Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Dissertação de mestrado

Patrick Douglas Freitas Macedo

CARACTERIZAÇÃO DE PALMILHAS PARA TRILHO CONFECCIONADAS NOS POLÍMEROS POLIAMIDA 6 E POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE: Um estudo comparativo

Belo Horizonte
Fevereiro de 2020

Patrick Douglas Freitas Macedo

Caracterização de palmilhas para trilho confeccionadas nos polímeros poliamida 6 e polietileno de alta densidade: Um estudo comparativo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Aline Bruna da Silva

Agência Financiadora: VLI

Belo Horizonte
2020

Macedo, Patrick Douglas Freitas.
M141c Caracterização de palmilhas para trilho confeccionadas nos polímeros poliamida 6 e polietileno de alta densidade : Um estudo comparativo / Patrick Douglas Freitas Macedo. – 2020.
110 f. : il.
Orientadora: Aline Bruna da Silva

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2020.
Bibliografia.

1- Polímeros (Materiais). 2. Polietileno de Alta Densidade. 3. Intemperismo. 4. American Railway Engineering and Maintenance of Way Association. I. Silva, Aline Bruna da. II. Título.
CDD: 620.192

Ficha elaborada pela Biblioteca - Campus I – CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga CRB6 - 3261

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

CEFET-MG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

"Caracterização de palmilhas para trilho confeccionadas de Poliamida 6 e Polietileno de alta densidade: um estudo comparativo"

Patrick Douglas Freitas Macedo

Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

O Aprovada em 21 de Fevereiro de 2020

☒ Aprovada com modificações sugeridas pela banca em 21 de Fevereiro de 2020

O *Aprovada com ressalvas em 21 de Fevereiro de 2020

O Reprovado (a).

Aline Bruna da Silva

ORIENTADORA
Prof.ª Dr.ª Aline Bruna da Silva

Marcello Dumont

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

Prof. Dr. Rodrigo Lambert Orefice

* Caso o(a) candidato (a) seja aprovado com ressalvas, favor relatar as modificações necessárias e indicar um membro responsável pela verificação das correções.

A Deus,

a minha amada esposa Bruna e nosso amado filho Miguel,

e aos meus amados pais Divanil e Vera

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por ele sempre ser um pai amoroso com seus filhos e dar tudo que lhes é necessário em seu santo tempo.

Agradeço também à minha amada esposa Bruna e ao meu amado filho Miguel que pacientemente compreenderam a minha ausência em diversas noites e finais de semana estudando para o mestrado, e por sempre me encorajaram quando eu pensei que não daria mais conta. Amo muito vocês dois.

Agradeço aos meus pais Divanil e Vera por terem me dado o dom da vida e por cuidarem de mim com tanto amor até os dias de hoje mesmo já estando na idade adulta. Eu sou muito grato a vocês dois, meus pais, por que só Deus sabe o esforço que vocês fizeram e ainda fazem para que eu e os meus irmãos possam continuar estudando. Agradeço aos meus irmãos Leonardo e Paulo pelo companheirismo e amizade que temos, e que para mim são um refúgio a onde eu posso ser criança novamente e ser apenas o irmão mais velho.

Agradeço à minha orientadora professora Dra. Aline Bruna da Silva que muito pacientemente foi me moldando a ser um pesquisador, mesmo em meio a minha enorme dificuldade de me adaptar à academia. Lhe agradeço demais Aline por que certamente não teria conseguido sem você.

Agradeço à VLI nas pessoas do meu supervisor Felipe Stiegert, gerente Jean Espindola e gerente geral João Junior que sempre me apoiaram na minha carreira e promoveram todos os recursos necessários para que essa pesquisa pudesse ser realizada. Agradeço também a todos os meus amigos da VLI que sempre me apoiaram de todas as maneiras a continuar estudando e a fazer o melhor trabalho possível.

Agradeço também aos meus colegas do grupo de pesquisa em polímeros, técnicos de laboratório e servidores do CEFET-MG pela amizade e troca de conhecimento que foram importantíssimos para a realização desta pesquisa. Os guardarei sempre eu meu coração.

Por fim, agradeço ao Nélio Zaude e Jairo Santana da empresa NZ Philpolymer e ao Marcelo Sperb da empresa Wirklich por toda parceira no fornecimento das matérias primas e troca de conhecimentos. Agradeço também

ao Lucas Juliani da empresa IEME BRASIL que sempre me auxiliou em tudo para esta pesquisa, principalmente, nos ensaios de rigidez e de desgaste AREMA.

RESUMO

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do intemperismo artificial nas propriedades de palmilhas para trilhos confeccionadas nos polímeros poliamida 6 (PA6) e polietileno de alta densidade (PEAD). Palmilhas para trilho manufaturadas em PA6 e PEAD foram artificialmente envelhecidas por 30 dias, 60 dias e 90 dias em uma câmara de envelhecimento acelerado, usando o ciclo 2 especificado pela norma ASTM G154 com radiação UVB. O efeito do intemperismo sobre o desempenho das palmilhas foi avaliado através de um teste de laboratório de desgaste acelerado, em escala real, proposto pela *American Railway Engineering and Maintenance-of-Way Association* (AREMA). A rigidez das palmilhas foi caracterizada antes e depois do intemperismo, usando a metodologia proposta pela norma europeia EN-13146-9. Alterações na estrutura química, propriedades térmicas e de desgaste foram avaliadas por FTIR, DSC e MEV, respectivamente. Os resultados de FTIR e MEV mostraram que os polímeros foram degradados por oxidação, resultando em cisão das cadeias poliméricas. Como resultado da cisão das cadeias poliméricas, houve a redução da rigidez inversamente proporcional ao tempo de exposição ao intemperismo. A amostra de PEAD envelhecida por 90 dias mostrou que a degradação por envelhecimento afetou a resistência ao desgaste dessas palmilhas, a palmilha apresentou múltiplas fissuras em sua superfície após o ensaio. Apesar da degradação oxidativa, a palmilha para trilho fabricada com PA6 não apresentou alterações significativas no seu desempenho no teste AREMA.

Palavras chave: Palmilha Para Trilho, Poliamida 6, Polietileno de Alta Densidade, Intemperismo, AREMA.

ABSTRACT

The effect of artificial weathering on the properties of rail pads made of polyamide 6 (PA6) and high-density polyethylene (HDPE) were investigated. Rail pads manufactured in PA6 and HDPE were artificially weathered for 30 days, 60 days and 90 days in an accelerated chamber using cycle 2 specified by the ASTM G154 standard with UVB radiation. The effect of weathering on the performance of the rail pads was evaluated through a laboratory test of accelerated wear on a real scale proposed by the American Railway Engineering and Maintenance-of-Way Association (AREMA). The stiffness of the rail pads was characterized before and after the weathering, using the methodology proposed by European standard EN-13146-9. Changes in chemical structure, thermal properties and wear were evaluated by FTIR, DSC and SEM, respectively. The FTIR and SEM results showed that the polymers were degraded by oxidation resulting in polymerics chain scission. As a result of the chain scission, the rail pads stiffness decreased inversely proportional to the time of weather exposure. The sample of HDPE weathered for 90 days showed that weathering degradation affected these rail pads wear resistance, the rail pad surface showed multiple cracks after wear test. Despite the oxidative degradation, the rail pad manufactured in PA6 did not show significant changes in performance in the AREMA test.

Keywords: Rail Pad, Polyamide 6, High Density Polyethylene, Weathering, AREMA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Conjunto de fixação FastClip®. (1) – Palmilha polimérica; (2) – Ombreira; (3) – Clipe elástico..... 20
Figura 2 - Trecho da Ferrovia Centro Atlântica com dormente de concreto e fixação FastClip®..... 21
Figura 3 - PPT de poliuretano Sylodyn® (Modelo europeu)..... 21
Figura 4 - Palmilha de PEAD da NSW Suburban Network (Modelo australiano) 22
Figura 5 - Conjunto de PPT: Base de PA 6,6 e camada superior de TPU. (Modelo americano) 22
Figura 6 - Palmilha de PEAD modelo utilizado na FNS (Brasil) 23
Figura 7 - Palmilha de PA 6 modelo utilizado na FCA (Brasil) 23
Figura 8 - Palmilha de TPU modelo utilizado na Vale EFC (Brasil)..... 23
Figura 9 - Mero do PEAD. 29
Figura 10 - Estrutura da cadeia polimérica do PE..... 30
Figura 11 - Reação química de obtenção do Nylon 6 31
Figura 12 - Cisão Beta do radical alcoxila formando um polímero com terminação em carbonila e um polímero com radical livre. 34
Figura 13 - O radical alcoxila se decompôs em um polímero com o grupo funcional carbonila e um composto orgânico com radical livre. 34
Figura 14 - Radical alcoxila promovendo a decomposição do hidroperóxido. . 34
Figura 15 - Reação entre duas alcoxilas formando simultaneamente polímeros com grupos cetonas e hidroxila..... 35
Figura 16 - Terminação por encontro entre radicais 35
Figura 17 - Terminação por encontro de baixo peso molecular. 36
Figura 18 - Espectro da radiação solar. 37
Figura 19 - Reação de Norrish I 38
Figura 20 - Reação de Norrish II. 39
Figura 21 - Iniciação da degradação por UV das poliamidas alifáticas..... 39

Figura 22 - Formação do radical peróxido a partir da reação da alquila com o oxigênio. 40
Figura 23 - Formação do hidroperóxido a partir da reação do radical peróxido com uma cadeia polimérica vizinha. 40
Figura 24 - Degradação por UV PEAD. 42
Figura 25 - Formação do radical peróxido. 42
Figura 26 - Formação do hidroperóxido. 43
Figura 27 - Imagem de MEV da superfície da amostra de PEAD sem exposição ao envelhecimento acelerado (a) e a superfície do mesmo material após 2.000 horas de exposição à radiação UV apresentando trincas devido à perda da cristalinidade (b) 45
Figura 28: Perda da resistência ao impacto e aumento da cristalinidade do HDPE após envelhecimento natural na cidade do Rio de Janeiro (Brasil). Adaptado de (MENDES et al., 2003) 45
Figura 29 - Mecanismos de desgaste por abrasão. 50
Figura 30 - Sub-classificação do desgaste abrasivo em desgaste em dois corpos e desgaste entre três corpos. 52
Figura 31 - Aumento da resistência ao desgaste com o aumento da dureza. ... 53
Figura 32 - AREMA teste 6 – Desgaste e resistência à abrasão com o atuador duplo. 54
Figura 33 - AREMA teste 6 – Desgaste e resistência à abrasão com o dormente inclinado. 55
Figura 34 - Medição inicial da superfície do dormente de concreto antes do ensaio de desgaste 56
Figura 35 - Equipamento de desgaste Taber. 57
Figura 36 - Tribômetro de pino contra disco utilizando uma amostra de PA 6,6 como material de disco. 58
Figura 37 - Ensaio de pino contra disco utilizando o material do trilho como amostra de disco e o material da roda como amostra de pino. 59
Figura 38 - Desenho da palmilha para trilho utilizada pela VLI. 62
Figura 39 - Configuração do ensaio de determinação da rigidez estática e dinâmica de PPT. 65

Figura 40 - Vista superior da configuração do ensaio de desgaste por abrasão AREMA. 67
Figura 41 - Vista inferior da configuração do ensaio de desgaste por abrasão AREMA. 67
Figura 42 - Medição da espessura do concreto com o auxílio da placa gabarito. 68
Figura 43 - Fluxograma da parte experimental 69
Figura 44 - Espectro de FTIR das palmilhas antes e após a exposição ao intemperismo acelerado por 30, 60 e 90 dias.....71
Figura 45 - Espectro de FTIR das palmilhas antes e após o envelhecimento acelerado por 30, 60 e 90 dias com a região destacada correspondente aos produtos à base de carbonila: 73
Figura 46 - Índice de carbonila em função do tempo de exposição: 75
Figura 47 - Curvas de DSC em função do tempo de exposição. 77
Figura 48- Imagens obtidas por MEV da superfície das palmilhas de PA 6 e de PEAD, respectivamente: (a) e (b) Amostras controle, sem envelhecimento; (c) e (d) Amostras envelhecidas por 30 dias; (e) e (f) Amostras envelhecidas por 60 dias; (g) e (h) Amostras envelhecidas por 90 dias. 82
Figura 49 - Micrografias de MEV da superfície da palmilha PA 6 envelhecidas por 90 dias com destaque para as fissuras observadas. 83
Figura 50 - Micrografia de MEV da amostra de PEAD com 2% de negro de fumo envelhecida naturalmente por 8 anos na Ferrovia Norte Sul (Brasil).....84
Figura 51 - Micrografia de MEV das superfícies das amostras de PA 6 após serem submetidas ao ensaio de desgaste AREMA (a) controle e (b) após 90 dias de envelhecimento. 85
Figura 52 - Micrografia de MEV das superfícies das amostras de PEAD após serem submetidas ao ensaio de desgaste AREMA (a) controle e (b) após 90 dias de envelhecimento. 86
Figura 53 - Variação do desgaste no teste AREMA em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado para as palmilhas de PA 6 e de PEAD. 89

Figura 54 - Palmilhas antes do ensaio de abrasão (a) PA 6 controle e (b) PA 6 envelhecida por 90 dias; Palmilha de PA6 controle após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (c) e (e) respectivamente; e palmilha de PA6 envelhecida por 90 dias após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (d) e (f) respectivamente. 90
Figura 55 - Palmilhas antes do ensaio de abrasão (a) PEAD controle e (b) PEAD envelhecido por 90 dias; Palmilha de PEAD controle após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (c) e (e) respectivamente; e palmilha de PEAD envelhecido por 90 dias após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (d) e (f) respectivamente. 92
Figura 56 - Fratura da palmilha de PEAD envelhecida durante o ensaio de desgaste AREMA. 93
Figura 57 - Variação do desgaste da superfície do dormente de concreto no teste AREMA em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. (a) para as palmilhas de PA 6 e (b) para as palmilhas de PEAD. 94
Figura 58 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PA 6 controle. Os círculos pretos na imagem são os locais aproximados de medição de desgaste.....95
Figura 59 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PA 6 envelhecida por 90 dias. 95
Figura 60 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PEAD controle. 96
Figura 61 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PEAD envelhecida por 90 dias. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação progressiva da rigidez dinâmica. 25
Tabela 2 - Recomendações da empresa Vossloh acerca do tipo de polímero a ser utilizado em cada tipo de ferrovia. 26
Tabela 3 - Classificação de tipos de polímeros a serem utilizados nas palmilhas proposto pela AREMA (2016). 27
Tabela 4 - Tabela de propriedades do PEAD. 31
Tabela 5 - Principais propriedades mecânicas da poliamida 6.....32
Tabela 6 - Propriedades dos materiais utilizados 63
Tabela 7 - Principais bandas de absorção da PA6 e PEAD no espectro de FTIR. 70
Tabela 8 - Temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) dos polímeros antes e após o envelhecimento acelerado. 78
Tabela 9 - Variação da rigidez estática e dinâmica em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado para as palmilhas de PA 6 e de PEAD. 87

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AREMA: American railway engineering and maintenance-of-way association
BR: Polibutadieno
CB: Do inglês *Carbon back*
DAM: Do inglês *Dry as moldaded* – Seco como moldado
DMA: Do inglês *Dynamic mechanical analysis* - Análise Dinâmico Mecânica (DMA)
DSC: Do inglês *Differential scanning calorimetry* -Calorimetria exploratória diferencial
E: Módulo de Elasticidade
EFC: Estrada de Ferro Carajás
EPDM: Borracha de etileno-propileno
EVA: Etileno Acetado de Vinila
IC: Índice de carbonila
FCA: Ferrovia Centro Atlântica
FNS: Ferrovia Norte Sul
HALS: Do inglês *Hindered Amine Light Stabilizer*-Estabilizadores de amina impedida para luz.
LLDPE: Linear low density polyethylene
MDPE: Medium density polyethylene
NR: Do inglês *Natural rubber* - Borracha natural
PA 6: Poliamida 6
PEAD: Polietileno de Alta Densidade
PMMA: Polimetacrilato de Metila (PMMA)
PP: Polipropileno
PPT: Palmilha Para Trilho
PS: Poliestireno
PU: Poliuretano
PVC: Policloreto de Vinila

TER: Do inglês *Thermoplastic elastomer rubber*- Borracha termoplástica (TER)

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_m: Temperatura de fusão

TPE: Elastômero termoplástico

TPU: Poliuretano Termoplástico

UV: Radiação Ultravioleta

X_c: Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **16**

2 OBJETIVOS **19**

2.1 Objetivos gerais **19**

2.2 Objetivos específicos **19**

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **20**

3.1 Palmilha para trilho **20**

3.2 Polietileno de alta densidade (PEAD) **29**

3.3 Poliamida 6 ..... **31**

3.4 Degradação por intempéries em polímeros **32**

3.4.1 Reação de degradação por auto-oxidação 33

3.4.2 Degradação por radiação ultravioleta 36

3.5 Mecanismos de degradação por radiação ultravioleta em polímeros e perda de propriedades **39**

3.5.1 Poliamida 6 39

3.5.2 Polietileno de Alta Densidade 42

3.6 Estabilização de polímeros **45**

3.7 Degradação por desgaste **48**

3.7.1 Desgaste por abrasão 50

3.7.2 Ensaios de desgaste 53

3.8 Degradação for fadiga **59**

3.9 Conclusão da revisão bibliográfica **60**

4 MATERIAIS E MÉTODOS **62**

4.1 Materiais **62**

4.2 Metodologia **63**

4.2.1 Envelhecimento acelerado 63

4.2.2 Caracterização estrutural, térmica e morfológica das palmilhas para trilho..... 63

4.2.3 Determinação da rigidez estática e dinâmica das palmilhas - EN 13146-9.... 64

4.2.4 Ensaio de desgaste acelerado AREMA 66

4.2.5 Fluxograma do programa experimental 68

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....70

5.1 Análise Estrutural por FTIR 70

5.2 Análise térmica por DSC 77

5.3 Análise morfológica por MEV.....81

5.4 Rigidez estática e dinâmica de palmilhas para trilho - EN 13146-9..... 87

5.5 Ensaio de desgaste acelerado AREMA 88

6 CONCLUSÃO 98

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....100

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS 101

1 INTRODUÇÃO

Ferrovias são fundamentais para a logística e o crescimento econômico dos países devido a sua grande capacidade de transporte com baixo consumo energético, baixo custo e menor impacto ao meio ambiente comparado aos demais meios de transporte (SOL-SÁNCHEZ et al., 2014), (GUI; WU, 2020), (ENSHAEI et al., 2020), (DU; VU, 2020).

Materiais poliméricos possuem uma grande importância para as empresas ferroviárias. Esses materiais são utilizados em vários componentes da ferrovia tais como locomotivas, vagões, carros de passageiros e palmilhas para trilho (PPT) (ITO; NAGAI, 2008). Vários polímeros são aplicados em componentes da via permanente, como exemplo as poliamidas (PA) que são amplamente utilizadas na fabricação de PPT (WEI, 2017), sistema de fixações e juntas metálicas (ITO; NAGAI, 2008). Os poliuretanos (PU) que são amplamente utilizados em PPT, palmilhas para dormente (JAYASURIYA et al., 2019), e as palmilhas para lastro (NGAMKHANONG et al., 2019). O polipropileno (PP) tem sido utilizado em geogrelhas flexíveis para reforço do lastro (SWETA; HUSSAINI, 2019), e o polietileno de alta densidade (PEAD) na fabricação de PPT (KIAN et al., 2020), dormentes (KHALIL, 2018) e em dispositivos de drenagem (GUO et al., 2018).

Muitos outros polímeros são utilizados em inúmeras aplicações nas ferrovias e por isso essa classe de material possui uma elevada importância financeira para esse setor (ITO; NAGAI, 2008). Dentre os componentes poliméricos utilizados em ferrovias as PPT apresentam particular importância, pois são amplamente empregadas na via permanente, com cerca de 2600 unidades a 3600 unidades por quilômetro de ferrovia (ITO; NAGAI, 2008), (ESVELD, 2011). Além da sua elevada representatividade numérica e consequentemente financeira, as PPT são extremamente importantes na proteção do dormente de concreto contra o contato abrasivo do trilho na região do apoio do trilho, segundo Zeman et al. (2010) esse é o motivo da maior parte das falhas em dormentes de concreto em ferrovias de carga pesada nos Estados Unidos. Como o dormente de concreto é o segundo componente de maior valor

econômico da via permanente, garantir a sua durabilidade é estratégica para as companhias ferroviárias (WOO; PARK, 2014).

Apesar da elevada relevância financeira deste componente, poucos são os estudos dos parâmetros de desempenho e de vida útil das PPT, evidenciando uma lacuna na literatura (WOO; PARK, 2014). Os estudos mais recentes sobre PPT focam principalmente na determinação da rigidez para prevenir danos ao trilho, dormente, sistema de fixação e à via permanente (ZHANG et al., 2020), (KHAJEHDEZFULY, 2019), (JU et al., 2018), (WANG et al., 2018), (MAZILU; LEU, 2017), (WEI et al., 2017), mas poucos são os estudos que abordam a deterioração das propriedades dos polímeros devido à ação das intempéries, fadiga mecânica e desgaste (ITO; NAGAI, 2008) (WOO; PARK, 2014).

Devido à pouca disponibilidade de literatura nesta área a escolha do tipo de polímero para ser utilizado na fabricação das palmilhas tem sido empírica pelas companhias ferroviária, como exemplo, a PA6 e o PEAD que são amplamente utilizados nas ferrovias do Brasil sem nenhum estudo científico que justifique a sua escolha para esta aplicação (MACEDO; DA SILVA, 2018).

Outros termoplásticos como os poliésteres (TPE), etileno acetado de vinila (EVA) e poliuretanos (PU) também são utilizados na fabricação de PPT, contudo não há nenhuma referência na literatura sobre a vida útil de palmilhas fabricadas a partir desses polímeros (SOL-SÁNCHEZ et al., 2014), (ITO; NAGAI, 2008), (WANG et al., 2018), (MAZILU; LEU, 2017), (WEI et al., 2017).

Um fator a ser considerado na seleção do polímero ideal para esta aplicação é a determinação de sua vida útil, pois as PPT são utilizadas em ambientes externos submetidos à ação de vários tipos de intempéries. Neste ambiente os polímeros são degradados pelas vias da degradação foto-oxidativa devido à radiação solar, degradação térmica e degradação por hidrólise (ITO; NAGAI, 2008). Além do intemperismo, os polímeros sofrem a degradação por desgaste e por fadiga devido à movimentação dos trens (ITO; NAGAI, 2008). A velocidade de degradação mecânica depende de parâmetros operacionais e geométricos das ferrovias tais como: Carga por eixo, tonelagem anualmente transportada, topografia da ferrovia, velocidade dos trens, e etc. Portanto, a

determinação da vida útil das palmilhas é complexa e dependerá das condições ambientais e de operação de cada ferrovia (WOO; PARK, 2014).

Uma importante metodologia de avaliação do desempenho das PPT é proposta *pela American Railway Engineering and Maintenance-of-Way Association* – AREMA no seu manual de engenharia ferroviária (AREMA, 2016). A AREMA (2016) propõe um ensaio de desgaste no qual é possível simular o mais próximo possível as condições reais de uso das PPT nas ferrovias em laboratório. Simular as condições reais de uso das PPT em laboratório é fundamental para se obter resultados de desgaste, pois a resistência ao desgaste não é uma propriedade intrínseca do polímero e depende fortemente do sistema tribológico no qual ele está inserido (ZUM-GAHR, 1987). Contudo, os resultados deste ensaio não são encontrados na literatura provavelmente por serem dados sigilosos das companhias ferroviárias.

Com isso, este trabalho teve o objetivo de selecionar o polímero ideal dentre as duas opções mais amplamente utilizadas nas ferrovias de carga do Brasil que são a PA6 e o PEAD. A metodologia utilizada se baseou na avaliação da influência das intempéries sobre as propriedades de resistência ao desgaste, proposto pela norma americana AREMA (2016), e de rigidez estática e dinâmica proposto pela norma europeia EN 13146-9 (EN, 2011) da peça palmilha para trilho através do envelhecimento artificial acelerado em laboratório. Para avaliar o efeito do envelhecimento na degradação das propriedades mecânicas e tribológicas também foram investigas as modificações na estrutura química, nas propriedades térmicas e na morfologia da superfície das amostras por FTIR, DSC e MEV. A rota experimental utilizada neste trabalho é inédita na literatura, pois levou em consideração os valores de esforços mecânicos dinâmicos reais da ferrovia bem como a utilização de todos os componentes em sua escala real de utilização.

.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar comparativamente as propriedades de palmilhas para trilhos confeccionadas a partir de PEAD e PA6, antes e após envelhecimento acelerado, e estabelecer correlações entre os requisitos da aplicação e as propriedades dos polímeros a fim de selecionar o polímero ideal para ser utilizado como palmilha para trilho.

2.2 Objetivos específicos

1) Realizar o envelhecimento acelerado de peças de palmilhas para trilho utilizando uma câmara de envelhecimento por radiação ultravioleta (UV) simulando o envelhecimento nos períodos de 30 dias, 60 dias e 90 dias.
2) Caracterizar as palmilhas de PA6 e PEAD no que se refere à estrutura química (Por FTIR), propriedades térmicas (Por DSC), morfológicas (Por MEV), mecânicas pelo ensaio de rigidez estática e dinâmica de palmilhas proposto pela norma europeia EN 13146-9 (EN, 2012) e de resistência ao desgaste através do ensaio proposto pela norma americana AREMA (AREMA, 2016).
3) Fazer análise comparativa das propriedades dos dois polímeros, antes e após o envelhecimento acelerado.
4) Realizar a seleção do polímero ideal dentre a PA6 e o PEAD utilizando como parâmetro a perda de propriedades dos polímeros após o envelhecimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

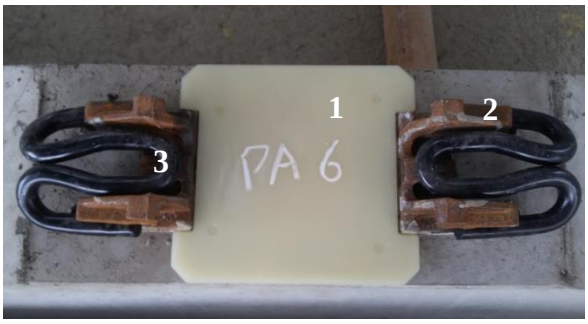
3.1 Palmilha para trilho

Palmilhas para trilho (PPT) são utilizadas pelas companhias ferroviárias no conjunto de componentes que realizam a fixação do trilho ao dormente de concreto. Este tipo de dormente é mais sensível às cargas de média/alta frequência do que o dormente de madeira e com isso necessita de palmilhas para atenuar tais cargas (HANSAN, 2019), (PÉREZ et al., 2020). Além da função de atenuar as cargas oriundas dos trens, as PPT também possuem à função de proteger o dormente de concreto do contato abrasivo do trilho a fim de evitar o seu desgaste (HANSAN, 2019). Portanto, devido à necessidade destas duas propriedades, resiliência e resistência à abrasão, as PPT são tradicionalmente confeccionadas de material polimérico (DO CARMO, 2014).

