



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

William Ottoni Barbosa Azevedo

**Preparação e caracterização de compósitos a base da blenda
PET/PA6 com cinza de bagaço de cana e Joncryl como extensor de
cadeia**

**Recife
2023**

William Ottoni Barbosa Azevedo

**Preparação e caracterização de compósitos a base da blenda
PET/PA6 com cinza de bagaço de cana e Joncryl como extensor de
cadeia**

Monografia de curso de graduação apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em Química
Industrial da Universidade Federal de Pernambuco
como requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de
Almeida.

**Recife
2023**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Azevedo, William Ottoni Barbosa .

Preparação e caracterização de compósitos a base da blenda PET/PA6 com cinza de bagaço de cana e Joncryl como extensor de cadeia / William Ottoni Barbosa Azevedo. - Recife, 2023.

60 p. : il., tab.

Orientador(a): Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química - Bacharelado, 2023.

10.

Inclui referências.

1. Polímeros. 2. Compósitos. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientação). II. Título.

540 CDD (22.ed.)

William Ottoni Barbosa Azevedo

**Preparação e caracterização de compósitos a base da blenda
PET/PA6 com cinza de bagaço de cana e Joncryl como extensor de
cadeia**

Monografia de curso de graduação apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em Química
Industrial da Universidade Federal de Pernambuco
como requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 28/06/2023

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Felipe Pedro da Costa Gomes (1º Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho (2º Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua graça em minha vida.

Aos meus pais, Edna e Jorge, por todo o suporte e camaradagem durante as fases boas e ruins.

A UFPE pelo ensino ímpar.

A Dra. Yêda Medeiros e a Dra. Anna Raffaella pela paciência, didática e disponibilidade como orientadoras.

Ao LITPEG, em especial o LPQ por fornecer toda a estrutura necessária para a realização do projeto.

Aos pesquisadores do LPQ, em especial a Dra. Mariana Alves Henrique e a Dra. Michelle Félix de Andrade pelo auxílio durante as análises de caracterização.

Ao Programa de Pós- graduação em Ciência de Materiais por permitir o uso do reômetro de torque e do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao Departamento de Física por ceder nitrogênio líquido e a metalizadora necessários para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH- ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A blendagem entre polímeros oferece uma abordagem promissora para equilibrar as propriedades e mitigar certas desvantagens de cada material, além disso, a blenda polimérica pode ser reforçada e atuar como a matriz de um compósito. No entanto, a imiscibilidade inerente entre a maioria dos polímeros frequentemente exige técnicas de processamento mecânico e térmico, o que pode resultar na degradação dos polímeros e na redução do peso molecular. Para enfrentar essas preocupações, a utilização de extensores ou ligantes de cadeia, como o Joncryl (Polyad PR 002), pode ser uma solução viável para minimizar tais inconvenientes. Este trabalho aborda a preparação de compósitos da blenda PET/PA6 com cinza de bagaço de cana, processados por mistura fundida em um reômetro de torque a diferentes composições mássicas não aditivadas e aditivadas com o extensor de cadeia Joncryl, e sua caracterização por TGA, DSC e MEV. As composições aditivadas apresentaram, exceto a 75% PET, maiores valores de torque bruto e corrigido em relação às composições não aditivadas, com aumentos de até 45% de torque corrigido e de até 300% de torque bruto, no entanto, apenas as composições 100% PA6 Jc e 50% PA6 Jc apresentaram valores de $R_M\%$ positivos, indicando uma extensão de cadeia bem sucedida. Também foi observado uma melhora nas propriedades térmicas das composições aditivadas e diminuição da higroscopicidade da PA6, devido à blendagem. Morfologicamente, observou-se a fraca adesão da carga com a matriz polimérica, mas o Joncryl atuou como compatibilizante entre os polímeros e a matriz. A CBC aumentou a cristalinidade do PET bem como sua velocidade de cristalização, e embora essas sejam características normalmente indesejadas na moldagem de PET devido a cristalização a frio, a blendagem com PA6 e/ou adição de Joncryl na maioria das composições evitou sua ocorrência.

Palavras-chave: Compósitos, PET, PA6, Joncryl, blendas, cinza de bagaço de cana.

ABSTRACT

Polymer blending offers a promising approach to balance properties and mitigate certain disadvantages of individual materials. Furthermore, the polymer blend can be reinforced and act as the matrix of a composite. However, the inherent immiscibility between most polymers often requires mechanical and thermal processing techniques, which may lead to polymer degradation and molecular weight reduction. To address these issues, the use of chain extenders or coupling agents, such as Joncryl (Polyad PR 002), presents a viable solution to minimize such drawbacks. This work discusses the preparation of PET/PA6 blend composites reinforced with sugarcane bagasse ash, processed via melt mixing in a torque rheometer using different mass ratios, both non-additivated and additivated with the chain extender Joncryl, and their characterization by TGA, DSC, and SEM. Except for the 75% PET composition, the additivated samples exhibited higher values of both gross and corrected torque compared to their non-additivated counterparts, with increases of up to 45% in corrected torque and up to 300% in gross torque. However, only the 100% PA6 Jc and 50% PA6 Jc formulations showed positive RM% values, indicating successful chain extension. Improved thermal properties were also observed in the additivated formulations, along with reduced hygroscopicity of PA6 due to blending. Morphologically, poor filler–matrix adhesion was noted, although Joncryl acted as a compatibilizer between the polymers and the matrix. The use of CBC enhanced the crystallinity and crystallization rate of PET, and although these characteristics are typically undesirable during PET molding due to cold crystallization, blending with PA6 and/or the addition of Joncryl in most formulations prevented this phenomenon.

Keywords: Composites, PET, PA6, Joncryl, blends, sugarcane bagasse ash.

LISTA DE ABREVIações

CBC- Cinza de Bagaço de Cana

DMT- Dimetil Tereftalato

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)

DMTA- Análise Dinâmico-Mecânica

DTG- Termogravimetria Derivada

FPSO- Unidade Flutuante de Armazenamento e Transferência (*Floating production storage and offloading*)

HDPE- Polietileno de alta densidade (PEAD)

HPA- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Jc- Joncryl

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)

PA6- Poliamida 6 (nylon 6)

PA66- Poliamida 66 (nylon 6-6)

PET- Poli(tereftalato de Etileno)

phr- “Parts per hundred” partes por cem partes

PS- Poliestireno

TGA- Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

LISTA DE SÍMBOLOS

β – Coeficiente de temperatura da viscosidade

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

C_{max} – Taxa máxima de cristalização

ΔH_c – Calor latente de cristalização por unidade de massa de polímero cristalizável na amostra

ΔH_m – Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino

ΔH_{mix} - Entalpia de mistura;

Δm – Variação de massa

f – Fator de preenchimento

ΔG_{mix} : Energia livre de mistura de Gibbs

k – Constante para testes realizados com a mesma composição

μm – Micrômetro

M – Massa molar

m – Massa de batelada

N – Velocidade nominal de rotação dos rotores

η – índice de pseudoplasticidade

R – Taxa de perda de massa

R_m – Taxa de variação da massa molar média ponderal

ΔR_z – Taxa de variação relativa do torque ajustado terminal

ΔS_{mix} : Entropia de mistura

T^* – Temperatura de referência (arbitrária)

$\bar{T}$ – Temperatura média

T – Temperatura do material

$T_{\frac{1}{2}}$ – Temperatura média

T_0 – Temperatura da parede da câmara de processamento

T_c – Temperatura de pico de cristalização

T_g – Transição vítrea

T_m - Temperatura de pico de fusão

X_c – Cristalinidade relativa

Z – Torque

Z^* – Torque ajustado

$\bar{Z}$ – Torque médio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 Cinza de Bagaço de cana	11
2.2 Poliamida 6	12
2.3 PET	14
2.4 Compósitos	15
2.5 Blendas Poliméricas	18
2.6 Extensores de Cadeia	20
2.7 Misturadores	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Materiais	28
3.2 Metodologia	30
3.2.1 Processamento dos compósitos	30
3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Caracterização Reológica	36
4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	41
4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5. CONCLUSÃO	55
6. REFERÊNCIAS	56

1- INTRODUÇÃO

O setor sucroalcooleiro desempenha um papel fundamental na economia brasileira, sendo um dos principais pilares da indústria agrícola do país. Com base em matérias-primas renováveis, como a cana-de-açúcar, esse setor engloba a produção de açúcar e etanol, que são importantes tanto para o mercado interno quanto para as exportações (GOES et al., 2008). No entanto, o processamento de cana-de-açúcar gera resíduos agroindustriais notórios, sendo o bagaço de cana o principal, que na realidade já possui uma rota bem definida na indústria, podendo ser destinado à produção de etanol de 2ª geração, síntese de fertilizantes ou, mais comumente, às caldeiras para geração de energia (DOTANIYA et al., 2020).

Todavia, a combustão do bagaço nas caldeiras gera outro resíduo, cinza de bagaço de cana (CBC). Estima-se uma geração de 25 kg de cinzas para cada tonelada de bagaço queimado, considerando que cerca de 32% da cana de açúcar processada em massa fica na forma de bagaço e que em 2021 o Brasil processou cerca de 582,3 milhões de toneladas de cana de açúcar, a quantidade de cinzas gerada em 2021 no Brasil seria de ordem de mais de 4 milhões de toneladas (SALES; LIMA, 2010; NIKODINOVIC-RUNIC et al., 2013; EPE, 2022). Normalmente, as cinzas são simplesmente dispostas no solo como fertilizantes, todavia, sua composição é majoritariamente sílica (SiO_2) de 60 a 90% e óxidos metálicos diversos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O) em baixa porcentagem, não possuindo qualquer traço significativo de nitrogênio e apresentando o risco de conter hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), logo, sua destinação como fertilizante é inapropriada (SALES; LIMA, 2010; de SANDE et al., 2021).

Em contrapartida, fibras e materiais particulados naturais, orgânicos e inorgânicos vem ganhando cada vez mais importância e destaque para o desenvolvimento de compósitos, em especial de polímeros reforçados, onde agentes de reforço com alto conteúdo de sílica como os diversos tipos de fibra de vidro comercial se destacam (EDWARDS, 1998). Portanto, um material particulado de alto teor de sílica como a CBC pode se mostrar como um agente de reforço valioso, onde além de se propor uma alternativa viável para destinação de um resíduo, este seria aproveitado no desenvolvimento de novos materiais.

Embora compósitos sejam muito valiosos quando se deseja melhorar as propriedades mecânicas e até térmicas de um polímero, muitas vezes, além disso, materiais poliméricos necessitam de alterações mais específicas que minimizem ou eliminem certas características

indesejadas desde temperaturas de transição vítrea muito altas que dificultam seu processamento, até absorção de umidade e fenômenos térmicos indesejados. Para atingir tal objetivo pode se derivar o polímero de interesse por uma copolimerização ou blenda.

Alinhando-se com estas premissas, a pesquisa propõe a síntese de compósitos da blenda PET/PA6 à diferentes composições mássicas reforçados com cinza de bagaço de cana, com a finalidade de constatar os benefícios da incorporação de CBC em compósitos, dessa forma estabelecendo um destino alternativo para o resíduo, e obter materiais com características intermediárias entre os polímeros, de modo a atenuar a higroscopicidade da poliamida e deslocar ou evitar a ocorrência da cristalização a frio do PET, tais premissas serão verificadas por técnicas de caracterização de materiais, reometria de torque, TGA, DSC e MEV. Paralelamente, também avaliou-se a eficiência do oligômero multifuncional Joncryl como um extensor de cadeia e possível compatibilizante.

2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1- Cinza de bagaço de cana

Diversos pesquisadores estudaram a eficiência de se empregar a CBC na área de construção, como por exemplo, na produção de cimento, tijolos e concreto, onde constatou-se a eficiência de se substituir, parcialmente, areia por CBC, obtendo-se um produto ecologicamente amigável, de propriedades semelhantes ou até superiores ao original e mais barato (MATOS et al., 2022; HENIEGAL et al., 2020; SALES; LIMA, 2010). Todavia, a alta concentração de sílica da CBC implica que o resíduo também poderia ser utilizado como uma carga de reforço inorgânica no desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos, melhorando suas propriedades mecânicas e térmicas (VIVEK; KANTHAVEL, 2019).

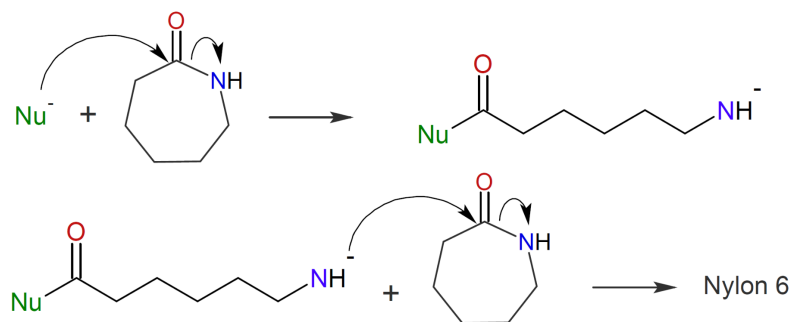
Vivek e Kanthavel (2019) estudaram os impactos da adição de diferentes CBC e fibras naturais em compósitos de resina epóxi, e observaram que o aumento de teor de CBC melhorou a estabilidade térmica do compósito e aumentou a geração de resíduos, além disso, constatou-se aumento na resistência ao impacto, à tração e à flexão dos compósitos conforme se adicionou CBC, confirmando a viabilidade das cinzas na síntese de compósitos. Ademais, os autores concluíram que a concentração de sílica na CBC também influenciou nas propriedades dos compósitos, sendo que quanto maior for o conteúdo de sílica mais valiosas serão as cinzas.

Outras pesquisas encontraram resultados semelhantes, Teixeira et al. (2013) observaram que a adição de CBC aumentou a resistência a tração de compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) e que a irradiação dos compósitos melhorou ainda mais a interação da matriz polimérica com as cinzas, e consequentemente suas propriedades mecânicas e morfológicas. Santos et al. (2014) sintetizaram compósitos de borracha natural com CBC e observaram o aumento da geração de resíduo na degradação térmica e diminuição da resistência a abrasão conforme o aumento de teor de CBC no compósito, e aumento da resistência à tração até a concentração de CBC de 40 phr. Portanto, a utilização de CBC no desenvolvimento de compósitos vem sendo amplamente estudada e tem se mostrado viável, contudo, os estudos de sua utilização com blendas poliméricas ainda não são tão robustos .

2.2- Poliamida 6

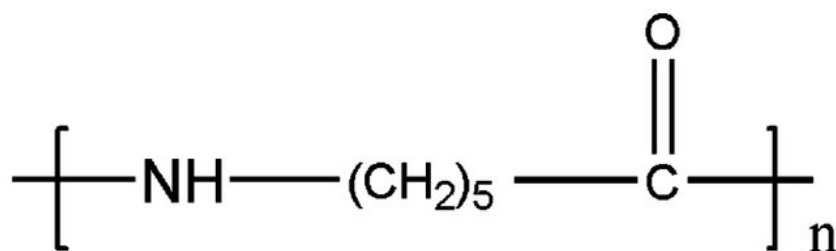
A PA6, também conhecida como nylon 6, é uma poliamida sintetizada pela polimerização aniônica de abertura de anel da caprolactama por bases fortes (Figura 1) que, assim como as demais poliamidas alifáticas, é caracterizada pela sua natureza polar devido aos grupos -CONH- presentes em sua cadeia (Figura 2) que são responsáveis pela atração entre cadeias do nylon em regiões cristalinas, o que faz com que o nylon 6 tenha excelentes propriedades mecânicas de tenacidade (mesmo acima da T_g) e resistência ao impacto, enquanto que as regiões amorfas conferem flexibilidade ao polímero (CHANDA; ROY, 2006). No entanto, os mesmos grupos -CONH- que garantem as boas propriedades dos nylons também são responsáveis pela sua característica mais indesejada, a higroscopicidade, e a PA6 é o nylon com maior absorção de água (Figura 3).

Figura 1- Síntese da PA6.



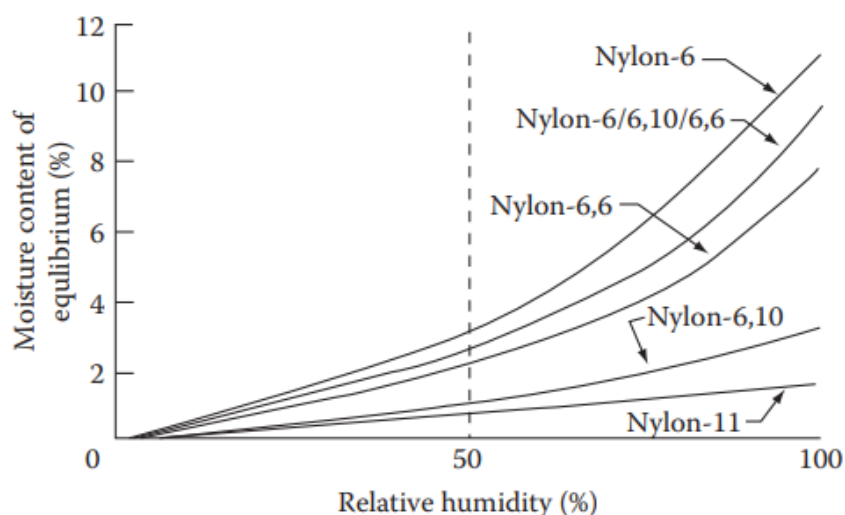
Fonte: Crow (2020).

