CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

LUCIAN MENDES MOLINA

EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DE CARBONATO DE CÁLCIO EM POLIAMIDA 6: processamento, propriedades mecânicas e térmicas.

São Bernardo do Campo

2015

LUCIAN MENDES MOLINA

EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DE CARBONATO DE CÁLCIO EM POLIAMIDA 6: processamento, propriedades mecânicas e térmicas.

Dissertação de Mestrado, apresentado no Centro Universitário da FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica, orientada pelo Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

São Bernardo do Campo

2015

Molina, Lucian Mendes.
Efeito do tamanho de partícula de carbonato de cálcio em poliamida 6: processamento, propriedades mecânicas e térmicas / Lucian Mendes Molina. São Bernardo do Campo, 2015.
144 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.
Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

1. Poliamida 6. 2. Compósito. 3. Carbonato de cálcio. 4. Nanopartícula. I. Bonse, Baltus Cornelius, orient. II. Título.

CDU 678.5

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno: Lucian Mendes Molina **Matrícula:** 213310-6

Título do Trabalho: Efeito do tamanho de partícula de carbonato de cálcio em poliamida 6: processamento, propriedades mecânicas e térmicas

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Data da realização da defesa: 17/09/2015

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	
Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse	Ass.: _____
Prof.ª Dr.ª Patrícia Schmid Calvão	Ass.: _____
Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Aos meus pais André Molina Rodrigues Neto e Milene Mendes de Oliveira Molina por todo apoio e dedicação em todos os momentos da minha vida, ao meu irmão Murilo Mendes Molina por sempre estar presente e principalmente à Thalita Coppini Soares pelo auxílio, compreensão em todos os momentos dedicados a esse estudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares mais próximos pela compreensão e apoio em todo o meu período de graduação.

Agradecimento especial ao professor Dr. Baltus Cornelius Bonse, pelo apoio, incentivo, conselhos e momentos dedicados ao desenvolvimento desse trabalho.

A Antônio Carlos Gonçalves da empresa Focus Química, pelos esclarecimentos e fornecimento do carbonato de cálcio nanoparticulado.

A Gilberto J. Pereira pela dedicação durante o auxílio na realização dos ensaios para caracterização das partículas de $CaCO_3$.

A todos os técnicos do Centro Universitário da FEI que me auxiliaram em todos os momentos da realização dos procedimentos experimentais.

Aos meus amigos Gustavo Domingos e Elis Almeida Melo que contribuíram de forma direta ou indireta na elaboração e conclusão dessa monografia.

RESUMO

A partir da incorporação em poliamida 6 (PA6) de 5, 7,5 e 10% em massa dos carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) precipitado (PCC), natural (NCC) e nanoparticulado (NPCC), além de 20% de PCC e NCC, avaliou-se o efeito do tamanho de partícula e do teor da carga no processamento, nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos finais. O $CaCO_3$ foi incorporado à PA6 por meio de mistura manual, seguido de extrusão em extrusora dupla-rosca e granulação. Corpos de prova foram injetados a partir das amostras extrudadas para realização dos ensaios mecânicos e térmicos. Notou-se durante o processamento, redução no torque da extrusora para todos os compostos, com destaque para a amostra contendo 10% de NPCC que apresentou uma redução de aproximadamente 45% em relação ao polímero puro. As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX) dos $CaCO_3$ indicaram que o PCC e NPCC consistiam do polimorfo calcita, enquanto que o NCC consistia de uma mistura de calcita e aragonita. As micrografias revelaram que o NPCC apresentou menor tamanho de aglomerados, bem como, melhor homogeneização que as amostras de NCC e PCC. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que a presença de $CaCO_3$ favorece a formação da fase γ na PA6, apresentando maior efeito para as amostras contendo NCC e NPCC, também evidenciada pelas análises de DRX. O DSC mostrou também que a presença da carga reduziu a cristalinidade para todos os compostos analisados em aproximadamente 15% (com exceção para amostras contendo 5% de PCC e 7,5% de NCC). As análises termogravimétricas (TGA) mostraram que a presença de $CaCO_3$ reduz a estabilidade térmica do polímero independentemente do tipo incorporado. O índice de fluidez das amostras com 5% de $CaCO_3$ diminuiu em relação ao do polímero puro, em contrapartida, os compostos contendo 7,5 e 10% de NPCC apresentaram resultado aproximadamente 50% superior ao do PA6 pura. Quanto às propriedades mecânicas, a resistência ao impacto dos compósitos diminuiu comparada àquela do polímero puro. As resistências à tração e à flexão dos compostos aumentaram com o aumento do teor de carga incorporada, assim como os módulos elásticos, demonstrando o efeito reforçante, mesmo para o PCC e NCC. Dentre os teores de NPCC estudados, 7,5% em massa pode ser considerado o teor de incorporação ótimo em termos de propriedades mecânicas dos compósitos. Este teor apresentou valores de propriedades mecânicas similares ao teor de 20% NCC, enquanto que o 20% NPCC apresentou os maiores valores. Portanto, a incorporação de $CaCO_3$ nanoparticulado em PA6 pode ser uma alternativa viável em processos onde se necessita de alto fluxo conciliado com baixo atrito, proporcionando aumento também de propriedades mecânicas, comparáveis aos compósitos contendo $CaCO_3$ natural e $CaCO_3$ precipitado, já aplicados no mercado. O compósito contendo $CaCO_3$ nanoparticulado seria ideal na injeção de peças com elevado grau de complexidade, porém não aconselhável em aplicações de contato direto com altas temperaturas devido à redução da estabilidade térmica do mesmo.

Palavras-chaves: Poliamida 6. Compósito. Carbonato de Cálcio. Nanopartícula.

ABSTRACT

An assessment was made regarding the effect of particle size and filler content on processing, mechanical, thermal and morphological properties of calcium carbonate filled PA6. Filler contents were 5, 7.5, and 10 wt% precipitated (PCC), natural (NCC), and nano (NPCC) calcium carbonate ($CaCO_3$), as well as 20wt% PCC and NCC. Incorporation of $CaCO_3$ in polyamide was conducted by hand mixing, followed by twin-screw extrusion and pelletizing. The extruded pellets were injection molded for mechanical and thermal testing. During processing all composites reduced extruder torque in relation to PA6, with the 10 wt% NPCC showing reduction of approximately 45% compared to the neat polymer. Infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) analyses of the $CaCO_3$ indicated PCC and NPCC consisted of calcite, whereas NCC consisted of a mixture of calcite and aragonite. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that the NPCC contained lower concentration of large aggregates in relation to the samples containing 5 and 7.5wt%. Differential scanning calorimetry (DSC) tests showed the presence of calcium carbonate promotes formation of γ phase in polyamide 6, with stronger effect in the samples containing NPCC and NCC, also evidenced by XRD analyses. DSC also showed that the presence of fillers reduced crystallinity for all the investigated compounds in approximately 15% (except for samples containing 5 wt% PCC and 7.5 wt% NCC). Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the presence of $CaCO_3$ reduces thermal stability of the polymer regardless of the $CaCO_3$ type. With regard to the mechanical properties, the impact strength of the composite decreased compared to the neat polymer. The tensile and flexural strength and moduli of the compounds showed superior results to those obtained by neat polyamide, demonstrating reinforcing effect even for the PCC and NCC. Within the investigated range of NPCC contents, 7.5 wt% can be considered the optimum content in terms of composites mechanical properties. This content resulted in mechanical property values similar to those with 20 wt% NCC, while 20 wt% NPCC showed the highest values. Thus, incorporation of CaCO3 nanoparticles in PA6 can be a viable alternative in cases where high flow and low friction are required, in addition providing increased mechanical properties comparable to the composites containing natural and precipitated $CaCO_3$, already available on the market. Composite containing $CaCO_3$ nanoparticle might be ideal in injection molding of parts with high degree of complexity, however not recommendable in close contact with high temperature applications due to its reduced thermal stability.

Keywords: Polyamide 6. Composite. Calcium carbonate. Nanoparticle

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e térmicas de três poliamidas comerciais. 31
Tabela 2 - Algumas características estruturais do carbonato de cálcio quanto calcita e aragonita. 45
Tabela 3 - Propriedades PA6 Mazmid B260 natural. 49
Tabela 4 - Características técnicas NPCC. 50
Tabela 5 - Perfil de temperatura. 53
Tabela 6 - Parâmetros de extrusão. 54
Tabela 7 - Parâmetros de injeção. 54
Tabela 8 - Perfil de temperatura de injeção. 55
Tabela 9 - Área superficial do PCC e NPCC. 66
Tabela 10 - Principais ângulos padrões 2θ para calcita e aragonita. 68
Tabela 11 - Variação de torque no processo de extrusão. 73
Tabela 12 - Resultados de índice de fluidez. 75
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de DSC realizados para todas amostras avaliadas no estudo. 88
Tabela 14 - Teor de cristalinidade das amostras analisadas por DSC com presença de história térmica. 90
Tabela 15 - Resultados de teor de resíduos e temperatura de degradação térmica para a amostra de poliamida pura e as amostras contendo 5, 7,5, 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio. 95
Tabela 16 - Resultados de resistência ao impacto Charpy. 96
Tabela 17 - Análise estatística de resistência ao impacto para amostras com 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio. 98
Tabela 18 - Resultados de resistência à tração. 99
Tabela 19 - Análise estatística de resistência à tração para as amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio. 100
Tabela 20 - Análise estatística de resistência à tração para amostras contendo 7,5% de NPCC, 10% de NPCC e 20% de PCC. 101
Tabela 21 - Resultados de módulo de elasticidade. 102
Tabela 22 - Análise estatística para os resultados de módulo de elasticidade nas amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio. 103
Tabela 23 - Resultados de alongamento. 105

Tabela 24 - Resultados de resistência à flexão. 107
Tabela 25 - Análise estatística para os resultados de resistência à flexão das amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio. 108
Tabela 26 - Análise estatística para os resultados de resistência à flexão das amostras contendo 5% PCC, 7,5% PCC, 7,5 NPCC e 20% NCC em matriz de poliamida 6. 109
Tabela 27 - Resultados dos ensaios de módulo de flexão à 0,5% de deformação..... 110
Tabela 28 - Análise estatística dos resultados de módulo de flexão para as amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio. 111
Tabela 29 - Compilação doas propriedades mecânicas, mostrando a porcentagem de alteração dos compósitos em relação ao polímero puro. 114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de obtenção da caprolactama. 23
Figura 2 - Reação de polimerização da poliamida 6 por meio da abertura do anel de caprolactama. 24
Figura 3 - Reação de autocondensação do ácido ω-aminocaproico para produzir poliamida 6. 25
Figura 4 - Representação estrutural para forma cristalina α em poliamidas-n (átomos de carbono estão em verde, átomos de hidrogênio em branco, átomos de oxigênio em vermlho e nitrogênio em azul; pontes de hidrogênio estão representadas pelos pontos). 26
Figura 5 - Representação estrutural para forma cristalina γ em poliamidas-n (átomos de carbono estão em verde, átomos de hidrogênio em branco, átomos de oxigênio em vermlho e nitrogênio em azul; pontes de hidrogênio estão representadas pelos pontos). 26
Figura 6 - Em a) representa-se as cadeias poliméricas da poliamida unidas por pontes de hidrogênio, já em b) apresenta-se as moléculas de água difundidas entre as cadeias da poliamida. 27
Figura 7 - Estrutura molecular da poliamida 6 e poliamida 66. 28
Figura 8 - Duto de ar confeccionado em poliamida 6. 32
Figura 9 - Proposta de classificaçãodos compósitos baseada nas matrizes. 35
Figura 10 - Proposta de classificaçãodos compósitos baseada na fase dispersa. 36
Figura 11 - Representação de nano-objetos segundo a ISO/TS27687. 42
Figura 12 - Carbonato de cálcio na forma sólida. 44
Figura 13 - Micrografia de CaCO3 nanoparticulado: a) calcita; b) aragonita. 46
Figura 14 - Equipamento medidor de área superficial por adsorção de gases (nitrogênio/hélio). 51
Figura 15 - Estufa a vácuo. 52
Figura 16 - Extrusora dupla-rosca *Haake Rhoemex OS PTW6*. 53
Figura 17 - Injetora *Battenfeld*. 55
Figura 18 - Entalhador utilizado para realização do entalhe nos corpo de prova de impacto. . 56
Figura 19 - Posicionamento do corpo de impacto para realização do ensaio do tipo Charpy. 57
Figura 20 - Equipamento de Resistência Impacto Charpy. 57
Figura 21 - Equipamento universal de ensaios. 58

Figura 22 - Representação da realização do ensaio de flexão. 59
Figura 23 - Amostra posicionada para análise em MEV (antes do recobrimento). 60
Figura 24 - Ilustração do microscópio eletrônico de varredura (MEV). 60
Figura 25 - Ilustração do equipamento de Calorimetria exploratória diferencial. 61
Figura 26 - Ilustração do equipamento de análise termogravimétrica. 62
Figura 27 - Representação do equipamento de índice de fluidez. 63
Figura 28 - Representação do equipamento de difração de Raios X. 64
Figura 29 - Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de FTIR. 65
Figura 30 - Espectro FTIR para as amostras de NPCC, NCC e PCC. 67
Figura 31- Difratogramas de raios X das amostras de NCC, PCC e NPCC utilizadas no estudo com marcações relevantes para análise dos resultados obtidos. 69
Figura 32 - Micrografia gerada por MEV da amostra de NCC. 70
Figura 33 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PCC. 71
Figura 34 - Micrografia gerada por MEV da amostra de NPCC. 72
Figura 35 - Representação gráfica do torque da extrusora para cada amostra analisada. 74
Figura 36 - Representação gráfica dos resultados de índice de fluidez. 76
Figura 37 - Ensaio de FTIR realizado para as amostras de PA pura, PA6 com 10% de NPCC e PA6 com 20% de PCC. 78
Figura 38 -Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 5% de NCC. 79
Figura 39 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 5% de PCC. 80
Figura 40 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 5% de NPCC. 80
Figura 41 - Difratograma da amostra de PA6 pura e das amostras de NPCC utilizadas no estudo com marcações relevantes para análise dos resultados obtidos. 82
Figura 42 - Difratograma das amostras com 20% de NCC e PCC utilizadas no estudo com marcações relevantes para análise dos resultados obtidos. 83
Figura 43 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 pura. 84
Figura 44 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 contendo 5% em massa de NCC. 86
Figura 45 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 contendo 5% em massa de PCC. 86
Figura 46 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 contendo 5% em massa de NPCC. 87
Figura 47 - Representação gráfica para o teor de cristalinidade das amostras analisadas por DSC com presença de história térmica. 91

Figura 48 - Representação gráfica para o teor de cristalinidade das amostras analisadas por DSC sem presença de história térmica. 91
Figura 49 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de análise termogravimétrica das amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro. 93
Figura 50 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de DTG das amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro. 93
Figura 51 - Representação gráfica dos resultados de resistência ao impacto. 97
Figura 52 - Representação gráfica dos resultados do ensaio de resistência à tração. 100
Figura 53 - Representação gráfica dos resultados de módulo de elasticidade. 103
Figura 54 - Representação gráfica dos resultados de alongamento. 105
Figura 55 - Representação gráfica dos resultados de resistência à flexão. 108
Figura 56 - Representação gráfica dos resultados de módulo de flexão à 0,5%. 111
Figura 57 -Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 7,5% de NCC. 123
Figura 58 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 7,5% de PCC. 123
Figura 59 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 7,5% de NPCC. 124
Figura 60 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 10% de NCC. 124
Figura 61 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 10% de PCC. 125
Figura 62 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 10% de NPCC. 125
Figura 63 - Termograma de DSC para amostra contendo 20% de NCC. 126
Figura 64 - Termograma de DSC para amostra contendo 20% de PCC. 126
Figura 65 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 7,5% de NCC. 128
Figura 66 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 7,5% de PCC. 128
Figura 67 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 7,5% de NPCC. 129
Figura 68 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 10% de NCC. 129
Figura 69 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 10% de PCC. 130
Figura 70 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 10% de NPCC. 130
Figura 71 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de análise termogravimétrica das amostras contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro. 132
Figura 72 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de análise termogravimétrica das amostras contendo 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro. 132

Figura 73 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de DTG das amostras contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro. 133
Figura 74 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de DTG das amostras contendo 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro..... 133
Figura 75 - Difratograma de rios X das amostras de NCC e PA6 pura utilizadas no estudo. 135
Figura 76 - Difratograma de raios X das amostras de PCC e PA6 pura utilizadas no estudo. 135
Figura 77 - Espectros de FTIR para a amostra de NPCC. 137
Figura 78 - Espectros de FTIR para a amostra de PCC. 137
Figura 79 - Espectros de FTIR para a amostra de NCC. 138
Figura 80 - Espectros de FTIR para os três carbonatos de cálcio polimorfos: (a) aragonita; (b) vaterita; (c) calcita. 142
Figura 81 - Difratograma de raios X padrão para os três tipos de carbonatos de cálcio polimorfos: (a) aragonita; (b) vaterita; (c) calcita. 144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ANOVA	Análise de variância
BET	Brunauer, Emmett e Teller (Técnica de análise de área superficial)
DRX	Difração de raios x
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
HDT	Temperatura de distorção ao calor
ISO	*International Organization for Standardization*
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCC	Carbonato de cálcio natural
NPCC	Carbonato de cálcio nano particulado
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
Tc	Temperatura de cristalização
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão
UR	Umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

D_{BET} - Diâmetro esférico equivalente

D_t - Densidade teórica

p-value - Em ANOVA representa a probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira.

S_{BET} - Área superficial

T_{m1} - Temperatura de fusão 1 (para polímeros que apresentam polimorfismo)

T_{m2} - Temperatura de fusão 2 (para polímeros que apresentam polimorfismo)

α - Fase presente no polimorfismo da poliamida 6

γ - Fase (menos estável) presente no polimorfismo da poliamida 6

ΔHf - Entalpia de fusão da amostra

$\Delta Hf°$ - Entalpia de fusão do polímero 100% puro

ω - Fração mássica de polímero

ρ - Densidade (g/cm^3)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 Motivações do presente trabalho 19
1.2 Objetivos 19
1.3 Organização do documento 20
2 REVISÃO DA LITERATURA 21
2.1 Poliamida 6 21
2.1.1 Histórico 21
2.1.2 Obtenção das poliamidas 22
2.1.3 Obtenção da PA6 a partir de ε-caprolactama 23
2.1.4 Obtenção de PA6 a partir de ácido ω-aminocaproico 24
2.1.5 Polimorfismo 25
2.1.6 Propriedades 27
2.1.7 Propriedades mecânicas 29
2.1.8 Propriedades térmicas 30
2.1.9 Aplicações 31
2.2 Compósitos 33
2.2.1 Histórico 33
2.2.2 Definição 34
2.2.3 Grau de interação entre as fases 36
2.2.4 Área superficial e granulometria 38
2.2.5 Compósitos com matriz de poliamida 6 38
2.2.6 Nanocompósitos 39
2.2.7 Nanopartículas como reforço 40
2.2.8 Classificação dos nanocompósitos 42
2.3 Carbonato de cálcio 43
2.3.1 Obtenção 43
2.3.2 Produção 46
2.3.2.1 Precipitação da aragonita 46
2.3.3 Utilização em polímeros 47
2.3.4 Aplicações industriais 48
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 49
3.1 Materiais 49

3.2 Procedimentos experimentais 50
3.2.1 Avaliação do tamanho de partícula do carbonato de cálcio (PCC, NCC e NPCC) por meio da sua área superficial. 50
3.2.2 Incorporação do carbonato de cálcio na poliamida 6 52
3.2.3 Injeção 54
3.2.4 Caracterização 55
3.2.4.1 Impacto (ASTM D6110) 56
3.2.4.2 TRAÇÃO (ASTM D638) 58
3.2.4.3 Flexão (ASTM D790) 59
3.2.4.4 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 59
3.2.4.5 Calorimetria exploratória diferencial 61
3.2.4.6 Análise termogravimétrica 62
3.2.4.7 Índice de fluidez (ASTM 1238) 63
3.2.4.8 Difração de raios X 63
3.2.4.9 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) 64
3.2.4.10 Análise de torque durante extrusão 65
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 66
4.1 Caracterização das partículas de carbonato de cálcio 66
4.1.1 Avaliação da área superficial específica pelo método BET 66
4.1.2 Determinação do tipo de polimorfo por FTIR 67
4.1.3 Determinação do tipo de polimorfo por difração de raios X (DRX). 68
4.1.4 Avaliação morfológica por MEV 70
4.2 Preparação das amostras 72
4.3 Processamento 73
4.4 Índice de fluidez 75
4.5 Caracterização do polímero puro, compósitos e nanocompósitos por FTIR 77
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 79
4.7 Difração de raios X 82
4.8 Calorimetria exploratória diferencial 84
4.9 Teor de cristalinidade 89
4.10 Análise termogravimétrica 93
4.11 Resistência ao impacto 96
4.12 Resistência à tração 99
4.13 Módulo de elasticidade 102

4.14 Alongamento 104
4.15 Resistência à flexão 107
4.16 Módulo de flexão 110
4.17 Compilação dos resultados das propriedades mecânicas 112
5 CONCLUSÕES 115
REFERÊNCIAS 117
APÊNDICE A – Termogramas de DSC 122
APÊNDICE B – Micrografias 127
APÊNDICE C - TGA e DTG 131
APÊNDICE D - Difratogramas de raios X 134
APÊNDICE E – Espectros de FTIR 136
APÊNDICE F – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 139
ANEXO 1 – Espectros de FTIR para calcita, aragonita e vaterita 141
ANEXO 2 – Difratogramas de raios X padrões para $CaCO_3$. 143

1 INTRODUÇÃO

Compósitos reforçados com cargas minerais são amplamente usados na indústria de processamento de polímeros, devido à relativa fácil incorporação dos reforços na matriz polimérica, redução de custo do produto final e estabilidade dimensional conferida ao produto, sendo muito aplicados em peças que apresentam textura. Dentre essas, destacam-se aplicações em acabamento interno de veículos e em motores, pelo aumento da resistência térmica do compósito quando comparado ao polímero puro.

Segundo Canevarolo (2010), a utilização de cargas minerais pode resultar em uma redução de propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto, além da possibilidade de redução do índice de fluidez do composto. Para resolução desse problema, uma alternativa viável é a incorporação de partículas com diâmetro cada vez menor à matriz polimérica, pois quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a interação devido à maior área superficial disponível.

Andrade (2009) afirma que as cargas minerais utilizadas em compósitos com polímeros apresentam granulometria sempre inferior a 45μm, sendo que à medida que esta se torna menor, a área de superfície específica da carga aumenta exponencialmente. Deste modo a utilização de cargas em escala nanométrica é uma alternativa viável para aplicações que necessitem de propriedades mecânicas e térmicas elevadas, mantendo a estabilidade dimensional e estabilidade térmica já presente nos compostos tradicionais.

Segundo Esteves (2004) as nanopartículas, com área de superfície elevada, quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar na morfologia do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como no seu comportamento térmico e/ou mecânico.

O estudo de nanocompósitos se tornou muito comum no início do século XXI, Cuppoletti (2011) afirma que esses materiais tem uma taxa de crescimento anual estimado em cerca de 25% e enorme demanda em polímeros de engenharia. Algumas cargas com partículas em escala nanométricas já podem ser encontradas no mercado, como é o caso das nano-argilas.

1.1 Motivações do presente trabalho

A partir da década de 1950, com o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta e início do consumo em massa das poliolefinas, os materiais poliméricos vêm assumindo papel muito representativo na indústria, principalmente na substituição de peças metálicas em algumas aplicações (CANEVAROLO, 2010). Tais fatores justificam-se pela possibilidade de confecção de peças com alta complexidade em *design*, bom acabamento superficial, alta produtividade, redução de massa e principalmente, redução de custo. Portanto, otimizar um polímero em suas propriedades proporciona grande importância para as principais aplicações da indústria, pois representa a possibilidade do surgimento de novos produtos para novas aplicações e/ou reengenharia dos produtos e processos já existentes.

Embora os polímeros já tenham se fixado definitivamente no mercado, ainda há uma busca incessante para otimização de propriedades atrelada à redução de custo. Visando isso, o presente estudo pretende possibilitar o desenvolvimento de um composto com uma porcentagem relativamente baixa de partícula com tamanho reduzido ao polímero, melhorando assim, suas propriedades. Sendo esta uma das principais justificativas para realização desse projeto.

Ainda enfatizando o conceito apresentado acima, o acréscimo em propriedades com baixa quantidade de carbonato de cálcio (teores de 5 a 10%) com tamanho de partícula reduzido à poliamida 6 pode ser superior ao composto convencional de carbonato de cálcio, como observado por Basilia *et al.* (2007) ao comparar as propriedades mecânicas de micro e nanopartículas de $CaCO_3$ em matriz de poli(cloreto de vinila) (PVC), possibilitando um produto com aspecto visual semelhante ao polímero puro, mas com propriedades superiores ao do mesmo, devido à elevada área superficial do carbonato de cálcio nanoparticulado (NPCC).

1.2 Objetivos

Objetiva-se incorporar carbonato de cálcio natural, precipitado e nanoparticulado em poliamida 6 e determinar propriedades mecânicas e térmicas para avaliar a viabilidade da aplicação do composto. Para validação do estudo, foram levados em consideração fatores

referentes ao grau de incorporação da matriz polimérica com a carga convencional e nanoparticulada e a processabilidade dos compostos.

Verificar-se-á também quão significativos serão os acréscimos de propriedades ao incorporar partículas em escala nanométrica ao polímero, e se existe a possibilidade de determinação de um valor de saturação, ou seja, uma quantidade pela qual não apresenta mais aumento de propriedades.

1.3 Organização do documento

A presente dissertação está desenvolvida em cinco capítulos principais, como segue:

a) Capítulo 1 (presente capítulo): contém uma breve introdução sobre o assunto abordado no presente estudo, apresentam se os objetivos a serem alcançados, além dos possíveis obstáculos do trabalho.
b) Capítulo 2: Apresenta uma revisão da literatura, contendo conceitos relacionados à poliamida, com foco na poliamida 6, incluindo conceitos de polimerização, propriedades e aditivação; compósitos com matriz polimérica, com foco em cargas particuladas e nanoparticuladas, necessárias para o desenvolvimento do trabalho.
c) Capítulo 3: São apresentados os materiais ensaiados e os procedimentos experimentais para a realização;
d) Capítulo 4: São apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio das análises experimentais.
e) Capítulo 5: Desenvolvimento das principais conclusões;

2 REVISÃO DA LITERATURA

Na presente seção, apresenta-se um breve histórico da obtenção da primeira poliamida; reação de polimerização, estrutura, as principais propriedades e aplicações da poliamida 6.

2.1 Poliamida 6

As poliamidas de modo geral, apresentam características particulares e distintas dos demais polímeros de engenharia, pois combinam propriedades mecânicas e térmicas com facilidade de processabilidade (BRYDSON, 1999), tornando-se um dos polímeros mais utilizadas na indústria automobilística e de grande comercialização mundial.

O presente estudo abordar a poliamida 6 com tema, portanto, esta é a ênfase dos tópicos que seguem.

2.1.1 Histórico

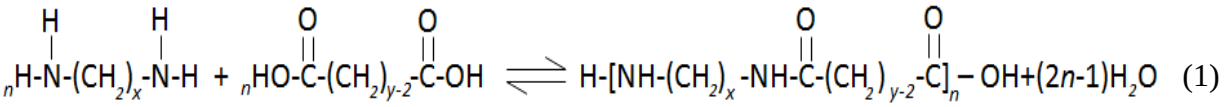
Comercialmente, as poliamidas recebem a nomenclatura de náilon (*nylon* na forma inglesa) devido ao nome atribuído ao produto pela Dupont em 1939 e se tornou um termo genérico para todas as poliamidas sintéticas desenvolvidas depois por W. H. Carothers. Segundo Simielli e Santos (2010), Carothers desenvolvia processos de polimerização para produção de fibras sintéticas. No início, estudou as reações de condensação de glicóis e ácidos dibásicos obtendo grande número de poliésteres de massa molar entre 2500 e 5000. Também estudou polímeros de ω-aminoácidos obtendo poliamidas com grau de polimerização perto de 30. Estes materiais eram duros, insolúveis e cerosos. Assim, não houve aplicações significativas nas primeiras etapas da pesquisa desenvolvida por Carothers, devido à baixa massa molar que confere ao produto o aspecto semelhante a uma cera, sem valor comercial. Somente a partir da análise de equilíbrio envolvido no processo de polimerização em etapas, que Carothers e J. W. Hill desenvolveram um mecanismo capaz de eliminar a água do processo de condensação, e obter polímeros com massa molar mais elevada, por volta de 25000. A partir daí os polímeros em desenvolvimento passaram a apresentar propriedades

muito superiores aos estudados anteriormente. Surgiu então a poliamida 66 (PA66) (BRYDSON, 1999).

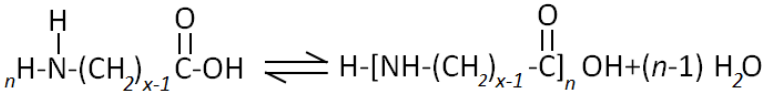
A produção comercial deste polímero para conversão em fibras foi iniciada pela DuPont em 1939. Os primeiros náilons moldados foram produzidos em 1941, mas o polímero não foi conhecido por esta aplicação até cerca de 1950. Na tentativa de contornar as patentes da DuPont, químicos alemães investigaram uma vasta gama de fibras sintéticas no final dos anos 1930. Este trabalho resultou na introdução bem-sucedida do *nylon* 6 (PA6). (BRYDSON, 1999).

2.1.2 Obtenção das poliamidas

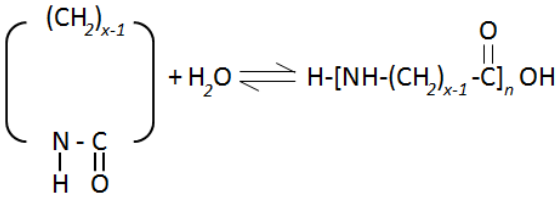
Segundo Kohan *et al.* (2003), as poliamidas podem ser obtidas por meio de (1) reações de condensação de diaminas e ácidos dibásicos, (2) reações de condensação de ω- amino ácidos ou (3) polimerizações hidrolíticas de lactamas, onde os valores de *x* e *y* correspondem ao número de átomos de carbono (Equações 1-3). Assim, por exemplo, as poliamidas 46, 66 e 612 são obtidas pela reação (1) e as poliamidas 6, 11 e 12 podem ser obtidas pelas reações (2) ou (3).



(1)



(2)



(3)

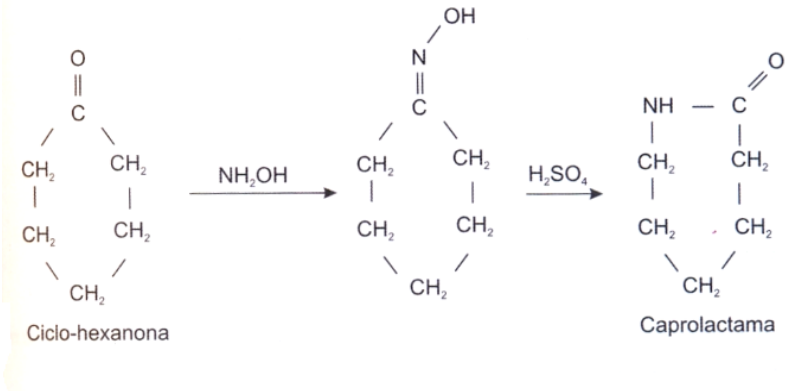
A numeração atribuída a cada tipo de poliamida (PA6, PA66, PA610, PA12, por exemplo) está relacionada à quantidade de grupos metilênicos (CH_2) presentes entre os grupos NH, conferindo a cada tipo de material, características e propriedades específicas, devido à diferença estrutural.

Por meio do breve histórico apresentado, a primeira poliamida sintetizada foi a poliamida 66. Porém, o presente estudo detalha apenas a poliamida 6, foco da pesquisa.

2.1.3 Obtenção da PA6 a partir de ε-caprolactama

O principal meio de polimerização da PA6 é por meio da abertura de anel de caprolactama (CANEVAROLO, 2010), sendo este obtido a partir do ciclo-hexanona, matéria-prima base para a reação de polimerização conforme apresentado na figura 1.

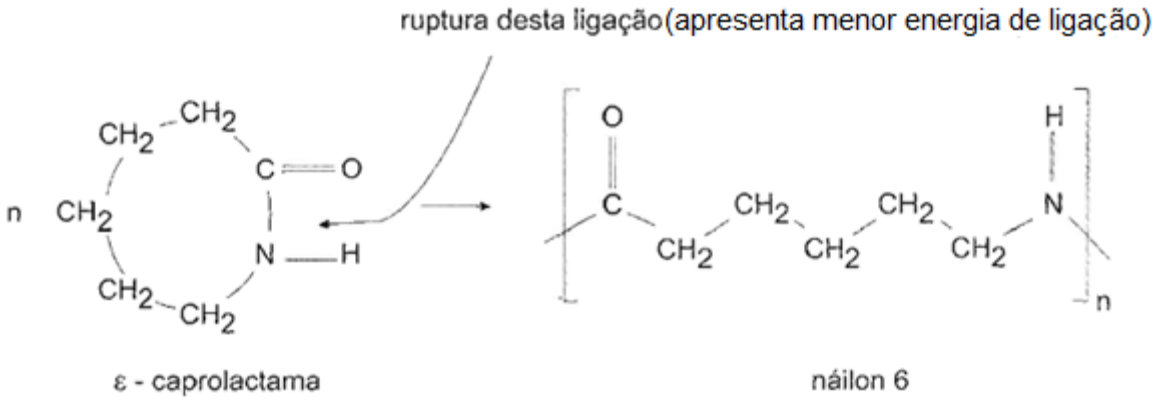
Figura 1 - Reação de obtenção da caprolactama.



Fonte: Simielli e Santos, 2010.

Com a abertura do anel de caprolactama, é dada origem a dois sítios reativos que reagem consigo diversas vezes, formando uma cadeia polimérica, caracterizando então uma reação de polimerização em cadeia. Tal reação está representada na figura 2.

Figura 2 - Reação de polimerização da poliamida 6 por meio da abertura do anel de caprolactama.



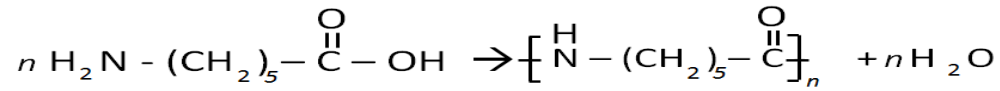
Fonte: Canevarolo, 2010.

Em um processo de batelada típico, a caprolactama, a água (que atua como um catalisador) e um telômero (ácido acético), são carregados em um reator sob atmosfera de N_2 a 250°C por aproximadamente 12 horas. O produto consiste de aproximadamente 90% de polímero linear e 10% de materiais de baixa massa molar, tal como o monômero. Para se alcançar melhores propriedades físicas, os materiais de baixa massa molar devem ser removidos por lixiviação e/ou por destilação à vácuo. No processo contínuo, os reagentes são mantidos em recipientes com alimentação contínua para o vaso de reação a uma temperatura de aproximadamente 250°C (BRYDSON, 1999).

2.1.4 Obtenção de PA6 a partir de ácido ω-aminocaproico

Embora a caprolactama seja preferida para a produção da PA6, por ser mais fácil de produzir e purificar (BRYDSON, 1999), a poliamida 6 também pode ser obtido a partir da autocondensação do ácido ω-aminocaproico, como descrito por Deopura *et al.* (2008) e Kohan *et al.* (2003). Uma representação desta reação pode ser visualizada na figura 3.

Figura 3 - Reação de autocondensação do ácido ω-aminocaproico para produzir poliamida 6.



Fonte: Autor “adaptado de” BRYDSON, 1999.

2.1.5 Polimorfismo

Segundo Avella, Errico e Gennaro (2006a) a poliamida 6 apresenta dois tipos de estrutura cristalina. A estrutura denominada α é caracterizada por cadeias poliméricas estendidas e forma-se uma orientação antiparalela, de tal forma que grupos metilenos e amida encontram-se dentro do mesmo plano. Pontes de hidrogênio se formam entre ligações antiparalelas adjacentes, formando cadeias ligadas por pontes de hidrogênio. Essa estrutura se repete e forma-se um cristal monoclínico.

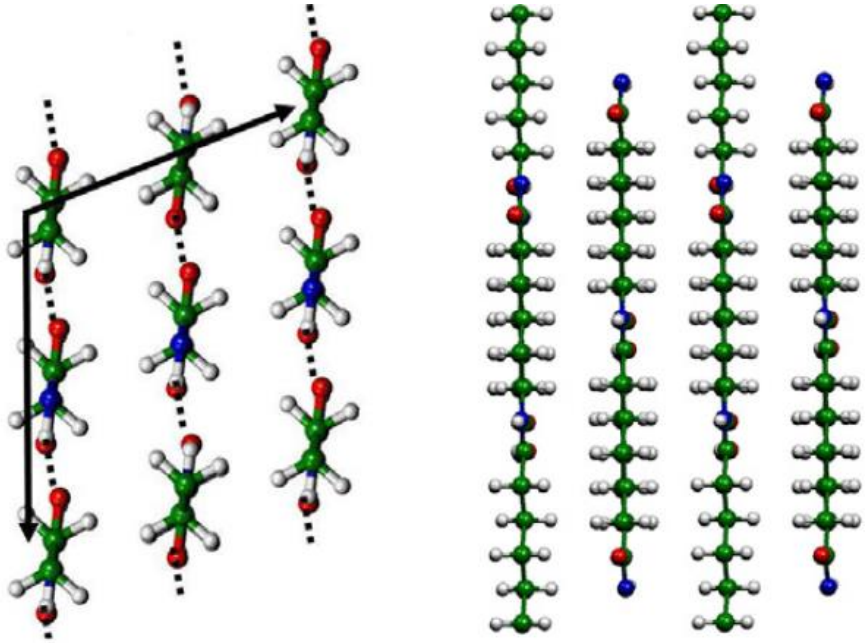
Já a estrutura denominada γ ocorre quando pontes de hidrogênio se formam entre cadeias poliméricas paralelas. Essa forma assemelha-se a uma estrutura hexagonal. (AVELLA; ERRICO; GENNARO, 2006a).

Galiberti, Quarti e Mlani (2015) completa afirmando que o polimorfismo é um fenômeno chave em nano-compósitos com matriz de PA6. Este por sua vez, pode fazer uma correlação entre estrutura/propriedades quando os dois principais polimorfos (α ou γ) coexistirem em temperatura ambiente.

A formação de fase α ou γ está diretamente correlacionada com as condições de processo. Resfriamento rápido e baixa temperatura de cristalização induzem à formação da fase γ, enquanto que altas temperaturas de cristalização induzem à formação da fase α (AVELLA; ERRICO; GENNARO, 2006a).

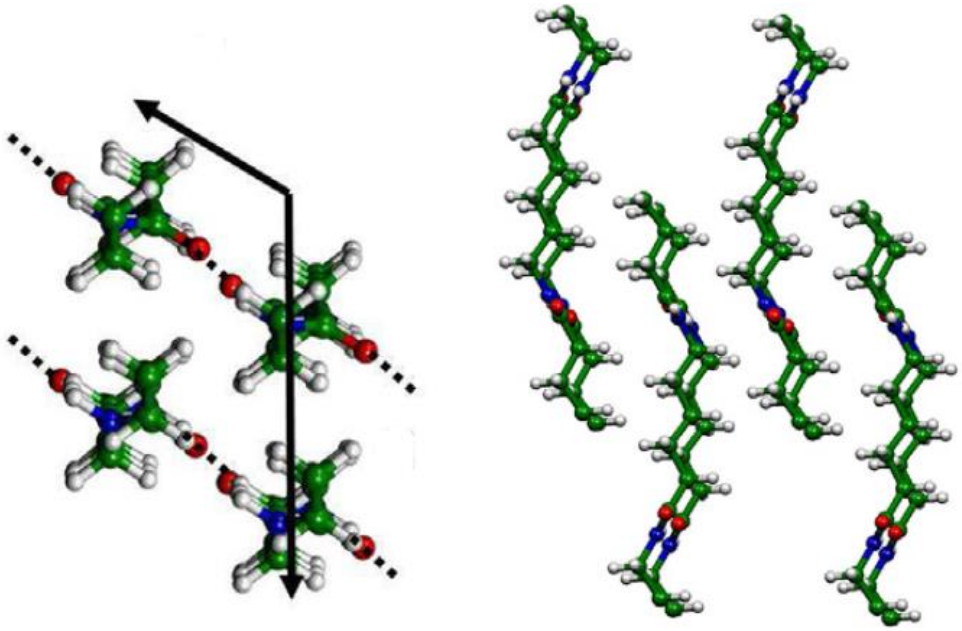
Os dois principais polimorfos (α ou γ) da poliamida 6 estão representados por meio da figura 4 e figura 5.

