CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
ROSIMEIRE MARIA DA SILVA TEOTONIO

MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 12 PELA INCORPORAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NANOPARTICULADO

São Bernardo do Campo
2020

ROSIMEIRE MARIA DA SILVA TEOTONIO

MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 12 PELA INCORPORAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NANOPARTICULADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Orientado pelo Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

São Bernardo do Campo

2020

Teotonio, Rosimeire Maria da Silva.
Modificação das propriedades da poliamida 12 pela incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado / Rosimeire Maria da Silva Teotonio. São Bernardo do Campo, 2020.
153 f. : il.

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

1. Nanopartículas de Carbonato de Cálcio . 2. Poliamida 12. 3. Compósito. I. Bonse, Baltus Cornelius, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno: Rosimeire Maria da Silva Teotonio **Matrícula:** 218126-1

Título do Trabalho: Modificação das propriedades da poliamida 12 pela incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Data da realização da defesa: 28/02/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	
Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse	Ass.: _____
Profª Drª Adriana Martinelli Catelli de Souza	Ass.: _____
Prof. Dr. Augusto Teruo Morita	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 Luiz Silvan Nascimento da Silva e Inácia Maria da Silva por serem os principais responsáveis na formação do meu caráter e por me apoiar e incentivar em todos os momentos da minha vida. À minha irmã Rosalice Maria da Silva por acreditar no meu potencial e por todo auxílio. E, finalmente uma dedicação especial ao meu marido Rafael Zoadeli Teotonio por toda paciência, compreensão e apoio demonstrados ao longo desta trajetória e por todo gesto de amor que dividimos juntos em cada momento de nossa vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por essa oportunidade em ampliar os meus conhecimentos me mostrando que sempre é possível ir mais longe.

Ao meu marido pela complacência, paciência e apoio dispensados ao longo do desenvolvimento do mestrado.

Ao Centro Universitário FEI (Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros) pela concessão da bolsa do mestrado, a qual me proporcionou a oportunidade de realizar um dos grandes projetos da minha vida: o mestrado.

Agradecimento ao professor orientador Dr. Baltus Cornelius Bonse, pelo apoio e, principalmente pelos momentos dedicados ao desenvolvimento desta pesquisa.

À equipe do Centro de Laboratórios Mecânicos e Químicos, em especial aos técnicos Mirom, Jailson, Caio, Geleci, Fabrício, Paulo e à Adelaide e Marcela pelo apoio concedido em todos os momentos necessários para a realização dos procedimentos experimentais deste estudo.

Aos professores Dr. Alex Sandro Babetto, Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, Dr. Gilberto J. Pereira e Dr. Augusto Teruo Morita por todo auxílio e orientações dispensadas, os quais colaboraram para o desenvolvimento técnico desta pesquisa.

À empresa Voss Automotive Ltda pelo fornecimento da poliamida 12 e pelo apoio concedido ao longo do mestrado.