Figura 2- Estrutura da PA6.



Fonte: Zhang, Shan e Tan (2018).

Figura 3- Gráfico de absorção de água das poliamidas por umidade relativa do ambiente.



Fonte: Chanda (2006).

A absorção de água das poliamidas causa instabilidade dimensional em sua estrutura, prejudicando suas propriedades mecânicas e de isolante elétrico, por exemplo, o módulo de Young da PA6 e da PA66 que decresce em até 40% com 2% de absorção de água (CHANDA; ROY, 2006). Segundo Chanda e Roy (2006), o aumento de cristalinidade de poliamidas é uma característica desejável para diminuir sua higroscopicidade, pois as cadeias alifáticas passam a interagir mais entre si e diminuem suas interações com a água que passam a ocupar áreas amorfas. Diante disso, a síntese de blends poliméricas de poliamidas com polímeros mais apolares pode diminuir o seu caráter higroscópico, enquanto que a formação de compósitos de poliamidas pode acarretar no aumento de cristalinidade, outra característica desejável.

2.3- Politereftalato de etileno

O PET é um polímero da família dos poliésteres, sintetizado a partir da condensação entre o dimetiltereftalato (DMT) ou ácido tereftálico e o etilenoglicol, sendo muito utilizado na forma de garrafas, fibra sintética e filme, apresentando boa resistência contra a maioria dos solventes (exceto ácido sulfúrico e nítrico concentrados), baixa absorção de água, boa resistência mecânica e alta estabilidade dimensional (CHANDA; ROY, 2006). Entretanto, embalagens de PET sofrem de um grave problema de processamento, a cristalização a frio durante a etapa de injeção-sopro (Figura 4), que causa a opacidade das pré-formas de PET e embora isso melhore suas propriedades mecânicas, também diminui sua maleabilidade, o que impede a deformação adequada do PET durante a etapa de sopro (Figura 5) (RABELLO; WELLEN, 2008). Portanto, é desejável que o PET permaneça amorfo durante o aquecimento das pré-formas, mas semicristalino durante o sopro-estiramento, pois acarreta em um produto final com propriedades mecânicas superiores (RABELLO; WELLEN, 2008).

Figura 4- Pré-formas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina (da esquerda para direita).



Fonte: Rabello e Wellen (2008).

Figura 5- Garrafa de PET que cristalizou durante o aquecimento, após a etapa de sopro.



Fonte: Rabello e Wellen (2008).

Industrialmente, para a síntese de garrafas de PET, normalmente opta-se por se trabalhar com copolímeros de PET com menor tendência à cristalização durante o aquecimento (RABELLO; WELLEN, 2008) como o PET isoftálico. Wellen e Rabello (2007) observaram que blendas imiscíveis de PET/PS retardam a velocidade de cristalização do PET e deslocam o pico de cristalização a frio para temperaturas mais altas, uma característica desejável de processamento.

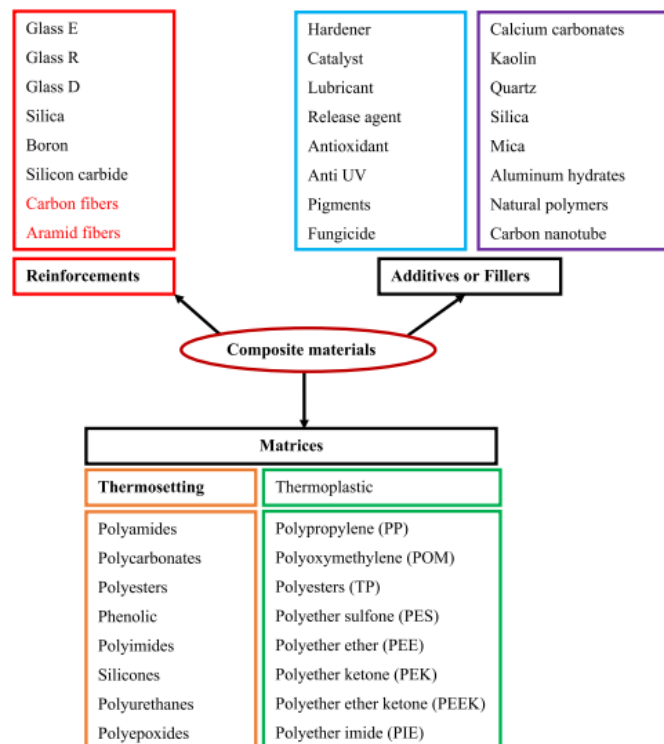
2.4 Compósitos

Devido às várias combinações possíveis de materiais atendendo aos mais diversos tipos de demanda, pesquisadores vêm cada vez mais estudando e desenvolvendo novos materiais compósitos e a indústria demonstra interesse nessa área devido a versatilidade e baixo custo de processamento dos materiais, especialmente de compósitos poliméricos (LUBIN, 2013). No setor de óleo e gás, muito se tem discutido sobre como simplificar o topside de FPSOs com o intuito de automatizar as etapas de produção, processamento e armazenamento de petróleo, diminuindo a população nessas embarcações, deixando a plataforma mais leve e amigável para robôs e drones (HENRIQUES; da SILVA; CERVO, 2022). Uma das medidas a serem adotadas para atingir esse objetivo é a implementação de compósitos termoplásticos reforçados em substituição ao aço nas plataformas (HENRIQUES; da SILVA; CERVO, 2022), por serem materiais mais leves, baratos, facilmente moldáveis e resistentes a corrosão marítima, no entanto, polímeros são limitados em suas aplicações e não podem substituir metais em todo tipo de função, especialmente quando se tem exposição a altas temperaturas e pressões. Não

obstante, pisos e grades de poliamida reforçada com fibra de vidro já vêm sendo desenvolvidas e utilizadas em plataformas offshore (HENRIQUES; da SILVA; CERVO, 2022).

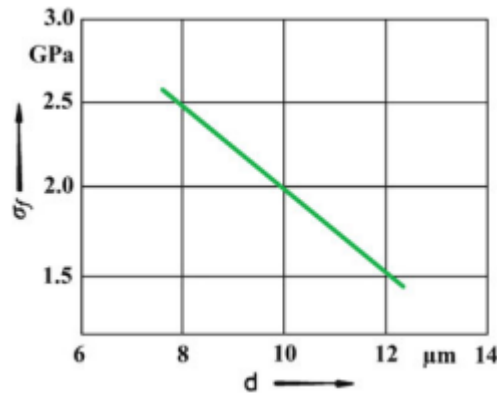
Compósitos são definidos como novos materiais combinados de dois ou mais materiais diferentes já existentes (Figura 6), normalmente um material fibroso, particulado, esférico ou cristalino como agente de reforço disperso em uma matriz compatível (orgânica, mineral ou metálica) de modo que se obtenha um material final com propriedades superiores aos materiais individuais, e embora o conceito aparente ser inovador e um tanto sintético, existem diversos compósitos naturais que podem ser encontrados no dia a dia como a madeira (fibras de celulose em uma matriz de lignina), ossos (fibras de colágeno em uma matriz mineral de apatita) e o cimento Portland (fibras de SiO_2 em uma matriz mineral) (LUBIN, 2013; CHAWLA, 2012). Muitas das cargas de reforço utilizadas em compósitos sintéticos são fibrosas, pois nessa forma os materiais apresentam dimensões ínfimas, resultando em uma menor probabilidade de imperfeições, e um alto valor de razão comprimento/diâmetro que permite a utilização de grandes frações de fibras na matriz, absorvendo tensão mais eficientemente e resultando em altos valores de resistência e rigidez (Figura 7) (CHAWLA, 2012).

Figura 6- Esquema dos constituintes de um compósito de matriz polimérica.



Fonte: Hsissou et al. (2021).

Figura 7- Relação inversamente proporcional entre a resistência e o diâmetro de uma fibra de carbono.



Fonte: Chawla, (2012).

A natureza de um agente de reforço é um dos fatores que dita os benefícios que tal carga oferece a uma matriz polimérica. Fibras de vidro, por exemplo, são os reforços comerciais mais comumente utilizados por atenderem a uma variedade de necessidades, os vidros tipos C e A oferecem um aumento na resistência a ataques químicos, vidros tipo L aumentam a resistência a radiação de uma resina e o vidro tipo S, mais utilizado, possui alto teor de sílica e aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas e a resistência térmica de um plástico a grau militar (EDWARDS, 1998).

Fibras de aramida e de carbono são agentes de reforço orgânicos também utilizados no desenvolvimento de compósitos, ambos oferecem rigidez e resistência mecânica à matriz dependendo de seu método de síntese (EDWARDS, 1998). Contudo, a utilização de uma fibra ou partícula de alta resistência mecânica e térmica não garante que sua adição a uma matriz polimérica será bem sucedida, pois as propriedades finais do compósito também dependem da interação entre a fase matriz e a fase dispersa bem como a distribuição e ordenação do preenchimento e a presença ou não de vazios (CHAWLA, 2012; EDWARDS, 1998).

Atualmente, pesquisadores estão em uma incessante busca por fibras e preenchimentos de origem natural que sejam viáveis, na tentativa de substituir as fibras sintéticas (vidro, carbono e aramida) que embora sejam indiscutivelmente viáveis na síntese de compósitos, são tradicionalmente mais caras tanto no processamento quanto em sua queima, não renováveis e, as fibras de vidro, oferecem risco à saúde humana se inaladas, enquanto as fibras naturais

requerem menos energia na queima emitindo menos poluentes e ainda podem ser atacadas por microrganismos (da LUZ, 2008).

2.5- Blendas Poliméricas

Por muito tempo, a copolimerização foi tida como a técnica principal de modificação das características físico-química de polímeros, onde se promove uma reação química entre monômeros de homopolímeros diferentes gerando um polímero final único com características singulares (SCOTT; PENLIDIS, 2017). Entretanto, a mistura de física entre polímeros, as blendas poliméricas, também são capazes de modificar as propriedades dos polímeros, sendo uma solução tecnológica versátil para se atender diversas especificações com um mesma resina à diferentes composições e apresentando um custo e complexidade menores do que a copolimerização (SILVA et al., 2016).

As blendas poliméricas são muito semelhantes a ligas metálicas, em que se tem uma blenda formada pela interação entre materiais diferentes sem que haja reação química, como por exemplo o latão, uma liga majoritariamente de zinco e cobre que possui propriedades mecânicas e térmicas superiores aos materiais originais mas que é feita a partir de uma mistura física entre os metais sem reação química. Diferentemente das ligas metálicas, as blendas poliméricas tendem a ser mais heterogêneas do que homogêneas devido a baixa contribuição entrópica que as macromoléculas oferecem a mistura, e embora essa heterogeneidade implique que teoricamente o material não possuirá propriedades uniformes em toda sua extensão, isso não significa que a heterogeneidade seja uma característica negativa (PAUL, 2012). Entretanto, é crucial que os polímeros sejam compatíveis mesmo que imiscíveis, isto é, a blenda apresente desempenho, em termos de propriedades, superiores aos polímeros puros (SANTOS, 2020).

Termodinamicamente, um sistema pode ser classificado como miscível ou imiscível de acordo com sua energia livre de Gibbs de mistura (Equação 1), em que valores de Gibbs negativos remetem a espontaneidade e miscibilidade, e valores positivos remetem a imiscibilidade e valor nulo remete ao equilíbrio (PAUL, 2021; SILVA et al., 2016).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \times \Delta S_{mix} \quad (1)$$

Onde: ΔG_{mix} : Energia livre de mistura de Gibbs; ΔH_{mix} : Entalpia de mistura; ΔS_{mix} : Entropia de mistura; T : Temperatura absoluta.

Analisando a termodinâmica de mistura de maneira simplificada, entende-se que o calor de mistura ΔH_M para sistemas apolares tende a ser positivo e que por cada polímero apresentar um pequeno número de mols na blenda devido a sua elevada massa molecular, só podendo se rearranjar limitadamente, o ΔS_M também será de ordem muito pequena (e positivo já que a desordem do sistema sempre tende a aumentar), logo o ΔG_M tende a ser positivo e o sistema imiscível (PAUL, 2021). Ainda assim, a entalpia de mistura ΔH_M pode atingir valores negativos (exotérmicos) quando há presença de dipolo-dipolo ou outras interações polares entre os polímeros, resultando em um ΔG_M negativo, portanto, caso os polímeros selecionados para a blenda possuam ligações químicas polares como C-O ou N-H, características em poliésteres e poliamidas, e interajam entre si, é possível a obtenção de uma blenda naturalmente miscível (PAUL, 2021; SILVA et al., 2016).

A miscibilidade ou não da blenda pode ser constatada por técnicas como DSC, DMTA e MEV, considerando que a miscibilidade entre polímeros ocorre restritamente em sua fração amorfa, a presença de uma única T_g em curvas de DSC (e DMTA quando a DSC não for sensível o suficiente) é a prova mais sucinta de miscibilidade (PAUL, 2012). O MEV apresenta a morfologia da blenda e pode destacar se existe uma fase dispersa e uma matriz, bem como a distribuição do disperso e a presença de vazios.

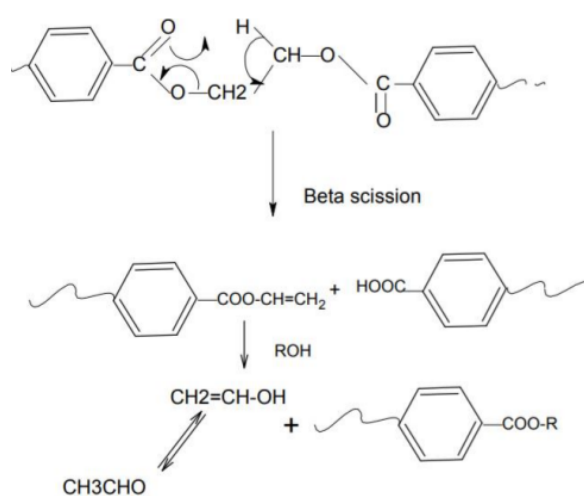
Yan et al. (2019) constataram a imiscibilidade de blendas PET/PA6 por MEV e observaram diferentes arranjos morfológicos em diferentes parâmetros de processamento das blendas, que mesmo sendo heterogêneas, apresentaram uma considerável melhora na resistência química devido a adição de PET quando comparando com a PA6 pura. Costa et al. (2021) sintetizaram compósitos da blenda PET/PA6 com cinza de casca de arroz e também constataram a imiscibilidade da blenda PET/PA6, observando o PET na forma de partículas esféricas disperso na matriz de PA6.

2.6- Extensores de Cadeia

Durante o processamento de uma material polimérico por técnicas de moldagem como injeção ou extrusão o polímero está exposto a um intenso estresse térmico e mecânico que resulta em possíveis diferentes tipos de degradação de sua cadeia, seja por perda de massa molar em uma cisão, aumento de massa molar por reticulação (*crosslinks*) ou a ocorrência de uma ciclização em que sua massa molar permanece constante, o fato é que esses mecanismos de degradação alteram as propriedades mecânicas e térmicas do material processado (Figura 8), sendo normalmente uma característica indesejável (VILLALOBOS et al., 2006).

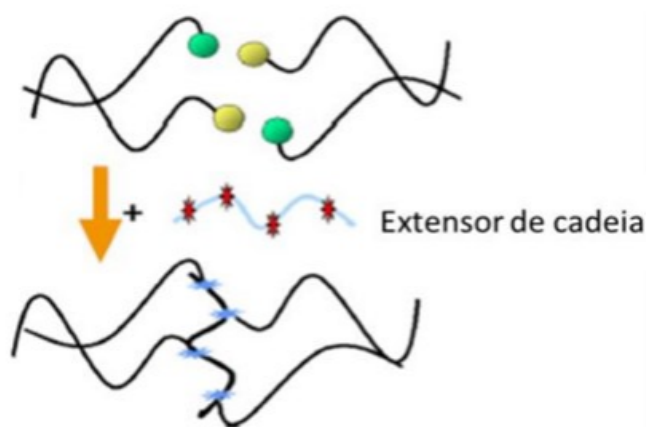
A extensão de cadeia é uma alternativa para se mitigar os efeitos de degradação por cisão, onde o polímero ou a blenda é aditivada por uma molécula orgânica multifuncional que possua sítios ativos e reage com os terminais do polímero, embora o aditivo deva ser escolhido cuidadosamente, pois subprodutos podem ser formados (Figura 9) (PADSALGIKAR, 2017; TOUCHET; CROSGRIF-HERNANDEZ, 2016; VILLALOBOS et al., 2006). A extensão de cadeia pode ser utilizada tanto para o processamento de um polímero ou uma blenda quanto para sua reciclagem, e é uma das alternativas mais escolhidas para se evitar os efeitos de degradação, por requerer um baixo investimento, apresentar eficiência mesmo com pequenas quantidades de aditivos e ser facilmente implementada em uma cadeia produtiva pois é executada em equipamentos já disponíveis como extrusoras, injetoras e misturadores (TAVARES et al., 2016; VILLALOBOS et al., 2006).

Figura 8- Mecanismo de degradação térmica do PET.



Fonte: Hacksell (2021).

Figura 9- Esquema de extensão de uma cadeia degradada.