A palmilha para trilho teve o seu design e composição modificados ao longo dos últimos 30 anos. Inicialmente, esse componente era confeccionado a partir de uma única camada e de um único tipo de polímero, e atualmente, pode ser confeccionada pela junção de várias camadas feitas em polímeros diferentes (DO CARMO, 2014).

Cada dormente de concreto possui duas unidades de conjunto de fixação para fixar as duas fileiras de trilhos. Um exemplo, é o conjunto FastClip® que é composto por dois clipes elásticos, duas ombreiras e uma palmilha polimérica conforme apresentado nas Figura 1 e 2 (ESVELD, 2001).

Figura 1 - Conjunto de fixação FastClip®. (1) – Palmilha polimérica; (2) – Ombreira; (3) – Clipe elástico.



Fonte: Próprio autor.

Figura 2 - Trecho da Ferrovia Centro Atlântica com dormente de concreto e fixação FastClip®

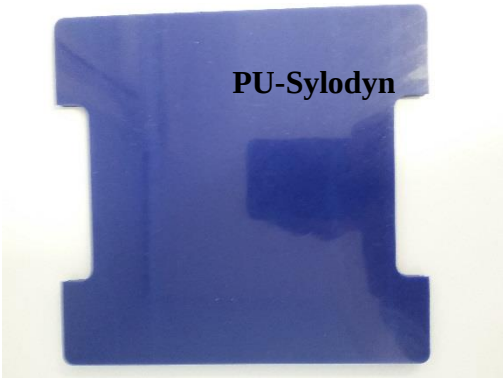
Fonte: Próprio autor.

Em relação aos materiais usados na confecção de palmilhas, o Etileno Acetado de Vinila (EVA) foi um dos primeiros polímeros a serem usados em larga escala (DEAN; HARRISON, 1982). Entretanto, devido a sua baixa resistência à abrasão, este material, foi gradualmente substituído por outros polímeros tais como: O PEAD e a borracha natural e/ou sintética (DO CARMO, 2014).

Na Europa, um tipo especial de poliuretano, o Sylodyn®, tem sido utilizado com sucesso, o seu diferencial se consiste na elasticidade que pode ser customizada conforme a necessidade de cada ferrovia (LOY; AUGUSTIN, 2014). Na Austrália, o PEAD tem sido largamente utilizado nas linhas da NSW Suburban Network (REMENNIKOV; KAEWUNRUEN; IKAUNIEKS, 2006). Nos EUA, o conjunto mais comum é a palmilha de poliuretano termoplástico (TPU) sobre uma base anti-abrasão de poliamida 6,6 (DO CARMO, 2014). O Brasil tem utilizado diferentes polímeros para esta aplicação: A Ferrovia Centro Atlântica (FCA) utiliza a palmilha de PA 6, a Ferrovia Norte Sul (FNS) foi construída utilizando a palmilha de PEAD (MACEDO; DA SILVA, 2018) e a Vale S.A na sua Estrada de Ferro Carajás (EFC) utilizou o TPU (DE OLIVEIRA, 2017).

São apresentadas nas figuras 03 a 08 os principais modelos de palmilhas para trilhos utilizados no mundo:

Figura 3 - PPT de poliuretano Sylodyn® (Modelo europeu).

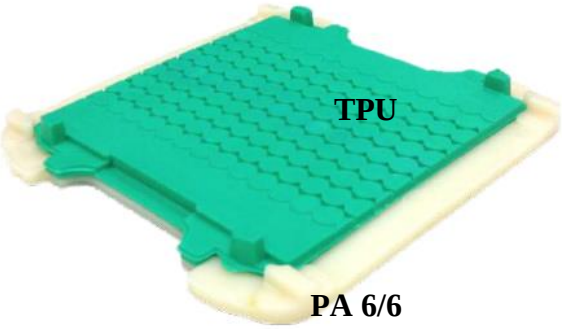


Fonte: Próprio autor.

Figura 4 - Palmilha de PEAD da NSW Suburban Network (Modelo australiano)

Fonte: Adaptado de Remennikov, Kaewunruen e Ikaunieks (2006)

Figura 5 - Conjunto de PPT: Base de PA 6,6 e camada superior de TPU. (Modelo americano)



Fonte: Adaptado de Do Carmo (2014)

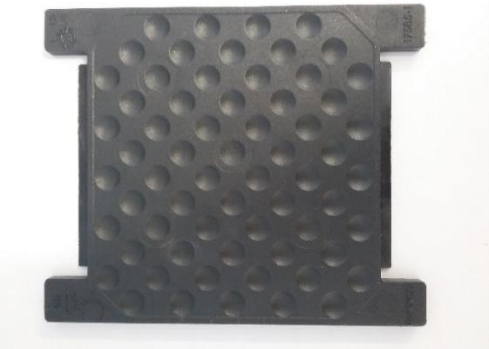
Figura 6 - Palmilha de PEAD modelo utilizado na FNS (Brasil)

Fonte: Próprio autor.

Figura 7 - Palmilha de PA 6 modelo utilizado na FCA (Brasil)

Fonte: Próprio autor.

Figura 8 - Palmilha de TPU modelo utilizado na Vale EFC (Brasil)



Fonte: Próprio autor.

Diversos trabalhos abordam a temática da importância e da caracterização da rigidez estática e dinâmica das palmilhas para diferentes tipos de materiais e aplicações (ZHANG et al., 2020), (KHAJEHDEZFULY, 2019), (JU et al., 2018), (WANG et al., 2018), (MAZILU; LEU, 2017), (WEI et al., 2017), (NGAMKHANONG et al., 2018), entretanto são poucos os estudos sobre a deterioração das propriedades dos polímeros devido à ação das intempéries e da fadiga mecânica (ITO; NAGAI, 2008), (WOO; PARK, 2014).

Sobre a temática da importância da rigidez para a ferrovia, Zhang et al. (2020) estudaram a influência da rigidez da palmilha na intensidade da relação da força normal atuante na interface trilho-palmilha com a força normal na interface roda-trilho. O estudo foi realizado através da medição destas forças com o auxílio de sensores de pressão *in loco* em um trecho da ferrovia Chinesa Chongqing - Huaihua Railway. Os resultados encontrados mostraram que o aumento da rigidez de 190,5kN.mm^{-1} para 443,6kN.mm^{-1} resultou no aumento da relação das forças em até 30%. O aumento desta relação resulta consequentemente no aumento da força normal atuante na interface trilho-palmilha que por sua vez pode aumentar a deterioração por fadiga e/ou desgaste da palmilha e/ou do dormente de concreto (ZHANG et al., 2020).

Outro estudo sobre a rigidez das palmilhas foi conduzido por Khajehdezfuly (2019), em ferrovia do tipo *slab track railway,* que é um tipo de ferrovia que não utiliza lastro ferroviário e os trilhos são assentados diretamente em um pavimento de concreto (ESVELD, 2001). A pesquisa estudou a influência da rigidez das palmilhas sobre o fator de impacto dinâmico, que é a razão da força normal dinâmica pela força normal estática, através de simulações por elementos finitos. Previamente a simulação computacional foi validada através de uma instrumentação de campo em um trecho do metrô da cidade de Isfahan (Irã). No estudo foram consideradas as seguintes categorias de rigidez apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Classificação progressiva da rigidez dinâmica.

Tipo de rigidez	Rigidez ($kN.mm^{-1}$)
Muito macia	20
Macia	80
Média	150
Dura	300
Muito dura	500

Fonte: Adaptado de Khajehdezfuly (2019)

Os resultados mostraram que com o aumento da rigidez da palmilha de $20kN.mm^{-1}$ para $500kN.mm^{-1}$ o fator de impacto dinâmico aumentou em até 45%. O autor também verificou que o aumento da rigidez provoca a elevação da velocidade crítica, que é a velocidade em que o fator de impacto dinâmico é máximo para uma determinada rigidez de palmilha (KHAJEHDEZFULY, 2019). Portanto, ressalta-se a importância de se considerar a rigidez da palmilha nos projetos operacionais da ferrovia a fim de se escolher uma rigidez de palmilha que não configure uma velocidade crítica superior à velocidade máxima autorizada dos trens, evitando assim, um fator de impacto dinâmico alto que irá degradar mais rapidamente a geometria e os componentes da linha férrea.

Algumas normas e empresas do setor ferroviário já se preocuparam em classificar o uso de diferentes tipos de polímeros, que possuem diferentes rigidezes, de acordo com o tipo de ferrovia em que a palmilha será utilizada. As recomendações da Vossloh S.A, uma das maiores empresas de sistema de fixação do mundo, são apresentadas na Tabela 2 (DYK, 2016):

Tabela 2 - Recomendações da empresa Vossloh acerca do tipo de polímero a ser utilizado em cada tipo de ferrovia.

Rigidez dinâmica ($kN.mm^{-1}$)	**Tipo de ferrovia**	**Tipo de polímero**
< 200	Ferrovias de alta velocidade (*high speed*) e de passageiros	EPDM, NR, BR, PU, TPU, TPE
> 200	Ferrovias de carga pesada (*heavy haul)* ou linhas industriais	EVA, HDPE, TPU

Fonte: Adaptado de Dyk (2016)

A norma de componentes ferroviários elaborada pela *American Railway Engineering and Maintenance-of-Way Association-AREMA* (AREMA, 2016) também propõe uma classificação do uso de palmilhas de acordo com o tipo de ferrovia, contudo ainda inclui uma especificação com relação ao traçado da ferrovia e tipo de material a ser utilizado na interface dormente de concreto-trilho conforme apresenta a Tabela 3:

Tabela 3 - Classificação de tipos de polímeros a serem utilizados nas palmilhas proposto pela AREMA (2016).

Tipo de ferrovia	**Grau de curvatura das curvas**	**Material apoio do trilho no dormente**	**Tipo de polímero**
Ferrovias de carga pesada e Ferrovias de passageiros de alta velocidade	< 2º	Concreto padrão	Palmilha de um único componente de borracha reforçada ou termoplástica
Ferrovias de carga pesada e Ferrovias de passageiros de alta velocidade	2º-11º	Concreto padrão	Sanduíche de três componentes sendo um deles necessariamente o PU e restante a ser definido pela ferrovia Sanduíche de dois componentes sendo um deles necessariamente o TPU e restante a ser definido pela ferrovia Palmilha de um único componente de elastômero
		Aço	PU
Metrô	0º-11º	Concreto padrão	A seleção do tipo polímero será customizada de acordo com a necessidade da ferrovia. (Rigidez, resistência elétrica, vida útil desejada)
Ferrovias de carga pesada, Ferrovias de passageiros de alta velocidade e Metrô	> 11º	O tipo de material do apoio do trilho no dormente de concreto e da palmilha será projetado de acordo com a necessidade da ferrovia.	

Fonte: Adaptado de AREMA (2016)

Apesar da AREMA (2016) propor sugestões de tipo de polímeros a serem utilizados na confecção das PPT, a norma não apresenta a metodologia que foi utilizada para gerar esta classificação. Além disso, para alguns tipos de ferrovias como as ferrovias de carga com grau de curvatura superior a 11º e metrôs com grau de curvatura inferior a 11º a norma não apresenta uma sugestão e deixa

livre para que a ferrovia realize a escolha do material de acordo com as suas necessidades. Portanto, evidencia-se novamente uma lacuna nesta área do conhecimento.

A falta de uma metodologia clara para a escolha do tipo de polímero para a fabricação das PPT muitas vezes acarreta na escolha empírica por parte das empresas ferroviárias. Um exemplo, é o metrô da cidade de Vancouver (Canadá) que utiliza uma palmilha feita de EVA (HANSAN, 2019) cuja rigidez é de 245-255kN.mm^{-1}, sendo, portanto, classificada como adequada para o uso em ferrovias de carga pesada e não de metrô (DYK, 2016). Outro exemplo, é a ferrovia de carga pesada da Estrada de Ferro Carajás (EFC), no Brasil, que originalmente utilizou a palmilha de TPU da BASF (DEGROSS; WEGENER, 2016), contudo conforme apresentado por De Oliveira (2017) o desempenho destas palmilhas não tem atendido a necessidade da ferrovia e a palmilha e os dormentes de concreto estão sofrendo desgastes prematuros levando ao fim de vida útil destes dois componentes. Macedo e Da Silva (2018) também avaliaram o desempenho deste TPU através do ensaio de desgaste acelerado proposto pela AREMA (2016) e confirmaram que este material apresentou desgaste 1.000% superior às palmilhas feitas de PA6 e PEAD. Muitos outros casos de seleção empírica são encontrados na literatura como nas ferrovias de carga pesada da VLI, no Brasil, que utilizam a palmilha de PA6 na Ferrovia Centro Atlântica-FCA e de PEAD na Ferrovia Norte Sul-FNS (MACEDO, DA SILVA, 2019). Essas companhias ferroviárias carecem de uma metodologia de seleção de materiais mais apurada para verificar se a escolha dos materiais atualmente utilizados nas PPT são os melhores para a necessidade de suas ferrovias.

A vida útil das PPT é um dos parâmetros mais importantes para a escolha do tipo de polímero a ser utilizado na fabricação das palmilhas (WOO; PARK, 2014), contudo poucas são as referências que apresentam dados reais de vida útil deste componente. Kaewunruen e Remennikov (2008) constaram que palmilhas de PEAD com 5.5mm de espessura estavam ainda apresentando bom desempenho mesmo após 20 anos de uso na ferrovia Rail Corporation na região de *New South Gales* (Austrália). O volume transportado estimado durante esse período foi de 110 milhões de toneladas brutas trafegadas. Os autores também

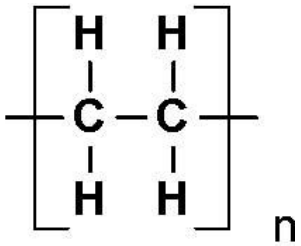
determinaram através de ensaios laboratoriais e simulação por elementos finitos que a taxa de degradação da rigidez dinâmica desta palmilha de PEAD é de 1,5% a 2% ao ano. Essa referência de taxa de deterioração da rigidez dinâmica das palmilhas de PEAD tem sido utilizada até em pesquisas recentes de degradação de componentes de via permanente (KAEWUNRUEN et al., 2019), (NGAMKHANONG et al., 2018). Os próprios autores salientam a necessidade de se estudar a taxa de degradação de outros materiais de palmilhas para auxiliar as companhias ferroviárias no planejamento da manutenção deste componente (KAEWUNRUEN; REMENNIKOV, 2008) sempre buscando materiais que possuem a maior vida útil possível (PÉREZ et al., 2020).

Na busca de materiais que possuem maior vida útil empresas como a DuPount S.A tem proposto o uso de materiais inovadores como o, *DuPont™ Hytrel® thermoplastic elastomer*, para serem utilizados na fabricação de palmilhas para trilho, contudo os resultados não têm sido positivos como apresentado por Pérez et al. (2020) apud Carrascal et al. (2010) que mostraram que a rigidez destas palmilhas aumentaram em 44% com apenas 3 anos de uso.

3.2 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD é um polímero caracterizado pela sua densidade entre 0,940g.cm^{-3} a 0,970g.cm^{-3} conforme apresenta a norma ASTM 1248-16 (ASTM, 2016). A sua estrutura é composta de ligações simples de carbonos e hidrogênios conforme é apresentado pela Figura 9:

Figura 9 - Mero do PEAD.



Fonte: Adaptado de Mckeen (2016)

O PEAD possui cadeias poliméricas lineares com pequena quantidade de ramificações curtas (Figura 10) que pode lhe conferir alta cristalinidade de até 90% (MCKEEN, 2016).

Figura 10 - Estrutura da cadeia polimérica do PE

Fonte: Adaptado de Mckeen (2016)

O PEAD é considerado um polímero *commodity* e é vastamente utilizado em diversos seguimentos como na indústria alimentícia, construção civil, agricultura, mineração, etc (MCKEEN, 2016). O consumo mundial deste polímero em 2016 foi de 103 milhões de toneladas e o preço do seu quilo negociado no Brasil em outubro de 2017 foi de US$ 6,60 (PLASTIC INSIGHT, 2020).

As principais propriedades do PEAD são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Tabela de propriedades do PEAD.

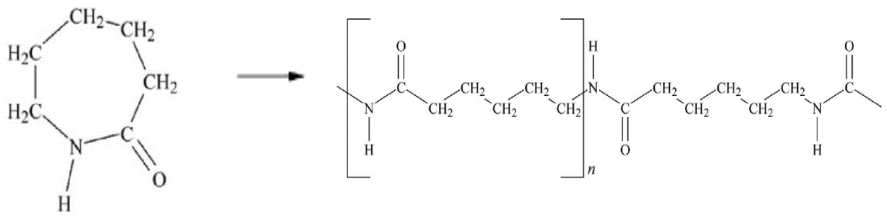
Propriedade	Valor	Norma/Condições
Resistência à tração	10MPa a 60MPa	ASTM D-638 23ºC DAM – Depende da massa molecular
Módulo de elasticidade	900MPa	Depende da massa molecular e da morfologia estrutural
Temperatura de transição vítrea	-123ºC	DSC
Temperatura de fusão	118ºC a 146ºC	Depende da massa molecular, condições de cristalização e métodos de medidas
Dureza	45Shore D a 70Shore D	ASTM D-2240 23ºC DAM
Resistência ao impacto	$30J.m^{-1}$ a $200J.m^{-1}$	ASTM D-256 23ºC DAM
Densidade	$0,94g.cm^{-3}$ a $0,97g.cm^{-3}$	ASTM D-792 23ºC DAA

Fonte: Adaptado de Mark (2009)

3.3 Poliamida 6

A poliamida 6 é obtida a partir da polimerização por abertura do anel do monômero ε-caprolactama (MCKEEN, 2016), conforme é apresentado pela Figura 11:

Figura 11 - Reação química de obtenção do Nylon 6



ε-caprolactama PA 6

Fonte: Adaptado de Mckeen (2016)

A poliamida 6 é considerada um polímero de engenharia e é vastamente utilizada na indústria automobilística, aeronáutica, alimentícia, construção civil, componentes de ferramentaria, etc. Possui boa relação de resistência e rigidez, capacidade de resistir a altas temperaturas, boas propriedades de resistência à abrasão e estabilidade química (MARK, 2009).

O consumo mundial da PA6 em 2016 foi de 4,4 milhões de toneladas e em fevereiro de 2018 a média do preço do quilo negociada no Brasil foi de US$ 4,83 (PLASTIC INSIGHT, 2020).

As principais propriedades mecânicas da poliamida 6 são apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5 - Principais propriedades mecânicas da poliamida 6

Polímero	Valor	Norma/Condições
Resistência à tração	62MPa a 117MPa	ASTM D-638 23ºC DAM
Módulo de elasticidade à tração	3,03GPa a 5,52GPa	Depende da massa molecular
Temperatura de transição vítrea	47ºC a 57ºC	DSC
Temperatura de fusão	220ºC	Depende da massa molecular, condições de cristalização e métodos de medidas
Dureza	119Rockwell R	ASTM D-785 23ºC DAM
Resistência ao impacto	53 $J.m^{-1}$	ASTM D-256 23ºC DAM
Densidade	1,13 $g.cm^{-3}$	ASTM D-792 23ºC DAM

Fonte: Adaptado de Mark (2009)

3.4 Degradação por intempéries em polímeros

A ligação química mais característica dos materiais poliméricos é a ligação covalente (JÚNIOR, 2016), esta ligação pode sofrer cisão quando submetida à alguma fonte de energia da mesma ordem de grandeza de sua

energia de ligação e com isso pode ser inciado um processo de degradação do polímero (DE PAOLI, 2009).

As PPT são utilizadas em ambiente externo sujeito à ação de intempéries principalmente à radiação ultravioleta (UV) e à energia térmica. Estas duas fontes de energia na presença do oxigênio da atmosfera promovem a cisão das ligações covalentes presentes na cadeia polimérica, e este fenômeno é denominado de oxidação (ITO; NAGAI, 2008).

3.4.1 Reação de degradação por auto-oxidação

A auto-oxidação ocorre tanto por fenômenos fotoquímicos quanto por fenômenos térmicos (WYPYCH, 2018). Este tipo de reação acontece devido à alta reatividade do oxigênio que possui dois elétrons desemparelhados no orbial de sua camada mais externa. A característica mais importante deste tipo de reação é a sua auto-catalização (DE PAOLI, 2009).

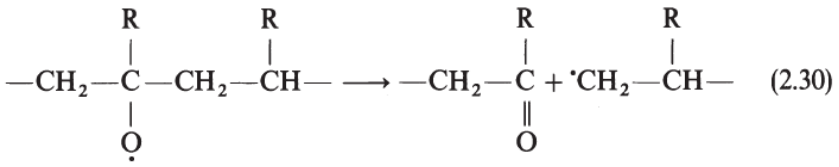
Primeiramente, o polímero quando exposto à radiação solar, na presença de oxigênio, pode sofrer cisão em uma ligação C-H e formar o hidroperóxido, $HO_2^{\cdot}$, e assim ficar com um radical livre $P^{\cdot}$(Radical alquila). Também, as impurezas presentes no polímero, RH, podem sofrer cisão e produzirem o hidroperóxido. Posteriormente, este radical, criado a partir da impureza, irá abstrair o hidrogênio de outra cadeia polimérica e deixa-la com um radical livre (RABEK, 2012).

O ponto chave da propagação da reação de degradação está na formação do radical peróxido, $POO^{\cdot}$, que é resultante da reação do polímero com o radical livre com oxigênio (RABEK, 2012). Uma vez formado, o radical, peroxila, irá atacar uma outra cadeira polimérica vizinha abstraindo um hidrogênio e formando um novo radical alquila e um hidroperóxido $POOH^{\cdot}$ (DE PAOLI, 2009).

Posteriormente, o hidroperóxido irá se decompor e formar dois novos radicais o alcoxila, $PO^{\cdot}$, e o radical hidroxila. A cinética de degradação será cada vez maior, quanto maior for a eficiência desta decomposição, pois são introduzidos dois novos radicais que irão contribuir no processo de abstração de hidrogênios, de cadeias vizinhas, criando polímeros com radicais livres (RABEK, 2012), (DE PAOLI, 2009).

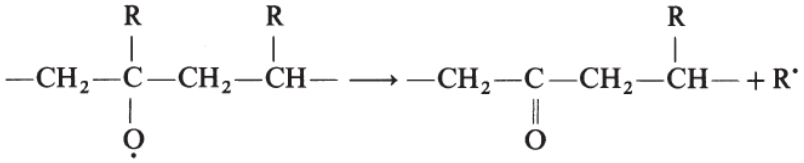
É importante ressaltar que os mecanismos de propagação da reação de auto-oxidação são diversos, o radical alcoxila, por exemplo, pode induzir outras reações tais como: Cisão Beta (Figura 12), formação de carbonilas (Figura 13), decomposição do hidroperóxido (Figura 14) e reação simultânea entre dois radicais alcoxilas formando polímeros com terminações de carbonila e hidroxila (Figura 15). As figuras 12 a 15 a seguir apresentam estas quatro possibilidades de reação:

Figura 12 - Cisão Beta do radical alcoxila formando um polímero com terminação em carbonila e um polímero com radical livre.



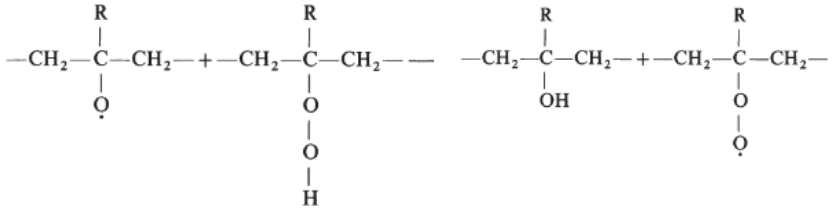
Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

Figura 13 - O radical alcoxila se decompôs em um polímero com o grupo funcional carbonila e um composto orgânico com radical livre.



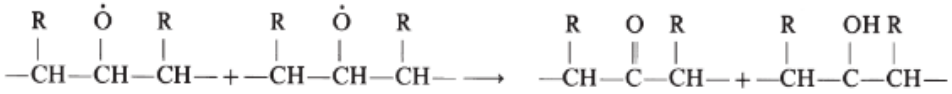
Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

Figura 14 - Radical alcoxila promovendo a decomposição do hidroperóxido.



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

Figura 15 - Reação entre duas alcoxilas formando simultaneamente polímeros com grupos cetonas e hidroxila.



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

A reação de degradação termina quando dois radicais livres se encontram (Figura 16 e 17) (DE PAOLI, 2009), (RABEK, 2012):

Figura 16 - Terminação por encontro entre radicais

$$\mathrm{P}^{\cdot} + \mathrm{P}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{P} - \mathrm{P} \tag{1}$$

$$\mathrm{P}^{\cdot} + \mathrm{PO}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{POP} \tag{2}$$

$$\mathrm{P}^{\cdot} + \mathrm{POO}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{POOP} \tag{3}$$

$$\mathrm{PO}^{\cdot} + \mathrm{PO}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{POOP} \tag{4}$$

$$\mathrm{PO}^{\cdot} + \mathrm{POO}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{POOOP} \longrightarrow \mathrm{POP} + O_2 \tag{5}$$

$$\mathrm{POO}^{\cdot} + \mathrm{POO}^{\cdot} \longrightarrow \mathrm{POO} - \mathrm{OOP} \longrightarrow \mathrm{POOP} + O_2 \tag{6}$$

Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

Figura 17 - Terminação por encontro de baixo peso molecular.

$$P^{\cdot} + HO^{\cdot} \longrightarrow POH$$

$$P^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow POOH$$

$$P^{\cdot} + R^{\cdot}(H^{\cdot}) \longrightarrow PR$$

$$PO^{\cdot} + HO^{\cdot} \longrightarrow POOH$$

$$PO^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow POH + O_2$$

$$PO^{\cdot} + R^{\cdot}(H^{\cdot}) \longrightarrow POR$$

$$PO_2^{\cdot} + HO^{\cdot} \longrightarrow POH + O_2$$

$$PO_2^{\cdot} + HO^{\cdot} \longrightarrow POH + O_2$$

$$PO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow POO - OOH \longrightarrow POOH$$

$$PO_2^{\cdot} + R^{\cdot}(H^{\cdot}) \longrightarrow POR - OOH \longrightarrow POOH$$

Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

Quando a pressão de oxigênio está em grande quantidade a reação mais provável é a reação 4, quando a pressão de oxigênio está baixa as outras reações ocorrem com maior frequência, e a reação 1 ocorre somente no vácuo (RABEK, 2012).