À empresa Imerys Carbonatos pelo fornecimento de dois *grades* de nanocarbonato de cálcio.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Por meio da modificação da poliamida 12 (PA12) pela incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado (NPCC), analisou-se o efeito do teor da carga nas propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos finais. Foram analisadas as composições contendo 0,1, 0,2, 0,5, 1, 5 e 10 % em massa do Socal 312 e 10 % em massa do Socal U1S2, além disso, comparou-se as PA12 extrudada e não extrudada. A caracterização dos NPCC ocorreu por meio da análise de BET (Brunauer, Emmett e Teller), a qual mostrou que o Socal 312 apresentou área superficial específica superior ao Socal U1S2. As micrografias revelaram que houve tendência de aglomeração de partículas a partir da adição de 1 % em NPCC, porém todas as amostras apresentaram boa distribuição da carga ao longo da matriz. As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) não evidenciaram diferenças na temperatura de fusão das composições. A temperatura de cristalização tende a aumentar à medida que aumenta o teor de carga na matriz. O grau de cristalinidade da PA12 extrudada aumentou em relação à não extrudada, o mesmo ocorre com o Socal 312 em relação ao Socal U1S2 contendo 10 % de carga. As análises termogravimétricas (TGA) mostraram que para teores a partir de 0,5 % NPCC, à medida que aumenta o teor de NPCC reduz-se a estabilidade térmica do material. O ensaio de calcinação em mufla confirmou os teores de resíduos apresentados pelo TGA a partir da adição de 5 % em NPCC e evidenciou boa distribuição da carga ao longo da matriz. As resistências à tração na ruptura, à flexão e os módulos elásticos de tração e flexão aumentaram a partir da adição de 1 % em NPCC e a temperatura de distorção ao calor (HDT) aumentou a partir de 0,2 % em NPCC, mostrando o efeito reforçante da nanocarga e o aumento na rigidez dos materiais. A resistência ao impacto (RI) a 23 °C diminuiu a partir da adição em 0,5 % de NPCC. A RI a -40 °C reduziu apenas com adição em 10 % em NPCC. A deformação na ruptura, tenacidade e a RI a 23 °C apresentaram redução na PA12 extrudada quando comparada com a não extrudada, possivelmente pelo fato do processamento de extrusão favorecer o aumento na cristalinidade, conforme verificado no ensaio de DSC. O Socal U1S2 também apresentou diferenças em relação ao Socal 312 na deformação na ruptura, módulo elástico de flexão e na HDT, provavelmente devido à sua menor área superficial em relação ao Socal 312. Portanto, a partir da incorporação de 1 % em NPCC na matriz de PA12, já é possível obter um nanocompósito com resistência mecânica maior comparada à PA12 pura, o qual pode ser uma alternativa viável para aplicações em que se deseja aumento nas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Nanopartículas de Carbonato de Cálcio. Poliamida 12. Compósito

ABSTRACT

Polyamide 12 (PA12) was modified by incorporating calcium carbonate nanoparticles (NPCC) to analyze the effect of the filler content on the mechanical and thermal properties of the final nanocomposites. Compositions containing 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5 and 10 wt% of Socal 312 and 10 wt% of Socal U1S2 were analyzed. Furthermore, extruded and non-extruded PA12 were compared. NPCC was characterized through BET analysis (Brunauer, Emmett and Teller), which confirmed that Socal 312 had a specific surface area superior to Socal U1S2. Scanning electron microscopy revealed a tendency of the particles to agglomerate at 1 wt% NPCC and higher. However, all samples showed good distribution of the filler throughout the matrix. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses did not show differences in the melting temperature of the compositions. Crystallization temperature tends to increase as the amount of filler in the matrix increases. Crystallinity degree showed differences only when comparing extruded and non-extruded PA12, the same occurs with Socal 312 in relation to Socal U1S2 containing 10 wt% of filler. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that for contents from 0.5 wt% NPCC, increasing NPCC content reduces the thermal stability of the material. Muffle calcination tests confirmed the residues content obtained with TGA at 5 wt% NPCC higher, and evidenced good distribution of the filler along the specimen. Tensile and flexural strength and tensile and flexural modulus started increasing at 1 wt% NPCC and HDT started increasing at 0.2 wt% NPCC, showing the reinforcing effect of nanofiller and the increase in stiffness of the materials. Impact strength at 23 °C decreased at 0.5 wt% NPCC. Impact strength at -40 °C reduced only with addition of 10 wt% NPCC. Strain at break, toughness and impact strength at 23 °C showed reduction in extruded PA12 when compared to non-extruded PA12, possibly because extrusion favors the increase in crystallinity, as verified in the DSC analysis. Socal U1S2 also showed differences in relation to Socal 312 in strain at break, flexural modulus and HDT, probably due to its lower specific surface area in relation to Socal 312. Therefore, the incorporation of 1 wt% NPCC in PA12, already allows to obtain a nanocomposite with greater mechanical strength compared to neat PA12, which can be a feasible alternative for applications where an increase in mechanical properties is desired.