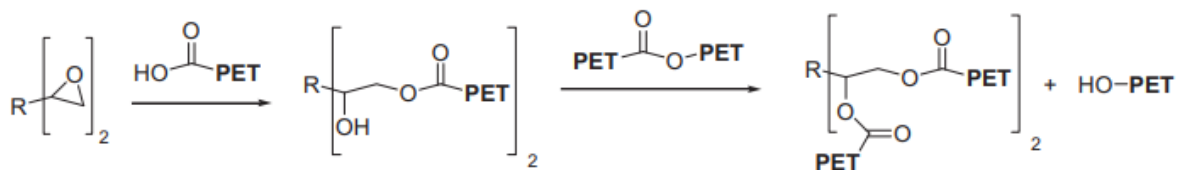


Fonte: Santos (2020) , adaptado de Meer (2012).

Polímeros de condensação como o PET e poliamidas sofrem degradação por diversos tipos de mecanismos durante seu processamento, como reações de hidrólise e cisão térmica da cadeia, e as condições de processos como injeção e extrusão normalmente requerem que os materiais estejam fundidos em temperaturas de cerca de 250°C, o que acelera os mecanismos de degradação (VILLALOBOS et al., 2006). Para o PET, uma variedade de extensores pode ser empregada desde que eles sejam reativos com carbonilas. Haralabakopoulos, Tsiourvas e PALEOS (1998) observaram que extensores diepóxi, especialmente cíclicos, são muito eficientes para aditivar resinas de PET (Figura 10) pois são reativos com carbonilas e hidroxilas, e pela reação ser relativamente rápida, tempos menores de processamento do fundido aumentam a eficiência da extensão de cadeia.

Bikiaris e Karayannidis (1996) sintetizaram extensores de cadeia epóxidos e constataram sua eficiência como aditivos no PET, e assim como Haralabakopoulos, Tsiourvas e PALEOS (1998), salientaram que o controle do tempo de reação é fundamental para a extensão de cadeia.

Figura 10- Extensão de cadeia de PET por aditivo diepóxi.

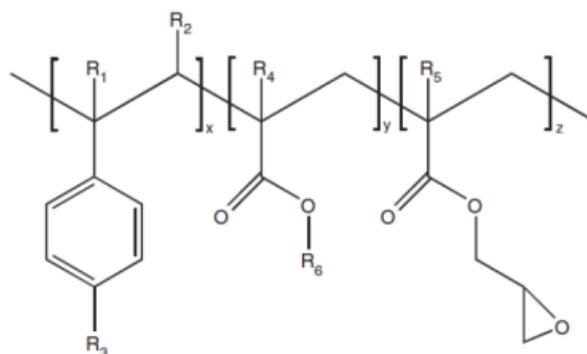


Fonte: Raffa et al. (2012).

O Joncryn (Polyad), é um oligômero multifuncional com grupos estireno, metil acrilato e epóxi (Figura 11) desenvolvido pela BASF e comercializado como um aditivo para polímeros de condensação. Seus grupos epóxi fazem com que o Joncryn seja reativo com polímeros que possuam grupos carbonila, como poliamidas e poliésteres, podendo até mesmo servir como um compatibilizante em uma blenda entre eles, diminuindo a tensão interfacial da mistura (HACKSELL, 2011; SANTOS, 2020; TAVARES et al., 2016; COSTA et al., 2022). A extensão de cadeia do PET por Joncryn já foi constatada por diversos autores. Santos (2020) observou que adição de joncryn aumentou o valor de torque de blendas PET (virgem e reciclado)/PEAD, e Tavares (2016) utilizou joncryn para aditivar PET virgem e reciclado e obteve sucesso na extensão de cadeia mesmo com concentrações abaixo de 1,5% de aditivo.

Costa et al. (2022) aditivaram blendas de PET/PA6 com 0,5, 1,0 e 1,5 % de joncryn, verificando aumento da compatibilidade das blendas e inclusive uma composição (75%PA6/25%PET com 1,5% de joncryn) completamente miscível, e ainda foi constatada a diminuição da cristalinidade dos polímeros conforme o aumento da concentração de joncryn.

Figura 11- Estrutura geral de extensores multifuncionais acrilato-estirênicos; em que R1-R5 são radicais H ou grupos alquilas; R6 é um grupo alquil; e x, y e z são números de repetição de cadeia entre 1 e 20.



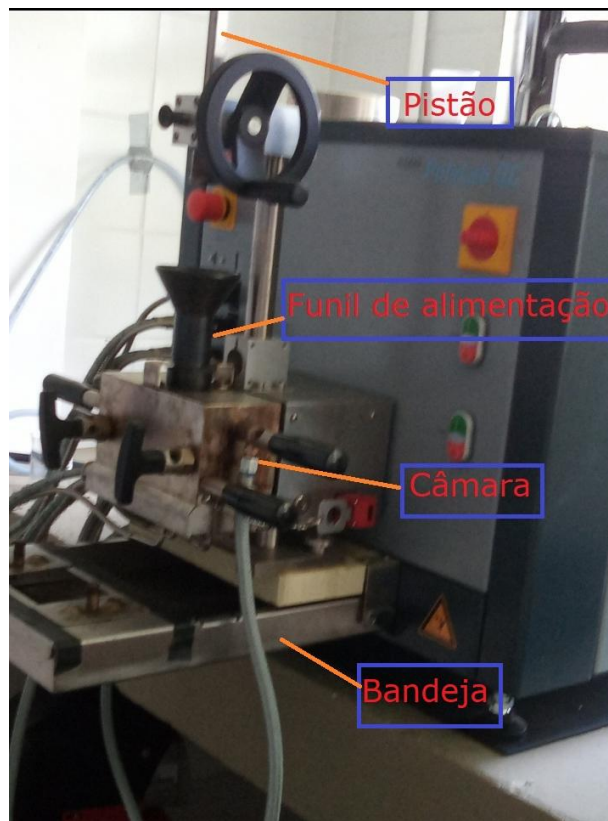
Fonte: Villalobos et al. (2006).

2.7- Misturadores

A blendagem de polímeros, síntese de compósitos e extensão de cadeia são técnicas que necessitam de condições e ambientes específicos para proceder ao processamento. Equipamentos industriais utilizados na moldagem de polímeros como extrusoras podem ser utilizados em tais técnicas, embora as extrusoras tradicionais mono rosca não sejam os equipamentos mais eficientes para desempenhar tal função, muitas vezes requerendo a utilização de acessórios (KUMAR; RAKESH, 2018). Kumar e Rakesh (2018) utilizaram extrusoras de roscas duplas na síntese de compósitos termoplásticos com fibra de vidro (KUMAR; RAKESH, 2018), e Sundararaj et al. (1995) obtiveram resultados semelhantes utilizando *mixers* e as tais extrusoras na blendagem de polímeros.

Mixers, também conhecidos como misturadores internos ou reômetros de torque (Figura 12) são equipamentos de escala laboratorial, mas também empregados na indústria para testes, muito utilizados na blendagem de termoplásticos em batelada, e embora processem cerca de 10 a 100 vezes menos massa de material do que uma extrusora tradicional, esses misturadores são normalmente os mais indicados para blendagem reativa, especialmente quando se tem a adição de compostos de baixa massa molar como oligômeros, por garantirem uma dispersão maior da mistura devido aos seus rotores e ainda caracterizarem o fluido reologicamente (SUNDARARAJ et al., 1995).

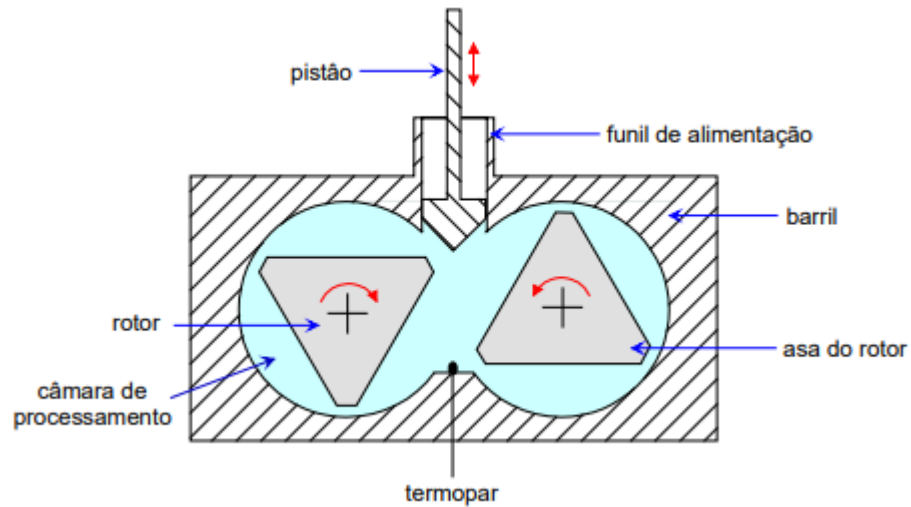
Figura 12- Fotografia de um misturador interno.



Fonte: Autor.

Os insumos são dispostos no funil de alimentação e processados na câmara do misturador, que é composta de duas meias câmaras interconectadas, sendo que o pistão acima do funil serve para comprimir os insumos no interior da câmara. Nos eixos das meias câmaras se encontram dois rotores, normalmente girando em direções opostas, que são responsáveis por triturar e promover a dispersão dos materiais na mistura fundida ou amolecida, que é recuperada removendo-se manualmente a placa frontal da câmara, o que faz com que a mistura escoe para a bandeja (CANEDO, 2017; SANTOS, 2020). A Figura 13 esquematiza o conjunto de partes do misturador.

Figura 13- Componentes de um misturador interno com rotores do tipo roller.



Fonte: Canedo (2017).

Existe uma variedade de modelos de rotores (Figura 14) com diferentes características geométricas que podem ser empregados em misturadores. Rotores do tipo roller são de alta performance e comumente empregados no processamento de compósitos e blendas termoplásticas que requerem alta taxa de cisalhamento e dispersão de carga, já rotores do tipo sigma são de baixa intensidade e caracteristicamente utilizados no processamento de alimentos ou materiais sensíveis à degradação (CANEDO, 2017).

Figura 14 - Tipos de rotores, a performance aumenta da esquerda para a direita.



Fonte: Amos (2015).

A operação de um misturador interno requer a determinação de certas condições operacionais. A massa de batelada deve ser calculada precisamente, pois esses equipamentos

devem operar com a câmara parcialmente vazia, de modo que se adota um fator de preenchimento f de cerca de 75%, ou seja, 25% do volume da câmara estaria vazia (CANEDO, 2017). É estimado que o fator de preenchimento deva ser de no mínimo 50% para que ocorra a dissipação da energia mecânica, proveniente do atrito, em forma de calor (CANEDO, 2017). A Equação 2 é utilizada para determinar a massa de batelada, onde m é a massa de batelada, ρ é a densidade do material ou densidade média em caso de um sistema heterogêneo, f é o fator de preenchimento e V_f é o volume disponível da câmara.

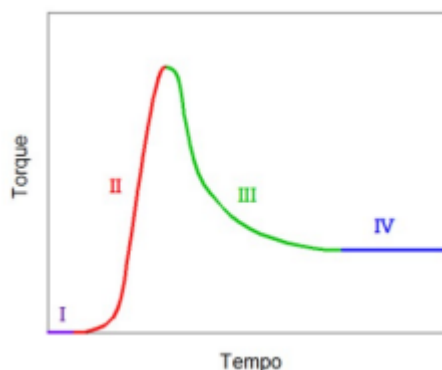
$$m = \rho_{comp} \times f \times V_f \quad (2)$$

O software do misturador permite que o operador programe a velocidade dos rotores, a temperatura da parede da câmara e o tempo de processamento. As demais condições operacionais, o torque $Z(t)$ e a temperatura do material $T(t)$, são medidas pelos sensores do equipamento e registradas. O torque é a energia mecânica proveniente dos rotores, que está envolvida com o cisalhamento do material na câmara, além disso, durante o processamento a energia mecânica é convertida em energia térmica por mecanismos de atrito, deformação e cisalhamento entre as partículas e atrito viscoso quando os polímeros fundem, de acordo com a Equação 3, onde E é a dissipação de energia mecânica, N é a velocidade de rotação dos rotores e Z é o torque.

$$E = 2\pi NZ \quad (3)$$

O gráfico torque versus tempo fornecido pelo equipamento é o objeto de estudo para a análise reológica do comportamento do polímero ou mistura nas condições de processamento. Canedo (2017) define a curva de torque em 4 estágios (Figura 15).

Figura 15- Gráfico do torque em função do tempo .



Fonte: Canedo (2017).

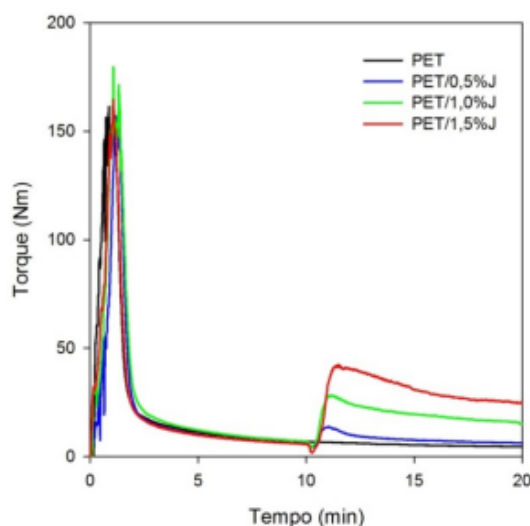
- *I-* Ocorrência da deformação elástica das partículas sólidas. Nesse estágio o torque é próximo de zero, logo os pontos referentes a este estágio normalmente não são captados pelo equipamento, que é sensível ao aumento de torque.
- *II-* Ocorrência da conversão de energia mecânica em energia térmica pelo atrito entre as partículas sólidas, atrito entre as partículas e a parede, e pela deformação plástica das partículas poliméricas. O torque aumenta durante essa etapa, embora esse aumento normalmente não esteja relacionado às características intrínsecas do material e sim às condições de alimentação.
- *III-* Ocorrência da fusão do polímero. Nessa etapa os mecanismos de dissipação de energia mecânica em térmica são substituídos de sólidos para fluídos devido a fusão ou amolecimento dos polímeros, constatando-se a diminuição de torque.
- *IV-* Ocorrência da dissipação viscosa do fundido. O torque fica estável, e é nesse estágio chamado de platô em que são realizadas as análises de viscosidade, degradação e massa molar.

A partir da curva, é possível relacionar os valores de torque com a viscosidade e variação de massa molar dos polímeros fundidos, determinando-se se houve a extensão de cadeia em caso de acréscimo de massa molar, ou degradação em caso de decréscimo. Esses parâmetros são determinados matematicamente, mas podem ser facilmente visualizados graficamente quando se tem um acréscimo do valor de torque.

A Figura 16 constata um aumento considerável do torque de PET quando aditivado com quantidades crescentes de Joncryl, o que indica a ocorrência de extensão de cadeia. No entanto,

é importante ressaltar que o aumento de teor de aditivo nem sempre leva a uma extensão mais bem sucedida.

Figura 16- Extensão de cadeia de PET pela adição de Joncryl.



Fonte: Duarte (2013).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

As cinzas de bagaço de cana (CBC) foram fornecidas pela Usina Petribú. O PET virgem foi fornecido pela Petroquímica Suape (Recife, PE), com densidade de 1,31 g/cm³; A poliamida 6 (PA6) foi fornecida pela Rhodia (São Paulo), possuindo uma densidade 1,13 g/cm³; O aditivo multifuncional Polyad 002 de nome comercial Joncryl foi fornecido pela BASF possuindo uma massa molar média de 6800 g/mol e de 4 a 10 grupos epóxi por molécula (COSTA et al., 2022).

A Tabela 1 apresenta as composições processadas no misturador interno.

Tabela 1- Composições não aditivadas processadas.

Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)
0% Joncryl® 3% CBC	100%/0%
	75%/25%
	50%/50%
	25%/ 75%
	0%/ 100%

Tabela 2- Composições aditivadas processadas.

Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)
1.5% Joncryl® 3% CBC	100%/0%
	75%/25%
	50%/50%
	25%/ 75%
	0%/ 100%

Durante o trabalho as composições com joncryl serão denominadas de aditivadas e sem joncryl não aditivadas, embora todas tenham em sua composição 3% em massa de CBC. O PET puro e a PA6 pura são amostras dos polímeros sem CBC que foram analisados a fim de se comparar os parâmetros de DSC, portanto não contém CBC e não são compósitos.

Nas figuras adotou-se uma nomenclatura simplificada para as composições de matriz mista (que contém tanto PET e PA6), denominando apenas a porcentagem de PET e atestando a presença de Joncryl como “Jc”, caso seja aditivada com 1,5% de Joncryl, por

exemplo, a legenda 25% PET Jc deve ser interpretada como 25% PET/75% PA6 1,5 % Joncryl. Note que a porcentagem de PA6 omitida da legenda é sempre o que falta para 100%.

3.2- Metodologia

3.2.1- Processamento dos compósitos

Para determinar a massa de batelada para o processamento primeiramente é necessário calcular a densidade do compósito. A Equação 4 relaciona a densidade da blenda PET/PA6 ($\rho_{blenda} = 1,23 \text{ g/cm}^3$), a porcentagem do preenchimento de CBC ($x = 0.03$) e a densidade das cinzas ($\rho_{cinzas} = 1,983 \text{ g/cm}^3$) que foi determinada experimentalmente por picnometria, para calcular a densidade do compósito (ρ_{comp}).

$$\rho_{comp} = \frac{1}{\frac{x}{\rho_{cinzas}} + \frac{1-x}{\rho_{blenda}}} \quad (4)$$

Substituindo os valores, tem se $\rho_{comp} = 1,24 \text{ g/cm}^3$. De posse da densidade do compósito, considerando que o volume utilizável interno do misturador é $V = 69 \text{ cm}^3$ e adotando um fator de preenchimento $f = 0.7$, é possível determinar a massa de batelada pela Equação 2 como $m = 60 \text{ g}$.

