	631,69	13,89
600	353,03	494,32	78,41	630,33	14,10

Tabela 5 - Temperaturas dos estágios de perda de massa obtidas por TGA de amostras recicladas não irradiada e irradiadas a diferentes doses.

Dose (kGy)	Segundo estágio de perda de massa			Terceiro estágio de perda de massa	
	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	perda de massa(%)	T _{final} (°C)	perda de massa(%)
0	360,00	500,30	83,40	621,75	10,05
200	351,66	505,66	82,64	618,83	10,96
300	342,75	501,86	82,21	623,09	10,58
500	344,33	498,79	80,84	627,41	13,37
600	346,05	503,04	80,30	628,83	12,52

O segundo e o terceiro estágio de perda de massa ocorre em:

- Amostras Virgens - O segundo estágio varia em torno de 500°C, com perda de massa de 84,2 % para a amostra não irradiada e 78,41% para a amostra irradiada a 600kGy. O terceiro estágio em torno de 620°C, com perda de massa de 9,73% para a amostra não irradiada e 14,10% para a amostra irradiada a 600kGy
- Amostras Recicladas - O segundo estágio varia em torno de 500°C, com perda de massa de 83,4% para a amostra não irradiada e 80,3% para a amostra irradiada a 600kGy. O terceiro estágio em torno de 625°C, com perda de massa de 10,05% para a amostra não irradiada e 12,52% para a amostra irradiada a 600kGy .

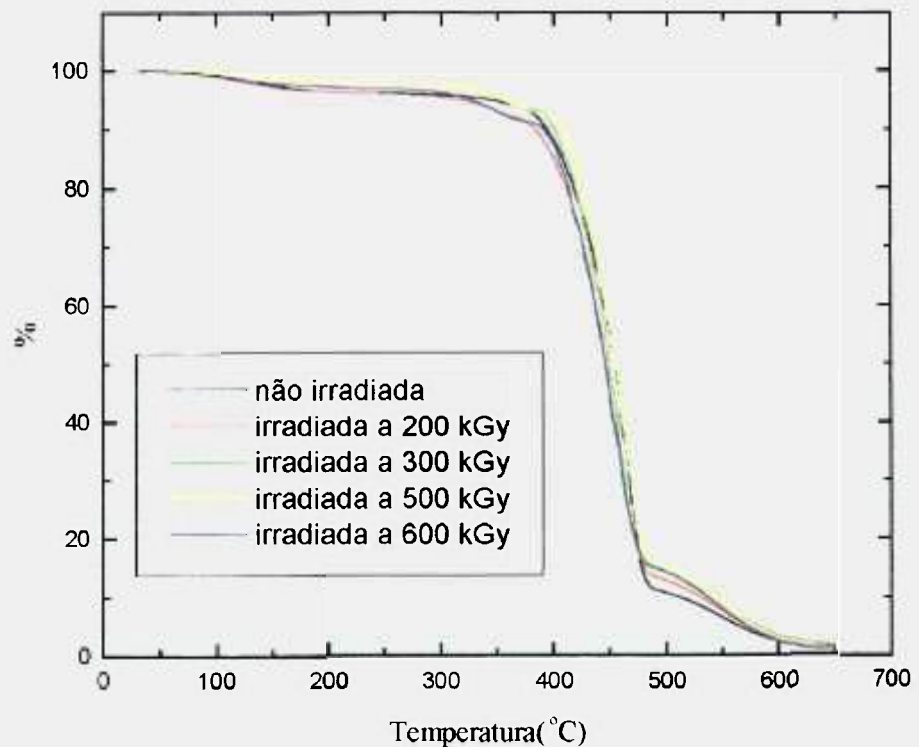


Figura 4- Curvas TGA das amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses

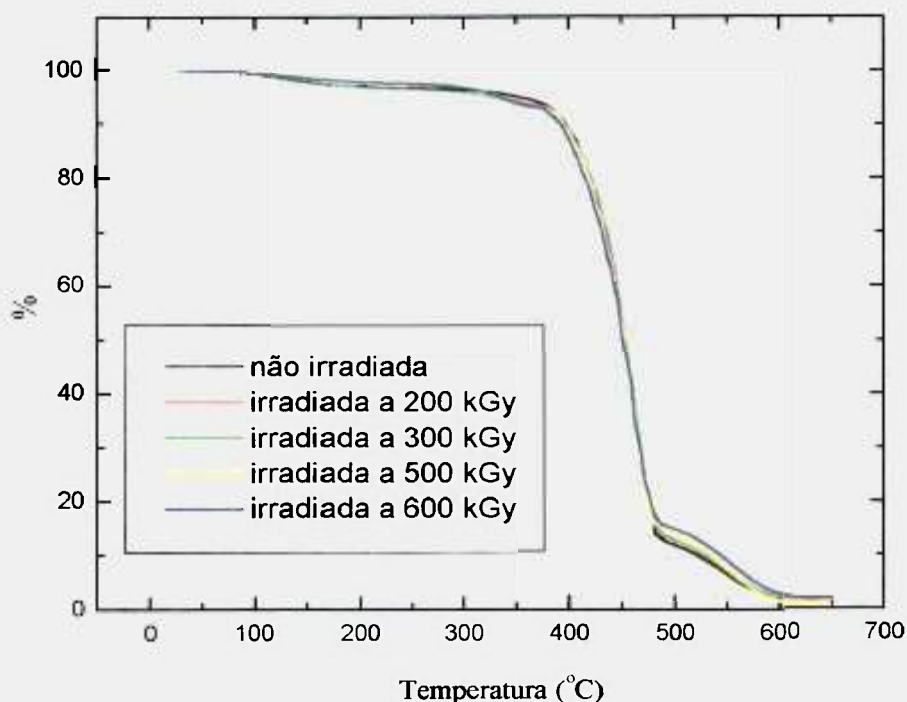


Figura 5- Curvas TGA das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses

Pelos resultados apresentados nas Tabela 4 e 5, observou-se que as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, irradiadas a 600kGy, são termicamente um pouco mais resistente que as virgens e recicladas não irradiadas.

4.4 Resistência à Tração

As propriedades mecânicas das amostras de poliamida-6 irradiadas nas doses de 200, 300, 500 e 600kGy, foram avaliadas pelos ensaios de resistência à tração. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638^[56]. Os corpos-de-prova utilizados foram do tipo borboleta tipo I. Os dados dos ensaios de resistência à tração das amostras de poliamida-6, virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6- Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses.

Dose (kGy)	Resistência na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência no Escoamento (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)
0	53,50±1,01	252,63±5,16	46,83±0,53	21,05±0,84
200	51,58±1,01	242,55±3,54	46,30±0,54	20,75±0,97
300	44,32±1,49	123,13±10,13	52,49±1,73	19,01±0,37
500	43,36±0,44	112,17±5,96	52,21±0,62	17,56±0,33
600	43,02±0,04	83,16±6,18	52,66±0,48	17,60±0,31

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de resistência à tração das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses.

Dose (kGy)	Resistência na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência no Escoamento (MPa)	Alongamento No Escoamento (%)
0	41,44±0,47	97,88±4,92	52,20±0,65	20,09±0,29
200	41,05±0,89	47,95±3,07	53,44±0,85	19,03±0,25
300	51,23±1,38	6,89±0,24	51,23±1,38	6,89±0,24
500	53,54±0,43	6,51±0,13	53,54±0,43	6,51±0,13
600	53,15±0,71	6,22±0,15	53,15±0,71	6,22±0,15

As amostras de poliamida-6 virgem não irradiada apresentaram vários picos após a zona elástica, como mostrados na Figura 6 e isto pode estar relacionado com a higroscopicidade ou com as propriedades anisotrópicas da poliamida-6. Após ensaios de percentagem de absorção de umidade realizados nestas amostras, observou-se que tanto as amostras virgens quanto as recicladas, irradiadas e não irradiadas, mantiveram o mesmo valor de percentagem de absorção de umidade (Tabela 8). Com

base nestes resultados, podemos afirmar que a anisotropia é a principal responsável pelo comportamento irregular da curva de tensão versus deformação.