3.4.2 Degradação por radiação ultravioleta

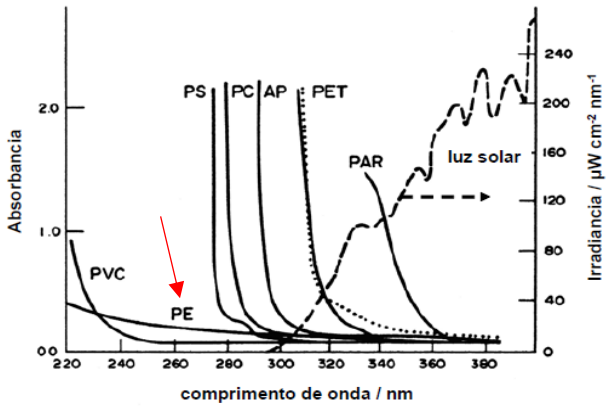
A degradação por radiação ultravioleta é a mais comum nas aplicações de polímeros expostos ao ambiente externos devido, à radiação solar, e em ambientes internos devido, a iluminação fluorescente (ITO; NAGAI, 2008). Este meio de degradação é o mais estudado pela literatura e ocupa posição de destaque na ciência de degradação de polímeros (SCOTT, 1993).

A foto-oxidação em ambientes como a da ferrovia é ainda mais potencializada devido à presença de altas temperaturas, entre 20ºC a 70°C (ITO; NAGAI, 2008), presença de poluentes da atmosfera como o dióxido de enxofre, presença de esforço mecânico e a presença da umidade (RABEK, 2012), (ASHTER, 2016). Esta última, possui pouca influência nos mecanismos de desgaste de polímeros de adição, porém é extremamente importante para os polímeros de condensação (SCOTT, 1993).

A foto-oxidação ocorre devido ao fato da luz solar emitir fótons cujo energia é comparável à energia da ligação covalente presente no polímero, ou à de impurezas presentes no material. Quando a absorção do fóton de energia ocorre pela ligação química do polímero, denomina-se que o polímero é um agente cromóforo intrínseco, e quando ocorre pelas impurezas, denomina-se que estas são agentes cromóforos extrínsecos (DE PAOLI, 2009). As principais impurezas que absorvem a radiação UV são geralmente os hidrocarbonetos aromáticos e átomos metálicos, principalmente, o ferro e o titânio (ITO; NAGAI, 2008).

O espectro de comprimento de onda da radiação solar e as curvas de absorção desta energia pelos principais polímeros são apresentados na Figura 18 apresenta o

Figura 18 - Espectro da radiação solar.



Fonte: Adaptado de De Paoli (2009)

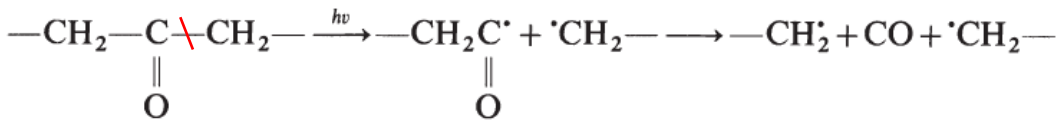
A partir da Figura 18, conclui-se, por exemplo, que o PE não absorve energia na região do espectro da radiação solar, entretanto, este polímero sofre

foto-oxidação. A razão, pela qual, é devido aos agentes cromóforos extrínsecos presentes no polímero, que mesmo que estiverem em pequenas quantidades, são suficientes para iniciarem a reação de degradação do polímero (DE PAOLI, 2009).

O mecanismo de iniciação, propagação e terminação obedecem às equações químicas apresentada no processo de auto-oxidação, entretanto, é importante detalhar dois processos importantes desta degradação, quando envolve a presença do grupo carbonila (um dos mais reativos cromóforos) que são as reações de Norrish do tipo I e II. O grupo carbonila pode estar presente tanto na estrutura do polímero como também ser um produto intermediário da reação de degradação (RABEK, 2012).

1) Reação de Norrish tipo I: O grupo funcional carbonila quando absorve um fóton de energia ocasiona a cisão da cadeia principal com a formação de dois radicais (Figura 19) (RABEK, 2012):

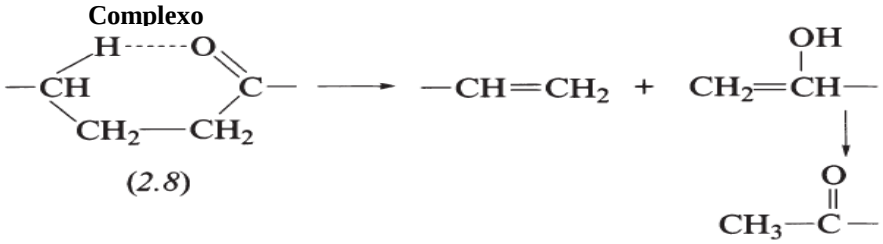
Figura 19 - Reação de Norrish I



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

2) Reação de Norrish tipo 2: O grupo carbonila presente em uma cadeia insaturada pode atrair o hidrogênio do carbono vizinho e formar, temporariamente um complexo, que irá decompor a cadeia principal em uma cadeia com insaturação terminal e outra com o grupo carbonila novamente (Figura 20) (RABEK, 2012):

Figura 20 - Reação de Norrish II.



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

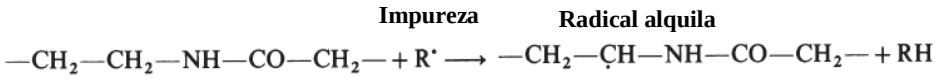
As reações de Norrish estão presentes na degradação de todos os polímeros que contenham o grupo carbonila e/ou irão possuir este grupo funcional em uma fase intermediária da degradação (RABEK, 2012).

3.5 Mecanismos de degradação por radiação ultravioleta em polímeros e perda de propriedades

3.5.1 Poliamida 6

As poliamidas alifáticas, em geral, não absorvem a radiação solar em comprimentos de onda acima de 290nm e a foto-oxidação desses polímeros é iniciada pelas impurezas, tais como: Hidroperóxidos, carbonilas e a presença de íons metálicos. Estas impurezas, geralmente, são resultantes do processamento (RABEK, 2012), (WYPYCH, 2018). A poliamida 6 possui uma fraca absorção da radiação solar entre 282nm a 310nm (WYPYCH, 2015). O mecanismo da foto-oxidação das poliamidas alifáticas, em 300nm, se inicia pelo ataque da impureza fotoquimicamente ativada a um hidrogênio da cadeia da PA 6 formando um radical alquila (Figura 21) (RABEK, 2012).

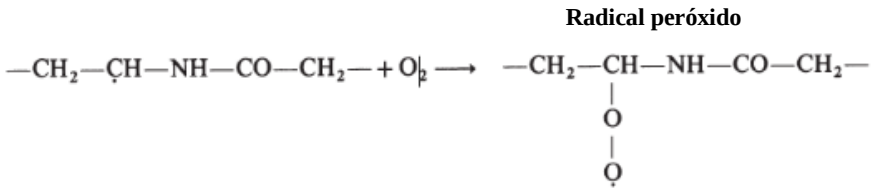
Figura 21 - Iniciação da degradação por UV das poliamidas alifáticas



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

O radical alquila irá reagir com o oxigênio e formar o radical peróxido (Figura 22) (RABEK, 2012):

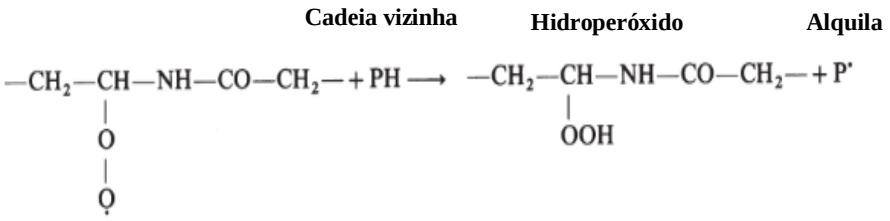
Figura 22 - Formação do radical peróxido a partir da reação da alquila com o oxigênio.



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

O radical peróxido irá reagir com alguma cadeia polimérica vizinha e formar o hidroperóxido e o radical alquila, propagando assim a reação de degradação (Figura 23) (RABEK, 2012):

Figura 23 - Formação do hidroperóxido a partir da reação do radical peróxido com uma cadeia polimérica vizinha.



Fonte: Adaptado de Rabek (2012)

Conforme apresentado na seção 3.4.1 são muitas as possibilidades de degradação do hidroperóxido, tais como: Cisão Beta, formação de carbonilas, decomposição do hidroperóxido e reação simultânea entre dois radicais alcoxilas formando polímeros com terminações de carbonila e hidroxila. Estas reações também são válidas para as poliamidas alifáticas. A reação de degradação termina também conforme apresentado na seção 3.4.1 (RABEK, 2012).

A quebra das ligações covalentes das cadeiras poliméricas resulta na redução da massa molar e consequentemente em perdas das propriedades do

polímero. Diversos autores constaram perdas das propriedades mecânicas, óticas e da cristalinidade após o envelhecimento natural ou acelerado da poliamida 6, poliamida 6,6 e/ou de seus compósitos.

O grau de perda da propriedade é dependente do tempo de exposição às intempéries e pode ser até completa. Devido a esse motivo, diversos autores estudam aditivos a serem incorporados ao polímero a fim de mitigar o efeito da degradação por UV.

Cerruti et al. (2005) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado de filmes de poliamidas 6,6 estabilizados com os aditivos: Estabilizadores de amina impedida para luz (HALS), cloreto de cobre e iodeto de potássio. O envelhecimento foi realizado em uma câmara de envelhecimento acelerado utilizando a lâmpada de Xenon com um filtro de silicato de boro que bloqueou comprimentos de ondas inferiores a 300nm. A duração máxima do envelhecimento foi de 528h e o experimento foi realizado em temperatura constante de 90ºC e em umidade relativa constante de 50%. Os resultados mostraram uma diminuição da ductibilidade do polímero como consequência da foto-oxidação que resultou na diminuição da massa molar da poliamida. O limite de resistência à tração na ruptura e o limite de resistência à tração sofreram uma ligeira diminuição em relação à amostra não envelhecida. Comparativamente os autores analisaram o resultado do limite de resistência à tração de uma amostra padrão de poliamida sem aditivos e concluíram que após os 528 dias de envelhecimento a poliamida com aditivos teve uma diminuição de propriedade 70 vezes menor em relação à amostra padrão (CERRUTI; et al., 2005).

Anton (1965), avaliou o efeito do envelhecimento acelerado na tenacidade da poliamida 6. O envelhecimento foi realizado em uma câmara de envelhecimento acelerado utilizando a lâmpada de Xenon por durante 80 horas. Os resultados mostraram uma redução na tenacidade da poliamida de 80% em relação à amostra não envelhecida. O autor concluiu que a diminuição das propriedades mecânicas é resultado da diminuição da massa molar da poliamida devido a foto-oxidação.

3.5.2 Polietileno de Alta Densidade

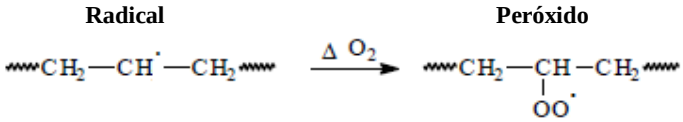
A região de absorção do PEAD é entre 230nm a 290nm (WYPYCH, 2018). O mecanismo de foto-oxidação se inicia pela reação da cadeia polimérica com o agente cromóforo fotoquimicamente ativado, I^*, que abstrai um hidrogênio da cadeia principal deixando o polímero com um radical livre (Figura 24):

Figura 24 - Degradação por UV PEAD.

Fonte: Wypych (2013)

Na presença de oxigênio rapidamente é formado o peróxido a partir do radical alquila (Figura 25) (WYPYCH, 2013):

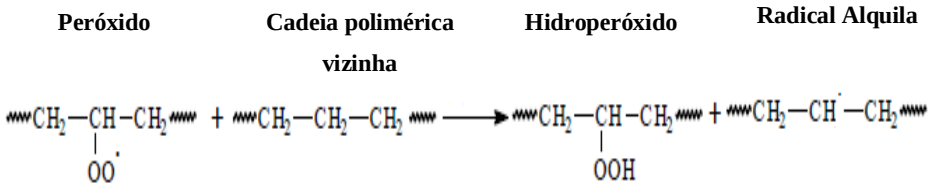
Figura 25 - Formação do radical peróxido.



Fonte: Wypych (2013)

O peróxido irá abstrair o hidrogênio de uma cadeia polimérica vizinha e formar o hidroperóxido e um radical alquila (Figura 26) (WYPYCH, 2013):

Figura 26 - Formação do hidroperóxido.



Adaptado de Wypych (2013)

Conforme apresentado na seção 3.4.1 são muitas as possibilidades de degradação do hidroperóxido, tais como: Cisão Beta, formação de carbonilas, decomposição do hidroperóxido e reação simultânea entre dois radicais alcoxilas formando polímeros com terminações de carbonila e hidroxila, estas reações também são válidas para o PEAD. A reação de degradação termina também conforme apresentado na seção 3.4.1. Contudo, na degradação do PEAD os produtos mais formados são as hidroxilas, carbonilas e grupos vinílicos (RABEK, 2012).

O Polietileno de Alta Densidade assim como a Poliamida 6 também sofre diferentes alterações em suas propriedades mecânicas e estruturais após o envelhecimento por UV. Em geral, observa-se uma redução do alongamento na ruptura, na resistência ao impacto e no grau de cristalinidade, entretanto, o módulo de elasticidade e o limite de escoamento não sofrem alterações significativas.

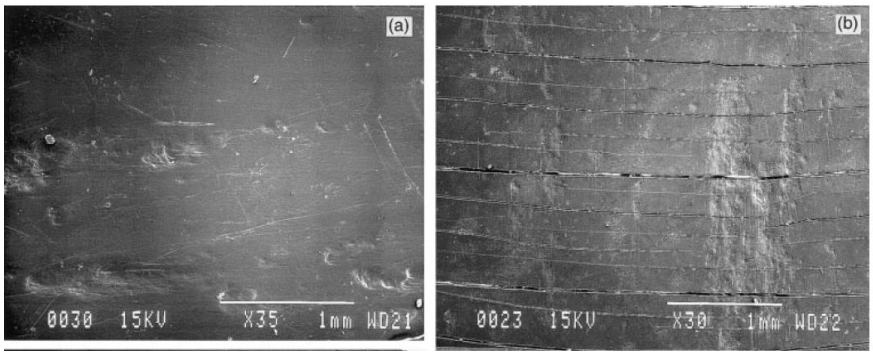
Kazemi-Najafi e Englund (2013) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de limite de resistência a tração e alongamento na ruptura do PEAD. O envelhecimento foi realizado em uma câmara de envelhecimento acelerado da marca Atlas modelo UV2000 utilizando uma lâmpada fluorescente de UVB13. Foi utilizado o ciclo 5 da norma ASTM G 154 (ASTM, 2016) que consiste na aplicação de um ciclo de emissão de luz por 20 horas na temperatura de 80ºC e um ciclo de umidificação de 4 horas na temperatura de 50ºC. O tempo de envelhecimento foi de 200 a 400 horas. Os resultados mostraram que a amostra de PEAD perdeu ductilidade e teve uma diminuição do limite de resistência à tração de 55,7% após 400 horas de envelhecimento. O autor concluiu que a perda das propriedades mecânicas do

polímero foi devido à foto-oxidação que resultou na formação de ligações cruzadas que consequentemente tornou o polímero mais frágil.

Kadhim (2017) também avaliou o comportamento mecânico do PEAD após o envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta. O envelhecimento foi realizado em uma câmara utilizando uma lâmpada de Xenon de intensidade de 2,3W.m^{-2} que emite radiação ultravioleta nos comprimentos de onda entre 300nm a 350nm. O tempo de envelhecimento foi de 75 horas na temperatura ambiente. Os resultados mostraram uma diminuição do limite de resistência à tração de aproximadamente 63% e uma redução do alongamento na ruptura de aproximadamente de 67%. O autor também concluiu que a diminuição das propriedades mecânicas do PEAD é devido à foto-oxidação que resultou na diminuição da massa molar do polímero.

Stark e Matuana (2004) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta na cristalinidade do PEAD. O envelhecimento foi realizado em uma câmara utilizando uma lâmpada de Xenon. Durante o envelhecimento as amostras ficaram em rotação na velocidade de 1 rpm em torno da lâmpada de Xenon. O ciclo de envelhecimento se consistiu em um ciclo de 108 minutos de exposição à luz UV e 12 minutos de umidificação também com exposição à luz UV. O tempo de envelhecimento foi de 1000 horas e posteriormente 2000 horas. Os resultados mostraram uma diminuição da cristalinidade do PEAD em aproximadamente 1,4% após 1.000 horas e de aproximadamente 5,5% após 2.000 horas. O autor concluiu que a perda da cristalinidade é resultado da foto-oxidação durante o envelhecimento que promoveu a cisão das cadeias poliméricas. Como consequência da perda da cristalização houve a formação de trincas na superfície do material conforme apresentado na Figura 27:

Figura 27 - Imagem de MEV da superfície da amostra de PEAD sem exposição ao envelhecimento acelerado (a) e a superfície do mesmo material após 2.000 horas de exposição à radiação UV apresentando trincas devido à perda da cristalinidade (b)



Fonte: Stark e Matuana (2004)

Mendes et al., (2003) estudou a degradação da resistência ao impacto Izod do PEAD após o envelhecimento natural na cidade do Rio de Janeiro-RJ. Amostras de PEAD foram expostas à radiação solar em um ângulo de 45% na direção sul. O tempo de envelhecimento foi de 4.300 horas, a temperatura média variou de 28ºC a 19ºC a umidade média foi de 64%. Os resultados mostraram uma diminuição da resistência ao impacto Izod em aproximadamente 75% após as 4.300 horas de envelhecimento. Os autores concluíram que a diminuição da resistência mecânica foi devida à foto-oxidação que promoveu a diminuição da massa molar do polímero.

De maneira geral, todos os polímeros sofrem degradação por UV, entretanto, em cinéticas de degradação diferentes dependendo da sua estrutura e da sua composição (WYPYCH, 2015) e com diferentes consequências na nas suas propriedades.

3.6 Estabilização de polímeros

As palmilhas de PEAD tradicionalmente são confeccionadas com a aditivação de aproximadamente 2% em peso de negro de fumo (Do inglês *Carbon Back-CB*) como agente de estabilização da radiação UV (MACEDO; DA SILVA, 2019). O negro de fumo na década de 1960 já era considerado como um dos melhores agentes estabilizadores da radiação UV por atuar nas etapas de

absorção da radiação ultravioleta e na terminação de radicais livres (HAWKINS; WORTHINGTON, 1963). Atualmente, ainda é considerado pela literatura como um excelente agente protetor contra a radiação por UV (SAHU et al., 2019). Na década de 1970 novos aditivos foram propostos com o mesmo objetivo e uma das classes mais famosas são as estabilizantes à luz tipo aminas impedidas (do inglês *hindered amine light stabilizer*-HALS). Esta classe de estabilizadores atua na neutralização dos radicais hidroperóxidos não permitindo que a reação de degradação se inicie (FAIRGRIEVE; MACCALLUM, 1984).

Javadi et al. (2014) estudou o efeito da combinação do negro de fumo com o HALS na estabilização da foto degradação do PEAD. O autor avaliou por FTIR o aumento da concentração de produtos à base de carbonila através do índice de carbonila, de amostras de PEAD envelhecidas artificialmente. As amostras foram envelhecidas por 1033h em uma câmara de envelhecimento acelerado sobre a radiação UVA na temperatura de 32ºC. Amostras de PEAD puras, estabilizadas com negro de fumo, somente, HALS somente, e negro de fumo combinado com HALS na proporção de 98.4% de polímero, 1.5% CB e 0.1% de HALS foram avaliadas. Os resultados mostraram que a redução do índice de carbonila foi máxima quando foi combinada a estabilização do negro de fumo e do HALS, com uma redução de 60% do que em relação às amostras de polímero puro.

Outro estudo de estabilização de polímeros foi realizado por Elnaggar et al. (2018) que avaliou o efeito da estabilização do PE utilizado em mangueiras através do uso de negro de fumo e de benzofenona. O CB foi utilizado com o objetivo de atuar como estabilizador da luz UV e a benzofenona como composto foto sensível. Foram preparados compósitos de PE com os dois aditivos em diferentes proporções. As amostras foram submetidas à radiação gama por 25h recebendo 50kGy de radiação com o objetivo modificar a superfície do polímero. Após o tratamento por radiação, as amostras foram submetidas à degradação térmica por 48 h na temperatura de 100ºC. O índice de carbonila foi determinado a partir dos espectros de FTIR e foram comparadas as amostras antes e após a exposição à radiação e ao envelhecimento térmico. Os resultados mostraram que a combinação do CB com a benzofenona, na proporção de 2% e 0,5%

respectivamente, foi sinérgica diminuindo o índice de carbonila em 2,4% para as amostras que não foram submetidas à radiação gama. Nessa mesma concentração de aditivos a amostra que foi irradiada apresentou um resultado ainda mais promissor com uma diminuição de 6,7% do índice de carbonila. O autor associou a diminuição do índice de carbonila à estabilização das reações de Norrish I e II pela ação do negro de fumo e da benzofenona. Portanto, o tipo, a concentração e a associação de aditivos são importantes parâmetros a serem considerados no desenvolvimento de produtos que serão submetidos às intempéries principalmente os raios solares.

A eficiência da estabilização do polímero por aditivos contra a radiação UV depende também do tamanho das partículas destes aditivos, da sua distribuição no polímero e de sua área superficial (SPALDING; CHATTERJEE, 2017). Buscando conhecer a influência destes parâmetros Liu e Horrocks (2002) estudaram diferentes formulações de polietileno linear de baixa densidade (Do inglês *linear low density polyethylene*-LLDPE) aditivado com CB. As amostras foram envelhecidas artificialmente em uma câmara de envelhecimento acelerado utilizando três fontes de radiação, UVA por 4000h, UVB por 2000h e Xenon, por 2400h. As amostras foram caracterizadas por FTIR, DSC, MEV e resistência à tração. Os resultados mostraram que quanto menor o tamanho das partículas de CB e quanto maior a sua concentração melhor é a estabilização do polímero. Partículas de CB de tamanho médio para pequeno mostraram ser mais eficientes na estabilização da perda do alongamento na ruptura. Quanto maior foi a formação de produtos à base de carbonila e de hidroperóxidos maior foi a perda desta propriedade. O autor também associou o efeito de estabilização promovido pelo CB como resultado da sua capacidade de ser um absorvedor da radiação UV não permitindo que a reação de degradação se inicie e também pela sua capacidade de atuar na mitigação das reações Norrish II (LIU; HORROCKS, 2002).

O número de componentes a base de PEAD tem aumentado ao longo dos anos na construção civil e uma de suas mais promissoras aplicações é em dispositivos de drenagem em substituição ao material tradicional de concreto armado (WANG et al., 2020). Com isso, também se intensificaram as

preocupações acerca da durabilidade destes componentes frente às intempéries principalmente os raios solares (HILES et al., 2019). Jassim et al. (2017) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado de uma canaleta de drenagem confeccionada em polietileno de média densidade (Do inglês *medium density polyethylene-MDPE*) envelhecida artificialmente por 200h em uma câmara de intemperismo acelerado utilizando uma lâmpada do tipo Xenon. Foram envelhecidas amostras com e sem CB e foi estudado a eficiência deste aditivo através do ensaio de resistência à tração antes e após o envelhecimento. Os resultados mostraram que as amostras aditivadas com CB apresentaram uma menor queda do limite de resistência à tração do que as amostras que não foram aditivadas. Os autores também associaram este efeito à ação absorvedora da radiação ultravioleta do CB que mitigou as reações de degradação foto-oxidativas.

Portanto, o CB tem se mostrado um aditivo eficiente para a estabilização de componentes feitos de PEAD que são expostos às intempéries no ambiente externo.

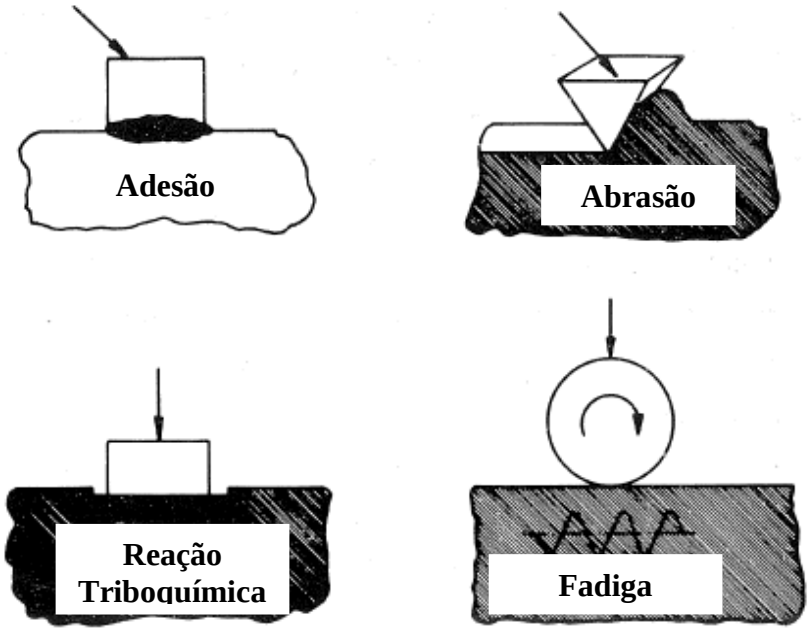
3.7 Degradação por desgaste

Tribologia é a ciência que estuda a interação entre superfícies que estão em movimento. Os elementos que participam do desgaste compõem o que é chamado de sistema tribológico. Este sistema, compreende os corpos que estão em contato, suas propriedades e o ambiente ao qual eles estão inseridos (ZUM GAHR, 1987). Por fim, o desgaste é definido como sendo a perda de material de uma superfície devido ao movimento relativo de um outro corpo sólido (IRGOECD, 1999).