Keywords: Calcium Carbonate Nanoparticles. Polyamide 12. Composite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Efeito do número de átomos de carbono metileno na temperatura de fusão das poliamidas 27
Figura 2 – Iniciação e propagação da polimerização por abertura de anel do ω-laurolactama 31
Figura 3 – Classificação dos materiais compósitos 35
Figura 4 – Estratégias de síntese de nanocompósitos 38
Figura 5 – Estrutura cristalina do carbonato de cálcio 41
Figura 6 – Fluxo do processamento realizado neste estudo 51
Figura 7 – Perfil da dupla rosca utilizada nesse estudo 52
Figura 8 – Molde de injeção utilizado para confecção dos corpos de prova (a) e corpo de prova obtido em um ciclo de injeção (b) 53
Figura 9 – Representação do corpo de prova dividido em 3 partes 56
Figura 10 – Micrografia gerada por MEV da amostra contendo 1 % de Socal 312 61
Figura 11 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 1 % de Socal 312 61
Figura 12 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 5 % de Socal 312 62
Figura 13 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 10 % de Socal 312 62
Figura 14 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 10 % de Socal U1S2 63
Figura 15 – Micrografias geradas por MEV com aumento de 10.000 vezes das amostras contendo a) 5 % de Socal 312; b) 10 % de Socal 312 e c) 10 % de Socal U1S2 . 63
Figura 16 – Representação gráfica dos resultados da temperatura de fusão 65
Figura 17 – Representação gráfica dos resultados de grau de cristalinidade 68
Figura 18 – Representação gráfica dos resultados de T_{max} 71
Figura 19 – Termogramas de perda de massa dos nanocarbonatos de cálcio Socal 312 e Socal U1S2 71
Figura 20 – Derivada dos termogramas de perda de massa dos nanocarbonatos de cálcio Socal 312 e Socal U1S2 72
Figura 21 – Representação gráfica dos resultados de teor de resíduos encontrados por meio da calcinação em mufla 74
Figura 22 – Representação gráfica dos resultados de resistência à tração na ruptura 76

Figura 23 – Representação gráfica da deformação na ruptura 78
Figura 24 – Representação gráfica dos resultados de tenacidade..... 80
Figura 25 – Representação gráfica dos resultados de módulo elástico de tração..... 82
Figura 26 – Representação gráfica dos resultados de resistência à flexão a uma deformação de 5 % 84
Figura 27 – Representação gráfica dos resultados de módulo elástico de flexão..... 86
Figura 28 – Representação gráfica dos resultados de resistência ao impacto a 23 °C e a -40 °C 89
Figura 29 – Representação gráfica dos resultados de HDT..... 93
Figura 30 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 extrudada 107
Figura 31 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada mostrando o eixo em temperatura..... 107
Figura 32 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada mostrando o eixo em tempo..... 108
Figura 33 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada 108
Figura 34 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada mostrando o eixo em temperatura..... 109
Figura 35 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada mostrando o eixo em tempo 109
Figura 36 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 0,1 % NPCC Socal 312..... 110
Figura 37 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 0,2 % NPCC Socal 312..... 110
Figura 38 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312..... 110
Figura 39 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura..... 111
Figura 40 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo 111
Figura 41 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312..... 112
Figura 42 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura..... 112

Figura 43 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo 113
Figura 44 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 1 % NPCC Socal 312 113
Figura 45 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 1 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura 114
Figura 46 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 1 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo 115
Figura 47 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 5 % NPCC Socal 312 115
Figura 48 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura 116
Figura 49 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo 116
Figura 50 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal 312 117
Figura 51 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura 117
Figura 52 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo 118
Figura 53 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal U1S2 118
Figura 54 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 extrudada 120
Figura 55 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada, corpo de prova 39 120
Figura 56 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada, corpo de prova 40 121
Figura 57 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada 121
Figura 58 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada, corpo de prova 39 122
Figura 59 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada, corpo de prova 41 122
Figura 60 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312 123
Figura 61 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 10 123
Figura 62 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 11 124