Todos os materiais, exceto o Joncryl, foram secos na estufa a 80°C durante 24 horas. O processamento foi realizado em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix PolyLab Qc com rotores do tipo roller, a 265°C por 15 minutos e com os rotores a velocidade de 60 rpm. Por ser um oligômero e consequentemente ser mais sensível à degradação, o Joncryl foi adicionado na marca de 7,5 minutos após o início do processamento.

Seguindo a metodologia proposta por Canedo (2017), a análise do torque $Z(t)$ e da temperatura $T(t)$ quando o material está fundido durante o último estágio de processamento, onde o torque se encontra no estado de platô, permite estimar a degradação durante o processamento e a eficiência da extensão de cadeia, devido a relação de proporcionalidade entre torque, viscosidade (η) e massa molar (M) (Equação 5 e 6).

$$Z = k_1 \cdot \eta \quad (5)$$

$$\eta = k_a \cdot M \quad (6)$$

A viscosidade é uma propriedade intrínseca do material e que depende da temperatura T da parede da câmara, T^* é uma temperatura arbitrária e o β é um coeficiente obtido pela regressão linear de Ln de $\bar{Z}$ versus $\bar{T} - T^*$ (Equação 7).

$$\eta = k_2 \exp\{-\beta \cdot (T - T^*)\} \quad (7)$$

Logo:

$$Z = k_3 \exp\{-\beta \cdot (T - T^*)\} \quad (8)$$

Ou

$$\ln Z = \ln k_3 \exp\{-\beta \cdot (T - T^*)\} \quad (9)$$

Os valores de torque bruto (Z) pelo tempo são automaticamente fornecidos pelo misturador, no entanto, o torque pode variar não necessariamente apenas por causa da alteração de viscosidade, e consequentemente de massa molar, do fundido, a temperatura também pode alterar os valores de torque, logo, para se definir se um possível aumento de torque ocorreu devido a um aumento de viscosidade é necessário eliminar-se o efeito que a temperatura exerce sobre o torque. A Equação 10 permite calcular o torque corrigido (Z^*) que é independente da temperatura, onde Z é o valor de torque determinado pelo misturador (SANTOS, 2020).

$$Z^* = Z \exp\{+\beta \cdot (T - T^*)\} \quad (10)$$

O coeficiente β , como mencionado anteriormente, é obtido a partir da regressão linear de Ln de $\bar{Z}$ versus $\bar{T} - T^*$, por se utilizar valores de temperatura média, ou seja, a temperatura média durante toda duração do processamento, é necessário realizar-se o processamento do mesmo material a diferentes temperaturas no misturador para então obter-se o coeficiente, por exemplo, realizar o processamento de PET a 250°C, 260°C e 270°C, assim obtendo-se 3 pontos para então fazer a regressão linear. No presente trabalho, todos os compósitos foram processados a mesma temperatura de 265°C, logo não é possível determinar o coeficiente β , portanto adotou-se um valor aproximado de 0,03°C (DUARTE et al., 2016; COSTA et al., 2021). A temperatura de referência (T^*) escolhida foi de 260°C e a temperatura T é obtida pelo misturador. Em toda a duração do processamento de 15 minutos, o misturador registrou 1200 valores de torque bruto, no entanto, é necessário ajustar apenas o torque no intervalo de tempo que se deseja analisar, o qual foi escolhido como o intervalo de 8 a 13 minutos. Então, utilizando a Equação 10 em uma planilha no Excel, foi possível ajustar todos os valores de torque bruto no intervalo de 8 a 13 minutos.

A Equação 11 pode ser utilizada para estimar a degradação em percentual (R_Z), onde $\overline{Z}^*$ é o torque corrigido médio no intervalo, e dZ^*/dt é a taxa de degradação obtida pela regressão linear de Z^* versus t , sendo o coeficiente angular (CANEDO, 2017).

$$R_Z = \frac{1}{\overline{Z}^*} \cdot \frac{dZ^*}{dt} \quad (11)$$

Valores de R_Z negativos acusam que os efeitos de degradação predominam sobre a extensão de cadeia, já em valores positivos se conclui que a extensão de cadeia compensa a degradação, sendo um parâmetro mais sensível a variações de massa molar do que apenas o torque corrigido em si (CANEDO, 2017). De acordo com a Equação 12, utilizando o valor de R_Z , é possível estimar a variação de massa molar em percentual (R_M), onde n é índice de pseudoplasticidade que pode ser determinado experimentalmente pela regressão linear de $\ln Z^*$ versus $\ln N$ (velocidade de rotação dos rotores), para tal é necessário realizar-se o processamento a diferentes velocidades, todavia, todos os compósitos foram processados a mesma velocidade de 60 rpm, logo foi necessário fazer uma simplificação e adotar um valor de n igual a 0,8 (SANTOS, 2020; COSTA et al., 2021).

$$R_M = \frac{1}{2.5 + n} \cdot R_Z \quad (12)$$

Analogamente ao R_Z , valores negativos de R_M denotam a prevalência de degradação e valores positivos a compensação por extensão de cadeia, em percentual.

3.2.2- Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA dos compósitos aditivados e não aditivados foi realizada em um equipamento Mettler Toledo TGA 2 Star System (Figura 17). A análise foi feita na faixa de temperatura de 30°C a 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio de vazão de 50 mL/min. As amostras pesavam cerca de 5 mg.

Figura 17- TGA Mettler Toledo do Laboratório de Petroquímica no LITPEG (UFPE).



Fonte: Autor.

Com o plot das curvas de TGA, foi possível determinar a perda de massa (Δm), a temperatura média de decomposição ($T_{\frac{1}{2}}$) e a taxa de perda de massa (R) de cada estágio, de acordo com as Equações 13, 14 e 15, onde m_1 é a massa inicial, m_2 é a massa final, T_1 é a temperatura inicial, T_2 é a temperatura final, e ϕ é a taxa de aquecimento adotada (10°C/min).

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (13)$$

$$T_{\frac{1}{2}} = (T_1 + T_2) \cdot \frac{1}{2} \quad (14)$$

$$R = \frac{\phi \cdot \Delta m}{T_2 - T_1} \quad (15)$$

3.2.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento Mettler Toledo com software e-star (Figura 18). Foram pesadas amostras de cerca de 5 mg de cada composição e dos polímeros puros, as quais foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 30°C a 280°C, a uma taxa de 10°C/min, resfriamento de 280°C a 30°C, a uma taxa de 10°C/min, e reaquecimento de 30°C até 280°C, a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min.

Figura 18- Equipamento de DSC Mettler Toledo do Laboratório de Petroquímica do LITPEG (UFPE).



Fonte: Autor.

A partir da curva de DSC de fluxo de calor (J) versus tempo (t), inicialmente, determina-se os tempos inicial (t_1) e final (t_2) do fenômeno térmico (cristalização ou fusão), que são identificados quando a curva se desloca se afastando da linha de base (t_1) e retornando a uma nova linha de base (t_2), a área do pico fornece a entalpia total associada a transição térmica (E_0) (Equação 16). A conversão x (cristalinidade relativa) é avaliada como função do tempo pela área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final. Assim, pode-se escrever (CANEDO; WELLEN; ALMEIDA, 2016):

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \cdot \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt \quad (16)$$

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (17)$$

A taxa de cristalização ($c(\tau)$), pode ser obtida diferenciando-se a Equação 16.

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (18)$$

O calor latente por unidade massa (ΔH), tanto de cristalização quanto de fusão, pode ser calculado de acordo com a Equação 19, onde m_s é a massa da amostra, e w_p a fração mássica do polímero cristalizável analisado (CANEDO; WELLEN; ALMEIDA, 2016).

$$\Delta H = \frac{E_0}{w_p \cdot m_s} \quad (19)$$

A Equação 20 relaciona o calor latente de cristalização (ΔH_c) com a cristalinidade (x_c) do polímero durante o evento, onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino, um valor normalmente tabelado e encontrado na literatura. Para este trabalho adotou-se valores de ΔH_m^0 de 140 J/g para o PET e 230 J/g para a Poliamida 6 (MANDELKERN; ALAMO, 2017).

$$x_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (20)$$

3.2.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV de fratura dos compósitos foi realizada em um equipamento MIRA3 TESCAN (Figura 19), sem vácuo, a uma tensão de aceleração de 5,0 kV. As fraturas foram induzidas nas amostras por submersão em nitrogênio líquido. A técnica de MEV requer que as amostras analisadas conduzam energia elétrica, como os compósitos analisados neste trabalho não possuem essa propriedade, foi necessário metalizar em 10 nm de ouro os stubs contendo as amostras, utilizando o método de Sputtering em um metalizador (Figura 20).

Figura 19- MEV do Departamento de Ciência de Materiais (UFPE).



Fonte: Autor.

Figura 20- Metalizador do Departamento de Física (UFPE).



Fonte: Autor.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização reológica

As Figuras 21 e 23 apresentam, respectivamente, as curvas de torque e temperatura versus tempo de todas as composições, mensuradas pelo misturador interno. Nota-se que o torque estável dos compósitos no quarto estágio de processamento é de ordem relativamente baixa ($<5\text{Nm}$) e que os valores são próximos, com algumas retas até mesmo se sobrepondo, ainda assim observa-se que as composições aditivadas 50% PA6/50%PET e 100% PA6 apresentaram os maiores valores de torque bruto (Figura 22) nos estágios finais de processamento, o que pode ser um bom indicativo da ocorrência de extensão de cadeia, entretanto, ainda é necessário eliminar-se o efeito da temperatura sobre o torque para concretizar-se a hipótese.

Figura 21- Curva de torque bruto em função do tempo.

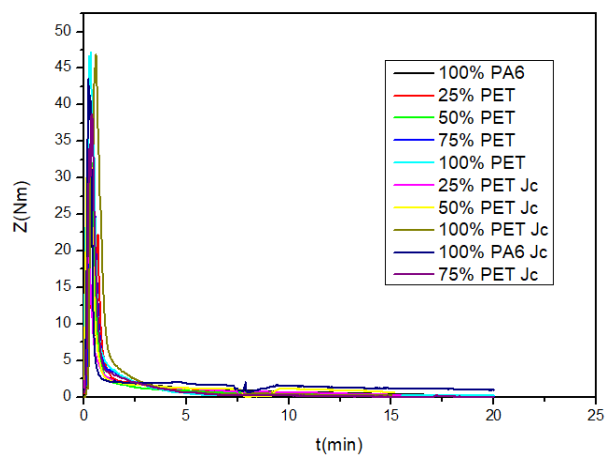


Figura 22- Curva de torque bruto nos estágios finais de processamento.

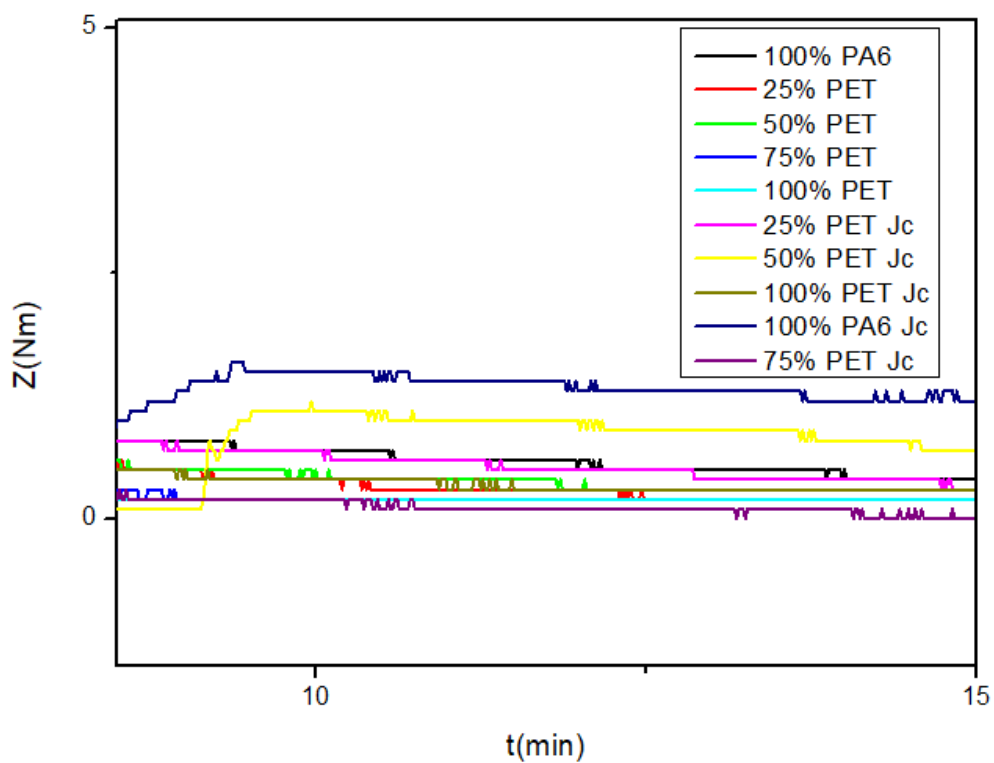
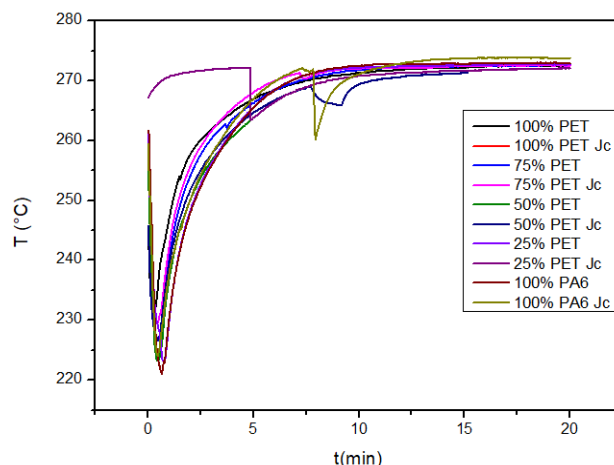
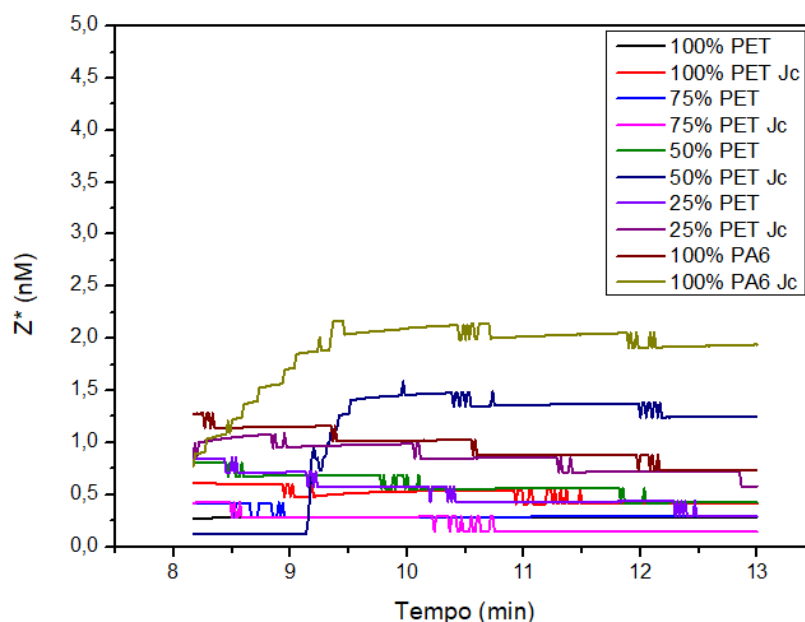


Figura 23- Curva de temperatura de processamento em função do tempo.



A partir de uma planilha no excel, utilizando a Equação 10 e adotando o coeficiente β igual a $0.03\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, foi possível corrigir os valores de torque no intervalo de tempo escolhido de 8 a 13 minutos, conforme representado na Figura 24. Eliminando o efeito da temperatura, o torque corrigido (Z^*) é essencialmente sensível a mudanças na viscosidade do fundido, logo, observa-se que apenas duas composições, 100% PA6 Jc e 50%PET/50% PA6 Jc, apresentaram aumento no valor do torque corrigido, indicativo de aumento de viscosidade devido ao aumento de massa molar por extensão de cadeia.

Figura 24- Curva de torque corrigido em função do tempo.



Determinando o valor médio de Z^* de cada composição entre o tempo de 8 a 13 minutos e fazendo a regressão linear (linear fitting) de Z^* versus t , de modo a se obter o coeficiente angular da reta ($\frac{dZ^*}{dt}$), foi possível utilizar a Equação 11 para determinar a taxa de degradação (R_Z) de cada composição. A taxa de variação de massa molar (R_M) foi determinada

a partir da Equação 12, considerando um índice de pseudoplasticidade $n = 0.8$. Os parâmetros de processamento para o tempo entre 8 e 13 minutos estão dispostos na Tabela 2. As Figuras 25, 26 e 27 expõem graficamente os parâmetros, torque médio corrigido ($\bar{Z}^*$), taxa de degradação (R_z) e taxa de variação de massa molar (R_M), respectivamente.

Tabela 2- Parâmetros obtidos a partir de dados do processamento (a) compósitos não aditivados (b) compósitos aditivados.

