

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RENAN FERNANDO SAVIO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA
POLIAMIDA 6,6 COLORIDA COM CORANTE ÁCIDO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

RENAN FERNANDO SAVIO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA
POLIAMIDA 6,6 COLORIDA COM CORANTE ÁCIDO**

Exame de qualificação do trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rosário

LONDRINA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

RENAN FERNANDO SAVIO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA POLIAMIDA 6,6 COLORIDA COM CORANTE ÁCIDO

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 23 de Abril de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a Dr^a Joice Erica Motezuki
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Jean Halison, De Oliveira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Francisco Rosário
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeira a Deus por ter me dado força e discernimento durante toda a graduação para chegar até onde cheguei.

Ao professor Dr. Francisco Rosário por todo o conhecimento e auxílio na construção deste trabalho.

Aos meus pais Antonio Donisete Savio e Cleonice Juvenal da Silva Savio que mesmo distantes sempre me apoiaram e me deram condições de chegar até onde cheguei, sem eles nada disso seria possível.

A minha noiva Ariadne De Nardi Ferreira que me auxiliou muito neste tempo de graduação me alinhando com os objetivos e me mantendo a calma nos tempos mais difíceis.

A todos os professores que me guiaram e passaram conhecimento durante toda a graduação para poder chegar até onde cheguei.

A todos os amigos e colegas que direta ou indiretamente tiveram seu papel importante nesta jornada.

RESUMO

SAVIO, Renan F. **Avaliação Das Propriedades Mecânicas E Térmicas Da Poliamida 6,6 Colorida Com Corante Ácido**. 2019. 52f Exame de qualificação do trabalho de conclusão de curso - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

Neste trabalho é proposta uma alternativa de coloração das poliamidas 6,6 processadas por injeção, otimizando o tempo, energia e a necessidade de limpeza dos moldes e da rosca da injetora. Foi utilizado corante ácido para colori-las através da imersão do corpo de prova em meio corante, possuindo em sua composição cloreto de sódio, ácido cítrico, dispersante e sulfato de amônia. Para a caracterização mecânica, os corpos de prova injetados foram submetidos ao ensaio de tração e realizou-se a comparação de suas propriedades de módulo de elasticidade, limite de resistência à tração na ruptura e alongamento. Para a caracterização térmica, foram utilizados os ensaios DSC e TGA. Foram avaliadas as propriedades higroscópicas, e o efeito do corante nas propriedades mecânicas da poliamida e observou-se o poder de tingimento das poliamidas. No ensaio de tração observou-se propriedades inferiores das amostras com corante, quando comparadas às amostras secas e úmidas na ausência deste, conferindo valores inferiores de resistência à tração, deformação. Na caracterização térmica foram observadas diferenças significativas no ponto de fusão e de cristalização. Os resultados de FTIR evidenciaram a absorção dos grupos SO_3 , $\text{SO}_2\text{-OH}$, e $\text{SO}_2\text{-NH}_2$ característicos do corante ácido absorvido em poliamidas. O processo de coloração das poliamidas com corante ácido comprovou-se viável para aplicações que demandam propriedades mecânicas próximas à materiais com características frágeis, como os secos, ou com demasiada capacidade de deformação proporcionadas pela umidade.

Palavras-chave: Poliamidas. Coloração. Propriedades Mecânicas. Propriedades Térmicas.

ABSTRACT

SAVIO, Renan F. **Evaluation Of Mechanical And Thermal Properties Of Colored 6,6 Polyamide With Acid Dye.** 2019. 52f Qualification examination of the course completion work- Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2019.

This work proposes an alternative of staining the polyamides 6,6 processed by injection molding, optimizing the time, electricity and the need to clean the injection machine molds and screw. Acid dye was used to color them by immersions in the acid medium having in its composition sodium chloride, citric acid, dispersant and ammonium sulfate. For the mechanical characterization, the injected specimens were submitted to the tensile test and the properties, modulus of elasticity, limit of tensile strength at rupture and elongation were compared. For the thermal characterization, the DSC and TGA tests. The hygroscopic properties, and the effect of the dye on the mechanical properties of the polyamide were evaluated and the polyamide dyeing power was observed. In the tensile test, inferiority properties will be observed compared to the dry and wet samples, conferring intermediate values, between dry and wet samples, of tensile strength deformation. In the thermal characterization, significant differences will be found in the melting point and crystallization, being the coloration close to the dry material. The FTIR results, the absorption of the SO_3 , $\text{SO}_2\text{-OH}$, and $\text{SO}_2\text{-NH}_2$ groups characteristic of the acid dye absorbed in polyamides is evidenced. The process of polyamides staining with acid dye proved to be feasible for applications that require next mechanical properties to materials with fragile characteristics, such as dry, or with too much deformation capacity, elongation and flexibility provided by moisture.

Keywords: Polyamides. Coloring. Mechanical Properties. Thermal Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais resinas consumidas no Brasil em %	4
Figura 2 - Célula unitária da poliamida 6,6 (forma α)	5
Figura 3 - Mero da poliamida 6,6	6
Figura 4 - Processos produtivos na produção de transformados plásticos (2015)	7
Figura 5 - Curva de tensão versus deformação da poliamida 6,6	9
Figura 6 - Comportamento dúctil e frágil de um polímero	9
Figura 7 - Dimensões do corpo de prova	10
Figura 8 - Termogramas TG e dTG da poliamida 6,6 natural	13
Figura 9 - Espectro FTIR da Poliamida 6,6 pura e com materiais reciclados	14
Figura 10 - Efeito da absorção de água nas curvas de módulo de elasticidade versus temperatura da poliamida 6,6	15
Figura 11 - Esquema de absorção de água pelas poliamidas	16
Figura 12 - Mecanismos de formação da ligação iônica entre os corantes aniônicos e a poliamida	20
Figura 13 - Fluxograma das Atividades	23
Figura 14 - Meio corante (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) água	24
Figura 15 - Estufa à Vácuo	24
Figura 16 - Máquina de Ensaio de Tração Universal	25
Figura 17 - Equipamento de DSC	26
Figura 18 - Equipamento de TGA	26
Figura 19 - Equipamento de FTIR	27
Figura 20 - Amostras 5 a 14 antes do processo de coloração	28
Figura 21 - Amostras de 5 a 14 após o processo de coloração	29
Figura 22 - Gráfico Tensão versus Deformação da Poliamida 6,6	30
Figura 23 – Curva do primeiro aquecimento	32
Figura 24 – Curva de resfriamento	33
Figura 25 - Curva de TGA e DTG da amostra úmida	34
Figura 26 - Curva de TGA e DTG da amostra colorida	35
Figura 27 - Curva de TGA e DTG da amostra seca	36
Figura 28 - Espectro FTIR da Poliamida 6,6 Natural e Colorida	37

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Tipos de poliamida	3
Tabela 2 - Propriedades mecânicas das poliamidas	4
Tabela 3 - Dimensões para o corpo de prova padronizado em milímetros (mm)	10
Tabela 4 - Designações para velocidade do ensaio de tração	10
Tabela 5 - Efeito da umidade nas propriedades mecânicas da poliamida 6,6	15
Tabela 6 - Classes de Corantes	17
Tabela 7 - Processos para cada amostra	22
Tabela 8 - Medições das massas dos corpos de prova	29
Tabela 9 - Comparativo das propriedades mecânicas	30
Tabela 10 – Temperaturas de aquecimento obtidas através de curva de DSC das poliamidas	32
Tabela 11 - Temperaturas de resfriamento obtidas através de curva de DSC das poliamidas	32
Tabela 12 - Temperaturas obtidas através do TGA e DTG	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	2
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	2
1.3 JUSTIFICATIVA	2
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 POLIAMIDAS	3
2.1.1 Poliamida 6,6	5
2.2 PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO	7
2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS	8
2.3.1 Ensaio De Tração	8
2.3.2 DSC	11
2.3.2.1 Temperatura de transição vítrea (T _g)	11
2.3.2.2 Temperatura de fusão cristalina (T _m)	12
2.4 TGA	12
2.5 FTIR	13
2.6 INFLUÊNCIA DA UMIDADE	14
2.7 CORANTES	16
2.7.1 Corantes reativos	18
2.7.2 Corantes diretos	18
2.7.3 Corantes ácidos	18
2.8 COLORAÇÃO	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 COLORAÇÃO	23
3.2 SECAGEM À VÁCUO	24
3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO	25
3.3 DSC	25
3.4 TGA	26
3.5 FTIR	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO	30
4.2 DSC	31
4.3 TGA	33

4.4 FTIR	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A busca contínua pela melhoria da qualidade de produtos e processos tem tornado os processos cada vez mais enxutos. Tendo em vista a indústria têxtil sendo grande produtora de fibras de poliamida e seus processos de coloração diferenciado do processo de coloração das poliamidas de engenharia, a forma de coloração da indústria têxtil pode se tornar um diferencial para as produtoras de poliamidas de engenharia desde que atendam às propriedades necessárias para sua utilização.

Usualmente, para a coloração dos polímeros são utilizados pigmentos em grânulos (masterbatch), no entanto a dificuldade encontrada no processamento das poliamidas é muito grande devido aos fatores de umidade e degradação das poliamidas ao serem processadas. Com isso, a da coloração utilizada na indústria têxtil pode ser uma solução, sendo que a coloração será realizada ao final do processamento.

Os plásticos de engenharia, dentre eles as poliamidas, têm se destacado cada dia mais, apresentando ótimas propriedades mecânicas, resistência à ação do tempo, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, resistência ao impacto e resistência à fadiga (HARADA; WIEBECK, 2005).

As poliamidas, sendo termoplásticos semicristalinos, são facilmente processadas, possuem boa resistência mecânica, química, baixa densidade, e não têm a necessidade de trabalhos de usinagem ou retirada de rebarbas, eventualmente substituem os metais em algumas aplicações, (SIMIELLI; SANTOS; 2010; HARADA; WIEBECK, 2005).

Exemplos de aplicações em que as poliamidas 6,6 substituíram os metais são: coletores de admissão de gases e tampas de válvulas para motores de veículos, por apresentarem baixa rugosidade no interior do coletor, reduzindo a perda de carga no fluxo de ar e a redução de custo em seu processamento devido a rapidez na qual são produzidas as peças pelo processo de injeção (HARADA; WIEBECK, 2005).

Nas etapas da produção têxtil, têm-se a coloração das fibras têxteis, o qual é um processo químico conferindo cor ao substrato têxtil por meio da aplicação de

corantes têxteis. Os corantes são classificados conforme sua estrutura molecular e selecionados de acordo com a aplicação do tipo de fibra e suas interações, sendo subdivididos em corantes ácidos, diretos, reativos e dispersos (AUGUSTO, 2015).

O processo de coloração pode ser dividido em três etapas principais: adsorção, difusão e a fixação. A adsorção e a difusão representam a etapa cinética do processo, responsável pela velocidade de deslocamento do corante e a igualização. Já a etapa de fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas, compostas por ligações covalentes, iônicas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (LAVADO, 2012)

1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência nas propriedades mecânicas e térmicas e o tingimento da poliamida 6,6 com a coloração em corante ácido.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Comparar a variação das propriedades mecânicas e térmicas da poliamida 6,6 submetidas à coloração em meio aquoso do corante ácido com a poliamida 6,6 submergida em água e submetida à secagem à vácuo.

Analisar a influência do corante ácido na poliamida 6,6 úmida e após a secagem à vácuo.