Figura 63 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312 124
Figura 64 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40 125
Figura 65 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312, corpo de prova 41 125
Figura 66 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 126
Figura 67 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 42 126
Figura 68 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 43 127
Figura 69 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 127
Figura 70 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 43 128
Figura 71 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 44 128
Figura 72 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312 129
Figura 73 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40 129
Figura 74 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 41 130
Figura 75 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312 130
Figura 76 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 39 131
Figura 77 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40 131
Figura 78 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312 132
Figura 79 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312, corpo de prova 39 132

Figura 80 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40 133
Figura 81 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2 133
Figura 82 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2, corpo de prova 39 134
Figura 83 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2, corpo de prova 40 134
Figura 84 – Termograma de TGA para nanocarbonato de cálcio Socal 312 135
Figura 85 – Termograma de TGA para nanocarbonato de cálcio Socal U1S2 135
Figura 86 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 extrudada 137
Figura 87 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada 137
Figura 88 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312 138
Figura 89 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312 138
Figura 90 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 139
Figura 91 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 139
Figura 92 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312 140
Figura 93 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312 140
Figura 94 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312 141
Figura 95 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2 141
Figura 96 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 extrudada 143
Figura 97 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada 143

Figura 98 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312 144
Figura 99 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312 144
Figura 100 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312..... 145
Figura 101 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 145
Figura 102 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312..... 146
Figura 103 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312..... 146
Figura 104 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312..... 147
Figura 105 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2 147
Figura 106 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 extrudada 149
Figura 107 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada 149
Figura 108 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312 150
Figura 109 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312 150
Figura 110 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 151
Figura 111 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312 151
Figura 112 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312 152
Figura 113 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312 152
Figura 114 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312 153
Figura 115 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2 153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho do mercado de poliamida por aplicação, em quilo toneladas (kt), 2013–2020 28
Tabela 2 – Principais propriedades das poliamidas 32
Tabela 3 – Tamanho e forma dos principais tipos de cargas utilizadas em termoplásticos 40
Tabela 4 – Consumo das principais cargas particuladas na Europa em 2017 42
Tabela 5 – Propriedades da poliamida 12 Vestamid L2140 47
Tabela 6 – Propriedades do nanocarbonato de cálcio Socal 312 48
Tabela 7 – Propriedades do nanocarbonato de cálcio Socal U1S2 48
Tabela 8 – Parâmetros do processo de extrusão 52
Tabela 9 – Parâmetros utilizados no processo de injeção 53
Tabela 10 – Nomenclatura das formulações injetadas neste projeto 59
Tabela 11 – Resultados de área superficial específica 60
Tabela 12 – Resultados da temperatura de fusão encontrados por meio do DSC 65
Tabela 13 – Aplicação da ANOVA para os resultados de temperatura de fusão 66
Tabela 14 – Resultados da temperatura de cristalização encontrados por meio do DSC 67
Tabela 15 – Resultados do grau de cristalinidade 68
Tabela 16 – Aplicação da ANOVA para os resultados de grau de cristalinidade 69
Tabela 17 – Resultados da temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima 70
Tabela 18 – Resultados do teor de resíduos encontrados por meio do TGA 73
Tabela 19 – Resultados do teor de resíduos encontrados por meio da calcinação em mufla 74
Tabela 20 – Resultados de resistência à tração na ruptura 75
Tabela 21 – Aplicação da ANOVA para os valores de resistência à tração na ruptura 77
Tabela 22 – Resultados de deformação na ruptura 78
Tabela 23 – Aplicação da ANOVA para os valores de deformação na ruptura 79
Tabela 24 – Resultados de tenacidade 80
Tabela 25 – Aplicação da ANOVA para os valores de tenacidade 81
Tabela 26 – Resultados de módulo elástico de tração 82
Tabela 27 – Aplicação da ANOVA para os valores de módulo elástico de tração 83
Tabela 28 – Resultados de resistência à flexão a uma deformação de 5 % 84
Tabela 29 – Aplicação da ANOVA para os valores de resistência à flexão em 5 % 85
Tabela 30 – Resultados de módulo elástico de flexão 86