Figura 4 - Representação estrutural para a forma cristalina α em poliamidas-n (átomos de carbono estão em verde, átomos de hidrogênio em branco, átomos de oxigênio em vermelho e nitrogênio em azul; pontes de hidrogênio estão representadas pelos pontos).



Fonte: Autor “adaptado de” Galiberti, Quarti e Milani, 2015.

Figura 5 - Representação estrutural para forma cristalina γ em poliamidas-n (átomos de carbono estão em verde, átomos de hidrogênio em branco, átomos de oxigênio em vermelho e nitrogênio em azul; pontes de hidrogênio estão representadas pelos pontos).



Fonte: Autor “adaptado de” Galiberti, Quarti e Milani, 2015.

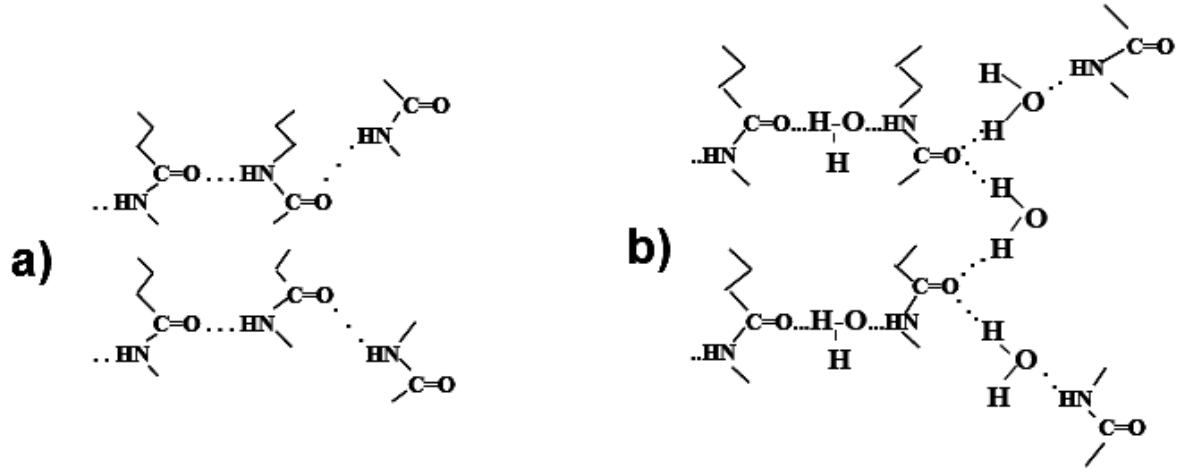
Canevarolo (2010) também afirma que na poliamida 66 é possível encontrar polimorfismo. Porém, para este polímero, são mais usuais as formas α e β, ambas triclínicas. Afirma-se também a possibilidade da forma γ, porém esta aparece em altas temperaturas e ainda não está bem definida.

2.1.6 Propriedades

Como o presente estudo aborda com maior ênfase as propriedades mecânicas e térmicas da poliamida 6, apenas essas serão destacas a seguir, embora seja possível obter conceitos com maior grau de profundidade em Brydson, 1999.

As poliamidas apresentam uma relação muito particular com a água, sendo esta relação fator determinante nas propriedades finais do produto confeccionado com esse polímero em questão. Os grupos amida presentes em sua unidade repetitiva apresentam polaridade, sendo esta, responsável pela atração de moléculas de água para o polímero. Tal reação ocorre de forma espontânea, ou seja, o contato do polímero com o ar em temperatura ambiente já é fator suficiente para que ocorra absorção de moléculas de água para o interior do material. Na figura 4 é possível observar, por meio de representação estrutural, o comportamento das moléculas de água quando em contato com a poliamida.

Figura 6 - Em a) representa-se as cadeias poliméricas da poliamida unidas por pontes de hidrogênio, já em b) apresenta-se as moléculas de água difundidas entre as cadeias da poliamida.



Fonte: Autor “adaptado de” Young, 2014.

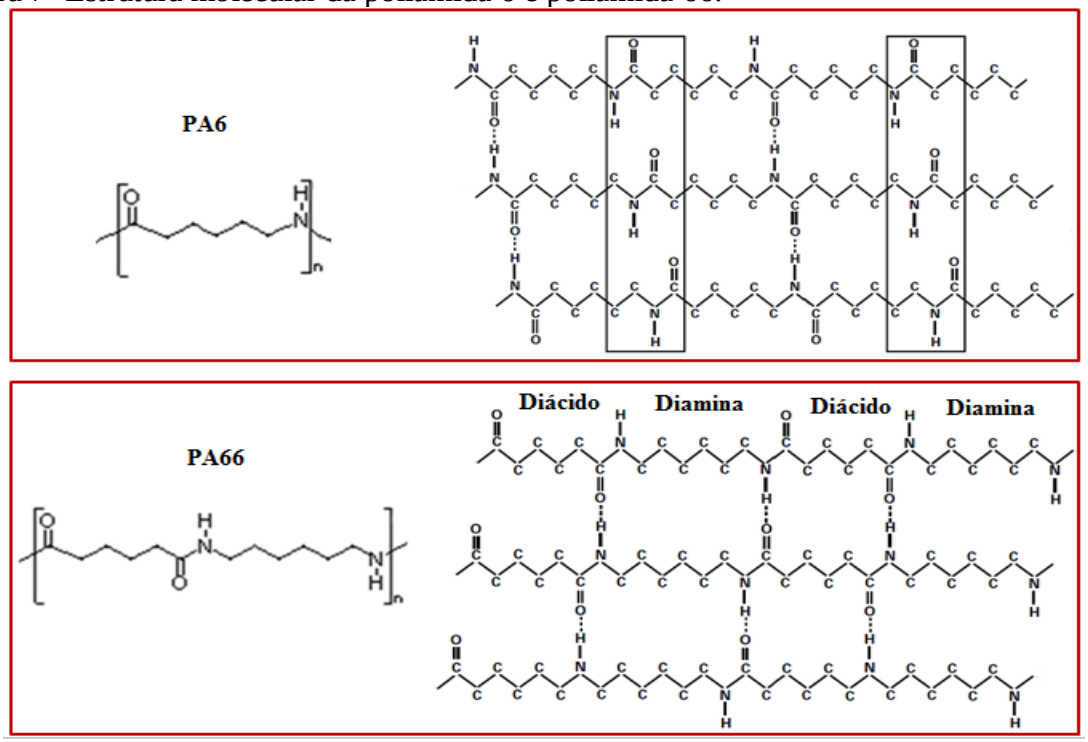
No processamento, essa presença de água é altamente prejudicial, pois quando em temperaturas de processo (por volta de 230ºC), provoca-se degradação por hidrólise do polímero.

Porém, no produto final, a presença de água é benéfica em alguns casos específicos, pois moléculas de água atuam como plastificante quando em contato com a estrutura do polímero, aumentando a sua resistência ao impacto.

Como já mencionado, os grupos amida favorecem a absorção de água para o interior do polímero. Além dessa característica, a quantidade de grupos metilênicos presentes entre os grupos amida irão proporcionar mudanças drásticas na temperatura de fusão e nas propriedades, como é possível verificar por meio do comparativo presente na figura 7 onde são apresentados a diferença de interação intermolecular da poliamida 6 e da poliamida 66.

A determinação para comparar apenas esses dois materiais (PA6 e PA66) está no fato destes apresentarem uma pequena diferença na estrutura molecular, porém esta é responsável por grandes alterações em parâmetros de processo, temperatura de fusão e propriedades. Outro fator importante, é que esses dois materiais representam o maior consumo de poliamida no mercado mundial.

Figura 7 -Estrutura molecular da poliamida 6 e poliamida 66.



Fonte: Autor “adaptado de” Dupont Nylon, 1996.

Por meio da figura 7 nota-se menor interação intermolecular presente na poliamida 6 quando comparada a poliamida 66, sendo esta interação promovida por pontes de hidrogênio.

Essa maior interação por parte da poliamida 66 a caracteriza com maior temperatura de fusão (T_m), pois como é possível notar na figura 7, a poliamida 66 apresenta mais átomos de oxigênio em seu mero, promovendo maior quantidade de pontes de hidrogênio e maior aproximação das macromoléculas (BRYDSON, 1999). Deste modo, devido à maior força de atração existente entre as cadeias, é necessário de maior energia para que ocorra o escoamento macromolecular. Atribuindo assim, maiores propriedades mecânicas (como resistência à tração e resistência à flexão), maiores propriedades térmicas e maior rigidez que a poliamida 6 (CANEVAROLO, 2010).

Além das características apresentadas, a poliamida 66 possui maior facilidade de absorção de água devido à maior facilidade de promover pontes de hidrogênio.

Portanto, embora as poliamidas apresentem meros com elementos comuns, existem diferenças significativas quanto às temperaturas de transições térmicas e propriedades.

2.1.7 Propriedades mecânicas

De modo geral, as poliamidas 6 e 66 se destacam pelas suas propriedades mecânicas, principalmente resistência à tração e resistência à flexão (BRYDSON, 1999), quando comparadas aos demais polímeros de engenharia, tornando-as uns dos principais polímeros utilizados na indústria automobilística para peças que apresentam alta complexidade técnica.

Como mencionado anteriormente, a presença de água na estrutura macromolecular das poliamidas interfere diretamente no comportamento mecânico do material. Deste modo, é necessário um controle minucioso das condições de ensaio.

Na tabela 1 é possível conferir as propriedades mais relevantes das principais poliamidas encontradas no mercado.

2.1.8 Propriedades térmicas

Além das propriedades mecânicas elevadas, as poliamidas 6 e 66 se destacam entre as demais poliamidas em propriedades térmicas, bem como para os demais polímeros de engenharia, tornando as uns dos polímeros mais aplicados na indústria automobilística em peças que apresentam contato constante com altas temperaturas (SIMIELLI; SANTOS, 2010).

As suas propriedades térmicas são definidas por fatores como a interação intermolecular promovida pelas pontes de hidrogênio existentes entre as macromoléculas do polímero que promovem maior aproximação das cadeias poliméricas, pela alta cristalinidade e pelo alto ponto de fusão, normalmente mais elevados que dos outros polímeros comerciais.

Ainda na tabela 1 é possível verificar algumas propriedades mecânicas e térmicas, obtidas com 50% de umidade relativa, de três poliamidas disponíveis no mercado.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e térmicas de três poliamidas comerciais.

Propriedade	Norma	Unidade	PA6	PA612	PA66
Resistência à tração	ASTM D638	MPa	50	60	62
Alongamento na ruptura	ASTM D638	%	100-300	150-300	20
Resistência à flexão	ASTM D790	MPa	100	55	42
Módulo de flexão	ASTM D790	GPa	2,0	1,2	1,3
Resistência ao impacto IZOD com entalhe (23 ºC)	ASTM D256	J/m	55	75	-
Dureza Rockwell	ASTM D1044	R	120	105	-
Densidade	ASTM D785	g/cm³	1,13	1,06	1,14
Absorção de umidade (após 24h)	ASTM D570	%	1,6	0,3	-
Temperatura de amolecimento Vicat b/120	ASTM D 1525	ºC	206	185	-
Temperatura de deflexão térmica (1,82 MPa)	ASTM D648	ºC	65	90	71
Coeficiente de expansão térmica linear	ASTM D696	m/m/ºC	$7x10^{-5}$	$9x10^{-5}$	-
Condutividade térmica	ASTM C177	W/mK	0,23	0,27	-
Temperatura de fusão	-	ºC	225	-	260
Unidade de equilíbrio	-	%	8	-	-

Fonte: Autor “adaptado de” Simielli e Santos, 2010 e Vydyne Nylon Resins, 2003.

2.1.9 Aplicações

Sendo um polímero com facilidade de moldagem, a poliamida é muito utilizada no processo de injeção. Porém existem outros processos de transformação que utilizam da poliamida como matéria-prima, como a extrusão.

Devido às propriedades mecânicas e térmicas elevadas quando comparadas aos demais polímeros de engenharia, as poliamidas 6 e 66 apresentam boa parte de suas aplicações na indústria automobilística, principalmente em localidades do motor pelas quais estão em contato direto com altas temperaturas. Segundo Wiebeck e Harada (2004), a poliamida 6 apresenta alta resistência mecânica sob condições de fadiga e impacto repetitivo e resistência a temperaturas elevadas, desse modo, ela é muito aplicada na confecção de calotas para veículos, bem como para alguns utensílios domésticos como cadeiras por exemplo.

Segundo Albuquerque (1999), tubos e mangueiras de poliamida 6 e 66 extrudados são usados em sistemas de fluidos em virtude de não serem afetados por hidrocarbonetos e outros meios de arrefecimento. Mangueiras trançadas feitas em *nylon* podem ser mais leves e menores do que as de borracha previstas para a mesma pressão de serviço.

Ainda no setor automobilístico, a PA6 frequentemente é aplicada em tubulações de arrefecimento do motor. Por meio da figura 8 é possível visualizar dutos de ar para motores confeccionadas em poliamida 6.

Figura 8 - Duto de ar confeccionado em poliamida 6.

Fonte: Toporowicz, 2012.

Além da indústria automobilística, a poliamida 6 é muito aplicada em rolamentos e engrenagens, devido sua facilidade de processabilidade e moldagem pelo seu alto índice de escoamento quando no estado fundido, promovendo um preenchimento mais uniforme de todo o formato da cavidade do molde (principalmente no processo de injeção) (HARPER, 2004).

2.2 Compósitos

A presente seção aborda definição de compósitos com foco naqueles confeccionados com matriz polimérica; características fundamentais dos compósitos; fundamentos relacionados aos nano-compósitos.

2.2.1 Histórico

Segundo Rabello (2013), um grande impulso no uso de cargas em polímeros ocorreu durante a crise no petróleo nas décadas de 1960 e 1970 do século XX. Naquela época, os materiais poliméricos que vinham experimentando grandes desenvolvimentos científicos, tiveram seus custos muito elevados. Para viabilizar economicamente a fabricação, os transformadores (fabricantes de peças) adotaram um procedimento antigo: o uso de cargas minerais de baixo custo em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. O objetivo era somente reduzir o custo.

Nota-se que inicialmente a incorporação de uma carga em material polimérico não visava a melhoria de propriedades do material, apenas redução de custo do produto final. Porém, a partir do aprofundamento no conhecimento do comportamento de materiais plásticos por meio do desenvolvimento de estudos e novas tecnologias, verificou-se que a adição de uma carga em polímeros modificava algumas características intrínsecas dos polímeros puros, ou seja, alterações nas propriedades dos materiais começaram a serem notadas.

Completando, Levy Neto e Pardini (2006) afirmam que inúmeras conquistas tecnológicas recentes, principalmente as relacionadas com aplicações relevantes em áreas, tais como aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, e de artigos esportivos, entre outras, somente se tornaram viáveis após o advento dos compósitos estruturais.

Algumas vezes, as cargas podem ter outras funções específicas como: retardamento de chama, nucleação heterogênea, cor, tixotropia, lubrificação e para alterar as propriedades térmicas e elétricas (RABELLO, 2013).

2.2.2 Definição

Um compósito refere-se a uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas, reforçantes ou não (RABELLO, 2013).

Portanto, ao se definir cargas, Rabello (2013) afirma que cargas são materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar propriedades físicas.

Para obter o máximo de eficiência de um compósito, inicialmente é necessário conhecer propriedades intrínsecas da carga fundamentais no desempenho da composição, citadas por Andrade (2009) como: propriedades mineralógicas (composição química, estrutura cristalina, propriedades ópticas, hábitos, clivagem e dureza, densidade, brilho, cor e propriedades físico-químicas de superfície), granulometria e área superficial.

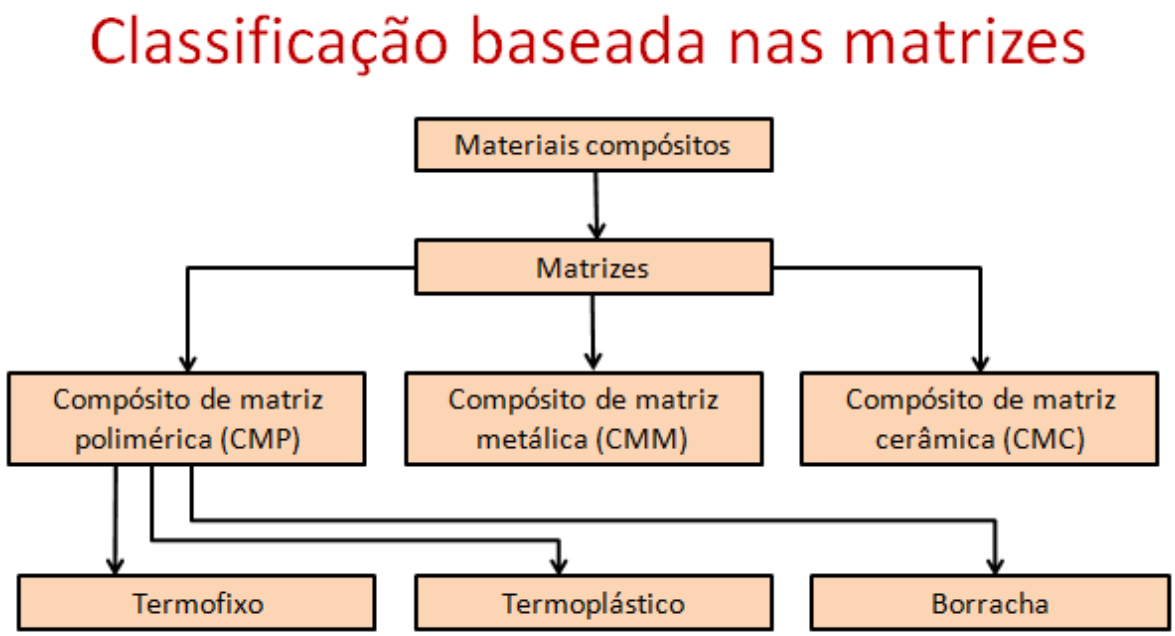
Ainda segundo Rabello (2013) houve uma evolução dos estudos nesta área e verificou-se que muitas cargas minerais atuavam também como reforços aos polímeros, a partir de então, algumas definições foram possibilitadas. Por isto pode-se adotar uma classificação considerando-se simplesmente a forma física, onde carga fibrosa possui uma elevada razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo = L/D); carga não fibrosa ou particulada pode ser em forma de escamas ou de partículas mais ou menos anisométricas. De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como carga ativa ou reforçante ou carga inerte ou enchimento.

As classificações das cargas podem ser visualizadas com maior clareza por meio de Callister (2000), onde os compósitos podem apresentar duas classificações, sendo baseada na fase dispersante (reforçante), ou nas matrizes. Por meio da figura 9 é possível verificar a classificação baseada nas matrizes e por meio da figura 10 é possível visualizar a classificação baseada na fase dispersa.

De modo geral, as cargas podem ser particuladas ou fibrosas, e quando incorporadas a um polímero aumentam a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento e reduzem a resistência ao impacto devido à facilidade de propagação de trincas quando a adesão na matriz polimérica não é efetiva. Para solução deste problema, Rabello (2013) afirma que para as cargas ativas, pode se ajustar as características da interface entre o reforço e o polímero para potencializar os resultados de resistência mecânica.

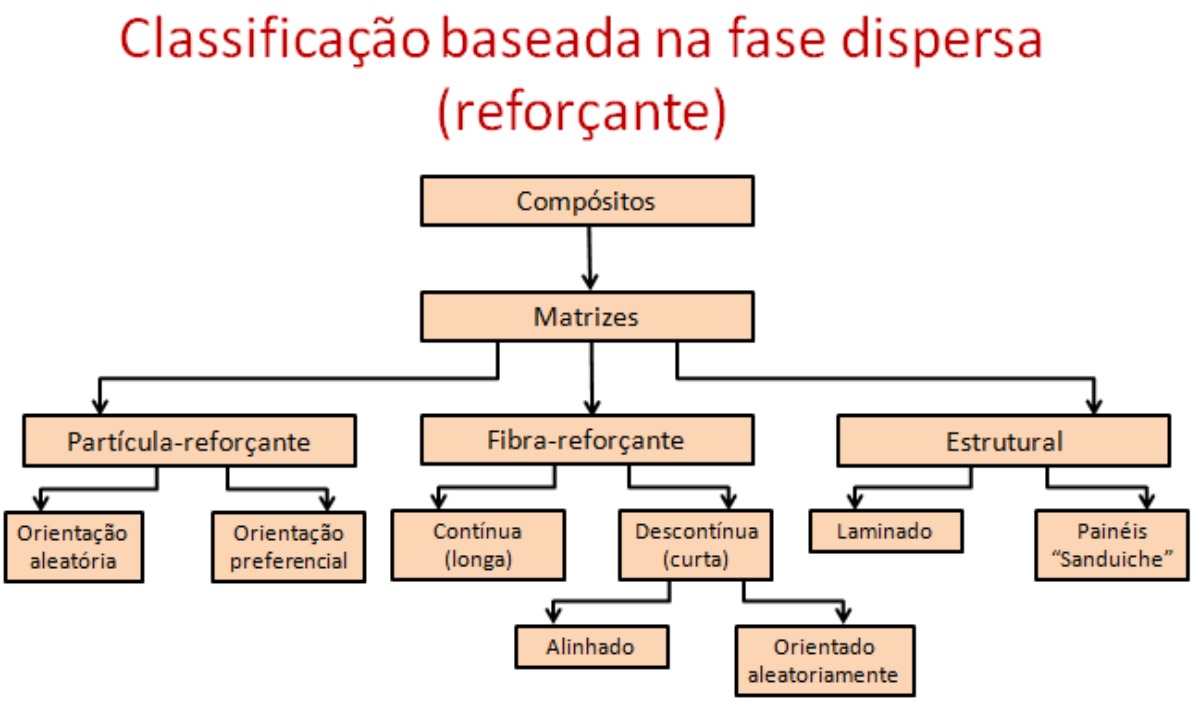
Portanto, é necessário que haja uma forte interação entre matriz e carga para que assim seja possível otimizar o compósito, obtendo-se o máximo de transferência de esforços da matriz para a carga, possibilitando a melhoria de propriedades como resistência à tração e à flexão, por exemplo. Sendo assim, o grau de interação entre as fases é de suma importância no estudo de compósitos.

Figura 9 - Proposta de classificaçãodos compósitos baseada nas matrizes.



Fonte: Autor “adaptado de” Callister, 2000.

Figura 10 - Proposta de classificaçãodos compósitos baseada na fase dispersa.



Fonte: Autor "adaptado de" Callister, 2000.

2.2.3 Grau de interação entre as fases

A interação presente entre matriz e carga irá determinar a compatibilidade entre os componentes do compósito. Deste modo, é necessário avaliar corretamente como essa interação irá ocorrer na interface.

Andrade (2009) afirma que as propriedades de interface entre as duas fases colocadas em contato serão afetadas pelas características físicas e químicas de cada uma das fases envolvidas. Ou seja, é fundamental verificar a estrutura química do polímero e da carga a fim de determinar se há compatibilidade química entre eles ou não. As propriedades físico-químicas de superfície, neste caso, dizem respeito a como a composição química, estrutura cristalina/molecular, ligações químicas e tensão superficial de cada fase (carga mineral e polímero) afetam o tipo de interação que pode se estabelecer entre estas.

O processamento é outro fator fundamental para a obtenção de propriedades adequadas. Sugere-se que a incorporação da carga na matriz seja realizada por meio de extrusora dupla-rosca, para possibilitar uma melhor mistura dispersiva entre o carbonato de

cálcio e o polímero. O controle da temperatura é muito importante para que não haja degradação do mesmo, no caso do polímero avaliado no presente estudo (PA6), há uma faixa de temperatura de processamento muito estreita e uma viscosidade que reduz muito com o acréscimo de temperatura, podendo ser fator determinante na redução do grau de adesão.

Aprofundando-se no assunto, Rabello (2013) afirma que o grau de adesão pode ser avaliado quantitativamente em um compósito moldado pela resistência à tração do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que essa seja mais resistente que o polímero puro). Ao se falar de grau de interação entre as fases, é fundamental conhecer como essa interação será realizada. Em muitos casos é necessário um tratamento superficial da matriz (fase contínua) ou da carga (fase dispersa) para que haja uma interação eficaz na interface.

Melhorar a adesão significa modificar quimicamente o polímero ou a carga ou usar um terceiro componente que interaja com ambos, sendo este o agente de acoplagem (RABELLO, 2013). Embora o polímero em estudo seja polar e a carga avaliada (carbonato de cálcio) apresente polaridade também, é necessário que um tratamento na superfície da carga ou do polímero para que se aumente a compatibilidade e eficiência na interface.

Segundo o estudo de Avella, Errico e Gennaro (2006a) e Lam *et al*. (2009), revestimento de nanopartículas de carbonato de cálcio por ácidos graxos, permite atingir maior distribuição das nanopartículas, assim como uma forte adesão interfacial entre matriz e nanopartícula, proporcionando a compatibilização entre matriz e carga. A intensidade da interação depende do grau de emaranhamento molecular gerado (RABELLO, 2013).

A adsorção ou molhamento também é outro fator determinante no grau de interação de fases em compósitos. Ocorre quando há uma forte atração entre a fase dispersa e a fase contínua. Nesse caso o polímero cobre todas as protuberâncias da carga (RABELLO, 2013).

Essa adsorção da carga pelo polímero pode alterar mudanças conformacionais da macromolécula, desse modo, algumas temperaturas de transições podem ser alteradas, como por exemplo a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização do polímero, já que essa adsorção pode atuar como nucleantes heterogêneos.

Quando a superfície da carga e da matriz possuem cargas opostas, a energia de interação poderá depender da densidade das cargas, chamando-se atração eletrostática (RABELLO, 2013).

Outra maneira de proporcionar melhor adesão ente matriz e carga é por meio da adesão mecânica, sendo esta caracterizada pelo resultado do preenchimento pelo polímero dos

entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência de ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga (RABELLO, 2013).

2.2.4 Área superficial e granulometria

A granulometria e a área superficial são fatores que atuam em conjunto e são fundamentais ao se estudar compósitos com carga particulada.

Em seu estudo, Avella, Errico e Gennaro (2006a) afirma que a tendência de aglomeração de nanopartículas de carbonato de cálcio é muito comum, devido à elevada área superficial e sua compatibilização pobre com a matriz polimérica. Para Eiras e Pessan (2009), o tratamento superficial da nanopartícula além de proporcionar melhor adesão com a matriz polimérica, assim como citado em Avella, Errico e Gennaro (2006a), pode reduzir a energia superficial evitando assim a tendência de aglomeração.

Andrade (2009) completa dizendo que quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área de superfície e de interação entre a carga mineral e o polímero. Com o aumento da ação das forças de Van der Waals, maior a dificuldade de dispersão e de adesão da carga mineral dentro da massa do polímero. Portanto, nota-se que quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a interação com o polímero devido ao aumento da área superficial, porém é necessário um tratamento superficial da nanopartícula e uma boa mistura para que seja possível obter o máximo de compatibilidade com a matriz.

2.2.5 Compósitos com matriz de poliamida 6

Tradicionalmente, os compósitos com matriz de poliamida 6 apresentam como fase dispersa reforços por meio da utilização de fibras. Dentre elas, a mais tradicional é a fibra de vidro, principalmente quando o objetivo é o aumento de resistência mecânica. A fibra de vidro confere à poliamida 6 um aumento substancial da resistência à tração, módulo, dureza, resistência à fluência (BRYDSON, 1999).

Segundo Unal (2004), a poliamida 6 quando pura já apresenta boas propriedades mecânicas, entretanto sua baixa resistência de deformação ao calor, alta absorção de umidade e instabilidade dimensional restringe sua aplicação em componentes estruturais. Utiliza-se cargas particuladas em matriz de poliamida 6 para corrigir fatores como a estabilidade dimensional e a baixa resistência de deformação ao calor, já que estas apresentam custo inferior às fibras e suprem a necessidade.

Ainda, Unal (2004) afirma que as principais cargas particuladas presentes em compósitos com matriz de poliamida 6 são: alumina hidratada, argilas, talco, sílica, caulim, carbonato de cálcio, esferas de vidro, montmorilonita e wollastonita.

2.2.6 Nanocompósitos

A partir da década de 1960, iniciou-se o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila, quando por meio da técnica de polimerização de monômeros vinílicos, possibilitou-se a intercalação de moléculas poliméricas entre as lamelas de montmorilonita (PAZ *et al.* 2008)

Mesmo com aproximadamente 50 anos desde o surgimento dos primeiros estudos de nanocompósitos com matriz polimérica, os mesmos começaram a receber maior atenção no final do século XX. Segundo o estudo de Agrawal *et al.* (2011), a partir da década de 1990, os nanocompósitos poliméricos - compósitos nos quais o reforço exibe uma dimensão em escala nanométrica (10^{-9} m) - têm despertado grande interesse tanto no setor industrial quanto no meio acadêmico, devido à possibilidade de aumento significativo de propriedades mecânicas e térmicas utilizando baixa quantidade de carga.

Acredita-se que as propriedades proporcionadas pela nanocarga são determinadas pelo fato de suas dimensões serem da ordem de nanometros, determinando ao produto alta área superficial. Elas constituem um ramo da chamada nanotecnologia e se diferenciam também pelo fato de serem dispersas nos polímeros em teores abaixo de 5% de massa.

O seu potencial é tão promissor que eles são úteis em diversas aplicações que vão desde embalagens até biomedicina.

Literaturas revelam que cerca de 18 mil publicações, entre jornais e patentes, têm sido publicadas sobre nanocompósitos nas últimas duas décadas. Foi relatado que a nanoescala pode alterar drasticamente a propriedade de um material (CUPPOLETTI, 2011).

Embora a quantidade de pesquisas relacionadas a nanocompósitos tenha se desenvolvido de forma exponencial a partir da década de 1990 (CUPPOLETTI, 2011), é notável a ausência de grandes pesquisas dedicadas a nanocompósitos de matriz poliamida 6 reforçados com carbonato de cálcio.

Devido ao aumento da área superficial proporcionada pela incorporação de nanopartículas em polímeros, há um ganho significativo em algumas propriedades, como evidenciado por Esteves, Barros e Trindade. (2004) que ao incorporar cargas inorgânicas em polímeros originaram materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material.

Além do ganho significativo de propriedades utilizando-se pequenas quantidades em massa de carga nanoparticulada em polímeros, os nanocompósitos apresentam também a possibilidade de redução de custo no produto final. Com preço médio relativo por Kg NCC: NPCC: PCC = 1:2:20. A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (ESTEVES; BARROS; TRINDADE, 2004).

A redução de custo, atrelado com otimização de propriedades mecânicas e térmicas são a motivação para a funcionalidade do projeto em estudo, já que o carbonato de cálcio nanoparticulado apresenta área superficial superior ao carbonato de cálcio convencional.

2.2.7 Nanopartículas como reforço

Devido ao fato das nanocargas poderem possibilitar propriedades distintas aos polímeros, estas estão apresentando cada vez mais aplicações em nanocompósitos com matriz polimérica. Ao introduzir-se ao tema, Esteves, Barros e Trindade (2004) afirma que a aplicação de nanopartículas como cargas é interessante, pelo fato destas apresentarem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Vários autores têm descrito alterações nas propriedades ópticas, elétricas e/ou mecânicas de um material quando este é modificado com partículas nanométricas.

O fator mais interessante da aplicação de nanopartículas como reforço em matrizes poliméricas está na obtenção do aumento significativo das propriedades mencionadas com baixa incorporação, por volta de 5% em massa como evidenciado em Rabello (2013).

O estudo de Avella, Errico e Gennaro (2006a) avaliou que a incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) em matriz de poliamida 6 pode proporcionar alterações conformacionais das macromoléculas dependendo do formato e tipo de nanopartícula (aragonita ou calcita) e também se verificou um aumento na T_g das amostras contendo nanopartícula em baixos teores de nanopartícula.

Já Moussa *et al.* (2009) afirmam em seu estudo que o efeito lubrificante proporcionado pelas cargas foi responsável pela redução da T_g nos nanocompósitos com carbonato de cálcio.

Além de alterações no polimorfismo e nas temperaturas de transições térmicas, como avaliado por Avella, Errico e Gennaro (2006a), acredita-se que a alta área superficial proporcionada pela nanopartícula também altere propriedades mecânicas na matriz de poliamida 6, conforme observado em estudos com outras matrizes poliméricas (Basilia *et al.*, 2007).

No estudo de Basilia *et al.* (2007) avaliou-se o comportamento mecânico e térmico de NPCC precipitado em matrizes de polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(cloreto de vinila) (PVC). Os resultados mostraram aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos com matriz de PE e PP devido ao aumento da $T_{m.}$ Notou-se uma redução na entalpia de fusão quando comparados aos polímeros puros, como também redução na resistência ao impacto.

Ainda Basilia *et al*. (2007) compararam o efeito em propriedades mecânicas da nanopartícula e micropartícula de carbonato de cálcio em matriz de PVC. Os resultados mostraram o aumento na resistência à tração dos nanocompósitos quando comparados aos compósitos convencionais, devido ao aumento da área superficial da nanopartícula

Quanto ao motivo para esse aumento de propriedades com baixa porcentagem de incorporação, Esteves, Barros e Trindade. (2004) afirmam que as nanopartículas têm uma área de superfície elevada e quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Estes tipos de interações podem influenciar a estrutura molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, bem como no seu comportamento térmico e/ou mecânico.

2.2.8 Classificação dos nanocompósitos

O surgimento da nanotecnologia trouxe consigo diversas dúvidas e questionamentos quanto à definição e terminologia de um nanomaterial.

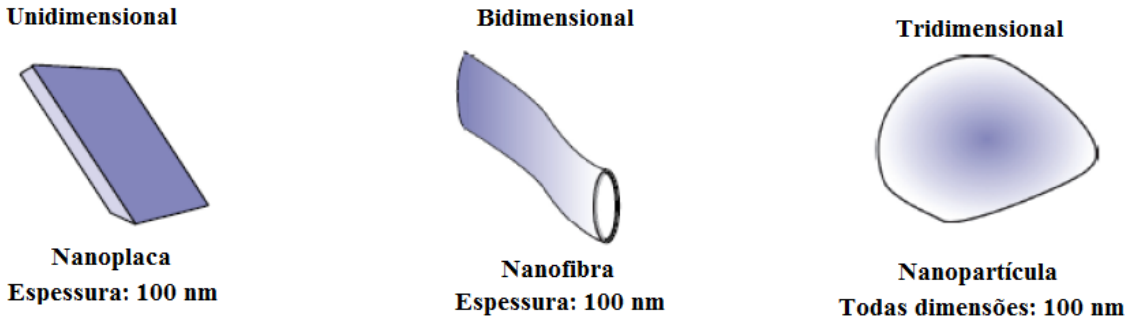
Segundo Cuppoletti (2011), questões de terminologia foram resolvidas recentemente com a padronização. Um comitê de normalização formado em 2005 considerou questões de terminologia e nomenclatura de nanomateriais.

Diversas questões foram levantadas por meio deste comitê, porém, o assunto pertinente ao desenvolvimento desse estudo é relacionado à definição de um nanocompósito.

Classifica-se um nanocompósito como a dispersão de um nano-objeto (este com uma das suas dimensões inferiores a 100 nm) em uma matriz, sendo esta polimérica, metálica ou cerâmica (CUPPOLETTI, 2011).

Algumas normas foram apresentadas para padronização quanto à determinação de um nano-objeto, são elas: ISO/TS 27687 e ISO/TR 11360. Por meio da ISO/TS27687 determinou-se uma classificação para todos os tipos de nano-objetos, sendo esta apresentada na figura 11.

Figura 11 - Representação de nano-objetos segundo a ISO/TS27687.



Fonte: Autor, “adaptado de” Cuppoletti, 2011.

A partícula unidimensional pode ser encontrada na forma de placas, lâminas ou conchas. A partícula bidimensional é encontrada na forma de nanotubos e nanofibras com diâmetro menor que 0,1 μm. Já a partícula tridimensional apresenta característica isodimensional, como é o caso da sílica nanométrica (CUPPOLETTI, 2011).

O carbonato de cálcio quando apresentado em escala nanométrica apresenta formato similar ao de esferas, portando verificou-se que o mesmo pode ser classificado como tridimensional e particulado, não se enquadrando como placas ou fibras.

2.3 Carbonato de cálcio

A presente seção apresenta conceitos fundamentais quanto à obtenção, produção, sua aplicação em polímeros e as principais aplicações de compósitos desenvolvidos com carbonato de cálcio.

2.3.1 Obtenção

Segundo a *British Calcium Carbonates Federation*, – BCCF (2007), o carbonato de cálcio é um sólido branco, não tóxico e inodoro. A crosta terrestre contém mais de 4% de carbonato de cálcio, tornando-o um dos minerais mais abundantes encontrados na natureza. A figura 12 ilustra o carbonato de cálcio na forma sólida.

Os compostos iônicos de cálcio são frequentemente utilizados como materiais estruturais em organismos, em edifícios e na engenharia civil, devido à alta rigidez de suas estruturas. Essa rigidez vem da força com que o cátion Ca^{2+}, pequeno de alta carga, interage com seus vizinhos. Como o íon carbonato também tem carga dois, o carbonato de cálcio tem uma energia de rede relativamente alta (ATKINS; JONES, 2010).

Figura 12 - Carbonato de cálcio na forma sólida.

Fonte: Alamo Minerals, 2014.

As duas modificações minerais mais comuns de carbonato de cálcio cristalino são a calcita e a aragonita (ATKINS; JONES, 2010). Embora a aragonita seja mais dura e densa que a calcita, ela é menos abundante e menos estável. Além disso, ela se converte em calcita em temperaturas elevadas. Em 1893, Le Chatelier aplicou as propriedades físicas desses dois polimorfos (aragonita e calcita) o princípio que hoje leva o seu nome. Considerando que a aragonita é mais densa que a calcita e que ela se transforma irreversivelmente em calcita a 400 ºC, Le Chatelier concluiu que a aragonita deveria ser termodinamicamente estável à baixa temperatura e alta pressão.

Segundo Rabello (2013) a aragonita apresenta um custo muito mais elevado do que o natural, mas confere propriedades superiores ao polímero uma vez que possui menor tamanho de partículas e maior pureza química.

Existe uma terceira modificação chamada vaterita, porém este é um mineral bem mais escasso (BESSLER; RODRIGUES, 2008).

Ainda, Atkins e Jones (2010) afirmam que a natureza faz uso intensivo da capacidade do cálcio em formar estruturas rígidas. Ele é encontrado na forma de carbonato de cálcio nas conchas dos moluscos, como rocha em todas as partes do mundo, e geralmente é a causa principal de água dura. Pode ser encontrado também dissolvido em rios e oceanos, o mineral pode ser encontrado na forma fundida em lavas, ou como um sólido, na forma de estalactites e estalagmites (BRITISH CALCIUM CARBONATES FEDERATION, 2007).

Quando em escala nanométrica, o $CaCO_3$ pode ser obtido em processo de sol-gel em tanque de agitação, processo de microemulsão com utilização de homogeneizador de alta pressão, ou sintetização com biopolímero como agente de redução (HARIHARAN *et al.* 2014).

Além das diferenças já mencionadas entre a calcita e a aragonita, existem diferenças estruturais entre esses dois polimorfos, como é possível verificar por meio da tabela 2.