O valor desta propriedade é função do tipo de mecanismo de desgaste, da quantidade e geometria de corpos envolvidos, das cargas envolvidas, etc. Portanto, para se obter resultados em escala laboratorial, que possam ser correlacionados com os da escala real, os parâmetros do teste de desgaste devem ser o mais próximo possível dos parâmetros reais de uso do material (SINHA; BRISCOE, 2009).

O desgaste pode ser explicado a partir dos mecanismos que promovem a remoção do material de uma superfície. Os principais mecanismos são apresentados na Figura 28:

Figura 28 - Quatro principais tipos de mecanismo de desgaste



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

Adesão: Dois materiais que estão em contato e em movimento relativo podem se unir quimicamente por forças de adesão. O desgaste adesivo ocorrerá caso o movimento relativo seja suficiente forte ao ponto de remover material de um dos dois corpos ou da região interfacial formada (MYSHKIN et al., 2005).

Abrasão: O desgaste abrasivo é definido como sendo a remoção de material de um corpo por um contra corpo ou partícula cuja dureza é igual ou superior à sua dureza (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013).

Reação triboquímica: O desgaste por reação triboquímica é definido como sendo o desgaste entre duas superfícies em contato e em movimento relativo que reagem quimicamente com o ambiente (ZUM GAHR, 1987).

Fadiga: Quando dois corpos estão em movimento relativo cíclico, o esforço deste contato, pode promover o surgimento de trincas na superfície do

material e com isso promover o desgaste por fadiga. Este mecanismo de desgaste é comum em materiais que estão sobre rolamento (ADAMIAK, 2012).

Segundo os autores, Ferdous e Manalo (2014) e Kernes et al. (2014) o mecanismo de desgaste mais importante do sistema tribológico das palmilhas ferroviárias é o desgaste abrasivo.

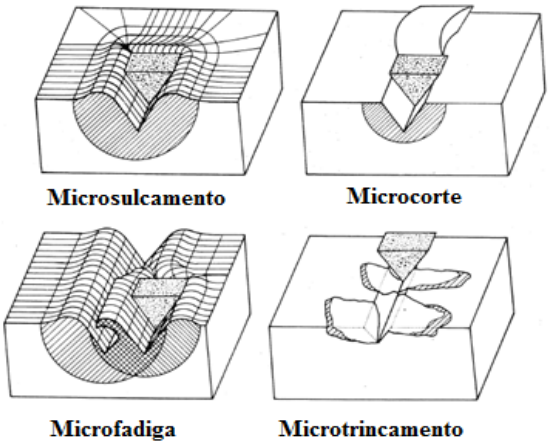
3.7.1 Desgaste por abrasão

De maneira em geral, a relação entre a dureza do material a ser desgastado em relação às partículas abrasivas deve ser no mínimo igual ou superior a 0,8 para que o desgaste ocorra rapidamente. Contudo, há uma dificuldade prática em se determinar com precisão e correlacionar esta propriedade quando o desgaste envolve diferentes classes de materiais como por exemplo: Desgaste de polímeros por materiais cerâmicos (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013).

A origem das partículas duras pode ser resultante da rugosidade entre os dois corpos, impurezas do sistema de aplicação do material, impurezas do processamento do material ou ainda partículas criadas a partir do desgaste entre os dois corpos (ZUM GAHR, 1987).

Estas partículas podem desgastar o material através de quatro mecanismos (Figura 29):

Figura 29 - Mecanismos de desgaste por abrasão.



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

Microsulcamento e microfadiga: Teoricamente o microsulcamento, em si, não promove a remoção de material, entretanto, ocorre o encruamento da região ao entorno do local de sua passagem e, na prática, o desgaste ocorre devido à passagem simultânea de várias partículas abrasivas, que encontram regiões danificadas pelo microsulcamento, e promovem a microfadiga do material e com isso o desgaste (ZUM GAHR, 1987).

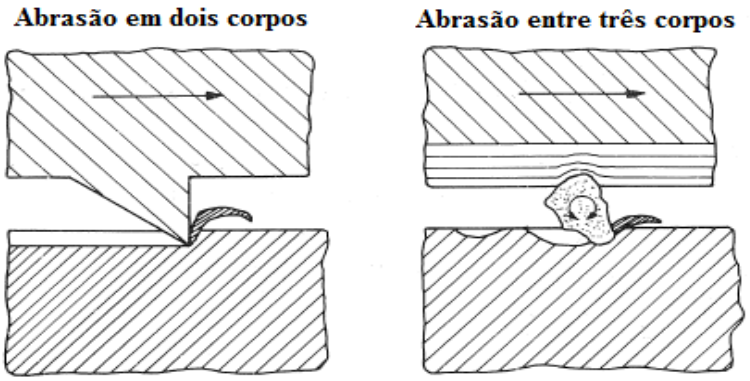
Microcorte: É definido pela remoção de material por uma partícula dura cujo volume de material removido é igual ao volume do abrasivo. É um mecanismo de desgaste mais recorrente em materiais dúcteis.

Microtrincamento: Este mecanismo ocorre quando há uma alta tensão de contato entre o abrasivo e o corpo a ser desgastado, especialmente em superfícies frágeis (ZUM GAHR, 1987).

O desgaste abrasivo é ainda sub-classificado em desgaste em dois corpos e em desgaste por três corpos. De forma relativa o desgaste em um sistema de abrasão em dois corpos é cerca de 10 vezes maior do que em um sistema de três corpos (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013), pois o elemento interfacial, no desgaste em três corpos, possui liberdade de giro e não ataca o material a todo momento com o ângulo de ataque mais agressivo (ZUM GAHR, 1987). O mecanismo preponderante de desgaste em dois corpos é o microcorte que promove altas taxas de desgaste, enquanto que, no desgaste em três corpos outros mecanismos menos agressivos estão presentes (ZUM GAHR, 1987).

Uma representação esquemática dos tipos de sistemas de degaste por abrasão é apresentada na Figura 30

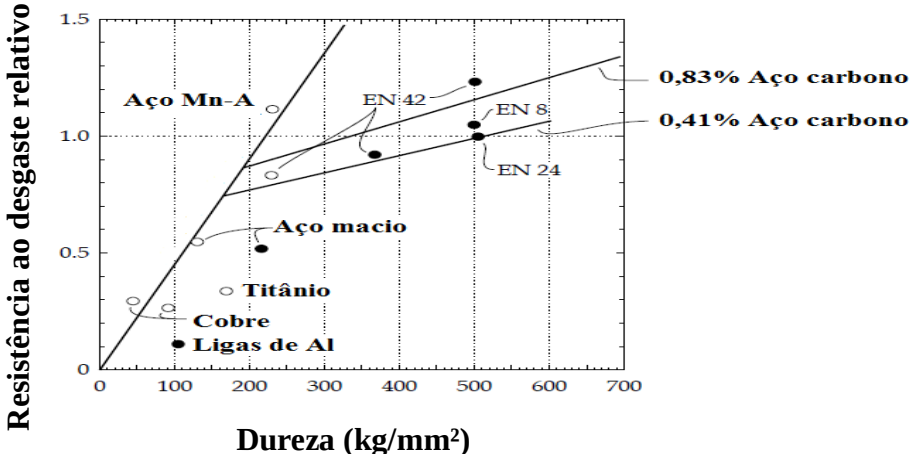
Figura 30 - Sub-classificação do desgaste abrasivo em desgaste em dois corpos e desgaste entre três corpos.



Adaptado de (ZUM GAHR, 1987)

Na tribologia segue-se a regra geral de que quanto maior a dureza do material maior é a sua resistência ao desgaste. Esta regra, de fato é verdadeira como pode ser constatado a partir da análise da Figura 31, que mostra que a medida que os metais e suas ligas aumentam a sua dureza maior se torna a sua resistência ao desgaste. Entretanto, a figura também apresenta claras exceções para a regra, por exemplo: Dentro da classe de ligas de aços macios existem materiais com durezas entre 100 $kg.mm^{-2}$ a 200$kg.mm^{-2}$ e com aproximadamente a mesma resistência relativa ao desgaste de 0,5 (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013).

Figura 31 - Aumento da resistência ao desgaste com o aumento da dureza.



Fonte: Adaptado de Stachowiak e Batchelor (2013)

3.7.2 Ensaios de desgaste

A resistência ao desgaste não é uma propriedade intrínseca do material e o seu valor é fortemente dependente do sistema tribológico ao qual o material é submetido durante a sua aplicação (SINHA; BRISCOE, 2009). É por isso que mais de 100 tipos de ensaios de desgaste são encontrados na literatura, cada um trazendo uma particularidade de uma dada aplicação (MCKEEN, 2016). Nos tópicos a seguir serão apresentados alguns ensaios de desgaste discutidos pela literatura para medir a resistência ao desgaste de componentes utilizados na linha férrea.

3.7.2.1 Ensaio de desgaste AREMA

As três principais normas utilizadas para avaliação das palmilhas para trilho no mundo são a americana AREMA (AREMA, 2016), a europeia EN 13146-9 (EN, 2012) e a australiana AS 1085.19 (AS, 2013) e a única que possui um ensaio de desgaste, que utiliza todos os componentes e cargas envolvidas em escala real é a norma americana AREMA no seu capítulo 30 - Teste 6: Desgaste e resistência à abrasão. Shurpali et al. (2012) investigaram na literatura outros testes de desgaste, para esta aplicação, e concluíram que o ensaio proposto pela AREMA é o ensaio mais representativo para a avaliação do desgaste da palmilha e dos demais componentes do sistema de fixação do trilho ao dormente.

O teste 6 da AREMA (AREMA, 2016) é considerado um ensaio de abrasão por três corpos e avalia o sistema tribológico real utilizado na ferrovia: Dormente, trilho, palmilha, grampos e ombreiras. O ensaio considera a aplicação de cargas verticais e laterais da mesma magnitude daquelas presente na ferrovia (AREMA, 2016).

O ensaio pode ser executado utilizando um atuador duplo que irá aplicar as cargas laterais e verticais nos dois trilhos, e com isso, ensaiando duas palmilhas ao mesmo tempo, ou, com apenas um atuador, inclinando-se o dormente em um ângulo de 27,5º para que a carga possa ser decomposta em cargas verticais e laterais, ensaiando uma palmilha por vez. Estas duas configurações são apresentadas na Figura 32 e Figura 33:

Figura 32 - AREMA teste 6 – Desgaste e resistência à abrasão com o atuador duplo.

Fonte: Adaptado de Champagne e Johns (2004)

Figura 33 - AREMA teste 6 – Desgaste e resistência à abrasão com o dormente inclinado.

Fonte: Próprio autor.

Os valores máximos das cargas podem variar de 11,3tf à 14,7tf, para cargas verticais, e de 5,9tf à 7,7tf, para cargas laterais, a depender do raio de curvatura de ferrovia que se deseja simular. Quanto maior for o raio de curvatura maior será a magnitude da carga lateral (AREMA, 2016). O ensaio é executado por durante 3.000.000 de ciclos numa frequência de 2,5Hz (± 0,5Hz) e inclui a adição de água e areia para simular um ambiente tribológico com alta agressividade. O ensaio quando executado nestes parâmetros tem a duração de aproximadamente 14 dias ininterruptos. O desgaste é medido através da perda da espessura da palmilha e da superfície do dormente de concreto utilizando uma placa metálica com os pontos de medição pré-determinados (AREMA, 2016). A medição inicial da superfície do dormente de concreto antes do ensaio de desgaste é apresentada na Figura 34:

Figura 34 - Medição inicial da superfície do dormente de concreto antes do ensaio de desgaste

Fonte: Próprio autor.

3.7.2.2 Ensaio de desgaste Taber

O ensaio de desgaste Taber é descrito pela norma americana ASTM D1044-08 (ASTM, 2008) e tem sido amplamente utilizado pela indústria devido ao baixo custo do equipamento e da rápida velocidade de resposta do ensaio (MCKEEN, 2016).

O ensaio Taber mede o desgaste do material polimérico pela diferença da massa inicial pela massa final, após 1000 ciclos de revolução do disco abrasivo que rotaciona em um ambiente de vácuo para coletar os debris (material removido) resultantes do desgaste (MCKEEN, 2016).

Este ensaio apresenta dificuldades práticas na determinação da resistência ao desgaste dos materiais poliméricos, pois os seus resultados são de baixa reprodutividade, não sendo comparativo os resultados realizados por laboratórios diferentes. Outro ponto negativo da técnica, é que os debris tendem a ocupar a porosidade do disco abrasivo e com isso diminuírem a intensidade do desgaste. Por fim, o ensaio deve ser parado a cada 100 ciclos a 200 ciclos para limpeza do disco (MCKEEN, 2016). O equipamento de desgaste Taber é apresentado na Figura 35:

Figura 35 - Equipamento de desgaste Taber.

Fonte: Adaptado de Mckeen (2016)

3.7.2.3 Ensaio de desgaste Pino contra disco

O ensaio de desgaste pino contra disco é também considerado, assim como o Taber, um ensaio de bancada que proporciona uma rápida resposta e um baixo custo de ensaio. Desta forma, este ensaio tem sido utilizado amplamente pela indústria e pela academia (SINHA; BRISCOE, 2009).

A norma que rege este ensaio é a ASTM G 99 (ASTM, 2017) e o experimento se consiste na avaliação da perda de massa ou da perda de volume da amostra no formato de disco após o desgaste com o material do pino. O disco é rotacionado em uma determinada velocidade por um determinado período e o pino é encostado no disco aplicando uma carga ocasionando o desgaste (AVALLE; ROMANELLO, 2018). O equipamento utilizado nesse tipo de ensaio é apresentado na Figura 36:

Figura 36 - Tribômetro de pino contra disco utilizando uma amostra de PA 6,6 como material de disco.

Fonte: Adaptado de Avalle e Romanello (2018)

É possível realizar varrições no ensaio a fim de criar um sistema tribológico o mais próximo possível da utilização real dos materiais variando a temperatura do ensaio, umidade, atmosfera, presença ou não de lubrificante material do pino e do disco (MCKEEN, 2016). Um exemplo de adaptação do ensaio foi apresentado por Khalladi e Elleuch (2017) em que os autores estudaram o desgaste do trilho e da roda ferroviária se utilizando do ensaio pino contra disco. A amostra do disco foi obtida através da usinagem do trilho e a amostra do pino através da usinagem da roda, os autores ainda avaliaram a influência do uso de lubrificantes no desgaste dos dois materiais. A configuração do ensaio utilizado pelos autores é apresentada pela Figura 37:

Figura 37 - Ensaio de pino contra disco utilizando o material do trilho como amostra de disco e o material da roda como amostra de pino.

Fonte: Adaptado de Khalladi e Elleuch (2017)

Os resultados mostraram que quando desgaste é realizado com a presença de sílica no formato de grãos de areia ocorre severos danos à superfície do disco, em contrapartida, quando o ensaio é realizado sem a presença dos grãos de areia e com lubrificação o desgaste do disco é mais brando, o que evidencia a importância da lubrificação dos trilhos ferroviários como medida para aumentar a vida útil deste componente. (KHALLADI; ELLEUCH, 2017)

3.8 Degradação for fadiga

Semelhante à resistência ao desgaste, a resistência à fadiga também não é uma propriedade intrínseca do material, ou seja, esta propriedade pode variar dependo (MCKEEN, 2016):

- Do tipo de esforço ao qual o material é submetido: Tração, compressão, flexão e etc;
- Da geometria do componente;
- Da rugosidade da superfície do material;
- Da existência de tensões residuais oriundas do processamento;
- Das intempéries que o polímero é submetido durante a sua vida.

Portanto, também com a resistência à fadiga a escolha do tipo de ensaio ideal para avaliação de uma aplicação específica, deve se basear, na escolha de um ensaio que possua parâmetros os mais próximos possíveis dos parâmetros encontrados na aplicação real da peça (MCKEEN, 2016), (PRUITT et al., 2017).

Diferente do ensaio de resistência ao desgaste, todas as três principais normas propõem ensaios de fadiga do sistema de fixação. A AREMA (AREMA, 2016) no capítulo 30 Teste 5C, a EN 13146-9 (EN, 2012) no capítulo 4 e a AS 1085.19 (AS, 2013) no apêndice G. As configurações dos ensaios nas três normas são semelhantes entre si e semelhante ao ensaio de desgaste proposto pela AREMA (AREMA, 2016), entretanto, sem a inclusão de água e areia para simular o ambiente tribológico. O que varia entre um ensaio de uma norma e outra é a magnitude dos esforços, pois os ensaios são propostos para atenderem as características operacionais das ferrovias de sua região de abrangência.

De uma maneira em geral, a resistência à fadiga dos polímeros aumenta com o aumento da massa molecular e com o grau de cristalinidade, desta forma, polímeros semicristalinos tendem a serem mais resistentes à fadiga do que polímeros amorfos. De maneira contrária, a resistência à fadiga diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas (PRUITT et al., 2017).

3.9 Conclusão da revisão bibliográfica

A pouca quantidade de informação disponível sobre a durabilidade e mecanismos de degradação de palmilhas poliméricas para trilho têm conduzido as empresas ferroviárias a seleção dos polímeros sem que todos os critérios referentes as propriedades do material e as necessidades da aplicação sejam considerados. Consequentemente, escolhas de polímeros não adequados para a aplicação têm sido feitas e com isso resultando em perdas financeiras e de eficiência das ferrovias devido à necessidade de interrupção do tráfego de trens para a realizar a manutenção de palmilhas danificadas. Devido à larga utilização deste componente nas ferrovias a manutenção das PPT possui grande representatividade financeira para as companhias ferroviárias. Desta forma, é de suma importância realizar um eficiente trabalho de seleção de materiais para

esta aplicação afim de selecionar o polímero ideal em termos de desempenho técnico e econômico.

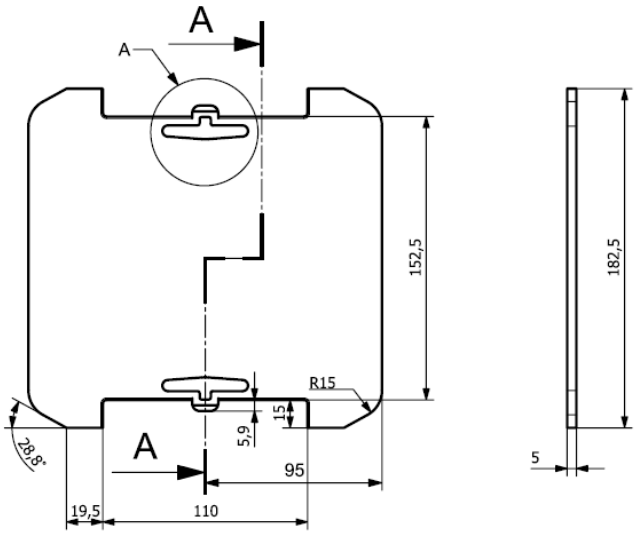
As PPT estão expostas à diversos tipos de degradação como a degradação por radiação ultravioleta, degradação térmica, degradação por intempéries, degradação tribológica e degradação por fadiga. Cada tipo de degradação irá contribuir para a perda das propriedades dos polímeros que são utilizados nesta aplicação. Conhecer o efeito de cada tipo de degradação e o seu impacto no desempenho das palmilhas contribuirá para otimização do uso desse componente pelas empresas ferroviárias.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As palmilhas para trilho utilizadas neste estudo foram injetadas utilizando uma injetora da marca Arburg modelo Allrounder, de 300 t de fechamento, o projeto bem como as respectivas dimensões são apresentadas na Figura 38:

Figura 38 - Desenho da palmilha para trilho utilizada pela VLI.



Fonte: Próprio autor.

As palmilhas foram confeccionadas em dois tipos de polímeros para efeito comparativo de seu desempenho. A palmilha feita de PA6 foi do grade Zisamide® HP 3402 e a palmilha de PEAD foi do grade GM® 5255 com 2% em massa de negro de fumo. As palmilhas foram injetadas utilizando o projeto da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**Figura 38. As principais propriedades destes polímeros são apresentadas na Tabela 6 conforme informado na folha de dados dos fabricantes (BRASKEM, 2015) e (ZIG-ZHENGH, 2015).

Tabela 6 - Propriedades dos materiais utilizados

Propriedades	Unidades	PEAD	PA 6
Resistência à tração no escoamento	MPa	24	82,2
Massa específica	$g.cm^{-3}$	0.96	1,12 a 1,15
Módulo de elasticidade (Flexão)	MPa	1220	3450
Resistência ao impacto Izod	$J.m^{-1}$	105	47
Índice de fluidez (MFI)	$Cm3.10min^{-1}$	24	80-105

Fonte: Adaptado de Braskem (2015) e Zig-Zhengh, (2015)

4.2 Metodologia

4.2.1 Envelhecimento acelerado

As palmilhas de PA6 e PEAD injetadas foram expostas ao intemperismo acelerado em uma câmara da marca ComExim Matérias Primas Indústria e Comércio Ltda, modelo UV COM – 1999 utilizando uma lâmpada de radiação UVB nos comprimentos de onda de 280nm a 315nm. A lado superior das palmilhas foi submetido à um ciclo de exposição à radiação UV por 4h a 60ºC e um ciclo de exposição sem radiação UV em um banho de água por 4h a 50ºC de acordo com o especificado pelo ciclo 2 da norma americana ASTM G154 (ASTM, 2016). A exposição ao intemperismo foi realizada em intervalos regulares de 30 dias, 60 dias e 90 dias. As amostras da região envelhecida foram caracterizadas por FTIR, DSC e MEV com o intuito de caracterizar as mudanças na estrutura química, propriedades térmicas e morfológicas causadas pelo intemperismo. O desempenho das palmilhas foi avaliado pelo ensaio de rigidez estática e dinâmica da norma EN 13146-9 (EN, 2012) e pelo ensaio de desgaste AREMA (AREMA, 2016).

4.2.2 Caracterização estrutural, térmica e morfológica das palmilhas para trilho.

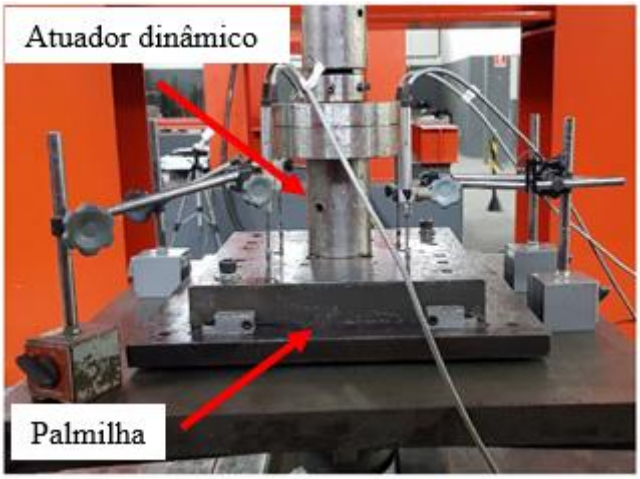
As análises térmicas e estruturais foram realizadas nas amostras de PA6 e PEAD coletadas da superfície envelhecida das palmilhas através de um corte, antes e depois do processo de envelhecimento. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para investigar

as mudanças no índice de carbonila utilizando o equipamento Shimadzu, modelo Prestige-21 utilizando o modo ATR com número de scans de 64 e resolução de 2.0cm^{-1} com varredura entre 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} números de onda. Foi utilizada a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para investigar o efeito do envelhecimento sobre o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10ºC.min^{-1} entre as temperaturas de 25ºC à 300ºC utilizando uma atmosfera de nitrogênio, o equipamento utilizado foi o da marca Shimadzu modelo DSC-60. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da razão do entalpia do pico de fusão dos polímeros pela entalpia de fusão teórica considerando que os polímeros fossem 100% de cristalinos. Os valores teóricos utilizados para a PA6 e para o PEAD são respectivamente 230J.g^{-1} e 293J.g^{-1} (MARK, 2009). A amostragem utilizada nos ensaios de FTIR e DSC foi de uma amostra para cada tipo de palmilha e tempo de envelhecimento. A caracterização morfológica das palmilhas foi realizada utilizando o microscópico eletrônico de varredura (MEV) da marca Shimadzu, modelo SSX-550. As análises de MEV foram realizadas em todas as amostras antes e após o processamento de envelhecimento. Também foram avaliadas as amostras controle e envelhecida por 90 dias antes e após o ensaio de desgaste da norma AREMA (AREMA, 2016). A fim de comparar as amostras artificialmente envelhecidas com amostras usadas em campo foi realizada a análise da morfologia da superfície de uma palmilha de PEAD com 2% de negro de fumo utilizada por 8 anos na Ferrovia Norte Sul -FNS (Brasil).

4.2.3 Determinação da rigidez estática e dinâmica das palmilhas - EN 13146-9

As amostras de palmilhas de PA6 e PEAD foram caracterizadas pelo ensaio de determinação da rigidez estática e dinâmica proposto pela norma europeia EN 13146-9 (EN 2012). O atuador mecânico utilizado foi da marca Moog, modelo Z085-5012, com capacidade de 600kN. A configuração do ensaio é apresentada na Figura 39:

Figura 39 - Configuração do ensaio de determinação da rigidez estática e dinâmica de PPT.



Fonte: Próprio autor.

Foi ensaiado um exemplar de palmilha controle, um exemplar de palmilha com 30 dias de envelhecimento e um exemplar com 60 dias de envelhecimento dos dois tipos de polímero.