Tabela 31 – Aplicação da ANOVA para os resultados de módulo elástico de flexão 87
Tabela 32 – Resultados da resistência ao impacto a 23 °C e a -40 °C 88
Tabela 33 – Análise estatística por ANOVA comparando os resultados de impacto a 23°C e a -40°C 89
Tabela 34 – Aplicação da ANOVA para os resultados de resistência ao impacto a 23 °C 90
Tabela 35 – Aplicação da ANOVA para os resultados da resistência ao impacto a -40 °C 90
Tabela 36 – Resultados de HDT 93
Tabela 37 – Aplicação da ANOVA para os valores de HDT 94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
AROP	Polimerização Aniônica de Abertura de Anel *(Anionic Ring Opening Polymerization)*
ASTM	Normas Americanas para Testes e Materiais *(American Standards for Testing and Materials)*
BET	Brunauer, Emmett e Teller (Técnica de análise de área superficial)
CCN	Carbonato de Cálcio Natural
CLQ	Centro de Laboratórios Químicos
CLM	Centro de Laboratórios Mecânicos
CP	Corpo de prova
Dp	Diâmetro médio da partícula
DP	Desvio Padrão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial *(Differential Scanning Calorimetry)*
FEI	Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros
GCC	Carbonato de cálcio moído *(Ground Calcium Carbonate)*
HB	Chama horizontal *(Horizontal Burning)*
HDT	Temperatura de Distorção ao Calor *(Heat Distortion Temperature)*
HDPE	Poli(etileno) de alta densidade *[High Density Poly(ethylene)]*
ISO	Organização Internacional para Padronização *(International Organization for Standardization)*
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada *(International Union of Pure and Applied Chemistry)*
kt	Quilotonelada
LDPE	Poli(etileno) de baixa densidade *[Low Density Poly(ethylene)]*
Mt	Megatonelada
MTS	Método Solvay
NaCl	Cloreto de Sódio
NaCL	Caprolactamato de Sódio
NPCC	Carbonato de Cálcio Nanoparticulado
OIT	Tempo de Indução Oxidativo *(Oxidation Induction Time)*
PA	Poliamida
PA11	Poliamida 11

PA12	Poliamida 12
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado *(Precipited Calcium Carbonate)*
PE	Poli(etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PP	Poli(propileno)
PPA	Poli(ftalamida)
PPO	Poli(óxido de propileno)
PUMA	Poli(uretano metacrilato)
RI	Resistência ao impacto
S_{BET}	Área superficial específica oriunda da análise de BET
Tc	Temperatura de cristalização
Tg	Temperatura de transição vítrea *(Glass Temperature)*
TGA	Análise termogravimétrica *(Thermogravimetric Analysis)*
Tm	Temperatura de fusão
T_{max}	Temperatura na qual a taxa de decomposição é a máxima
T_{onset}	Temperatura na qual ocorre o início da decomposição do material
UL	Laboratório de Certificação de Produtos e sua Segurança *(Underwriters Laboratories)*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22