(a)

Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	R_z (%/min)	R_M (%/min)
0% Joncryl® 3% CBC	100%/0%	0.2 ± 0	$0.282 \pm 2.8 \cdot 10^{-5}$	0,93	0.28
	75%/25%	0.213 ± 0.00116	0.303 ± 0.00159	- 5,63	- 1.71
	50%/50%	0.42 ± 0.00129	0.58 ± 0.00174	- 13,08	- 3.96
	25%/ 75%	0.36 ± 0.0016	0.517 ± 0.00224	- 19,82	- 6.0
	0%/ 100%	0.659 ± 0.00125	0.958 ± 0.00179	- 10,98	- 3.32

(b)

Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	R_z (%/min)	R_M (%/min)
1.5% Joncryl® 3% CBC	100%/0%	0.379 ± 0.00124	0.495 ± 0.00164	- 8,81	- 2.67
	75%/25%	0.156 ± 0.0013	0.223 ± 0.00183	- 24,76	- 7.50
	50%/50%	0.803 ± 0.0121	1.08 ± 0.0156	22,44	6.80
	25%/ 75%	0.616 ± 0.00133	0.859 ± 0.00192	- 10,20	- 3.09
	0%/ 100%	1.343 ± 0.0069	1.883 ± 0.0107	6,49	2.0

Figura 25- Torque corrigido médio dos compósitos.

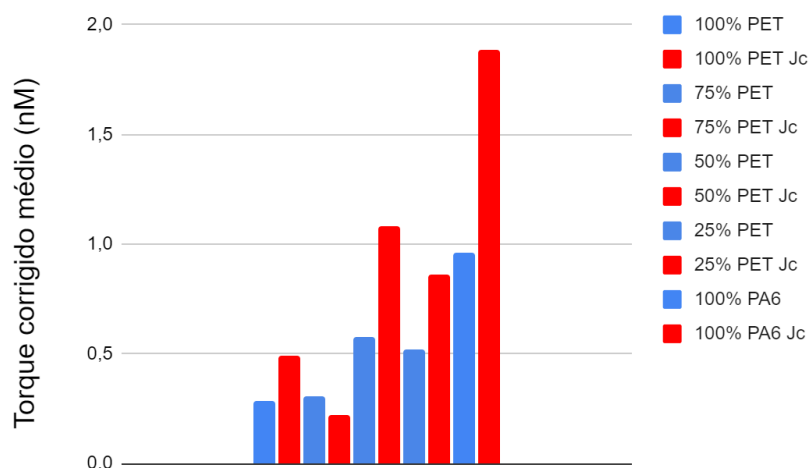


Figura 26- Taxa de degradação dos compósitos.

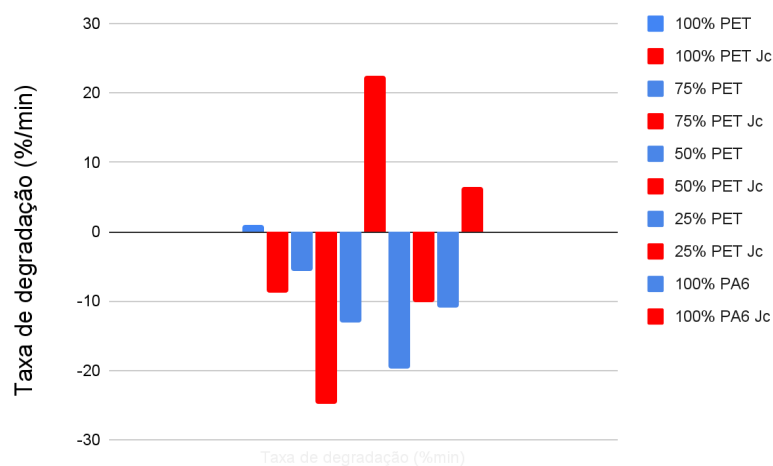
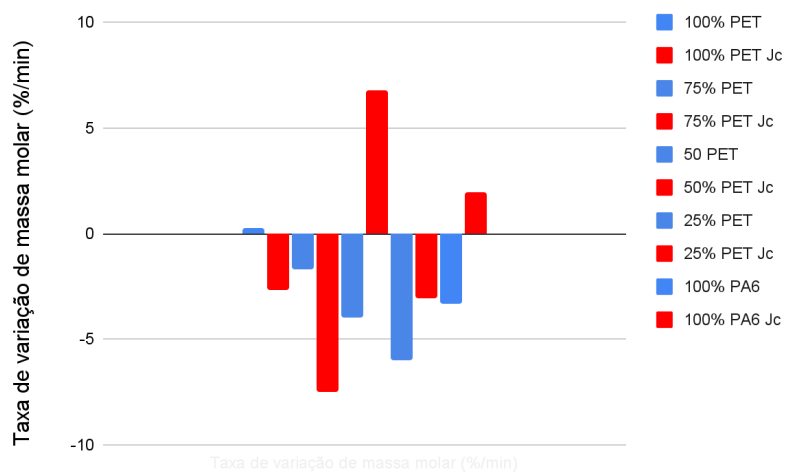


Figura 27- Taxa de variação de massa molar dos compósitos.



Com exceção da composição aditivada 75%PET Jc, as demais apresentaram um aumento no valor de torque corrigido médio em relação às composições não aditivadas (Figura 26), e

embora o aumento do torque reflita nos valores de R_z , em apenas duas composições, 50% PET/50% PA6 Jc e 100% PA6 Jc, a extensão de cadeia ocorreu de modo a compensar a degradação sofrida pelos materiais durante o processamento ($R_z > 0$), observando-se que nas demais composições aditivadas (exceto 75%PET Jc) ocorreu um aumento de R_z em relação às composições não aditivadas.

4.2- Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 28 apresenta a curva de massa (%) versus temperatura das amostras analisadas, e a Figura 30 relaciona a primeira derivada da TGA, também conhecida como DTG, com a temperatura (°C) para avaliação da estabilidade térmica dos compósitos, a Figura 29 apresenta apenas a DTG dos compósitos 100% PET e 100% PA6, pois as demais composições apresentaram comportamento intermediários, embora tenha sido necessário traçar a DTG de todos os compósitos para determinar o intervalo de degradação.

A curva de DTG complementa a curva de TGA, a DTG indica as regiões em que ocorreram a maior variação de massa, enquanto a TGA em si apresenta o quanto de massa foi perdida em porcentagem. Analisando ambas as curvas é possível determinar alguns parâmetros da análise térmica, apresentados nas Tabelas 3 (a) e (b).

Figura 28- Curva de TGA dos compósitos (A) não aditivados (B) aditivados.

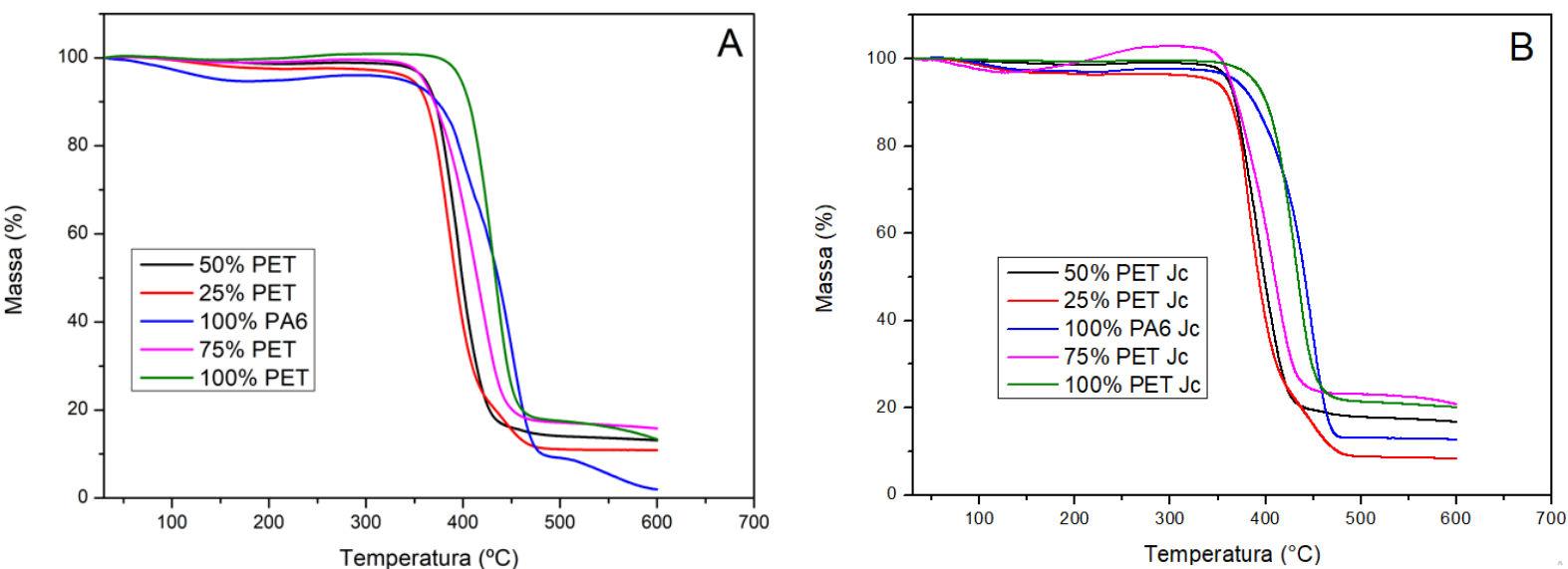


Figura 29- DTG dos compósitos.

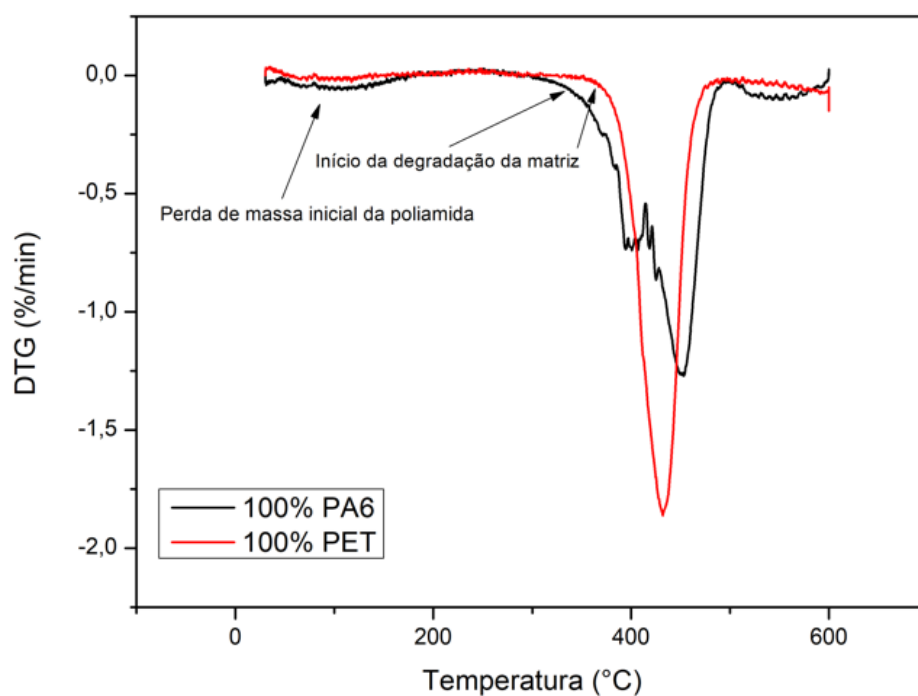


Tabela 3: Parâmetros da TGA (a) compósitos não aditivados (b) compósitos aditivados.

(a)

Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)	Perda inicial (%)	Intervalo de degradação (°C)	$T_{\frac{1}{2}}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo 600°C (%)
0% Joncryl® 3% CBC	100%/0%	0	368 – 487.5	427.7	82.56	1.93	13.4
	75%/25%	0.4724	326 – 485	405.5	81.34	2.0	15.8
	50%/50%	1.17	331 – 454.7	392.8	82.67	2.1	13.12
	25%/ 75%	2.66	315 – 485.8	400.4	85.83	2.14	10.9
	0%/ 100%	4.0	328.8 – 494.5	411,6	86.17	2.09	1.97

(b)

Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)	Perda inicial (%)	Intervalo de degradação (°C)	$T_{\frac{1}{2}}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo 600°C (%)
1.5% Joncryl® 3% CBC	100%/0%	0.4614	349.9 – 497	423.5	77.85	1.84	20.1
	75%/25%	0	334.7 – 472.2	403.4	79.13	1.96	20
	50%/50%	0.99	340 – 452.5	396.3	79.05	2.0	16.7
	25%/ 75%	3.7	322.14 – 495.39	408.8	87.15	2.13	8.25
	0%/ 100%	2.32	350.39 – 485.3	417.9	83.75	2.0	12.7

Todos os compósitos apresentaram um único estágio de degradação relacionado a decomposição da matriz polimérica em torno de 300 °C a 500 °C como pode ser observado nas Figuras 28 e 29, a perda de massa inicial que ocorre antes da curva de degradação é atribuída a absorção de umidade e a presença de impurezas. No geral, os compósitos com maior teor de PA6 apresentaram maior perda de massa inicial, isso ocorre devido à higroscopicidade da poliamida. Observa-se que a blendagem de PA6 com PET diminui a elevada perda de massa inicial característica da PA6, possivelmente resultando em um material final de menor higroscopicidade, além disso, constatou-se que a adição de Joncryl não apresentou efeitos significativos na perda de massa inicial dos compósitos aditivados, exceto a composição 100% PA6 que apresentou uma redução de cerca de 1,7%.

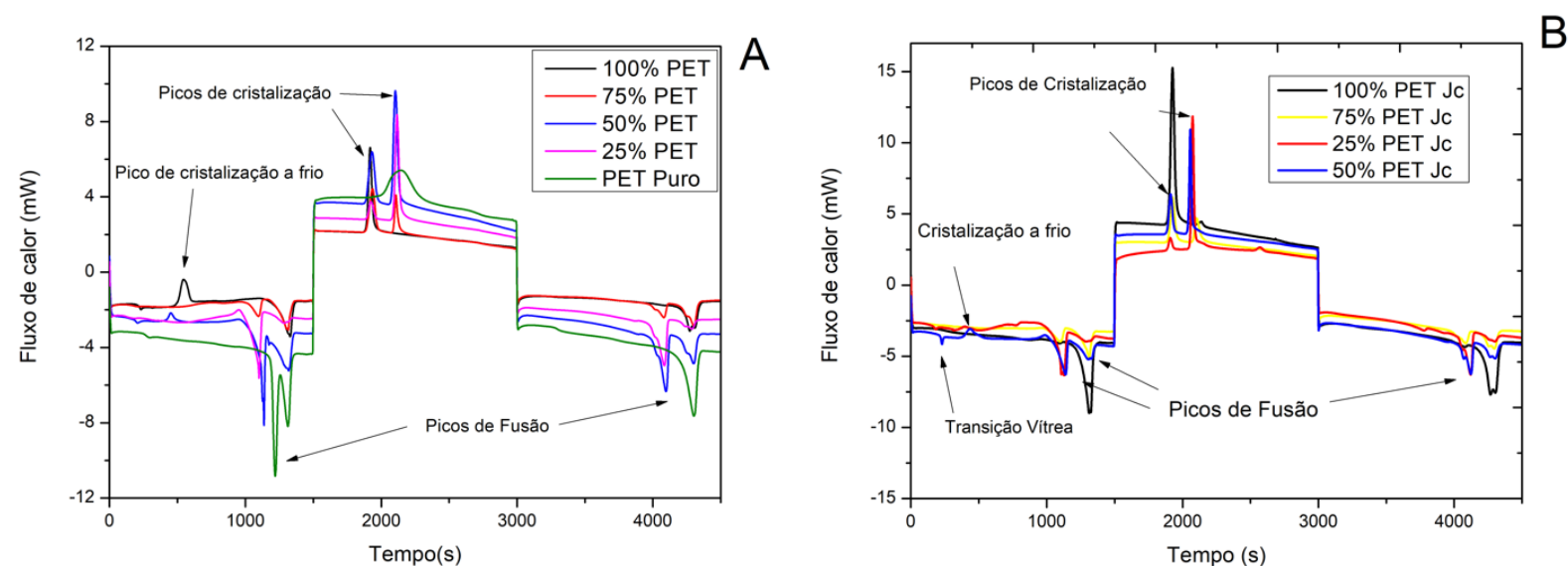
Os compósitos de matriz polimérica mista apresentaram valores intermediários de temperatura de degradação ($T_{\frac{1}{2}}$) em relação aos de matriz única, paralelamente, os compósitos aditivados apresentaram valores de ($T_{\frac{1}{2}}$) menores do que seus equivalentes não aditivados, com exceção da composição 50% PA6/50% PET. No geral, as composições com teor crescente de PET apresentaram menores valores de perda de massa (Δm) e taxa de perda de massa (R) no estágio único de degradação, bem como maior teor de resíduos a 600°C, o que denota a grande estabilidade térmica do PET. Comparando-se as composições equivalentes aditivadas e não aditivadas, nota-se que o Joncryl melhorou a estabilidade térmica dos compósitos diminuindo a perda de massa e a taxa de perda de massa no estágio único de degradação, e aumentando o teor de resíduos a 600°C.

Em suma, a blendagem de PA6 com PET é vantajosa para se obter um material final que possua as características do PA6, mas com melhor estabilidade térmica. O aditivo Joncryl também levou a um material final com maior estabilidade no geral.