Para a obtenção da rigidez estática (k_e) das palmilhas, 3 ciclos de cargas normais de compressão de 20kN (F_{SP1}) a 119kN (F_{max}) foram aplicados a uma taxa de 120kN.min^{-1} e o deslocamento (d_{sp}) entre F_{SP1} e F_{SP2} (0,8 F_{max}) foi medido. A rigidez estática (k_{SP}) foi calculada pela equação (1) considerando os valores do terceiro ciclo de esforço, conforme especificado pela norma EN 13146-9 (2012) Para a determinação da rigidez dinâmica (k_d), foi aplicado uma carga normal dinâmica de compressão entre 20kN (F_{SP1}) a 95,2kN (F_{SP2}) na frequências de 5Hz por 1000 ciclos (i). A rigidez dinâmica foi calculada pela equação (2) considerando a média dos coeficientes de rigidez estática dos últimos 100 ciclos conforme determinado pela EN 13146 (EN, 2012).

$$k_e = \frac{F_{SP2} - F_{SP1}}{d_{SP}} \tag{1}$$

$$k_D = \frac{\sum_{i=900}^{1000} k_e^i}{100}$$

(2)

4.2.4 Ensaio de desgaste acelerado AREMA

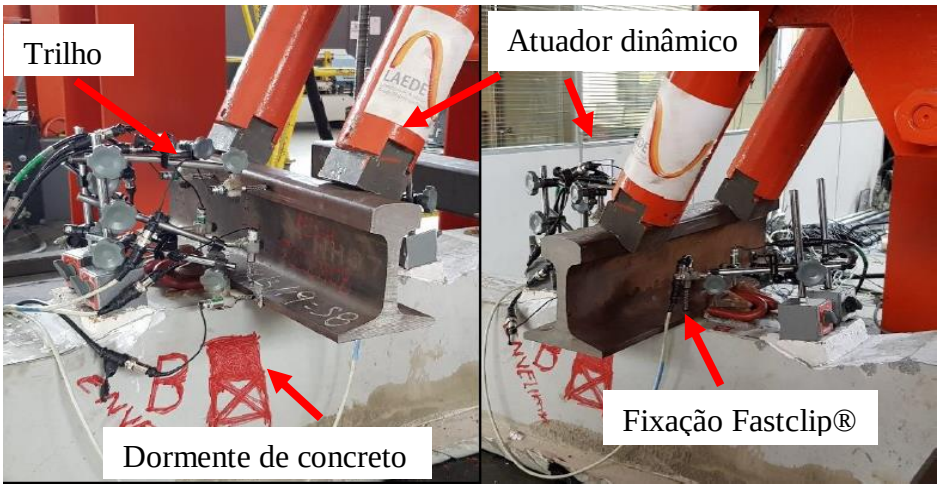
As palmilhas de PA6 e PEAD antes e após o envelhecimento por 90 dias foram caracterizadas pelo ensaio de desgaste acelerado proposto pela norma AREMA (2016) na configuração de ensaio apresentada na

Figura 40 e Figura 41. O atuador mecânico utilizado foi da marca Moog, modelo Z085-5012, com capacidade de 600kN, foram executados 3 milhões de ciclos utilizando uma frequência de 3Hz e cargas dinâmicas máximas normais e perpendiculares ao trilho no valor de 145kN e 75kN respectivamente. A resistência à compressão característica do concreto utilizado nos dormentes foi de 50MPa. A fixação do dormente de concreto foi a Fastclip® sem isolação e o perfil do trilho o AREMA TR 68.

Foi ensaiado um exemplar de palmilha que não passou pelo envelhecimento acelerado, um exemplar de palmilha com 90 dias de envelhecimento dos dois tipos de polímero.

Para simular o ambiente de abrasão foi utilizada a areia Ottawa, conforme especificado pela AREMA (2016), em que foi aplicada 50g de areia em cada grampo a cada 234.000 ciclos. Além da areia, foi aplicada água comum em gotejamento contínuo em cada grampo durante todo o ensaio com vazão de $40cm^3.h^{-1}$. A cada 234.000 ciclos, o trilho foi aquecido à temperatura de 54ºC à 60ºC por meio de uma resistência e mantido nessa temperatura por 1 hora. A temperatura foi medida por um termômetro a laser calibrado na região do patim, próximo à palmilha.

Figura 40 - Vista superior da configuração do ensaio de desgaste por abrasão AREMA.



Fonte: Próprio autor.

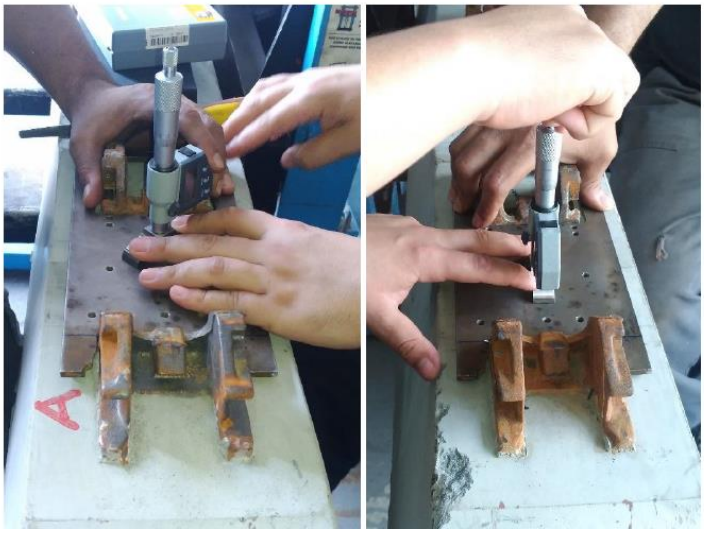
Figura 41 - Vista inferior da configuração do ensaio de desgaste por abrasão AREMA.

Fonte: Próprio autor.

Após o ensaio foi medido o desgaste das palmilhas e da superfície do dormente de concreto por perda de espessura utilizando um micrômetro da marca Mitutoyo, modelo MDC-Lite 293–821, de sensibilidade de 0,001mm. A medição do degaste é realizada comparando a espessura entre o topo da chapa e o concreto antes e após o ensaio com o auxílio de uma placa gabarito, que possui 12 pontos de medição, conforme metodologia descrita pela norma AREMA (AREMA, 2016) (

Figura 42Figura 42)

Figura 42 - Medição da espessura do concreto com o auxílio da placa gabarito.

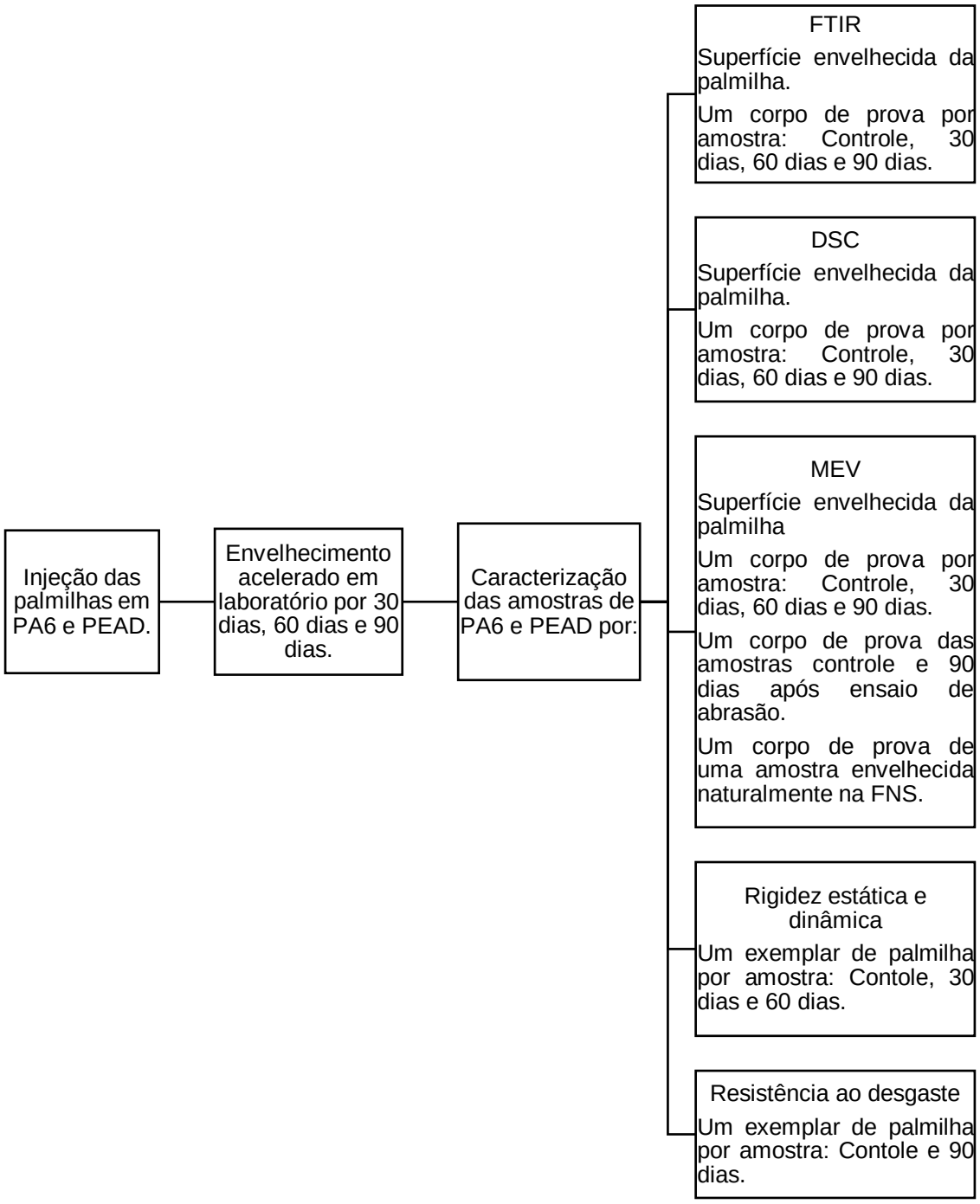


Fonte: Próprio autor.

4.2.5 Fluxograma do programa experimental

O resumo do programa experimental é apresentado no fluxograma da Figura 43:

Figura 43 - Fluxograma da parte experimental



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Estrutural por FTIR

As principais bandas de absorção da PA6 e PEAD são apresentadas na Tabela 7 e a posição destas bandas no espectro de FTIR são apresentadas na Figura 44 (a) e (b). Como as análises foram feitas em modo de ATR a intensidade obtida é proporcional à massa das amostras em cada análise, assim não pode ser utilizada para calcular a quantidade dos grupos químicos diretamente.

Tabela 7 - Principais bandas de absorção da PA6 e PEAD no espectro de FTIR.

Principais picos característicos da PA 6

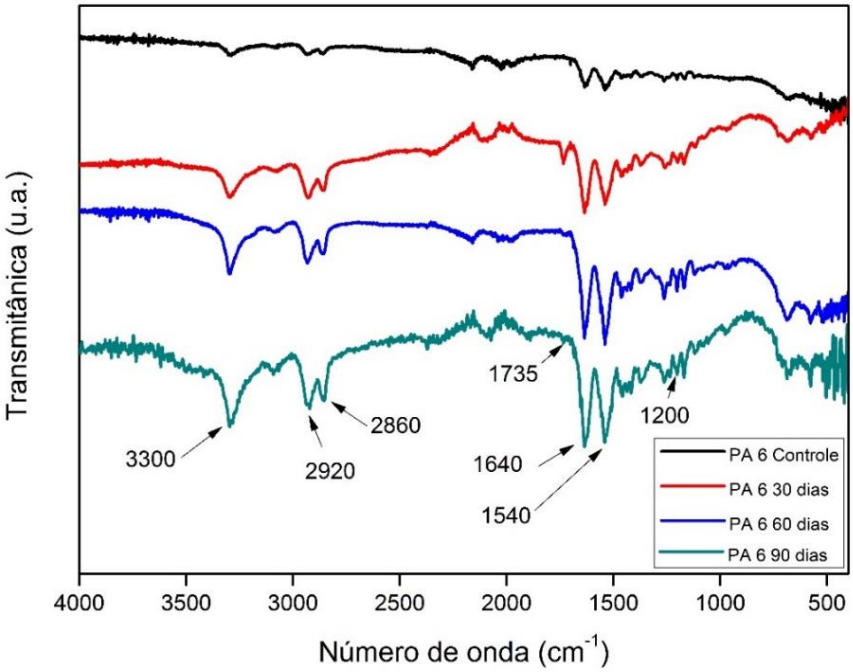
Número de onda (cm^{-1})	Estrutura química
3300	NH estiramento
2920	CH_2 assimétrico estiramento
2860	CH_2 simétrico estiramento
1730	Componentes de carbonila
1640	Amida C=O estiramento
1540	CH_2 simétrica tesoura (CH_2 adjacente ao N)
1200	N-C=O

Principais picos característicos da PEAD

Número de onda (cm^{-1})	Estrutura química
2918	CH_2 assimétrico estiramento
2850	CH_2 simétrico estiramento
1735	Componentes de carbonila
1476	CH_2 flexão
731	CH_2 balanço de duas cadeias na célula unitária

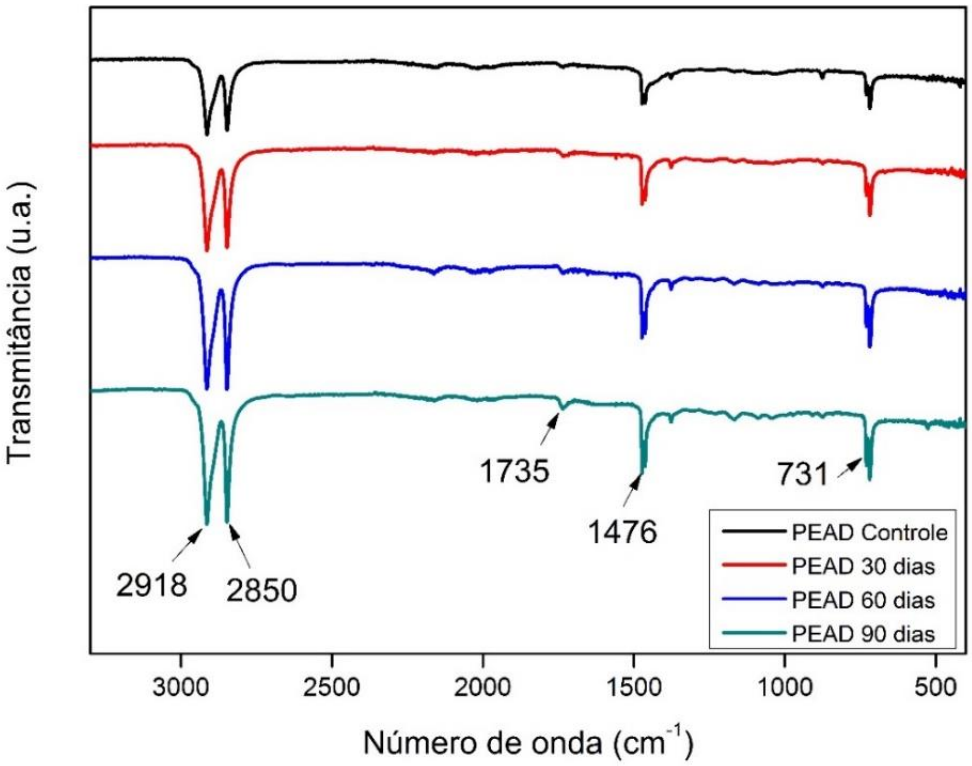
Fonte: Adaptado de Mark (2009)

Figura 44 - Espectro de FTIR das palmilhas antes e após a exposição ao intemperismo acelerado por 30, 60 e 90 dias.



(a) Palmilha de PA6

Fonte: Próprio autor.



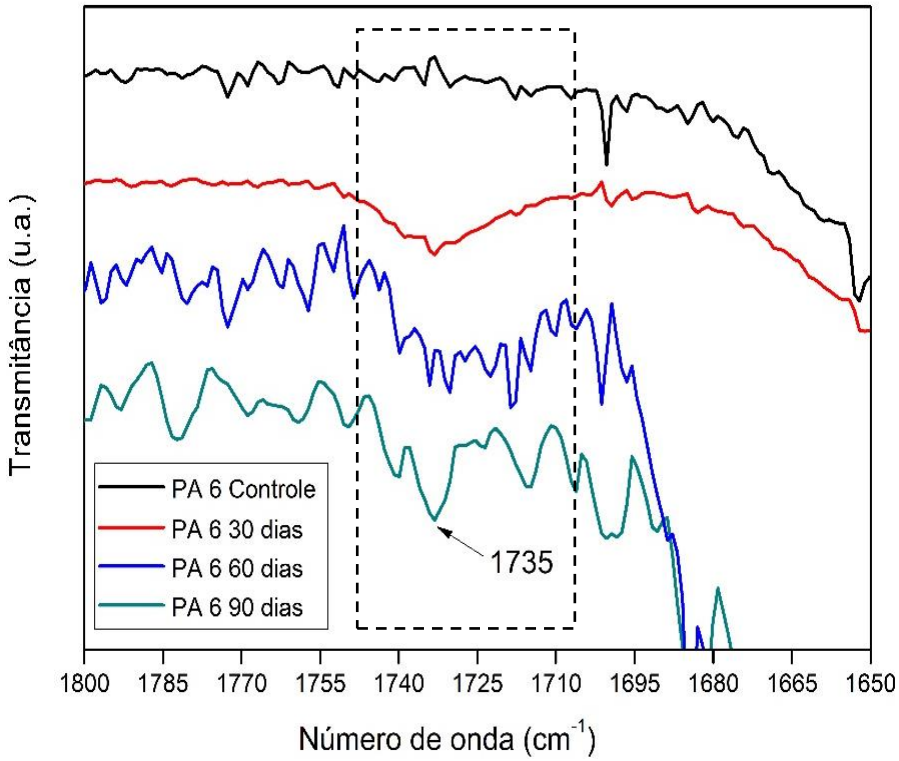
(b) Palmilha de PEAD

Fonte: Próprio autor.

As palmilhas apresentaram bandas de absorção típicas dos polímeros que as constituem. Para as palmilhas de PA6 foram observadas as bandas de alta intensidade de absorção em: 3300cm^{-1}, 2920cm^{-1}, 2860cm^{-1}, 1640cm^{-1} e 1540cm^{-1} referentes às estruturas químicas de NH, CH_2 estiramento assimétrico e simétrico, amida C=O e estiramento do CH_2 adjacente ao N respectivamente. Também foram observadas bandas de menor intensidade de absorção em: 1735cm^{-1} e 1200cm^{-1} referentes às estruturas químicas de produtos à base de carbonila e N-C=O respectivamente (MARK, 2009). Para as palmilhas de PEAD foram observadas as bandas de alta intensidade de absorção em: 2918cm^{-1}, 2850cm^{-1}, 1476cm^{-1} e 731cm^{-1} referentes às estruturas químicas de CH_2 assimétrico, CH_2 simétrico, CH_2 flexão e CH_2 em balanço de duas cadeias na célula unitária. Assim como para as palmilhas de PA6 também foi observada uma banda de menor intensidade de absorção em 1735cm^{-1} referente aos produtos à base de carbonila na região de absorção dos ésteres (MARK, 2009).

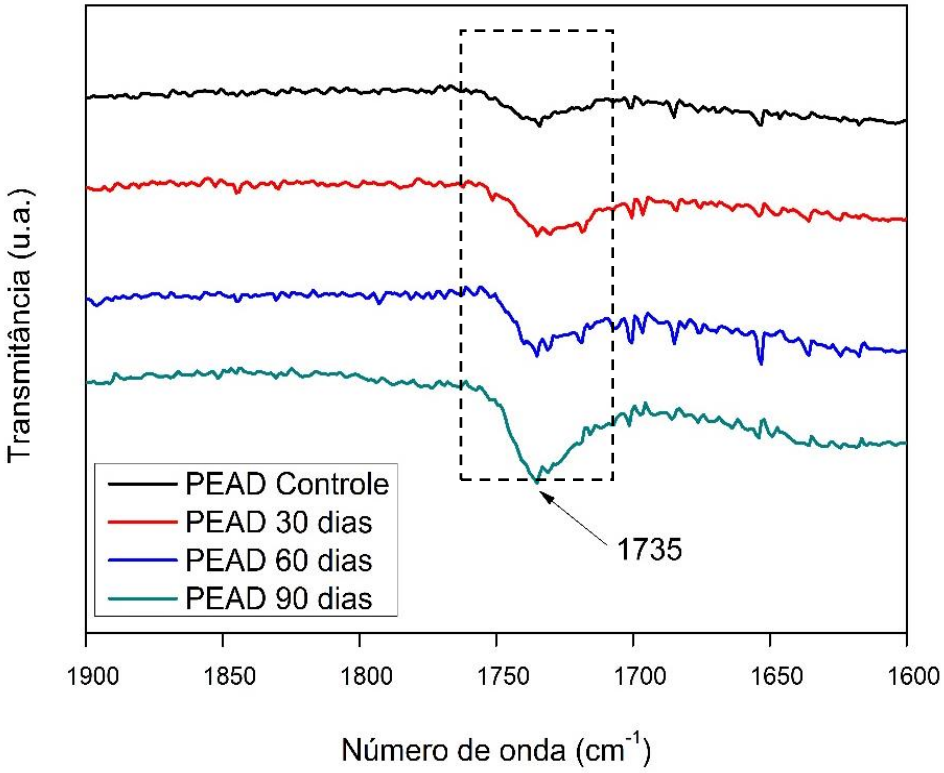
Para ambas palmilhas foi observado um aumento da intensidade de absorção da banda referente aos produtos à base de carbonila diretamente proporcional ao tempo de exposição conforme é apresentado na Figura 45 (a) e (b):

Figura 45 - Espectro de FTIR das palmilhas antes e após o envelhecimento acelerado por 30, 60 e 90 dias com a região destacada correspondente aos produtos à base de carbonila:



a) Palmilha de PA6

Fonte: Próprio autor.



b) Palmilha de PEAD

Fonte: Próprio autor.

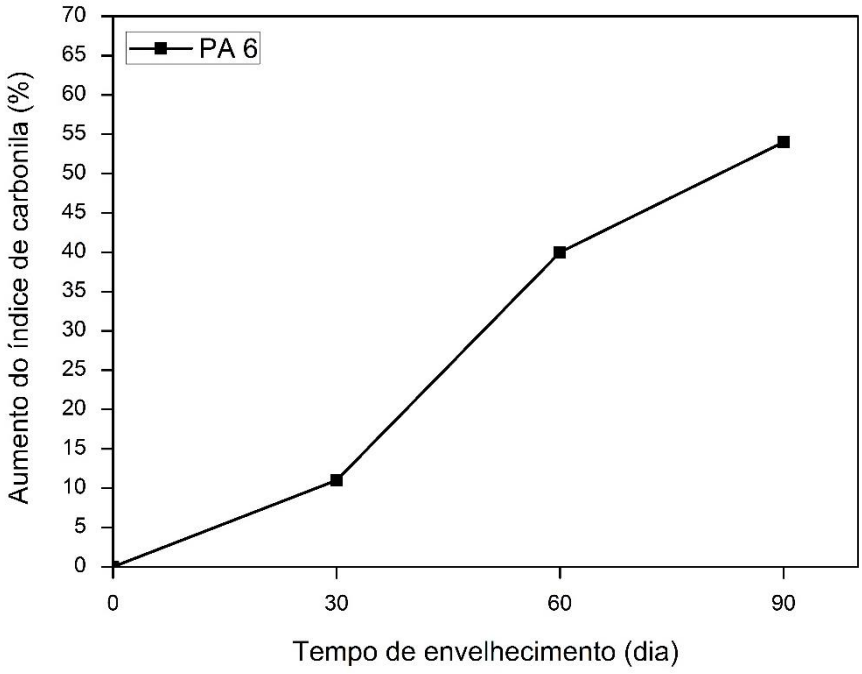
Esta banda é referente às vibrações das estruturas químicas de ácido carboxílico (1700 cm^{-1}) (ARRIETA et al., 2013), cetona (1715 cm^{-1}) (CERRUTI et al., 2005) e éster (1735 cm^{-1}) (GRIGORIADOU et al., 2011). Muitos autores que já estudaram a degradação por intempéries da PA6 (LI et al., 2012), (CERRUTI et al., 2005), (MISTRETTA et al., 2015) e do PE (LIU; HORROCKS, 2002), (YANG et al., 2005), (CORRALES et al., 2002) também constataram um aumento da intensidade desta banda diretamente proporcional ao tempo de envelhecimento. Os autores associaram esse aumento às reações químicas de oxidação dos polímeros que têm como produtos estruturas à base de carbonila tais como as citadas acima.

Com o objetivo de quantificar a formação dos produtos à base de carbonila, o índice de carbonila foi determinado pela equação (3):

$$CI = \frac{Altura\ da\ banda\ de\ carbonila\ em\ 1735cm^{-1}}{Altura\ da\ banda\ de\ referência\ em\ 2918cm^{-1}} \qquad (3)$$

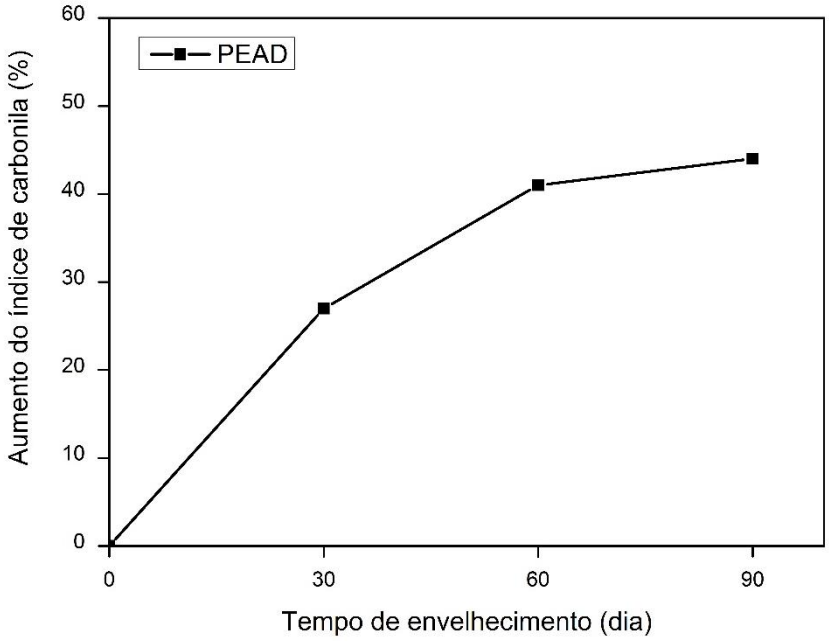
O índice de carbonila (CI) foi determinado pela normalização da intensidade da banda correspondente aos produtos à base de carbonila em 1735cm^{-1} pela intensidade da banda correspondente ao N-C=O em 1200cm^{-1} (AHLBLAD et al., 1997), (FORSSTRÖM; TERSELIUS, 2000) para as palmilhas de PA6. Para as palmilhas de PEAD a normalização foi pela intensidade da banda correspondente ao estiramento assimétrico do CH_2 em 2918cm^{-1} (JAVADI et al., 2014), (STARK; MUTUANA, 2004). Estas bandas são consideradas constantes durante o processo de degradação por intempéries para esses polímeros e, portanto, foram escolhidas para a normalização (AHLBLAD et al., 1997), (FORSSTRÖM; TERSELIUS, 2000), (JAVADI et al., 2014), (STARK; MUTUANA, 2004). Os índices de carbonila calculados para as palmilhas de PA6 e de PEAD são apresentados em função do tempo de exposição na Figura 46 (a) e (b) respectivamente.