1.3 JUSTIFICATIVA

Utilizar como alternativa o processo de coloração das poliamidas da indústria têxtil para a redução do tempo de processo, necessidade de limpeza da máquina requeridas no processo de injeção de peças de poliamida 6,6.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLIAMIDAS

As poliamidas apresentam uma gama de propriedades, as quais as tornam ótimos materiais técnicos e versáteis. Todas as poliamidas são higroscópicas, absorvem água, além de serem altamente impermeáveis a gases (CO, CO₂, O₂, N₂ e NH₃) (HARADA; WIEBECK, 2005).

A estrutura e propriedade de cada poliamida é dependente de sua origem. Algumas poliamidas são polimerizadas a partir de uma diamina e de um diácido, outras são polimerizadas a partir de um Aminoácido. A Tabela 1 apresenta alguns tipos de poliamidas, seus monômeros, denominações, e suas cadeias. Através dos monômeros é que são determinadas o tipo da poliamida (HARADA; WIEBECK, 2005).

Tabela 1 - Tipos de poliamida

Tipo	Fórmula – Monômero – Denominação	Cadeia da poliamida
6	NH(CH ₂) ₅ CO – Caprolactama	(...NH(CH ₂) ₅ CO...) _n
11	NH ₂ (CH ₂) ₁₀ COOH – Ácido Amino Undecanóico	(...NH ₂ (CH ₂) ₁₀ CO...) _n
12	NH(CH ₂) ₁₁ CO – Laurilactama	(...NH(CH ₂) ₁₁ CO...) _n
6.10	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂ + COOH(CH ₂) ₈ COOH – Hexametileno + COOH(CH ₂) ₈ COOH + Ácido sebáceo	(...NH(CH ₂) ₆ NHCO(CH ₂)CO...) _n
6.12	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂ + COOH(CH ₂) ₁₀ COOH – Hexametileno amina ácido duodecanóico	(...NH(CH ₂) ₆ NHCO(CH ₂)CO...) _n

Fonte: Adaptado de HARADA; WIEBECK (2005).

As propriedades mecânicas das poliamidas variam dependendo da proporção dos grupos amidas presentes. Como pode ser observado na Tabela 2 algumas das poliamidas comerciais e suas respectivas propriedades mecânicas.

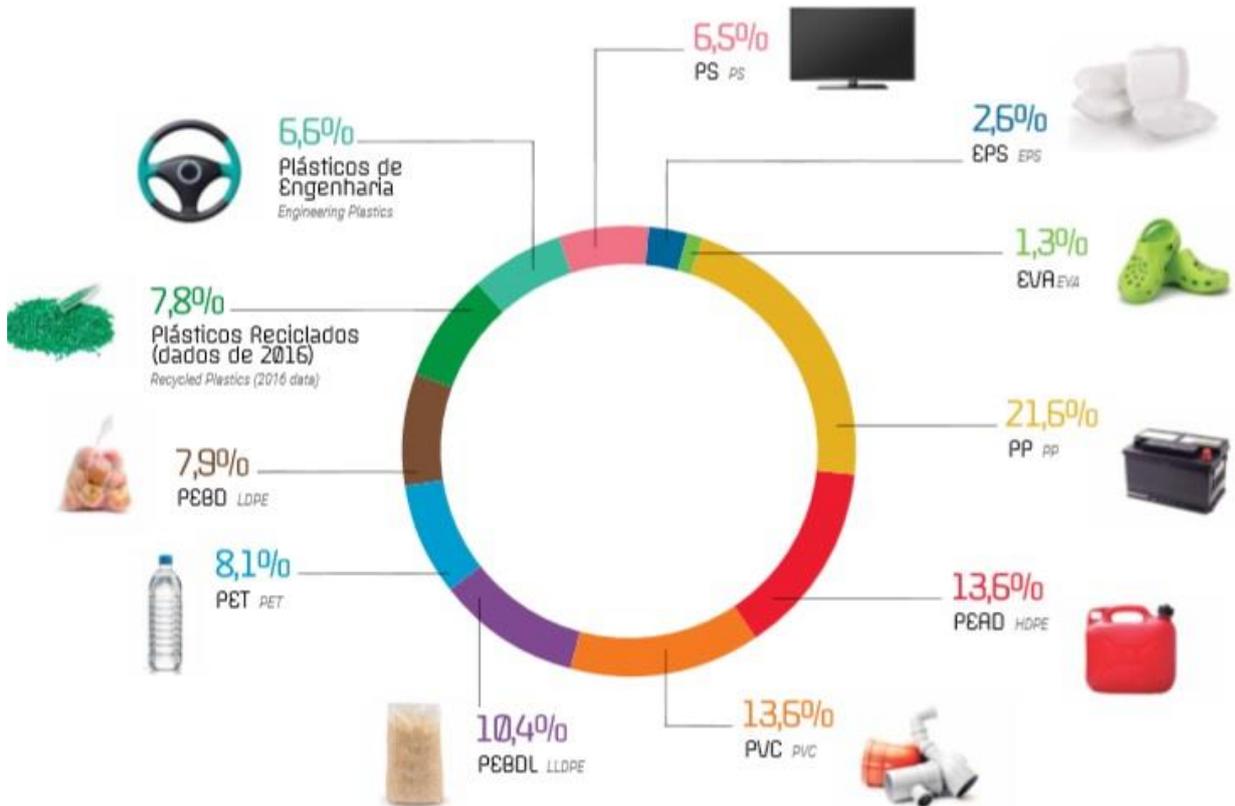
Tabela 2 - Propriedades mecânicas das poliamidas

Propriedades	Norma	Unidade	PA 6	PA 6,6	PA 6,12
Resistência à tração na ruptura	ASTM D638	MPa	50	70	60
Alongamento na ruptura	ASTM D638	%	100-300	60-300	150-300
Módulo de flexão	ASTM D790	GPa	2,0	2,1	1,2
Densidade	ASTM D792	g/cm ³	1,13	1,14	1,06
Absorção de umidade 24h	ASTM D570	%	1,6	1,3	0,3

Fonte: Adaptado de SANTOS, SIMIELLI (2010)

As poliamidas se encontram dentre as principais resinas consumidas atualmente no Brasil, como plásticos de engenharia, demonstrado na Figura 1. (ABIPLAST, 2017)

Figura 1 - Principais resinas consumidas no Brasil em %



Fonte: ABIPLASTI (2017)

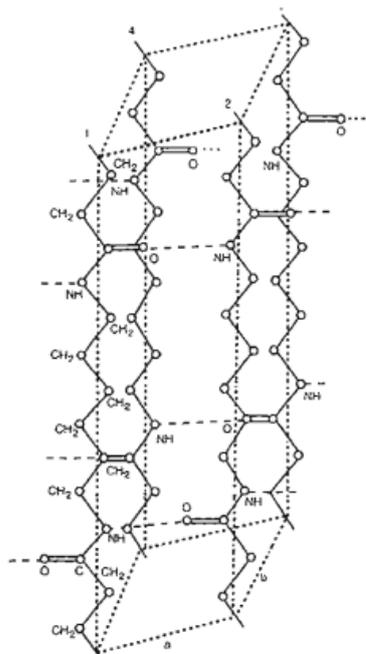
2.1.1 Poliamida 6,6

As poliamidas, dentre elas a 6,6, são segmentos alifáticos lineares unidos por ligações de amida formando cadeias de peso molecular numérico médio entre 11000 e 40000. São diferenciados pela quantidade de átomos de carbono das unidades monoméricas originárias (SIMIELLI; SANTOS, 2010).

As fortes ligações secundárias encontradas nas poliamidas são devidas às ligações de hidrogênio formadas entre os grupos NH e CO, as quais resultam em camadas de segmentos de moléculas onde as forças de ligação dentro da camada são maiores do que entre as camadas (CANEVAROLO; 2006).

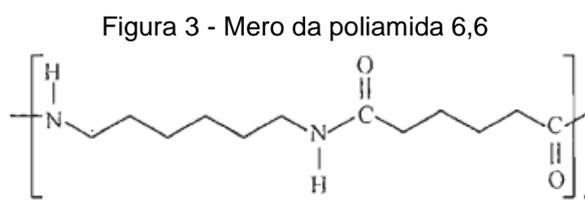
A poliamida 6,6 pode apresentar ao menos três formas cristalográficas distintas. As formas estáveis na temperatura ambiente são a α e β , ambas triclinicas. A Figura 2 demonstrada a célula unitária da forma α . A terceira forma encontrada, denominada γ , encontra em altas temperaturas (CANEVAROLO, 2006).

Figura 2 - Célula unitária da poliamida 6,6 (forma α)



Fonte: CANEVAROLO (2006)

O mero da poliamida 6,6 apresenta 6 carbonos ligados a um grupo NH (nitrogênio e hidrogênio) e um grupo C=O (carbono com dupla ligação com oxigênio), sendo sua unidade de repetição como se demonstra na Figura 3 (CANEVAROLO; 2006).



Fonte: CANEVAROLO (2006)

A penetração de moléculas de água na microestrutura da poliamida 6,6 enfraquece as forças intermoleculares, tornando as moléculas das poliamidas 6,6 mais flexíveis, diminuindo sua temperatura de transição vítrea (T_g) (BENAARBIA; CHRYSOCHOOS; ROBERT, 2014).

Com a absorção de água, as poliamidas apresentam uma plasticidade mais elevada, influenciando a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo um processo termicamente ativado onde o polímero transita do estado vítreo para o estado borrachoso. Com o aumento da umidade relativa, a absorção da água diminui (BENAARBIA; CHRYSOCHOOS; ROBERT, 2014).

A plasticidade da poliamida é aumentada quando absorve moléculas de água. A água penetra preferencialmente na região amorfa atuando como plastificante quebrando as ligações de hidrogênio do grupo amida, aumentando a mobilidade da cadeia molecular. A cristalinidade das poliamidas é aumentada devido à quebra das ligações de hidrogênio intermolecular (HASSAN, et al., 2011; PATERSON; WHITE, 1992).

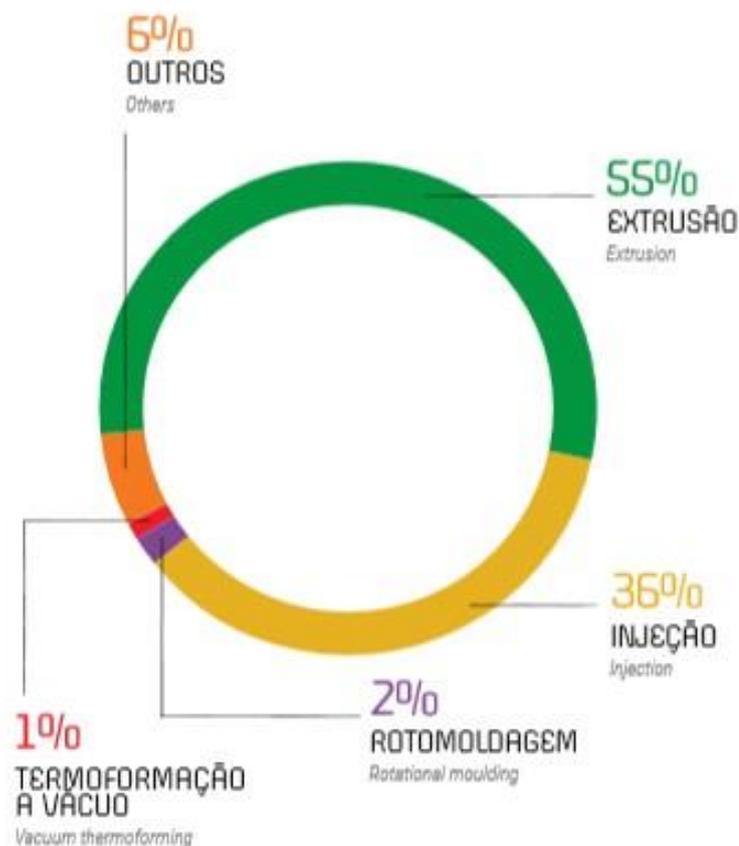
Quando as peças de poliamida são processadas por injeção, elas possuem tensões residuais. Antes de serem expostas à água, as poliamidas contêm tensões compressivas próximas da superfície e tensões de tração em seu interior. Após a imersão na água, o efeito plastificante permite uma relaxação, distribuindo as tensões

residuais. Sem a imersão em água, a relaxação das poliamidas ocorreria mais lentamente (PATERSON; WHITE, 1992).