1.1 JUSTIFICATIVA 23

1.2 OBJETIVO 23

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA 25

2.1 POLIAMIDAS 25

2.1.1 Obtenção e nomenclatura das poliamidas 25

2.1.2 Propriedades 26

2.1.3 Aplicações 28

2.2 POLIAMIDA 12 30

2.3 COMPÓSITO POLIMÉRICO 33

2.3.1 Nanocompósitos 36

2.4 CARBONATO DE CÁLCIO 39

2.4.1 Tratamento superficial de nanopartículas 43

2.5 ESTADO DA ARTE 44

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 47

3.1 MATERIAIS 47

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 48

3.2.1 Determinação da área superficial específica das nanopartículas por BET 49

3.2.2 Incorporação do nanocarbonato de cálcio na poliamida 12 49

3.2.3 Obtenção dos corpos de prova 52

3.2.4 Caracterização dos corpos de prova 53

3.2.4.1 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 54

3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 54

3.2.4.3 Análise termogravimétrica (TGA) 55

3.2.4.4 Determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla 56

3.2.4.5 Ensaio de tração 56

3.2.4.6 Ensaio de flexão 57

3.2.4.7 Ensaio de impacto 57

3.2.4.8 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT) 58

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 59

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO ... 59
4.1.1 Avaliação da área superficial específica pelo método BET ... 59
4.1.2 Avaliação morfológica por MEV ... 60
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES INJETADAS ... 64
4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) ... 64
4.2.1.1 Temperatura de fusão (Tm) ... 64
4.2.1.2 Temperatura de cristalização (Tc) ... 66
4.2.1.3 Grau de cristalinidade ... 67
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) ... 70
4.2.2.1 Temperatura de decomposição máxima ... 70
4.2.2.2 Teor de resíduos ... 72
4.2.3 Determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla ... 73
4.2.4 Propriedades mecânicas ... 75
4.2.4.1 Ensaio de Tração ... 75
4.2.4.1.1 Resistência à tração na ruptura ... 75
4.2.4.1.2 Deformação na ruptura ... 78
4.2.4.1.3 Tenacidade ... 80
4.2.4.1.4 Módulo Elástico de Tração ... 81
4.2.4.2 Ensaio de Flexão ... 83
4.2.4.2.1 Resistência à flexão ... 84
4.2.4.2.2 Módulo Elástico de Flexão ... 85
4.2.4.3 Ensaio de impacto a 23 °C e a -40 °C ... 88
4.2.5 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT) ... 92
5 CONCLUSÕES ... 95
REFERÊNCIAS ... 97
APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DE DSC ... 106
APÊNDICE B – CURVAS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA ... 119
APÊNDICE C – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO COM EXTENSÔMETRO DE 500 % ... 136
APÊNDICE D – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO COM

EXTENSÔMETRO DE 10 % 142
APÊNDICE E – CURVAS DO ENSAIO DE FLEXÃO 148

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos têm sido largamente utilizados em diversos segmentos industriais, pois apresentam baixo peso e bom desempenho em muitas aplicações que podem se beneficiar com estas propriedades. Muitas aplicações como estruturas de aeronaves estão usando materiais compósitos, e muitos esforços têm sido aplicados em inovações futuras com o objetivo de combinar propriedades sob medida e desenvolver métodos de processamento dinâmicos e baratos (GUPTA; DODDAMANI, 2018).

Quando a aplicação exige propriedades mecânicas e térmicas superiores, uma das alternativas é introduzir pequenas quantidades de nanopartículas à matriz polimérica. Dessa forma, há uma elevada área superficial resultando em uma boa interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas. Os nanocompósitos poliméricos reforçados por pequenas quantidades de nanopartículas são atraentes em diversos segmentos e são considerados materiais de engenharia excepcionalmente promissores (THOMAS et al., 2010).

Geralmente, incorpora-se nanopartículas de cargas minerais em matrizes poliméricas particularmente pelo fato de que proporcionam melhorias significativas nas propriedades mecânicas, térmicas, físicas e químicas do produto, em quantidades relativamente menores do que as micropartículas. (THOMAS et al., 2013). Uma das nanocargas que são incorporadas aos polímeros é o carbonato de cálcio, pois no universo das nanopartículas é a melhor combinação em termos de propriedades mecânicas e baixo custo, principalmente quando incorporado nas poliamidas (CHUAJIW; TAKATORI; FUKUSHIMA, 2014).