Figura 46 - Índice de carbonila em função do tempo de exposição:



(a) Palmilha PA6

Fonte: Dados do autor



b) Palmilha de PEAD

Fonte: Dados do autor

Para a palmilha de PA6 a concentração dos produtos à base de carbonila atingiu o valor máximo de 54% após 90 dias de exposição ao intemperismo. Este resultado é um indicativo de que a degradação da PA 6 foi por cisão das cadeias poliméricas como também foi constatado por Arrieta et al. (2013), Li et al. (2012), Cerruti et al (2005) e Mistretta et al. (2015). Outros autores que também estudaram a degradação por intempéries da PA 6 foram Therias et al. (2010), em que os mesmos descrevem que a cisão da cadeira polimérica forma aminas e aldeídos que sequentemente através da contínua exposição à radiação UV combinado com temperatura e umidade leva a formação de ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos. Tais produtos, possuem absorção na região do espectro do infravermelho entre os números de onda de 1800cm^{-1} a 1700cm^{-1} o que faz com que a intensidade do índice de carbonila aumente com o tempo de exposição ao intemperismo (THERIAS et al., 2010).

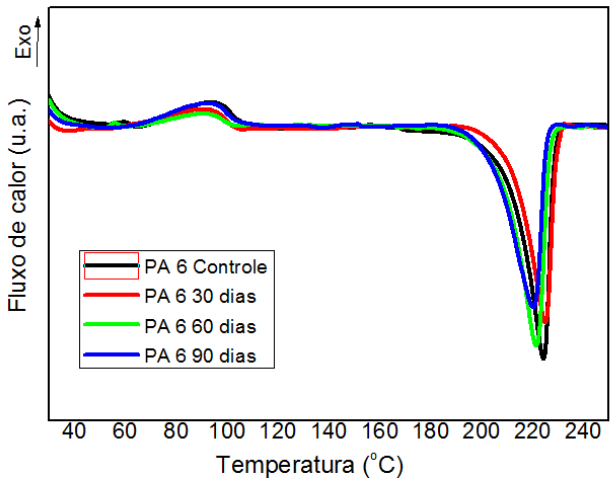
Para a palmilha de PEAD o aumento da concentração de produtos à base de carbonila atingiu o valor máximo de 44% após 90 dias de exposição. Assim como ocorreu nas palmilhas de PA6 a degradação das palmilhas de PEAD também foi por cisão das cadeias poliméricas conforme também já constatado

por Mistretta et al. (2015), Liu e Horrocks (2002), Yang et al. (2005), Corrales et al. (2002) e Grigoriadou (2011). O aumento de 44% foi brando quando comparado com amostras de PEAD virgem sem utilização de estabilizadores de UV como as estudas por Valadez-Gonzalez et al. (1999) que apresentaram um aumento do índice de carbonila superior a 100% após 300h (12,5 dias) e de Javadi et al. (2014) cujo aumento foi 235% após 1000h (41,6 dias). Portanto, o negro de fumo contido nas amostras de palmilhas de PEAD na concentração de 2% em peso mostrou-se eficiente na proteção das palmilhas contra a degradação por intempéries conforme já previsto na literatura por Sahu et al. (2019). Este resultado é muito importante tendo em vista que as palmilhas são utilizadas no ambiente externo sujeito à fotodegradação e à termodegradação. A utilização de palmilhas de PA6 com o aditivo de negro de fumo não é comum, contudo, os resultados das palmilhas de PEAD com este aditivo mostraram que a estabilização das palmilhas de PA6 poderia ser ainda melhor se ele fosse utilizado em sua formulação.

5.2 Análise térmica por DSC

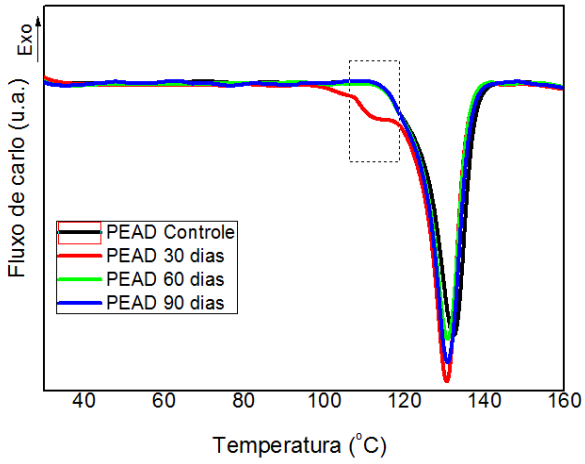
As curvas de DSC para as palmilhas de PA6 e PEAD são apresentadas na Figura 47 (a) e (b) respectivamente e os resultados de temperatura de fusão e de grau de cristalinidade na Tabela 8:

Figura 47 - Curvas de DSC em função do tempo de exposição.



a) Palmilha de PA6.

Fonte: Próprio autor.



a) Palmilha de PEAD.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) dos polímeros antes e após o envelhecimento acelerado.

Envelhecimento	PA 6		PEAD	
	Tm (ºC)	X_c (%)	Tm (ºC)	X_c (%)
Controle	224	33%	132	51%
30	225	27%	131	59%
60	221	33%	131	47%
90	220	32%	131	52%

Fonte: Próprio autor.

Para todas as palmilhas estudas, uma transição na região de 90ºC a 95ºC foi identificada, possivelmente relacionada a relaxação da fase amorfa rígida, formada na etapa de resfriamento com o molde durante o processo de injeção. A existência desta fase rígida amorfa em PA6 tem sido investigada por vários estudos (MENCZEL; JAFFE, 2007), (MA; CEBE, 2010), (MARINI; BRETAS, 2017) sendo caracterizada como um componente intermediário entre a fase amorfa e a cristalina, que contribui nas propriedades dos materiais poliméricos, contudo não participa do processo de transição vítrea da fase amorfa; A fase rígida amorfa também contribui para o calor de fusão dos cristais e pode ser formada durante no processo de cristalização e/ou durante o resfriamento após a cristalização (MENCZEL; JAFFE, 2007) (MA; CEBE, 2010) (MARINI; BRETAS, 2017).

O grau de cristalinidade das amostras de PA6 praticamente não variou em relação quando comparado à amostra não envelhecida, um resultado semelhante foi obtido por Eriksson et al. (1997) que associaram este efeito ao fato da oxidação de polímeros semicristalinos ocorrer predominantemente na região amorfa.

A palmilha de PA6 apresentou uma contínua diminuição da temperatura de fusão, atingindo a perda máxima de 4ºC após a exposição ao intemperismo por 90 dias. Shu et al. (2008) também verificaram essa diminuição da temperatura de fusão, em aproximadamente 2ºC, após as amostras de PA6 serem envelhecidas na temperatura de 150ºC por 6 dias e atribuíram o efeito à a cisão das cadeias poliméricas, que por sua vez resulta em uma nova formação de cristais mais imperfeitos. Resultado semelhante também foi encontrado por Cerruti e Carfagna (2010) após envelhecerem amostras de PA6 por 7.000h a 110ºC. A Tm foi reduzida inversamente proporcional ao tempo de exposição atingindo a redução máxima de 7,5ºC após 90 dias. Os autores também associaram este efeito aos mesmos motivos apresentados por Shu et al. (2008).

Os resultados de DSC das palmilhas de PA6 ainda são corroborados com os resultados de FTIR em que houve a formação dos produtos à base de carbonila que são oriundos da reação de cisão das cadeias do polímero devido a oxidação. Os autores Cerruti e Carfagna (2010) também confirmaram os seus resultados de DSC através dos resultados de FTIR em que houve o aumento da concentração dos produtos à base de carbonila que são típicos produtos das reações de cisão das cadeias poliméricas. Em uma outra pesquisa, o aumento da concentração dos produtos de carbonila seguido pela diminuição da Tm após o envelhecimento térmico de amostras de PA 6 também foi encontrado por Eriksson et al. (1997) por ambas técnicas FTIR e DSC. Os autores confirmaram que a reação foi por cisão das cadeias poliméricas. Forsström et al. (2000) submeteram amostras de PA 6 à energia térmica à 110ªC por 21 dias e verificaram uma diminuição da T_m com o aumento do tempo de exposição e através da associação das técnicas de DSC, FTIR e cromatografia por permeação em gel os autores confirmaram que a diminuição da Tm é devido à cisão das cadeias poliméricas com formação de produtos à base de carbonila,

redução da massa polar do polímero e formação de cristais mais imperfeitos que reduziram a Tm.

Portanto, a literatura confirma os resultados de FTIR e DSC desta pesquisa mostrando que a degradação das cadeias poliméricas de PA6 é resultado da oxidação do polímero devido à ação do intemperismo que resulta na formação de produtos à base de carbonila com uma diminuição da massa molar e formação de cristais mais imperfeitos que consequentemente diminuem a Tm.

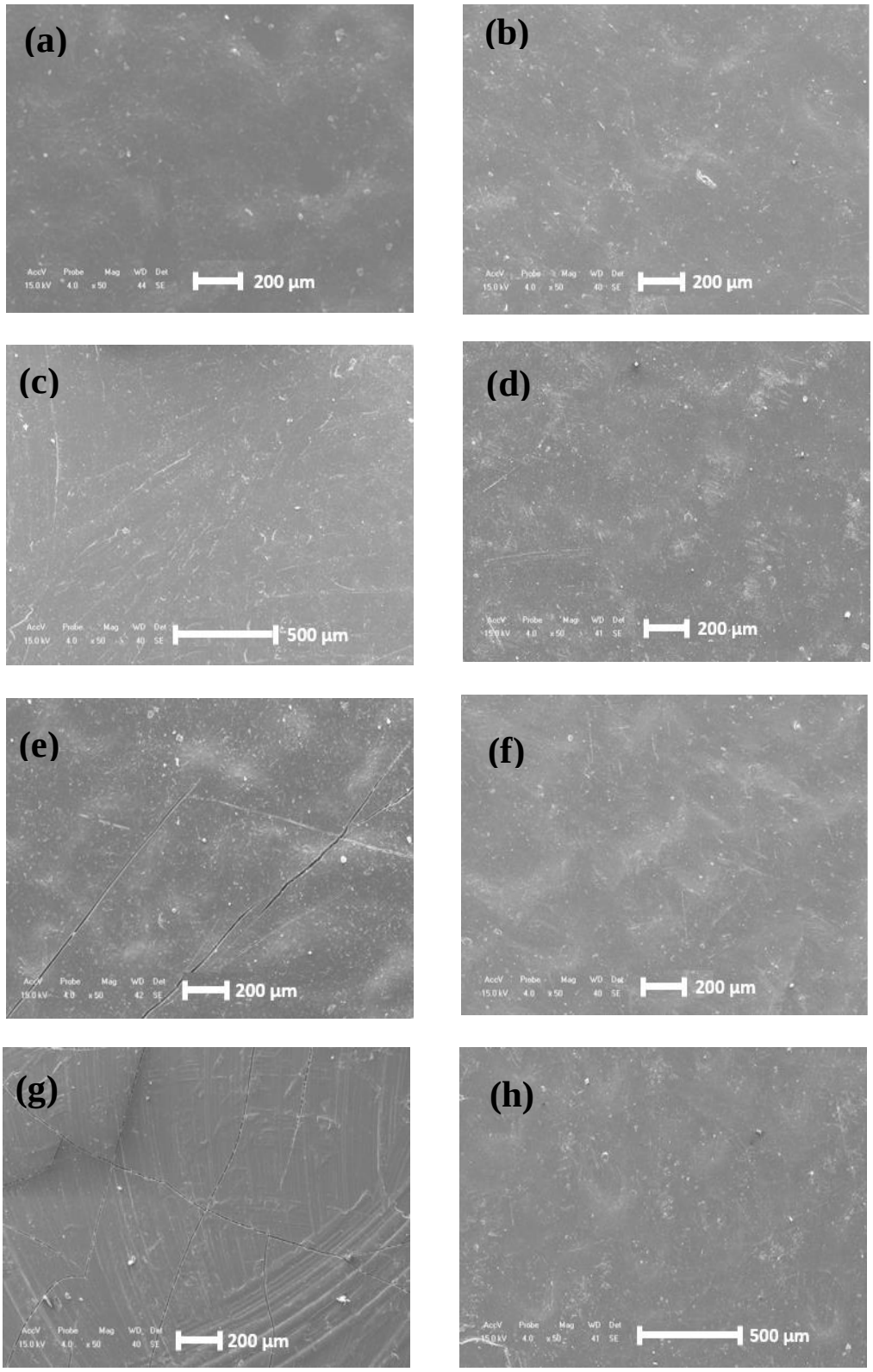
Para as amostras de palmilhas de PEAD com 2% de negro de fumo não foi observada mudança na temperatura de fusão devido ao intemperismo, resultado semelhante foi encontrado por Sahu et al. (2019). Os autores associaram este efeito à ação estabilizadora da foto-oxidação promovida pelo negro de fumo. Contudo, foi observado um amento do grau de cristalinidade em relação à amostra controle em 8%. Esse aumento se deve à formação de pequenos cristais oriundos da recristalização de cadeias poliméricas que sofreram cisão devido à foto-oxidação (STARK; MATUANA, 2004). Esses pequenos cristais possuem temperatura de fusão mais baixa e com isso iniciam-se a fusão em temperaturas inferiores à T_m do polímero (STARK; MATUANA, 2004). Na Figura 46 (b) é observada a fusão destes cristais a partir da temperatura de 100ºC para a amostra de 30 dias. Com o aumento do tempo de exposição o grau de cristalinidade diminuiu e tendeu ao seu patamar original de 51% após 90 dias de exposição ao intemperismo. Resultado semelhante também foi encontrado por Liu e Horrocks (2002) com o polímero LLDPE aditivado com CB após à exposição ao intemperismo acelerado utilizando a radiação UVB por 2000 h (83,3 dias). Os autores verificaram que até 1200 (50 dias) horas houve um aumento do X_c devido à cisão das cadeias poliméricas oriundo das reações de degradação, posteriormente há uma diminuição do X_c para o seu patamar original. O autor ainda constatou a grande eficiência do negro de fumo como estabilizador da radiação UV, pois amostras de LLDPE virgem apresentaram aumentos significativos do grau de cristalinidade com pouco tempo de exposição, enquanto, amostras estabilizadas com o CB apresentaram aumentos mais brandos (LIU; HORROCKS, 2002). Além dos resultados de DSC

os autores também constaram a eficiência do CB pela diminuição do aumento do índice de carbonila em amostras que continham o CB em sua formulação. Tais resultados, corroboram com os resultados de DSC e FTIR desta pesquisa e evidenciam a eficiência do CB como agente estabilizador da radiação UV.

5.3 Análise morfológica por MEV

A superfície das amostras de PA6 e PEAD com 2% de negro de fumo foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de avaliar mudanças na topografia dos polímeros devido a degradação por intempéries e desgaste, os resultados dessa análise são apresentados na Figura 48:

Figura 48- Imagens obtidas por MEV da superfície das palmilhas de PA 6 e de PEAD, respectivamente: (a) e (b) Amostras controle, sem envelhecimento; (c) e (d) Amostras envelhecidas por 30 dias; (e) e (f) Amostras envelhecidas por 60 dias; (g) e (h) Amostras envelhecidas por 90 dias.

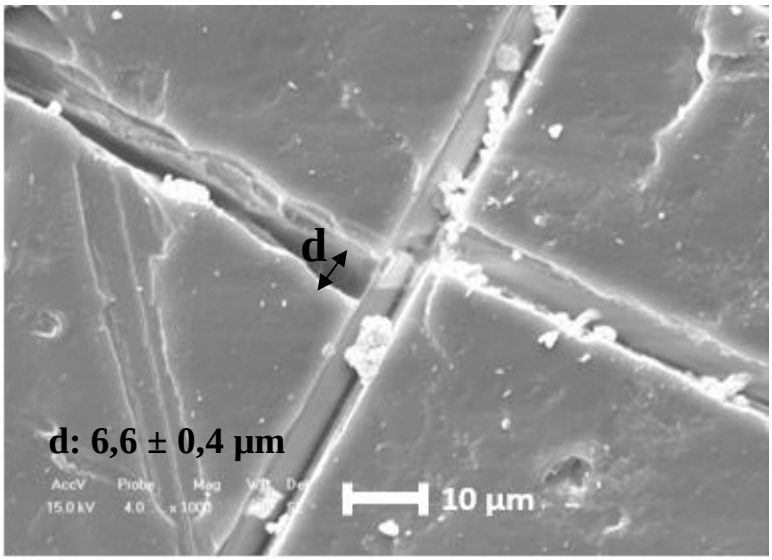


Fonte: Próprio autor.

Comparando a superfície das amostras controle, PA6 e PEAD, com a superfície das amostras envelhecidas foi observado que o envelhecimento provocou o surgimento de fissuras na superfície das amostras de PA6 que foram se propagando ao longo do material com o aumento do tempo de envelhecimento. As amostras de PEAD com 2% de negro de fumo não apresentaram o mesmo efeito permanecendo a superfície isenta de fissuras até o tempo de envelhecimento de 90 dias. O resultado esperado para amostras de PE puro quando submetidas ao envelhecimento acelerado é a formação de fissuras (VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999), (STARK; MUTUANA, 2004) assim como apresentou a PA6, portanto esse resultado confirma o que já foi evidenciado pelas análises de DSC e FTIR que o negro de fumo atuou como estabilizador da radiação UV protegendo o polímero da foto-oxidação.

Para melhor avaliar as fissuras observadas para a amostra de PA6 uma ampliação da mesma para a amostra envelhecida por 90 dias é apresentada na Figura 49:

Figura 49 - Micrografias de MEV da superfície da palmilha PA 6 envelhecidas por 90 dias com destaque para as fissuras observadas.



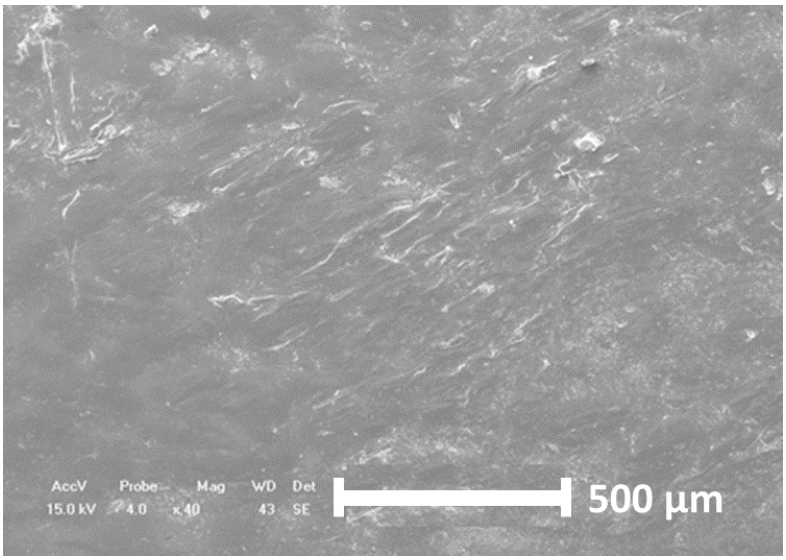
Fonte: Próprio autor.

Aos 90 dias de envelhecimento a largura média das fissuras observadas foi de 6,6µm ± 0,4µm. A formação de fissuras em amostras de PA6 submetidas

à radiação ultravioleta também foi verificado por Shi et al. (2016) em um estudo de envelhecimento natural em diferentes cidades da China ao longo de três anos. Os autores associaram a formação das trincas à cisão das cadeiras poliméricas e à redução da massa molar.

A fim de comparar as amostras artificialmente envelhecidas nesse trabalho com amostras usadas em campo foi realizada a análise da morfologia da superfície de uma palmilha de PEAD com 2% de negro de fumo utilizada por 8 anos na Ferrovia Norte Sul -FNS (Brasil). O resultado obtido é apresentado na Figura 50:

Figura 50 - Micrografia de MEV da amostra de PEAD com 2% de negro de fumo envelhecida naturalmente por 8 anos na Ferrovia Norte Sul (Brasil)

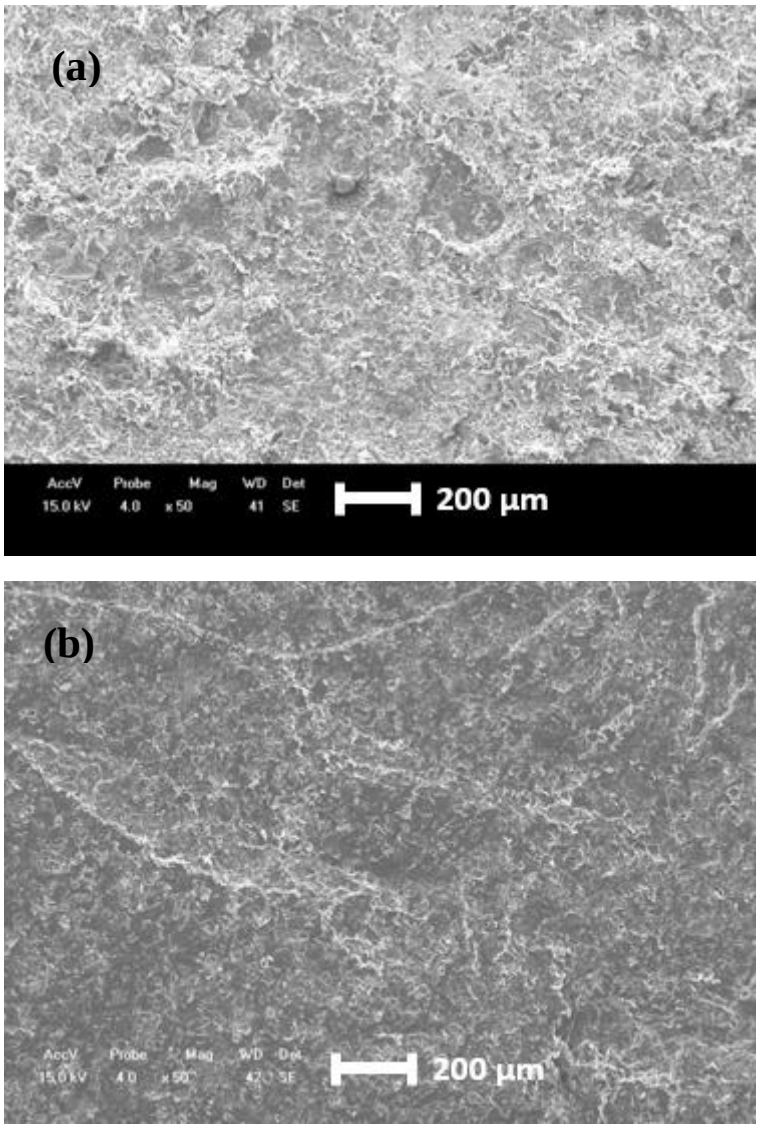


Fonte: Próprio autor.

A micrografia da Figura 50 apresenta uma superfície muito próxima da observada para a amostra envelhecida no laboratório, a superfície não apresenta fissuras e é predominantemente lisa.

A morfologia apresentada pelas palmilhas de PA6 após o ensaio AREMA (AREMA, 2016) são apresentados na Figura 51 (a) PA6 controle e (b) PA6 envelhecido por 90 dias.

Figura 51 - Micrografia de MEV das superfícies das amostras de PA 6 após serem submetidas ao ensaio de desgaste AREMA (a) controle e (b) após 90 dias de envelhecimento.

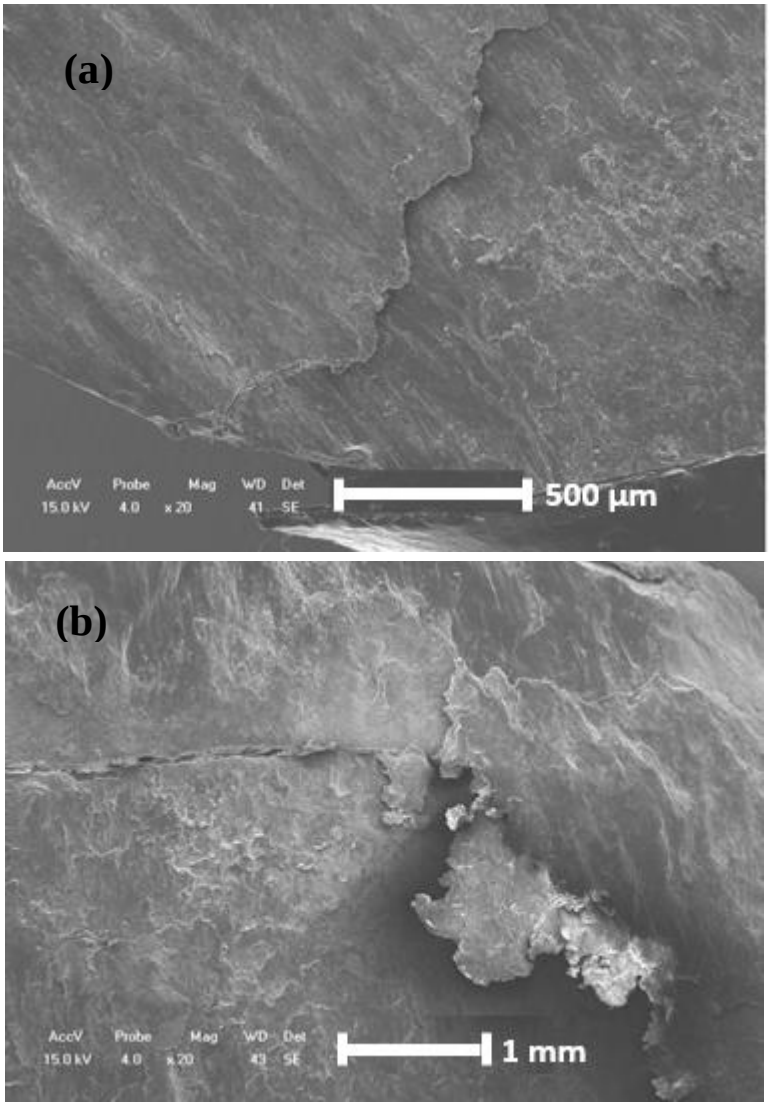


Fonte: Próprio autor.

A superfície das palmilhas de PA6 controle e após o envelhecimento por 90 dias mostraram a presença de impurezas na superfície da palmilha oriundas do sistema tribológico, também foi observado na palmilha de PA6 envelhecida por 90 dias a presença das trincas originadas pelo processo de envelhecimento. Contudo, para ambas amostras não foi identificada fratura do material devido à ação do desgaste evidenciando que o processo de intemperismo não alterou a resistência ao desgaste da palmilha.