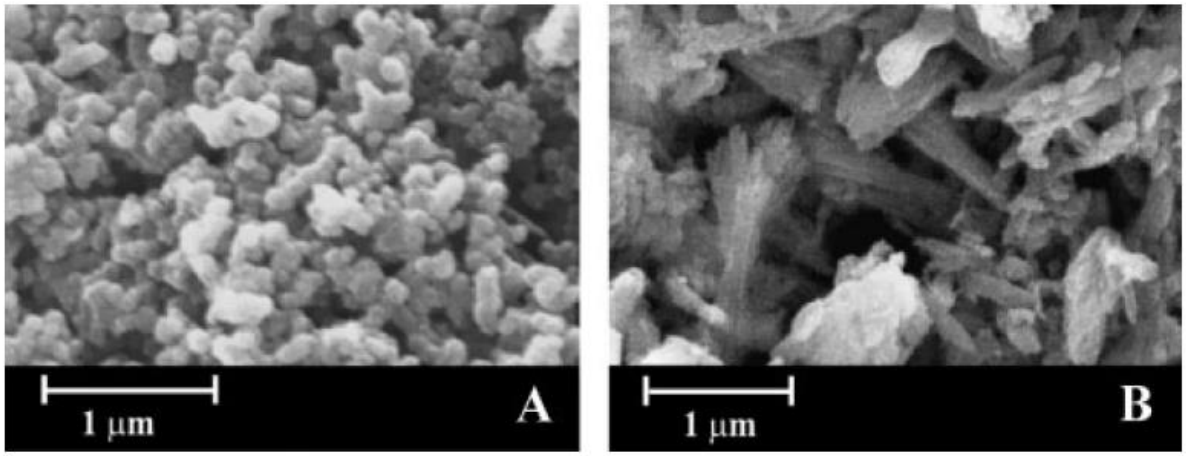
Tabela 2 - Algumas características estruturais do carbonato de cálcio quanto calcita e aragonita.

Mineral →	Calcita	Aragonita
Densidade (g/cm^3)	2,711	2,944
Dureza (Mohs)	3	3,5-4
Sistema cristalino – grupo espacial	Trigonal	Ortorrômbica
Forma cristalina comum	Romboedros e prismas	Prismas aciculares
Número de coordenação do Ca	6 (octaédrico)	9
Distância média (Ca-O)/pm	236	252,8
Solubilidade em H_2O pura (pK) a 25ºC e 1 bar	8,35	8,22

Fonte: Bessler e Rodrigues, 2008.

Segundo o estudo de Avella, Errico e Gennaro (2006a), quando em escala nanométrica, as partículas de carbonato de cálcio apresentam formatos diferentes quando calcita ou aragonita. A calcita tem um formato mais esférico, enquanto que a aragonita assemelha-se a “agulhas”. Tais diferenças podem ser visualizadas por meio da figura 13. Porém, segundo Chakrabarty (1999), a morfologia de cada polimorfo cristalino de $CaCO_3$ não é única. A morfologia de cada polimorfo cristalino pode ser alterada pela condição de cristalização. Por exemplo, a forma convencional de “agulhas” da aragonita pode mudar para "escamas" ou tipo "couve-flor" sob certas condições de cristalização.

Figura 13 - Micrografia de CaCO3 nanoparticulado: a) calcita; b) aragonita.



Fonte: Avella, Errico e gennaro (2006a).

2.3.2 Produção

O carbonato de cálcio é obtido de duas formas: por extração e processamento de minérios naturais (calcita) ou sinteticamente através da precipitação química (aragonita).

2.3.2.1 Precipitação da aragonita

Para obter aragonita sintetizada não são necessárias altas pressões, é possível obter carbonato de cálcio precipitado por dois tipos de soluções aquosas. Segundo Bessler e Rodrigues (2008), a primeira consiste simplesmente em adicionar um carbonato solúvel a uma solução contendo um sal solúvel de cálcio, como é possível visualizar por meio da equação (4).

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO3^{2-}_{(aq)} \rightarrow CaCO_{3(s)} \qquad (4)$$

Ainda, Bessler e Rodrigues (2008) apresentam um segundo meio de se obter carbonato de cálcio na forma de aragonita. Nesta, o carbonato de cálcio é solubilizado em água saturada com CO_2, formando $Ca(HCO_3)_2$. Quando o gás carbônico é liberado dessa solução para a atmosfera, a reação se inverte com reprecipitação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

Por meio da equação (5), visualiza-se a reação do processo apresentado.

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)} \quad (5)$$

$$Ca(HCO_3)_{2(aq)} \rightarrow \downarrow CaCO_{3(s)} + \uparrow CO_{2(g)} + H_2O$$

2.3.3 Utilização em polímeros

Devido ao seu baixo custo, não toxicidade e fácil incorporação em termos de volume, a utilização de carbonato de cálcio corresponde a 70% do consumo dos compósitos com matriz polimérica, enfatizando sua importância na indústria. Em termos gerais, a matriz polimérica mais utilizada é o PVC, seguido do polipropileno e poliamida (LEBLANC, 2010).

Por ser mais barato, dependendo do tamanho da partícula, o carbonato natural (NCC) é mais utilizado na indústria de compósitos com matriz polimérica. Porém, o carbonato precipitado (PCC) apresenta partículas mais uniformes e maior grau de pureza que o NCC, favorecendo um acréscimo de propriedades mecânicas no compósito.

Ao ser processado com matriz de poliamida (independentemente do tipo de poliamida aplicada), é necessário se certificar que o carbonato de cálcio esteja completamente seco, para que haja maior eficiência em ganho de propriedades e não provoque uma possível hidrólise da matriz durante o processamento (LEBLANC, 2010).

Ainda segundo Leblanc (2010), compósitos com matriz de polipropileno apresentam aplicações entre 10 e 40% em massa de carbonato de cálcio, dependendo da aplicação do produto final. Porém, ainda há a possibilidade da aplicação de teores acima de 50% em massa, porém apenas em aplicações mais restritas, devido à dificuldade de processabilidade.

De modo geral, os principais fatores para a incorporação de carbonato de cálcio em polímeros são: baixo custo, não abrasividade, não toxicidade e por ser uma carga clara, facilidade de pigmentação (RABELLO, 2013).

2.3.4 Aplicações industriais

Os carbonatos de cálcio estão entre os materiais mais importantes e versáteis da indústria. O carbonato de cálcio apresenta diversas aplicações em diversas áreas de atuação. Segundo a *British Calcium Carbonates Federation* (2007), as aplicações mais conhecidas são em adesivos e selantes, na construção civil, vidros e cerâmica, plásticos e compósitos, borrachas e elastômeros, tintas e selantes.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A presente seção apresenta os materiais e os procedimentos experimentais utilizandos para o desenvolvimento do estudo.

3.1 Materiais

Utilizou-se a poliamida na forma de grânulos (pellets), fornecida pela *BASF*, com o nome de *Mazmid B260,* com as propriedades listadas na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades PA6 Mazmid B260 natural.

Propriedade	**Norma (ASTM)**	**Valor**
Densidade	D792	1,14 g/cm³
Resistência à tração	D638	50 MPa
Módulo de Tração	D638	1300 MPa
Alongamento na Ruptura	D638	120%
Resistência à flexão	D790	40 MPa
Módulo de Flexão	D790	1000 MPa
Resistência ao Impacto	D256	90 J/m

Fonte: Mazzaferro, 2013.

Verificou-se a ausência do ensaio de índice de fluidez na tabela 3, porém este não é muito usual para poliamidas, devido principalmente sua higroscopicidade, que compromete a eficácia do teste.

O carbonato de cálcio precipitado (PCC) foi produzido pela *Dinâmica,* com a identificação de *Carbonato de Cálcio P.A – ACS,* sendo este aragonita e com elevado grau de pureza (acima de 95%).

O carbonato de cálcio natural (NCC) foi fornecido pela *Quimvale,* com a identificação de *Extraleve AA.* Este produto apresenta a estrutura de calcita, maior granulometria e maior grau de impureza que os demais.

Já o carbonato de cálcio nanoparticulado (NPCC) foi fornecido pela empresa *Focus Química*, apresentando o "grade" *SHENGKE 532*, forma de cristal calcítico, recoberto com ácidos graxos e demais propriedades presentes na tabela 4.

Tabela 4 - Características técnicas NPCC.

Tratamento superficial	Ácido graxo
Forma do cristal	Calcítico Romboédrico
Tamanho de partículas média	40-60 nm
Área superficial BET	20 - 28 m^2/g
Pureza de carbonato de cálcio	Acima de 95%

Fonte: Focus química, 2014.

3.2 Procedimentos experimentais

Para a realização dos procedimentos experimentais, utilizou-se dos seguintes métodos de caracterização: Determinação do tamanho de partícula por BET; processo de extrusão e injeção de amostras; ensaios de resistência à tração, flexão e ao impacto; índice de fluidez; análise termogravimétrica (TGA); calorimetria exploratória diferencial (DSC); espectroscopia no infravermelho (FTIR); difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Avaliação do tamanho de partícula do carbonato de cálcio (PCC, NCC e NPCC) por meio da sua área superficial.

A avaliação do tamanho de partícula do PCC, NCC e NPCC foi realizada por meio do ensaio de análise de área superficial, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) utilizando o equipamento medidor de área superficial por adsorção de gases (nitrogênio/hélio) da marca *Micromeritics Instrument Corp., modelo Gemini VII*, disponível no laboratório de análises térmicas do Centro Universitário da FEI, que pode ser visto na figura 14.

Figura 14 - Equipamento medidor de área superficial por adsorção de gases (nitrogênio/hélio).

Fonte: Autor.

Utilizou-se temperatura de ensaio de 250ºC, vácuo de 100 mtorr por 8 horas e densidade conferida através de um picnômetro a gás. Por meio do ensaio de área superficial foi obtida a principal informação necessária para continuidade do projeto, a confirmação que a amostra se encontrava em escala nano, ou seja, com pelo menos uma das dimensões da partícula com tamanho na ordem de 100nm ou menor.

Os resultados da área superficial específica foram utilizados para calcular o tamanho de partícula por meio da equação (6)

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t S_{BET}} \qquad (6)$$

Na qual D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente, D_t a densidade teórica do carbonato de cálcio e S_{BET} a área superficial (Costa *et al.*, 2009).

3.2.2 Incorporação do carbonato de cálcio na poliamida 6

Antes do processamento a poliamida 6 *Mazmid B260* passou pelo processo de secagem por 24 horas à 80°C, em estufa a vácuo da marca *MM* modelo *Vacuce II* identificado na figura 15. Processo semelhante foi aplicado por Agrawal *et al*. (2011).

Todos os carbonatos de cálcio avaliados no estudo (NCC, PCC ou NPCC) seguiram rigorosamente o mesmo processo de secagem realizado para o polímero. Sendo este, em estufa a vácuo durante o período de 24 horas à 80ºC.

Figura 15 - Estufa a vácuo.

Fonte: Autor.

Posteriormente as amostras foram preparadas por meio de mistura manual.

A incorporação das cargas à poliamida foi realizada em uma extrusora dupla-rosca da marca *Haake*, modelo *Rheomex OS PTW6* com relação L/D de 25 e diâmetro de rosca de 16 mm, localizada no Centro Universitário da FEI.

Utilizou-se processo de extrusão e granulação convencional, com a aplicação de periféricos como tanque de resfriamento e granulador. Por meio da figura 16 é possível visualizar a máquina utilizada para o processo de extrusão.

Figura 16 - Extrusora dupla-rosca *Haake Rhoemex OS PTW6*.

Fonte: Autor.

As amostras em estudo foram: PA6 virgem (sem presença de carga), PA6 com 5, 7,5 e 10% de NPCC, PA 6 com 5, 7,5, 10 e 20% de PCC e poliamida com 5, 7,5, 10 e 20% de NCC. As proporções escolhidas foram baseadas em estudos como os de Agrawal *et al.* (2011) e Avella, Errico e Gennaro (2006a) que utilizaram teores de até 10% de NPCC. Como o foco do estudo é comparar o NPCC com os demais tipos de carbonato de cálcio mais comuns, optou-se e avaliá-los todos nas mesmas proporções, salvo as amostras contendo 20% em massa, utilizadas apenas para verificar se há aumento representativo de alguma propriedade ao elevar-se o percentual de carga.

Para a realização da extrusão do polímero virgem, dos compósitos e dos nanocompósitos, foram utilizados os parâmetros apresentados na tabela 5 e tabela 6.

Os perfis de temperatura estão semelhantes aos aplicados por Agrawal *et al*. (2011), com ajustes para adequá-los às amostras avaliadas no presente estudo.

Tabela 5 - Perfil de temperatura.

Zona	1 (alimentação)	2	3	4	5	6 (cabeçote)
Temperatura (°C)	195	225	225	225	240	240

Fonte: Autor.

Tabela 6 - Parâmetros de extrusão.

Parâmetro	Unidade	Valor
Rotação	Rpm	250
Alimentação	%	2

Fonte: Autor.

3.2.3 Injeção

O processo de injeção de corpos de prova necessita de cautela, pois quando se utiliza pressões e velocidades excessivas, pode-se criar tensões nos corpos de prova, devido às tensões internas presentes no fluxo do fundido que são determinadas pela taxa de cisalhamento, variando significativamente os resultados encontrados. (HARADA, 2004).

Além dos cuidados necessários com os parâmetros de injeção, foi necessário realizar a secagem de todas as amostras extrudadas. Os critérios de secagem foram os mesmos conferidos anteriormente ao processo de extrusão e citados em Agrawal *et al.* (2011), com utilização de estufa a vácuo, pelo período de 24 horas à 80 ºC.

Já com o material seco, as amostras seguiram para o processo de injeção utilizando-se parâmetros adequados para o polímero em estudo. A máquina injetora utilizada foi da marca *Battenfeld*, localizada no Centro Universitário da FEI, onde se injetou corpos de prova para realização de ensaios físicos e térmicos. Os parâmetros de injeção utilizados para o polímero puro, compósitos e nanocompósitos estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de injeção.

Pressão de recalque	210 bar
Pressão de injeção	490 bar
Q (vazão volumétrica)	20 cm^3/s
Velocidade de dosagem	500 mm/s
Pressão de dosagem	100 bar
Volume injeção	20 cm^3
Volume recalque	7,3 cm^3
Tempo de recalque	6 s

Fonte: Autor.

A tabela 8 apresenta o perfil de temperatura utilizado no processo de injeção dos corpos de prova da amostra do polímero puro, compósitos e nanocompósitos.

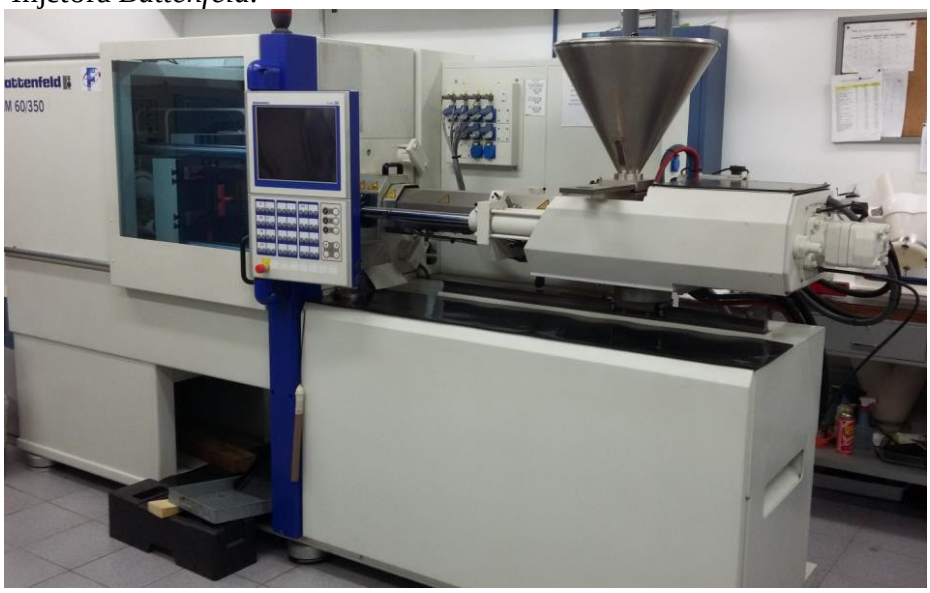
Tabela 8 - Perfil de temperatura de injeção.

Temperatura	ºC
Bico	245
Molde	70
Zona 1	250 (bico)
Zona 2	245
Zona 3	215 (alimentação)

Fonte: Autor.

O equipamento utilizado para injeção dos corpos de prova está ilustrado na figura 17.

Figura 17 - Injetora *Battenfeld.*



Fonte: Autor.

3.2.4 Caracterização

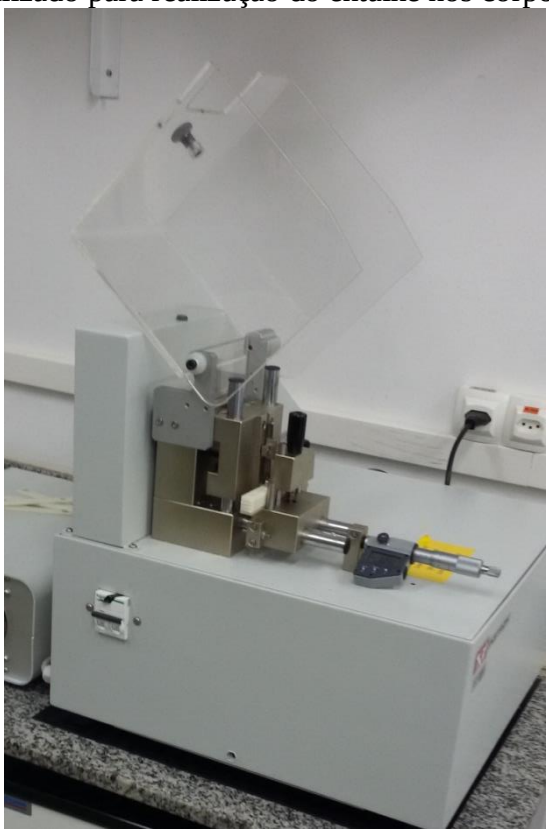
Para avaliar a viabilidade do estudo em questão, foi avaliada a processabilidade, por meio da medição do torque da extrusora durante o processamento das amostras. Foram

realizados ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, com ambiente climatizado a 21ºC e umidade controlada do ar em aproximadamente 50%. Também se realizou análises de MEV, DSC, TGA, FTIR, difração de raios X e MFI, todos utilizando os mesmos critérios de climatização do ambiente.

3.2.4.1 Impacto (ASTM D6110)

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado pelo método Charpy com entalhe no formato V e angulação de 45º a partir do centro do entalhe. O entalhe foi realizado por entalhador da marca *Instron*, localizado no *Centro Universitário da FEI*, visualizado na figura 18.

Figura 18 - Entalhador utilizado para realização do entalhe nos corpo de prova de impacto.



Fonte: Autor.

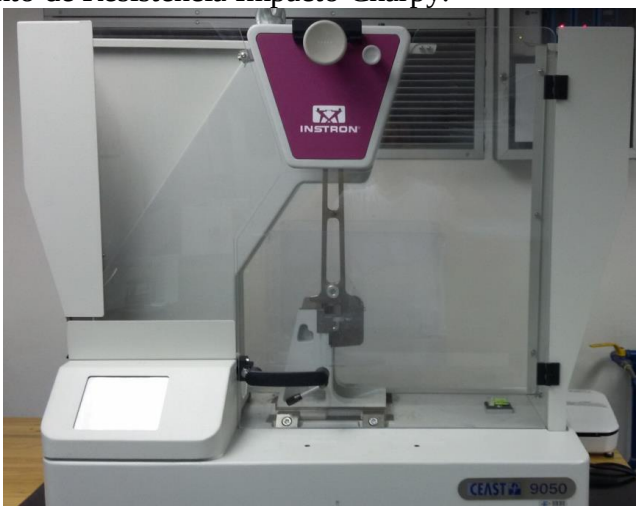
A figura 19 demonstra o posicionamento correto do corpo de prova no momento da realização do ensaio de impacto segundo a ASTM D6110 (2010).

Figura 19 - Posicionamento do corpo de impacto para realização do ensaio do tipo Charpy.

Fonte: Autor.

O pêndulo utilizado foi de 1J devido a maior confiabilidade de resultados apresentados com a utilização deste. Realizou-se o ensaio em 5 corpos de prova para cada amostra avaliada. O equipamento para realização dos ensaios foi da marca *Instron*, modelo *Ceast 9050*, representado na figura 20.

Figura 20 - Equipamento de Resistência Impacto Charpy.



Fonte: Autor.

3.2.4.2 Tração (ASTM D638)

O ensaio de tração foi realizado utilizando uma máquina universal para ensaios da marca *Instron*, modelo *5567*, com velocidade de tração de 5 mm/min e distância entre extensômetros em 50 mm.

Para obter melhor precisão nos resultados, utilizou-se extensômetro de 10% de capacidade de deformação em relação à posição inicial para se avaliar a resistência à tração e o módulo de elasticidade em 0,3% de deformação. Com o objetivo de se verificar o alongamento na ruptura dos corpos de prova, utilizou-se o extensômetro com 500% de capacidade de deformação a partir da posição inicial. Realizou-se o procedimento para 5 corpos de prova para cada amostra avaliada no estudo.

Na figura 21 é possível visualizar o equipamento utilizado para realização dos ensaios de tração e flexão.

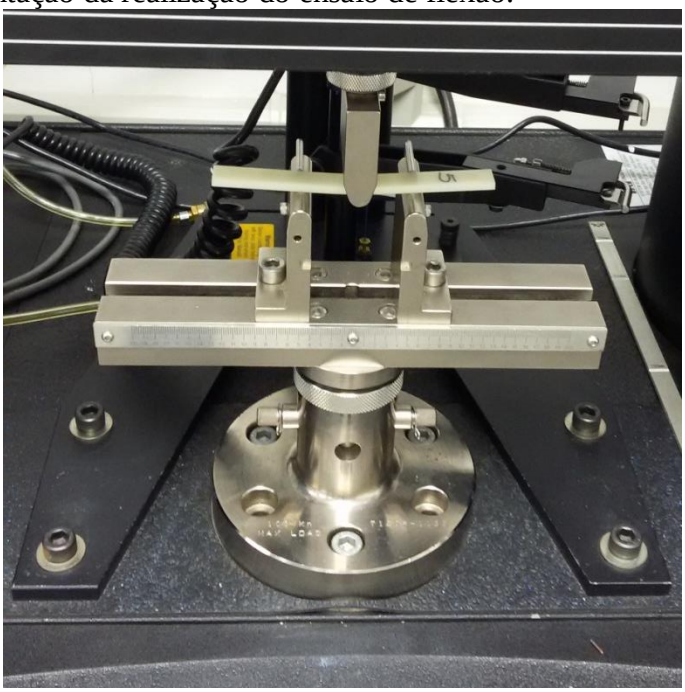
Figura 21 - Equipamento universal de ensaios.

Fonte: Autor.

3.2.4.3 Flexão (ASTM D790)

O ensaio de flexão em 3 pontos também foi realizado utilizando a máquina universal de ensaios da marca *Instron*, modelo *5567*, utilizando o método de 3 pontos, com distância entre apoios de 50 mm e velocidade de 1,3 mm/min, conforme ilustrado na figura 22. Para este ensaio também se realizou o ensaio em 5 corpos de prova para cada amostra avaliada no estudo.

Figura 22 - Representação da realização do ensaio de flexão.



Fonte: Autor.

3.2.4.4 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura do polímero puro, dos compósitos e nanocompósitos, testados nos ensaios de resistência ao impacto Charpy, foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a morfologia dos mesmos. A figura 23 representa o posicionamento das amostras para avaliação.

Figura 23 - Amostra posicionada para análise em MEV (antes do recobrimento).

Fonte: Autor.

Após o posicionamento, as amostras receberam um recobrimento de ouro ionizado, utilizando-se do equipamento da marca *Boc Edwards*, modelo *Scancoat Six*, para que fosse possibilitada a interação do feixe de elétrons fornecido pelo microscópio com a superfície das amostras.

As imagens foram obtidas com aumento de 5000 vezes no equipamento da marca *CamScan*, modelo *CS 3200 LV* do Centro Universitário da FEI, no Departamento de Engenharia de Materiais, demonstrados na figura 24.

As imagens geradas foram obtidas por meio de elétrons secundários.

Figura 24 - Ilustração do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Fonte: Autor.

3.2.4.5 Calorimetria exploratória diferencial

Para verificação de possíveis alterações nas temperaturas de transições térmicas dos compósitos e nanocompósitos, utilizou-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

O equipamento utilizado no ensaio foi da marca *TA Instruments,* modelo *Q20,* localizado no Centro Universitário da FEI, a visualização do equipamento está disponível na figura 25.

Figura 25 - Ilustração do equipamento de Calorimetria exploratória diferencial.

Fonte: Autor.

As amostras para a realização do ensaio foram obtidas de corpos de prova injetados nas etapas anteriores, sendo extraída de cada corpo de prova, em posições próximas a extremidades dos mesmos, a quantidade de aproximadamente 10 mg de material para posterior deposição no porta-amostra, o qual é posicionado ao lado do porta-amostra de referência.

Para a realização dos ensaios, utilizou-se o mesmo procedimento para todas as amostras avaliadas, conforme segue: equilíbrio inicial em 25ºC; rampa de aquecimento de

10ºC/min até 250ºC; isotérmica de 1 minuto; rampa de resfriamento de 250ºC para 25ºC e uma segunda rampa de aquecimento de 10ºC/min até 250ºC.

A taxa de resfriamento foi controlada com o auxílio de nitrogênio líquido.

3.2.4.6 Análise termogravimétrica

Com o objetivo de verificar alterações na temperatura de decomposição do polímero com a presença do NPCC, PCC e NCC, além da verificação da porcentagem de cinzas presentes nas amostras, utilizou-se análise termogravimétrica (TGA).

O equipamento utilizado para o ensaio foi da marca *TA Instruments*, modelo *SDT600*, localizado no Centro Universitário da FEI, visualizado na figura 26.

Figura 26 - Ilustração do equipamento de análise termogravimétrica.

Fonte: Autor.

Para a realização dos ensaios utilizou-se um intervalo de temperatura de 25ºC até 650ºC, com uma taxa de aquecimento de 20ºC/min, sob fluxo constante de gás nitrogênio. Tal procedimento foi padronizado para todas as amostras.

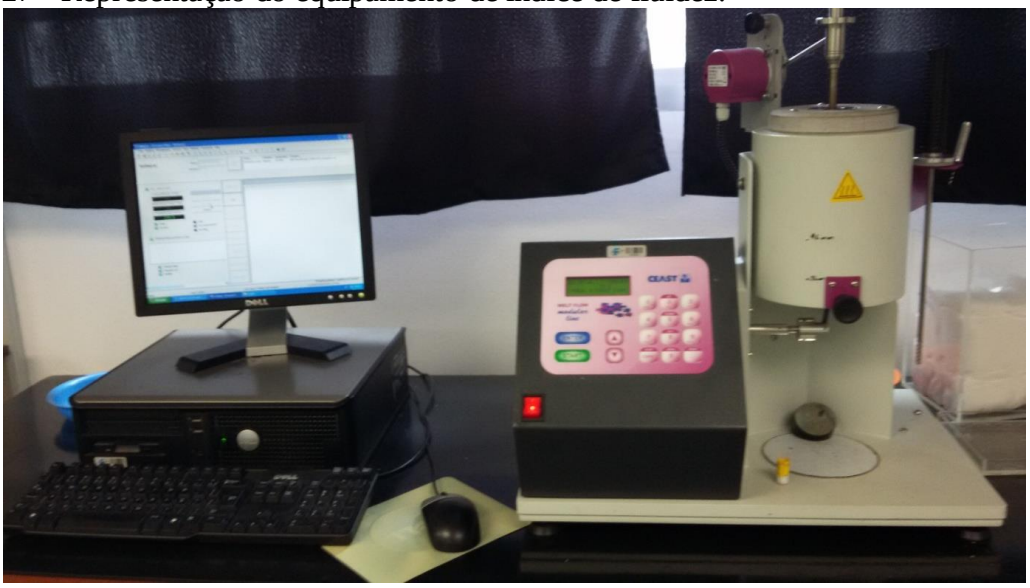
3.2.4.7 Índice de fluidez (ASTM 1238)

Para avaliar o comportamento reológico dos compósitos, utilizou-se medidas de índice de fluidez do polímero.

Sabendo-se que a poliamida 6 é um material higroscópico, as amostras passaram pelo processo de secagem por 24 horas à 80ºC em estufa a vácuo, mantendo o mesmo padrão utilizado para a extrusão das amostras e reproduzindo as condições utilizadas em Agrawal *et al*. (2011). Após o período de secagem, as amostras foram submetidas às análises com temperatura do equipamento em 235ºC, com massa de 2,16 kg, segundo a norma ASTM D1238 (2013).

O equipamento utilizado foi da marca *Ceast*, modelo *Melt Flow Modular Line* visualizado na figura 27.

Figura 27 - Representação do equipamento de índice de fluidez.



Fonte: Autor.

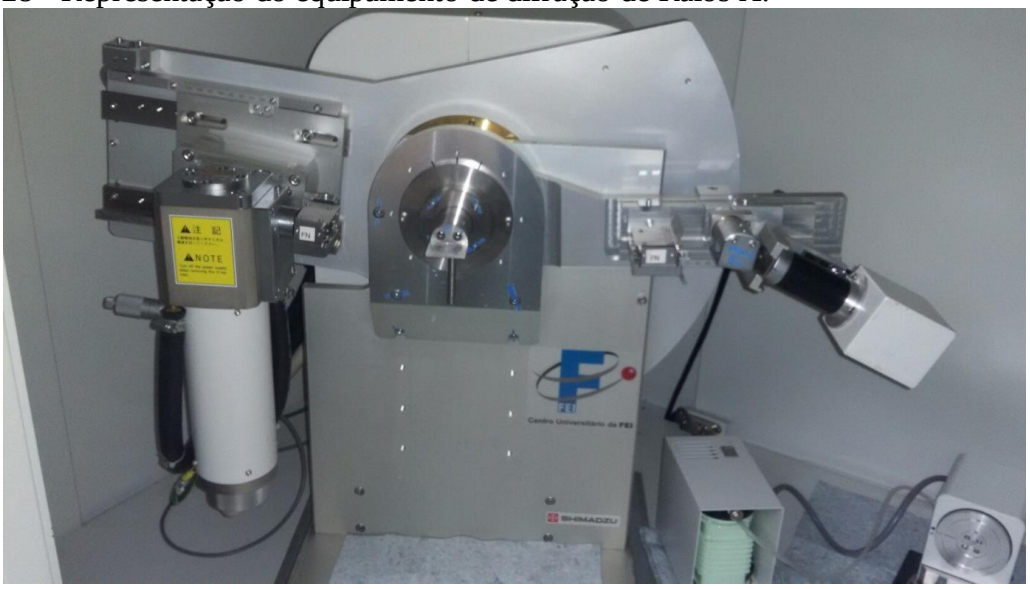
3.2.4.8 Difração de Raios X

Com a finalidade de caracterizar as amostras de $CaCO_3$ utilizadas no estudo e verificar possíveis mudanças estruturais promovidas pelo NCC, PCC ou NPCC, utilizou-se Difração de

Raios X. O equipamento utilizado foi da marca *Shimadzu*, modelo *XRD-6100*, localizado no Centro Universitário da FEI, como é possível visualizar por meio da figura 28.

As condições de ensaio foram as mesmas apresentadas no estudo de Avella, Errico e Gennaro (2006a). A varredura foi feita para ângulos de 2° a 60° (escala 2θ) a uma velocidade de 1°/min, o alvo utilizado para bombardeamento de elétrons foi o elemento químico Cu, com emissão de radiação de CuKα (λ=1,542 Å), tensão elétrica de 30 kV e corrente de 30 mA.

Figura 28 - Representação do equipamento de difração de Raios X.



Fonte: Autor.

3.2.4.9 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Para se verificar os grupos químicos característicos de cada carbonato de cálcio apresentado no estudo (NCC, PCC, NPCC), utilizou-se do ensaio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, marca *Thermo Cientific*, modelo *Nicolet 7000 FT-IR*, localizado no Centro Universitário da FEI. O equipamento pode ser visualizado por meio da figura 29.

As condições de ensaio foram as mesmas de Avella, Errico e Gennaro (2006a), com 64 scans, 2 cm^{-1} de resolução para todas as amostras avaliadas. Todas as amostras de $CaCO_3$ foram diluídas em KBr.

Figura 29 - Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de FTIR.

Fonte: Autor.

3.2.4.10 Análise de torque durante extrusão

Verificou-se o valor médio do torque em N/m, apresentado durante as extrusões das amostras. Para tal análise, utilizou-se do *software* da extrusora dupla-rosca da marca *Haake*, modelo *Rheomex OS PTW6* com relação L/D de 25 e diâmetro de rosca de 16 mm, localizada no Centro Universitário da FEI.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguinte seção apresenta os resultados obtidos na avaliação da presença de 5, 7,5 e 10% em massa de PCC, NCC e NPCC em poliamida 6, além de 20% em massa de PCC e NCC.

4.1 Caracterização das partículas de carbonato de cálcio

Para caracterização das partículas de carbonato de cálcio e validação das cargas presentes no estudo, utilizou-se: avaliação da área superficial pelo método BET, determinação do tipo de polimorfo por FTIR e difração de raios X (DRX).

4.1.1 Avaliação da área superficial específica pelo método BET

A tabela 9 apresenta os resultados de área superficial e densidade do NPCC, PCC e NCC obtidos por meio de análise em BET. Por meio da equação (6) foi possível estimar o tamanho de partícula utilizada para confecção dos compósitos e nanocompósitos.

Tabela 9 - Área superficial do PCC e NPCC.

Tipo de amostra	S_{BET} (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	D_{BET} (nm)
NCC	-	-	$\geq$ 2000
PCC	9,17	2,23	273
NPCC	21,29	2,12	132

Fonte: Autor.

Percebe-se que não houve resultado quanto à análise realizada com o NCC, tal comportamento deve-se ao fato do tamanho de partícula do carbonato de cálcio natural ser superior a 2 µm (tamanho máximo de detecção do equipamento BET).

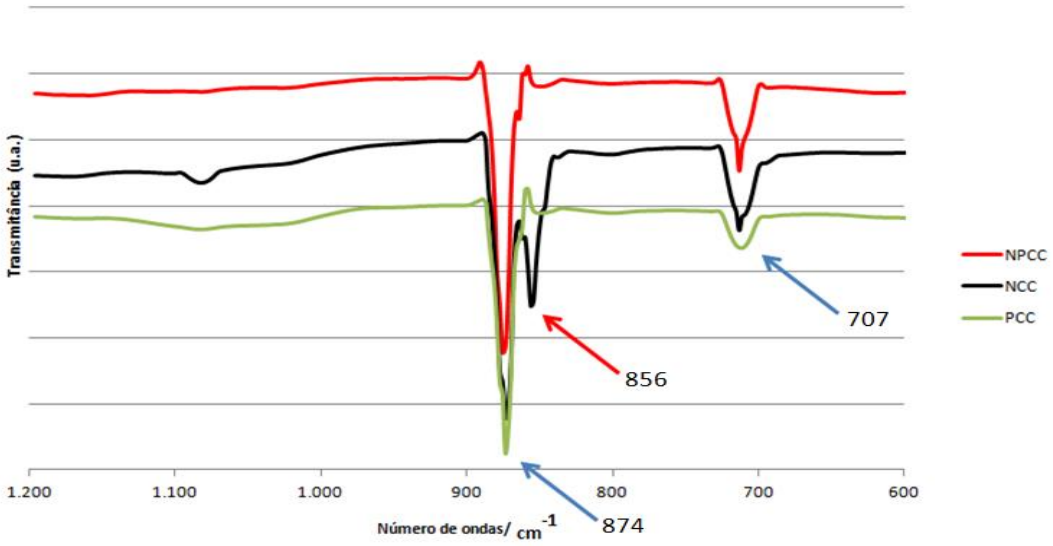
A amostra de NPCC apresentou tamanho de partícula estimado de 132 nm. Lembrando que segundo Cuppoletti (2011), uma nanopartícula deve apresentar pelo menos uma de suas dimensões próximas a 100 nm. Dessa forma, levando-se em consideração que se trata de uma análise amostral, e que existe a possibilidade de aglomerações, devido ao pequeno tamanho da partícula, assim como citado em Avella, Errico e Gennaro (2006a) e Moussa *et al.* (2009). Portanto, o valor de 132 nm é válido para as avaliações.

Nota-se que a amostra de NCC apresentou tamanho de partícula 107% superior à NPCC, e a amostra com PPC1 obteve tamanho de partícula tão elevado que está acima de 2µm. Portanto, avaliando a variação do tamanho das partículas mencionadas, se valida a continuidade do estudo.

4.1.2 Determinação do tipo de polimorfo por FTIR

Ainda como parte dos ensaios de caracterização dos carbonatos de cálcio avaliados, utilizou-se do ensaio de FTIR com transformada de Fourier para determinação das bandas pertinentes aos grupos químicos característicos do $CaCO_3$. A figura 30 apresenta os espectros de FTIR, obtidos para as amostras de NPCC, NCC e PCC avaliadas no estudo, na faixa de 1200 a 600 cm^{-1}.

Figura 30 - Espectro FTIR para as amostras de NPCC, NCC e PCC.



Fonte: Autor.

Ni e Ratner (2008) atribuíram as bandas em 700 cm^{-1}, 713 cm^{-1} e 858 cm^{-1} ao polimorfo aragonita de carbonato de cálcio. Para calcita, são atribuídas as bandas 713 cm^{-1} e 874 cm^{-1}, já para vaterita, caracterizam-se as bandas em 874 cm^{-1} e 744 cm^{-1} (verificar anexo 1).

Avaliando a figura 30 é possível verificar por meio das setas em azul as bandas próximas aos valores de 713 cm^{-1} e 874 cm^{-1} correspondentes à calcita em todas as amostras avaliadas. Porém, na amostra de NCC é possível verificar uma banda próxima ao valor de 858 cm^{-1} destacada por meio da seta na cor vermelha. Acredita-se que tal banda pode corresponder à aragonita, conforme observado no espectro do anexo 1.

Portanto, supõe-se que a amostra de carbonato de cálcio precipitado (aragonita) corresponde a calcita, diferentemente do que foi levantado no início do estudo. Acredita-se também que a amostra de NCC apresenta uma mistura com aragonita, de acordo com os valores das bandas levantas no estudo de Ni e Ratner (2008).

Demais espectros podem ser visualizados no apêndice E.

4.1.3 Determinação do tipo de polimorfo por difração de raios X (DRX).

O estudo de Ni e Ratner (2008) apresenta um difratograma de raios X padrão para cada tipo de polimorfo: calcita, aragonita e vaterita (anexo 2). Com tais difratogramas, foi possível quantificar o ângulo 2θ para os picos mais relevantes de cada tipo de carbonato de cálcio avaliado no estudo. Os principais ângulos determinados podem ser visualizados por meio da tabela 10.

Tabela 10 - Principais ângulos padrões 2θ para calcita e aragonita.

Tipo de $CaCO_3$	Ângulos 2θ característicos
Aragonita	26,4 - 27,5 - 32,4 - 35,8 - 36,9 - 37,5 - 38 - 42,8 - 44,3 - 45,5 - 48,3 - 49,5 - 49,8 51,8 - 52,3
Calcita	23 - 29,4 - 35,4 - 38,6 - 42,8 - 46,7 - 47,9 - 55,5 - 56,2

Fonte: Autor “adaptado de” Ni e Ratner, 2008.

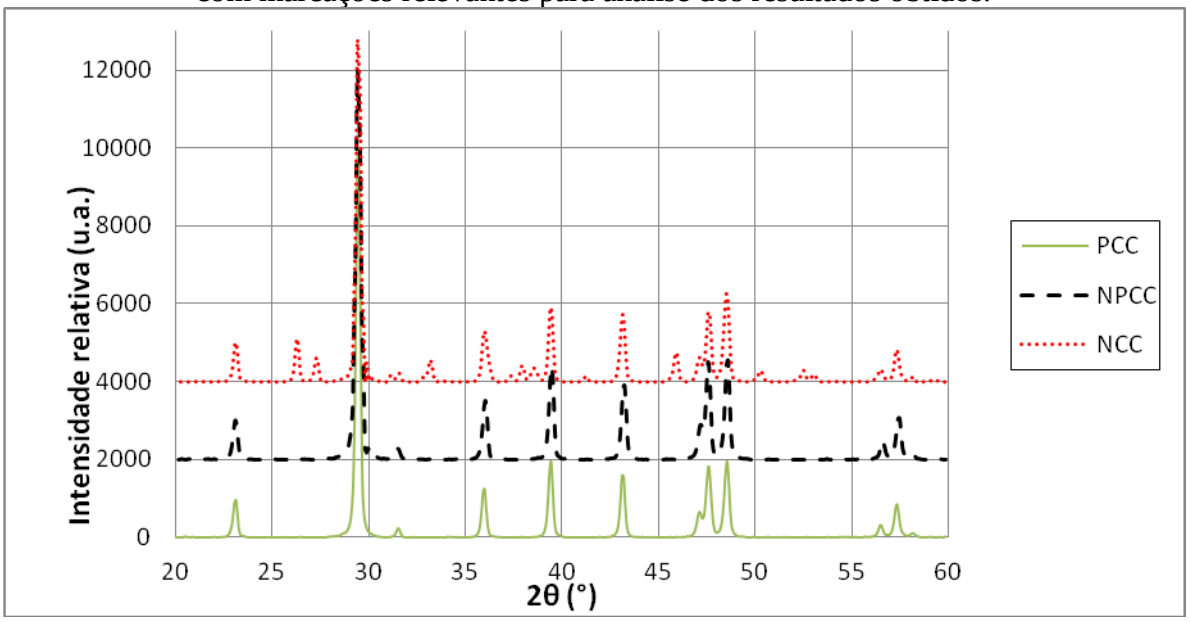
A figura 31 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o NCC, PCC e NPCC utilizados no estudo com as marcações relevantes para análise dos resultados.