As poliamidas foram um dos primeiros polímeros a serem considerados como termoplásticos de engenharia e se destacam por suas propriedades mecânicas quando submetidas a altas temperaturas e na presença de solventes orgânicos. Graças a essas propriedades, as poliamidas, especialmente quando reforçadas com carga, são capazes de substituir os materiais metálicos em muitas aplicações (CIPET, 2011). Além disso, as poliamidas estão entre as classes de polímeros mais empregados dentro da categoria de polímeros de engenharia em razão de sua notável combinação entre desempenho e custo.

A PA12, quando comparada a outras poliamidas, possui menor concentração de grupos amida em sua cadeia polimérica, conferindo propriedades específicas como: baixa absorção de água, resultando em menos alterações de propriedades físicas em aplicações nas quais a umidade relativa varia significativamente, boa resistência química a solventes, fluidos hidráulicos, graxas, combustíveis, óleos e soluções salinas, boa resistência à abrasão, fadiga e baixo coeficiente de atrito durante o deslizamento (GILBERT et al., 2017).

Em contrapartida, a PA12, pelo seu custo mais elevado em relação às outras poliamidas, tem seu uso limitado a aplicações específicas, como tanques de combustível, tubulações de combustível, de freio e de ar para as indústrias automobilísticas, painéis solares e revestimentos de cabos para a produção *offshore* de petróleo e gás (NIELSEN; CHANG, 2013). É utilizada também para a fabricação de protótipos funcionais para as indústrias aeronáuticas, automotivas, eletrônicas e de embalagens (AUDOUSIRI; DHAKAL; ONUH, 2011).

Embora a PA12 seja o material não metálico mais utilizado para linhas de combustíveis automotivas/transporte, há poucos trabalhos que abordam a sua modificação com nanocargas, frente às outras poliamidas.

Neste contexto, será estudada a incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado em poliamida 12 quanto às suas propriedades mecânicas e térmicas para avaliar a viabilidade da aplicação do composto.

1.1 JUSTIFICATIVA

As principais motivações para a realização desse projeto são:

a) viabilizar um novo nanocompósito contendo baixa porcentagem de partícula em escala nanométrica ao polímero, de modo que as suas principais propriedades mecânicas e térmicas sejam melhoradas quando comparadas ao polímero sem adição de carga;
b) viabilizar possível substituição de peças que são constituídas em metais, em virtude de fatores como: processabilidade, maior velocidade de produção e peças mais leves e acessíveis.

Portanto, a grande motivação é otimizar um polímero em propriedades mecânicas e térmicas de grande importância para as principais aplicações da indústria, a qual pode representar a possibilidade do surgimento de novos produtos para novas aplicações e/ou reengenharia dos produtos e processos já existentes.

1.2 OBJETIVO

O objetivo desse estudo é incorporar carbonato de cálcio nanoparticulado em poliamida 12 e determinar as propriedades mecânicas e térmicas para avaliar a viabilidade da aplicação

do compósito. Para validação do estudo, investigar-se-á as modificações nas propriedades do material nanocompósito quando comparado com o polímero convencional.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo serão apresentados os principais conceitos sobre poliamidas, em específico a poliamida 12, bem como, compósito polimérico, nanocompósito, carbonato de cálcio e nanocarbonato de cálcio.

2.1 POLIAMIDAS

Nesta seção serão mostrados os principais conteúdos sobre poliamidas, bem como, sua obtenção e nomenclatura, suas principais propriedades e aplicações.

O desenvolvimento inicial das poliamidas deveu-se em grande parte ao trabalho de W. H. Carothers e seus colegas, que sintetizaram a poliamida 66 (PA66) em 1935, após extensas pesquisas sobre polimerização por condensação. A produção comercial desse polímero para posterior conversão em fibras foi iniciada pela DuPont Company em dezembro de 1939. As primeiras peças moldadas de poliamida foram produzidas em 1941. E desde então, estão entre as principais famílias de polímeros mais utilizadas dentre os polímeros de engenharia (GILBERT et al., 2017).