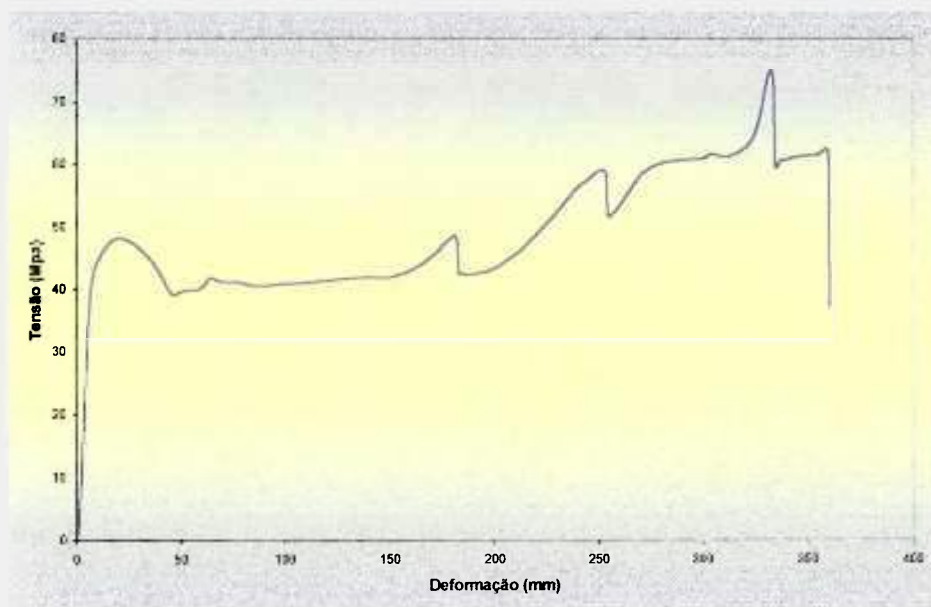


Figura 6- Curva da tensão versus deformação da amostra de poliamida-6 virgem não irradiada

Tabela 8 - Resultados de absorção de umidade das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses

Dose (kGy)	Poliamida-6 Virgem (%)	Poliamida-6 Reciclada (%)
0	1,06	0,96
200	1,03	1,08
300	0,94	0,98
500	1,17	0,92
600	1,01	0,95

Com o aumento da dose, tanto as amostras virgens quanto as recicladas se tornaram mais rígidas e, conseqüentemente, ocorreu um decréscimo na percentagem de alongamento no escoamento e na ruptura. Esse comportamento é observado nos

polímeros onde há presença de ligações cruzadas.

As amostras de poliamida-6 virgem apresentaram um aumento da resistência no escoamento que é proporcional à dose, mas nas amostras recicladas, estes valores praticamente não variaram.

As amostras recicladas apresentaram um aumento significativo na resistência à tração na ruptura em função do aumento da dose. Ao comparar estes resultados com os apresentados na Tabela 6, pode-se observar que as amostras de poliamida-6 reciclada irradiadas a 500kGy, apresentaram valores similares aos valores obtidos para as amostras de poliamida-6 virgem não irradiadas. Isto pode estar relacionado com a formação de ligações cruzadas. Vale salientar que as amostras analisadas foram obtidas do mesmo lote, processadas e armazenadas nas mesmas condições.

As amostras virgens apresentaram um decréscimo na resistência à tração na ruptura em função da dose, embora tenham se tornado mais rígidas. As poliamidas, em geral, são muito resistentes a radiação ionizante. A ocorrência de quebras de estruturas presentes nas amostras de poliamida-6 reciclada pode ter criado sítios que favoreceram a formação de ligações cruzadas, levando ao aumento da resistência à tração na ruptura.

4.5 Índice de Fluidez (MFI)

Os ensaios de MFI foram feitos em amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiada e irradiada a 500kGy.

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios obtidos para as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada. A amostra de poliamida-6 irradiada não fluiu, mesmo à temperatura de 270°C, provavelmente pela ocorrência de ligações cruzadas. Por outro lado, o valor mais alto encontrado para a amostra reciclada, dentro das condições utilizadas, confirma a maior fluidez do polímero reciclado, em comparação ao virgem, devido a menor massa molar e quebra de estrutura.

Tabela 9 – Valores médios de medidas de MFI para amostras de poliamida-6 virgem e reciclada

Amostra	Valor médio de 10 medidas MFI (g/10 min)
Poliamida- 6 virgem	19,3
Poliamida- 6 reciclada	22,6

4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier(FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para caracterização de amostras de poliamida-6 virgem e reciclada não irradiadas e irradiadas a 500kGy. As seguintes técnicas foram utilizadas:

4.6.1 Análise MIR

As bandas de absorção no IR médio que caracterizam as poliamidas são devidas à ligação peptídica^[57] correspondentes as absorções: 3300cm⁻¹ (grupo NH), 1650cm⁻¹ (grupo CO), 1550cm⁻¹ (grupo NH). Embora estas bandas falhem para diferenciar poliamidas de outros polímeros contendo grupos NH, as bandas

remanescentes exibem diferenças características, especialmente na região de 800 a 200cm^{-1} , permitindo a diferenciação nos tipos de poliamidas.

Na poliamida-6, bandas de absorção em 1135cm^{-1} e 934cm^{-1} têm sido atribuídas às regiões amorfas e cristalinas^[27,57]. A banda em 1135cm^{-1} , provavelmente^[46] é atribuída à vibração complexa do grupo amida e cadeia metilênica e/ou combinação da deformação (δ)NH e estiramento (ν) O=C-N; e a de 934cm^{-1} , relativa à deformação (δ) NH.

Embora exista evidência de mudanças na estrutura da poliamida-6, não se pode concluir decisivamente sobre seu espectro IR. Entretanto, existe a citação na literatura^[27] de uma banda desenvolvida em 3450cm^{-1} , atribuída ao grupo COOH quando a poliamida-6 foi submetida à irradiação γ na presença de ar. Embora esta absorção esteja realmente na faixa do grupo COOH, considerando o histórico da amostra, um cuidado deve ser tomado, pois a técnica de pastilha de KBr utilizada para a preparação da amostra contribui para formação do grupo OH decorrente da umidade de KBr, que absorve na mesma região. Deve ser considerado, também, que a amostra é higroscópica. Seria recomendável a avaliação da região de absorção do grupo COOH em torno de 1700cm^{-1} .

Na espectroscopia de absorção no infravermelho por transmissão, apesar da técnica de pastilha ser adequada para avaliação da cristalinidade^[58] nos polímeros, prefere-se a técnica de preparação de amostras sob a forma de filmes finos prensados a quente ou vazados de solução de solventes adequados^[37]. Entretanto, a orientação e a cristalinidade dos polímeros podem ser alteradas.

Deste modo, com as devidas ressalvas, incluindo interações entre solventes e polímero, as amostras foram analisadas sob a forma de filmes. Na Figura 7 tem-se a comparação dos espectros IR destes filmes vazados em ácido fórmico de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. É interessante citar que, além do alargamento da banda do grupo OH (3450cm^{-1}), observa-se outra em 1710cm^{-1} , sendo mais evidente no espectro do filme vazado da amostra de poliamida-6 reciclada irradiada, que sugere a presença de grupo COOH, provavelmente, formado pela irradiação e não pelo ácido fórmico remanescente, uma vez que sua carboxila absorve em 1724cm^{-1} . É também observada outra banda em 1734cm^{-1} , região de absorção de grupos ácidos e éster no espectro da poliamida-6 reciclada. Este conjunto de bandas sugere alteração na estrutura, com a formação de novos grupos.