2.2 PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO

Existem vários processos de transformação dos plásticos, sendo que os de injeção têm se destacado como o segundo mais utilizado para a transformação dos plásticos juntamente com o processo de extrusão. A Figura 4 ilustra as porcentagens de produção por processo de transformação (ABIPLAST, 2017).

Figura 4 - Processos produtivos na produção de transformados plásticos (2015)



Fonte: ABIPLAST (2017)

O processamento por injeção é um dos processos mais versáteis e modernos no campo da transformação e processamento dos polímeros. A injetora é composta por um sistema capaz de homogeneizar e injetar o polímero fundido sob alta pressão

e com velocidade controlada, preenchendo um molde dando forma à massa polimérica (MANRICH; 2013)

Devido à propriedade higroscópica das poliamidas, quando expostas ao ambiente já ocorre certa absorção. As moléculas de água alojam-se entre as cadeias poliméricas, posicionando-se nas ligações de hidrogênio (CANEVAROLO; 2006).

O processo de injeção é caracterizado por conferir detalhes muito específicos aos produtos, tais como: roscas, furos e encaixes perfeitos. Sendo muito utilizado em indústrias de autopeças, fabricando produtos intermediários servindo como insumos para a indústria automotiva e produtos de utilidades domésticas destinando-se ao consumidor final (ABIPLAST; 2017).

Para melhorar a aparência superficial da peça e o preenchimento correto de todo o molde, a temperatura do molde deve estar entre 100 e 120°C. Nestas temperaturas, além da melhora na aparência superficial, também é reduzido a ocorrência de manchas superficiais e bolhas internas nas seções espessas (DUPONT, 2018; MOLDES INJEÇÃO PLÁSTICOS, 2018).

2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS

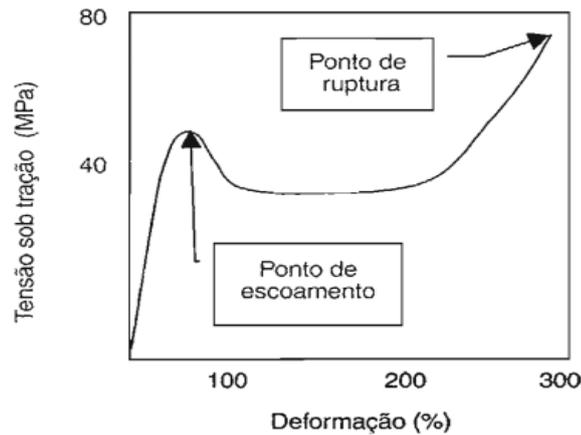
Para a caracterização das propriedades mecânicas dos polímeros existem vários tipos de ensaios, podendo ser estáticos, dinâmicos, destrutivos, não destrutivos, de curta ou longa duração. As solicitações impostas aos polímeros podem ocorrer na forma de tensão ou deformação. A maioria dos casos de ensaios mecânicos são registrados por meio de curvas tensão *versus* deformação (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

2.3.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração é o mais utilizado para a caracterização mecânica, pois o ensaio quantifica a maioria das propriedades mecânicas dos polímeros. Através da curva de tensão *versus* deformação gerada após o ensaio, é possível quantificar algumas das propriedades mecânicas dos polímeros, tais como: módulo de Young ou

de elasticidade, tensão e deformação de escoamento, tensão máxima, tensão e deformação na ruptura e tenacidade, A Figura 5 ilustra um exemplo de uma curva de tensão *versus* deformação da poliamida 6,6 (CANEVAROLO, 2006).

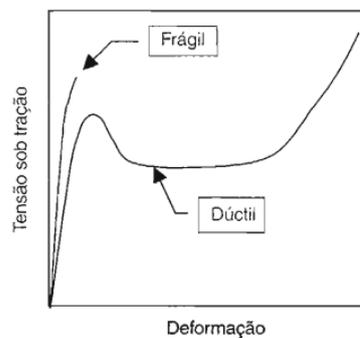
Figura 5 - Curva de tensão versus deformação da poliamida 6,6



Fonte: CANEVAROLO (2006)

O módulo de elasticidade está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior o valor do módulo maior será a rigidez do polímero. As deformações de escoamento e ruptura definem a habilidade de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento. A Figura 6 demonstra o comportamento de um polímero de elevada rigidez, sendo mais frágil e um comportamento menos rígido, sendo mais dúctil (CANEVAROLO, 2006).

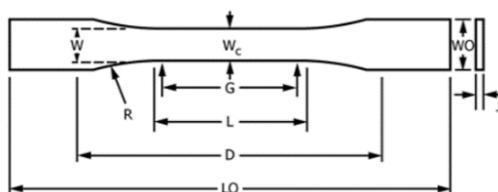
Figura 6 - Comportamento dúctil e frágil de um polímero



Fonte: CANEVAROLO (2006)

O ensaio de tração em polímeros é padronizado pela norma ASTM D638, onde consta as dimensões possíveis dos corpos de prova e velocidades que podem ser utilizadas. A Figura 7 juntamente com a Tabela 3 apresentam as dimensões e definições dos corpos de prova, e sua tolerância. A Tabela 4 apresenta as velocidades possíveis para serem realizados os ensaios de tração em polímeros (ASTM, 2014)

Figura 7 - Dimensões do corpo de prova



Fonte: ASTM D638 (ASTM, 2014)

Tabela 3 - Dimensões para o corpo de prova padronizado em milímetros (mm)

Dimensões	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo V	Tolerância
W – Largura da seção estreita	13	6	19	3,18	±0,5
L – Comprimento da seção estreita	57	57	57	9,53	±0,5
WO – Largura total	19	19	29	7,53	±6,4
LO – Comprimento total	165	183	246	63,5	Max
G – Comprimento do extensômetro	50	50	50	7,62	±0,25
D – Distância entre as garras	115	135	115	25,4	±5
R – Raio do filete	76	76	76	12,7	±1

Fonte: Adaptado ASTM D638 (ASTM, 2014)

Tabela 4 - Designações para velocidade do ensaio de tração

Classificação	Tipo de amostra	Velocidade do ensaio (mm/min)
Rígido e Semirrígido	I, II, III	5 ± 25 %
		50 ± 10 %
		500 ± 10 %
V		1 ± 25 %
		10 ± 25 %
		100 ± 25 %

Fonte: Adaptado ASTM D638 (ASTM, 2014)

2.3.2 DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), é um dos métodos mais utilizados, devido principalmente à eficiência na apresentação do resultado em um curto tempo. No ensaio de DSC é necessária uma amostra de referência para sua realização. Os aquecedores aumentam a temperatura em forma de rampa a uma taxa específica. O DSC mede a diferença no fluxo de calor, entre a amostra e a referência (CROUCH; HOLLER; SKOOG, 2009).

No DSC, quando uma substância sofre uma mudança física ou química, é possível observar uma variação correspondente na entalpia. A variação da entalpia é mensurada utilizando uma amostra inerte como referência ou padrão. (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

2.3.2.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

Temperatura de transição vítrea ou T_g é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de temperaturas baixas para valores mais altos, fornece condições para que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, possibilita uma mudança de conformação (CANEVAROLO, 2006).

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos e semicristalinos, proporcionado pela redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares ocasionada pela redução da temperatura. No resfriamento a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e, finalmente, em um sólido rígido. (CALLISTER, 2013)

A temperatura de transição vítrea corresponde a uma transição termodinâmica de segunda ordem, afetando as variáveis termodinâmicas secundárias, tais como: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração e calor específico (CANEVAROLO, 2006).

2.3.2.2 Temperatura de fusão cristalina (T_m)

A temperatura de fusão cristalina ou T_m é o valor médio de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias, entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido) (CANEVAROLO, 2006).

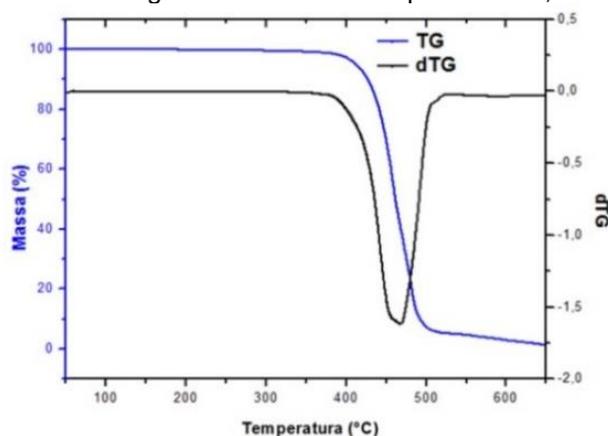
A fusão de um cristal polimérico corresponde à transformação de um material sólido, que contém uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, em um líquido viscoso no qual a estrutura é totalmente aleatória. (CALLISTER, 2013)

2.4 TGA

A análise termogravimétrica envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura. O modo mais trivial na análise de polímeros é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

Equipamentos modernos permitem a geração da derivada da curva, a velocidade de variação da massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), sendo denominada dTG (termogravimetria derivativa). A curva DTG é de grande utilidade nos casos em que o registro da TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou condições experimentais (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001). A Figura 8 apresenta uma curva de decomposição ou termograma TG e dTG da poliamida 6,6.