4.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

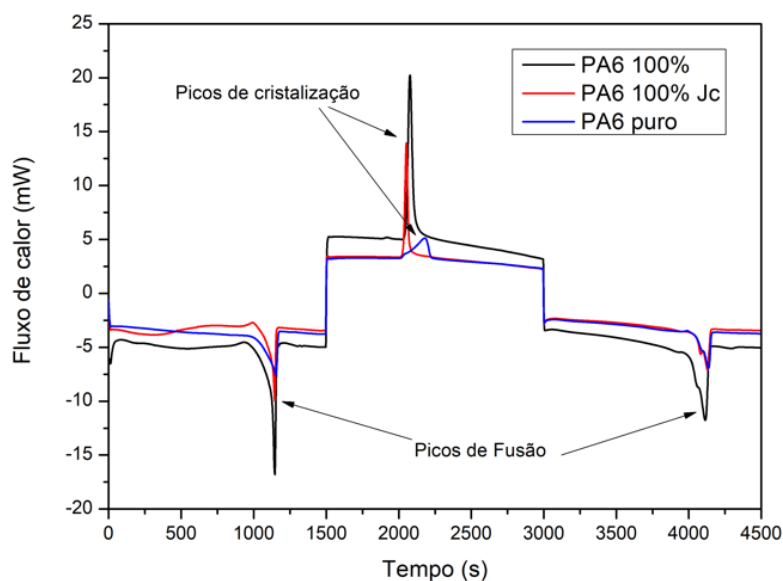
A técnica de DSC foi utilizada para identificar as transições térmicas associadas aos compósitos. A Figura 30 apresenta a curva de DSC dos compósitos que contém PET, enquanto a Figura 31 apresenta os compósitos que contém apenas PA6. A divisão das curvas foi feita para se obter uma maior clareza, e especialmente para a identificação de picos de cristalização a frio, bem como a escolha do plot de fluxo de calor versus o tempo ao invés de temperatura.

Figura 30- Curva de DSC dos compósitos contendo PET (A) não aditivados e (B) aditivados.



Observa-se a ocorrência de picos duplos de fusão e de cristalização nas composições mistas, indicando que o PET e PA6 cristalizam e fundem em temperaturas e tempos diferentes, e embora o critério de miscibilidade de blendas seja a presença de uma única Tg identificada por DMTA, a presença dos picos duplos ainda são uma forte evidência de imiscibilidade entre os polímeros. Nota-se que nem em todas as composições a Tg é mensurável, no entanto Figura 32 aponta que a curva de DSC nas condições do experimento não foi sensível o suficiente para determinar a Tg da PA6, portanto, não é possível afirmar a respeito da miscibilidade dos componentes da blenda sem um ensaio de DMTA, que é normalmente mais sensível do que a DSC. É importante salientar que o PET puro que foi caracterizado e utilizado como matéria prima é na realidade um copolímero de PET com isoftalato, sintetizado com intuito de se evitar a ocorrência de cristalização a frio durante a moldagem, na Figura 31 (A), observa-se que o PET puro não apresenta ao pico característico de cristalização a frio, no entanto, alguns compósitos apresentaram tal comportamento mesmo sendo derivados desta mesma matéria prima. Portanto, infere-se que o copolímero PET-isoftalato provavelmente foi degradado durante o processamento no mixer, o que fez com que os picos aparecessem em algumas composições. Todavia, os picos de cristalização foram presentes apenas nas composições 100% PET e 50% PET/50% PA6 (não aditivada e aditivada).

Figura 31- Curva de DSC dos compósitos apenas com PA6.



A partir das curvas de DSC dos compósitos e utilizando o software Integral foi possível determinar os parâmetros de transição térmica (Tabela 4), definiu-se a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), cristalinidade (X_c) e a taxa máxima de cristalização (C_{max}) dos compósitos e dos polímeros puros. Os valores de T_g foram verificados graficamente. As Figuras 32, 33 e 34 ilustram graficamente os resultados da Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros de DSC dos compósitos (a) não aditivados (b) aditivados e dos polímeros puros.

(a)	Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)	T_m (°C)	T_g (°C)	T_c (°C))	X_c (%)	C_{max} (min ⁻¹)
	Puro	PET PA6	246.6 218.99	79.5 -	177.32 166.76	30.49 32.02	0.3045 0.539
	0% Joncryl®	100%/0%	248.01 (PET)	68.6	210.62 (PET)	34.19 (PET)	1.87 (PET)
		75%/25%	246.77 (PET) 210.07(PA6)	64.6 82.5	207.62 (PET) 178.97 (PA6)	33.91 (PET) 30.11 (PA6)	1.23 (PET) u 2.21 (PA6)
	3% CBC	50%/50%	246.38 (PET) 212.42 (PA6)	64.4 -	208.34 (PET) 179.75 (PA6)	35.61 (PET) 32.23 (PA6)	1.18 (PET) 1.7 (PA6)
		25%/ 75%	244.34 (PET) 210.51 (PA6)	- -	209.42 (PET) 177.67 (PA6)	32.52 (PET) 33.41 (PA6)	1.4 (PET) 1.64 (PA6)
		0%/ 100%	215,09 (PA6)	-	184.68 (PA6)	30.78 (PA6)	1.62 (PA6)

(b)	Agente de reforço e aditivo	Matriz (PET/PA6)	T_m (°C)	T_g (°C)	T_c (°C))	X_c (%)	C_{max} (min ⁻¹)
	1.5% Joncryl	100%/0%	246.89 (PET)	-	209.7 (PET)	35.65 (PET)	1.71 (PET)
		75%/25%	245.69 (PET) 210.58 (PA6)	82.8 -	209.48 (PET) 179.41 (PA6)	32.28 (PET) 34.38 (PA6)	1.52 (PET) 1.34 (PA6)
	3% CBC	50%/50%	246.62 (PET) 216.93 (PA6)	64.6 -	211.63 (PET) 187.66 (PA6)	30.99 (PET) 29.73 (PA6)	1.96 (PET) 3.26 (PA6)
		25%/ 75%	246.08 (PET) 216.52 (PA6)	60.7 82.4	211.82 (PET) 184.86 (PA6)	18.5 (PET) 30.93 (PA6)	1.96 (PET) 2.57 (PA6)
		0%/ 100%	218,02 (PA6)	-	188.58 (PA6)	29.56 (PA6)	2.57 (PA6)

Figura 32- Cristalinidade dos compósitos e dos polímeros puros. (A) PET e (B) PA6.

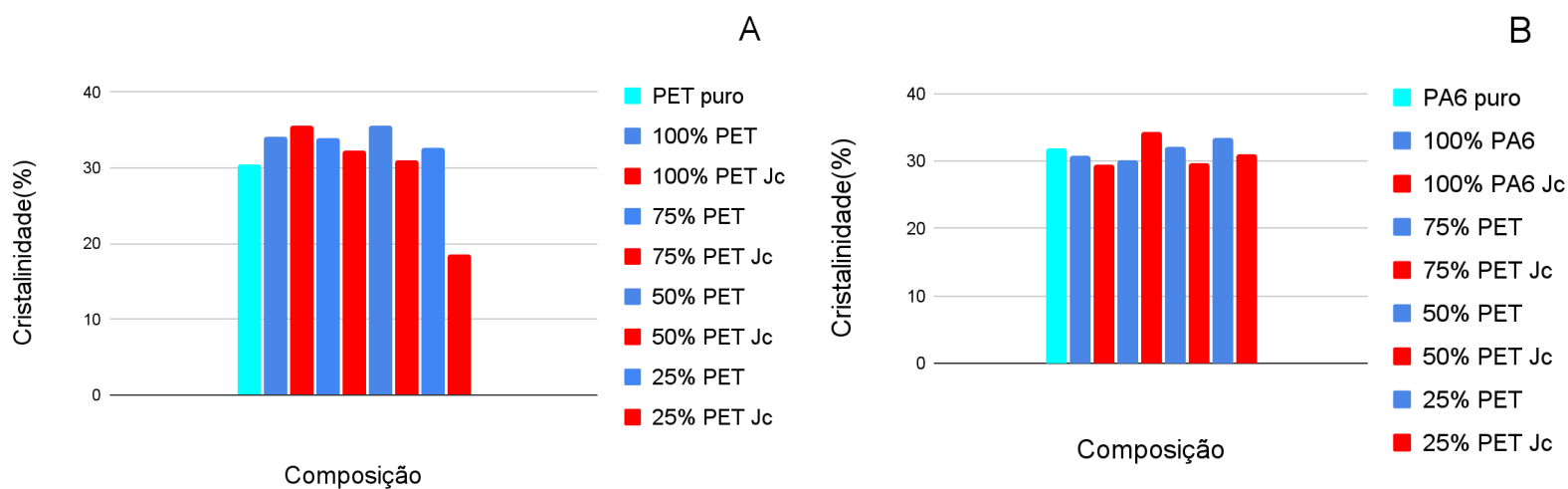


Figura 33- Taxa máxima de cristalização dos compósitos e dos polímeros puros. (A) PET e (B) PA6.

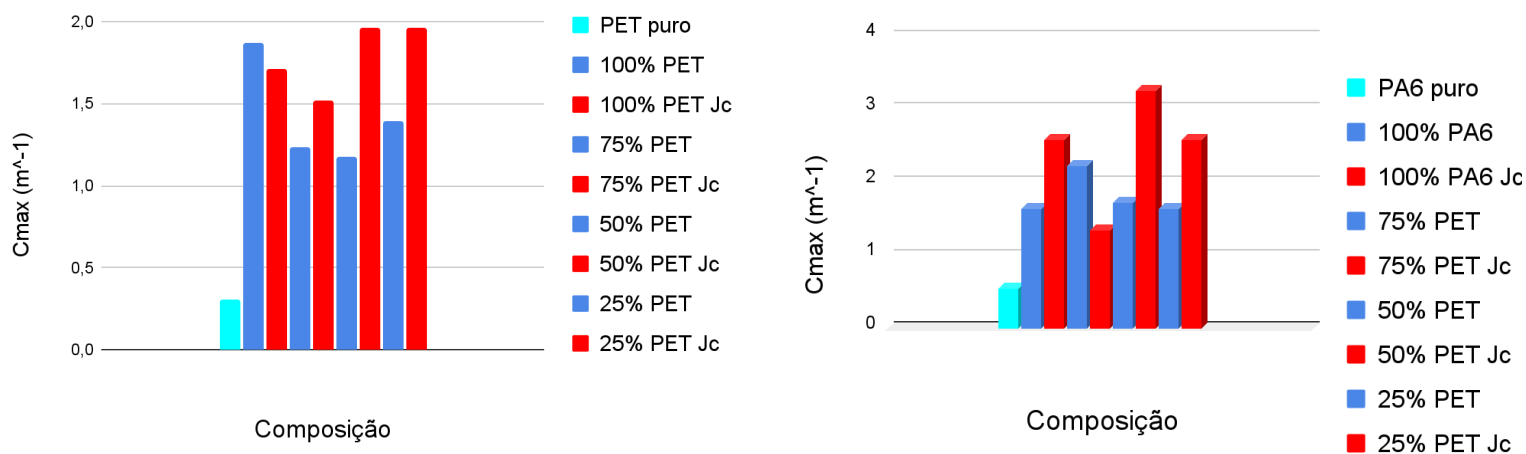
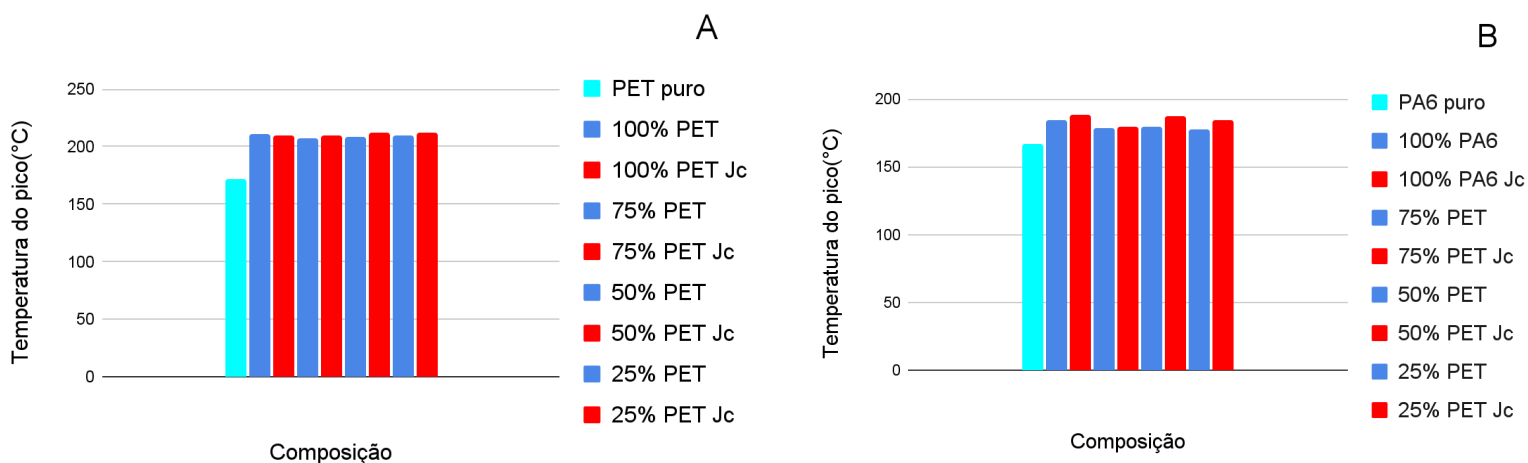


Figura 34- Temperaturas de cristalização dos compósitos e dos polímeros puros. (A) PET e (B) PA6.



As temperaturas de fusão dos compósitos de PA6 e PET foram semelhantes às dos polímeros puros, no entanto, observou-se uma diminuição da Tg do PET em mais de 10°C na composição 100% PET não aditivada, um indício de que talvez o PET tenha sofrido degradação térmica severa durante o processamento (GHANBARI et al., 2013). Nas blendas é difícil prever qual polímero é responsável por qual Tg devido a alta variabilidade dos valores, além de que em muitas composições a técnica de DSC não foi sensível o suficiente para detectar a Tg da poliamida pura e dos compósitos apenas de poliamida. As temperaturas de cristalização dos compósitos se deslocaram para valores mais altos em relação aos polímeros puros, especialmente o PET. Além disso, nota-se que as composições aditivadas apresentaram temperaturas de cristalização superiores às composições não aditivadas, esse comportamento pode ser atribuído ao impedimento estérico causado pela extensão de cadeia por Joncryl, dificultando o empacotamento de cadeias e afetando a cristalização (COSTA et al., 2022).

Os compósitos 100% PET, aditivados e não aditivados, apresentaram cristalinidade e taxa máxima de cristalização superiores ao PET puro, indicando que a CBC pode agir como um agente nucleante durante a cristalização do PET, fornecendo sítios para a ocorrência do fenômeno, embora a CBC também tenha apresentado um comportamento ambíguo para um agente nucleante por ter elevado a temperatura de cristalização dos polímeros. Já a cristalinidade da PA6, no geral, estava muito próxima do polímero puro. No geral, as composições aditivadas apresentaram valores menores de cristalinidade em comparação com suas equivalentes não aditivadas. Todos os compósitos apresentaram taxas máximas de cristalização superiores aos polímeros puros, indicativo da influência do preenchimento de CBC no fenômeno térmico, também observou-se em algumas composições o aumento da taxa máxima de cristalização devido à adição de Joncryl. Ressalta-se que a composição 50%PET/50% PA6 aditivada apresentou os maiores valores de cristalinidade e taxa de cristalização dentre todos compósitos, resultados coerentes considerando que essa foi a composição que menos se degradou durante o processamento, muito possivelmente devido a extensão de cadeia bem sucedida.

As Figuras 35 e 36 ilustram o comportamento dos compósitos durante a cristalização em comparação com os polímeros puros.

Figura 35- Cristalinidade versus temperatura do (A) PET e da (B) PA6.