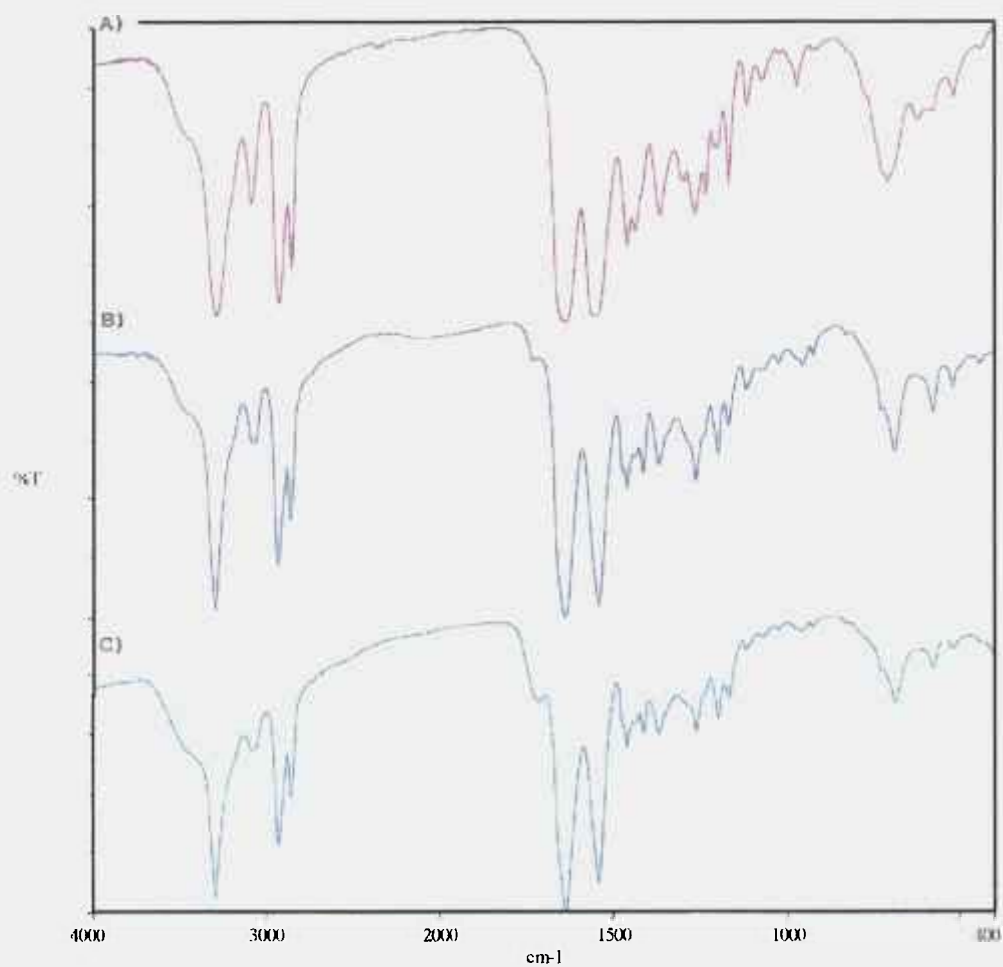


Figura 7 – Espectros MIR (transmissão) de filmes vazados de amostras de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy.

4.6.2 Análise PAS

A técnica PAS utiliza detecção do sinal acústico de uma amostra gerado por meio de absorção de radiação modulada. A amostra é colocada numa pequena câmara, na qual um microfone é acoplado^[59]. A radiação modulada é focalizada sobre a amostra, e certas frequências que correspondem ao espectro de absorção do material são absorvidas. A radiação absorvida causa flutuações de temperatura na superfície. Estas flutuações da temperatura de superfície da amostra induzem as mudanças periódicas de pressão do gás na célula fotoacústica. Uma onda sonora se desenvolve e é detectada por um microfone. Se uma frequência particular não é absorvida, então a amostra não aquecerá e nenhuma onda sonora se desenvolverá. Na espectroscopia PAS, ondas sonoras são usadas para detectar frequências de absorção na região do infravermelho. Amostras opacas são analisadas sem dificuldades por esta técnica.

Na Figura 8, são apresentados os espectros PAS das amostras de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. Basicamente são observadas diferenças sutis, especialmente na região de absorção de grupos NH ($600 - 750\text{cm}^{-1}$). É interessante citar que os espectros das amostras recicladas não irradiada e irradiada a 500kGy, apresentam região correspondente à impressão digital ($1500 - 400\text{cm}^{-1}$) similar, diferindo um pouco da amostra de poliamida-6 virgem, o que está associado ao fato da amostra reciclada não irradiada ser um material de partida da irradiada. Parece também existir um alargamento de bandas na região de absorção dos grupos OH e COOH (3450 e $1700 - 1740\text{cm}^{-1}$) nestes espectros.

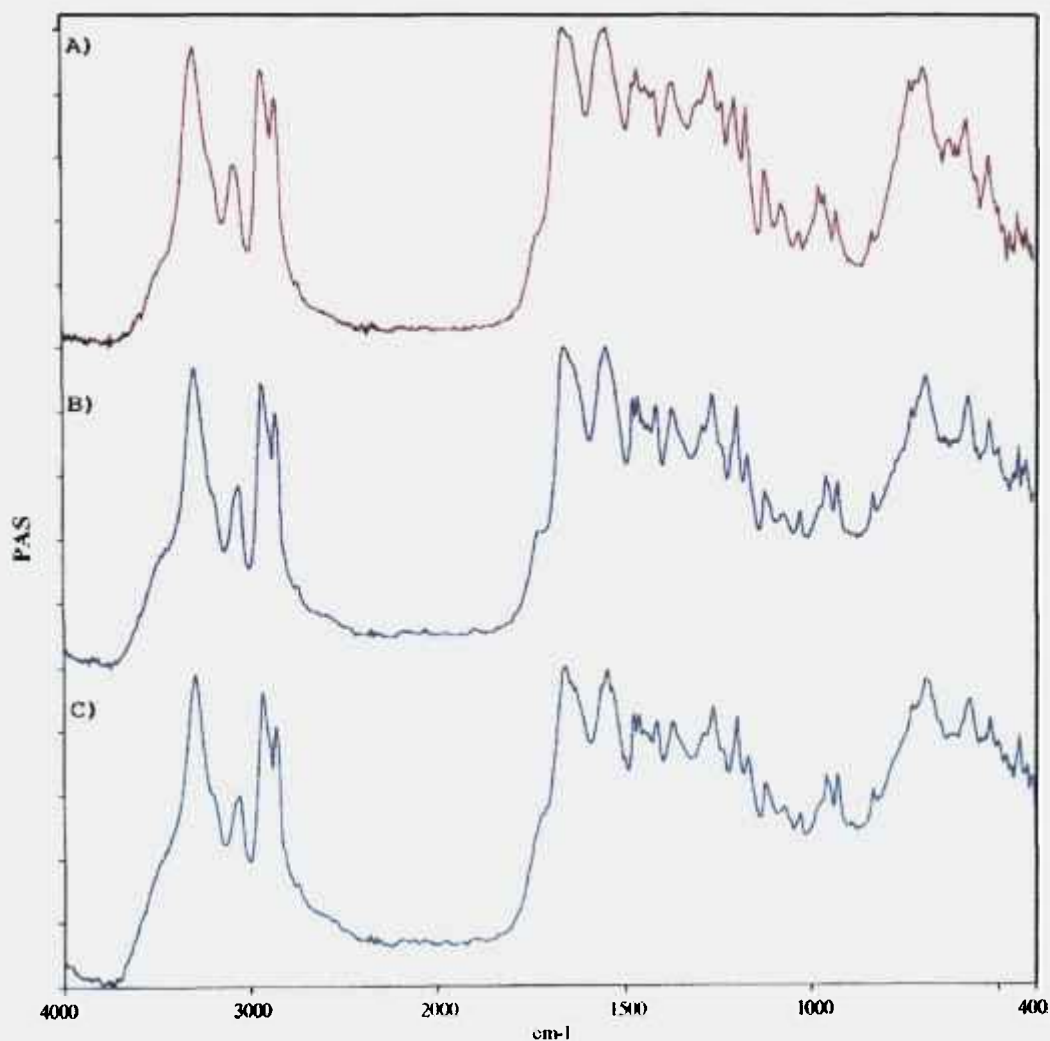


Figura 8 – Espectros PAS-FTIR de filmes vazados de amostras de poliamida-6, virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy.

4.6.3 Análise por Microscopia - FTIR

A microscopia FTIR é uma técnica para a análise de micro amostras ou áreas específicas de uma amostra^[58]. O microscópio FTIR promove o exame visual e documentação da área que foi exposta à radiação IR. Este poder de combinação da imagem visual com o poder analítico da espectroscopia FTIR confere o sucesso à esta técnica. Ambos os modos, transmissão e reflexão, são permitidos.