Figura 8 - Termogramas TG e dTG da poliamida 6,6 natural



Fonte: BENADUCCI; BRANCIFORTI (2016)

2.5 FTIR

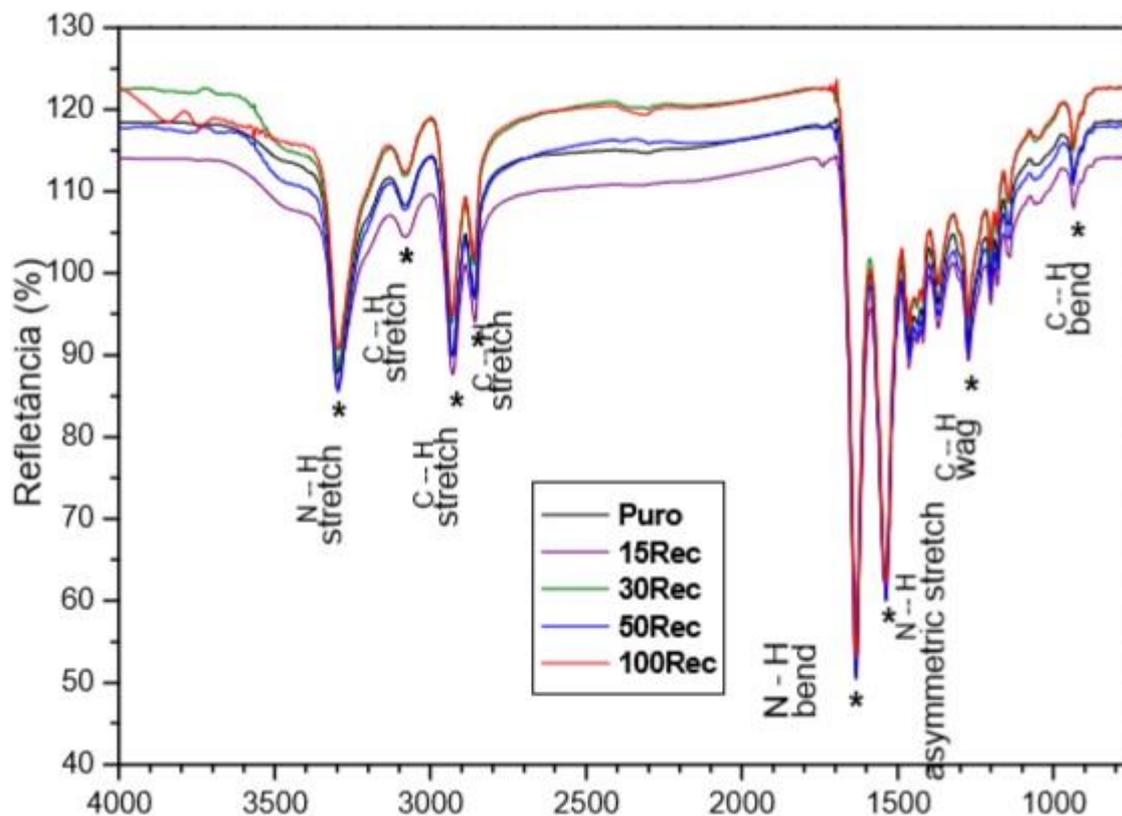
O espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR) utiliza o interferômetro de Michelson, como princípio de funcionamento, devido sua precisão e rapidez. O espectrômetro é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento da amostra e um detector de infravermelho (CANEVAROLO, 2003).

A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares através da absorção no infravermelho e espalhamento Raman. As moléculas apresentam vibrações normais, que podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção (CANEVAROLO, 2003).

As moléculas simples ou macromoléculas são constituídas de átomos e formam uma estrutura tridimensional, com distâncias de ligação química e ângulos de ligações definidos, apresentando uma determinada simetria molecular (CANEVAROLO, 2003).

A caracterização por FTIR verifica as alterações nos modos de vibração das ligações moleculares características, tais como N-H, C-O e C-H do polímero. A poliamida 6,6 apresenta algumas regiões características como é ilustrado na Figura 9. A região entre 3400 e 3250 cm^{-1} , corresponde às frequências de vibração molecular de estiramento da ligação N-H. A região entre 3000 a 2850 cm^{-1} correspondem às frequências de vibração de estiramento da ligação C-H (FERNANDES; SANTO, 2009)

Figura 9 - Espectro FTIR da Poliamida 6,6 pura e com materiais reciclados



Fonte: FERNANDES; SANTO (2009)

2.6 INFLUÊNCIA DA UMIDADE

Plastificantes são adicionados à formulação de um polímero para reduzir a dureza do produto acabado, alterando seu comportamento mecânico. Nas poliamidas a presença de água absorvida proporciona um grande efeito sobre suas propriedades mecânicas (CANEVAROLO, 2006).

A absorção preferencial da água ocorre em função da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e grupos oxigenados (carbonila e hidroxila) da cadeia polimérica, atuando como plastificante. A Tabela 5 demonstra o comportamento mecânico da poliamida 6,6 com diferentes porcentagens de água absorvida (CANEVAROLO, 2006).

Tabela 5 - Efeito da umidade nas propriedades mecânicas da poliamida 6,6

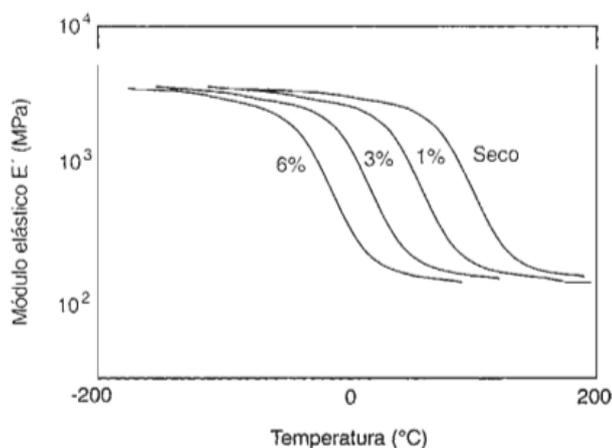
Propriedade	0,2% água	2,5% água
Resistência à tração (MPa)	81,4	77,3
Deformação na ruptura (%)	60	300
Resistência ao escoamento (MPa)	81,4	58,6
Deformação no escoamento (%)	5	25
Módulo de flexão (GPa)	2,8	1,2

Fonte: Adaptado de CANEVAROLO (2006)

A água possui um efeito plastificante sobre as poliamidas, tende a diminuir o número de ligações de hidrogênio entre suas moléculas, reduzindo assim as forças intermoleculares (CANEVAROLO, 2006).

Quanto maior a porcentagem de água incorporada ao polímero, mais pronunciado se torna o efeito. A Figura 10 ilustra a curva módulo de elasticidade *versus* temperatura em algumas porcentagens de absorção de água pela poliamida 6,6. É possível observar que quanto maior a absorção, a transição do módulo (a 75°C para a amostra seca) desloca-se progressivamente para temperaturas mais baixas. Para elevados teores de água, a transição ocorre abaixo da temperatura ambiente (<25°C) (CANEVAROLO, 2006).

Figura 10 - Efeito da absorção de água nas curvas de módulo de elasticidade versus temperatura da poliamida 6,6

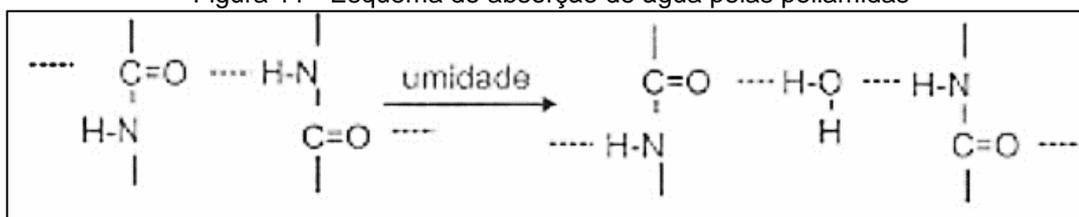


Fonte: CANEVAROLO (2006)

Quando as poliamidas são aquecidas, a molécula de água pode se difundir para a superfície e evaporar, secando a poliamida. A proximidade da ligação amida com água poderá reagir levando a uma reação de hidrólise, a qual provocará uma cisão da cadeia polimérica e conseqüentemente a redução da massa molar (CANEVAROLO, 2006).

As poliamidas, após o processamento por injeção, devem ser submetidas à estabilização através da absorção de umidade, garantindo tenacidade. A absorção de umidade pode ser observada na Figura 11, a molécula de água ao ser absorvida pelo polímero aumenta o espaçamento entre as moléculas poliméricas, aliviando as tensões intermoleculares (HARADA; WIEBECK, 2005)

Figura 11 - Esquema de absorção de água pelas poliamidas



Fonte: HARADA; WIEBECK (2005)

2.7 CORANTES

Corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis e não têxteis, podendo ser produtos solúveis ou dispersáveis no meio de aplicação (água). No processo de coloração, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra (KADOLPH, 2009). Os corantes orgânicos sintéticos se fixam na fibra têxtil e conferem coloração à fibra, permanecendo retidos por ligações iônicas, covalentes, forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio.

Corantes são utilizados como aditivos para colorir os materiais poliméricos. Podendo se dar ao nome de colorante qualquer substância sólida ou líquida o qual fornecerá cor ao material. Os corantes podem aumentar o brilho, aumentar a opacidade, ou ainda ter outros efeitos, como a estabilidade à radiação ultravioleta (RABELLO, 2000).

O grupo químico do pigmento está intimamente ligado à sua absorção e coloração no polímero, pois os comprimentos de onda absorvidos estão relacionados com transições eletrônicas entre os vários orbitais moleculares, a probabilidade destas transições determina a intensidade da cor (RABELLO, 2000).

Pigmentos orgânicos possuem grupos cromóforos que absorvem na região ultravioleta, tais como: -NO, -N=N, -C=C e C=O, não possuindo cor. Outros grupos, como: -OH, -NH₂, Cl, e -CN podem gerar centros conjugados de instauração na molécula tornando os elétrons possíveis de vibrarem em comprimentos de onda maiores, podendo absorver na região do visível e possibilitando intensidades de cores (RABELLO, 2000).

Na indústria têxtil existem milhares de corantes disponíveis, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. Os corantes são divididos em diversas classes, cada qual utilizada para determinado tipo de fibra, conforme Tabela 6. Dentro de cada classe existem diferentes corantes aptos a serem aplicados por processos distintos (OLIVEIRA, 2009).

Tabela 6 - Classes de Corantes

Classe do Corante	Tipo de Fibra
Ácido	Proteica (lã, seda), Poliamida
Reativo	Celulósica, Proteica
Direto	Celulósica
Sulfuroso	Celulósica
Básico	Acrílico
Disperso	Poliéster, Poliamida, Acrílica e Acetato de Celulose

Fonte: Adaptado OLIVEIRA (2009)

A forma de fixação da molécula do corante às fibras têxteis geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver 4 tipos de ligações: ligações covalentes, iônicas, ligações de hidrogênio, Van Der Waals (BURKINSHAW, 1995)

2.7.1 Corantes Reativos

As vantagens dos corantes reativos são: ampla gama de cores, brilhantes, métodos de operações simples, fácil manipulação (CARBONA, 1983). Os corantes reativos reagem através de ligações covalentes com a fibra, a ligação covalente é formada entre um átomo de carbono da molécula do corante e um átomo de oxigênio, ou um átomo de enxofre de um grupo hidroxilo, amino ou tiol do polímero. Por se tratar de ligações covalentes fortes o substrato têxtil adquire ótimas propriedades de solidez. (CHRISTIE, 2001. OLIVEIRA, 2009).

Os corantes reativos possuem um grupo eletrolítico reativo capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas. (CLAUDIA, et. al 2000)

Os corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazina e vinil sulfônico como grupos reativos. Neste tipo de corante a reação química ocorre diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxilo da celulose. (CLAUDIA, et. al 2000; OLIVEIRA, 2009)

2.7.2 Corantes Diretos

Estes tipos de corantes possuem sua velocidade de coloração controlada pela taxa de aquecimento do banho de coloração e pela quantidade de adição do sal. Este grupo de corante são solúveis em água e capazes de colorir fibras de celulose (algodão) através de ligações de Van der Waals (OLIVEIRA, 2009; AUGUSTO, 2015).

A afinidade do corante pode ser aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou da dupla ligação conjugada aumentando a adsorção do corante sobre a fibra (OLIVEIRA, 2009; AUGUSTO, 2015).