Analisando a figura 31 e comparando os picos apresentados com os dados do estudo de Ni e Ratner (2008), nota-se que todos os tipos de $CaCO_3$ avaliados no estudo apresentam os principais picos característicos para calcita, sendo estes ângulos 2θ próximos a 23º, 29,4º, 35,4º, 38,6º, 42,8º, 46,7º, 47,9º, 55,5º e 56,2º.

Tais resultados são de suma importância para continuidade e definições dos dados conclusivos do estudo, pois caracterizam todas as amostras (NCC, PCC ou NPCC) com calcita em sua composição.

Para a amostra de NCC verificou-se a presença de outros picos além daqueles característicos para a calcita. Ainda se baseando no estudo de Ni e Ratner (2008), supõe-se que tais picos correspondem à aragonita, pelo fato de estarem presentes no difratograma padrão para este polimorfo presente no anexo 2. São os ângulos 2θ próximos a 26,4º, 27,5º, 32,4º, 38º e 48,3º. Portanto, acredita-se que a amostra de NCC seja uma mistura de calcita e aragonita, assim como já avaliado nas espectroscopias FTIR.

Figura 31- Difratogramas de raios X das amostras de NCC, PCC e NPCC utilizadas no estudo com marcações relevantes para análise dos resultados obtidos.

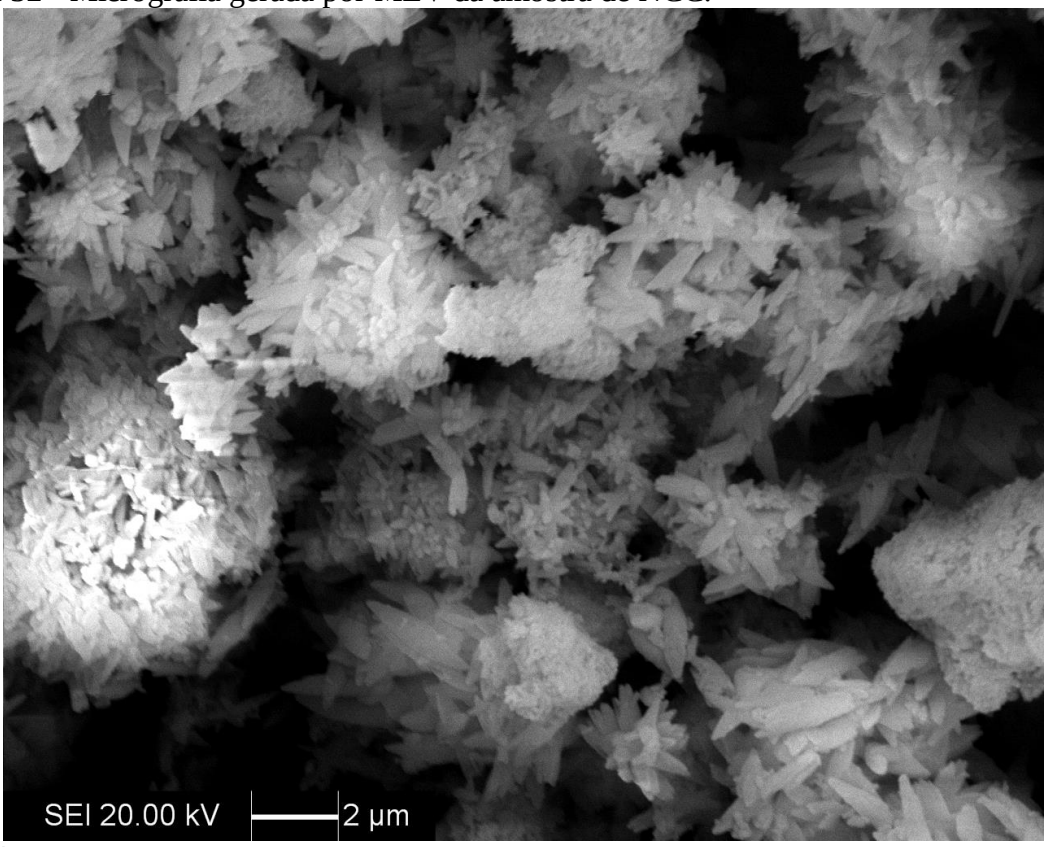


Fonte: Autor.

4.1.4 Avaliação morfológica por MEV

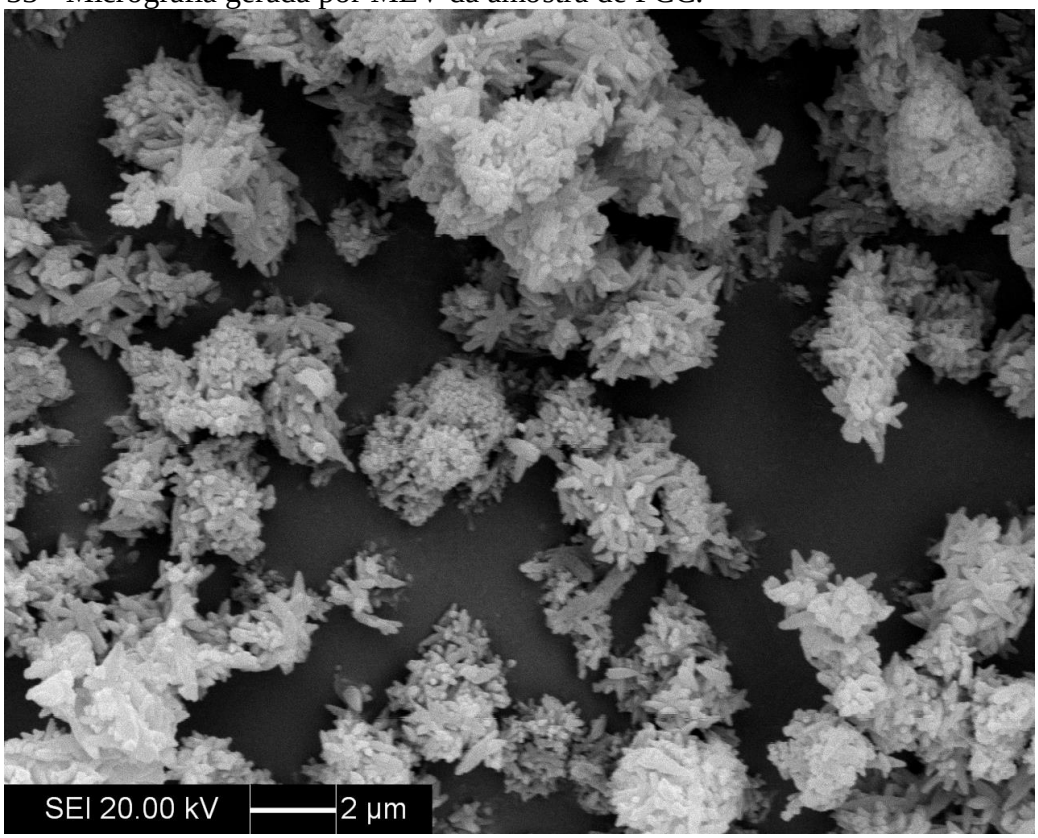
A figura 32, figura 33 e figura 34 apresentam as micrografias das partículas das amostras de NCC, PCC e NPCC, apresentados nessa ordem respectivamente. Utilizando microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons secundários.

Figura 32 - Micrografia gerada por MEV da amostra de NCC.



Fonte: Autor.

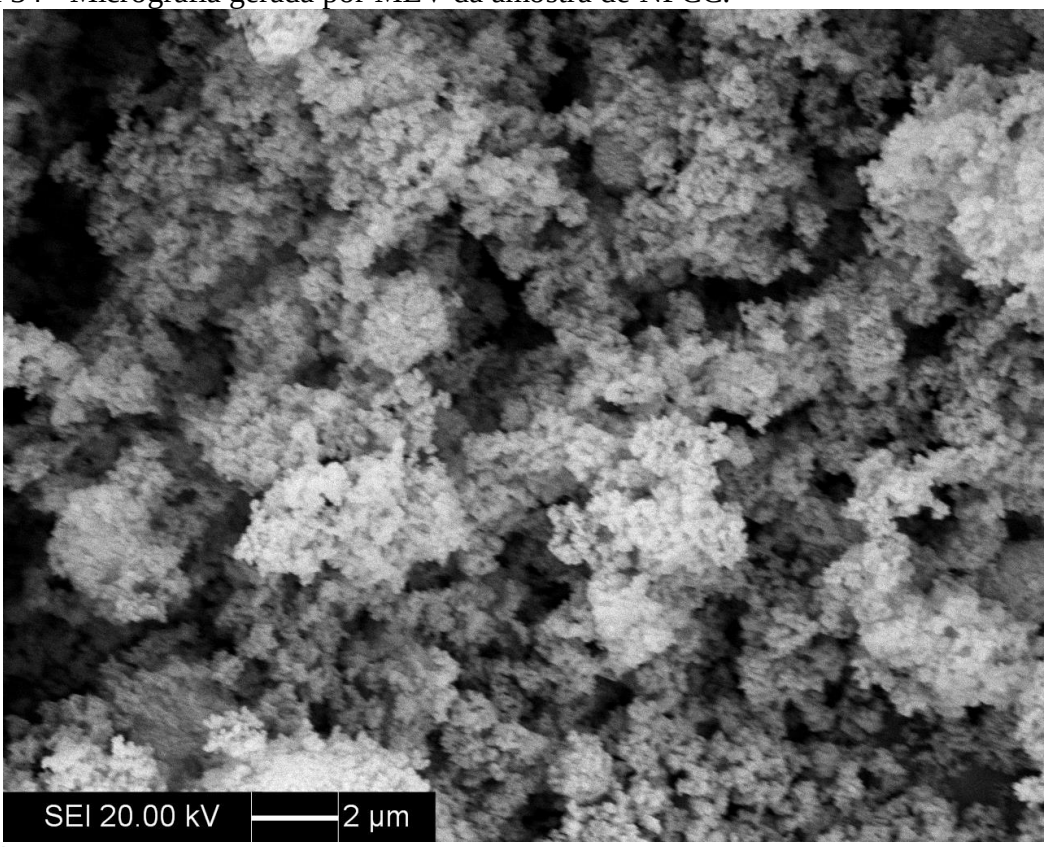
Figura 33 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PCC.



Fonte: Autor.

Analisando a figura 32 e figura 33 nota-se que a amostra de NCC apresentou maior tamanho de partícula (assim como demonstrado por meio da análise de BET) que a amostra contendo PCC. Supõe-se que tal comportamento foi proporcionado pelo processo mais simplificado de obtenção (NCC), utilizando apenas moagem mecânica, proporcionando tamanhos de partículas grandes e com formatos irregulares (HARIHARAN *et al.* 2014). Foi possível verificar uma tendência de aglomeração das amostras, que se acredita foi proporcionado pela ausência de um tratamento superficial das amostras, fundamental para redução de aglomeração, bem como para melhorar a adesão da partícula com a matriz polimérica (MOUSSA *et al.*, 2009; AVELLA; ERRICO; GENNARO, 2006a).

Figura 34 - Micrografia gerada por MEV da amostra de NPCC.



Fonte: Autor.

Já na figura 34 é possível verificar partículas mais esféricas que as demais utilizadas no estudo (NCC e PCC). Essa característica também foi observada em Avella; Errico; Gennaro *et al.* (2006a) para a amostra de NPCC e mostrada na figura 13. Acredita-se que o formato da partícula pode estar ligado ao processo de obtenção da nanopartícula. Nota-se também uma forte tendência de aglomeração das nanopartículas, tal comportamento pode ser em função da alta área superficial (MOUSSA *et al.*, 2009; AVELLA; ERRICO; GENNARO, 2006a).

4.2 Preparação das amostras

Durante a preparação das amostras notou-se pontos relevantes para o desenvolvimento da dissertação.

Como previsto, tanto o NPCC quanto o PCC e NCC apresentaram tendência de aglomeração devido à elevada área superficial das partículas. Porém, quanto ao aspecto visual, notou-se que a tendência de formação de pequenos aglomerados era maior no NPCC,

como esperado. Tal comportamento se deve à elevada área superficial proporcionada pela nanopartícula.

Apesar da característica de aglomeração proporcionada pelo NPCC, notou-se que a nanopartícula apresentou melhor dispersão e distribuição no compósito no momento de alimentação da extrusora. Tal característica resultou em um melhor processamento (com menor aderência da nanopartícula no cilindro de alimentação e na rosca sem fim para transporte), resultando em menor perda de matéria inorgânica ao longo de todo processamento.

4.3 Processamento

O processo de extrusão a qual as amostras foram submetidas apresentou algumas alterações ao compará-las. Por meio da tabela 11 e

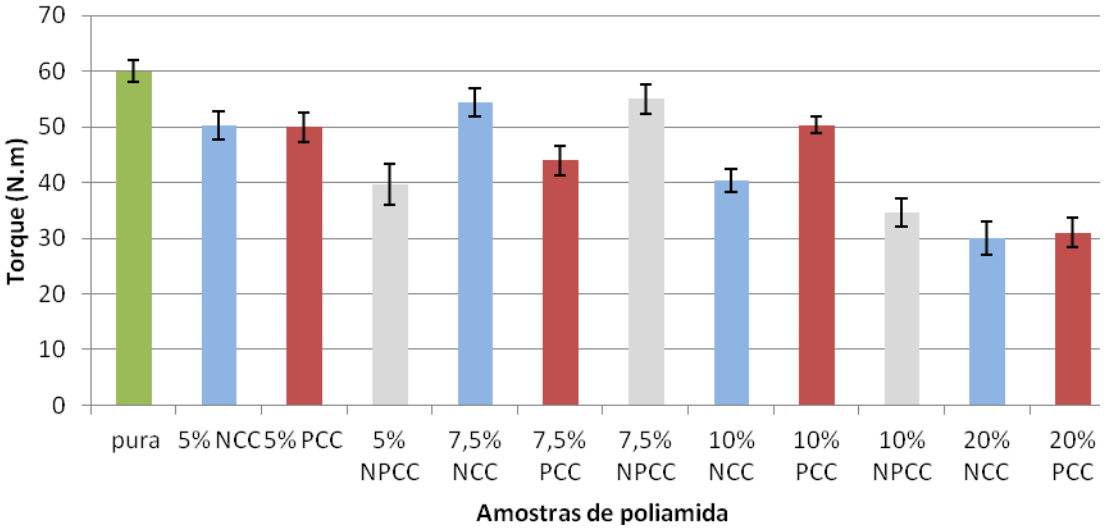
figura 35 é possível verificara média das variações de torque com a alteração do tipo e porcentagem da carga incorporada ao polímero.

Tabela 11 - Variação de torque no processo de extrusão.

Teor de carbonato de cálcio	Torque extrusão (N/m)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	60	2
5% NCC	50	2
5% PCC	50	3
5% NPCC	39	4
7,5% NCC	54	2
7,5% PCC	44	3
7,5% NPCC	55	3
10% NCC	40	2
10% PCC	50	1
10% NPCC	34	2
20% NCC	30	3
20% PCC	31	3

Fonte: Autor.

Figura 35 - Representação gráfica do torque da extrusora para cada amostra analisada.



Fonte: Autor.

Com os valores apresentados na tabela 11 e figura 35, notou-se que houve variação significativa no torque da extrusora, sendo que o polímero puro apresentou maior torque que os demais.

Tal comportamento pode estar relacionado à provável atuação como lubrificante do PCC, NCC e NPCC na matriz polimérica, conforme relatado por Moussa et al. (2009), que constataram que o carbonato de cálcio nanoparticulado atuou como lubrificante, evidenciado pelo comportamento similar da amostra quando tal aditivo é incorporado ao polímero puro.

Sugere-se também um possível início de degradação das amostras contendo $CaCO_3$, especialmente em concentrações mais elevadas. Essa degradação pode ser evidenciada por meio de TGA e de FTIR, o qual possibilita a detecção de grupos carbonilas que podem ser formados durante a degradação (DONG; GIJSMAN, 2010).

Verificou-se que ao comparar as amostras contendo a mesma porcentagem de carga mineral (NCC, PCC, NPCC) houve uma tendência e regularidade na redução do torque das amostras com NPCC, principalmente para o teor de 5% em massa. As amostras contendo NCC e PCC apresentaram um torque 25% superior à amostra com NPCC e para o teor de 10% em massa, a amostra com NCC apresentou um valor aproximado de 15% superior, e a amostra com PCC, 40%.

Tais resultados evidenciam que a maior área superficial proporcionada pelo NPCC pode gerar um efeito lubrificante, reduzindo o atrito durante o processamento, levando a uma redução de torque da máquina, apresentando margem para um aumento de produtividade.

4.4 Índice de fluidez

Devido ao fato da poliamida 6 ser um polímero higroscópico, a avaliação de índice de fluidez necessitou de uma preparação prévia. Todas as amostras passaram pelo processo de secagem por 24 horas à 80ºC em estufa a vácuo, com a finalidade de eliminar o máximo possível de moléculas de água localizadas intrinsecamente no interior da estrutura da poliamida 6, assim como realizado anteriormente ao processo de extrusão e injeção. Todas as análises foram realizadas em duplicata para este ensaio.

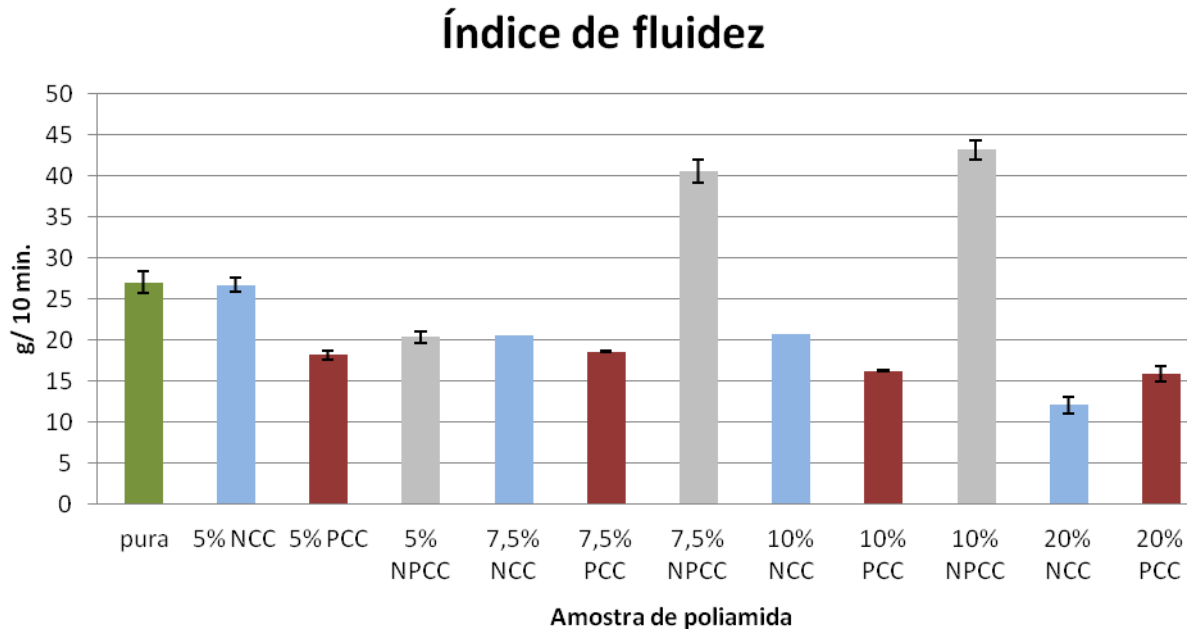
Por meio da tabela 12 e figura 36 visualiza-se os resultados de índice de fluidez para todas as amostras analisadas, incluindo o polímero puro, compósitos com PCC, NCC e nanocompósitos.

Tabela 12 - Resultados de índice de fluidez.

Teor de carbonato de cálcio	Índice de fluidez (g/10 min)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	27,00	1,29
5% NCC	26,69	0,86
5% PCC	18,20	0,54
5% NPCC	20,36	0,70
7,5% NCC	20,58	0,04
7,5% PCC	18,57	0,10
7,5% NPCC	40,57	1,44
10% NCC	20,64	0,00
10% PCC	16,2	0,08
10% NPCC	43,15	1,20
20% NCC	12,10	1,00
20% PCC	15,84	0,90

Fonte: Autor.

Figura 36 - Representação gráfica dos resultados de índice de fluidez.



Fonte: Autor.

Ao analisar os resultados presentes na tabela 12 e figura 36 notou-se uma redução no índice de fluidez para as amostras, com exceção daquelas contendo 7,5 e 10% de NPCC.

Verificando as amostras de poliamida 6 com 5% em massa de carbonato de cálcio, percebe-se que a amostra com NCC apresentou resultado maior às demais amostras e igual ao do polímero puro, enquanto a amostra com NPCC demonstrou um resultado de aproximadamente 30% inferior ao NCC. Tais valores sugerem que para 5% de incorporação o carbonato de cálcio atuou restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas, dificultando o fluxo do fundido para as amostras com PCC e NPCC, justificando a redução nos valores de índice de fluidez.

Nos resultados das amostras com 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio apresentam-se os valores mais elevados no estudo. A amostra com 7,5% de NPCC foi 97% superior à amostra de NCC para o mesmo teor de carga. Enquanto que a amostra com 10% de NPCC foi 110% superior à amostra com 10% de NCC.

As amostras com 20% em massa de carbonato de cálcio apresentaram os resultados mais baixos, sendo que amostra com NCC foi 123% inferior ao polímero puro e a amostra com PCC 70%. Tal comportamento pode ser caracterizado pela maior quantidade de carga e tamanho de partícula elevada, dificultando o fluxo do fundido, conforme mencionado em Rabello (2013).

Com os resultados apresentados, notou-se que para poliamida com 5% em massa de carbonato de cálcio é verificado uma redução do índice de fluidez para NPCC e PCC, comportamento característico de compósitos com carga particulada, citado por Rabello (2013).

Ao avaliar as amostras com 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio, o índice de fluidez das amostras com NPCC se destaca comparado às demais. Tais resultados sugerem a possibilidade de que para essas proporções o NPCC atuou como um auxiliar de fluxo, possibilitando um efeito lubrificante para as macromoléculas. Porém, acredita-se que o comportamento peculiar apresentado por essas amostras pode ter sido gerado pelo incício do processo degradativo durante a extrusão, promovendo a redução da massa molar e a formação de grupos carbonilas (DONG; GIJSMAN, 2010). A baixa resistência térmica do ácido graxo utilizado como compatibilizante e redutor de aglomeração também pode ter favorecido a redução da estabilidade térmica do nanocompósito, conforme Moussa *et al*. (2009), gerando o processo degradativo, e aumento excessivo no índice de fluidez. Ainda o mesmo estudo afirma que o possível efeito lubrificante do NPCC quando incorporado à poliamida 6 facilita a degradação do nanocompósito.

Já as amostras com 20% em massa de carbonato de cálcio demonstraram comportamento característico de compósitos tradicionais com carga particulada, onde a partícula restringe o escoamento das macromoléculas, reduzindo o fluxo do fundido.

4.5 Caracterização do polímero puro, compósitos e nanocompósitos por FTIR

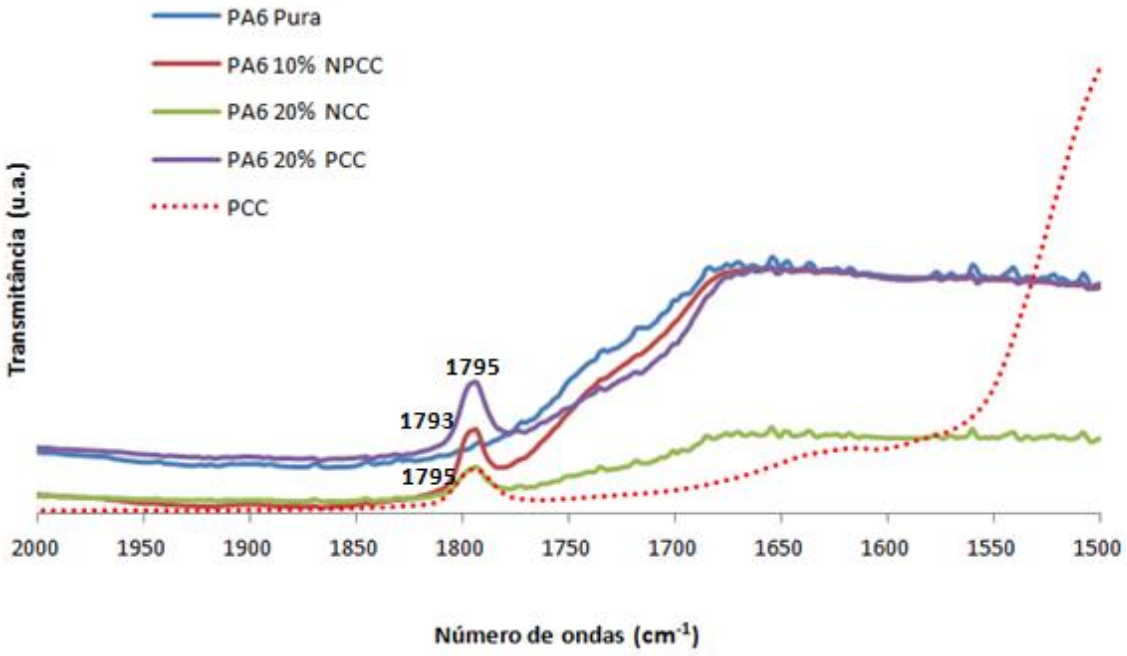
Utilizou-se do ensaio de FTIR com finalidade de verificar o surgimento de possíveis grupos orgânicos diferentes daqueles característicos da poliamida 6 e $CaCO_3$ após o processo extrusão dos compósitos, nanocompósitos e polímero puro, caracterizando um possível efeito degradativo das amostras.

Segundo Dong e Gijsman (2010), durante o seu processo termo-degradativo, compostos de PA6 podem gerar grupos carbonilas. Estes grupos correspondem às bandas de absorção nos espectros de infravermelho na região de 1710 a 1760 cm^{-1} (cetonas em 1715 cm^{-1}, aldeídos em 1725 cm^{-1}, ácidos carboxílicos alifáticos em 1750 cm^{-1} e ésteres em 1735 cm^{-1}).

Já Cerruti e Carfagna (2010), afirmam que durante o processo degrativo da PA66, verificou-se o aumento na intensidade de absorção nas bandas entre 1780 e 1700 cm^{-1}, sendo estas responsáveis pela formação de grupos carbonilas.

A figura 37 apresenta os resultados obtidos por meio do ensaio de FTIR para as amostras de PA pura, PA6 com 10% de NPCC, PA6 com 20% de PCC, e do PCC.

Figura 37 – Espectros de FTIR das amostras de PA6 pura, PA6 com 10% de NPCC, PA6 com 20% de PCC, e do carbonato de cálcio precipitado.



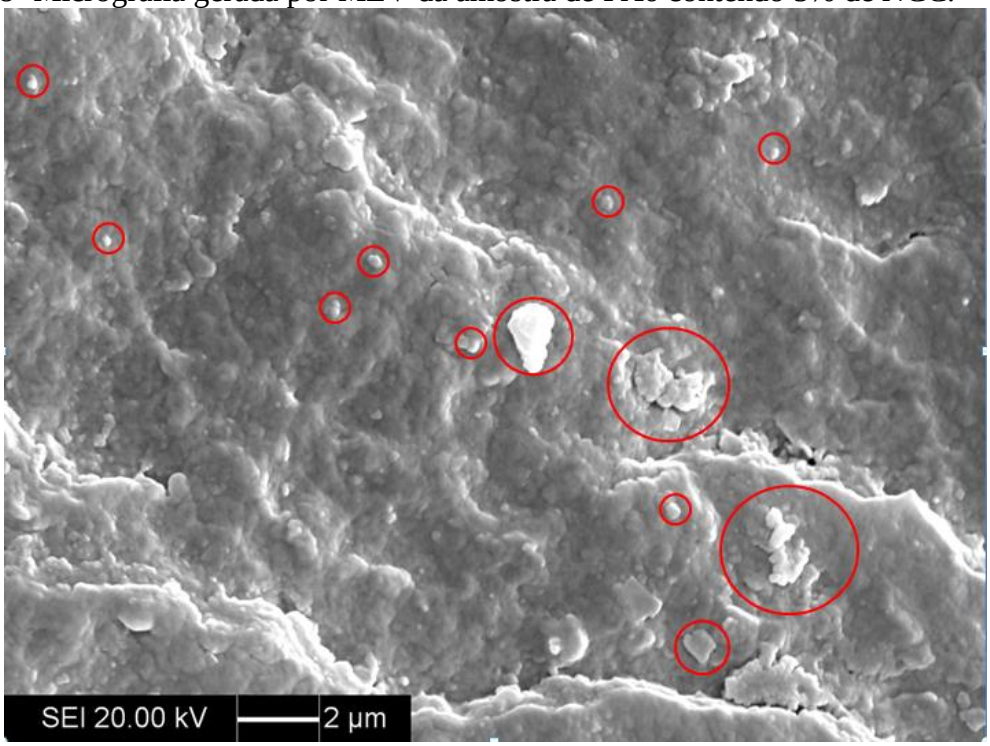
Fonte: Autor.

Avaliando a figura 37, verifica-se que não há presença de banda correspondente aos grupos carbonilas, provenientes de degradação, nas amostras analisadas. Nota-se apenas uma banda em 1795 cm^{-1} proveniente do $CaCO_3$, conforme evidenciado pelo espectro do PCC. Portanto, o FTIR não evidenciou degradação nas amostras contendo NCC, PCC e NPCC.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

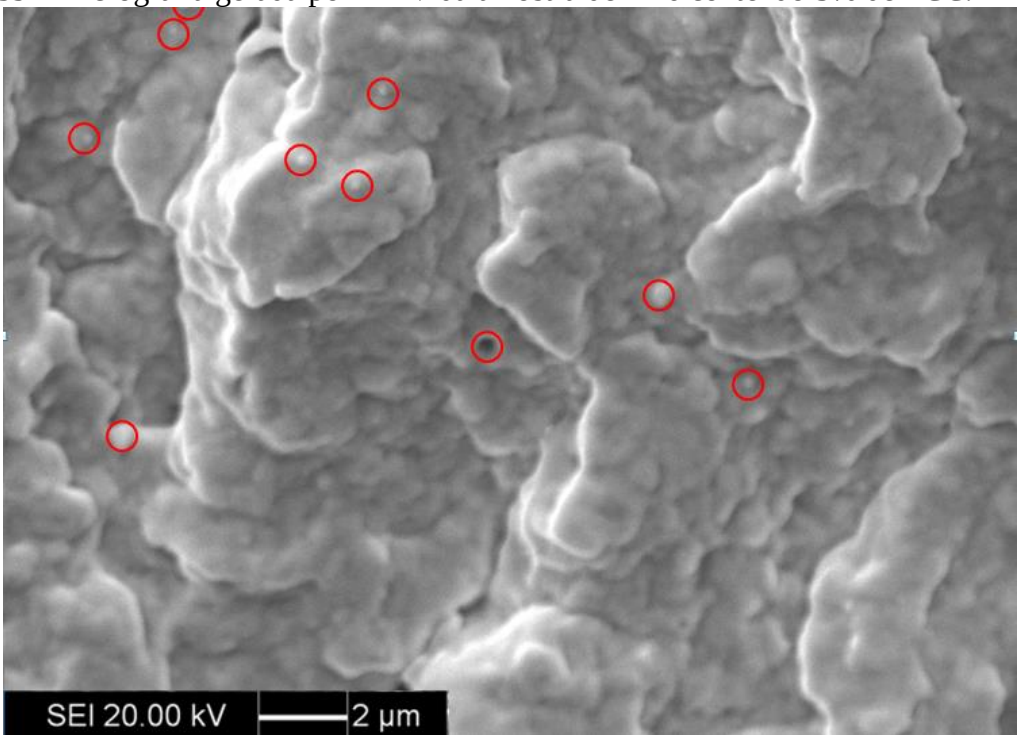
Por meio da figura 38, figura 39 e figura 40 é possível visualizar as micrografias das amostras contendo NCC, PCC e NPCC com proporção de 5% em massa na matriz de poliamida 6, utilizando as mesmas configurações apresentadas para as micrografias geradas para NCC, PCC e NPCC.

Figura 38 -Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 5% de NCC.



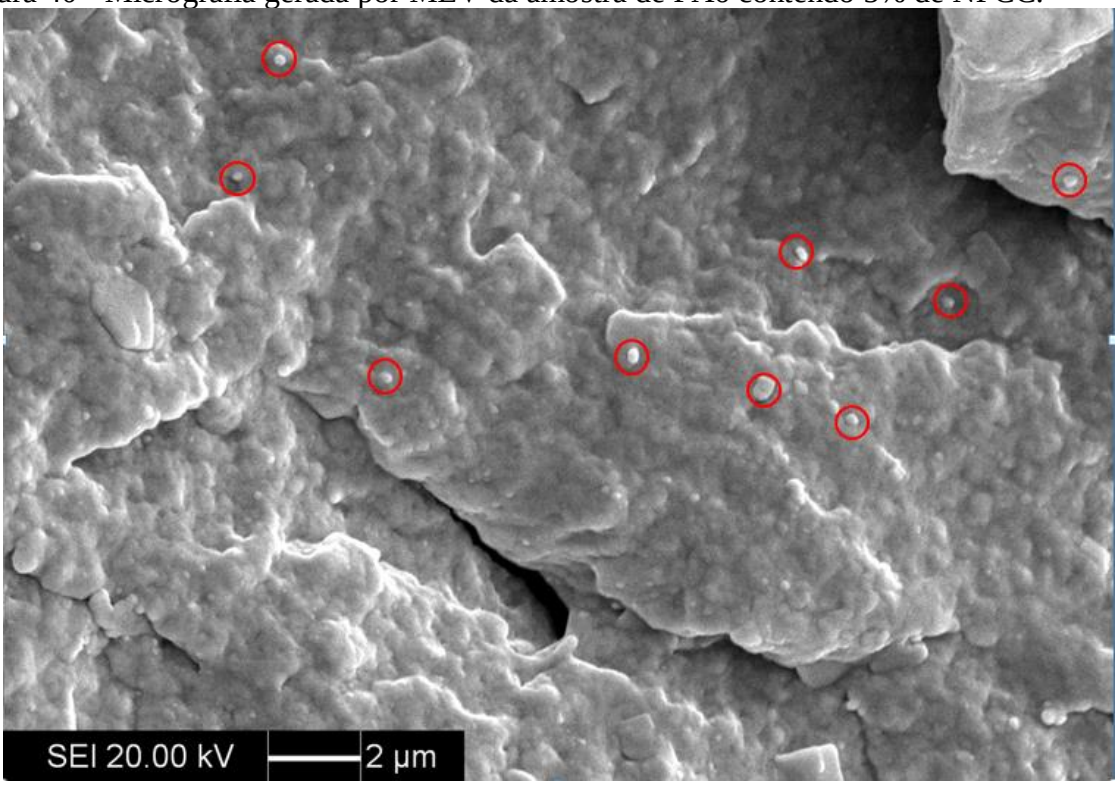
Fonte: Autor.

Figura 39 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 5% de PCC.



Fonte: Autor.

Figura 40 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 5% de NPCC.



Fonte: Autor.

Por meio da figura 38, figura 39 e figura 40 nota-se que nos três casos houve uma boa compatibilidade da matriz com a carga, evidenciado pela ausência de grandes espaços vazios na interface matriz e carga e pela pouca quantidade de orifícios resultantes de um possível descolamento da partícula no polímero.

Notou-se a presença de aglomerados para todas as amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio, como é possível observar em destaque na cor vermelha na Figura 38, Figura 39 e Figura 40. Porém, verificou-se que a poliamida 6 com 5% de NPCC apresentou aglomerados com tamanho inferior aos demais compósitos, como destacado em vermelho. Tal comportamento já era esperado pela presença de ácido graxo na superfície da nanopartícula de carbonato de cálcio atuando como surfactante e compatibilizante (MOUSSA *et al.* 2009), bem como o aumento de área superficial proporcionado pelo NPCC, acarretando em uma melhor distribuição ao longo da matriz, além de uma completa compatibilidade matriz/carga.

No caso do compósito com 5% de PCC, notou-se que a compatibilização apresentou resultado satisfatório. Porém, é possível verificar a presença de algumas aglomerações e descolamento da partícula de carbonato de cálcio, provavelmente provocado pelo aumento do tamanho da partícula e redução da área superficial nessa amostra.

Já no compósito de poliamida 6 com 5% de NCC, verificou-se boa compatibilização também, porém notou-se grandes aglomerados quando comparado às demais amostras. É possível visualizar ao centro, a presença de um grande aglomerado aparentemente com baixa adesão à matriz, tal comportamento não observado no compósito com 5% de NPCC e PCC.

Por meio das micrografias das amostras contendo 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio se verificou também boa compatibilidade da carga com a matriz polimérica, com pouca presença de espaços vazios característicos de descolamento da partícula, assim como verificado em Avella, Errico e Gennaro (2006a). As micrografias das amostras contendo 7,5 e 10% de carga podem ser visualizadas no apêndice B.

Verificou-se também uma boa distribuição e dispersão da carga ao longo da matriz para todas as amostras analisadas. Tal comportamento pode ser atribuído à melhor homogeneização e ao melhor cisalhamento proporcionado pela extrusora dupla-rosca, sendo esta adequada para o processamento de compósitos.

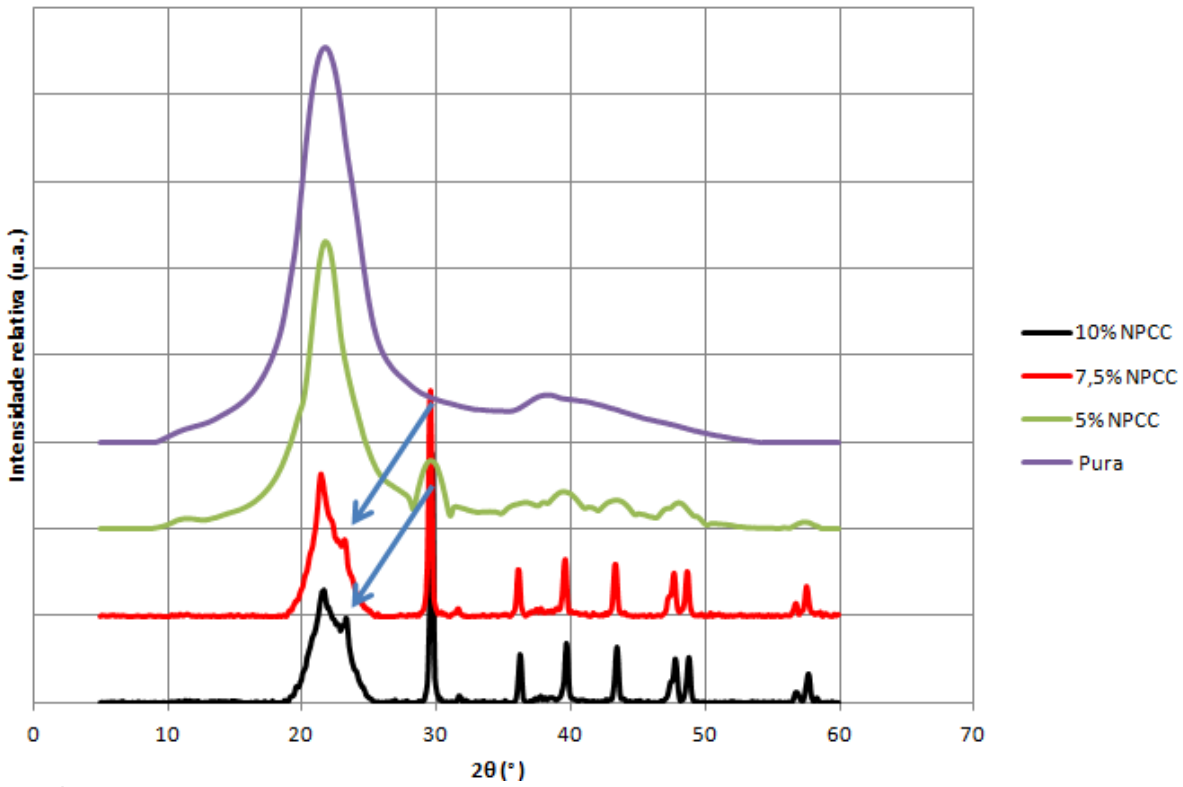
4.7 Difração de Raios X

Também se utilizou do ensaio de difração de raios X para análise dos compósitos e nanocompósitos.