Na Figura 9 são mostradas as absorções obtidas por microscopia-FTIR dos filmes vazados das amostras de poliamida virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. Parece haver também um alargamento de bandas nas regiões de grupos OH e COOH.

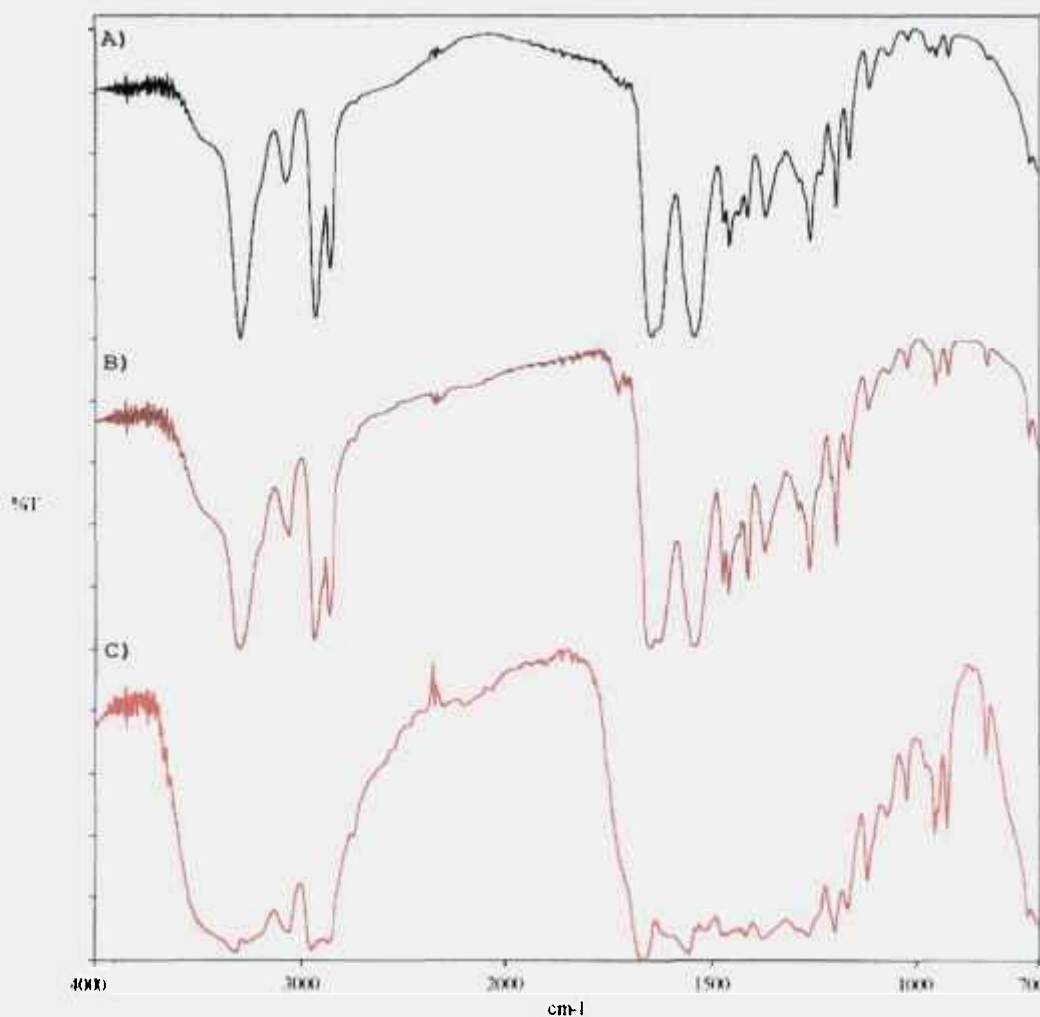


Figura 9 – Espectros obtidos por Microscopia-FTIR de filmes vazados de amostras de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy.

4.6.4 Análise FAR

As absorções na região do infravermelho distante^[40] são devidas, principalmente, às vibrações de deformação do esqueleto, estiramento e deformação de ligações C-halogênio e C-Si.

As energias de transição são baixas, e as interações dentro e entre as moléculas podem ter uma forte influência na frequência e intensidade de certas bandas de absorção. Isto implica numa sensibilidade de espectros FAR ao estado físico de uma substância e a conformação destas moléculas. Esta técnica é vantajosa, quando se deseja analisar polímeros com a mesma estrutura química, mas diferentes conformações, taticidade ou cristalinidade. As poliamidas podem cristalizar em diferentes formas polimórficas, portanto a análise na região FAR pode ser interessante. A desvantagem da análise FAR em polímeros é que as interações ao acaso, dentro e entre moléculas polares, podem produzir alargamento de bandas.

No infravermelho distante^[46], as bandas de absorção que provavelmente podem ser usadas para caracterizar o grupo amida em poliamidas são: 690cm^{-1} (grupo NH), $630 - 650, 625, 580\text{cm}^{-1}$ (grupo C=O), $290 - 360\text{cm}^{-1}$ (grupo -CONH-).

Na Figura 10 tem-se a comparação entre os espectros FTIR parciais (800 a 250cm^{-1}) das amostras de poliamida-6 virgem, recicladas não irradiada e irradiada a 500kGy , e o espectro de poliamida-6 encontrado na literatura^[46]. Embora não muito definidos, devido às intensidades características das bandas associadas à redução da faixa espectral, os espectros sugerem que há mudanças sutis que podem ser ou não devidas aos processos de reciclagem e irradiação. O que é interessante observar é que

a amostra de poliamida-6 virgem mantém as características do espectro de referência da literatura, existindo entretanto maior alargamento de bandas nas regiões de grupos NH e -CONH- nos espectros das amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy.

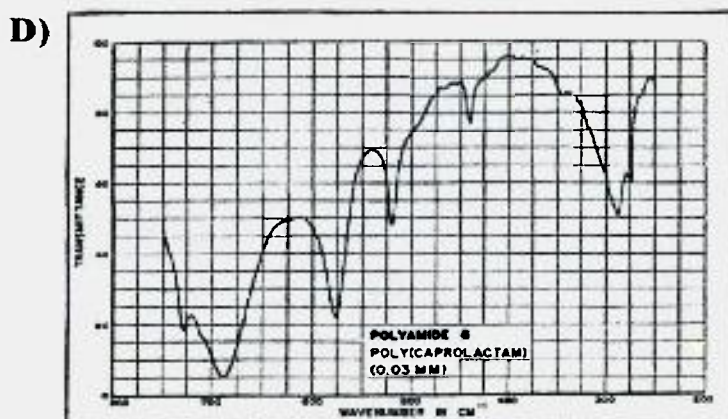
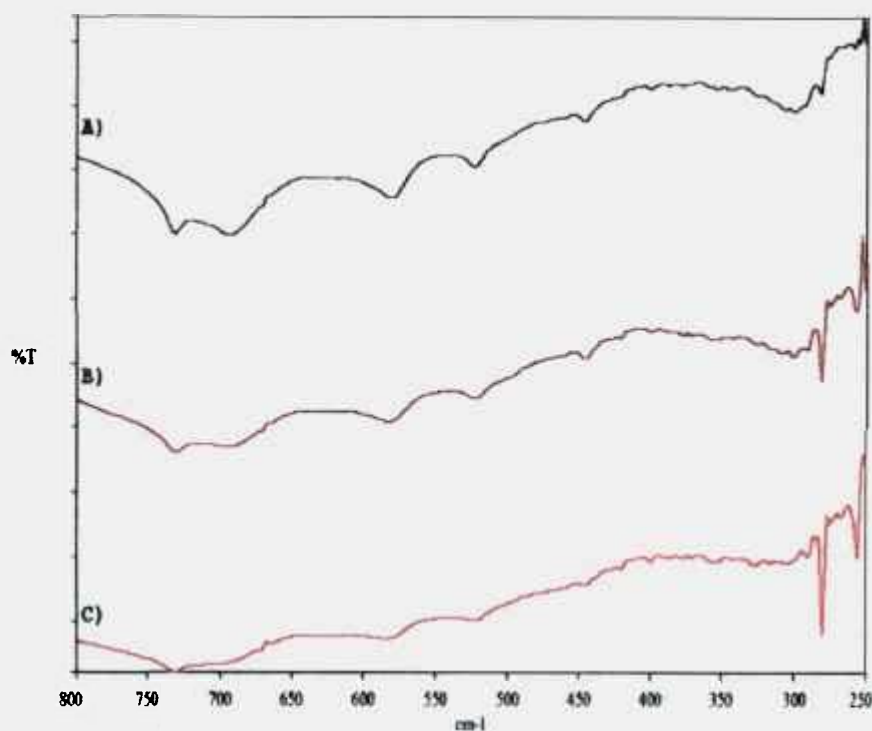


Figura 10 – Espectros parciais FAR (800 a 250cm^{-1}) das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada; C) Poliamida-6 reciclada irradiada a 500kGy; D) Poliamida-6 – literatura.