2.7.3 Corantes Ácidos

Os corantes ácidos são aniônicos, possuem sua base cromófora sendo formada por grupos azoicos, antraquinônicos, tri-fenilmetânicos, nitro e ftalocianina.

Os corantes ácidos são solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos. Esta classe de corante é utilizada para colorir fibras proteicas (lã e seda) e as poliamidas. (OLIVEIRA, 2009)

As fibras de poliamida são capazes de absorver os corantes aniônicos, sendo relacionada com os grupos aminos da fibra de poliamida, como cadeias moleculares da poliamida 6,6 são lineares não possuem muitos sítios para reagirem com os corantes. (OLIVEIRA, 2009).

A absorção dos corantes aniônicos para as fibras de poliamida pode ocorrer por dois mecanismos simultâneos:

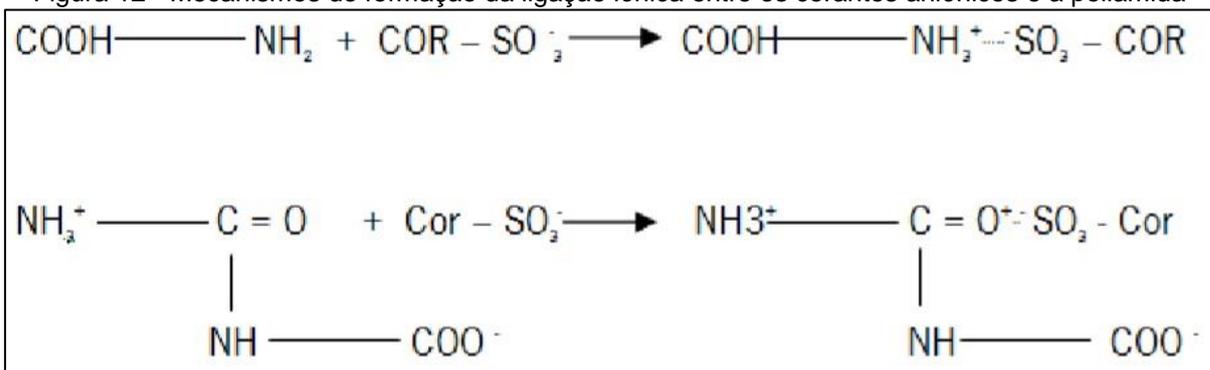
- 1) Absorção do corante pelos grupos aminos terminais (reação primária);
- 2) Absorção do corante pelos grupos amida, o qual acontece quando a molécula do corante possui elevado peso molecular, e são influenciados na formação da ligação por efeitos estéricos. (NUNN, 1979)

Na poliamida 6,6 um grupo sulfônico do corante ácido, pode reagir com um grupo amino da fibra. Uma vez ocupado o grupo amino por um grupo sulfônico ele é obstruído e não está mais disponível para juntar-se a outro grupo sulfônico (OLIVEIRA, 2009). O corante se liga por meio de troca iônica, envolvendo o par de elétrons livres do grupo amino e carboxílico das fibras (SALEM, 2010).

A poliamida possui no máximo dois grupos terminais por cadeia, o que implica haver poucos sítios para absorção do corante ácido. Alguns corantes ácidos podem ser absorvidos pelo hidrogênio ligado ao grupo amida, onde os grupos amida são protonados e tornam-se sítios para absorção das moléculas dos corantes ácidos. (SILVA SÁ, 2002).

Os principais mecanismos que conduzem à formação da ligação iônica entre os corantes aniônicos e a poliamida podem ser representados na Figura 12 (SILVA SÁ, 2002; BURKINSHAW, 1995).

Figura 12 - Mecanismos de formação da ligação iônica entre os corantes aniônicos e a poliamida



Fonte: Oliveira (2009)

2.8 COLORAÇÃO

O mecanismo de coloração baseia-se na fase cinética e a fase termodinâmica. A fase cinética determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, velocidade de adsorção, difusão, temperatura, relação de banho, concentração do corante e eletrólitos. Já a fase termodinâmica estuda os fatores de afinidade que promove a fixação do corante na fibra. A fase cinética é constituída de três etapas: transferência do corante do banho para fibra, adsorção do corante na superfície da fibra, e a difusão do corante para o interior da fibra. (VALLDEPERAS, LIS, NAVARRO, 2006; LAVADO, 2012; AUGUSTO, 2015).

As interações entre o corante e a fibra podem ocorrer das seguintes formas (SALEM, 2010):

- 1) Forças de Van der Waals são baseadas pela aproximação máxima de orbitais π do corante e da molécula da fibra, de modo que as moléculas dos corantes são “ancoradas”, sem formar uma ligação propriamente dita;
- 2) Ligações iônicas são estabelecidas pelas interações entre o centro positivo dos grupos aminos e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante;
- 3) Ligações de hidrogênio ocorrem por meio de ligações entre átomos de hidrogênio ligados covalentemente no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores das fibras;

- 4) Interações covalentes são provenientes de ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo e resíduos nucleofílicos da fibra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

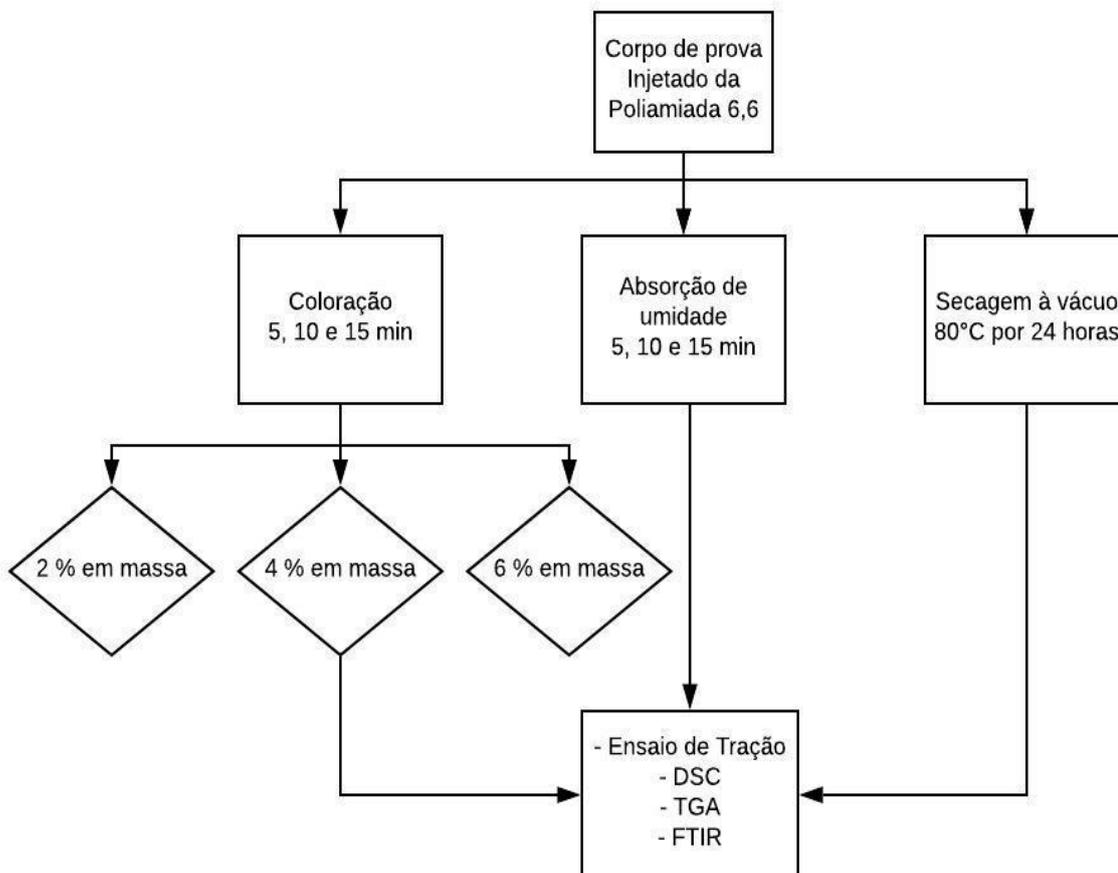
As poliamidas 6,6 com modificador de impacto, adquiridas pelo DAEMA-UTFPR, câmpus Londrina. Para a coloração da poliamida utilizou-se o corante VIVACOR® da empresa Guarany na cor amarelo, tendo em sua composição cloreto de sódio, corante ácido, ácido cítrico, dispersante e sulfato de amônia. Os corpos de prova foram numerados de 1 até 17 como mostra a Tabela 7. A Figura 13 apresenta o fluxograma da divisão das amostras. A pesagem foi realizada em balança semi-analítica SHIMADZU-UX620H. A temperatura ambiente se encontrava em 25,1°C com 71% de umidade relativa;

Tabela 7 - Processos para cada amostra

Amostra	Processo	Tempo (minutos)
1	Secagem a vácuo	
2	Secagem a vácuo	
3	Secagem a vácuo	
4	Secagem a vácuo	
5	Coloração 2% em massa	5
6	Coloração 2% em massa	10
7	Coloração 2% em massa	15
8	Coloração 4% em massa	5
9	Coloração 4% em massa	10
10	Coloração 4% em massa	15
11	Coloração 4% em massa	15
12	Coloração 6% em massa	5
13	Coloração 6% em massa	10
14	Coloração 6% em massa	15
15	Submersos em água	5
16	Submersos em água	10
17	Submersos em água	15

Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 13 - Fluxograma das Atividades



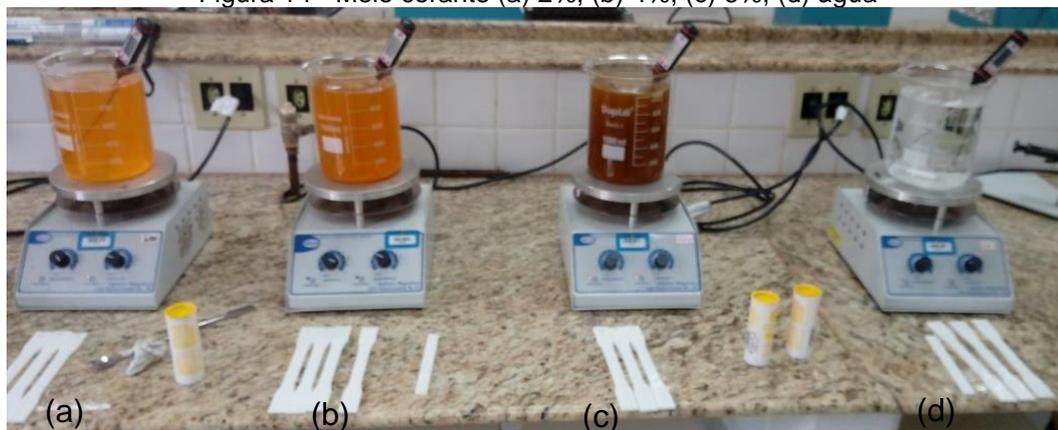
Fonte: Autoria própria (2019)

Para cada análise foi utilizado apenas uma amostra devido ao número limitado de amostras.

3.1 COLORAÇÃO

Para a coloração utilizou-se 2%, 4% e 6% em massa de corante em relação à água utilizada para verificar qual a melhor concentração que possui a melhor coloração visual, sendo a de 4% em peso indicada pelo fabricante do corante. O meio corante aquoso e a água foram aquecidos até 100°C para todas as amostras, em seguida foram imersos os corpos de prova. A Figura 14 demonstra a diferença de cor do meio corante para cada % de corante.