Avella, Errico e Gennaro (2006a) atribuiu os ângulos 20,1º e 23,7º à fase cristalina α da PA6, e o pico com ângulo de 21,6º à fase cristalina γ.

A figura 41 apresenta um comparativo entre os difratogramas obtidos para PA6 pura e todas as amostras contendo NPCC, com marcações em setas para os picos mais relevantes.

Figura 41 - Difratograma da amostra de PA6 pura e das amostras de NPCC utilizadas no estudo com marcações relevantes para análise dos resultados obtidos.



Fonte: Autor.

Por meio da figura 41 é possível verificar que a amostra de PA6 pura apresenta de forma evidente um pico com valor próximo à 23º, que segundo o estudo de Avella, Errico e Gennaro (2006a) corresponde à fase cristalina α. Também é possível observar um halo amorfo abaixo dos picos. Tal característica é comum para polímeros semicristalinos, pois corresponde

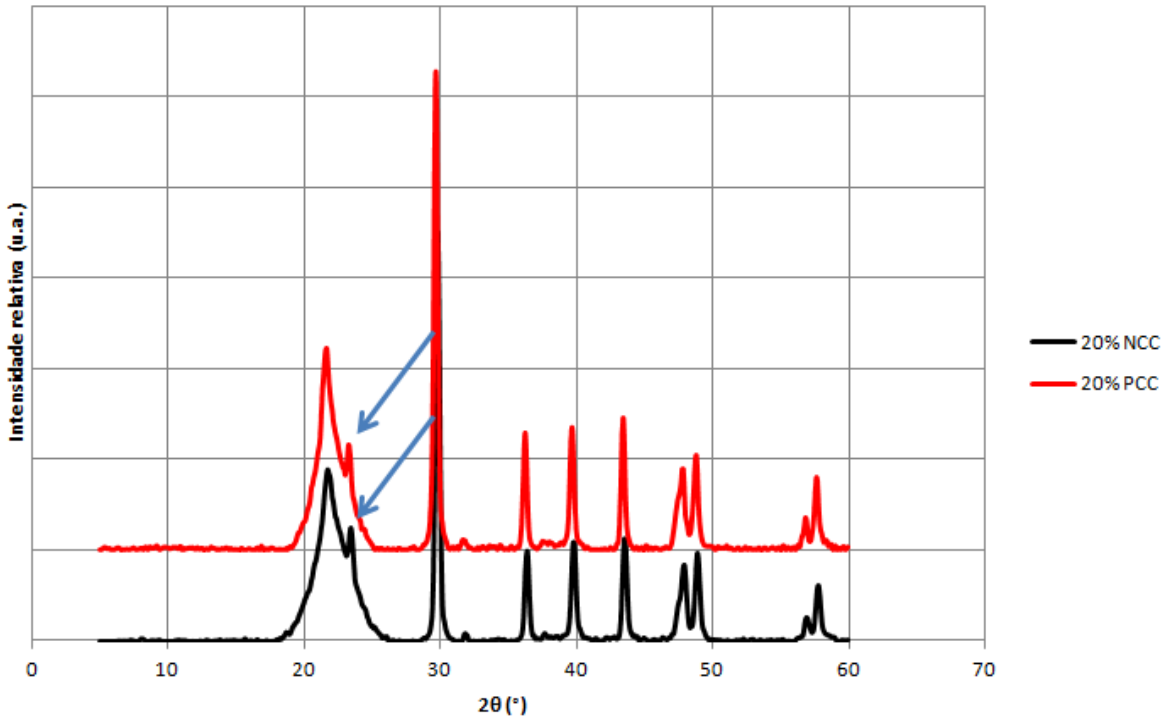
a região sem ordem das macromoléculas. O tamanho do halo amorfo é determinado pelo teor de cristalinidade do material, quanto menor for a cristalinidade, maior o halo amorfo será.

Verificou-se para a amostra contendo 5% em massa de NPCC a presença do mesmo pico correspondente à fase α presente na amostra do polímero puro. Porém, é possível observar um pico com ângulo próximo a 29,5º, o qual segundo Ni e Ratner (2008) indica a presença da calcita na amostra, bem como os demais picos com menor intensidade.

Para as amostras contendo 7,5 e 10% em massa de NPCC, notou-se a formação de um pico com ângulo em 21,6º correspondente à fase γ (indicados por setas) assim como observado em Avella, Errico e Gennaro, (2006a). Nota-se que a intensidade do pico aumenta com o aumento da concentração de NPCC. Portanto supõe-se que a presença de calcita nanoparticulada em concentrações superiores a 7,5% promove a formação da fase cristalina γ simultaneamente com a fase α, favorecendo o polimorfismo da poliamida 6.

A fase cristalina γ não foi verificado nas demais amostras com concentrações entre 5 e 10% em massa de NCC e PCC (vide apêndice D). Porém nas amostras com teor de 20% verificou-se comportamento semelhante ao apresentado para as amostras com 7,5 e 10% de NPCC, como é possível observar por meio da figura 42.

Figura 42 - Difratograma das amostras com 20% de NCC e PCC utilizadas no estudo com marcações relevantes para análise dos resultados obtidos.



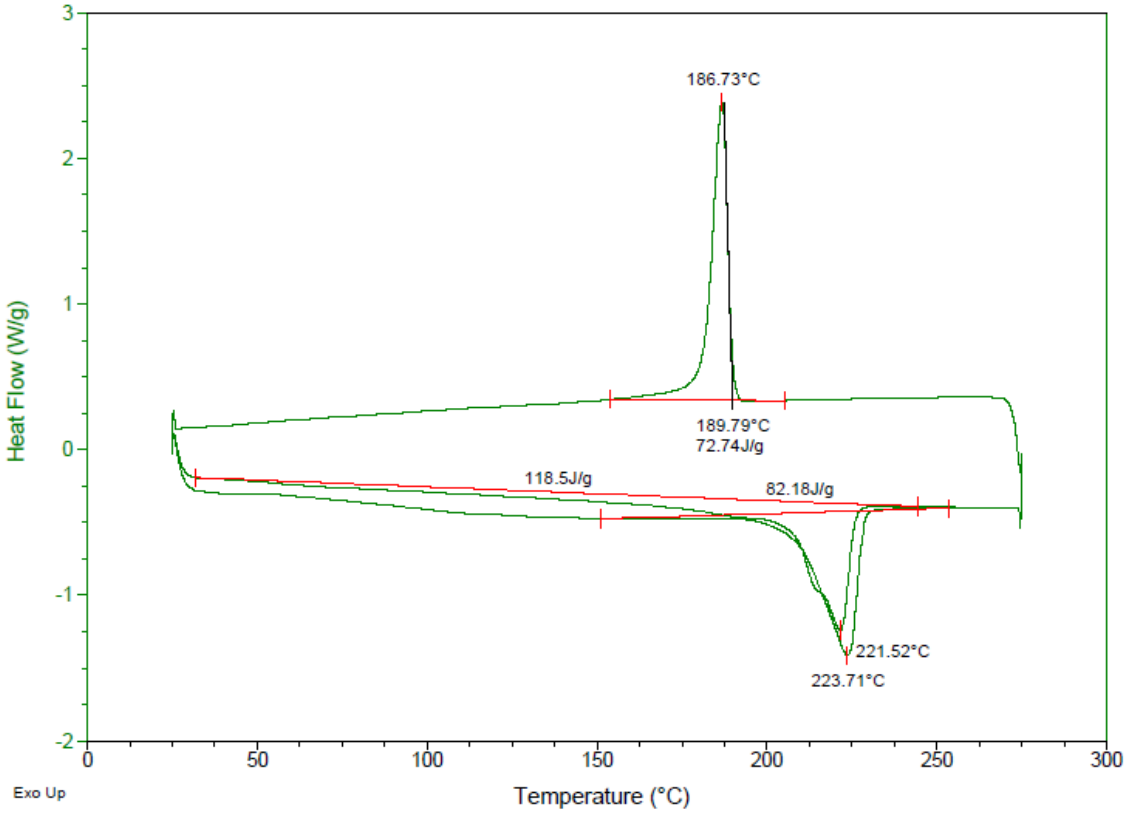
Fonte: Autor.

Portanto, avaliando a figura 41, nota-se que a presença de nanopartículas de calcita com teores superiores à 7,5% proporcionaram a formação da fase γ nas amostras com NPCC. Já a figura 42, indica que em concentrações elevadas (superiores a 20%), partículas em tamanho micrométrico de carbonato de cálcio, podem também induzir a formação da fase γ simultaneamente com a fase α.

4.8 Calorimetria exploratória diferencial

A figura 43 apresenta o termograma da poliamida 6 pura, obtido por meio de DSC, em duas corridas englobando aquecimento-resfriamento-aquecimento controlados.

Figura 43 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 pura.



Fonte: Autor.

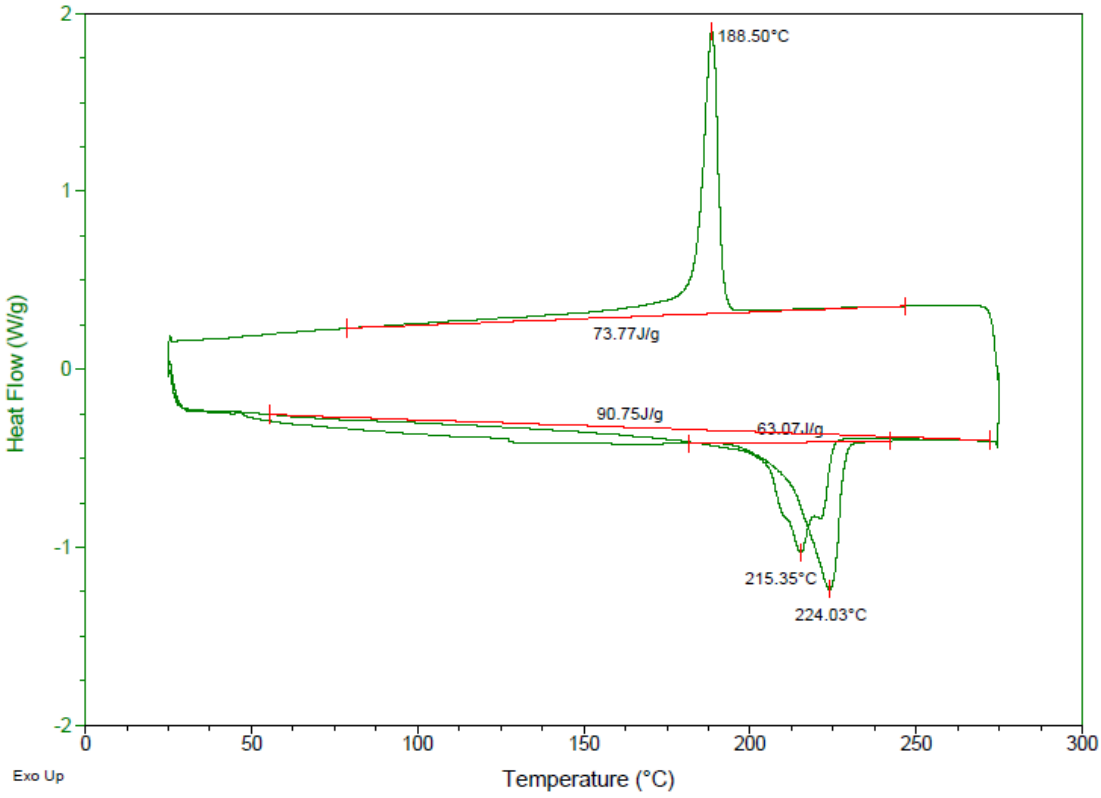
No primeiro aquecimento observa-se um pico endotérmico (para baixo) em 223,71ºC, representando a temperatura de fusão da fase cristalina da PA6, dentro da faixa de temperaturas normalmente encontradas na literatura para PA6 entre 219 e 225°C (NIELSEN;

LANDEL, 1994). No resfriamento observa-se um pico exotérmico (para cima) em 186,76 °C, representando a temperatura de cristalização do polímero, valor próximo ao avaliado por García *et al.* (2004) que registraram T_c do polímero puro em 177,6 ºC. No segundo aquecimento nota-se que endoterma apresenta um ombro antecedente ao pico de 221,52ºC. Vale lembrar que no primeiro aquecimento ainda existe a história térmica sofrida pelas cadeias poliméricas, devido às condições de processamento. Na segunda corrida, com ausência da história térmica, fica evidente o polimorfismo da poliamida 6, citado no estudo de Avella, Errico e Gennaro (2006a), onde cada forma cristalina (α e γ) apresenta uma faixa diferente de temperatura que caracteriza a fusão. O pico de fusão bimodal pode ser atribuído à presença da fase γ a qual é menos estável termicamente que a fase α (AGRAWAL *et al.*, 2011).

No estudo de García *et al.* (2004) também é observado o polimorfismo da poliamida 6 durante o ensaio de DSC, observado para o polímero puro um pico bimodal endotérmico com uma T_{m1} em 227,2 ºC e T_{m2} em 225,3 ºC.

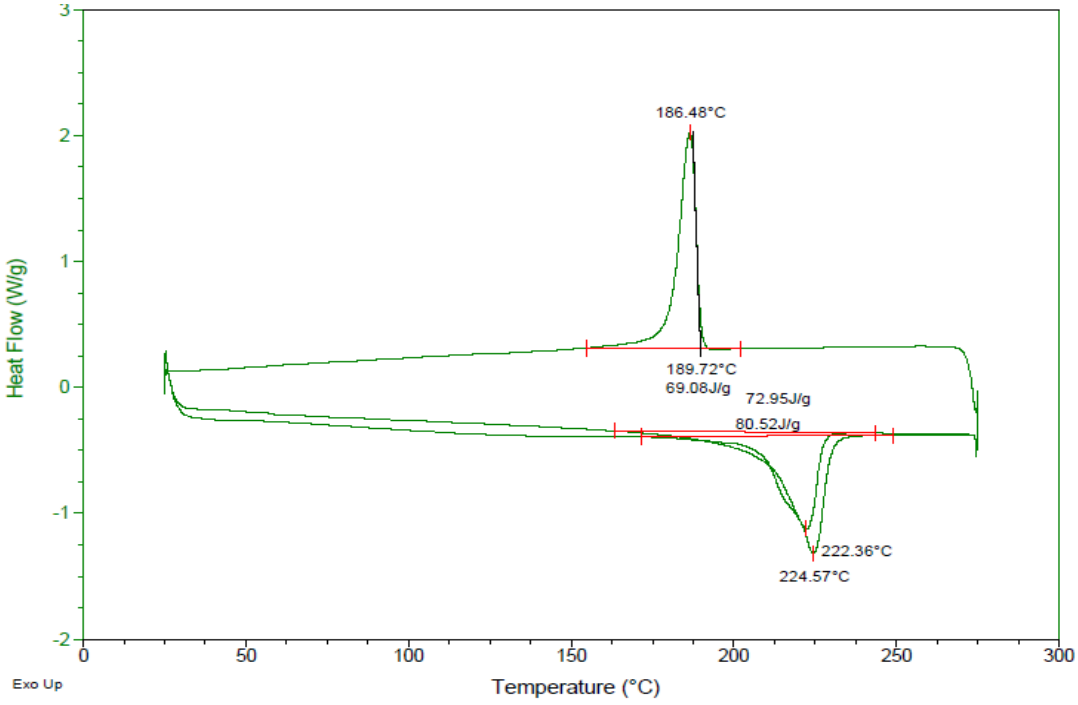
A figura 44, Figura 45 e figura 46 mostram os termogramas obtidos para a PA6 contendo 5% em massa dos carbonatos de cálcio estudados. Os demais termogramas encontram-se no apêndice.

Figura 44 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 contendo 5% em massa de NCC.



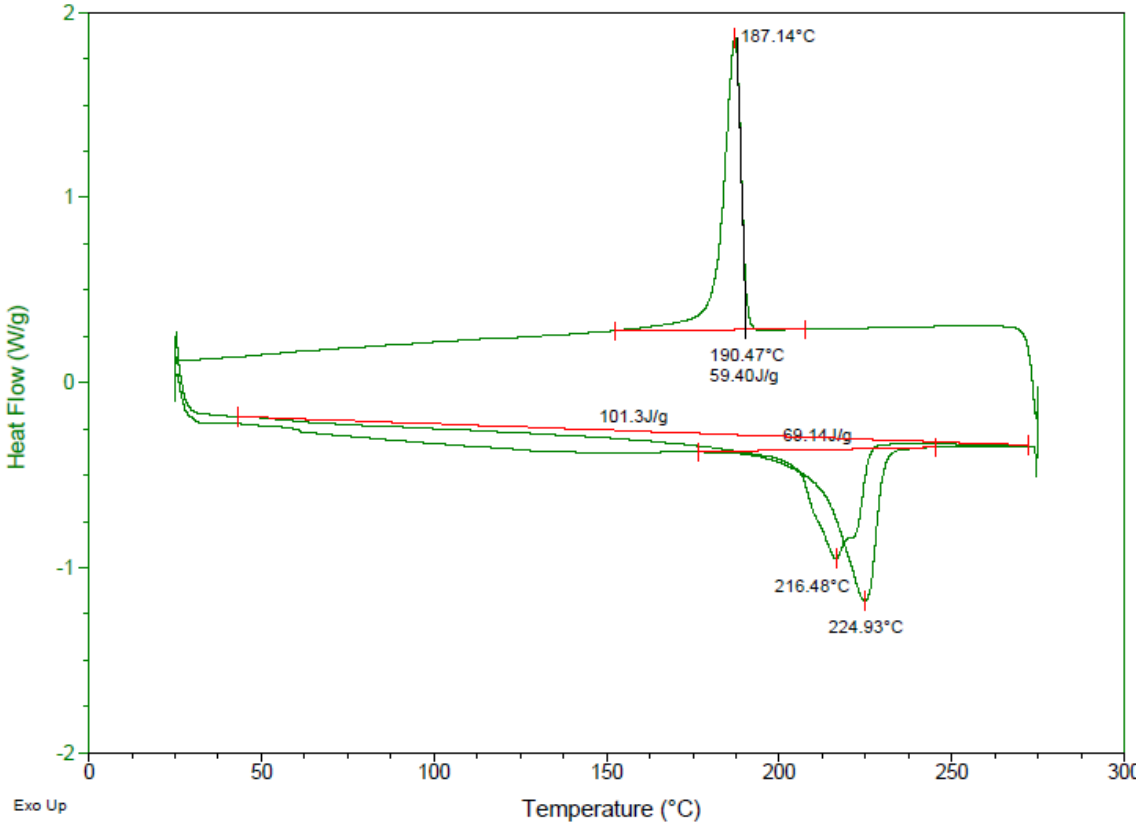
Fonte: Autor.

Figura 45 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 contendo 5% em massa de PCC.



Fonte: Autor.

Figura 46 - Termograma de DSC obtido para amostra de poliamida 6 contendo 5% em massa de NPCC.



Fonte: Autor.

Uma compilação dos resultados de DSC é apresentada na tabela 11. Ressalta-se que foi realizado apenas um ensaio para cada composição. Em alguns casos de dúvida os ensaios foram repetidos e os resultados mostraram-se reprodutíveis.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de DSC realizados para todas amostras avaliadas no estudo.

	1° aquecimento		resfriamento		2° aquecimento		
Teor de CaCO3	T_m (ºC)	Entalpia T_m (J/g)	T_c (ºC)	Entalpia T_c (J/g)	$T_{m\,1}$ (ºC)	$T_{m\,2}$ (ºC) (valor estimado)	Entalpia T_m (J/g)
0 (PA6 puro)	223,7	118,5	186,7	72,7	221,5	-	82,1
5% NCC	224	90,7	188,5	73,7	215,3	223,5	63
5% PCC	224,5	80,5	186,5	69,1	222,3	-	72,9
5% NPCC	224,9	101,3	187,1	59,4	216,5	224	69,1
7,5% NCC	224,1	88,2	189,1	93,3	215,1	-	76,4
7,5% PCC	222,1	124,9	187,4	141,5	214,6	221,5	103,5
7,5% NPCC	224,4	73,4	187,2	96,4	216,2	224	71,7
10% NCC	224,2	62,3	192,6	83,8	214	223,5	61,1
10% PCC	224,6	60,9	187,6	58,7	214,9	223	53,9
10% NPCC	2244	50,9	187,1	52,1	222,	-	53,5
20% NCC	224,7	57,7	198,8	47,6	214,5	224	64,2
20% PCC	226,1	53	191,2	86,3	214,6	-	65,1

Fonte: Autor.

Analisando a tabela 13 é possível verificar que durante o primeiro aquecimento houve um aumento sutil de aproximadamente 0,5% na $T_{m,}$ das amostras contendo carga em relação ao polímero puro, sendo tal variação não representativa para o estudo, apresentando uma faixa de temperatura próxima à 224 ºC. García *et al.* (2004) afirma em seu estudo que essa faixa de temperatura esta tipicamente relacionada à fase α.

Durante o segundo aquecimento, notou-se uma redução na T_m de praticamente todos os compósitos e nanocompósitos quando comparado aos resultados presentes no primeiro aquecimento. Evidenciou-se também a presença de ombros e picos bimodais endotérmicos relacionados à T_m dos compósitos e nanocompósitos durante o segundo aquecimento. Oliveira *et al.* (2011) afirmou também em seu estudo que esse padrão α e γ coexistem nos nanocompósitos formados, bem como no presente estudo (principalmente para as amostras contendo NCC, assim como avaliado em Avella, Errico e Gennaro (2006a)). Esse padrão pode estar associado ao menor grau de empacotamento dos domínios cristalinos da forma γ. Tal comportamento também foi evidenciado em Basilia *et al*. (2007), que observaram comportamento semelhante em nanocompósitos carregados com nano-argilas. Ainda García *et al*. (2004) apresenta as temperaturas correlacionadas à faixa de temperatura da fase α e γ,

sendo estes denominados como T_{m1} e T_{m2}. O presente estudo também verificou a presença de duas faixas de temperatura durante a segunda corrida de aquecimento por meio dos picos endotérmicos já mencionados. Para mensurar tais valores, a tabela 13 apresenta-os com a mesma nomenclatura adotada por García *et al.* (2004), ressaltando que os valores de Tm_2 são apenas estimados e não aparecem em todos os termogramas.

Avaliando os conceitos de T_{m1} e T_{m2} apresentados no estudo de García *et al.* (2004), evidenciados no presente estudo por meio da tabela 13, e comparando-os com os picos verificados nas difrações de raios X associados à fase γ da PA6 definidos por Avella, Errico e Gennaro (2006a) e detectados na figura 41 e figura 42, é possível sugerir que de fatos as amostras contendo 7,5% NPCC e 20% NCC apresentam a fase γ em sua estrutura por demonstrarem evidências desse comportamento tanto nas análises de difração de raios-X quando nas análises de DSC. Nos difratogramas foi possível notar uma maior tendência para o polimorfimos em teores acima de 7,5% para as amostras de NPCC e 20% para as amostras com NCC e PCC, já no DSC notou-se picos bimodais para outros teores como notado na tabela 13.

Já a T_c praticamente apresentou-se constante independentemente da quantidade de carga inserida na amostra.

No estudo de Moussa *et al*. (2009) verificou-se que independentemente do tamanho de partícula, a T_m permaneceu constante, enquanto que a T_g demonstrou redução entre as duas corridas, principalmente para a amostra contendo NPCC. Comportamento justificado pelo possível efeito lubrificante proporcionado pela nanopartícula em contato com a matriz polimérica. No presente estudo, evidenciou-se principalmente a redução da T_m para boa parte das amostras analisadas. Em Oliveira *et al.* (2011) afirma-se que a diminuição dos valores de T_m dos nanocompósitos pode simplesmente refletir alterações na dimensão lamelar e na distribuição dos cristalitos de poliamida 6.

4.9 Teor de cristalinidade

Por meio do ensaio de DSC é possível calcular o teor de cristalinidade com os resultados de entalpia obtidos, utilizando a equação (7) citada por Canevarolo (2010), onde ΔHf representa a entalpia de fusão da amostra, $\Delta Hf°$ representa a entalpia de fusão do

polímero 100% cristalino, que para a poliamida 6 foi adotado o valor de 230 J/g (BLAINE, 2002) e ω representa a fração mássica de polímero.

$$\%\ de\ cristalinidade = \frac{\Delta Hf}{\omega \Delta Hf^{\circ}} x100 \qquad (7)$$

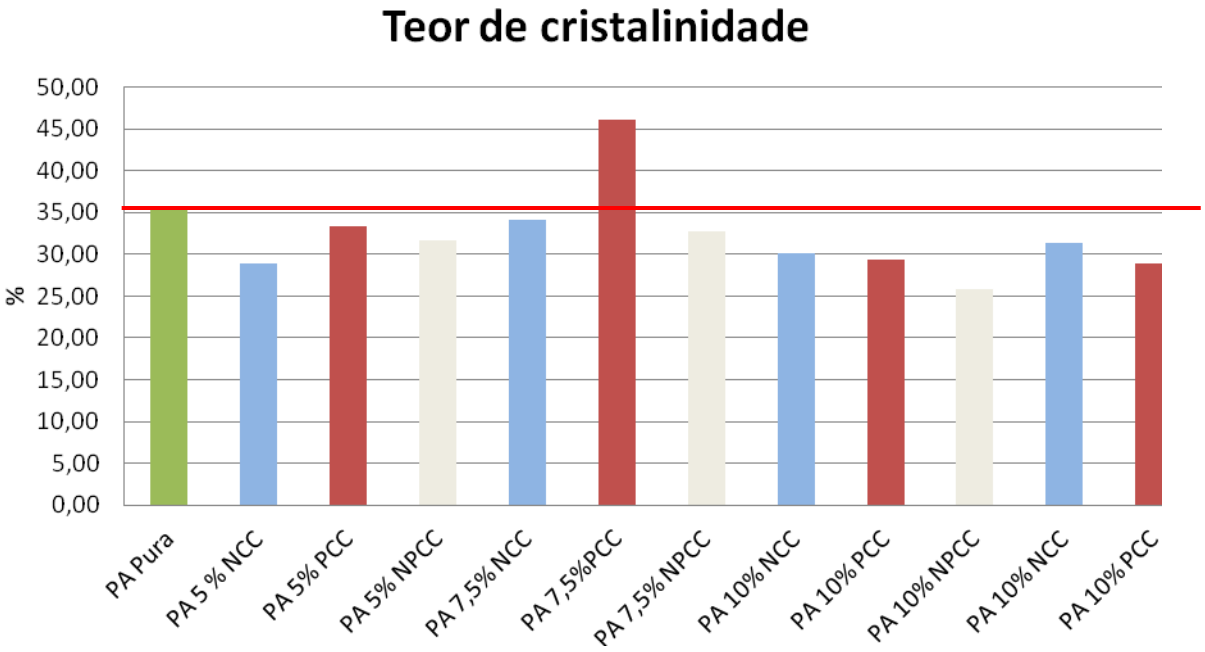
A tabela 14 apresenta os valores correspondentes ao teor de cristalinidade das amostras com e sem história térmica, assim como a figura 47 e figura 48 demonstram graficamente os mesmos resultados.

Tabela 14 - Teor de cristalinidade das amostras analisadas por DSC com presença de história térmica.

Teor de carbonato de cálcio	Teor de cristalinidade (%) com história térmica	Teor de cristalinidade (%) sem história térmica
0 (Polímero puro)	35,73	51,52
5% NCC	28,86	41,53
5% PCC	33,39	36,85
5% NPCC	31,64	46,36
7,5% NCC	34,10	39,34
7,5% PCC	46,15	55,70
7,5% NPCC	32,77	31,97
10% NCC	30,11	29,53
10% PCC	29,42	26,05
10% NPCC	25,88	24,62
20% NCC	31,38	34,90
20% PCC	28,83	35,41

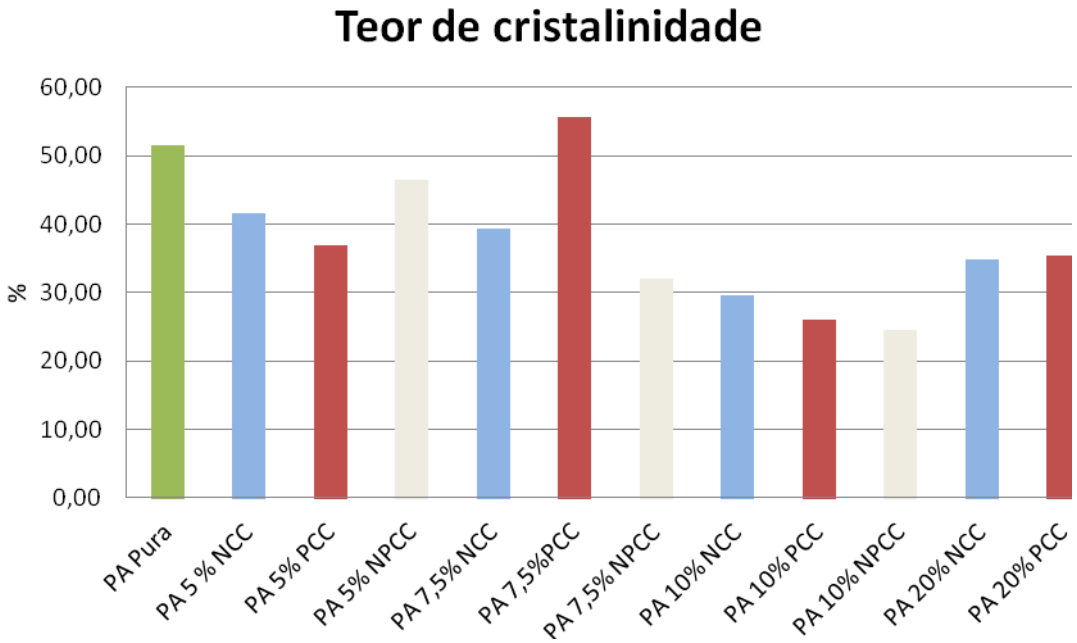
Fonte: Autor.

Figura 47 - Representação gráfica para o teor de cristalinidade das amostras analisadas por DSC com presença de história térmica.



Fonte: Autor.

Figura 48 - Representação gráfica para o teor de cristalinidade das amostras analisadas por DSC sem presença de história térmica.



Fonte: Autor.

Analisando a tabela 14 e figura 47 observa-se uma grande oscilação para os resultados de teor de cristalinidade das amostras ainda com a presença da história térmica. Destacam-se a amostra contendo 7,5% em massa de PCC por apresentarem teores de cristalinidade mais elevados do que o valor demonstrado para o polímero puro (possível verificar pela presença da linha vermelha enfatizando o teor de cristalinidade do polímero puro).

As demais amostras apresentaram redução do teor de cristalinidade. Em Basilia *et al.* (2007), afirma-se que tal comportamento se deve aos modificadores orgânicos de superfície que promovem a separação das cadeias poliméricas, causando o aumento de regiões amorfas. Aplicando-se apenas para NPCC já que apenas este apresenta modificador de superfície.

Já Oliveira *et al.* (2011), deparou-se com o mesmo fenômeno e afirma que a redução da cristalinidade se deve principalmente como consequência da carga, do processo de intercalação e/ou esfoliação (no caso de nano-argilas) e das possíveis interações químicas entre poliamida 6 e a carga.

Analisando as afirmações de Basilia *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2011) em paralelo com Rabello (2013) que cita que a presença de cargas minerais em polímeros pode modificar morfologicamente sua estrutura, pode-se deduzir que a redução da cristalinidade se deve ao distanciamento e dificuldade para empacotamento das cadeias poliméricas, reduzindo assim o teor de cristalinidade do compósito e/ou nanocompósito.

Avaliando a figura 48 em paralelo com os resultados presentes na tabela 14, é possível visualizar os resultados de teor de cristalinidade para amostras sem história térmica.

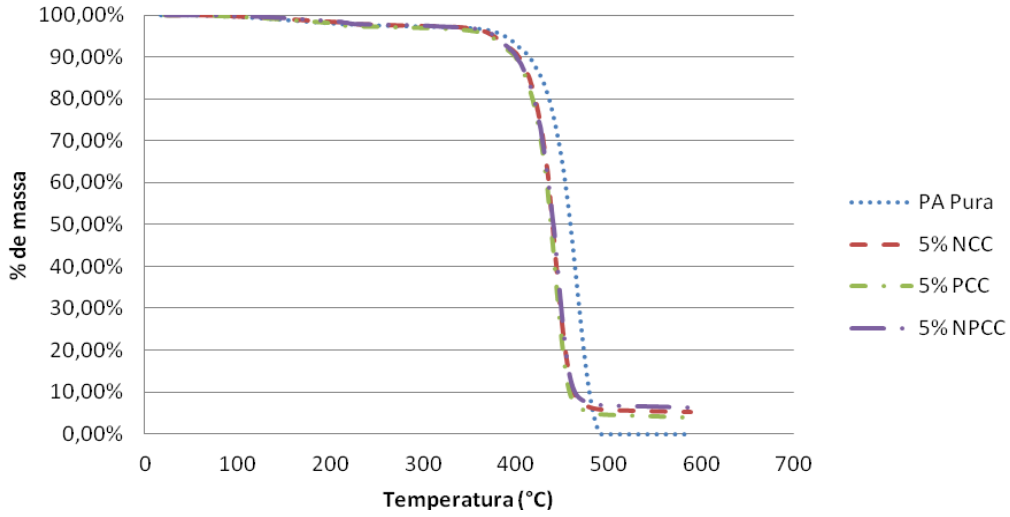
De fato, assim como notado na tabela 14 e figura 47, é possível verificar uma grande oscilação nos resultados, porém apenas a amostra com 7,5% em massa de PCC apresentou resultado superior à amostra de polímero puro.

Notou-se também uma tendência para redução de cristalinidade conforme há o aumento do teor de carga até as amostras com 10%. Tais resultados reforçam que a incorporação de carga particulada induz à redução da cristalinidade assim como evidenciado em Basilia *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2011), que atribuiram tal comportamento à dificuldade de empacotamento das macromoléculas devido à presença da carga, como citado em Canevarolo (2010).

4.10 Análise termogravimétrica

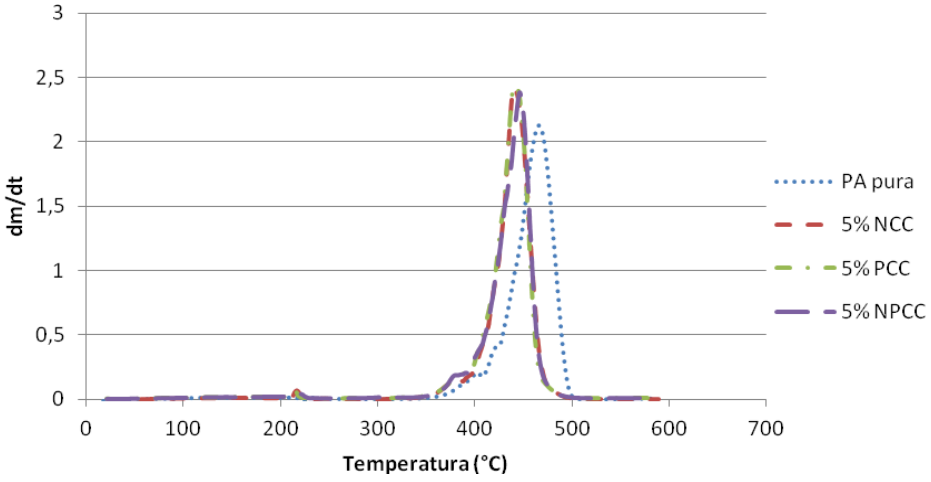
A figura 49 e apresenta os resultados de TGA e a figura 50 expõe os resultados de DTG do polímero puro e das amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio.

Figura 49 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de análise termogravimétrica das amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro.



Fonte: Autor.

Figura 50 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de DTG das amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro.



Fonte: Autor.

Analisando a figura 49 e figura 50, notou-se claramente que a presença de carga, tanto a nano quanto as micropartículas, reduziu a estabilização térmica das amostras.

As amostras contendo 5% em massa de NCC, PCC e NPCC apresentam curvas de degradação praticamente idênticas. Já a amostra com polímero puro apresentou maior estabilidade térmica, tal resultado também foi evidenciado no estudo de Moussa *et al*. (2009), onde as amostras com carga particulada (nano e microescala) se demonstraram inferior à poliamida 6 pura.

Moussa *et al*. (2009) afirmam que o comportamento apresentado pelos nanocompósitos se deve à baixa estabilidade térmica apresentada pelo revestimento de ácidos graxos. Já Avella *et al*. (2006b) afirmam que a presença de ácidos graxos acelera ou altera o mecanismo de degradação da polamida 6. Sugeriram uma reação ácido-base entre o $CaCO_3$ e os ácidos graxos, promovendo a formação de água, sendo esta, responsável pela hidrólise da matriz (PA6). Porém, o mesmo comportamento de redução na resistência térmica foi notado pelos compósitos com carbonato de cálcio em micro-escala. Moussa *et al*. (2009) determinam que a apenas a presença da carga seja suficiente para ocasionar tal redução, independentemente do tamanho da partícula incorporada à matriz. Avella *et al*. (2006b) supõem que as fortes interações entre os grupos amida que geram uma atração de elétrons-cátions de metais, tais como Ca^{2+} (provocando um deslocamento do elétron para o centro metálico) também podem reduzir a estabilidade das ligações químicas adjacentes aos grupos amida dentro da cadeia polimérica. Este fenômeno aumenta a probabilidade de formação de radicais, contribuindo assim para a desestabilização térmica do polímero. Comportamento semelhante foi avaliado no estudo de Costa *et al*. (1992), que sugeriram que cátions M^+ desestabilizam as ligações adjacentes da matriz polimérica acelerando o processo degradativo do polímero.

Nota-se também, nas curvas de perda de massa das amostras contendo carga, que o teor de resíduos está em acordo com o teor da carga adicionado (5, 7,5, 10 e 20%), já que a carga inorgânica de carbonato de cálcio ainda não começou a sua perda de massa na temperatura máxima programada de ensaio (600ºC). Segundo a literatura (PERKINELMER, 2010) o CaCO3 inicia a sua perda de massa em torno de 700°C.

As amostras contendo 7,5, 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio em sua composição apresentaram comportamento semelhante às amostras com 5% (verificar apêndice C). As temperaturas de decomposição foram inferiores ao polímero puro independentemente do tamanho da partícula.

A tabela 15 apresenta uma compilação do teor de resíduos e temperatura de degradação térmica para todas as amostras avaliadas no estudo.

Tabela 15 - Resultados de teor de resíduos e temperatura de degradação térmica para a amostra de poliamida pura e as amostras contendo 5, 7,5, 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio.

Teor de carbonato de cálcio	Teor de resíduos (%)	Temperatura de degradação (ºC)
0 (Polímero puro)	0	465,9
5% NCC	5	440,1
5% PCC	4	442,1
5% NPCC	6	446,3
7,5% NCC	7	440,8
7,5% PCC	7	443,2
7,5% NPCC	8	442
10% NCC	10	436,1
10% PCC	10	439,2
10% NPCC	9	438,3
20% NCC	19	448,1
20% PCC	18	442,9

Fonte: Autor.

Ao avaliar a tabela 15, notou-se que os valores de teor de resíduos apresentam variações dentro das amostras avaliadas inferiores a 10%, dentro de um nível aceitável para o estudo. Tal comportamento é normal devido às condições de processamento, onde se gera perda devido à aderência da carga particulada nas paredes do alimentador, rosca e cilindro, além da presença de aglomerados que prejudicam a homogeneização.