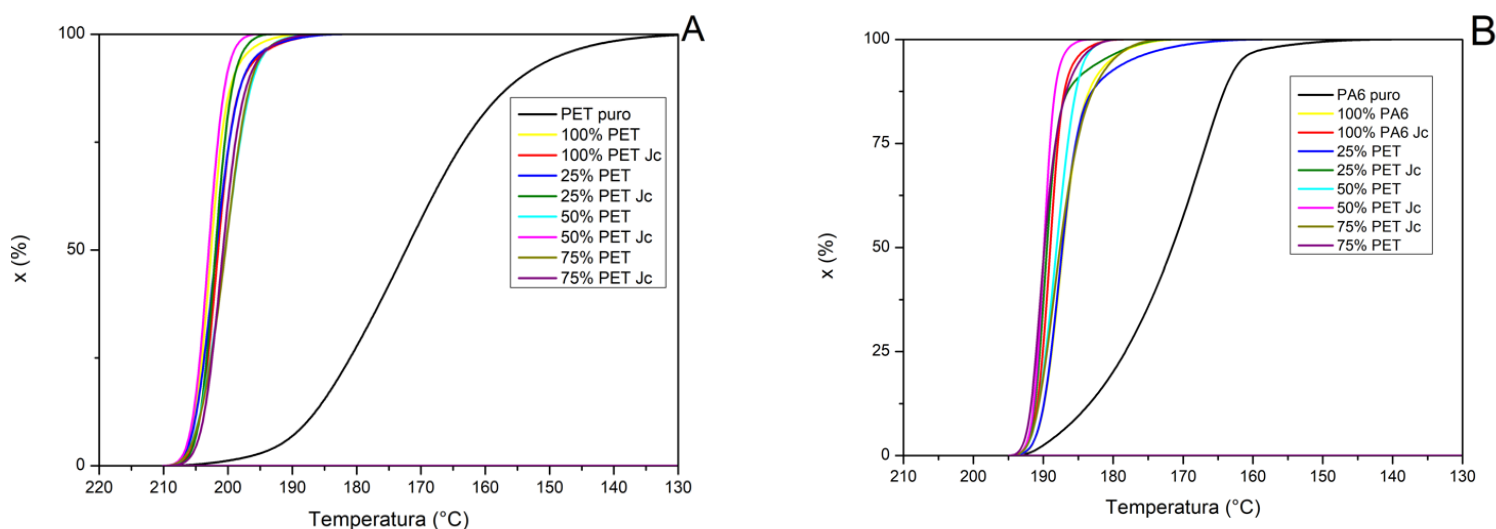
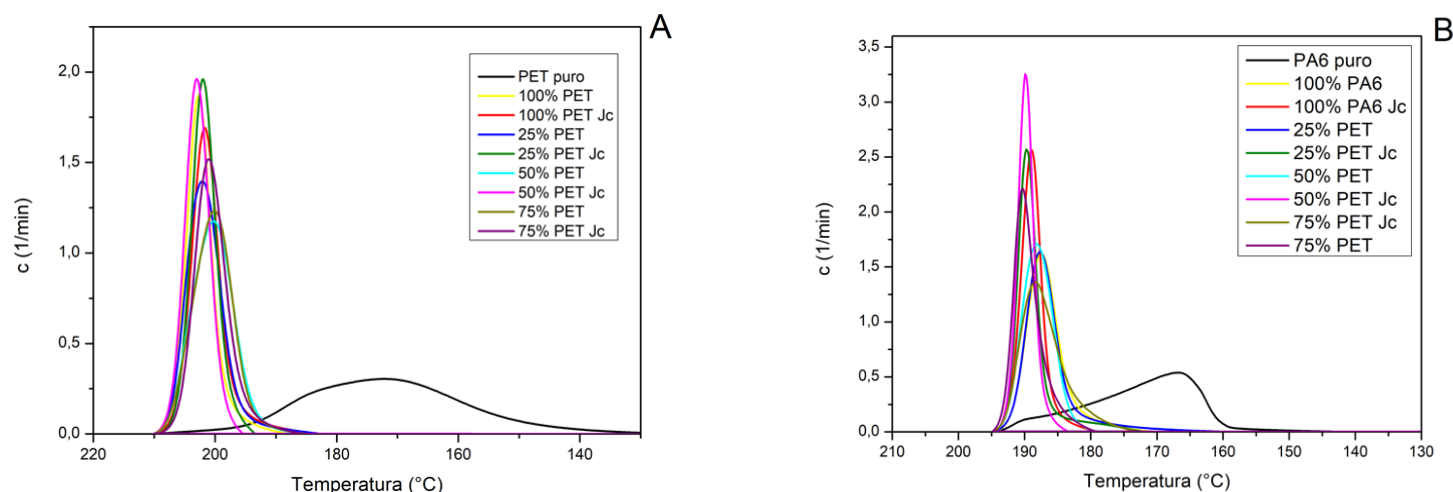


Figura 36- Taxa máxima de cristalização versus temperatura do (A) PET e da (B) PA6.



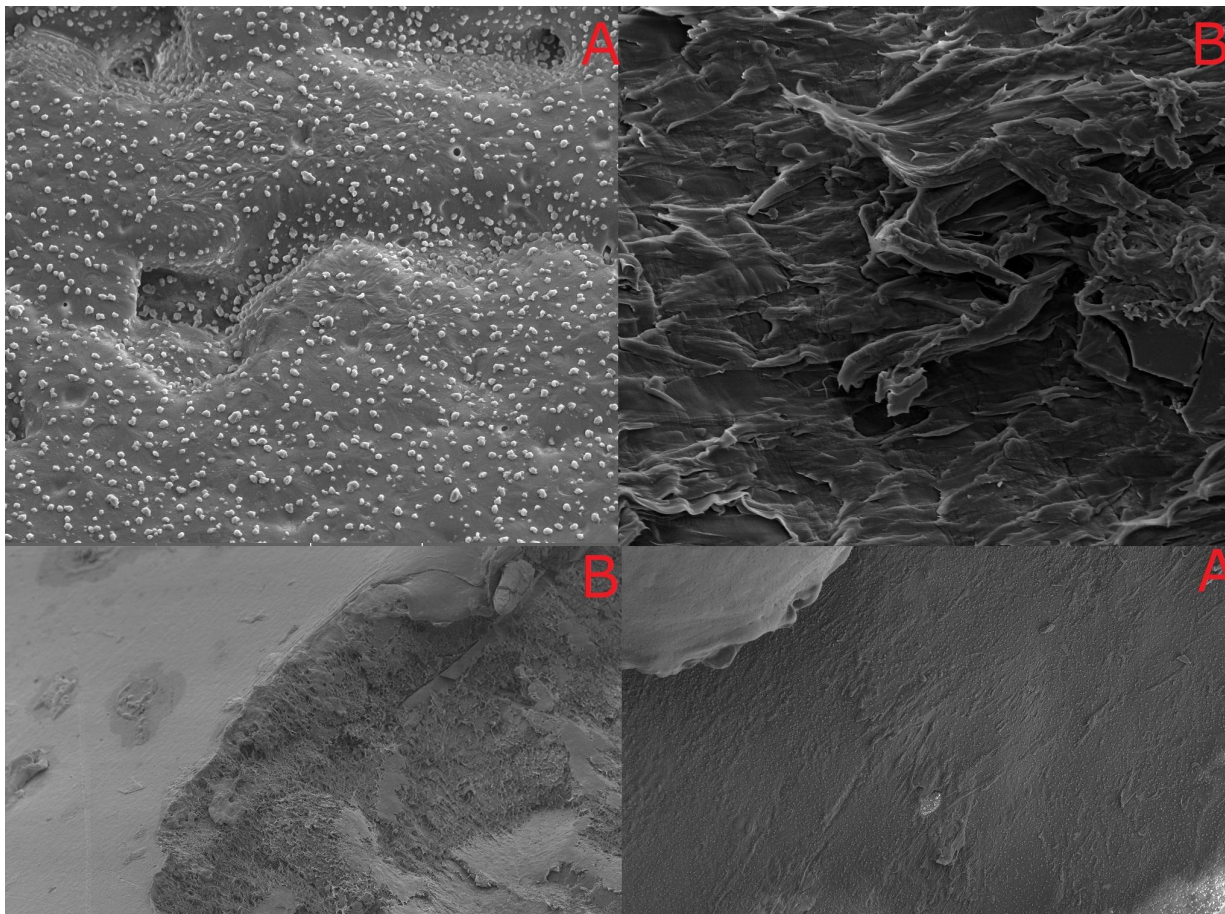
Considerando que o fenômeno de cristalização ocorre durante o resfriamento após o polímero ser fundido, diante disso, observa-se em ambas as figuras que os compósitos cristalizam muito mais rápido do que os polímeros puros, o que é normalmente uma característica desejável para o processamento de polímeros nas indústrias por melhorar a eficiência e diminuir o gasto de energia durante o processo, e além dos compósitos cristalizarem mais rápido, eles ainda apresentaram maior cristalinidade.

4.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por MEV permitiu estudar a morfologia dos compósitos e observar certos aspectos, como a homogeneidade entre os polímeros, dispersão e presença de vazios. A Figura 37 apresenta a fratura de diferentes composições, sendo que as duas imagens superiores

remetem a composição 25% PET/75% PA6 e as duas imagens inferiores a composição 50% PET/50% PA6.

Figura 37- Micrografia dos compósitos (A) não aditivados e (B) aditivados.



As composições não aditivadas apresentaram incompatibilidade entre PET e PA6 em sua morfologia, onde os compósitos não aditivados (Figura 37 A) possuem flocos de PET bem dispersos em sua superfície, já os aditivados não apresentaram a mesma característica, embora possuam a mesma composição. Os compósitos aditivados com Joncryl apresentaram uma morfologia bem mais homogênea do que os não aditivados (Figuras 37 B) tanto em sua superfície quanto na própria fratura por nitrogênio líquido. Também é possível observar sinais de estiramento do compósito devido a fratura, denotando uma boa compatibilidade entre os polímeros e o preenchimento. No entanto, as composições de 100% PET, aditivada ou não, apresentaram vários grandes vazios em sua superfície, um sinal de uma baixa adesão da carga com o polímero (Figura 38), o que não é um resultado inesperado levando em conta que a adesão entre polímeros e fibras naturais normalmente é fraca (CAO; SHIBATA; FUKUMOTO, 2006), e embora a CBC seja um material particulado e não uma fibra natural propriamente dita, o comportamento se repete.

A matriz de 100% PA6 apresentou uma melhora adesão às cinzas, onde a composição não aditivada (Figura 39 A) apresentou apenas 2 vazios de tamanho mínimo quando comparado

com os vazios das composições de PET, já na composição aditivada (Figura 40 B) não se foi observado a presença de vazios.

Figura 38- Micrografia da composição 100% PET (A) não aditivado e (B) aditivado. Escala: 50 μm (A) e 200 μm (B).

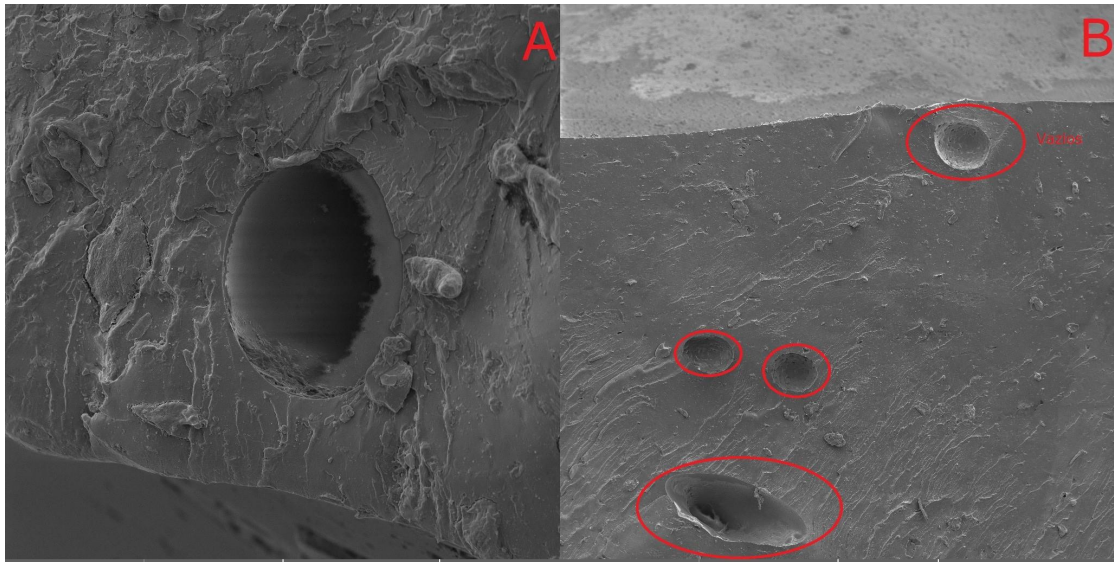
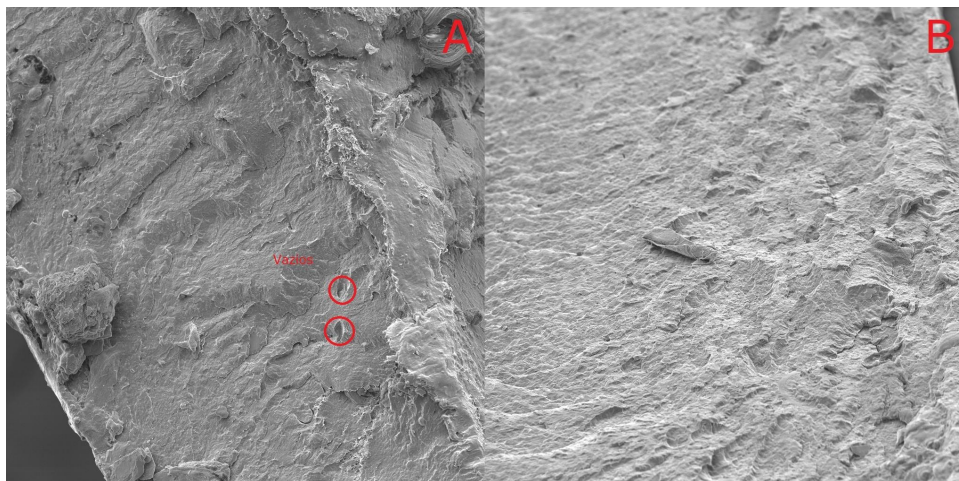


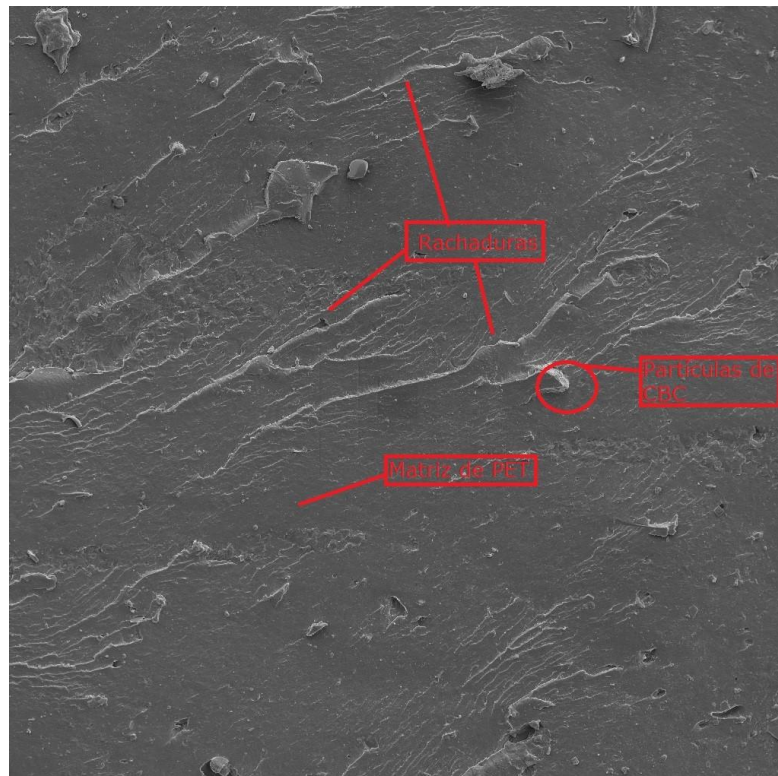
Figura 39- Micrografia da composição 100% PA6 (A) não aditivada e (B) aditivada. Escala: 50 μm .



Muitos dos compósitos também apresentaram rachaduras (Figura 40) e pequenos vazios (poros) que indicam não apenas uma má interação interfacial entre a matriz e o preenchimento, mas também uma certa fragilidade do material, pois a presença de vazios é comumente reconhecida como pontos de acúmulo de stress e tensão, sendo normalmente a região onde ocorrerá a fratura. A Figura 41 ilustra a ampla distribuição de poros na superfície dos materiais. A adição de Joncryl aparentemente se mostrou eficaz em melhorar a interação da matriz com a carga em algumas composições, embora tenha sido ineficaz na composição de 100% PET. Por outro lado, na composição 25% PET/75% PA6, o Joncryl diminuiu consideravelmente o tamanho dos vazios (Figura 41 B). O Joncryl também aumentou a compatibilidade entre PA6 e

PET onde pode ser observado na Figura 41 as pequenas partículas de PET dispersas por toda extensão da matriz do compósito (melhor observáveis na Figura 37 A), já na Figura 43 os flocos de PET não estão mais presentes. Esse comportamento foi observado em todas as composições aditivadas.

Figura 40- Micrografia da composição 100% PET Jc. Escala: 50 μm .



Como citado, outra evidência da melhora da interação interfacial por intermédio do Joncryl está na própria fratura dos compósitos. Os compósitos aditivados apresentaram sinais de estiramento e deformação plástica que são indicativos de boa distribuição de tensão, além de não terem sido observados poros ou vazios nas regiões de fratura, já os compósitos não aditivados não apresentaram essa deformação plástica, e como já foi apontado, observou-se poros e vazios de tamanho consideráveis em suas superfícies (Figura 44).

Figura 41- Micrografia da composição 25% PET/75% PA6 (A) não aditivada e (B) aditivada. Escala: 200 μm .