Figura 14 - Meio corante (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) água



Fonte: Autoria própria (2019)

3.2 SECAGEM À VÁCUO

As amostras 1,2,3 e 4 foram submetidas ao processo de secagem a vácuo no equipamento Estufa à Vácuo SL 104/30 – SOLAR como ilustra a Figura 15 durante 24 horas na temperatura de 80°C.

Figura 15 - Estufa à Vácuo



Fonte: Autoria própria (2019)

3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Para o ensaio de tração foram utilizadas as amostras 3,10 e 15. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração na máquina de ensaio universal AROTEC WDW – 100E como ilustra a Figura 16, utilizando a velocidade de ensaio de 50 mm/min. Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa OriginPro.

Figura 16 - Máquina de Ensaio de Tração Universal



Fonte: A autoria própria (2019)

3.3 DSC

Para o ensaio de DSC foram utilizadas as amostras 4,11 e 17 em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 20 ml/min. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 400°C, resfriadas até temperatura ambiente e aquecidas novamente até 400°C no equipamento DSC-60 – SHIMADZU como ilustra a Figura 17

Figura 17 - Equipamento de DSC



Fonte: Autoria própria (2019)

3.4 TGA

Para o ensaio de TGA foram utilizadas as amostras 4,11 e 17 em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 20 ml/min. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 550°C no equipamento TGA-51 – SHIMADZU como ilustra a Figura 18.

Figura 18 - Equipamento de TGA



Fonte: Autoria própria (2019)

3.5 FTIR

Para a análise de FTIR por refletância foram utilizadas as amostras 11 e sem nenhum processo no equipamento espectrômetro Spectrum Two – ParkinElmer como mostra a Figura 19 no comprimento de onda de 0 a 4000 cm^{-1} .

Figura 19 - Equipamento de FTIR

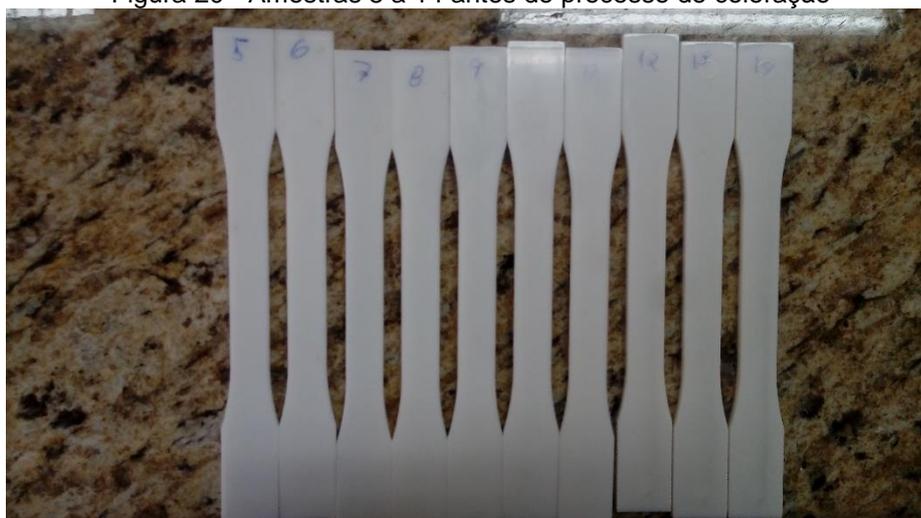


Fonte: Autoria própria (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 8 se encontra os valores das pesagens dos corpos de prova antes de serem submetidos a cada processo, conforme numerados na Tabela 7 (M1 com umidade ambiente) e a pesagem após os processos (M2 após cada processo), tão qual o teor de umidade eliminado pela secagem à vácuo (amostras 1 a 4) e absorção de umidade em porcentagem (amostras 5 a 17). Nas amostras de 1 a 4 que foram secadas à vácuo foi possível observar a perda de massa correspondente à umidade existente no material. Nas amostras 5 a 14, sendo submetidas ao processo de coloração variando tempo e a concentração do meio corante foi possível observar que no maior tempo (15 minutos) houve maior variação de massa sendo responsável pela absorção do corante. Em comparação com as amostras 15 a 17, as quais foram submersas em água, é possível se observar um aumento da massa em função do tempo de imersão. Foi possível observar uma diferença existente na variação de massa em função do mesmo tempo de imersão em meio corante e em água, sendo que no meio corante houve um aumento do ganho de massa, sendo relacionado as reações diferentes que ocorreram de absorção. A Figura 20 e 21 apresentam respectivamente os corpos de prova antes e após a coloração.

Figura 20 - Amostras 5 a 14 antes do processo de coloração



Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 21 - Amostras de 5 a 14 após o processo de coloração



Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 8 - Medições das massas dos corpos de prova

Amostra	M1 (g)	M2 (g)	Umidade (%)
1	9,205	9,132	7,3
2	9,168	9,086	8,2
3	9,248	9,166	8,2
4	9,239	9,156	8,3
5	9,188	9,210	2,2
6	9,222	9,256	3,4
7	9,258	9,300	4,2
8	9,301	9,333	3,2
9	9,234	9,262	2,8
10	9,312	9,354	4,2
11	9,337	9,380	4,3
12	9,316	9,336	2,0
13	9,316	9,336	2,0
14	9,300	9,340	4,0
15	9,156	9,173	1,7
16	9,094	9,124	3,0
17	9,286	9,322	3,6

Fonte: Autoria própria (2019)

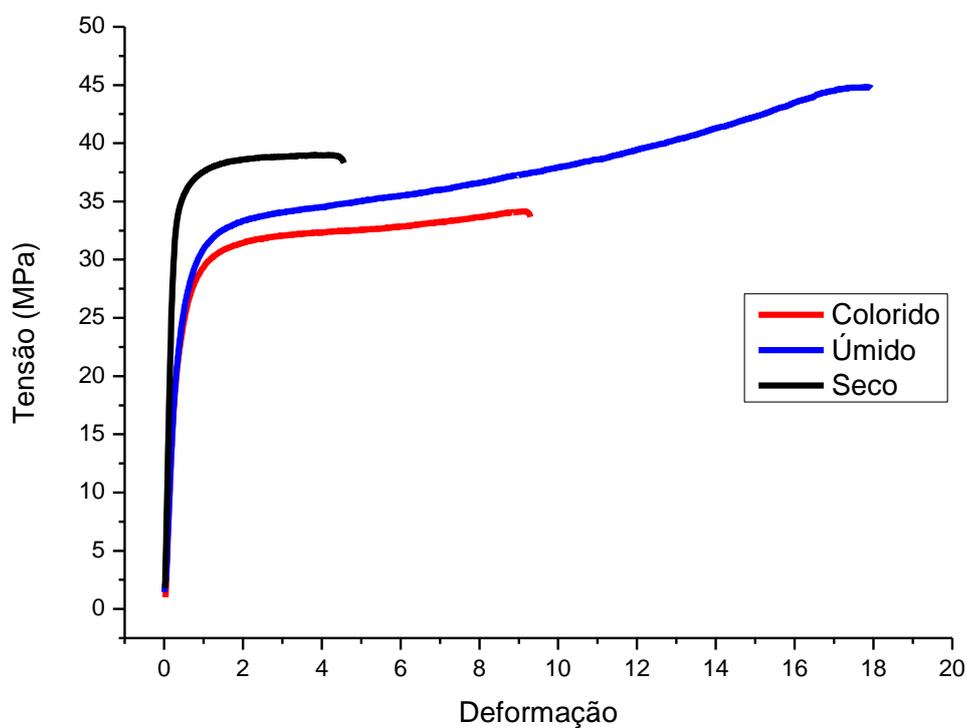
4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Com o ensaio de tração observou-se as variações das propriedades mecânicas das poliamidas submetidas a secagem à vácuo, submergidas em água e coloridas. A Tabela 9 apresenta os valores encontrados no gráfico tensão versus deformação ilustrado na Figura 22.

	Seco	Úmido	Colorido
Módulo de Elasticidade (GPa)	15,1	7,3	7,8
Tensão de Escoamento (MPa)	36	30	28
Tensão na Ruptura (MPa)	39	45	34
Alongamento %	9,12	35,9	18,58

Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 22 - Gráfico Tensão versus Deformação da Poliamida 6,6



Fonte: Autoria própria (2019)

Através do gráfico de tensão versus deformação foi possível verificar a influência da umidade atuando como meio plastificante possuindo um efeito de alongamento superior aos outros. A partir das amostras que passaram por secagem à vácuo é possível observar um aumento na fragilidade do material, possuindo maior módulo de elasticidade, maior tensão de escoamento, menor porcentual de alongamento, isto se deve ao fato da saída da umidade na qual aumenta a cristalinidade do polímero tornando-o mais frágil, devido à diminuição da fase amorfa. As amostras que passaram pelo processo de coloração obtiveram boas propriedades mecânicas, possuindo deformação superiores ao seco e menores em relação ao úmido, sendo assim um processo adequado para sua utilização no processo produtivo quando demandado propriedades intermediárias entre a plasticidade na qual a umidade proporciona e um limite de resistência à tração inferior devido à perda da umidade.

As propriedades do material colorido são devidas as ligações SO_3 , $\text{SO}_2\text{-OH}$ e $\text{SO}_2\text{-NH}_2$ através da sua coloração, como foi encontrado por (SILVA SÁ, 2002; BURKINSHAW, 1995; OLIVIEIRA, 2009). A coloração das poliamidas não permite a absorção de umidade no material não permitindo alta deformação como a umidade proporciona.

4.2 DSC

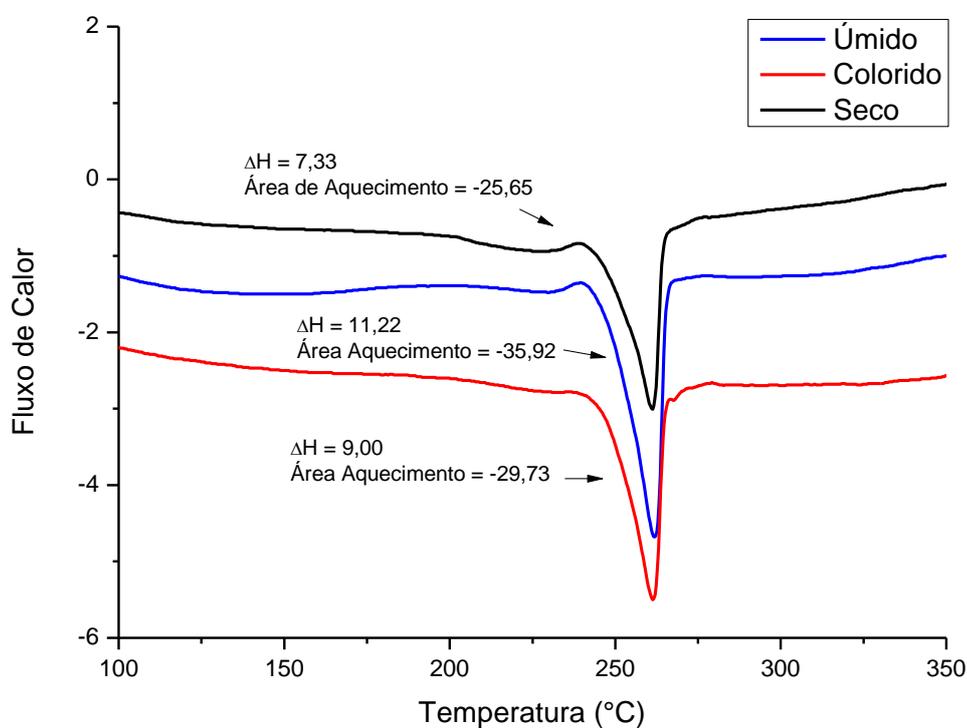
As curvas de DSC de aquecimento e de resfriamento das amostras úmidas, coloridas e secas são mostradas nas Figuras 23 e 24 respectivamente. As Tabelas 10 e 11 apresentam todos os resultados obtidos no aquecimento das amostras e no resfriamento, respectivamente.