Ainda por meio da tabela 15 é possível verificar de forma quantitativa que de fato a presença de carga no compósito com matriz de poliamida 6 reduz a estabilidade térmica de forma gradativa conforme há o aumento do teor de carbonato de cálcio incorporado. Nota-se que as amostras contendo 20% em massa de carbonato de cálcio apresentaram maior estabilidade térmica que as demais avaliadas (5%, 7,5% e 10%).

Portanto, suponha-se que a presença de carga particulada em matriz de poliamida 6 reduz a estabilidade térmica do compósito e/ou nanocompósito independentemente do tamanho da partícula ou do teor de carga incorporado assim como evidenciado em Moussa *et*

al. (2009). Tal comportamento pode ser proporcionado pela baixa resistência térmica de agentes acoplantes, como ácidos graxos para o NPCC.

4.11 Resistência ao impacto

Na figura 51 e tabela 16 visualiza-se os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto na amostra do polímero puro, nanocompósitos e compósitos com carbonato de cálcio natural e precipitado nas composições avaliadas (5; 7,5%, 10% e 20% em massa de carbonato de cálcio).

Observa-se quedas na resistência ao impacto em torno de 50%, com a incorporação das cargas de $CaCO_3$, tanto nano quanto microparticulado. Portanto, independentemente da área superficial da carga aplicada ao polímero, os resultados foram semelhantes.

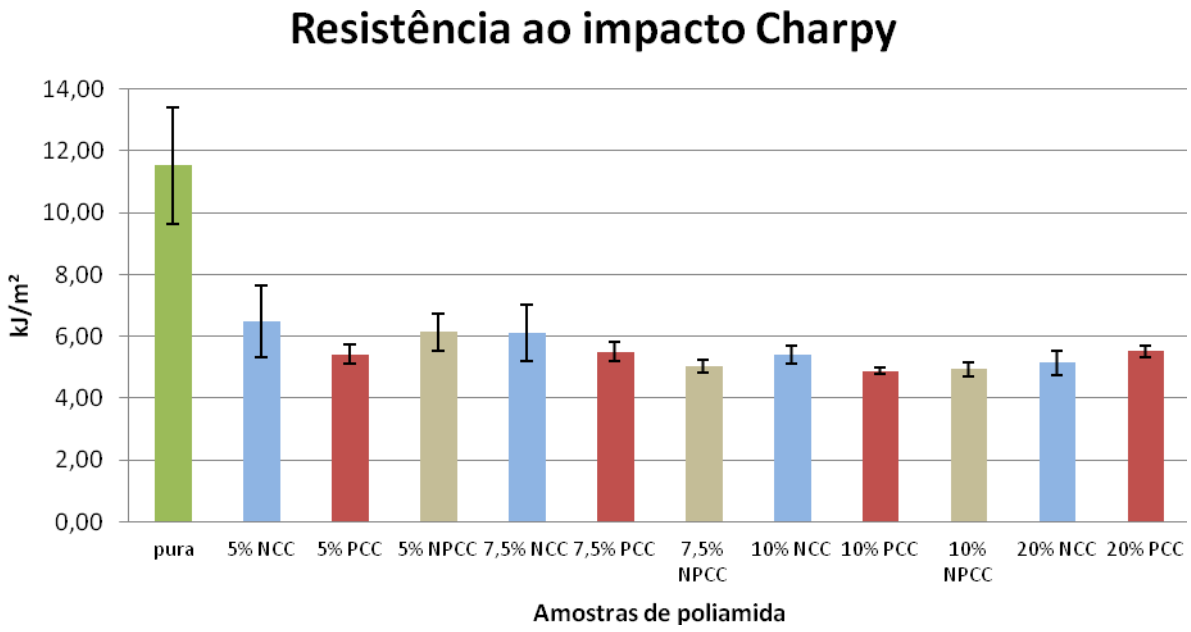
Para verificar a relevância dos resultados testemunhados nos ensaios, utilizou-se a análise de variância estatística ANOVA para obter algumas informações para validação dos resultados obtidos.

Tabela 16 - Resultados de resistência ao impacto Charpy.

Teor de carbonato de cálcio	Resistência ao impacto (kJ/m²)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	11,5	1,88
5% NCC	6,4	1,16
5% PCC	5,4	0,32
5% NPCC	6,1	0,61
7,5% NCC	6,1	0,92
7,5% PCC	5,5	0,32
7,5% NPCC	5,1	0,20
10% NCC	5,4	0,30
10% PCC	4,9	0,10
10% NPCC	4,9	0,24
20% NCC	5,1	0,40
20% PCC	5,5	0,17

Fonte: Autor.

Figura 51 - Representação gráfica dos resultados de resistência ao impacto.



Fonte: Autor.

No caso do presente estudo, a informação mais importante é aquela denominada *p-value* ou *valor p.* Ao se trabalhar com duas hipóteses, onde H_0 é a representação para todas as médias populacionais iguais e H_1 para pelo menos uma das médias sendo diferente, o *valor p* representa a probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira, ou seja, o valor obtido por todas as médias populacionais não apresenta diferença significativa. Para isso, o seu valor final deve ser superior ao valor de α, sendo este o nível de significância do teste.

Trabalhou-se com α de 0,05, sendo este o valor mais aplicado ao se trabalhar com curva normal. Desta forma, o índice de confiabilidade trabalhado foi de 95%.

A tabela 17 representa a comparação dos resultados de resistência ao impacto das amostras com 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio analisadas para verificação de diferenças relevantes ou não por meio do *valor p.* As diferenças relevantes foram marcadas em negrito na tabela.

Tabela 17 - Análise estatística de resistência ao impacto para amostras com 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Teor de $CaCO_3$	Amostras comparadas	Valor-p encontrado
5%	NPCC x PCC	**0,046**
	NPCC x NCC	0,581
7,5%	NPCC x PCC	**0,020**
	NPCC x NCC	**0,032**
10%	NPCC x PCC	0,647
	NPCC x NCC	**0,023**
20%	NPCC x PCC	0,094

Fonte: Autor.

Analisando a tabela 17 notou-se que para NPCC x PCC rejeita-se a hipótese H_0, ou seja, há evidências de variação do resultado de resistência ao impacto, ou seja, estatisticamente os resultados de NPCC e PCC são diferentes para as amostras contendo 5% em massa, enquanto de NPCC e NCC não são. Avaliando tal resultado com aqueles apresentados na tabela 16 conclui-se que para o teor de 5% o NPCC teve um efeito menos danoso na resistência ao impacto do que o PCC nesse comparativo.

Verifica-se por meio das amostras contendo 7,5% em massa que há diferença significativa das médias populacionais dos resultados de resistência ao impacto. Assim, contrariamente do teor de 5%, para o teor de 7,5% o NPCC demonstrou-se inferior ao PCC e NCC quanto à sua resistência ao impacto.

Avaliando as amostras com 10%, notou-se que apenas o comparativo NPCC x NCC apresentou variação significativa das médias populacionais das amostras. Porém, novamente o NPCC apresentou-se inferior, quando avaliando a tabela 16.

O resultado apresentado no comparativo das amostras contendo 20% de $CaCO_3$ demonstra que a hipótese H_0 é válida, ou seja, não houve variação significativa nas médias populacionais das amostras.

Portanto, verificando os resultados do *valor p* encontrados, notou-se que poucas amostras demonstraram variação significativa. O NCC apresentou-se pouco superior nos resultados para as amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa, porém com resistência bem inferior ao polímero puro.

Notou-se também que o aumento do teor de carbonato proporcionou uma redução gradativa na resistência ao impacto. Tal resultado também foi observado durante o estudo de Basilia *et al.* (2007), embora o método de ensaio utilizado tenha sido Izod e as matrizes avaliadas foram polipropileno (PP), polietileno (PE) e poli(cloreto de vinila) (PVC), notou-se

o mesmo comportamento de queda da resistência em relação ao aumento de teor de carga incorporado.

Suponha-se que o aumento da rigidez e dureza proporcionada pela presença da carga particulada (RABELLO, 2013), pode ter favorecido a propagação da trinca no momento do impacto do pêndulo, desta forma, o corpo de prova não absorve a mesma quantidade de energia que o polímero puro, ocasionando um comportamento semelhante à de um polímero frágil. O aumento do teor de carga também pode ter proporcionado o aumento de aglomerados, assim como presenciado pelas micrografias (item 4.2), formando pontos frágeis, favoráveis à propagação de trincas ao longo do corpo de prova.

4.12 Resistência à tração

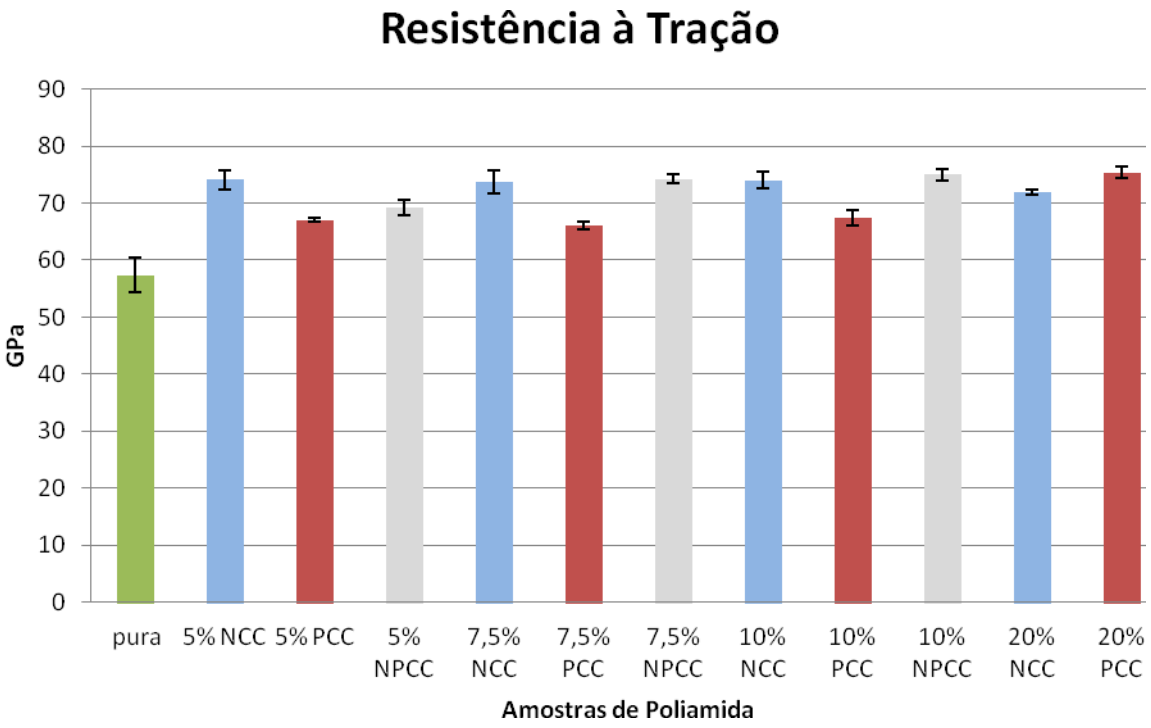
Na figura 52 e tabela 18 é possível visualizar os resultados obtidos por meio do ensaio de tração para o polímero puro e todos os compósitos e nanocompósitos propostos em estudo.

Tabela 18 - Resultados de resistência à tração.

Teor de carbonato de cálcio	Resistência à tração (MPa)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	57,30	3,04
5% NCC	74,09	1,64
5% PCC	67,07	0,43
5% NPCC	69,26	1,35
7,5% NCC	73,72	1,93
7,5% PCC	66,12	0,67
7,5% NPCC	74,28	0,83
10% NCC	73,97	1,46
10% PCC	67,46	1,35
10% NPCC	75,04	1,00
20% NCC	71,93	0,44
20% PCC	75,40	1,10

Fonte: Autor.

Figura 52 - Representação gráfica dos resultados do ensaio de resistência à tração.



Fonte: Autor.

Nas amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio, é possível verificar uma pequena superioridade da amostra contendo NCC. Para avaliar se as diferenças são significativas, utilizou-se da técnica de avaliação estatística por ANOVA, assim como utilizado nos resultados de resistência ao impacto.

A tabela 19 apresenta os resultados de *valor p* dos comparativos das amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Tabela 19 - Análise estatística de resistência à tração para as amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Teor de $CaCO_3$	Amostras comparadas	Valor p encontrado
5%	NPCC x PCC	**0,008**
	NPCC x NCC	**7,69E-4**
7,5%	NPCC x PCC	**1,47E-7**
	NPCC x NCC	0,57
10%	NPCC x PCC	**8,15E-6**
	NPCC x NCC	0,21

Fonte: Autor.

Trabalhando-se ainda com índice de confiabilidade de 95%, notou-se por meio da tabela 19 que apenas os comparativos NPCC x NCC contendo 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio não apresentaram diferença representativa nos resultados.

Avaliando os comparativos contendo 5% em massa da tabela 19 com os valores presentes na tabela 19, nota-se que para o comparativo NPCC x PCC, o PCC apresentou-se superior, porém no comparativo NPCC x NCC, houve uma superioridade significativa para o NPCC.

Já ao analisar as amostras contendo 7,5% em massa da tabela 19 nota-se que houve diferença significativa dos resultados do comparativo NPCC x PCC. Verifica-se uma superioridade representativa e significativamente alta para o NPCC ao levar em consideração os resultados presentes na tabela 19. O comparativo NPCC x NCC pode ser estatisticamente semelhante.

Ao avaliar as amostras contendo 10% em massa, notou-se que os comparativos apresentaram comportamento semelhante aos comparativos contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio.

Com a finalidade de se verificar a eficácia do NPCC como reforço para a matriz polimérica, a tabela 20 apresenta os resultados de *valor p* de comparativos envolvendo resultados similares com variações nas concentrações e tipos de carga.

Tabela 20 - Análise estatística de resistência à tração para amostras contendo 7,5% de NPCC, 10% de NPCC e 20% de PCC.

Amostras comparadas	Valor-p encontrado
7,5% NPCC x 10% NPCC x 20% PCC	0,213

Fonte: Autor.

Avaliando-se a tabela 20 notou-se que as três amostras contendo carbonato de cálcio apresentaram resultados de resistência à tração superior ao polímero puro. Sugere-se que as cargas tenham atuado como carga reforçante, ou seja, parte dos esforços recebidos pela matriz foram transferidos e suportados pela carga (RABELLO, 2013). Tal comportamento pode ter sido proporcionado pela boa interação matriz/carga evidenciada pelas micrografias presentes no item 4.2.

Foi possível observar que trabalhando com proporções de 7,5 e 10% em massa carbonato de cálcio não há mudança representativa no resultado de resistência à tração, demonstrando que o efeito de reforço é eficaz até 7,5% em massa.

Verificou-se bons resultados para as amostras contendo NCC, tal comportamento pode ser em função do teor de cristalinidade superior aos demais compósitos e nanocompósitos nas proporções de 5 e 10% em massa.

Notou-se que as amostras contendo NPCC demonstraram resultados elevados nas proporções de 7,5 e 10% em massa. Tal resultado pode ter sido proporcionado à elevada área superficial da nanopartícula.

4.13 Módulo de elasticidade

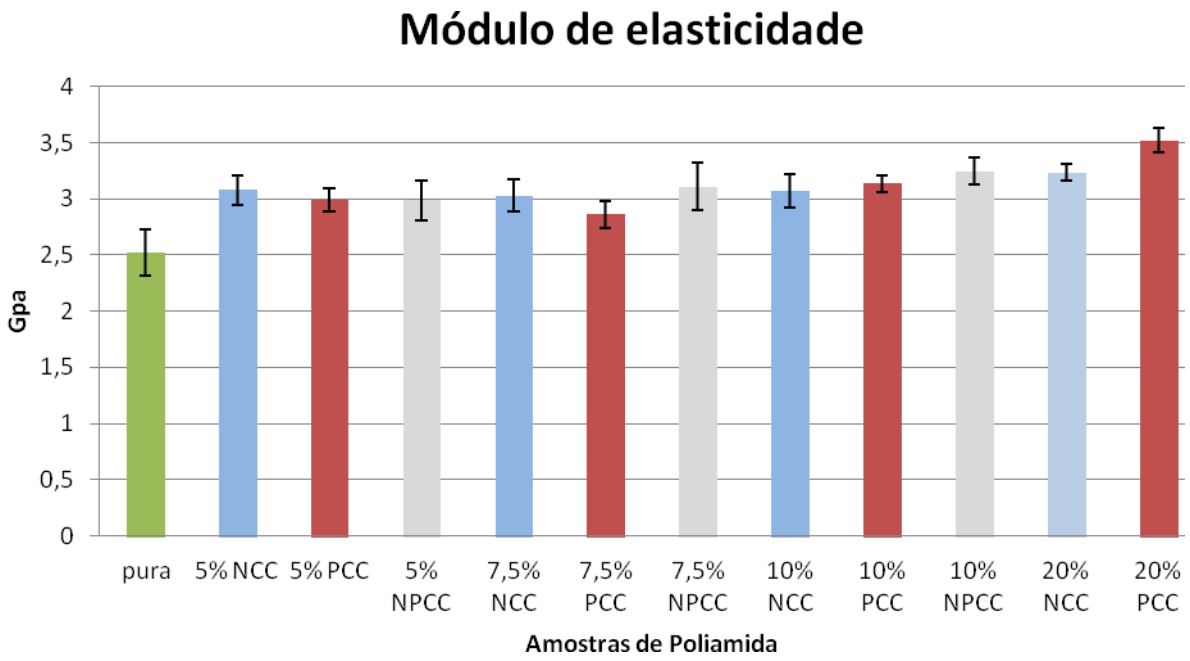
A tabela 22 e figura 43 apresentam os resultados de módulo de elasticidade para todas as amostras dispostas no estudo, incluindo o polímero puro, compósitos e nanocompósitos.

Tabela 21 - Resultados de módulo de elasticidade.

Teor de carbonato de cálcio	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	2,52	0,20
5% NCC	3,07	0,13
5% PCC	2,99	0,10
5% NPCC	2,98	0,17
7,5% NCC	3,03	0,13
7,5% PCC	2,86	0,12
7,5% NPCC	3,11	0,20
10% NCC	3,07	0,15
10% PCC	3,13	0,07
10% NPCC	3,24	0,12
20% NCC	3,23	0,07
20% PCC	3,52	0,10

Fonte: Autor.

Figura 53 - Representação gráfica dos resultados de módulo de elasticidade.



Fonte: Autor.

Observando os resultados apresentados por meio da tabela 22 e figura 43 notou-se que todas amostras com adição de carga obtiveram resultados superiores quando comparadas à amostra com o polímero puro.

Utilizou-se da análise estatística por ANOVA para verificar a relevância de alguns resultados obtidos.

Por meio da tabela 22 é possível observar o *valor p* encontrado para o comparativo envolvendo as amostras com 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Tabela 22 - Análise estatística para os resultados de módulo de elasticidade nas amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Teor de CaCO3	Amostras comparadas	Valor-p encontrado
5%	NPCC x PCC	0,949
	NPCC x NCC	0,379
7,5%	NPCC x PCC	**0,049**
	NPCC x NCC	0,492
10%	NPCC x PCC	0,118
	NPCC x NCC	0,077

Fonte: Autor.

Analisando os resultados de *valor p* apresentados na tabela 22 percebe-se que a variação apresentada nos resultados dos comparativos NPCC x PCC e NPCC x NCC não é significativa.

Já ao avaliar os resultados demonstrados para os comparativos contendo 7,5% nota-se que não houve variação significativa nas médias populacionais das amostras no comparativo NPCC x NCC. Porém no comparativo NPCC x PCC nota-se uma variação mais significativa. Ao comparar tais resultados com aqueles presentes na tabela 21 é possível identificar superioridade para a amostra com NPCC.

Os resultados presentes nos comparativos contendo 10% em massa de carbonato de cálcio mostram que não houve diferença significativa, e os resultados podem ser considerados estatisticamente semelhantes.

Assim como evidenciado em Canevarolo (2010) e Rabello (2013), ao aumentar a porcentagem de carbonato de cálcio na matriz polimérica, o mesmo atua como reforço nesta propriedade, principalmente no caso das amostras contendo 20% em massa de carga. Como é evidenciado na amostra com 20% de PCC. Acredita-se que tal comportamento se deve a maior restrição de movimentação das cadeias poliméricas proporcionado pela presença das partículas de carga entre as mesmas, aumentando-se a rigidez do compósito.

4.14 Alongamento

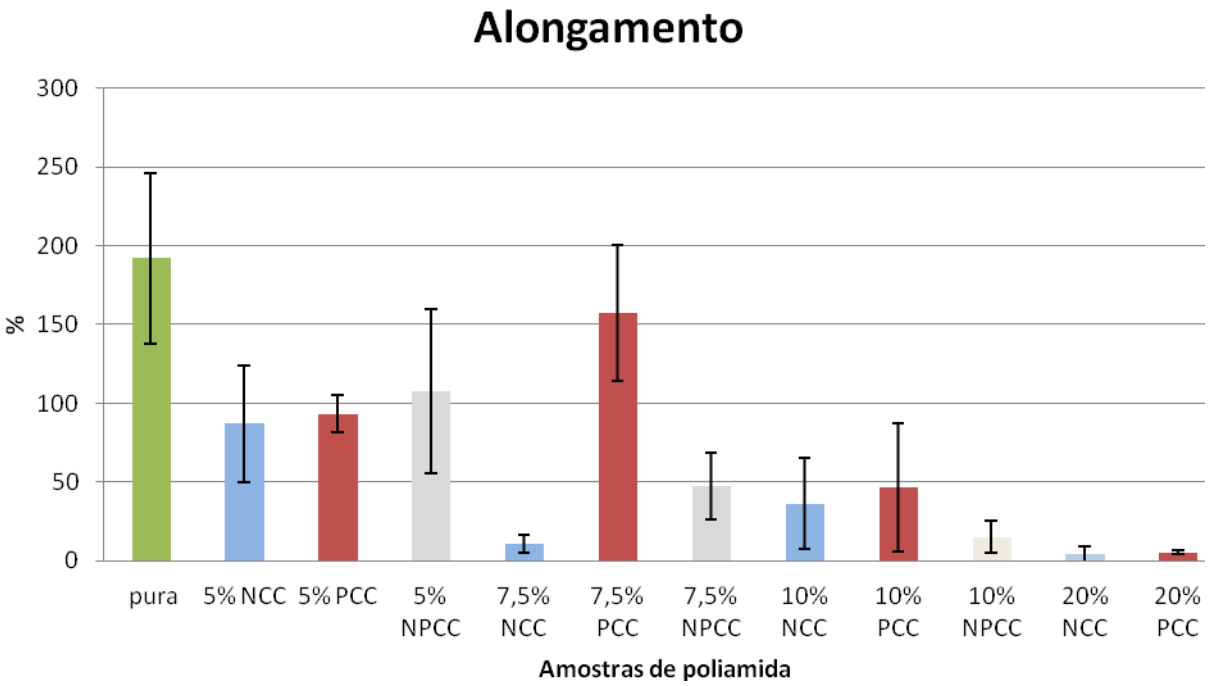
Por meio da figura 54 e tabela 23 é possível visualizar os resultados obtidos de alongamento para todas as amostras propostas no estudo, incluindo o polímero puro, compósitos e nanocompósitos.

Tabela 23 - Resultados de alongamento.

Teor de carbonato de cálcio	Alongamento (%)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	191,98	54,03
5% NCC	73,87	20,74
5% PCC	93,10	11,73
5% NPCC	107,44	52,11
7,5% NCC	10,86	6,59
7,5% PCC	157,70	43,13
7,5% NPCC	47,53	21,14
10% NCC	42,35	27,44
10% PCC	54,01	40,61
10% NPCC	17,52	8,95
20% NCC	2,38	0,90
20% PCC	5,52	0,89

Fonte: Autor.

Figura 54 - Representação gráfica dos resultados de alongamento.



Fonte: Autor.

Através da figura 54 e tabela 23 nota-se uma superioridade de 78% no alongamento da poliamida pura em relação à amostra de poliamida com 5% de NPCC. Tal diferença se torna

mais evidente ao comparar o polímero puro com a amostra com 5% de NCC, apresentando o valor de 159% de superioridade para a amostra sem carga.

Verificando-se as amostras com 7,5% em massa de carbonato de cálcio, notou-se que o aumento de carga proporcionou uma redução no alongamento das amostras com NCC e NPCC. Porém a amostra com PCC apresentou um aumento de 68% no alongamento em relação à amostra com 5% em massa da mesma carga.

Ao analisar os resultados com 10% em massa de carbonato de cálcio e compará-los com os demais, verificou-se uma tendência para redução do alongamento em proporção ao aumento da quantidade de carga incorporada. Ressalta-se o fato de que a amostra com 10% de PCC apresentou resultado superior às demais, porém avaliando-se os desvios padrões, sugere-se que estatisticamente os resultados são similares.

Os resultados com as amostras contendo 20% em massa de carbonato de cálcio evidenciam a queda drástica do alongamento com o aumento de carga.

Averiguando-se os resultados obtidos, conclui-se que assim como descrito em Rabello (2013), o aumento da quantidade de carga mineral incorporada ao polímero, reduz o seu alongamento.

Acredita-se que o aumento do teor de carbonato de cálcio incorporado ao polímero favorece a formação de aglomerados, como visto por meio do item 4.2, e deste modo, há a formação de pontos susceptíveis a propagação da trinca e consequentemente, facilitando a ruptura precoce do corpo de prova, justificando assim, a redução no alongamento.

O maior alongamento do polímero puro é resultado da maior facilidade de escoamento das cadeias poliméricas, já que não há interferência da carga entre as ligações intermoleculares. Já nos compósitos a carga atua como restrição à movimentação das macromoléculas, reduzindo drasticamente a ductibilidade do material. Não se notou resultados com as amostras contendo NPCC significativamente superiores às demais, reforçando que a maior área superficial da nanopartícula não resultou em aumento desta propriedade.

Constatou-se também um elevado desvio padrão, tal comportamento está presente em alguns polímeros semicristalinos devido a presença de regiões amorfas e cristalinas dispostas de forma aleatória na estrutura do material.

4.15 Resistência à flexão

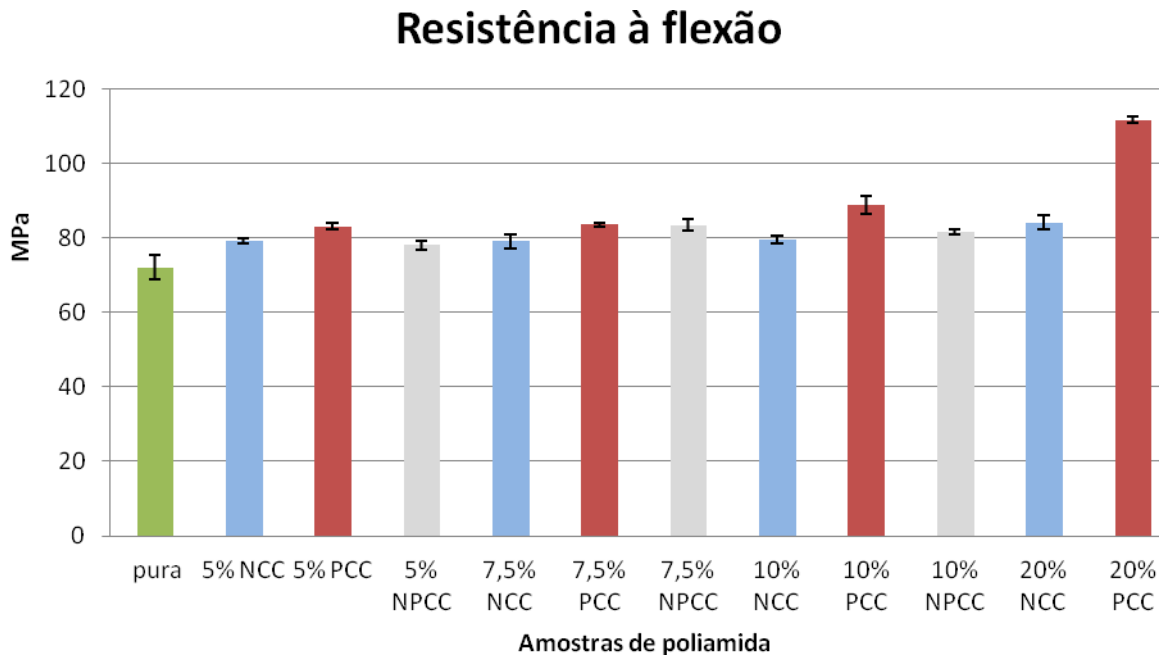
A figura 55 e tabela 24 apresentam os resultados de resistência à flexão para a amostra de polímero puro, os compósitos e nanocompósitos.

Tabela 24 - Resultados de resistência à flexão.

Teor de carbonato de cálcio	Resistência à flexão (MPa)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	72,16	3,40
5% NCC	79,27	0,78
5% PCC	83,10	0,88
5% NPCC	78,08	1,25
7,5% NCC	79,12	2,00
7,5% PCC	83,54	0,46
7,5% NPCC	83,46	1,53
10% NCC	79,56	0,96
10% PCC	88,82	2,32
10% NPCC	81,73	0,62
20% NCC	84,07	1,89
20% PCC	111,77	0,94

Fonte: Autor.

Figura 55 - Representação gráfica dos resultados de resistência à flexão.



Fonte: Autor.

Analisando a figura 55 e tabela 24 notou-se muita similaridade em alguns dos resultados encontrados, deste modo, utilizou-se do recurso estatístico ANOVA para verificação da relevância de alguns resultados encontrados.

A tabela 25 apresenta os resultados de *valor-p* para os comparativos das amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Tabela 25 - Análise estatística para os resultados de resistência à flexão das amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Teor de $CaCO_3$	Amostras comparadas	Valor-p encontrado
5%	NPCC x PCC	**8,15E-5**
	NPCC x NCC	0,109
7,5%	NPCC x PCC	**0,004**
	NPCC x NCC	0,013
10%	NPCC x PCC	**0,002**
	NPCC x NCC	**1E-4**

Fonte: Autor.

Ao avaliar os resultados presentes na tabela 25 percebe-se que não houve mudança significativa nas médias populacionais para o comparativo NPCC x NCC. Porém no

comparativo NPCC x PCC é possível verificar uma diferença expressiva. Comparando-se tais resultados com aqueles presentes na tabela 25 é possível notar superioridade para a amostra contendo PCC.

Realizando a mesma análise com dado da tabela 25, notou-se nos resultados contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio que o NPCC foi estatisticamente superior ao PCC, porém tal superioridade não é evidenciada quando o mesmo foi comparado ao NCC.

Utilizando o mesmo critério utilizado para avaliar as amostras contendo 5 e 7,5% em massa de carbonato de cálcio, nota-se para as amostras contendo 10% que em ambos os comparativos a diferença dos resultados das médias populacionais apresentou variação representativa, sendo que no caso NPCC x PCC, a amostra contendo NPCC foi superior. Porém no caso NPCC x NCC, a amostra contendo NCC apresentou resultado mais significativo.

Por fim, para verificar variações representativas com alternância na quantidade em massa de carbonato de cálcio e do tipo selecionado, utilizou-se novamente da técnica de análise estatística por ANOVA para análise do resultado do comparativo realizado com várias amostras simultaneamente.

Tabela 26 - Análise estatística para os resultados de resistência à flexão das amostras contendo 5% PCC, 7,5% PCC, 7,5 NPCC e 20% NCC em matriz de poliamida 6.

Amostras comparadas	Valor-p encontrado
5% PCC x 7,5% PCC x 7,5% NPCC x 20% NCC	0,712

Fonte: Autor.

As escolhas das amostras presentes na tabela 26 se deve a proximidade dos resultados encontrados por essas amostras durante a realização e verificação dos ensaios.

Percebe-se que não houve variação representativa dos resultados das amostras, ou seja, afirma-se que os resultados são estatisticamente semelhantes. Tal comprovação determina que para o NCC conseguir um valor de resistência à flexão compatível com as amostras de PCC e NPCC é necessária a adição de 20% de carga na matriz polimérica, enquanto que para as demais amostras é possível alcançar a mesma resistência com até 7,5% de carga.

De fato, notou-se que houve um aumento na resistência à flexão para todos os compósitos e nanocompósitos quando comparados com o polímero puro. Porém, não houve

variações representativas nos resultados dessas amostras mesmo com a variação na quantidade de carga presente.

4.16 Módulo de flexão

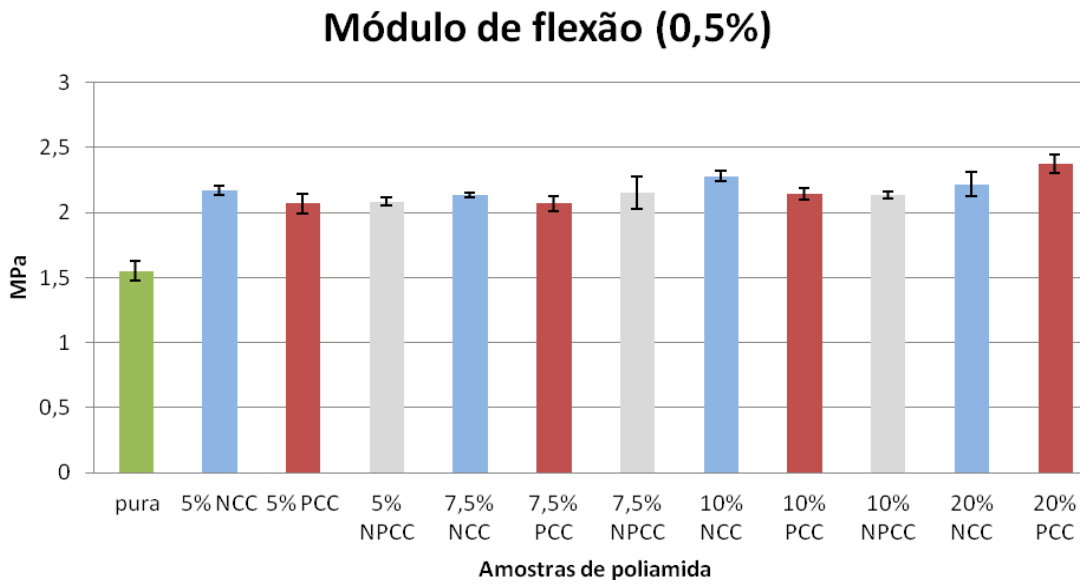
A figura 56 e tabela 27 apresentam os resultados de módulo de flexão em 0,5% de deformação para as amostras contendo PCC, NCC, NPCC e polímero puro.

Tabela 27 - Resultados dos ensaios de módulo de flexão à 0,5% de deformação.

Teor de carbonato de cálcio	Módulo de flexão (GPa)	Desvio Padrão
0 (Polímero puro)	1,55	0,07
5% NCC	2,17	0,03
5% PCC	2,07	0,07
5% NPCC	2,08	0,03
7,5% NCC	2,13	0,01
7,5% PCC	2,06	0,05
7,5% NPCC	2,15	0,12
10% NCC	2,27	0,04
10% PCC	2,13	0,04
10% NPCC	2,13	0,02
20% NCC	2,21	0,09
20% PCC	2,37	0,07

Fonte: Autor.

Figura 56 - Representação gráfica dos resultados de módulo de flexão à 0,5%.



Fonte: Autor.

Por meio da figura 56 e tabela 27 nota-se que tanto os compósitos quanto os nanocompósitos apresentaram resultados de módulo de flexão superiores ao resultado do polímero puro.

Tais resultados comprovam o efeito reforçante das cargas na matriz polimérica também para essa propriedade.

Para verificar a relevância dos resultados, utilizou-se novamente da técnica de análise estatística por ANOVA para validar as variações dos dados apresentados.

A tabela 28 apresenta os resultados de *valor-p* dos comparativos com as amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio para a propriedade de módulo de flexão.

Tabela 28 - Análise estatística dos resultados de módulo de flexão para as amostras contendo 5, 7,5 e 10% em massa de carbonato de cálcio.

Teor de $CaCO_3$	Amostras comparadas	Valor-p encontrado
5%	NPCC x PCC	0,700
	NPCC x NCC	**0,004**
7,5%	NPCC x PCC	0,209
	NPCC x NCC	0,742
10%	NPCC x PCC	0,846
	NPCC x NCC	**1,85E-4**

Fonte: Autor.

Ao analisar a tabela 28 notou-se variação representativa das médias populacionais das amostras contendo 5% em massa de carbonato de cálcio para o comparativo NPCC x NCC, onde comparando os resultados com aqueles presentes na tabela 27, nota-se uma leve superioridade para o NCC. Não houve diferença significativa no comparativo NPCC x PCC, demonstrando que embora todas as cargas tenham atuado como reforço com 5% em massa, o NPCC não se mostrou superior aos demais.

Avaliando os resultados presentes para as amostras contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio, nota-se que em ambos os comparativos, a diferença entre os resultados não apresentou variação significativa, deste modo é possível afirmar que são estatisticamente semelhantes.

Ainda analisando os resultados da tabela 28, nota-se para as amostras contendo 10% que não houve diferença representativa nos resultados em NPCC x PCC. Já o comparativo NPCC x NCC apresentou diferença significativa. Quando se comparando com os resultados da tabela 27, nota-se vantagem para a amostra contendo NCC.

Portanto, para os resultados de módulo de flexão também não foi possível observar vantagem para as amostras contendo NPCC devido a maior área superficial proporcionado pela nanopartícula. Evidenciou-se um comportamento semelhante aos encontrados para os ensaios de resistência à tração, quando as amostras contendo PCC e NCC desempenharão um resultado tão reforçante quanto o NPCC. Essa característica pode estar relacionada à boa incorporação da partícula na matriz (mesmo sem a presença de agente compatibilizante), fazendo com que a carga desempenhasse um efeito reforçante, ou seja, com a transferência dos esforços da matriz para a carga, suportando-os, justificando assim o aumento elevando no módulo de flexão para as amostras contendo PCC e NCC.

4.17 Compilação dos resultados das propriedades mecânicas

A tabela 29 apresenta uma compilação dos resultados de propriedades mecânicas obtidos para as amostras contendo $CaCO_3$ (NCC, PCC e NPCC) comparando-os com a amostra de polímero puro.

As colunas identificadas como *Alteração* referem-se à porcentagem de alteração na propriedade em relação ao polímero puro, e a coluna identificada como *DP* referem-se ao desvio padrão obtidos nos ensaios.

Devido o foco envolver a comparação da nanopartícula de $CaCO_3$ em relação a mesma carga com tamanhos de partícula em escala micrométrica, os valores paras as amostras contendo NPCC foram destacadas em amarelo.

Por meio dos resultados presentes na tabela 29 é possível verificar que no teor de 5% em massa de NPCC não houve aumento representativo para a propriedade de resistência à flexão (apenas 8% de aumento em relação ao polímero puro), permanecendo abaixo das demais amostras com carga (NCC e PCC). Já para as propriedades de módulo de flexão, resistência à tração e módulo de elasticidade os resultados apresentaram maior representatividade, estando todos 10% superiores aos resultados para o polímero puro.

Nas amostras contendo 7,5% em massa de NPCC é possível verificar um aumento de 16% na resistência à flexão em relação ao polímero puro. Tal resultado assemelha-se ao obtido para 20% em massa de NCC. Nos resultados de módulo de flexão, resistência à tração e módulo de elasticidade verificou-se um aumento acima de 20% para o polímero puro, sendo este, expressivo para o estudo.

Já para os resultados das amostras com 10% de NPCC verificou-se um aumento próximo ao obtido para as amostras contendo 7,5%, com redução de 2% na comparação de resistência à flexão. Tal resultado demonstra uma estabilização no aumento das propriedades mencionadas, indicando o teor de 7,5% como o teor ótimo dentre os teores de NPCC estudados, para o objetivo de ganho de propriedades mecânicas.

Os resultados de resistência ao impacto dos compósitos foram aproximadamente 50% inferiores ao polímero puro, apresentando um comportamento característico de polímeros carregados com cargas particuladas (RABELLO, 2013), onde a presença da carga dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas e consequentemente reduz a capacidade de absorção da energia do polímero, ocasionando diminuição na resistência ao impacto.

Tabela 29 - Compilação doas propriedades mecânicas, mostrando a porcentagem de alteração dos compósitos em relação ao polímero puro.