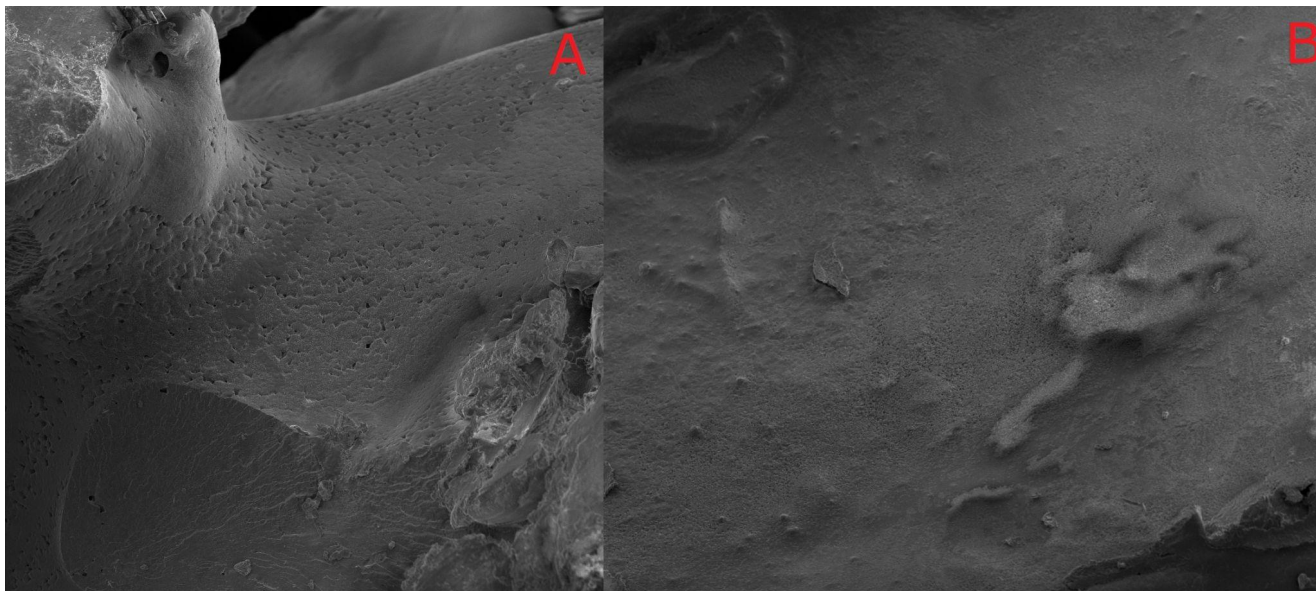


Figura 42- Micrografia da composição 25% PET/75% PA6 não aditivada. Escala: 100 μm .

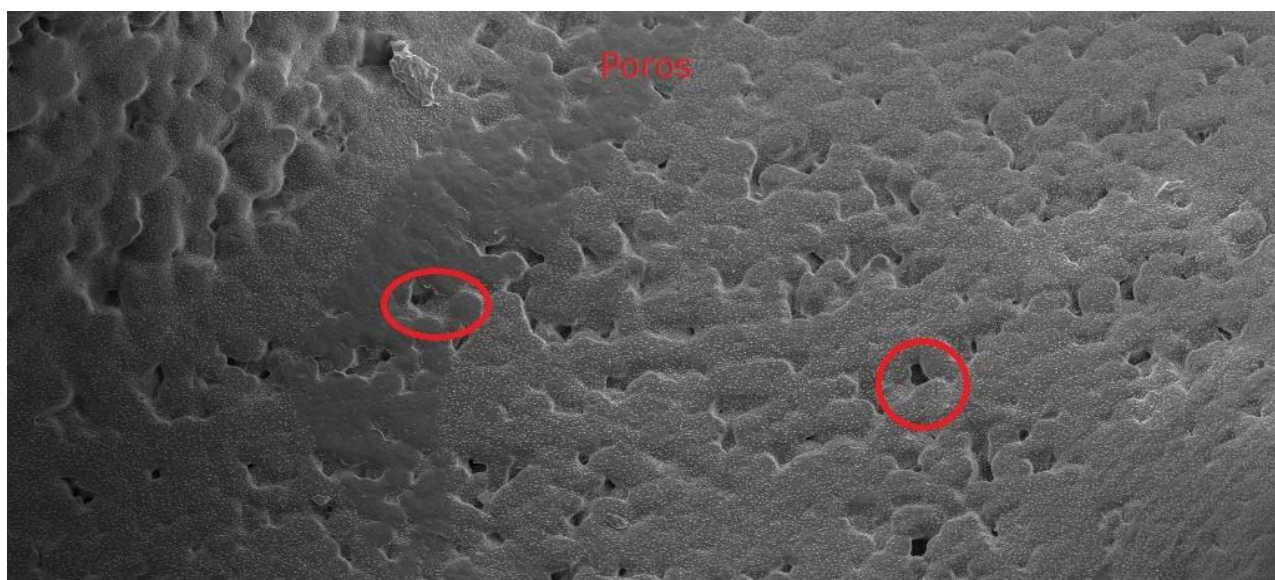
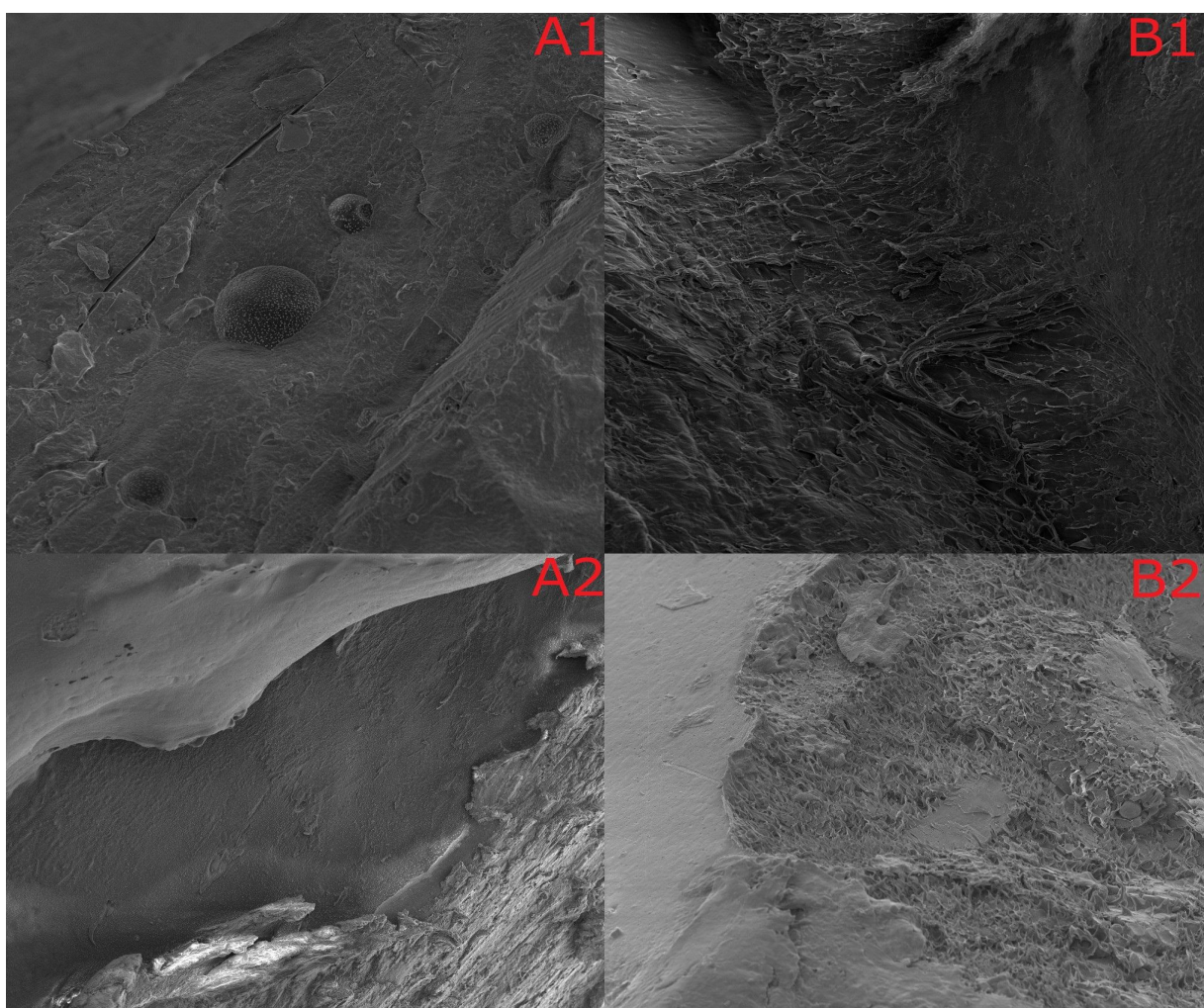


Figura 43- Micrografia da composição 25% PET/75% PA6 aditivada. Escala: 50 μm .



Figura 44- Micrografia das composições 25% PET/75% PA6 (A1) não aditivada e (B1) aditivada, e 50% PET/ 50% PA6 (A2) não aditivada e (B2) aditivada. Escala: 50 μm (A1 ,B1 e B2) e 100 μm (A2).



5- CONCLUSÃO

Em suma, os resultados obtidos neste estudo destacam a viabilidade de se utilizar a CBC como agente nucleante para aumentar a cristalinidade e a taxa máxima de cristalização do PET e da PA6 em diversas composições avaliadas, além das vantagens da blendagem de PET e PA6, onde observou-se a redução da higroscopicidade da PA6 em composições mistas com PET, e a não ocorrência de cristalização a frio do PET em todas as blendas exceto 50% PET/50% PA6. No entanto, observou-se que a adesão entre os polímeros e a carga de CBC é fraca, levando à formação de espaços vazios na superfície do material composto. A introdução do Joncryl® apresentou-se como uma solução promissora, apresentando ter melhorado a interação entre os componentes do compósito por ter reduzido significativamente o tamanho e quantidade dos vazios, além de promover deformações plásticas nas fraturas na maioria das composições mistas, que pode ser interpretado com um indicativo de melhora nas propriedades mecânicas dos materiais. Outro ponto relevante é que o Joncryl® também aprimorou a compatibilidade entre o PET e a PA6, pelo menos do ponto de vista morfológico, e melhorou razoavelmente a estabilidade térmica dos compósitos aditivados. A reometria de torque evidenciou a eficiência do Joncryl® como extensor de cadeia em duas composições específicas (100% PA6 e 50% PET/50% PA6), mostrando seu potencial para evitar a degradação térmica e mecânica dos polímeros durante o processamento. No geral, os resultados deste estudo apontam para a importância de considerar a interação entre os componentes do compósito e a eficácia de aditivos como o Joncryl® para otimizar as propriedades e o desempenho desses materiais. Entender como diferentes agentes influenciam a estrutura e a morfologia do compósito é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com características aprimoradas e aplicações mais amplas.

6- REFERÊNCIAS

- AMOS, S. **Hollow Glass Microspheres in Rubbers and Elastomers**. Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds, 107–122, 2015.
- BIKIARIS, D.; KARAYANNIDIS, G. **Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides**. II. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 34(7), 1337–1342, 1996.
- CANEDO, E. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2ª Edição. PPGCEMat-UFCG: Campina Grande, PB, 2017.
- CANEDO, E.; WELLEN, R.; ALMEIDA, Y. **Cristalização de Polímeros–Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**. ANP PRH-28/DEQ/UFPE, 2016.
- CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. **Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37(3), 423–429, 2006.
- CHANDA, M.; ROY, S. **Plastics technology handbook**. CRC press, 2006.
- CHAWLA, K. **Composite materials: science and engineering**. 3ª Ed. Springer New York, NY, 2012.
- COSTA, A. et al. **Influence of a Multifunctional Epoxy Additive on the Performance of Polyamide 6 and PET Post-Consumed Blends during Processing**. Sustainability, v. 14, n. 24, p. 1-16, 2022.
- COSTA, A. et al. **Rheological, thermal and morphological properties of polyethylene terephthalate/polyamide 6/rice husk ash composites**. Journal of Applied Polymer Science, v. 138, n. 36, p. 50916, 2021.
- CROW, Polymer database. **SYNTHESIS OF POLYAMIDES**. Disponível em: <<https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/polyamides.html>>. Acesso: 21 de fev de 2023.
- DOTANIYA, M. et al. **Use of sugarcane industrial by-products for improving sugarcane productivity and soil health**. Int J Recycl Org Waste Agricult 5, 185–194, 2016.
- DUARTE, I. **Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura molecular Do PET**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, 2013.
- DUARTE, I. et al. **Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate):**

Effect of processing conditions and reprocessing. Polymer Degradation and Stability, v. 124, p. 26-34, 2016.

EDWARDS, K. **An overview of the technology of fiber-reinforced plastics for design purposes.** Materials & Design, 19(1-2), 1–10, 1998.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] Balanço Energético Nacional (BEN) 2022: Ano base 2021, 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2022>. Acesso em: 20 de fev de 2023.

FLEXXCON. **Fibreglass Reinforced Plastic grating on ships and in shipping.** Disponível em:

<<https://www.flexxcon.com/fibreglass-reinforced-plastic-grating-on-ships-and-in-shipping/?Lang=en>>. Acesso: 27 de fev de 2023.

GHANBARI, A. et al. **A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation.** Polymer, v. 54, n. 4, p. 1361-1369, 2013.

GOES, T. et al. **Setor sucroalcooleiro no Brasil situação atual e perspectivas.** Revista de política Agrícola, v. 17, n. 2, p. 39-51, 2008.

HACKSELL, E. **Upcycling opaque PET by reactive extrusion.** Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais e Engenharia, Universitat Politècnica de Catalunya, p.59, 2021.

HARALABAKOPOULOS, A.; TSIOURVAS, D.; PALEOS, C. **Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides.** Journal of Applied Polymer Science, 71(13), 2121–2127, 1999.

HENIEGAL, A. et al. **Study on properties of clay brick incorporating sludge of water treatment plant and agriculture waste.** Case Studies in Construction Materials, v. 13, p.397, 2020.

HENRIQUES, C.; da SILVA, G.; CERVO, R. **Petrobras Program for the Development of Normally Unattended Facilities.** In: Offshore Technology Conference. OnePetro, 2022.

HSISSOU, R. et al. **Polymer composite materials: A comprehensive review.** Composite structures, v. 262, p. 113640, 2021.

KUMAR, A.; GUPTA, R. **Fundamentals of polymer engineering.** CRC press, 2018.

LUBIN, G. **Handbook of composites.** Springer Science & Business Media, 2013.

da LUZ, S. **Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de**

polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. Dissertação de Doutorado em Biotecnologia Industrial, USP, Lorena-SP, p.153 2008. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/antigas/2008/bit08002.pdf>>. Acesso em: 01 de mar de 2023.

MATOS, W. et al. **Utilização de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como material de preenchimento estrutural ou pozolânico para a produção de argamassas cimentícias: uma revisão.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 26, 2022.

NIKODINOVIC-RUNIC, J. et al. **Carbon-rich wastes as feedstocks for biodegradable polymer (polyhydroxyalkanoate) production using bacteria.** Advances in applied microbiology, v. 84, p. 139-200, 2013.

MANDELKERN, L.; ALAMO, R. **Thermodynamic quantities governing melting.** In: Mark JE (ed) Physical properties of polymers handbook, Springer, Berlin, p165–186, 2007.

PADSALGIKAR, A. **Speciality Plastics in Cardiovascular Applications.** Plastics in Medical Devices for Cardiovascular Applications, 53–82, 2017.

PAUL, D. **Polymer Blends Volume 1.** Elsevier, 2012.

RABELLO, M.; WELLEN, R. **Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno)(PET) para produção de embalagens.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n. 2, p. 01-09, 2008.

RAFFA, P. et al. **Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study.** Reactive and Functional Polymers, 72(1), 50–60, 2012.

SALES, A.; LIMA S. **Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement.** Waste Management, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, 2010.

de SANDE, V. et al. **Potential use of sugar cane bagasse ash as sand replacement for durable concrete.** Journal of Building Engineering, v. 39, p. 102277, 2021.

SANTOS, R. et al. **Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite.** Polímeros, v. 24, p. 646-653, 2014.

dos SANTOS R.M. **Caracterização reológica e térmica de blendas de pet pós-consumo/PEAD compatibilizadas com PE-g-MA e extensor de cadeia epoxídico.** Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande-PB, p.180, 2020.

Scott, A.; Penlidis, A. **Copolymerization**. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2017.

SILVA, D. et al. **Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações**. Revista de engenharia e tecnologia, v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.

SUNDARARAJ, U. et al. **Milligrams to kilograms: An evaluation of mixers for reactive polymer blending**. Polymer Engineering and Science, 35(1), 100–114. (1995).

TAVARES, A. et al. **Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate**. Polymer Testing, 50, 26–32, 2016.

TEIXEIRA, J. et al. **Sugarcane bagasse ash reinforced HDPE composites: effects of electron-beam radiation crosslinking on tensile and morphological properties**. 2013 Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/17889>. Acesso em: 30 mar. 2023.

TOUCHET, T.; COSGRIFF-HERNANDEZ, E. **Hierarchical structure–property relationships of segmented polyurethanes**. Advances in Polyurethane Biomaterials, 3–22, 2016.

VILLALOBOS, M. et al. **Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics**. Energy, 31(15), 3227–3234, 2006.

VIVEK S.; KANTHAVEL K. **Effect of bagasse ash filled epoxy composites reinforced with hybrid plant fibres for mechanical and thermal properties**. Composites Part B: Engineering, v. 160, p. 170-176, 2019.

WELLEN, R.; RABELLO, M. **Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno**. Polímeros, v. 17, p. 113-122, 2007.

YAN, Y. et al. **Polyamide 6 (PA6)/polyethylene terephthalate (PET) blends with gradient and encapsulation structure developed by injection molding**. Polymer, v. 180, p. 121679, 2019.

ZHANG, Z.; SHAN, J.; TAN, X. **Evaluation of the CFRP grafting and its influence on the laser joining CFRP to aluminum alloy**. Journal of adhesion science and Technology, v. 32, n. 4, p. 390-406, 2018.