Tabela 10 – Temperaturas de aquecimento obtidas através de curva de DSC das poliamidas

Amostra de PA 6,6	T onset (°C)	T pico (°C)	T offset (°C)	ΔH	Área de Aquecimento
Úmido	237	262	272	11,22	-35,92
Colorido	237	261	272	9,00	-29,73
Seco	238	261	269	7,33	-25,65

Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 23 – Curva do primeiro aquecimento



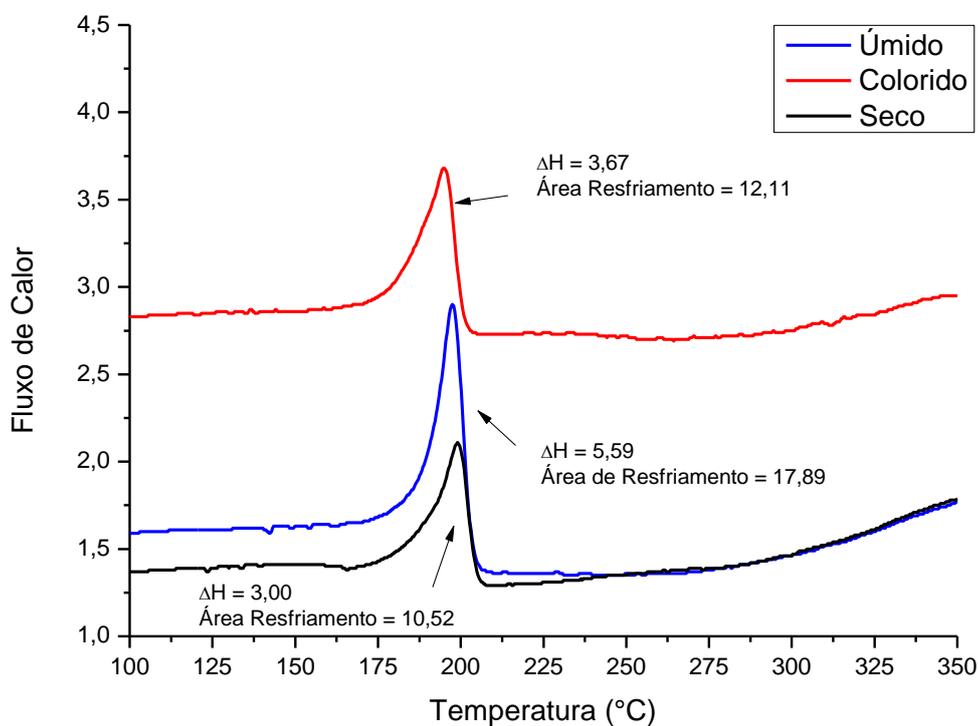
Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 11 - Temperaturas de resfriamento obtidas através de curva de DSC das poliamidas

Amostra de PA 6,6	T onset (°C)	T pico (°C)	T offset (°C)	ΔH	Área de Resfriamento
Úmido	162	197	209	5,59	17,89
Colorido	166	195	205	3,67	12,11
Seco	167	198	213	3,00	10,52

Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 24 – Curva de resfriamento



Fonte: Autoria própria (2019)

Observou-se que a coloração da amostra obteve resultados intermediários ao úmido e seco, não influenciando nas temperaturas de fusão de cristalização. Como a amostra colorida possui ΔH próximo ao da amostra seca, observa-se a diminuição da cristalinidade do material sendo um valor esperado, não absorvendo umidade, comprovando que os mecanismos atuantes foram o de adsorção da coloração e não da absorção de umidade.

4.3 TGA

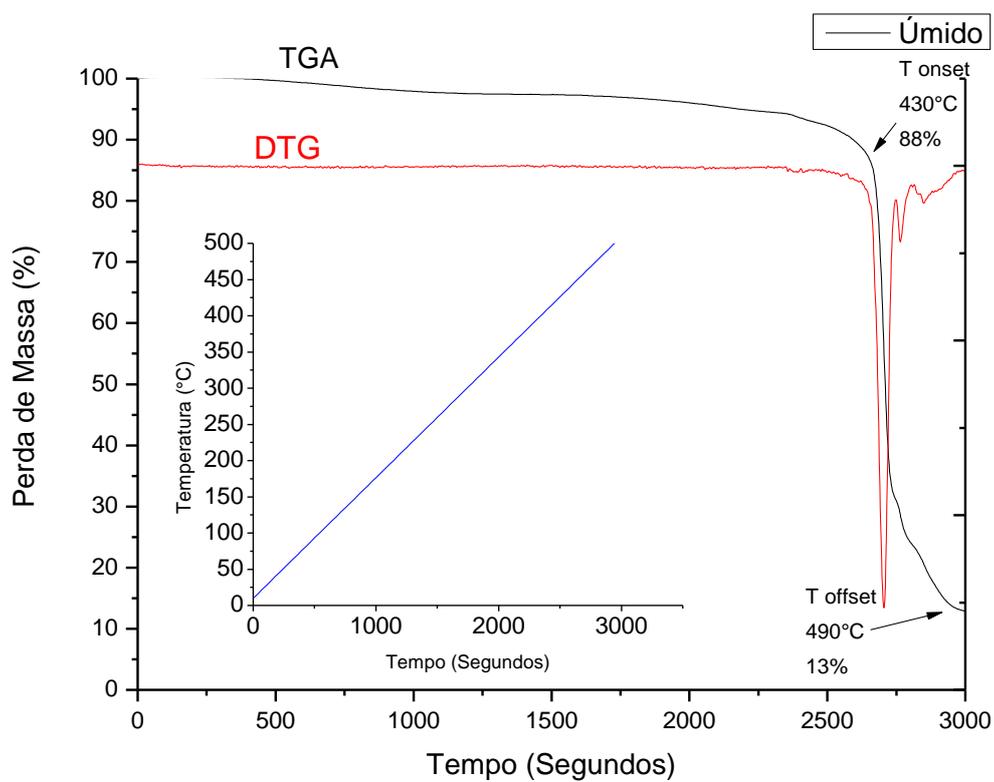
Os valores encontrados na caracterização por TGA são apresentados na Tabela 12. As curvas de TGA e DTG da amostra úmida, colorida e seca são apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27 respectivamente.

Tabela 12 - Temperaturas obtidas através do TGA e DTG

Amostra de	T onset (°C)	%	T offset (°C)	%
PA 6,6				
Úmido	430	88	490	13
Colorido	450	87	495	12
Seco	450	87	480	9

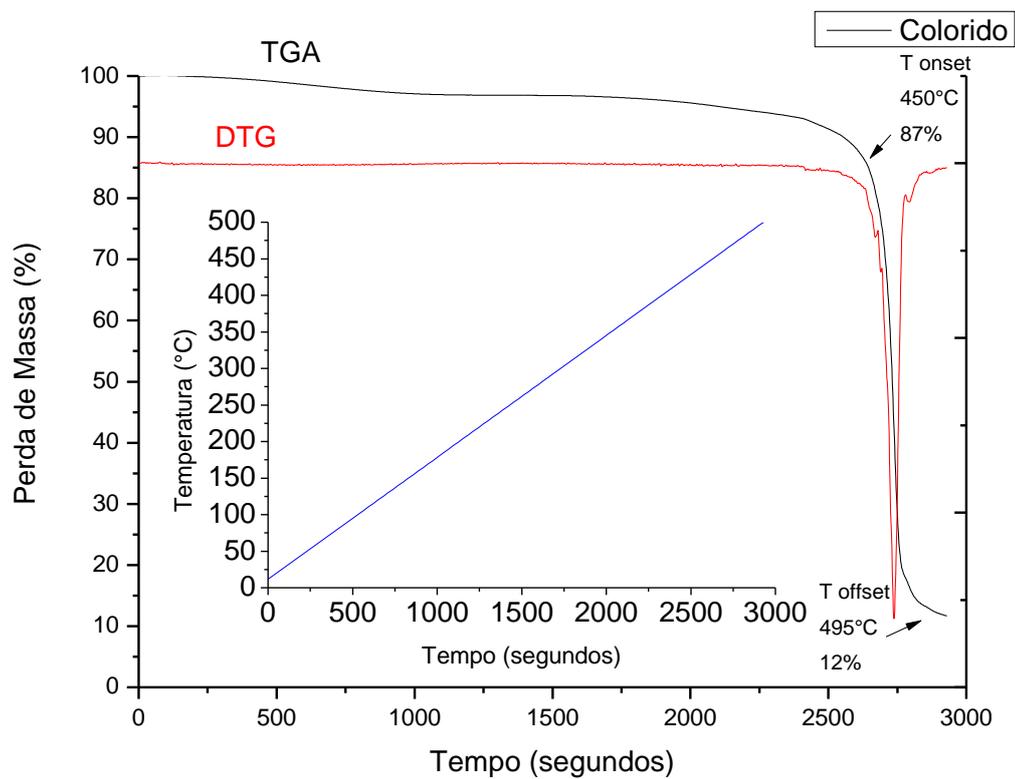
Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 25 - Curva de TGA e DTG da amostra úmida



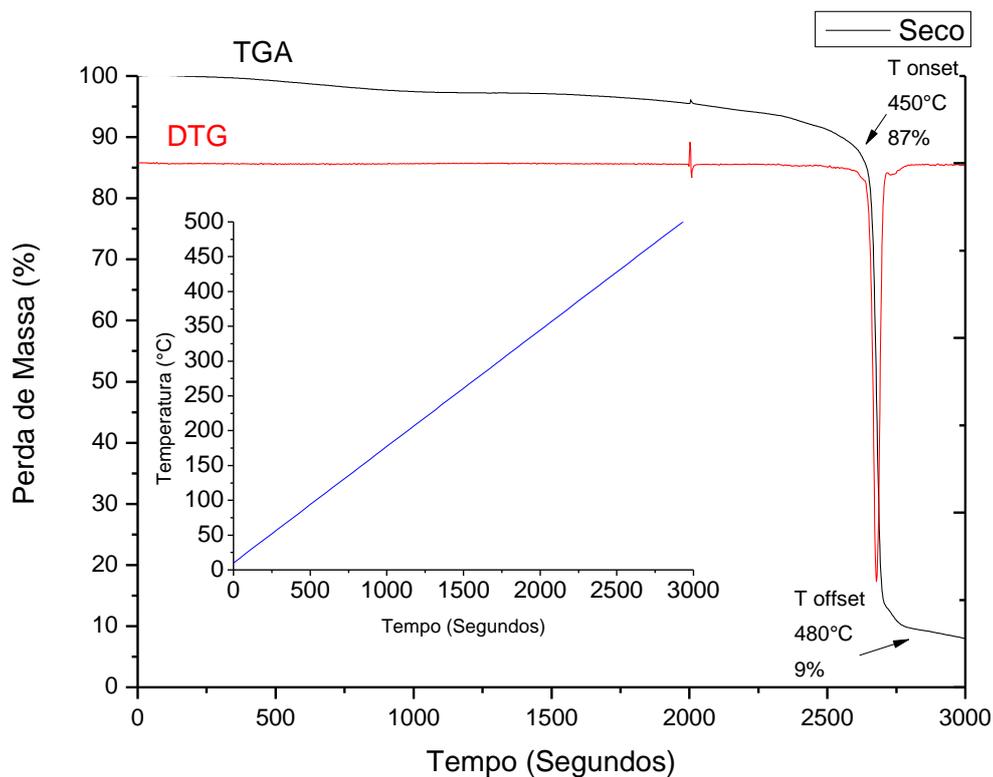
Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 26 - Curva de TGA e DTG da amostra colorida



Fonte: Aatoria própria (2019)

Figura 27 - Curva de TGA e DTG da amostra seca



Fonte: A autoria própria (2019)

Observou-se uma variação na porcentagem de resíduo do material, podendo se dar ao material modificador de impacto presente na amostra, não podendo afirmar que o resíduo da amostra colorida é resultante do corante.