	Flexão			Módulo de flexão			Tração			Módulo de elasticidade			Impacto		
Amostras	Resistência	Alteração	DP	Módulo	Alteração	DP	Resistência	Alteração	DP	Módulo	Alteração	DP	Resistência	Alteração	DP
0	72,16		3,4	1,55		0,07	57,3		3,04	2,52		0,2	11,52		1,88
5% NCC	79,27	10%	0,78	2,17	40%	0,03	74,09	29%	1,64	3,07	22%	0,13	6,47	-44%	1,16
5% PCC	83,1	15%	0,88	2,07	34%	0,07	67,07	17%	0,43	2,99	19%	0,1	5,41	-53%	0,32
5% NPCC	78,08	8%	1,25	2,08	34%	0,03	69,26	21%	1,35	2,98	18%	0,17	6,14	-47%	0,61
7,5% NCC	79,12	10%	2	2,13	37%	0,01	73,72	29%	1,93	3,03	20%	0,13	6,1	-47%	0,92
7,5% PCC	83,54	16%	0,46	2,06	33%	0,05	66,12	15%	0,67	2,86	13%	0,12	5,51	-52%	0,32
7,5% NPCC	83,46	16%	1,53	2,15	39%	0,12	74,28	30%	0,83	3,11	23%	0,2	5,02	-56%	0,2
10% NCC	79,56	10%	0,96	2,27	46%	0,04	73,97	29%	1,46	3,07	22%	0,15	5,41	-53%	0,3
10% PCC	88,82	23%	2,32	2,13	37%	0,04	67,46	18%	1,35	3,13	24%	0,07	4,88	-58%	0,1
10% NPCC	81,73	13%	0,62	2,13	37%	0,02	75,04	31%	1	3,24	29%	0,12	4,93	-57%	0,24
20% NCC	84,07	17%	1,89	2,21	43%	0,09	71,93	26%	0,44	3,23	28%	0,07	5,14	-55%	0,4
20% PCC	111,77	55%	0,94	2,37	53%	0,07	75,4	32%	1,1	3,52	40%	0,1	5,51	-52%	0,17

Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o NPCC pode ser alternativa viável para aplicações onde se deseja conciliar aumento de propriedades mecânicas com aumento de produtividade por meio da redução de torque do equipamento.

Durante as extrusões, as amostras contendo NPCC apresentaram menor torque de processo do que as demais, sugerindo que a nanopartícula pode ter atuado como lubrificante de processo.

As análises microscópicas comprovaram que houve boa interação entre matriz e carga para todos os tipos de partículas avaliadas no estudo, apresentando menor quantidade de aglomerados para as amostras contendo NPCC.

Os ensaios de FTIR e difração de raios X para as amostras de $CaCO_3$ demonstram que todas as amostras são calcita, com exceção do NCC que mostrou ser uma mistura de calcita e aragonita.

Por meio da difração de raios X, verificou-se para as amostras contendo NCC, o surgimento da fase γ na estrutura da PA6, e essa fase se tornava mais evidente, de acordo com o teor da nanocarga. A presença da fase γ também pode ser evidenciada nas amostras com 20% em massa de NCC e PCC.

Os resultados DSC demonstraram que a presença de carga particulada em PA6 não alteraram significativamente a T_c do polímero. Porém, verificou-se a tendência para o favorecimento da fase γ (verificado também por meio da difração de raios X). Sendo esta, mais presenciada nas amostras contendo NCC e NPCC. Os ensaios de DSC também possibilitaram a obtenção dos teores de cristalinidade para todas as amostras. Constatou-se que a incorporação de carbonato de cálcio proporcionou a redução da cristalinidade para os compósitos.

A estabilidade térmica da PA6 reduziu com a incorporação da carga particulada. Assim como evidenciado em Avella *et al*. (2006b), que afirmam que as fortes interações entre os grupos amida geram uma atração de elétrons-cátions de metais, tais como Ca^{2+} que podem reduzir a estabilidade das ligações químicas adjacentes aos grupos amida dentro da cadeia polimérica, podendo promover a desestabilização térmica do polímero.

O índice de fluidez das amostras contendo 7,5 e 10% em massa de NPCC apresentaram resultados muito elevados quando comparados aos demais, possivelmente em função do efeito lubrificante notado durante o processamento quanto por um possível efeito

degradativo das amostras. Este último não comprovado por meio de análise FTIR realizada para os compósitos contendo NCC, PCC e NPCC.

As resistências ao impacto de todos os compósitos contendo $CaCO_3$ foram inferiores aos resultados do polímero puro e muito semelhante entre eles, mostrando que a maior área superficial proporcionada pela nanopartícula não apresentou superioridade nessa propriedade.

As resistências à tração e à flexão dos compostos aumentaram com o aumento do teor de carga incorporada, assim como os módulos elásticos, demonstrando o efeito reforçante, mesmo para o PCC e NCC. Dentre os teores de NPCC estudados, 7,5% em massa pode ser considerado o teor de incorporação ótimo em termos de propriedades mecânicas dos compósitos. Este teor apresentou valores de propriedades mecânicas similares ao teor de 20% NCC, enquanto que o 20% NPCC apresentou os maiores valores.

Portanto, relacionando o preço médio relativo por kg dos carbonatos de cálcio NCC: NPCC: PCC = 1:2:20 com o desempenho em propriedades, conclui-se que a incorporação de NPCC em PA6 pode ser uma alternativa viável em pequenos teores de incorporação (abaixo de 7,5%), nos processos onde se necessita de alto fluxo conciliado com baixo atrito, proporcionando aumento também de propriedades mecânicas, comparáveis aos compósitos contendo NCC e PCC, já aplicados no mercado. O compósito contendo NPCC seria ideal na injeção de peças com elevado grau de complexidade, como por exemplo, na indústria de autopeças e confecção de engrenagens, porém não aconselhável em aplicações de contato direto com altas temperaturas devido à redução da estabilidade térmica do mesmo.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, P. *et al.* Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas com matriz de PA6. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 383-389, 2011.

ALAMO MINERALS. **Available products.** Disponível em: <http://alamominerals.com/productos.php?LEN=&VAR=5> Visualizado em: 15 dez. 2014.

ALBUQUERQUE, J. A. C. **O plástico na prática.** 2. ed. Porto Alegre: Sagra Luzzato, 1999.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. **ASTM D256. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics.** 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D256.htm>. Acesso em: 5 dez. 2013.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. **ASTM D638. Standard test method for tensile properties of plastics**. 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D638.htm>. Acesso em: 5 dez. 2013.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS**. ASTM D648. Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position**. 2007. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D648.htm>. Acesso em: 5 dez. 2013.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. **ASTM D790. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials**. 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D790.htm>. Acesso em: 5 dez. 2013.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. ASTM D1238. **Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.** 2013. Disponível em: < http://www.astm.org/Standards/D1238.htm>. Acesso em: 3 dez. 2014.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS**. ASTM D1525. Standard test method for vicat softening temperature of plastics**. 2009. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D1525.htm>. Acesso em: 5 dez. 2014.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS**. ASTM D6110. Standard test method for determining the charpy impact resistance of notched specimens of plastics.** 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D6110.htm> Acesso em: 4 jan. 2015.

ANDRADE, S. **Compósitos 1:** materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências. 1 ed. São Paulo: Abmaco, 2009.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 1 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; GENNARO, G. *et al*. Nylon 6/ Calcium carbonate nanocomposites: characterization and properties. **Macromol. Symp**., Weinheim, v.1, n. 234, p. 170-174, 2006a.

AVELLA, M. *et al.* Nylon Based Nanocomposites: Influence of calcium carbonate nanoparticles on the thermal stability. **Macromol. Symp**., Weinheim, v. 1, n. 234, p. 163–169, 2006b.

BASILIA, B. A. *et al.* Study of funcionality of nano-precipitated calcium carbonate as filler in thermoplastics. **Journal of solid mechanics and materials engineering**, Filipinas, v.1, n. 1, p. 566-570, 2007.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. The polymorphs of calcium carbonate – An easy synthesis of aragonite. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 178-180, 2008.

BLAINE, R. L. **Thermal applications note:** Polymer heats of fusion. 2002. Disponível em: <http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Notes/TN048.PDF> Acesso em: 18 jul. 2015.

BRITISH CALCIUM CARBONATE FEDERATION (BCCF). **Calcium carbonate.** 2007. Disponível em: < http://www.calcium-carbonate.org.uk/calcium-carbonate.asp> Acesso em: 23 out. 2014.

BRYDSON, J.A. **Plastics Materials.** 7. ed. Woburn: Butterworth Heinemann, 1999.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2000.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros:** um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

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

CHAKRABARTY D, MAHAPATRA S. Aragonite crystals with unconventional morphologies. **J Mater Chem**., United Kingdom, n. 9, p.2953–2957, 1999.

COSTA, *et al*. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo**. Cerâmica**, São Paulo, v.55, n.333, 2009.

COSTA, L. *et al.* Thermal and Thermooxidative Degradation of Poly(ethy1ene oxide)-Metal Salt Complexes. **Macromolecules,** Alexandria, n. 25, p. 5512-5518, 1992.

CUPPOLETTI, J. **Nanocomposites and polymers with analytical methods.** 1 ed. Rijeka: Intech, 2011.

DEOPURA, B. L. *et al*. **Polyesters and Polyamides**. 1 ed. Boca Raton: The Textile Institute, 2008.

DONG, W.; GIJSMAN, P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. **Polymer Degradation and Stability**, Netherlands, v. 95, p. 1054 –1062, 2010.

DUPONT NYLON. **Product Properties and Applications Guide**, 1996. Disponível em: <https://home.comcast.net/~roadska/nylon66.pdf> Acesso em: 04 nov. 2014.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Research**, São Carlos, v. 12, n. 4, 517-522, 2009.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS, T.; TRINDADE A., T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quím. Nova**, v. 27, n.5, p. 798-806, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020> Acesso em: 23 abr. 2015.

FOCUS QUÍMICA, **PRODUTO:** SHENGKE-532, 2014. Disponível em: <http://www.focusquimica.com.br/scripts/produto/produto.asp?idProduto=75&idLinhaProduto=22&stTituloAux=SHENGKE-532> Acesso em: 04 nov. 2014.

GALIBERTI, D.; QUARTI, C.; MILANI, Polymorphism of even nylons revisited through periodic quantum chemical calculations. **Polymer**, Milão, v. 67, p. 167-173, 2015.

GARCÍA, M. *et al.* Large-scale extrusion processing and characterization of hybrid nylon-6/SiO2 nanocomposites. **Polym. Adv. Technol**, p. 164–172, 2004. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.458/abstract> Acesso em: 23 nov. 2014.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2004.

HARPER, C. A. **Handbook of plastics, elastomers and composites.** 4 ed. Massachusetts: Mc-Graw-Hill, 2004.

HARIHARAN, M. *et al.* Synthesis and characterisation of $CaCO_3$ (calcite) nano particles from cockle shells using chitosan as precursor. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 4, n. 10, 2014. Disponível em: <http://www.ijsrp.org/print-journal/ijsrp-oct-2014-print.pdf> Acesso em: 24 fev. 2015.

KOHAN, M. I. *et al.* Polyamides. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Kere **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.**, Kerala, v. 1, n. 1, 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a21_179.pub2/abstract> Acesso em: 34 abr. 2015.

LEBLANC, J. L. **Filled polymers:** science and industrial applications. 1. ed. New York: CRC, 2010.

LAM, T. D. *et al.* Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO3/polypropylene nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, p. 87-93, 2009. Disponível em: < http://www.journals.elsevier.com/materials-science-and-engineering-a/> Acesso em: 16 mar. 2015.

LEVY NETO, F. L.; PARDINI L. C. **Compósitos estruturados:** ciência e tecnologia. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

MAZZAFERRO**, Polímeros de Engenharia**, 2006. Disponível em: <http://www.mazzaferro.com.br/produtos.asp?config=1&action=detalhe&linha=polimeros%20de%20engenharia&conteudo=produtos&criterio=Where%20id=13> Acesso em: 21 ago. 2013.

MOUSSA, M. A. *et al.* Electrical and thermal properties of nylon 6/ calcium carbonate composites. **Advances in polymer technology**, Cairo, v. 28, n. 4, p. 257–266, 2009.

NI, M.; RATNER, B. D. Differentiation of calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques – An XPS and TOF-SIMS study. **Surf. Interface Anal**, Seattle, v. 40, n. 10, p. 1356-1361, 2008. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1096-9918> Acesso em: 01 mar. 2015.

NIELSEN, Lawrence E.; LANDEL, Robert F. **Mechanical properties of polymers and composites.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1994.

OLIVEIRA, M. F. L. *et al*. Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica: estudo de Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 78-82, 2011.

PAZ, R. A. *et al*. **Nanocompósitos de poliamida 6/Argila organofílica: efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 18, n. 4, p. 341-347, 2008.

PERKINELMER. **Thermogravimetric Analysis (TGA) A beginner´s guide,** 2010. Disponível em: http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf. Acesso em: 22 abr. 2015.

SIMIELLI, E. R.; SANTOS P. A. **Plásticos de engenharia***:* principais tipos e sua moldagem por injeção. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros.** 2. ed. São Paulo: Artliber, 2013.

TOPOROWICZ, R. B. **Leveza plástica para caminhões,** 2012. Disponível em: <http://blogdocaminhoneiro.com>. Acesso em: 9 set. 2014.

UNAL, H. Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives. **Materials and Design**, Adapazari, v. 25, p.483–487, 2004.

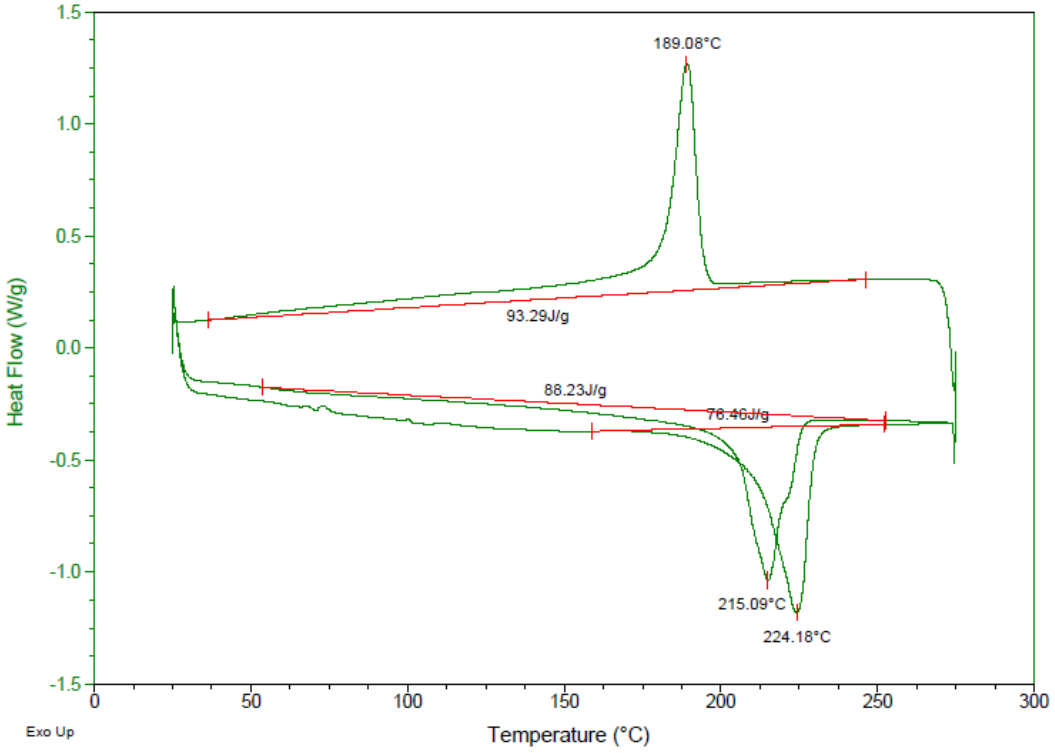
VYDYNE NYLON RESINS, **Vydyne 21SPC**, 2003. Disponível em: <http://www.cn-cableties.com/UploadFile/file/Vydyne_21SPC_E.pdf.> Acesso em: 29 abr. 2015.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia.** 1. ed. São Paulo: Artiliber, 2005.

YOUNG, T. **Fundamentals of Nylon**. 2012. Disponível em: < httm://www.tappi.org/downloads/unsorted>. Acesso em: 24 out. 2014

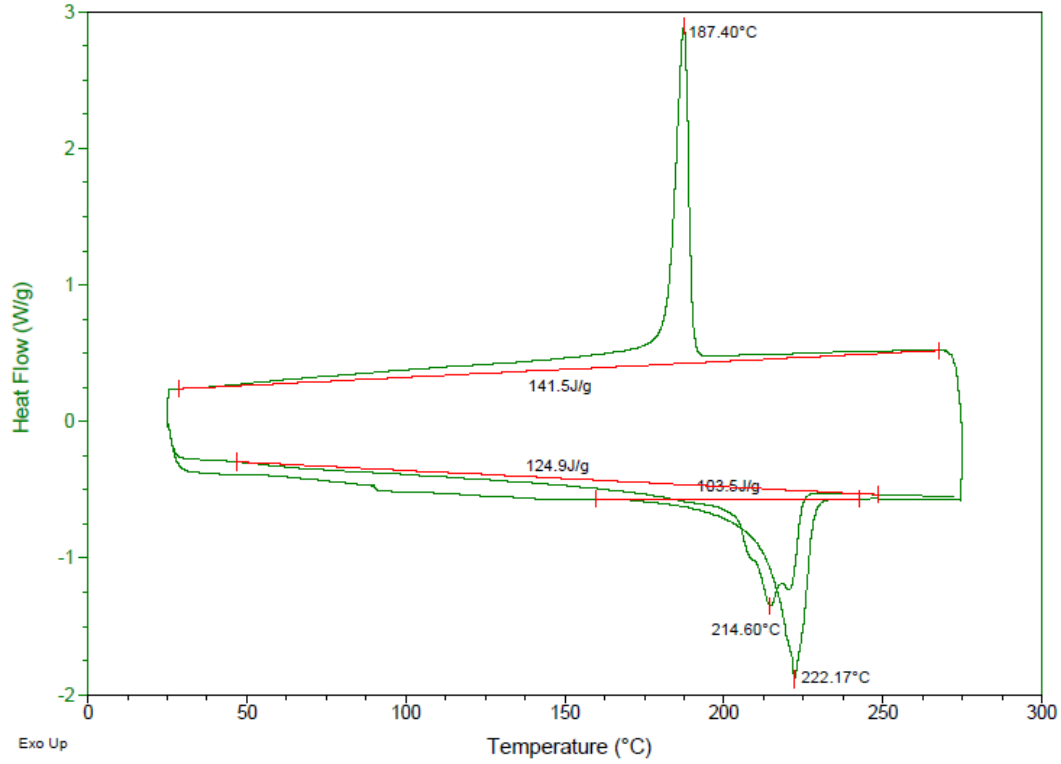
APÊNDICE A – Termogramas de DSC

Figura 57 -Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 7,5% de NCC.



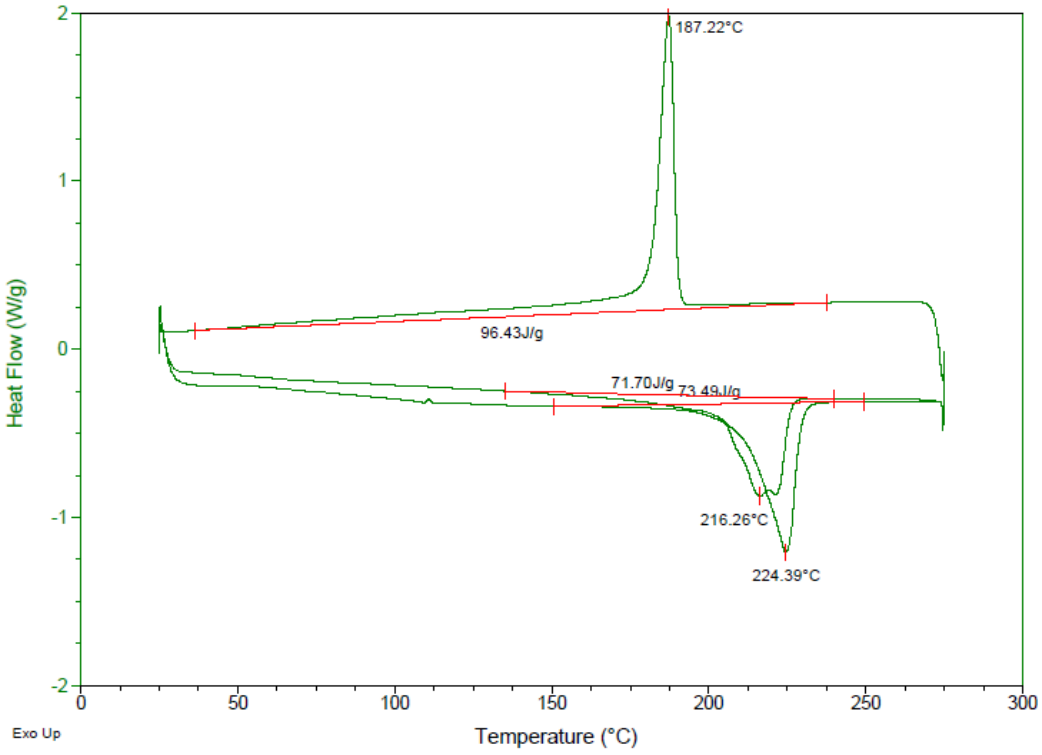
Fonte: Autor.

Figura 58 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 7,5% de PCC.



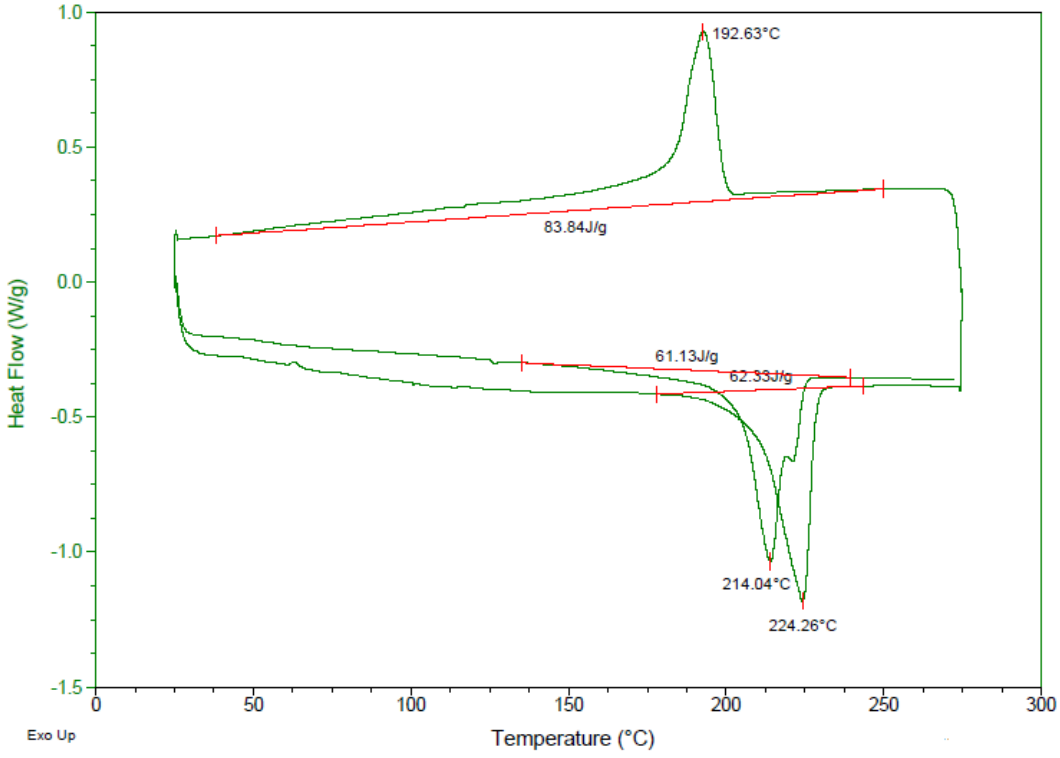
Fonte: Autor.

Figura 59 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 7,5% de NPCC.



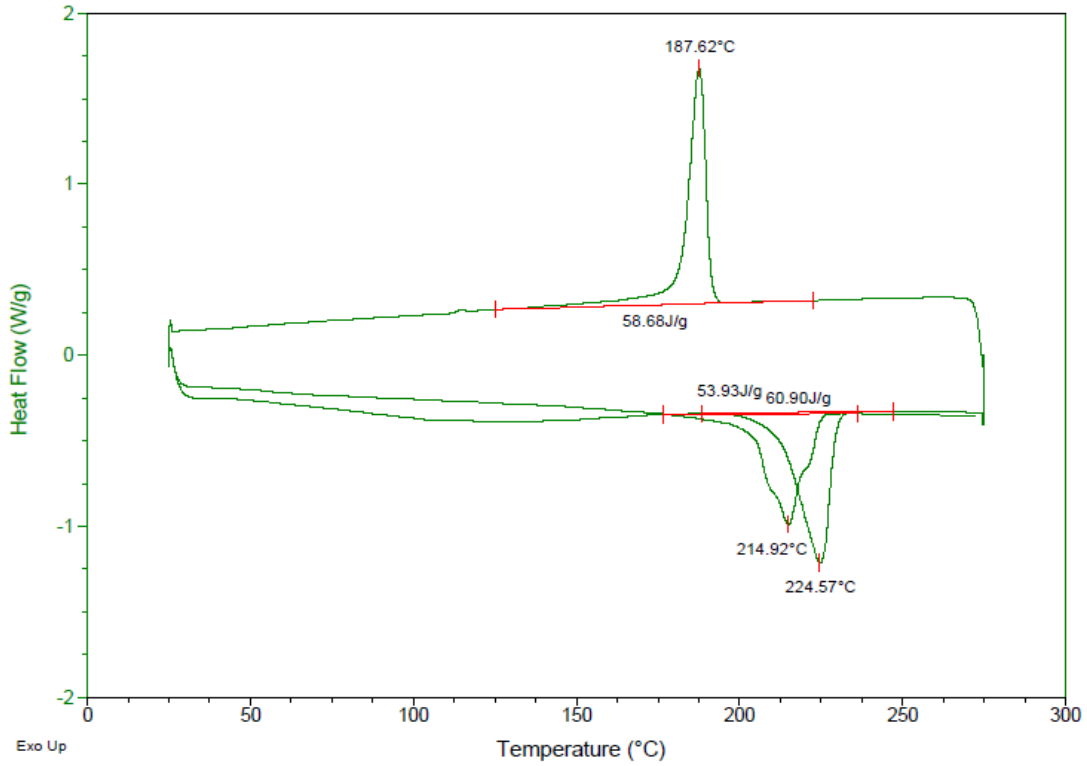
Fonte: Autor.

Figura 60 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 10% de NCC.



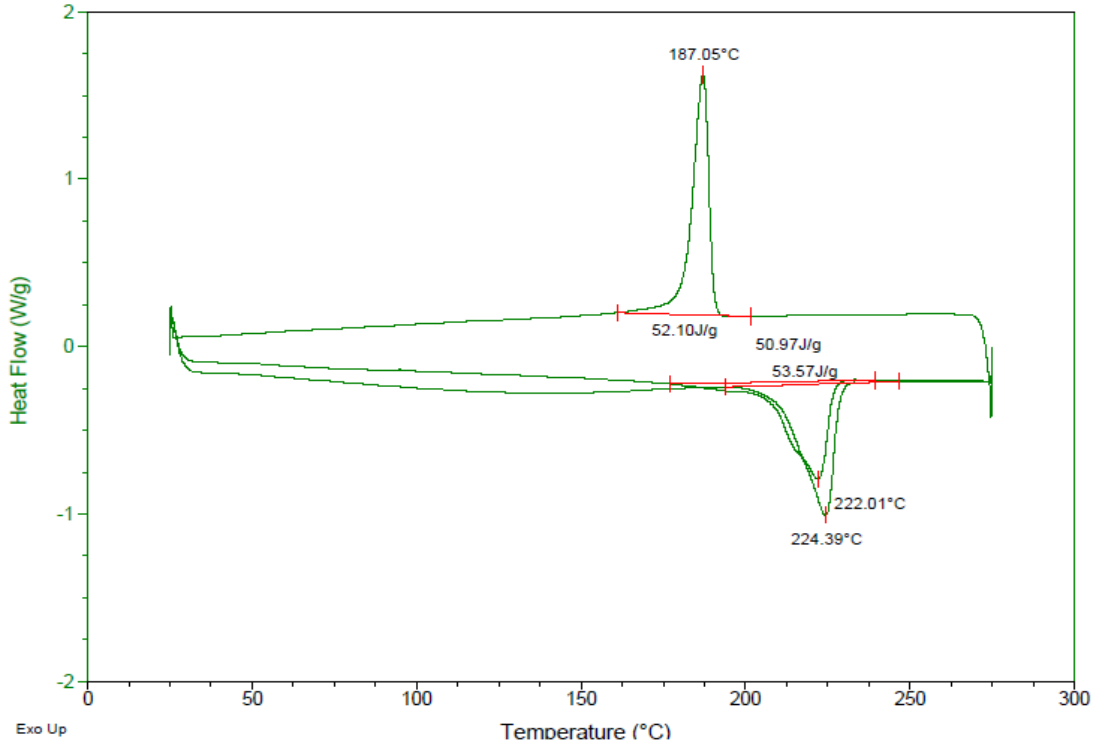
Fonte: Autor.

Figura 61 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 10% de PCC.



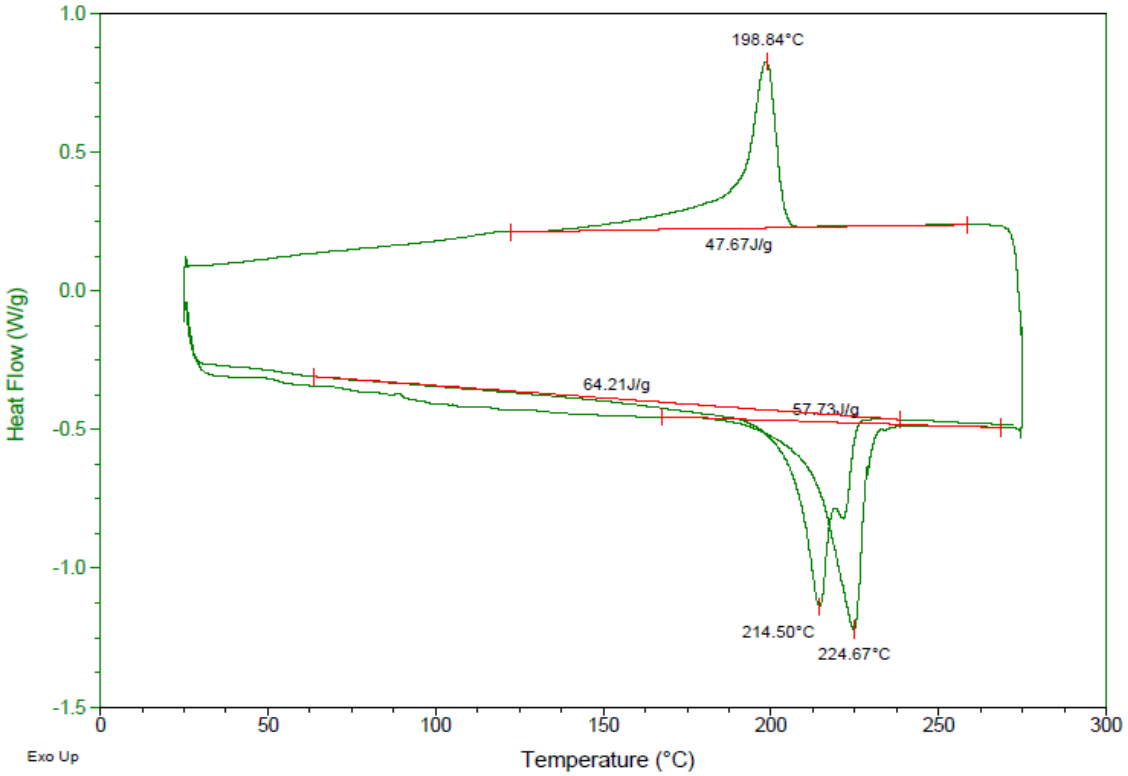
Fonte: Autor.

Figura 62 - Termograma de DSC para amostra de PA6 contendo 10% de NPCC.



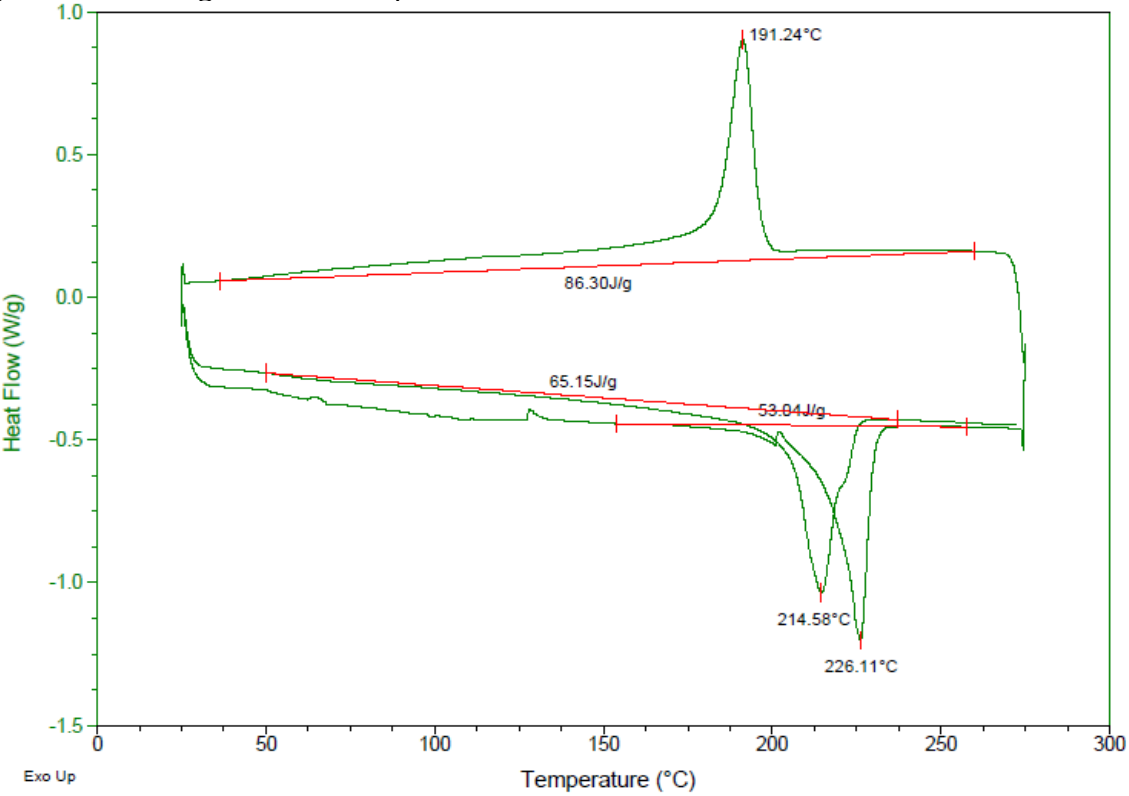
Fonte: Autor.

Figura 63 - Termograma de DSC para amostra contendo 20% de NCC.



Fonte: Autor.

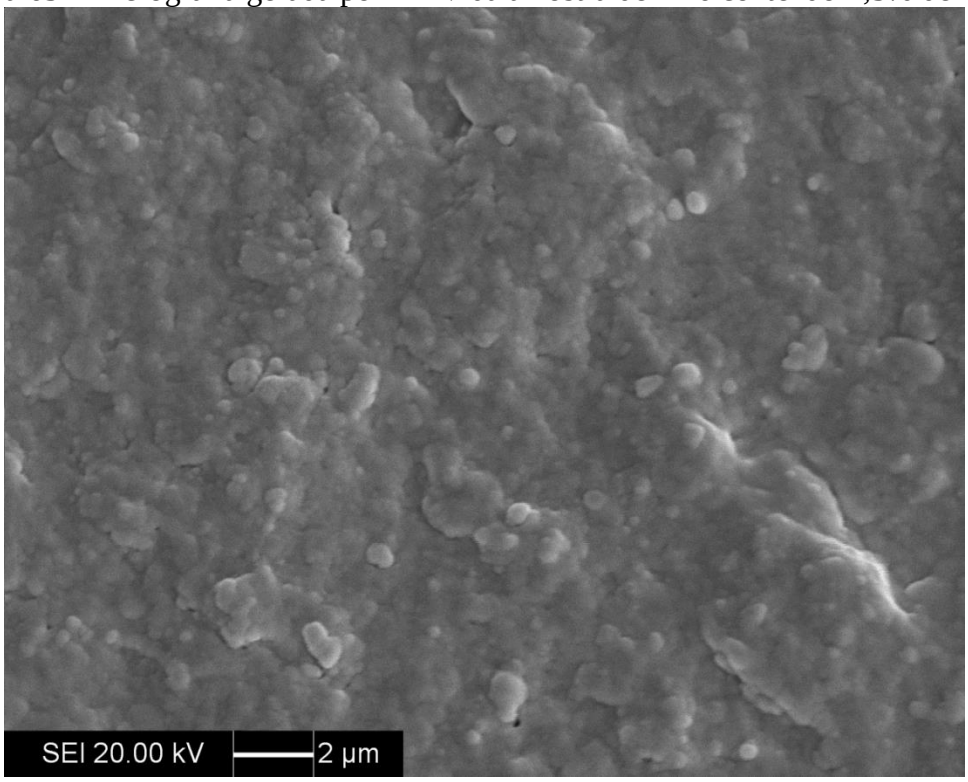
Figura 64 - Termograma de DSC para amostra contendo 20% de PCC.



Fonte: Autor.

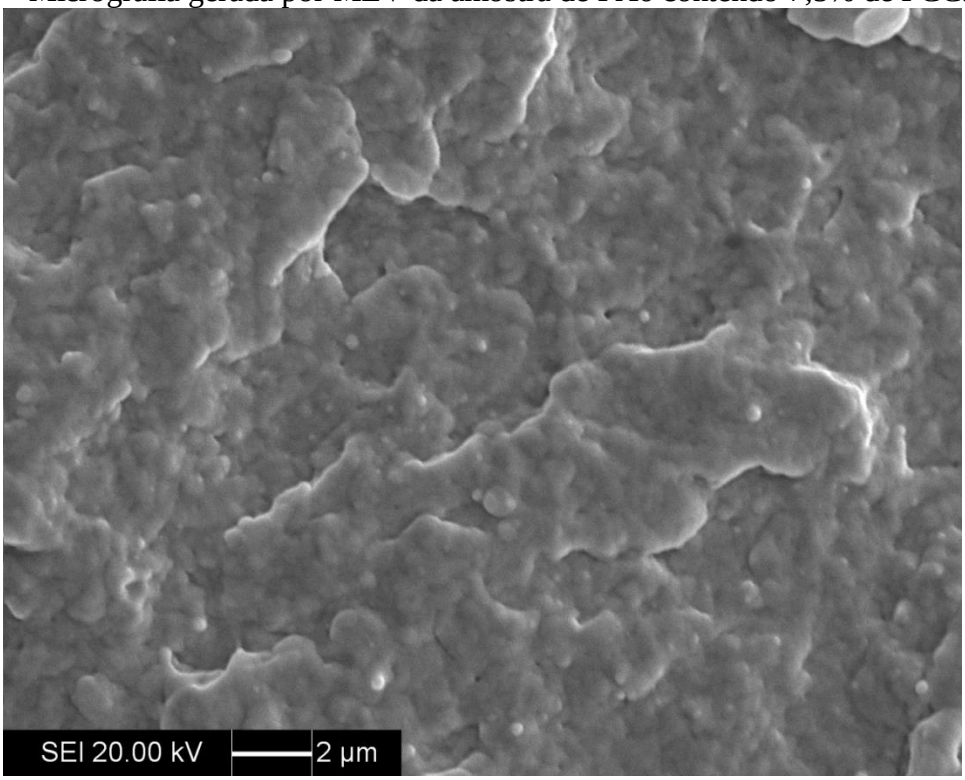
APÊNDICE B – Micrografias

Figura 65 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 7,5% de NCC.