4.6.5 Análise NIR

O aparecimento de bandas que não são fundamentais na região NIR é explicado por meio do oscilador harmônico simples. Como as vibrações moleculares não são osciladores estritamente harmônicos, seus níveis de energia não estão separados de forma regular. Logo, transições entre níveis de energia diferentes são permitidas, originando os harmônicos ou sobretons, e as interações são possíveis, resultando em bandas de combinação. As frequências dos sobretons são múltiplas das frequências fundamentais e as de combinação correspondem à soma das frequências de seus componentes^[42].

A maior energia da região NIR, em comparação com a do infravermelho médio, excita sobretons e combinações de vibrações moleculares fundamentais ou não, tais como os grupos C-H, O-H, N-H, C=O, em materiais, ao invés de excitar vibrações fundamentais^[37].

As absorções NIR são tipicamente 100 a 1000 vezes mais fracas que as bandas de absorção no IR; então, a radiação NIR deve atravessar 100 a 1000 vezes mais material para obter um espectro adequado. Por esta razão, medidas NIR são feitas, se possível, em soluções mais concentradas, ou em filmes mais espessos que os utilizados para a região MIR^[60].

As técnicas de análise de superfície podem também ser usadas em auxílio a de transmissão para uma avaliação mais completa do material^[37]. Por exemplo, a refletância difusa (DRIFT), onde a radiação difusamente espalhada é coletada por

espelhos e direcionadas ao detector^[44]. Em um experimento DRIFT, a radiação penetra no interior de uma amostra opaca e retorna após ter sido espalhada várias vezes. Assim sendo, as reflexões de superfície e do interior da amostra são medidas^[44].

A técnica DRIFT-NIR já foi aplicada em trabalhos anteriores^[44,45] em amostras de poliamida-6 reciclada. Resolveu-se então, analisar as amostras de poliamida estudadas neste trabalho segundo metodologia similar. Na Figura 11 são apresentados os espectros das amostras de poliamida 6 virgem e reciclada não irradiada.

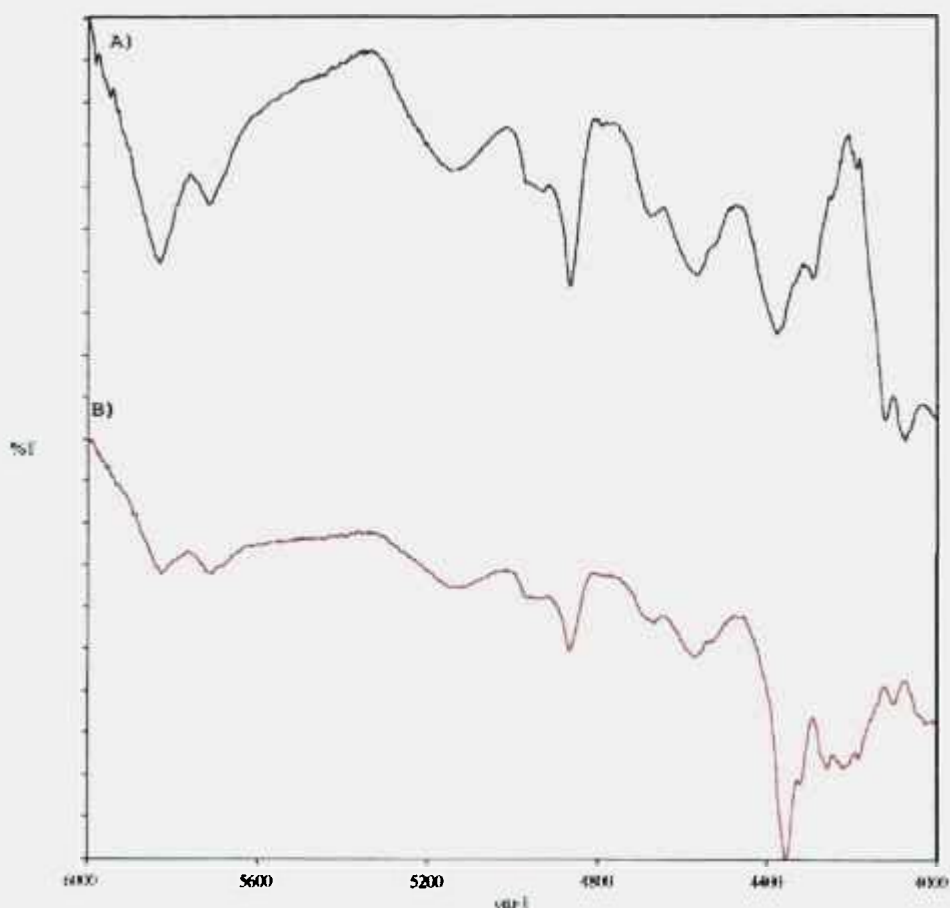


Figura 11 – Espectros DRIFT-NIR de filmes vazados de amostras de poliamida-6 virgem e reciclada não irradiada. A) Poliamida-6 virgem; B) Poliamida-6 reciclada não irradiada.

A amostra irradiada formou um filme muito quebradiço, não permitindo análise adequada segundo esta técnica. Os espectros apresentam absorções que diferem em intensidade e posição na região entre 4000 a 6000cm^{-1} , que inclui bandas, de combinação e sobretons, de absorções fundamentais de grupos NH em amidas^[60].

4.7 Difração de Raios X

As Figuras 12 e 13 apresentam os diagramas de difração de raios X das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, irradiadas e não irradiada. Por meio destes diagramas, não se observou variação significativa na cristalinidade quando as amostras foram submetidas a diferentes doses de radiação. Os diagramas são praticamente coincidentes.

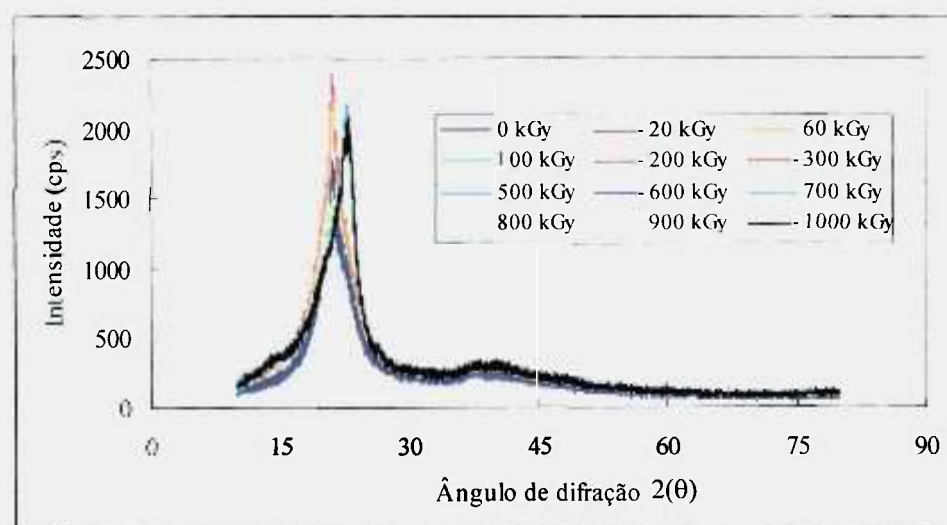


Figura 12- Curvas de difração de raios X de amostras de poliamida-6 virgem não irradiada e irradiadas a diferentes doses.