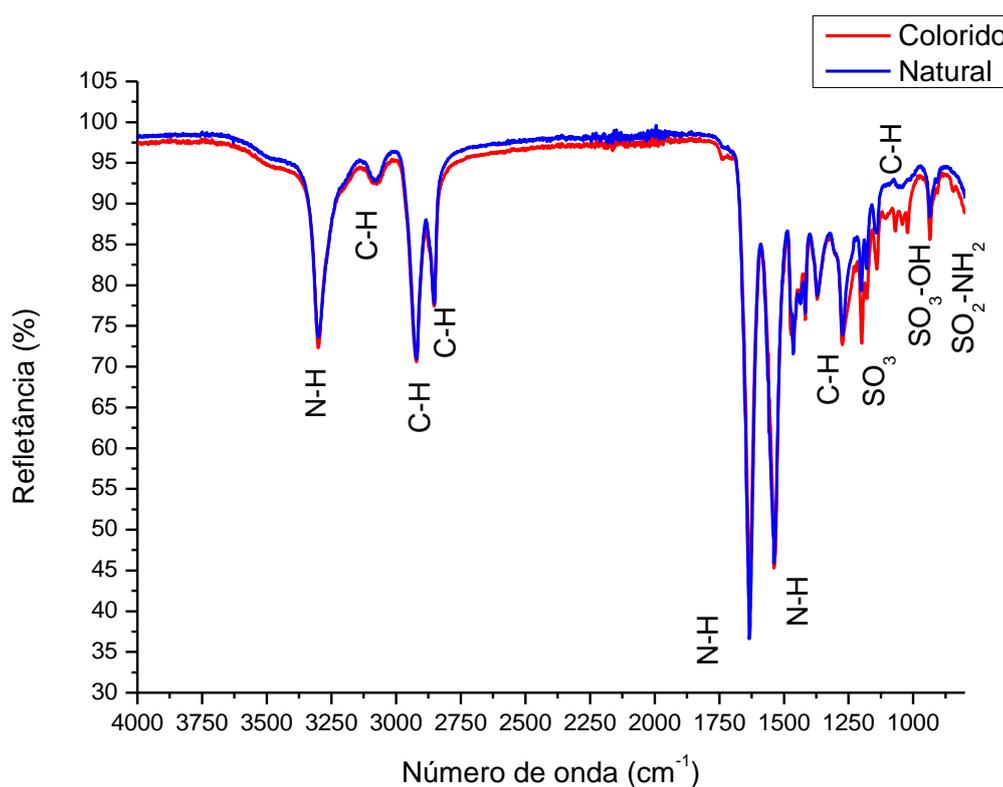
O processo de coloração não influenciou nas propriedades térmicas da poliamida, tornando-o um processo de produção válido para componentes que necessitam de propriedades intermediárias comparadas as amostras secas e úmidas.

4.4 FTIR

A caracterização por FTIR foi conduzida para verificar alterações nos modos de vibração das ligações moleculares características da poliamida, ou seja, ligações N-H, C-O e C-H. Pode ser observada, na Figura 28, a região entre 3400 e 3250 cm^{-1} , corresponde às frequências de vibração molecular de estiramento da ligação N-H. A

região entre 3000 e 2850 cm^{-1} correspondem às frequências de vibração de estiramento da ligação C-H, como foi encontrado por (FERNANDES; SANTO, 2009). Para a amostra colorida pode ser observada as mesmas regiões da poliamida natural e as regiões de 1200 a 1100 correspondem às frequências de vibração SO_3 e a região 1000 a 900 cm^{-1} correspondem às frequências de vibração $\text{SO}_2\text{-OH}$ e $\text{SO}_2\text{-NH}_2$.

Figura 28 - Espectro FTIR da Poliamida 6,6 Natural e Colorida



Fonte: Autoria própria (2019)

As regiões encontradas no espectro da Figura 28 vão de encontro com (SILVA SÁ, 2002; BURKINSHAW, 1995; OLIVIEIRA, 2009), onde propuseram os principais mecanismos que conduzem à formação da ligação iônica entre os corantes aniônicos e a poliamida.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de coloração das poliamidas 6,6 com corantes ácidos apresentou-se adequado para torná-lo um processo produtivo em uma linha de produção, desde que para aplicações dentro da sua faixa de resistência mecânica.

Nos testes mecânicos, os corpos de prova apresentaram resistência mecânica inferior à poliamida plastificada (com água), visto que o corante impediu a absorção de água. As ligações entre a poliamida e o corante foram comprovadas por meio da espectroscopia no infravermelho e fornecem a impregnação química da coloração.

De acordo com os resultados térmicos, encontrou-se diferenças significativas no ponto de fusão e de cristalização sendo da coloração próxima ao material seco. Não foram observadas instabilidades térmicas até o ponto de fusão ou termodecomposição, permitindo aplicações similares ao material sem o processo de coloração.

Com os resultados obtidos pôde-se concluir que a coloração da poliamida influenciou na absorção de umidade, possuindo uma absorção inferior do que as amostras úmidas, não possuindo a alta deformação adquirida com a absorção de umidade, mas com uma capacidade de deformação superior à amostra seca. Podendo assim, ser utilizadas em aplicações onde a solicitação de propriedades de deformação intermediárias ao material seco e úmido sejam necessárias, mas com limites de resistência à tração inferiores. Podendo ainda ser utilizado em aplicações onde a absorção de umidade é um fator determinante, devido aos mecanismos de absorção encontrados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar a influência do resíduo de modificador de impacto nas propriedades do material.

Realizar análises térmicas do corante.

Realizar análises na poliamida pura.

Utilizar outras cores de corantes e analisar sua coloração.

Realizar testes de impacto nas amostras coloridas e comparar sua influência.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Associação Brasileira de Indústria do Plástico**: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. 2017. Disponível em: < <http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf> >. Acesso em 22 out. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM - D570: Standard test method for water absorption of plastics, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM - D638: Standard test method for tensile properties of plastics, 2014.

AUGUSTO, Sarah P. C. **Análise da influência da β -Ciclodextrina no Tingimento de Poliamida com Corante Ácido**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Têxtil – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2015.

ASSUMPÇÃO Carlos R. Os Bastidores da Cor – Colorimetria. Identificação e Caracterização de Polímeros. **Seminário das Comissões Técnicas da ABPol**, 1998.

BENAARBIA, Adil; CHRYSOCHOOS, André; ROBERT, Gilles. Influence of relative humidity and loading frequency on the PA6.6 cyclic thermomechanical behavior: Part I. mechanical and thermal aspects. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 40, p.290-298, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.09.019>.

BENADUCCI, Daiane; BRANCIFORTI, Marcia C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Revista Matéria** (Rio de Janeiro), [s.l.], v. 21, n. 4, p.898-905, dez. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0083>.

BURKINSHAW, S. M. **Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing**. Chapman & Hall, 1^o Edition. 1995.

CALLISTER, William. D; RETHWISCH, David. G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 8. ed – Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V.; **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CANEVAROLO Jr., Sebastião V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CARBONA, G. V. **Futuro de los Colorantes Reactivos sobre Celulósicas**, Colombia Textil, Medellín, v.6 n.70. 1983.

CHRISTIE, R. M. Color Chemistry; Royal Society of Chemistry, **Reactive Dyes for textile fibres**, Chapter 8. 2001.

CLÁUDIA, C., GUARATINI, I., VALNICE., V., ZANONI, B. **Revisão Corantes Têxteis**, Química Nova, 23. 2000.

CROUCH, Stanley, R.; HOLLER F. J.; SKOOG, Douglas, A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed – Porto Alegre: Brookman, 2009.

DUPONT. **Guia de Moldagem** – Resina de nylon, 2018. Disponível em: < http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Zytel_GRZ_Moldagem.pdf>. Acesso em: 13 nov 2018.

GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime, A.; SANTOS, Carlos, A. dos.; **Ensaio dos materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HAJE JR., Elias; AGNELLI José A. M; PESSAN, Luiz A. **Tecnologia do PVC – Braskem**. São Paulo ProEditores Associados, 2006.

HARADA, Júlio; WIEBECK, Hélio; **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**, São Paulo, Artliber Editora, 2005.

HASSAN, Aziz et al. Fiber length, thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of injection-molded glass-fiber/polyamide 6,6: plasticization effect. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [s.l.], v. 30, n. 6, p.488-498, mar. 2011. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684410397898>

KALDOPH, S. **Textiles**. Estados Unidos: Pearson, 2009.

LAVADO, F. E. L. **La indústria textil y su control de calidad: fibras textiles**. Barcelona, v.2, 2013.

LUCAS, Elizabete. F.; MONTEIRO, Elisabeth; SOARES, Bluma. G. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MANRICH, Silvio. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2ª edição, 2013.

MOLDES INJEÇÃO PLÁSTICOS. Tabelas com valores para aplicação de termoplásticos. Disponível em: < <http://moldesinjecaoplasticos.com.br/tabelas-com-valores-para-aplicacoes-de-termoplasticos/>>. Acesso em: 13 nov 2018.

MONSON, L.; BRAUNWARTH, M.; EXTRAND, C. W. Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 107, n. 1, p.355-363, 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.27057>.

NARDI, Daniela. T. **Estudo da formação de cor em polímeros irradiados com feixe de elétrons**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

NUUN, D. M., **Dyeing of Synthetic – Polymer and Acetate Fibers**, Dyers, Company Publications Trust, West Yorkshire, 1979.

OLIVEIRA, Fernando R. **Tingimento da poliamida 6,6 com corantes ácidos, reactivos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD)** 2009. Dissertação de Mestrado Química Têxtil – Universidade do Minho Escola de Engenharia, 2009.

PATERSON, M., W., A.; WHITE, J., R. Effect of water absorption on residual stresses in injection-moulded nylon 6,6. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 6229-6240

RABELLO, Marcelo. S. **Aditivos de Polímeros** – São Paulo: Artliber Editora, 2000.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher. Golden tecnologia, 2010.

SILVA SÁ, P. M. O., **Tingimento da Poliamida 6 e 6,6 com Corantes Reactivo**, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho. 2002.

VALLDEPERAS, J.; LIS, M.J NAVARRO, J.A. A difusão como controle do tingimento. **Química Têxtil**, 84: 34 - 44, 2006.