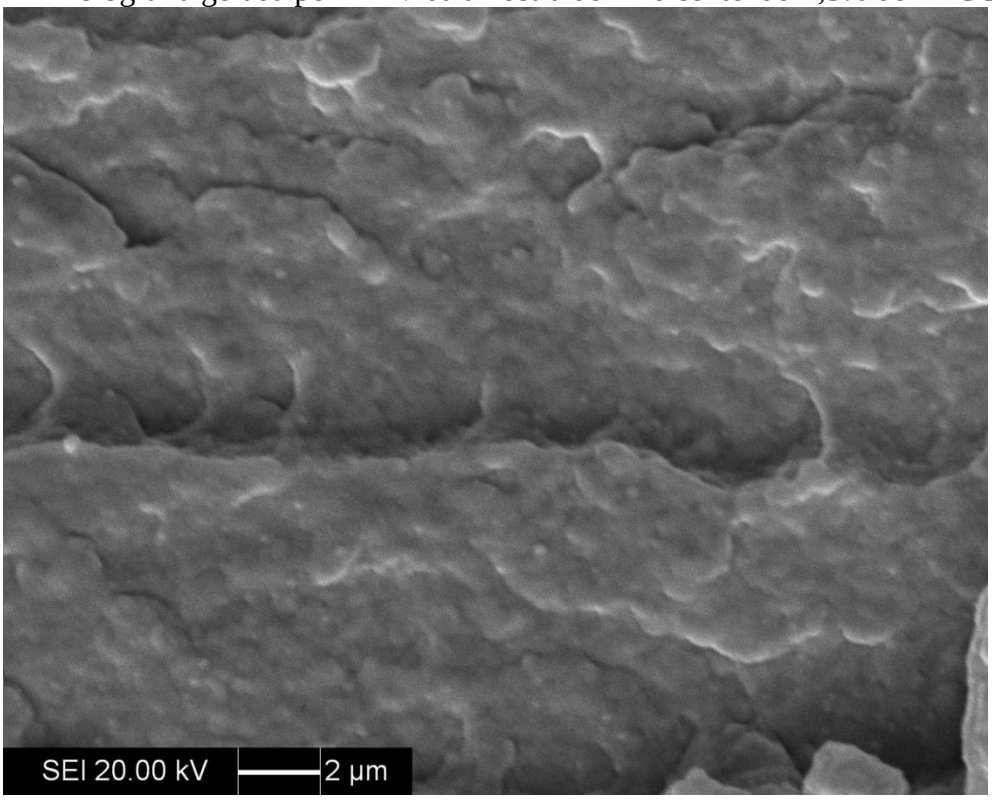
Fonte: Autor.

Figura 66 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 7,5% de PCC.



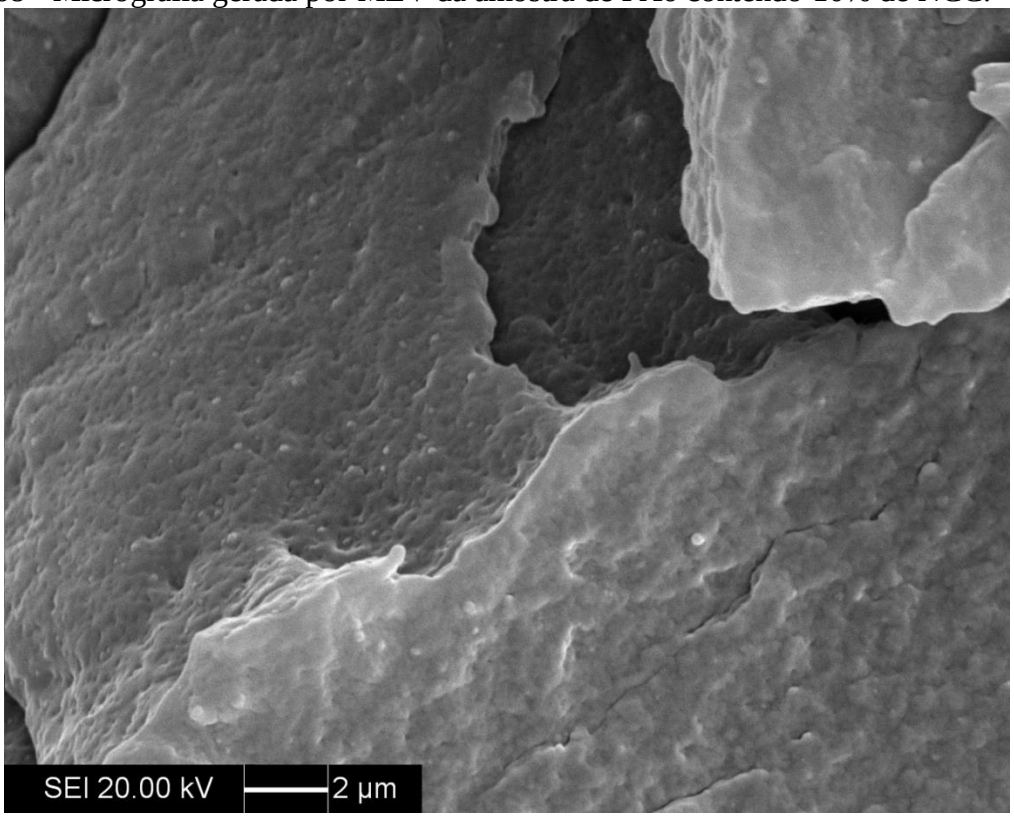
Fonte: Autor.

Figura 67 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 7,5% de NPCC.



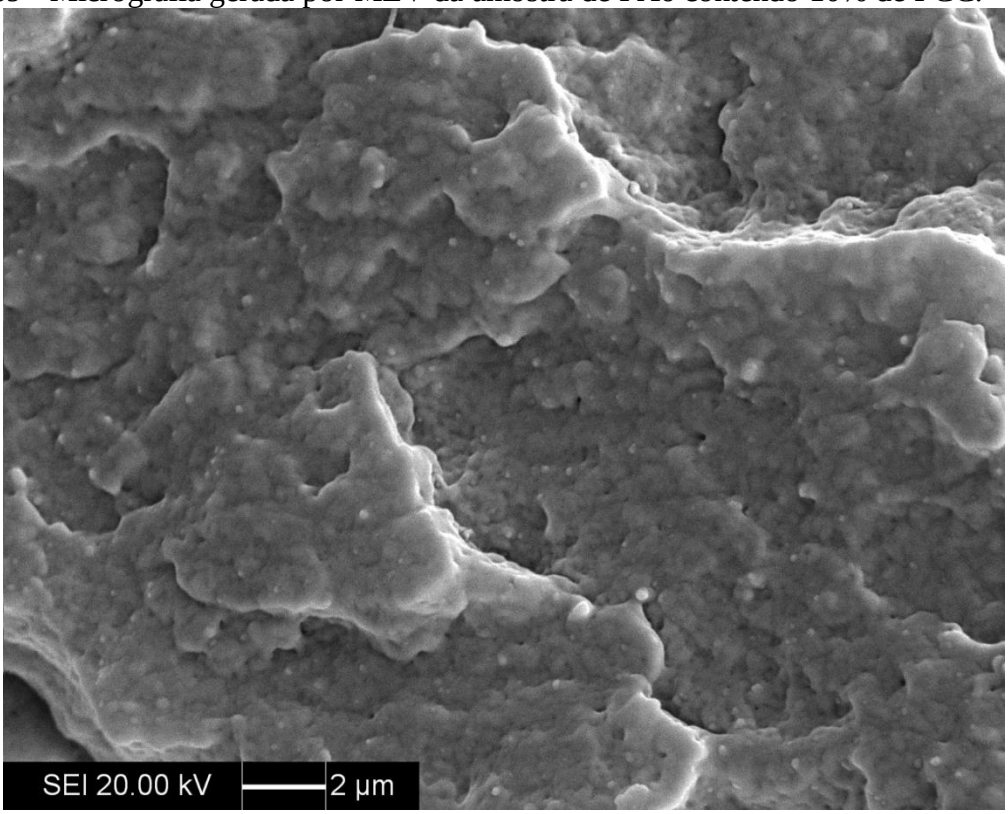
Fonte: Autor.

Figura 68 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 10% de NCC.



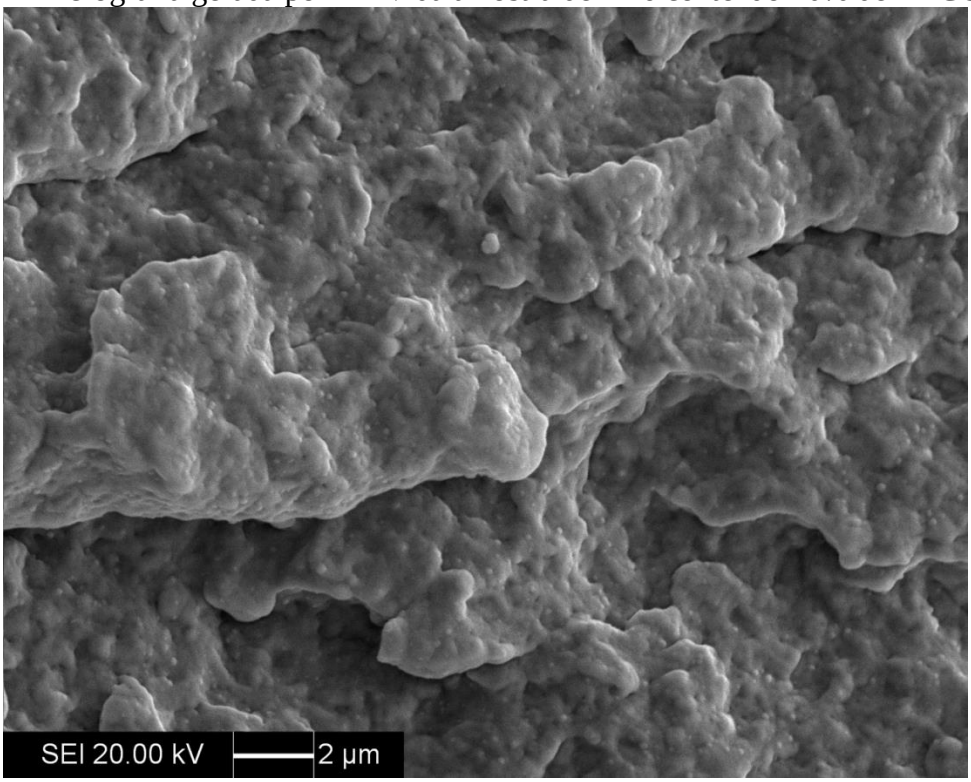
Fonte: Autor.

Figura 69 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 10% de PCC.



Fonte: Autor.

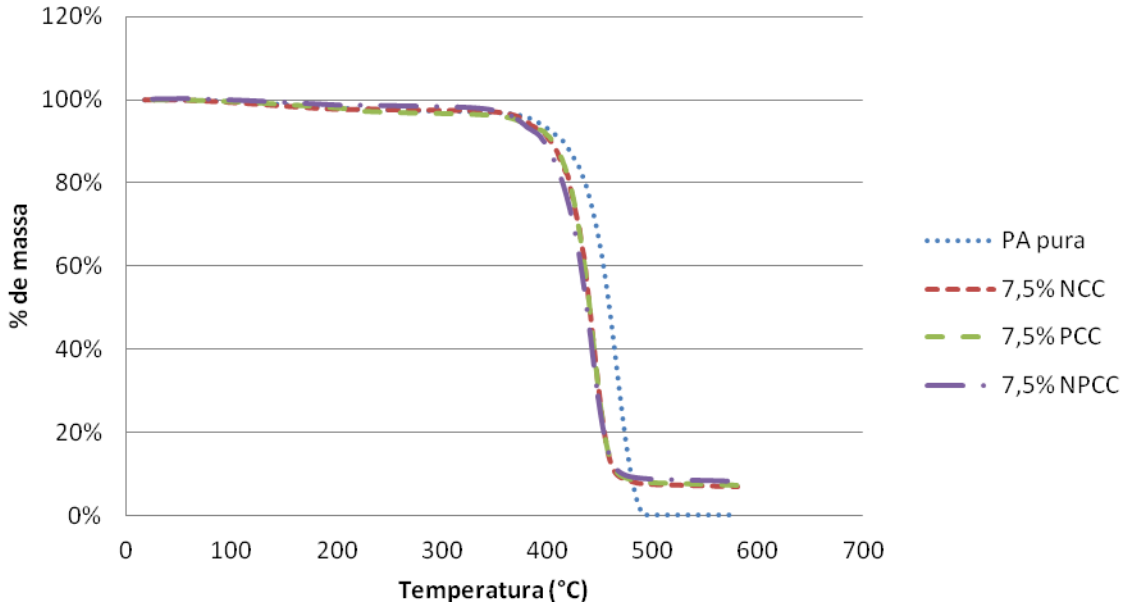
Figura 70 - Micrografia gerada por MEV da amostra de PA6 contendo 10% de NPCC.



Fonte: Autor.

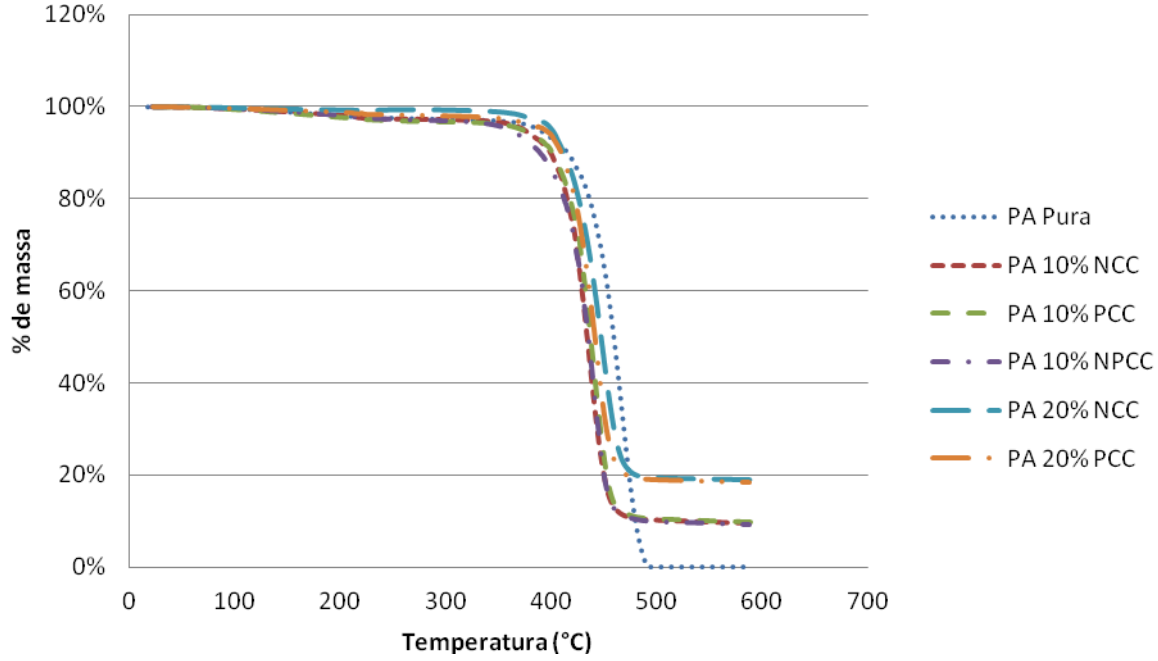
APÊNDICE C - TGA e DTG

Figura 71 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de análise termogravimétrica das amostras contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro.



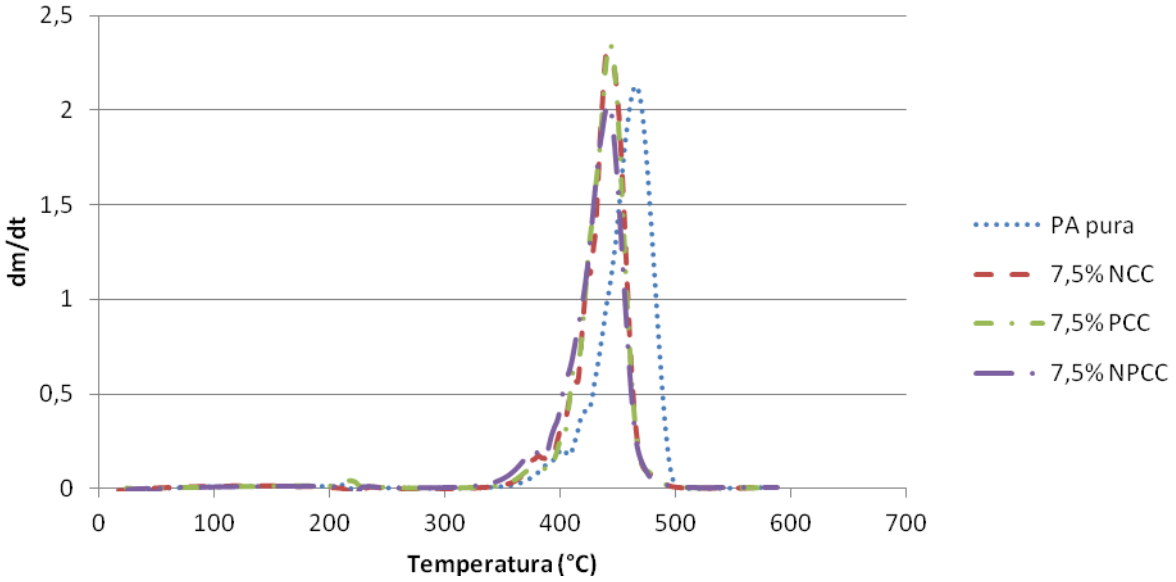
Fonte: Autor.

Figura 72 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de análise termogravimétrica das amostras contendo 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro.



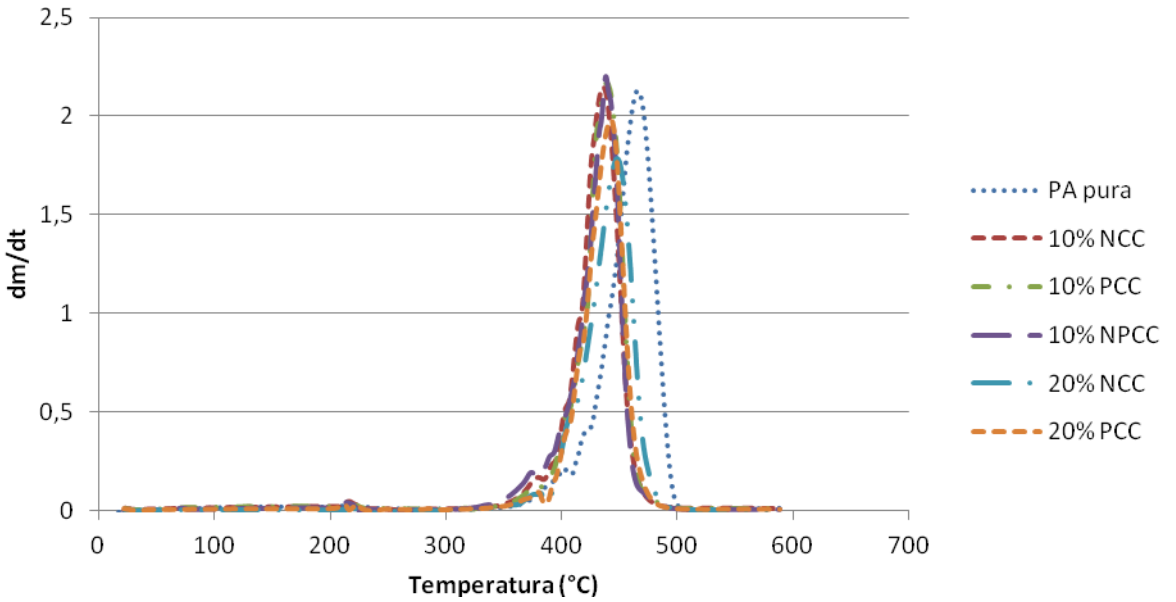
Fonte: Autor.

Figura 73 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de DTG das amostras contendo 7,5% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro.



Fonte: Autor.

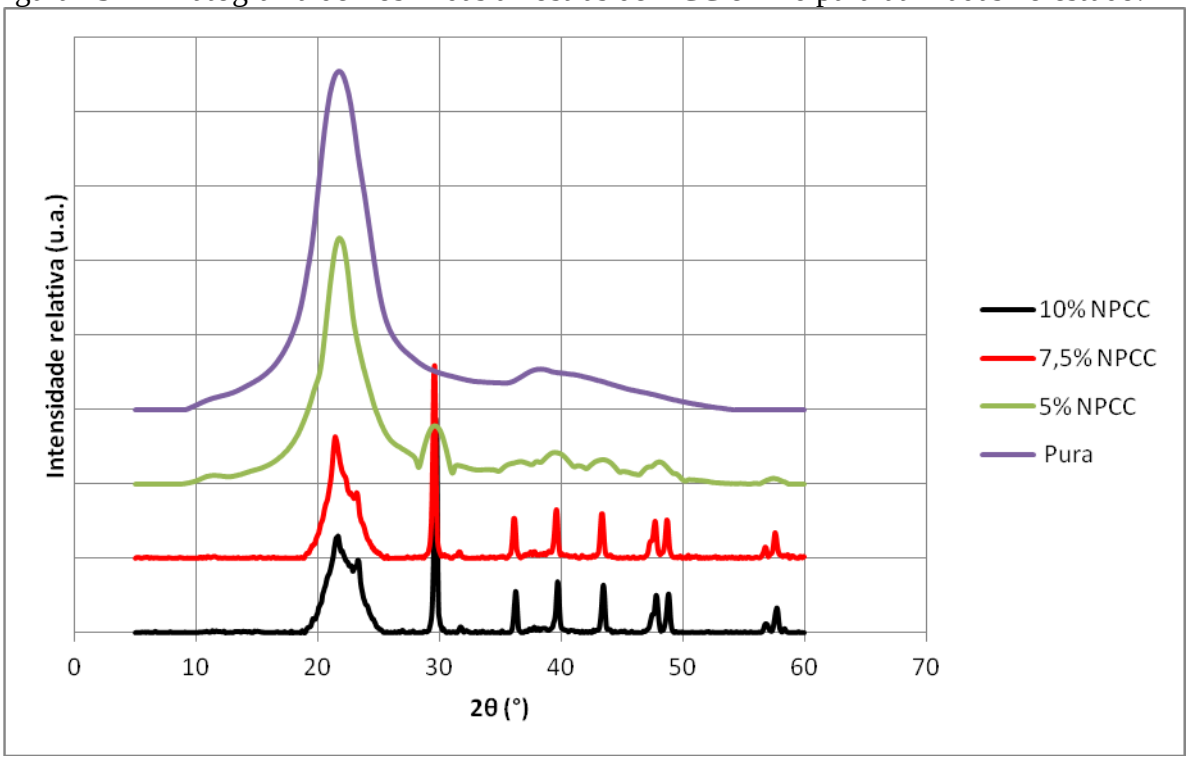
Figura 74 - Representação gráfica para o comparativo dos resultados de DTG das amostras contendo 10 e 20% em massa de carbonato de cálcio e polímero puro.



Fonte: Autor.

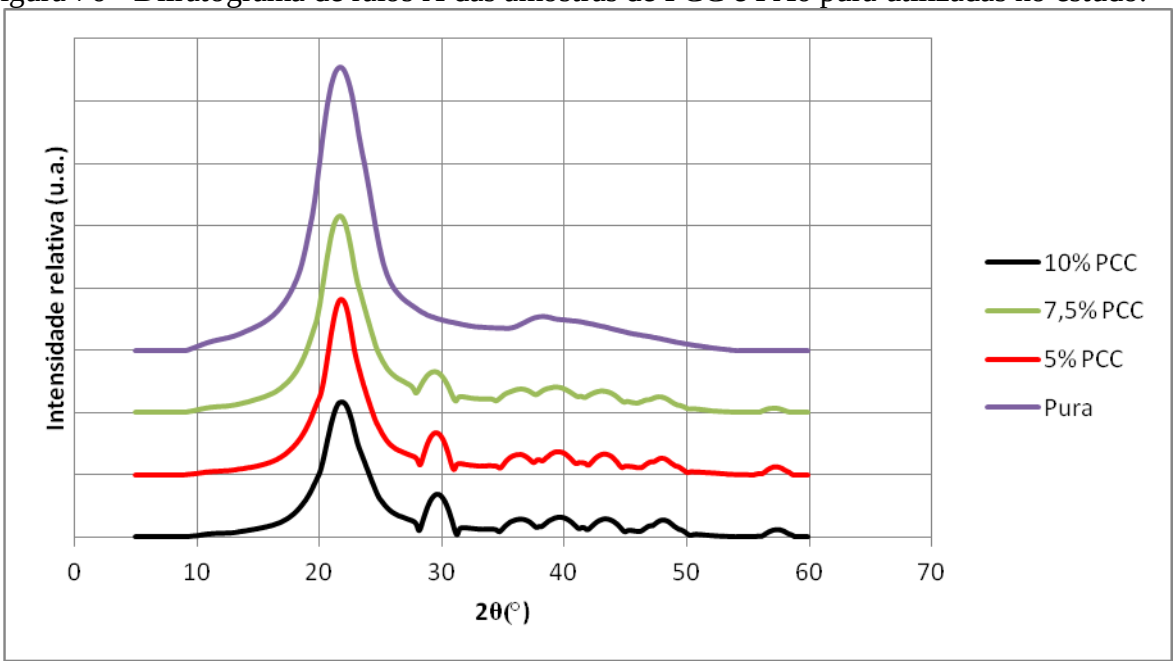
APÊNDICE D - Difratogramas de raios X

Figura 75 - Difratograma de rios X das amostras de NCC e PA6 pura utilizadas no estudo.



Fonte: Autor.

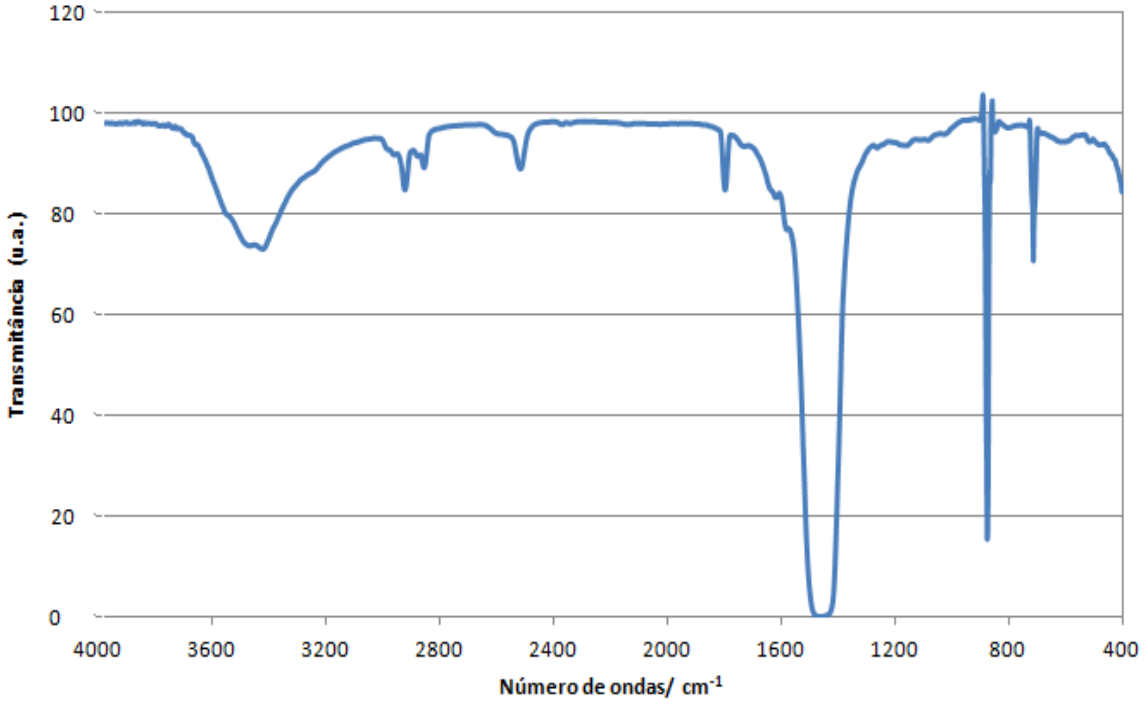
Figura 76 - Difratograma de raios X das amostras de PCC e PA6 pura utilizadas no estudo.



Fonte: Autor.

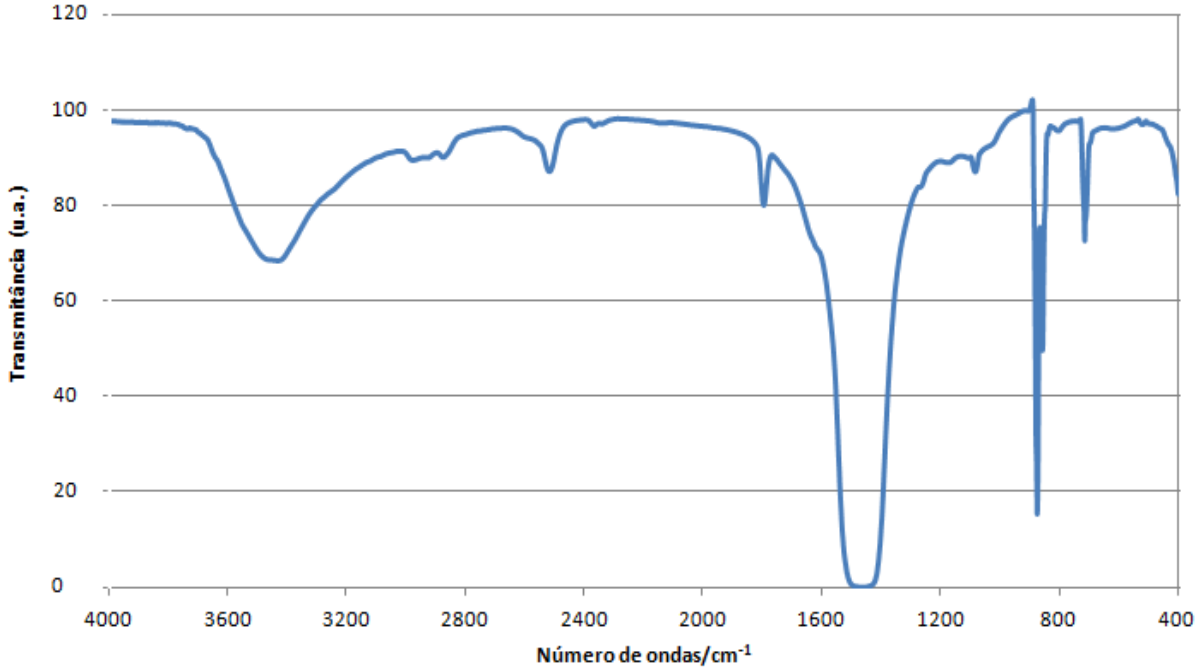
APÊNDICE E – Espectros de FTIR

Figura 77 - Espectros de FTIR para a amostra de NPCC.



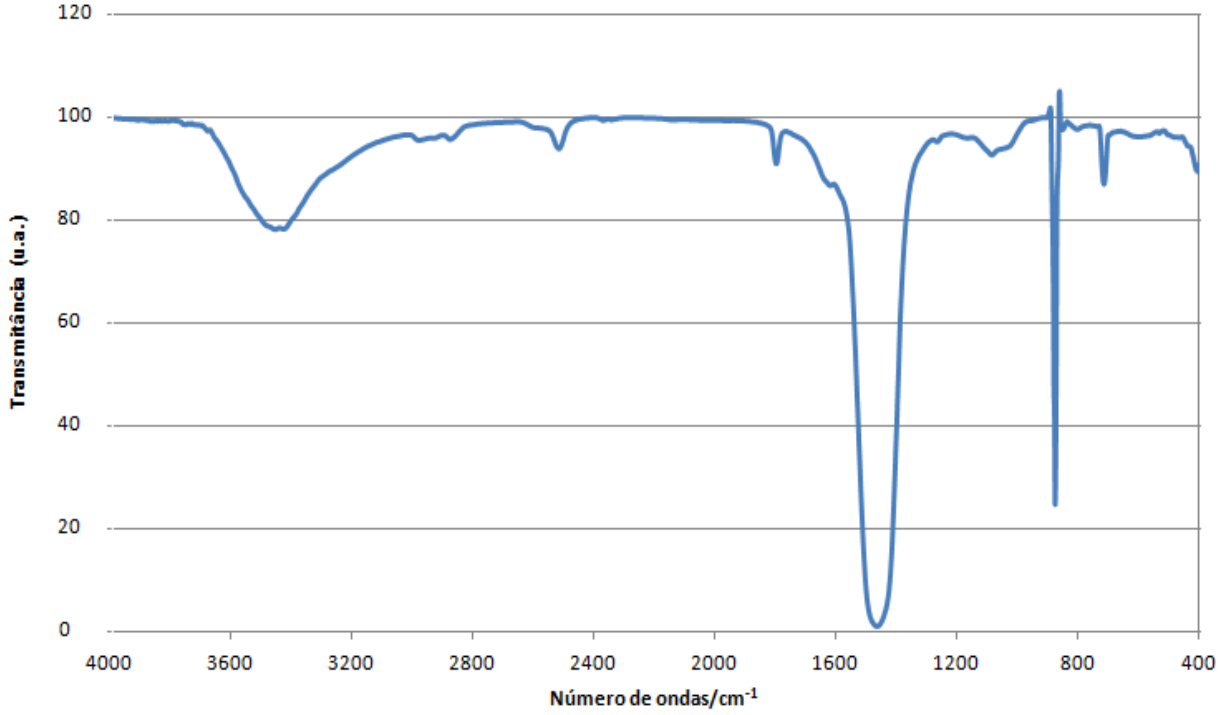
Fonte: Autor.

Figura 78 - Espectros de FTIR para a amostra de PCC.



Fonte: Autor.

Figura 79 - Espectros de FTIR para a amostra de NCC.



Fonte: Autor.

APÊNDICE F – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de continuidade, o presente estudo sugere:

Analisar o comportamento térmico-dinâmico-mecânico (DMTA) dos compósitos para avaliar as alterações nas transições térmicas em função do tamanho e tipo de carbonato de cálcio utilizado.

Verificar se há diferença na flamabilidade dos compósitos em função do tamanho e tipo de carbonato de cálcio utilizado.

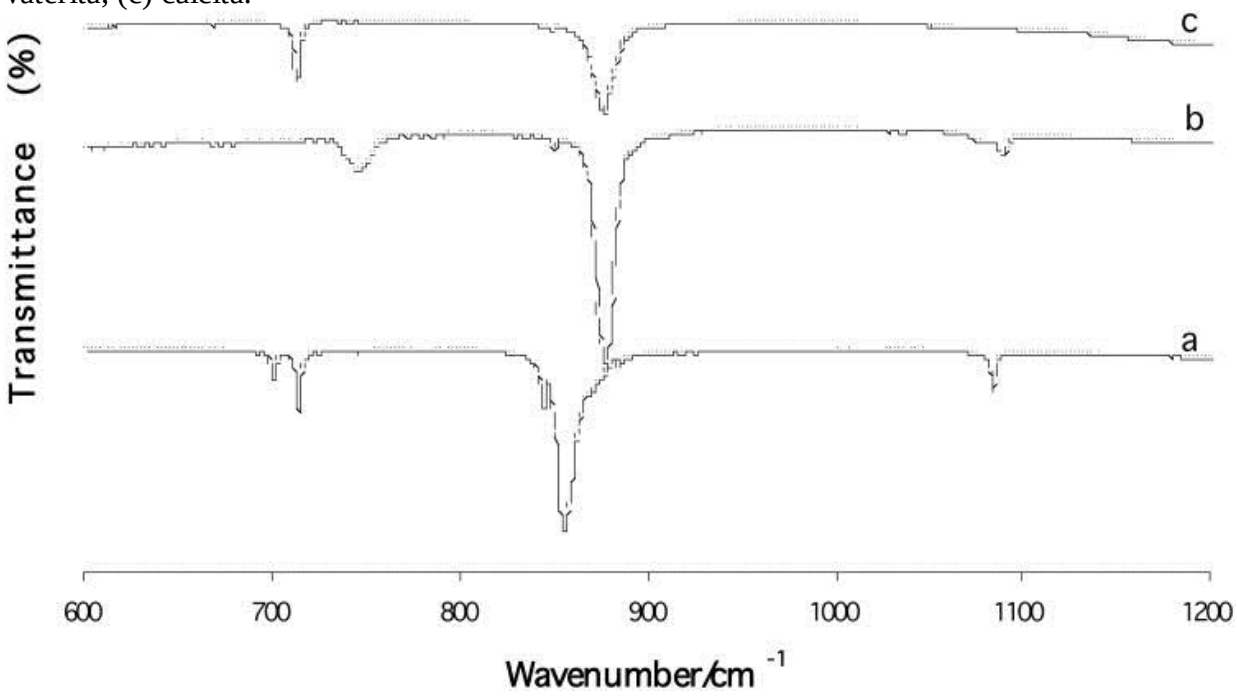
Avaliar o comportamento morfológico da PA6 com nanopartícula de $CaCO_3$, enfatizando o polimorfismo, com favorecimento da formação da fase γ nas amostras com teores elevados de calcita em escala micrométrica.

Promover uma comparação entre calcita e outros polimorfos de $CaCO_3$ (aragonita e vaterita) em escala nanométrica, com e sem agente surfactante/compatibilizante, com a finalidade de se verificar as diferenças da interação matriz/carga do compósito.

Sugere-se também verificar um teor de saturação de NPCC, conferindo o início da redução de propriedades mecânicas e térmicas.

ANEXO 1 – Espectros de FTIR para calcita, aragonita e vaterita

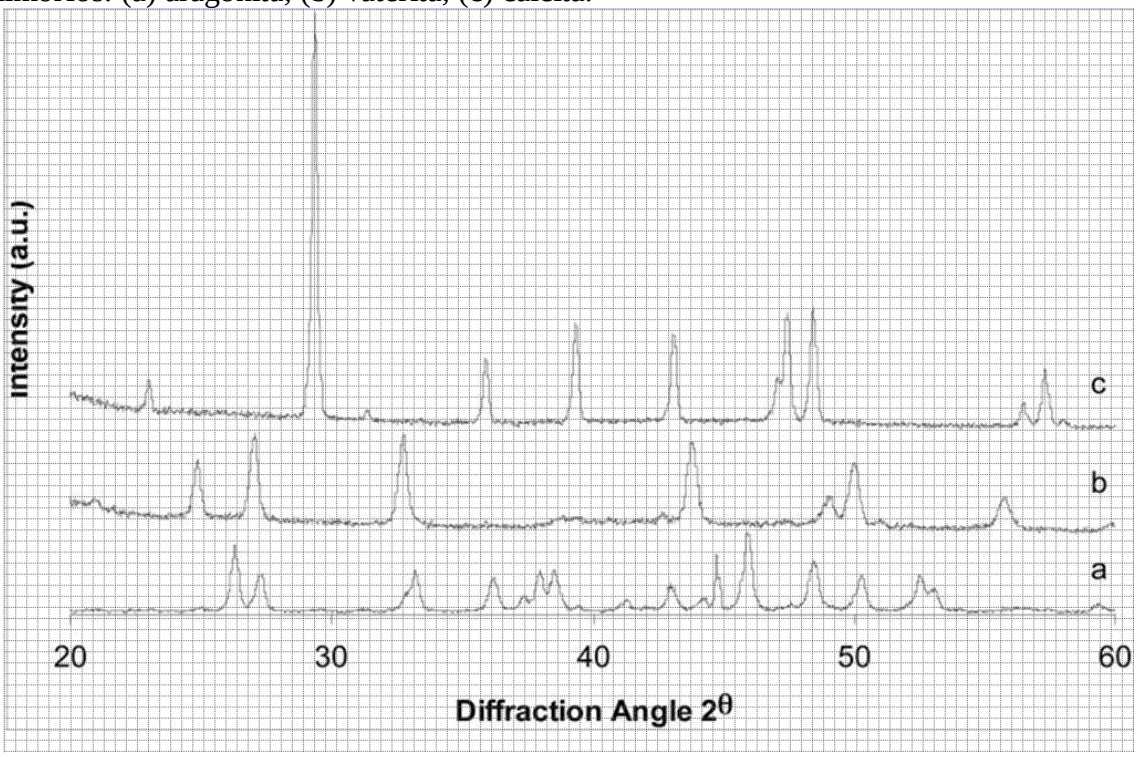
Figura 80 - Espectros de FTIR para os três carbonatos de cálcio polimorfos: (a) aragonita; (b) vaterita; (c) calcita.



Fonte: Ni e Ratner, 2008.

ANEXO 2 – Difratogramas de raios X padrões para $CaCO_3$.

Figura 81 - Difratograma de raios X padrão para os três tipos de carbonatos de cálcio polimorfos: (a) aragonita; (b) vaterita; (c) calcita.



Fonte: Ni e Ratner, 2008.