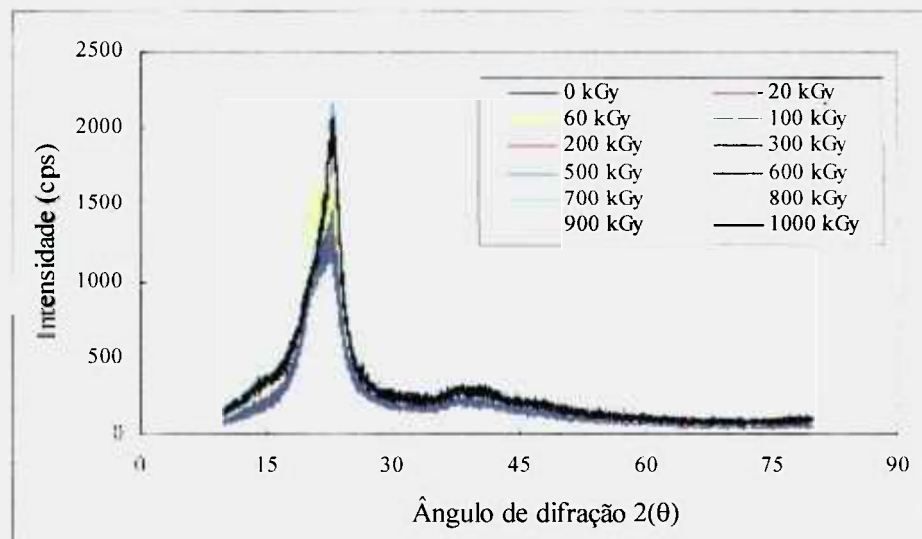


Figura 13- Curvas de difração de raios X de amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas a diferentes doses.

4.8 Determinação da Densidade das Ligações Cruzadas e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio

As Figuras 14 e 15 apresentam as curvas de densidade de ligações cruzadas e massa molar entre ligações cruzadas, respectivamente, em função da dose de amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, cujos dados estão apresentados na Tabela 10. Estas curvas indicam que para doses até 500kGy, a densidade de ligações cruzadas aumenta e a massa molar média entre pontos de entrecruzamento M_c decresce. Isso pode ser atribuído ao aumento das ligações cruzadas e consequentemente, aumento da densidade de reticulação. Esta variação é mais evidente nas amostras recicladas.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de intumescimento no equilíbrio das amostras de poliamida-6 virgem e reciclada, não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.

Poliamida-6	Dose (kGy)	V_c – Densidade de ligações cruzadas (mol/g)	M_c – Massa molar média entre cadeias (g/mol)	Intumescimento (%)
Virgem	0	-	-	Dissolveu
	200	$5,49E-6 \pm 5,19E-7$	47.765 ± 1.287	2.525 ± 97
	300	$5,04E-6 \pm 8,77E-7$	44.005 ± 1.697	1.992 ± 162
	500	$6,20E-6 \pm 8,44E-7$	41.863 ± 1.477	1.806 ± 113
	600	$4,96E-6 \pm 2,18E-7$	44.127 ± 423	1.996 ± 41
Reciclada	0	-	-	Dissolveu
	200	$2,83E-6 \pm 9,82E-8$	48.709 ± 233	2.600 ± 43
	300	$5,52E-6 \pm 1,25E-6$	43.140 ± 2319	1.918 ± 202
	500	$7,90E-6 \pm 7,93E-7$	39.088 ± 1211	1.614 ± 74
	600	$3,93E-6 \pm 1,82E-7$	46.246 ± 390	2.228 ± 48

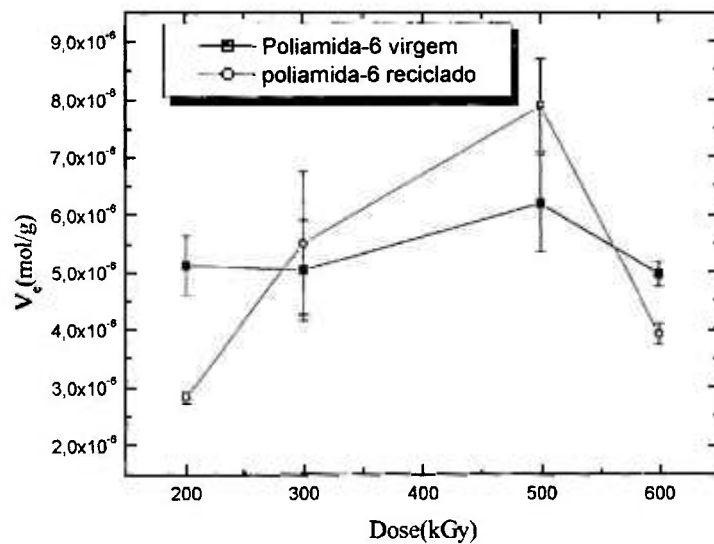


Figura 14- Curvas da densidade de ligações cruzadas em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada.

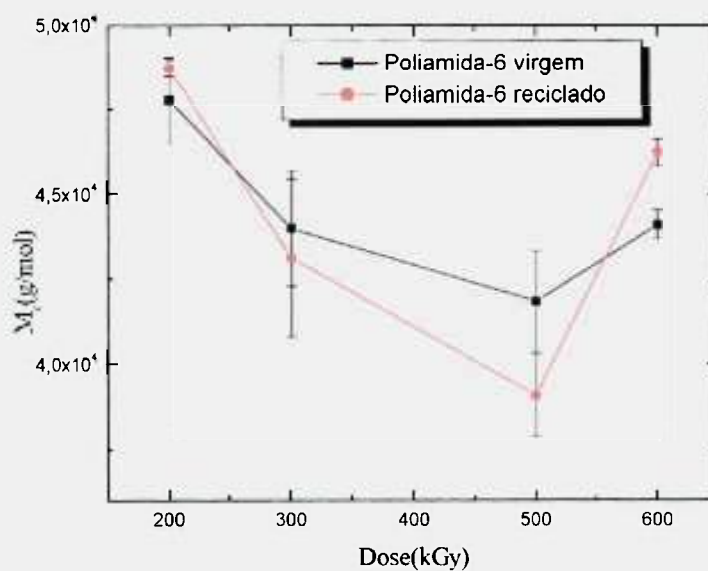


Figura 15- Curvas da massa molar média entre pontos de entrecruzamento em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada.

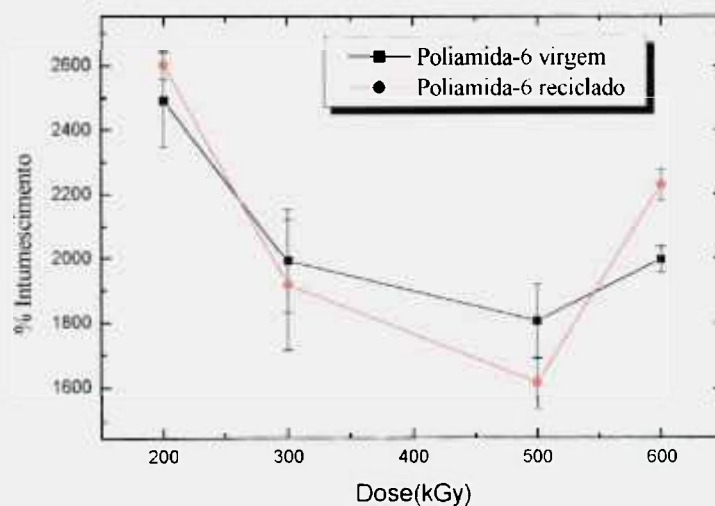


Figura 16- Curvas da porcentagem de intumescimento em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada.

Na Figura 16 estão representadas as curvas da percentagem de intumescimento em função da dose a que foram submetidas as amostras de poliamida-6 virgem e reciclada. Estes resultados estão de acordo com os apresentados nas Figuras 14 e 15. O decréscimo da percentagem de intumescimento significa que as cadeias poliméricas estão mais entrelaçadas, havendo portanto, a presença de ligações cruzadas.