A morfologia apresentada pelas palmilhas de PEAD após o ensaio AREMA são apresentados na Figura 52 (a) PEAD controle e (b) PEAD envelhecido por 90 dias.

Figura 52 - Micrografia de MEV das superfícies das amostras de PEAD após serem submetidas ao ensaio de desgaste AREMA (a) controle e (b) após 90 dias de envelhecimento.



Fonte: Próprio autor.

A superfície da palmilha de PEAD controle apresentou regiões de desgaste evidenciando a perda de material após o ensaio de abrasão da norma AREMA (AREMA, 2016) e uma fratura em sua extremidade. Portanto a palmilha

de PA6 controle mostrou melhor desempenho do que a de PEAD controle neste ensaio. Para a palmilha de PEAD envelhecida por 90 dias o desgaste foi ainda mais acentuado apresentando trincas e fraturas generalizadas em sua superfície. Portanto, diferente do que aconteceu com as palmilhas de PA6 a ação do intemperismo diminuiu a resistência mecânica das palmilhas de PEAD.

5.4 Rigidez estática e dinâmica de palmilhas para trilho - EN 13146-9

A rigidez estática e dinâmica das palmilhas foi determinada para as palmilhas antes e após o envelhecimento acelerado por 30 dias e 60 dias. A variação da rigidez estática e dinâmica em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado para as palmilhas de PA6 e PEAD, respectivamente:

Tabela 9 - Variação da rigidez estática e dinâmica em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado para as palmilhas de PA 6 e de PEAD.

Envelhecimento	PEAD		PA6	
	Rigidez estática (kN/mm)	Rigidez dinâmica (kN/mm)	Rigidez estática (kN/mm)	Rigidez dinâmica (kN/mm)
Controle	1006±18	2129±15	1123±18	2075±28
30	1108±18	2187±20	1072±17	1979±13
60	1003±16	1907±13	990±16	1851±3

Fonte: Próprio autor.

Os resultados dos ensaios mostraram que os valores de rigidez estática e dinâmica das palmilhas de PA6 e de PEAD são muito superiores à 200kN.mm^{-1} o que as classificam como palmilhas muito rígidas (KHAJEHDEZFULY, 2019) e adequadas para utilização em ferrovias de carga pesada (heavy haul) (DYK, 2016). O valor da rigidez estática da palmilha de PEAD antes do envelhecimento de 1006kN.mm^{-1} é semelhante ao encontrado por Remennikov et al. (2006) de 1200kN.mm^{-1}, e a rigidez dinâmica de 2130kN.mm^{-1} coerente com a referência encontrada por Kaewunruen et al. (2006) de 800 kN.mm^{-}1 a 2500kN.mm^{-1}.

O envelhecimento levou a uma ligeira diminuição tanto na rigidez estática quanto na rigidez dinâmica das amostras de PA6 de aproximadamente 12% e 11%, respectivamente, após 60 dias de envelhecimento. Para as palmilhas de PEAD também foi observado uma ligeira diminuição da rigidez estática e dinâmica de aproximadamente 9 % e 10%, respectivamente, após 60 dias de

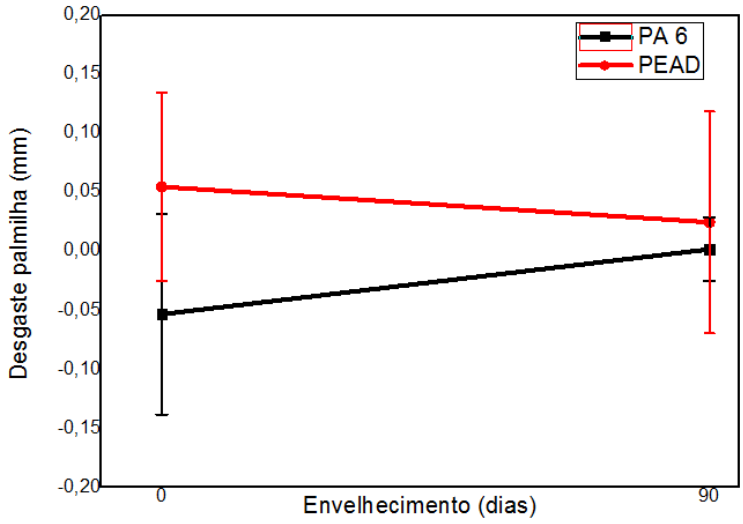
envelhecimento. Essa pequena diminuição de rigidez não é suficiente para mudar a classificação das palmilhas e ambas palmilhas continuam sendo classificadas como muito rígidas (KHAJEHDEZFULY, 2019) (DYK, 2016). Desta forma, o envelhecimento acelerado não interferiu de forma significativa nesta propriedade para as palmilhas de PA6 e PEAD.

Kaewunruen et al. (2008) constaram que palmilhas de PEAD utilizadas na ferrovia Rail Corporation na região de *New South Gales* (Austrália) por cerca de 20 anos apresentaram uma diminuição da rigidez dinâmica de 1,5% a 2% por ano. Desta forma, a degradação da rigidez dinâmica das palmilhas de PA6 e PEAD envelhecidas artificialmente por 90 dias, de cerca de 11% a 10%, corresponderiam a aproximadamente 5 a 7 anos de uso na ferrovia da Rail Corporation na região de *New South Gales* (Austrália). Os autores associaram a diminuição da rigidez ao envelhecimento causado pela ação das intempéries e à fadiga causada pelo tráfego dos trens. Portanto, a diminuição da rigidez estática e dinâmica das palmilhas de PA6 e PEAD pode estar associada à degradação da superfície das palmilhas causada pelo intemperismo conforme observado nas análises de FTIR, DSC e MEV.

5.5 Ensaio de desgaste acelerado AREMA

A resistência ao desgaste das palmilhas de PA6 e de PEAD foi determinada pelo método de escala real descrito pela norma americana de ferrovias a AREMA (AREMA, 2016) com o objetivo de avaliar a influência do intemperismo acelerado na resistência à abrasão das palmilhas em condições reais de utilização, os resultados de desgaste das palmilhas são apresentados na Figura 53:

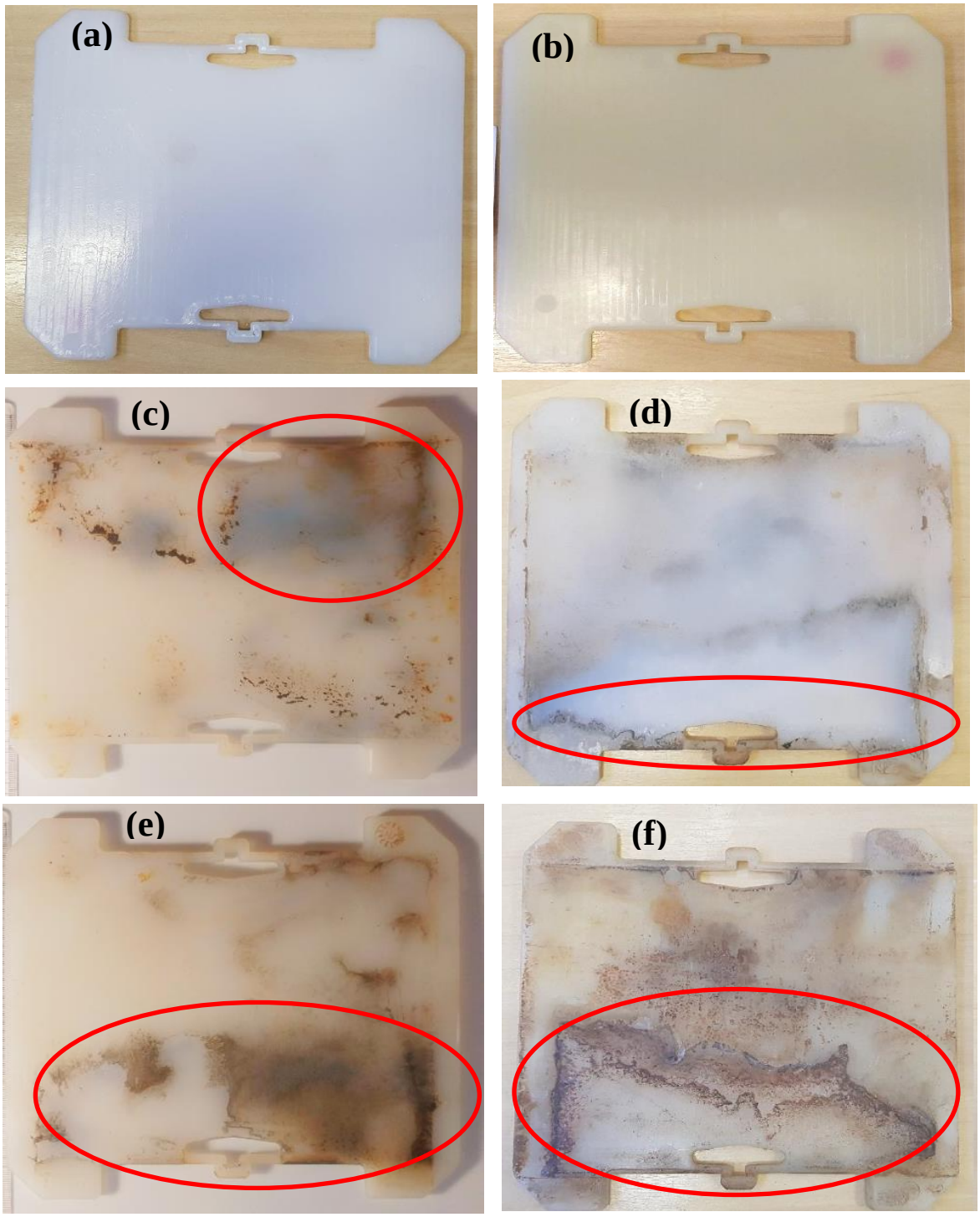
Figura 53 - Variação do desgaste no teste AREMA em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado para as palmilhas de PA 6 e de PEAD.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados de desgaste das palmilhas de PA6 controle e envelhecida por 90 dias foram próximos a 0mm conforme apresentado na Figura 53. O valor médio de desgaste foi negativo devido ao acúmulo de partículas de impurezas em certas regiões da superfície das palmilhas que levaram a um falso aumento de espessura das palmilhas nestas regiões. Algumas destas regiões são destacadas na Figura 54 (c), (d), (e) e (f) e podem ser comparadas com as palmilhas de PA6 antes do ensaio de abrasão Figura 54 (a) e (b). Os resultados estão coerentes com as micrografias de MEV apresentadas na Figura 51 (a) e (b) que mostram a presença de muitas impurezas na superfície das palmilhas. Desgastes mais severos foram encontrados em palmilhas confeccionadas em TPU por Macedo e Da Silva (2018), em que a abrasão foi o suficiente para promover o arrancamento de material em vários pontos da palmilha atingindo o valor máximo de desgaste de 0,4mm ± 0,1mm. Portanto, os resultados de desgaste mostraram um ótimo desempenho das amostras de PA6 mesmo após o envelhecimento acelerado por 90 dias.

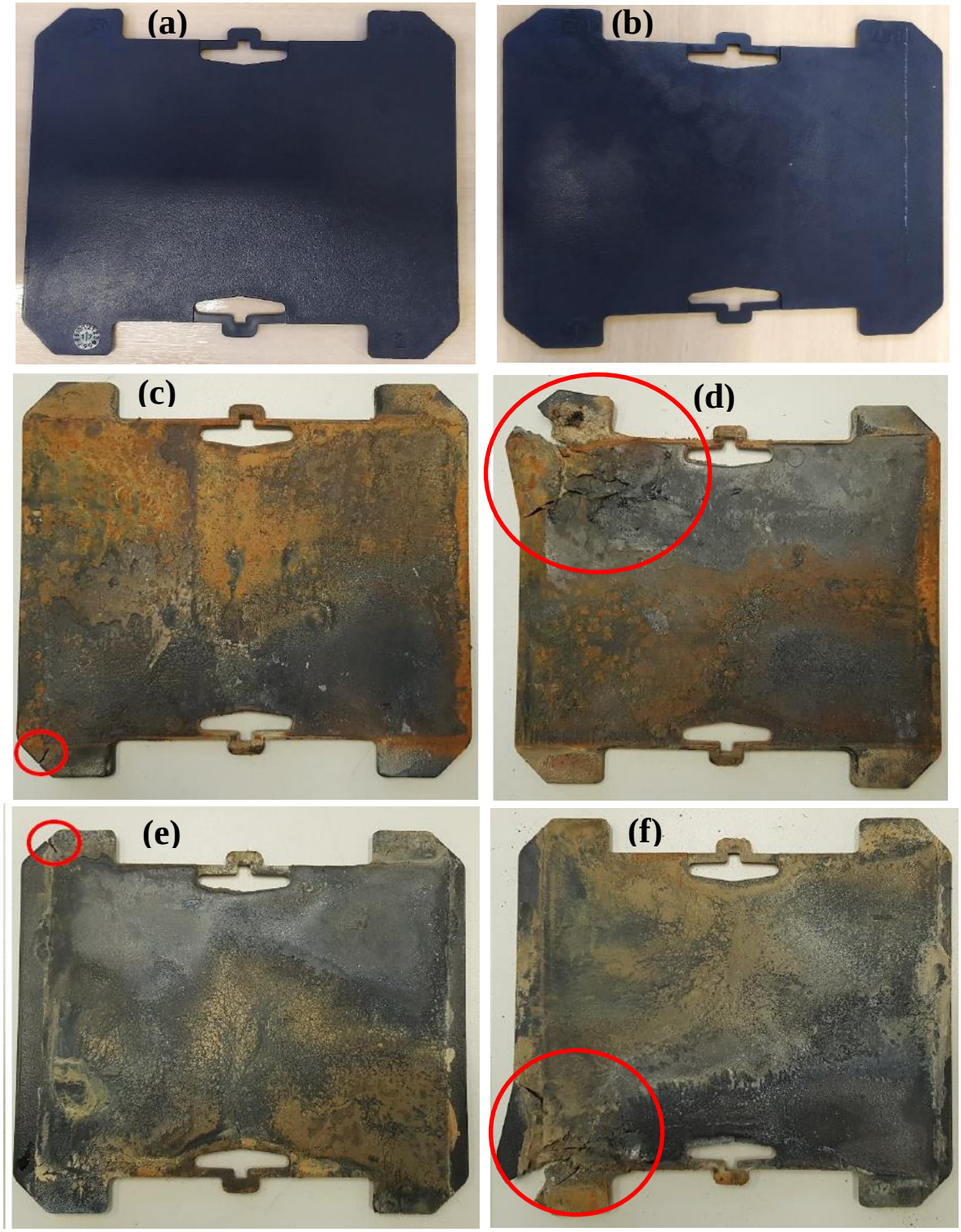
Figura 54 - Palmilhas antes do ensaio de abrasão (a) PA 6 controle e (b) PA 6 envelhecida por 90 dias; Palmilha de PA6 controle após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (c) e (e) respectivamente; e palmilha de PA6 envelhecida por 90 dias após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (d) e (f) respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados de desgaste das palmilhas de PEAD controle e envelhecida por 90 dias também foram próximos a 0 mm. Valores de desgaste negativos também foram encontrados nas palmilhas de PEAD devido ao acúmulo de impurezas na superfície das palmilhas que configuram um falso aumento de espessura da palmilha em certas regiões (Figura 55). Este resultado configura ao PEAD uma excelente resistência a abrasão, contudo ambas palmilhas, controle e envelhecida, apresentaram uma fratura em sua extremidade que comprometeu a sua aplicabilidade como palmilha para trilho. As fraturas estão destacas na Figura 55 (c), (d), (e) e (f).

Figura 55 - Palmilhas antes do ensaio de abrasão (a) PEAD controle e (b) PEAD envelhecido por 90 dias; Palmilha de PEAD controle após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (c) e (e) respectivamente; e palmilha de PEAD envelhecido por 90 dias após o ensaio de abrasão interface trilho-palmilha e interface palmilha-dormente (d) e (f) respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Possivelmente, a fratura das palmilhas foi devido à combinação de desgaste e fadiga do material alinhado ao esforço de flexão do trilho na região da palmilha que não estava apoiada no dormente (Figura 56). A fratura na amostra envelhecida se propagou e aumentou a severidade do desgaste da palmilha que apresentou vários pontos de desprendimento de material conforme apresentou a Figura 55 (d) e (f) o que evidencia que o envelhecimento acelerado alterou o desempenho da palmilha neste ensaio. Este efeito, pode ser associado às imperfeições criadas na superfície das palmilhas devido à degradação por oxidação que apesar de possuírem espessura de poucos microns atuam como concentradores de tensão e podem causar falha prematura dos materiais (MISTRETTA et al., 2015). Os resultados estão coerentes com as imagens obtidas por MEV em que foram observados o desgaste e a fratura do material.

Figura 56 - Fratura da palmilha de PEAD envelhecida durante o ensaio de desgaste AREMA.

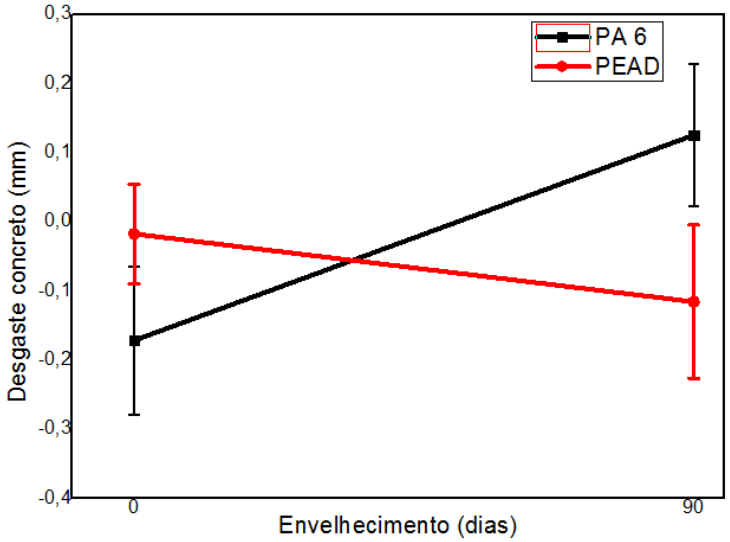
Fonte: Próprio autor.

Portanto, o desempenho das palmilhas de PA6 em comparação com as de PEAD foi superior por não fraturar durante o ensaio de desgaste por abrasão da AREMA (AREMA, 2016) mesmo sem conter em sua formulação um aditivo anti-UV em sua formação.

Além do desgaste das palmilhas, também foi avaliado o desgaste da superfície do dormente de concreto utilizando as palmilhas de PA6 e PEAD antes

e após o envelhecimento acelerado. Os resultados são apresentados na Figura 57:

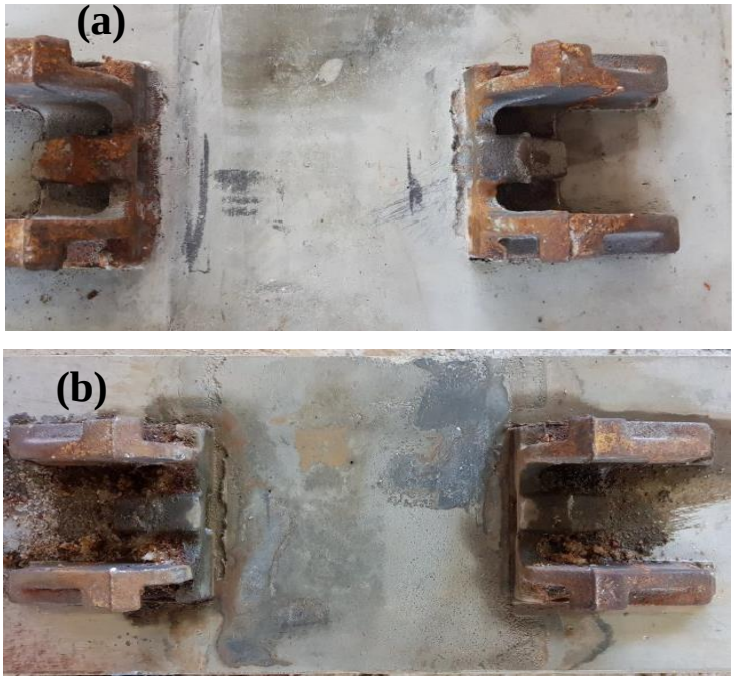
Figura 57 - Variação do desgaste da superfície do dormente de concreto no teste AREMA em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. (a) para as palmilhas de PA 6 e (b) para as palmilhas de PEAD.



Fonte: Próprio autor.

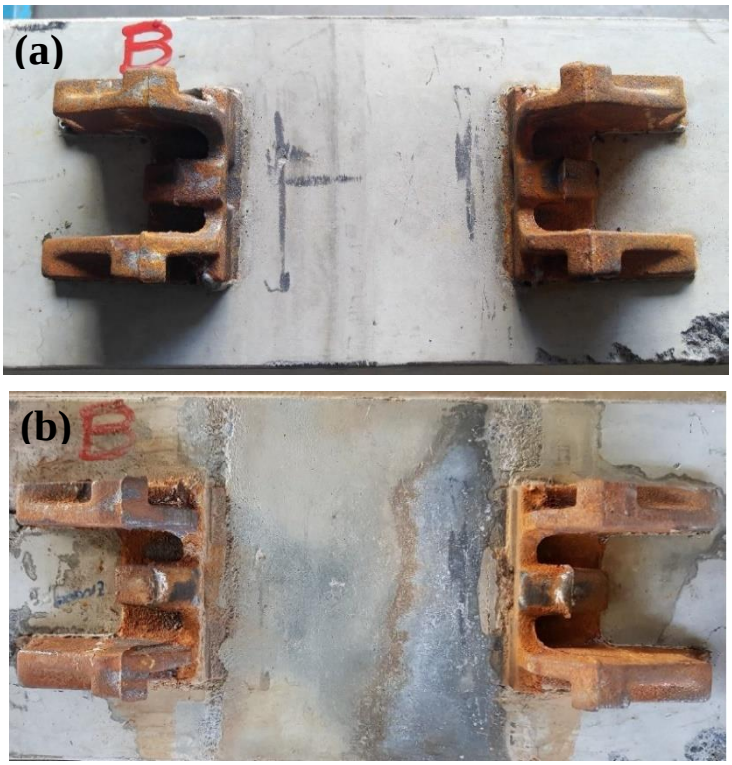
Os resultados de desgaste da superfície do dormente de concreto utilizando a palmilha de PA6 controle e envelhecida também foram próximos de zero 0mm. O valor médio de desgaste foi negativo pelo mesmo motivo dos resultados de desgaste da palmilha devido ao acúmulo de impurezas em certas regiões do concreto que levaram a um falso aumento de espessura do concreto. A superfície do dormente de concreto antes e após o ensaio de abrasão utilizando as palmilhas de PA6 controle e envelhecida por 90 dias são apresentados na Figura 58 (a) e (b) e Figura 59 (a) e (b):

Figura 58 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PA 6 controle. Os círculos pretos na imagem são os locais aproximados de medição de desgaste



Fonte: Próprio autor.

Figura 59 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PA 6 envelhecida por 90 dias.

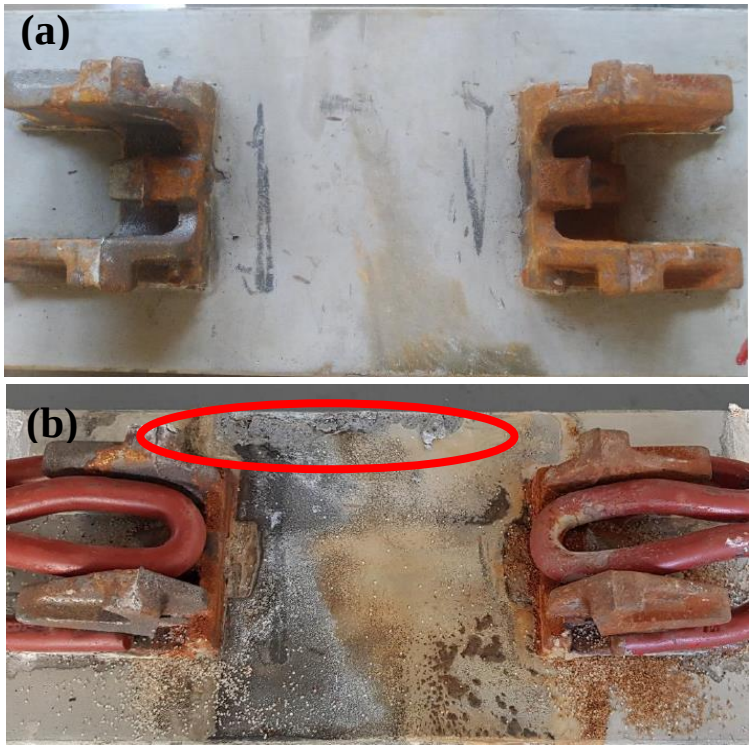


Fonte: Próprio autor.

As imagens da superfície do dormente de concreto após o ensaio de desgaste AREMA (AREMA, 2016) evidenciam que não houve danos significativos à superfície do dormente de concreto.

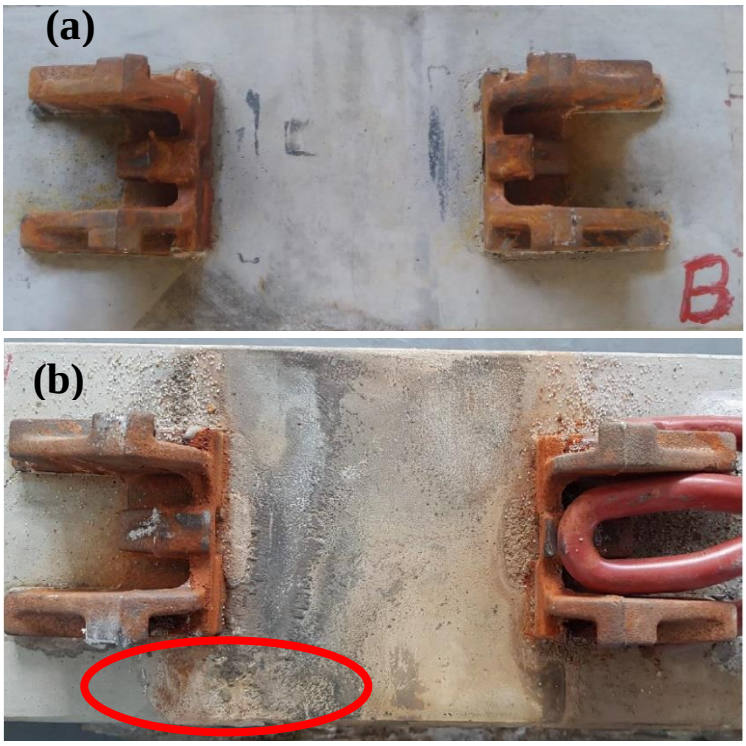
De forma semelhante, a superfície do dormente de concreto utilizando a palmilha de PEAD controle e PEAD envelhecida também apresentou desgaste próximo a 0mm. O valor médio de desgaste foi negativo pelo mesmo motivo dos resultados de desgaste da palmilha devido ao acúmulo de impurezas em certas regiões do concreto que levaram a um falso aumento de espessura. Visualmente, o desgaste da superfície do dormente de concreto utilizando as palmilhas de PEAD foi brando conforme apresentam a Figura 60 e Figura 61, contudo, na região a onde houve a fratura das palmilhas o desgaste do concreto se mostrou aparentemente mais severo.