As amostras virgens e recicladas, não irradiadas dissolveram totalmente quando foram imersas no ácido fórmico. As amostras recicladas irradiadas a 600kGy formaram um gel quebradiço, opaco e de difícil pesagem.

Também foi feito intumescimento, em triplicata, da amostra reciclada e irradiada a 1000kGy. O valor de percentagem de intumescimento maior obtido foi de 925% e a amostra se tornou muito quebradiça, tendo aparência de flocos muito pequenos. Baseado nestes resultados, pode-se concluir que irradiar poliamida-6 reciclada com doses de 600 e 1000kGy, nas taxas de dose de 22,61kGy/s, não é adequado.

Iniciou-se os ensaios para determinação de fração sol/gel, porém os resultados não foram coerentes, além das amostras formarem um gel que passa para a solução. Devido aos resultados encontrados, pode-se levantar a hipótese de que as ligações cruzadas formadas são de tamanho pequeno e o filtro utilizado para reter a fração gel está sendo ineficiente, permitindo assim, a passagem da parte reticulada.

A reticulação é um processo que favorece a formação de redes (“*networks*”); tais redes são grandes e geralmente chamadas de “*macronetworks*”. Por outro lado, no

processo de reticulação, pode ocorrer a formação de “*micronetwork*” que são redes extremamente pequenas e que podem ser precursoras da formação de “*macronetworks*”^[61].

5 CONCLUSÕES

- As temperaturas de transição vítrea das amostras de poliamida-6 reciclada, não irradiada e irradiada a 20kGy, não variaram, provavelmente porque esta dose é muito baixa e não provoca modificações na estrutura da molécula polimérica.
- As amostras de poliamida-6 reciclada não irradiada e irradiadas apresentaram aumento da Tg em função do aumento da dose. As amostras recicladas irradiadas apresentaram um aumento da Tg mais acentuado a partir de 200kGy. Esta variação da Tg em função da dose pode estar relacionada com a formação de ligações cruzadas.
- Os resultados de DSC mostraram que as temperaturas de fusão das amostras de poliamida-6 reciclada, não irradiada e irradiadas, sofreram redução com o aumento da dose. Para as amostras virgens irradiadas até 1000kGy ocorreu uma redução na temperatura de fusão de 25,93°C e para as amostras recicladas irradiadas no mesmo intervalo, ocorreu uma redução de 26,15°C.
- Apesar de ter ocorrido um decréscimo da percentagem de cristalinidade da poliamida-6 reciclada, que pode ser uma indicação de que se formaram ligações cruzadas, esta variação não foi grande. Isto pode ser confirmado pelas curvas obtidas por difração de raios X.
- Os resultados de TGA permitiram observar que as amostras de poliamida-6 reciclada, irradiadas ou não, apresentaram termodecomposição em dois estágios: o primeiro estágio em torno de 500°C, com perda de massa de 83,4% para a amostra não irradiada e 80,3% para a amostra irradiada a 600kGy. O segundo estágio em

torno de 625°C, com perda de massa de 10,05% para a amostra não irradiada e 12,52% para a amostra irradiada a 600kGy. A amostra de poliamida-6 reciclada, irradiada a 600kGy, é termicamente um pouco mais resistente que as amostras virgem e reciclada não irradiadas.

- Com o aumento da dose, as amostras de poliamida-6 reciclada se tornaram mais rígidas, apresentando um aumento significativo na resistência à tração na ruptura em função do aumento da dose. Quando foram irradiadas a 500kGy, apresentaram valores similares aos valores obtidos para as amostras de poliamida-6 virgem não irradiadas.
- A avaliação de amostras de poliamida-6 virgem, reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy, por meio de técnicas MIR de transmissão, reflexão (microscopia-FTIR), detecção fotoacústica, DRIFT-NIR e FAR, dentro dos seus limites de detecção, sugeriu que existe a formação de grupos OH e COOH e/ou C=O nas amostras reciclada não irradiada e irradiada a 500kGy, sendo mais evidente na amostra irradiada. Existem ainda indícios de mudanças de estrutura relacionadas com grupos NH e amida -CONH-.
- A massa molar média entre ligações cruzadas \overline{M}_c de amostras de poliamida-6 reciclada diminuiu até a dose de 500kGy sugerindo a reticulação; para a dose de 600kGy a \overline{M}_c aumentou indicando a degradação. Essa variação da massa molar média entre ligações cruzadas foi mais evidente nas amostras recicladas. Os resultados da percentagem de intumescimento foram coerentes com os resultados

representados nas curva de massa molar média entre pontos de entrecruzamentos e densidade de ligações cruzadas .

- Baseado nos resultados, descritos no item 4 pode-se concluir que irradiar poliamida-6 reciclada com doses de 600 e 1000kGy, nas taxas de dose de 22,61kGy/s, não é recomendado quando se tem como objetivo a formação de ligações cruzadas.

- Devido aos resultados encontrados da caracterização das amostras de poliamida-6 reciclada irradiadas, pode-se sugerir que as ligações cruzadas formadas são de tamanho pequeno, portanto há formação de “*micronetworks*”.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Cálculo de densidade e viscosidade.
- Estudo do comportamento da poliamida-6 reciclada e irradiada quando submetidas ao envelhecimento natural e acelerado.
- Acompanhamento da reação de degradação por termogravimetria, submetendo a poliamida-6 reciclada a diferentes taxas de aquecimento.
- Cálculo da massa molar da poliamida-6 reciclada por cromatografia de permeação de gel.
- Submeter a poliamida-6 reciclada a radiação em atmosfera inerte.
- Estudo dos efeitos da radiação sobre a poliamida-6 reciclada quando submetidas a diferentes taxas de doses.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NELSON, W.E. *Nylon Plastic Technology*. London: The Plastics and Rubber Institute, 1976.
- [2] MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1991.
- [3] Catálogo da Radiciplastic Ltda.
- [4] GÜNTHER, W.R.; WIEBECK H.; PIVA, A.M. Reciclagem de plástico: Necessidade de maior incentivo. *Revista Limpeza Pública*, v. 51, p. 20-24, 1999.
- [5] WIEBECK H.; BERNARDO, A.; MARTINI A.M.; ASCIUTTI, S.A.; OLIVEIRA, M.G.; YAI, C.H. Modificação das Propriedades Mecânicas da Poliamida-6 em reciclagens sucessivas. In: VI SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS, IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE POLÍMEROS, IV SIMPÓSIO CHILENO DE QUÍMICA Y FISICOQUÍMICA DE POLÍMEROS, October 25-28, 1998, Viña del Mar – Chile. **Libro de Resúmenes...** Santiago: Sociedad Chilena de Química, 1998. p. 200.
- [6] WIEBECK, H. Reciclagem da poliamida-6 para aplicação em peças técnicas de alto desempenho. In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, September 28 – October 2, 1997, Salvador - Bahia – Brazil. **Proceedings...** São Carlos: ABPol, 1997. p. 823.
- [7] BRUNNER, D.; POLTERS DORF, B. Como o processamento altera as propriedades dos materiais termoplásticos. *Revista Plástico Industrial*, p. 30, novembro, 1999.

- [8] Encyclopedia of Polymer Science Engineering, v.13, 1988.
- [9] ABRAMYAN, E.A. *Industrial Electron Accelerators and Applications*. Institute for High Temperatures, USSR: Academy of Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, London, 1988.
- [10] BOLT, R.O.; CARROL, J.G. *Radiation Effects on Organic Materials*. New York: Academic Pr, 1963.
- [11] CLEGG, D.W.; COLLYER A.A. *Irradiation Effects on Polymers*. London: Elsevier Applied Science, 1991.
- [12] ROSA, M.C.F. *Preparação de compostos plásticos-celulósicos utilizando radiação gama de alta energia*.1978. Dissertação (Mestrado) IEA-DT-069 - Instituto de Energia Atômica, São Paulo.
- [13] KIRCHER, J.F.N. *Effects of radiation on materials and components*. New York: Reinhold, 1964. cap. 3, Polymers. p. 84-166.
- [14] SPINKS, J.W.T. *In introduction to radiation chemistry*.3.ed.New York: John Wiley Sons, Inc., 1990.
- [15] FIGUEIREDO L. *Estudo de parâmetros de processo para síntese de membranas hidrofílicas a base de poli (N-Vinil-2- Pirrolidona)*. 1999. Tese (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [16] GEHRING, J. With radiation crosslinking of engineering plastics into the millennium. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 361-365, 2000.
- [17] TIMUS, D.M.; CINCU, C.; BRANDLEY, D.A.; CRACIUN, G.; MATEESCU, E. Modification of some properties of polyamide-6 by electron beam induced grafting. *Appl. Rad. Isot.*, v. 53, p. 937-944, 2000.
- [18] PATENT SPECIFICATION. *Process for crosslinking polymers*.1,054,137. 3 abril 1964.