Figura 60 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PEAD controle.



Fonte: Próprio autor.

Figura 61 - Superfície do dormente de concreto antes (a) e após (b) o ensaio de abrasão para a palmilha de PEAD envelhecida por 90 dias.



Fonte: Próprio autor.

Desta forma, a resistência ao desgaste do dormente de concreto com ambas palmilhas foi excelente quando comparado, por exemplo, ao encontrado por Carrascal et al. (2016) em que o desgaste foi de 0,4mm ou quando comparado com um desgaste real na ferrovia como o encontrado por Greve (2015) cujo desgaste foi de aproximadamente 12,2mm. Portanto, o desempenho do dormente de concreto utilizando as palmilhas de PA6 e PEAD antes e após o envelhecimento foram muito semelhantes e brandos.

6 CONCLUSÃO

Os resultados de FTIR, DSC e MEV mostraram que o envelhecimento acelerado promoveu a degradação das palmilhas de PA6 e de PEAD pelo mecanismo de cisão das cadeias poliméricas reduzindo a massa molar dos polímeros e formando produtos à base de carbonila como ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas.

O aumento do índice de carbonila para as palmilhas de PA6 e de PEAD foi de 54% e 44%, respectivamente, após 90 dias de exposição ao intemperismo. Palmilhas de PEAD sem estabilização à radiação UV podem apresentar o aumento de índice de carbonila de até 250% o que mostrou que o negro de fumo atuou como um excelente estabilizador da radiação UV nas palmilhas de PEAD.

Os resultados de DSC mostraram que o intemperismo diminui a temperatura de fusão das palmilhas de PA6 em até 4ºC para a amostra envelhecida por 90 dias, devido à formação de cristais mais imperfeitos resultantes da reação de cisão das cadeias poliméricas. Contudo, o intemperismo não alterou o seu grau de cristalinidade. Para as palmilhas de PEAD não houve alteração da Tm devido à ação do negro de fumo como estabilizador, contudo houve um aumento do grau de cristalinidade em 8% para a palmilha envelhecida por 30 dias devido, novamente, à formação de cristais mais imperfeitos resultantes da reação de cisão das cadeias poliméricas.

As micrografias de MEV mostraram que as fissuras na superfície das palmilhas de PA6 aumentaram diretamente proporcional ao tempo de exposição ao envelhecimento. As fissuras são consequência da reação de cisão das cadeias poliméricas devido à ação do intemperismo. Os resultados estão em conformidade com os encontrados pela literatura. Para as palmilhas de PEAD não houve a formação de fissuras na superfície das palmilhas devido à ação estabilizadora do negro de fumo.

Os resultados de rigidez confirmaram o efeito já constatado em campo de diminuição da rigidez devido ao envelhecimento dos polímeros. A diminuição da rigidez dinâmica foi de 11% para as palmilhas de PA6 e de 10% para as palmilhas de PEAD. Contudo, a diminuição da rigidez foi pequena e não mudou a classificação de rigidez das palmilhas, continuando-as sendo classificadas

como palmilhas rígidas e adequas para o uso em ferrovias de carga pesada tais como as ferrovias da VLI.

O desempenho da palmilha de PA 6 se mostrou mais eficiente do que a de PEAD no ensaio de desgaste AREMA (AREMA, 2016) por não sofrer nenhum tipo de dano após o ensaio. A palmilha de PEAD controle e envelhecida por 90 dias apresentaram uma fratura que comprometeu a sua funcionabilidade, o tamanho da fratura foi maior para amostra envelhecida, o que mostrou que o intemperismo alterou o desempenho da palmilha na resistência ao desgaste/fadiga. Consequentemente, o dormente de concreto que utilizou as palmilhas de PEAD sofreu maior desgaste.

Portanto, através da metodologia utilizada por este trabalho a palmilha de PA6 apresentou melhor desempenho que a palmilha de PEAD mesmo não possuindo um agente de estabilização da radiação ultravioleta em sua formulação. Por isso, dentre os materiais estudados, a PA6 é o polímero mais adequado para ser utilizada nesta aplicação.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar por esta metodologia de seleção de materiais outros tipos de polímeros que são utilizados na fabricação de palmilhas para trilho com o objetivo de ampliar as opções de materiais disponíveis para as ferrovias;

- Correlacionar o envelhecimento acelerado em laboratório com o envelhecimento natural na ferrovia com o objetivo de determinar a vida útil das palmilhas em diferentes polímeros e assim possibilitar a realização de uma análise financeira de custo de ciclo de vida;

- Propor um novo *grade* de polímero que consiga tornar as palmilhas com uma classificação de rigidez na categoria baixa e/ou média e mesmo assim apresentar uma boa resistência ao desgaste e à fadiga;

- Avaliar a possibilidade da utilização de materiais reciclados na fabricação de palmilhas para trilho como alternativa para promover o desenvolvimento sustentável;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABE, N; NAGAFUJI, T; FUNADA, T; MATSUKAWA, H; KUMAZAKI, H. Development of elastic rail fastening system for anti-vibration. RTRI Report 1995;9(12):13–8 [in Japanese].

ADAMIAK, M. **Abrasion resistance of materials**. 2012.

AHLBLAD, G; FORSSTRÖM, D; STENBERG, B; TERSELIUS, B; REITBERGER, T; SVENSSON, L. G. Oxidation profiles of polyamide 6, 6 studied by imaging chemiluminescence and FTIR. **Polymer degradation and stability**, v. 55, n. 3, p. 287-293, 1997.

AMERICAN RAILWAY ENGINEERING AND MAINTENANCE-OF-WAY ASSOCIATION (AREMA), Lanham. Cha. 30; Evaluative Tests for Tie Systems. Lanham, 2016.

ANTON, A. Determination of hydroperoxides in ultraviolet-irradiated nylon 6,6. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, n. 5, p. 1631-1639, 1965.

ARRIETA, C; DONG, Y; LAN, A; VU-KHANH, T. Outdoor weathering of polyamide and polyester ropes used in fall arrest equipment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3058-3065, 2013

AS-1085.19-2013. “Railway track material part 19: resilient fastening assemblies”, Standards Australia Institute, 2003.

ASHTER, S; A. **Introduction to bioplastics engineering**. William Andrew, 2016.

ASTM Standard D 256, “Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM Standard D 638, “Standard test method for Tensile Properties of Plastics”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM D1044-08, Standard Test Method for Resistance of Transparent Plastics to Surface Abrasion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM D1248-16, Standard Specification for Polyethylene Plastics Extrusion Materials for Wire and Cable, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM Standard G 154, "Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM Standard G 99, " Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

AVALLE, M; ROMANELLO, E. Tribological characterization of modified polymeric blends. **Procedia Structural Integrity**, v. 8, p. 239-255, 2018.

BRASKEM. (2015). **Hight Density Polyethylene GM5255** –Technical data sheet.

CARRASCAL, I. A; CASADO, J. A; DIEGO, S; POLANCO, J. A. Efecto del envejecimiento de placas de asiento de carril inyectadas con TPE en la elasticidad de la vía para Alta Velocidad. In: **31th Meet. Spanish Gr**. Crack, 2010.

CARRASCAL, I. A; CASADO, J. A; DIEGO, S; POLANCO, J. A. Dynamic behaviour of high-speed rail fastenings in the presence of desert sand. Construction and Building Materials, v. 117, p. 220-228, 2016.

CERRUTI, P; LAVORGNA, M; CARFAGNA, C; NICOLAIS, L. Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6, 6 films stabilized with HALS and CuCl2+ KI mixtures. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4571-4583, 2005.

CERRUTI, P; CARFAGNA, C. Thermal-oxidative degradation of polyamide 6, 6 containing metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2405-2412, 2010.

CHAMPAGNE, R; JOHNS, T. Willamette Valley Company Rail Seat (RSA) Repair Material Dynamic Severe Service Load Test. Bodycote Materials Testing Inc. Report #04-55-175587. Pointe-Claire, 2004.

CHIN, H. H; BOTKIN, J. H. Light Stabilization for Black and White Glass-Filled Nylon-6 (275). In: **TECHNICAL PAPERS OF THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE-SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INCORPORATED**. 2000. p. 2673-2679.

CORRALES, T. CATALINA, F. PEINADO, C. ALLEN, N. S. FONTAN, E. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 147, n. 3, p. 213-224, 2002.

DO, Q; VU, T. Understanding consumer satisfaction with railway transportation service: An application of 7Ps marketing mix. **Management Science Letters**, v. 10, n. 6, p. 1341-1350, 2020.

DYK, B. V. Fastening system stiffness measurement and influence on railway track. In: **Int. Crosstie and Fastening System Symp. Urbana, IL**, 2016

DAVIS, A; SIMS, D. **Weathering of polymers**. Springer Science & Business Media, 1983.

DE OLIVEIRA, L. Estrada de ferro Carajás: Dormentes e fixações. Workshop dormentes e fixações. Juíz de Fora, 2017.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. **Artliber. São Paulo**, 2019.

DEAN, F. E; HARRISON, H. D. **Laboratory Study to Determine the Effects of Tie Pad Stiffness on the Attenuation of Impact Loads in Concrete Railway Ties**. 1982.

DEGROSS, J; WEGENER, S. Material Considerations for Railway Engineering - BASF Corporation. In: **2016 International crosstie and fastening system symposium**. URBANA, 2016.

DO CARMO, T. B; EDWARDS, J. R; KERNES, R. G; BARKAN, C. P; ANDRAWES, B. O. Mechanistic Behavior of Concrete Crosstie Fastening System 2 Rail Pad Assemblies 3. In: **Proceedings of the Transportation Research Board 93rd Annual Meeting**. 2014.

EBNESAJJAD, S; EBNESAJJAD, C. **Surface treatment of materials for adhesive bonding**. William Andrew, 2013.

ELNAGGAR, M. Y; FATHY, E. S; RADI, H. Impact of UV-absorber and photo-sensitizer on the irradiated waste polyethylene hoses. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 9, p. 4273-4289, 2018.

EN 13146-9:2011+A1:2014. European Standard, Railway applications, track, test methods for fastening systems. European Committee for Standardization, ICS 93.100, 2012.

ENSHAEI, N; HAMMAD, A; NADERKHANI, F. A. Handbook of Research on Interdisciplinary Approaches to Decision Making for Sustainable Supply Chains**. IGI Global,** Edmonton, 2020.

ESVELD, C. Modern railway track. 2º ed. **Deflt University of techonology**. MRT productions, 2001. 740p.

FERDOUS, W; MANALO, A. Failures of mainline railway sleepers and suggested remedies–review of current practice. **Engineering Failure Analysis**, v. 44, p. 17-35, 2014.

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

FU, X; DONG, X; LIU, Y; ZHAO, X; ZHANG, N; QI, S; WANG, D; YANG, G. Combined graphene and poly (butylene terephthalate)-block-poly (tetramethylene glycol) enhance the mechanical performance of polyamide-6. **European Polymer Journal**, v. 110, p. 97-106, 2019.

DYK, B. V. Fastening System Stiffness Measurement and Influence on Railway Track. In: **2016 International crosstie and fastening system symposium**. URBANA, 2016.

FAIRGRIEVE, S. P; MACCALLUM, J. R. Hindered Amine Light Stabilizers: A proposed photo-stabilization mechanism. **Polymer degradation and stability**, v. 8, n 2, p. 107-121, 1984.

GRACIA-FERNÁNDEZ, C. A; GÓMEZ-BARREIRO, S; LÓPEZ-BECEIRO, J; SAAVEDRA, J. T; NAYA, S; ARTIAGA, R. Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and TMDSC. **Polymer Testing**, v. 29, n. 8, p. 1002-1006, 2010.

GREVE, M. J. **Quantification of rail seat load distributions on concrete crossties)**. 2015. Tese de Doutorado. University of Illinois at Urbana-Champaign.

GRIGORIADOU, I. PARASKEVOPOULOS, K. M. CHRISSAFIS, K. PAVLIDOU, E. STAMKOPOULOS, T. G. BIKIARIS, D. Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 1, p. 151-163, 2011.

GUI, J; WU, Q. An Advanced Simulation and Optimization for Railway Transportation of Passengers: Crowdfunding Train. **In: Proceedings of the Sixth International Forum on Decision Sciences**. Springer, Singapore. p. 283-304, 2020.

GUO, Y; LENG, W; NIE, R; ZHAO, C; ZHANG, X. Laboratory evaluation of a new device for water drainage in roadside slope along railway systems. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 46, n. 6, p. 897-903, 2018

HASAN, N. Rail Pad Stiffness and Classification System. **Journal of Transportation Engineering, Part A: Systems**, v. 145, 2019.

HAWKINS, W. L; WORTHINGTON, M. A. Synergistic antioxidant combinations. Carbon black substitutes. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 1, n. 11, p. 3489-3497, 1963.

HILES, M; GROSSUTTI, M; DUTCHER, J. R. Classifying formulations of crosslinked polyethylene pipe by applying machine-learning concepts to infrared spectra. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**,v. 57, n. 18, p. 1255-1262, 2019.

INTERNATIONAL RESEARCH GROUP ON WEAR OF MATERIALS - IRG OECD", Industrial Lubrication and Tribology, Vol. 51 Issue: 4, 1999.

ITO, M; NAGAI, K. Degradation issues of polymer materials used in railway field. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1723-1735, 2008.

ITO, M; NAGAI, K. Degradation behavior and application of recycled PVC sheet made of floor sheet for railway vehicle. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 9, p. 1692-1699, 2007b.

JASSIM, K. A; JASSIM, W. H; MAHDI, S. H. The effect of sunlight on medium density polyethylene water pipes. **Energy Procedia**, v. 119, p. 650-655, 2017.

JAVADI, Y; HOSSEINI, M. S; AGHJEH, M. K. R. The effect of carbon black and HALS hybrid systems on the UV stability of high-density polyethylene (HDPE). **Iranian Polymer Journal**, v. 23, n. 10, p. 793-799, 2014.

JAYASURIYA, C; INDRARATNA, B; NGO, T. N. Experimental study to examine the role of under sleeper pads for improved performance of ballast under cyclic loading. **Transportation Geotechnics**, v. 19, p. 61-73, 2019.

JÚNIOR, C; W; D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Grupo Gen LTC, Rio de Janeiro: LTC, 2016.

JU, S. H; KUO, H. H; NI, S. H. Vibration Induced by Moving Cranes in High-Tech Buildings due to Rail Pad Materials. **Shock and Vibration**, 2018.

KADHIM, L. F. Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Chromium Trioxide under Ultraviolet Rays. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 12, n. 10, p. 2517-2526, 2017.

KAEWUNRUEN, SAKDIRAT; REMENNIKOV, A. M. Sensitivity analysis of free vibration characteristics of an in situ railway concrete sleeper to variations of rail pad parameters. **Journal of Sound and Vibration**, v. 298, n. 1-2, p. 453-461, 2006.

KAEWUNRUEN, S; REMENNIKOV, A. M. An alternative rail pad tester for measuring dynamic properties of rail pads under large preloads. **Experimental Mechanics**, v. 48, n. 1, p. 55-64, 2008.

KAEWUNRUEN, S; NGAMKHANONG, C; NG, J. Influence of time-dependent material degradation on life cycle serviceability of interspersed railway tracks due to moving train loads. **Engineering Structures**, v. 199, p. 109625, 2019.

KAZEMI-NAJAFI, S; ENGLUND, K. R. Effect of highly degraded high-density polyethylene (HDPE) on processing and mechanical properties of wood flour-HDPE composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3404-3410, 2013.

KERNES, R. G; SHURPALI, A. A; EDWARDS, J. R; DERSCH, M. S; LANGE, D. A; BARKAN, C. P. Investigation of the mechanics of rail seat deterioration and methods to improve the abrasion resistance of concrete sleeper rail seats. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part F: **Journal of Rail and Rapid Transit**, v. 228, n. 6, p. 581-589, 2014.

KHAJEHDEZFULY, A. Effect of rail pad stiffness on the wheel/rail force intensity in a railway slab track with short-wave irregularity. **In Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit**, p. 0954409718825410, 2019.

KHALLADI, A; ELLEUCH, K. Tribological Behavior of Wheel–Rail Contact Under Different Contaminants Using Pin-On-Disk Methodology. **Journal of Tribology**, v. 139, n. 1, p. 011102, 2017.

KHALIL, A. A. Mechanical Testing of Innovated Composite Polymer Material for using in Manufacture of Railway Sleepers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n.1, p. 263-274, 2018.

KIAN, A. R. T; SADEGHI, J; ZAKERI, J. A. Influences of railway ballast sand contamination on loading pattern of pre-stressed concrete sleeper. **Construction and Building Materials**, v. 233, p. 117324, 2020.

KÜPPER, L; GULMINE, J. V; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M. Attenuated total reflection infrared spectroscopy for micro-domain analysis of polyethylene samples after accelerated ageing within weathering chambers. **Vibrational Spectroscopy**, v. 34, n. 1, p. 63-72, 2004

LI, X; ZHAO, X; YE, L. Stress photo-oxidative aging behaviour of polyamide 6. **Polymer International**, v. 61, n. 1, p. 118-123, 2012

LIU, M; HORROCKS, A. R. Effect of carbon black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 3, p. 485-499, 2002

LOY, H; AUGUSTIN, A. PUR pads protect heavy freight corridors. Railway Gazette International. September. 2014.

MA, Q; CEBE, P. Phase structure of electrospun poly(trimethylene terephthalate) composite nanofibers containing carbon nanotubes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, p. 425 – 434, 2010.

MACEDO, P. D. F; DA SILVA, A. B. Evaluation of different rail pad materials with accelerated mechanical/wear test. In: **2018 International crosstie and fastening system symposium**. URBANA, 2018.

MACEDO, P. D. F; DA SILVA, A. B. Análise comparativa do desempenho das palmilhas para trilho fabricadas nos polímeros PA 6, PEAD e TPU através do ensaio de desgaste acelerado de escala real-AREMA. In: **15° Congresso Brasileiro de Polímeros**. Bento Gonçalves, 2019.

MANALO, A; ARAVINTHAN, T; KARUNASENA, W; TICOALU, A. A review of alternative materials for replacing existing timber sleepers. **Composite Structures**, v. 92, n. 3, p. 603-611, 2010.

MARINI, J; BRETAS, R. E. S. Optical Properties of Blown Films of PA6/MMT. **Nanocomposites Materials Research**. 2017

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 2009.

MAZILU, T; LEU, M. Impact of the rail-pad multi-discrete model upon the prediction of the rail response**. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. v. 227, n. 1, p. 012079, 2017.

MCKEEN, L. W. **Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers**. William Andrew, 2016.

MENCZEL, J. D; JAFFE, M. How did we find the rigid amorphous phase?. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 357 – 362, 2007.

MENDES, L. C; RUFINO, E. S; DE PAULA, F. O; TORRES J. A.C. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 3, p. 371-383, 2003.

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

MYSHKIN, N. K.; PETROKOVETS, M. I.; KOVALEV, A. V. Tribology of polymers: adhesion, friction, wear, and mass-transfer. **Tribology International**, v. 38, n. 11-12, p. 910-921, 2005.

NGAMKHANONG, C; G, K; KAEWUNRUEN, S. Dynamic responses of railway ballasted track considering rail pad deterioration. **Journal of Physics: Conference Series**. p. 012006, 2018

NGAMKHANONG, C; NASCIMENTO, A. T; KAEWUNRUEN, S. Economics of Track Resilience. **Materials Science and Engineering**, v. 471, n. 6, p. 062040, 2019.

PÉREZ, A; FERREÑO, D; CARRASCAL, I. A; POLANCO, J. A; CASADO, J. A; DIEGO, S. Metal cushion dampers for railway applications: A review. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117711, 2020.

Plastic Insight (2020). **Polyamide Trading Price**. Disponível em: URL https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyamide/. Acesso em 01/04/2019.

Plastic Insight (2020). **Polyamide Trading Price**. Disponível em: URL https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/hdpe/. Acesso em 01/04/2019.

PRUITT, L.A; SREEKANTH, P.S.R; BADGAYAN, N.D; SAHOO, S.K. **Fatigue of Polymers, In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, Elsevier, 2017

RABEK, J.F. **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. Springer Science & Business Media, 2012.

REMENNIKOV, A; KAEWUNRUEN, S; IKAUNIEKS, K. Deterioration of dynamic rail pad characteristics. In: **Proceedings of the Conference of Railway Engineering**. Railway Technical Society of Australasia, Melborne, 2006. P. 173-179.

SCOTT, G. Photodegradation and photostabilization of polymers. **Atmospheric oxidation and antioxidants**, v. 2, p. 385, 1993.

SAHU, A. K; SUDHAKAR, K; SARVIYA, R. M. Influence of UV light on the thermal properties of HDPE/Carbon black composites. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 15, p. 100534, 2019.

SHABANA, H. M. Optical and structural properties of nylon 6 fibres exposed to UV radiation. **Polymers & polymer composites**, v. 7, n. 2, p. 125-132, 1999.

SHEHZAD, F.; AHMAD, M. I.; AL-HARTHI, M. A. Photooxidative degradation of graphene-reinforced high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 5, p. 47030, 2019.

SHI, K; GAO, L; TAO, Y; YE, L; LI, G; JIE, G. Outdoor weathering behavior of polyamide 6 under various climates in China. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 2, 2017

SHIN, H.O; YOO, D.Y; YOON, Y.S. Enhancing the resistance of prestressed concrete sleepers to multiple impacts using steel fibers. **Construction and Building Materials**, v. 166, n. 1, p. 356-372, 2018.

SHURPALI, A. A; DAM, E. V; EDWARDS, J. R; LANGE, D. A; BARKAN, C. P. L Laboratory investigation of the abrasive wear mechanism of concrete crosstie rail seat deterioration (RSD). In: **2012 Joint Rail Conference**. American Society of Mechanical Engineers, 2012. p. 99-108.

SINHA, S. K.; BRISCOE, B. J. **Polymer tribology**. World Scientific, 2009.

SPALDING, M. A; CHATTERJEE, A. **Handbook of industrial polyethylene and technology: Definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets set**. John Wiley & Sons, 2017.

SOL-SÁNCHEZ, M; MORENO, N. F; RUBIO, G. Carmen, M. Viability analysis of deconstructed tires as material for rail pads in high-speed railways. **Materials & Design**, v. 64, p. 407-414, 2014.

STACHOWIAK, G; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. Butterworth-Heinemann, 2013.

STARK, N. M; MATUANA, Laurent M. Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 6, p. 2263-2273, 2004.

SWETA, K; HUSSAINI, S. K. K. Behavior evaluation of geogrid-reinforced ballast-subballast interface under shear condition. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 47, n.1, p. 23-31, 2019

TANG, L; WU, Q; QU, B. The effects of chemical structure and synthesis method on photodegradation of polypropylene. **Journal of applied polymer science**, v. 95, n. 2, p. 270-279, 2005.

THERIAS, S. DINTCHEVA, N. T. GARDETTE, J. L. LA MANTIA, F. P. Photooxidative behaviour of polyethylene/polyamide-6 blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 522-526, 2010.

TORIKAI, A; SHIRAKAWA, H; NAGAYA, S; FUEKI, K. Photodegradation of polyethylene: factors affecting photostability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40, n. 9-10, p. 1637-1646, 1990.

VALADEZ-GONZALEZ, A; CERVANTES-UC, J. M; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 2, p. 253-260, 1999.

WANG, A; WANG, Z; ZHANG, Z; XU, N; QIAO, X; DU, M. Effects of Rail Lateral Dynamic Deflection and Vibration Level on Rail Corrugation Development. In: ANDERSON, D. et al. (eds) Noise and Vibration Mitigation for Rail Transportation Systems. **Notes on Numerical Fluid Mechanics and Multidisciplinary Design**, v. 139. Springer, Cham, 2018.

WANG, F; HAN, J; KHATRI, D. K; PARSONS, R. L; COREY, R. Time-Dependent Field Performance of Steel-Reinforced High-Density Polyethylene Pipes in Soil.

Journal of Geotechnical and Geo-environmental Engineering, v. 146, n. 1, p. 04019122, 2020

WEI, S. **Determination of load path through concrete crosstie and fastening system: a laboratory and field investigation**. 2017. Tese de Doutorado. University of Illinois at Urbana-Champaign.

WEI, K; LIU, Z. X; LIANG, Y. C; WANG, P. An investigation into the effect of temperature-dependent stiffness of rail pads on vehicle-track coupled vibrations. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit**, v. 231, n.4, p. 444-454, 2017.

WOO, C. S; PARK, H. S. Useful Lifetime Prediction of Rail Pads for High Speed Trains. **International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering**, Daejeon, Vol:8, No:4, 723-726p. May 2014.

WYPYCH, G. **Handbook of UV degradation and stabilization**. ChemTec Publishing. 2015.

WYPYCH, G. **Handbook of material weathering**. Elsevier, 2018.

YANG, R; LI, Y; YU, J. Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 168-174, 2005

ZEMAN, J. C. EDWARDS, J. R; LANGE, D. A; BARKAN, C. P. Sealing Characteristics of Tie Pads on Concrete Crossties. In: **AREMA Conference Proceedings**. 2010.

ZIG-ZHENGH. (2015). **Polyamide 6 Zisamide HP-3402**–Technical data sheet.'

ZHANG, X; ZHAO, C; REN, X; FENG, Y; SHI, C; & ZHAI, W. Experimental investigation on the characteristics of the dynamic rail pad force and its stress distribution in the time and frequency domain. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit**, v. 234, n.2, p. 201-213, 2020

ZUM-GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Tribology Series, v. 10, Elsevier, 1987.