- [19] CANADIAN PATENT OFFICE. Donald A . Guthrie. *Irradiation of polymeric compounds*. 611,281. 27 dez 1960.
- [20] UNITED STATES PATENT OFFICE. John Rehner. *Irradiation of polymeric materials*. 2,936,271. 10 maio 1960.
- [21] UNITED STATES PATENT OFFICE. Gaetano F. D'Alelio. *Irradiated polymers*. 3,074,866. 22 jan. 1963.
- [22] UNITED STATES PATENT OFFICE. Arthur Charlesby. *Process for improving the properties of a polymer by crosslinking in the presence of radiation*. 3,372,100. 5 mar. 1968.
- [23] UNITED STATES PATENT OFFICE. E.J. Lawton. *Electron Irradiation of preformed polyamide resin*. 2,858,259. 28 out. 1958.
- [24] UNITED STATES PATENT OFFICE. E.J. Lawton. *Irradiation of Nylon*. 2,967,137. 21 nov. 1956.
- [25] PATENT SPECIFICATION. Norman Thorp. *Crosslinking Polyamides*. 1,184,599. 18 mar. 1970.
- [26] SINGH, L.P.; CHAUDHURI, N.K. Effect of gamma irradiation on nylon 6 films, In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL POLYMERS AND RADIATION, February 12-14, 1979, *Proceedings...* Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar, Gujarat, 1979.
- [27] GUPTA, M.C.; PANDEY, R.R. γ - Irradiation of Nylon 6, *J. Polym. Sci.*, v. 26, p. 491-502, 1988.
- [28] MACHADO, L.D.B. Aplicações da análise térmica à caracterização de polímeros. In: 4^º Seminário das Comissões Técnicas da Associação Brasileira de Polímeros, 31 de maio e 1^º de junho, 2000, São Paulo. *Anais...*São Paulo: ABPol, 2000. p.3-5.

- [29] CANEVAROLO, S.V. Análise Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos. Parte 1- O Amortecimento($\tan\delta$). *Revista Polímeros e Tecnologia*. p. 36-40. Maio 1991.
- [30] BILLMEYER, F.W. **Textbook of polymer science**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [31] TURI, E. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, New York: Academic Press , 1981.
- [32] MANO, E.B. **Introdução a polímeros**, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1994.
- [33] MARK, J.E.; EISENBERG, A. **Physical Properties of Polymers**. 2 ed. Washington D.C.: ACS Professional Reference Book, 1993.
- [34] RABELO, M. **Aditivção de polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- [35] ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set, p. 33-37, 1994.
- [36] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Termoplásticos – determinação do índice de fluidez**. Rio de Janeiro: ABNT, 1985 (NBR 9023).
- [37] SMITH,A.L. **Applied Infrared Spectra**, New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [38] DUTRA, R.C.L, TAKASHASHI, M.F.K., DINIZ, M.F. Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, ano V, n. 1, jan/mar, p. 41-46, 1995.

- [39] DUTRA, R.C.L.; SOARES, B.G.; CAMPOS, E.A., MELO, J.D.G.; SILVA, J.L.G. Composite Materials Constituted by a Modified Polypropylene Fiber and Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 73, p. 69-73, 1999.
- [40] ISHIDA, H. Quantitative surface FTIR spectroscopy analysis of polymers. *Rubber Chem. Technol.*, p. 497-554, 1987.
- [41] PATEL, S.H.; TODD, D.B.; XANTHOS, M. Recent developments in on-line analytical techniques applicable to the polymer industry, p. 2214-2219, 1994.
- [42] VARLEY, R.J; HEATH, G.R.; HAWTHORNE, D.G.; HODGHIN, J.H.; SIMON, G.P. Toughening of a trifunctional epoxy system: 1. near infrared spectroscopy study of homopolymer cure, *Polym.* v. 36, n. 7, p. 1347-1355, 1995.
- [43] MIJOVIÉ, J.; ANDJELIÉ, S.; YEE, C.F.W.; BELLUCI, F.; NICOLAIS, L.A study of reaction kinetics by near-infrared spectroscopy. 2. Comparison with dielectric spectroscopy of model and multifunctional epoxy/amine systems, *Macromol.*, v. 28, p. 2797-2806, 1995.
- [44] ARAÚJO, S.C.; KAWANO, Y.; WIEBECK, H.; BATISTA, M.S. Identificação de poliamida 6 reciclada utilizando espectroscopia no infravermelho próximo. In: 5^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1999, São Paulo, Brasil. *Anais... CBPol*, 1999. p. 565-566.

- [45] ARAÚJO, S.C.; KAWANO, Y.; WIEBECK, H. Identificação de poliamida 6 reciclada utilizando espectroscopia no infravermelho próximo. In: VI SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE POLÍMEROS – IV CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE POLÍMEROS- IV SIMPÓSIO CHILENO DE QUÍMICA E FÍSICO QUÍMICA, 1998, Viña del Mar, Chile. *Anais...* Viña del Mar: 1998. p. 146.
- [46] HUMMEL, D.O. **Infrared Spectra of Polymers in medium and long wavelength regions.** New York: Interscience Publishers, 1967. p. 101.
- [47] KOHAN M. I. **Engineered materials handbook.** New York, N.Y.: ASM International, 1988. Polyamides(PA). v.2. p.124-127.
- [48] FLORY, P.J.; REHNER, J. Jr. **J. Chem. Phys.**, v. 11, p. 512, 1943.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of Standard.** (ASTM D3616-88).
- [50] DOYTCHIEVA, M.; DOTCHEVA, D. New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 2299-2307.
- [51] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis.** (ASTM D 3418).
- [52] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.** (ASTM D 1238-88).
- [53] KEATING, M.Y. High glass transitions of high-performance thermoplastics. **Thermochim. Acta**, v. 319, p. 201-112, 1998.
- [54] MARTIN, A.R.; SIMAL, A.L. DMTA e DSC de fibras de Nylon 6 e Nylon 6,6 submetidas à tratamento térmico. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE

ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 1996, Águas de Lindóia.

Anais... Águas de Lindóia: 1996. p. 1330-1333.

- [55] KAISERSBERGER, E.; KNAPPE, S.; MÖHLER, H.; RAHNER, S. *TA for Polymer Engineering: DSC, TG, DMA, TMA*. Selb-Würzburg: Netzsch Annual for Science and Industry, 1994. v. 1.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of plastics.** (ASTM-D 368).
- [57] URBANSKI, J. **Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics**, New York: John Wiley & Sons, 1977.
- [58] GRAF, R.T. ; KOENIG, J.L.; ISHIDA, H. Introduction to optics and infrared spectroscopic techniques. **Polym. Sci. Technol.**, v. 36, p. 1-31, 1987.
- [59] PANDEY, G.C.; KULSHRESHTHA, A.K. Fourier transform infrared spectroscopy as a quality control tool. **Process Control and Quality**, v. 4, p.109-123, 1993.
- [60] KATHRYN, A.; BUNDING, L. Comparison of Mid-IR with NIR in Polymer Analysis. **Appl. Spectrosc. Reviews**, v. 28, n. 3, p. 231-284, 1993.
- [61] DUSEK, K.; DUSKOVÁ-SMRCKOVÁ, M. Network structure formation during crosslinking of organic coating systems. **Progres. Polym. Sci.**, v. 25, p. 1215-1260, 2000.