2.1.1 Obtenção e nomenclatura das poliamidas

Segundo Sibikin e Karger-Kocsis (2018), a maioria das poliamidas podem ser obtidas por meio da polimerização de policondensação, promovendo estruturas poliméricas versáteis devido à grande variedade de compostos diamina e ácido dicarboxílico. Além da policondensação, algumas poliamidas podem ser obtidas por meio da polimerização aniônica de abertura de anel (AROP) das lactamas cíclicas correspondentes, como por exemplo a PA12, que é obtida por meio do precursor ω-laurolactama (*lauryllactam*).

Na nomenclatura das poliamidas há a presença de números que representam o número de átomos de carbono contidos no grupo amida do polímero. O primeiro algarismo representa o número de átomos de carbono contidos no monômero de diamina. Já o segundo algarismo indica o número de átomos de carbono do ácido dicarboxílico. Caso a poliamida seja produzida por aminoácidos, o algarismo corresponde ao número de átomos de carbono dos aminoácidos. Exemplos destas poliamidas: poliamida 610, poliamida 612, poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12 (MCKEEN, 2017). Ressalta-se que as abreviações e nomenclaturas dos polímeros

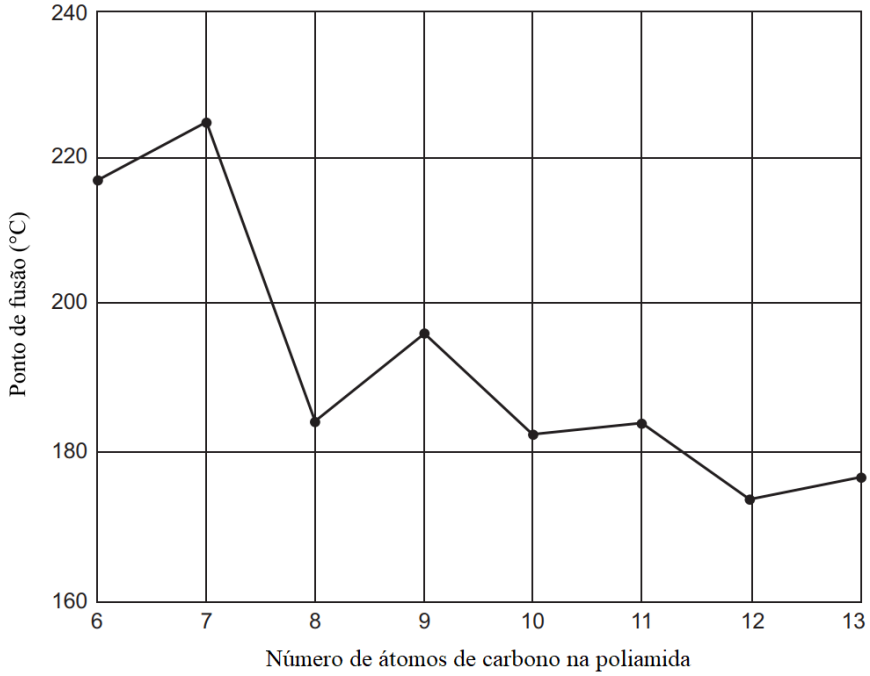
utilizadas neste estudo seguem as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (HE et al., 2014).

2.1.2 Propriedades

As propriedades das poliamidas podem ser afetadas consideravelmente devido a alguns fatores como:

a) a distância entre os grupos –CONH–: é a presença dos grupos –CONH– que diferenciam as poliamidas do polietileno e quanto maior a concentração, maior é a diferença nas propriedades. Quanto maior a concentração do grupo amida (ou seja, quanto menor a distância entre os grupos –CONH–), maior será a densidade do material e as forças necessárias para separar mecanicamente as moléculas do polímero. A temperatura de fusão, assim como a cristalização, depende muito do arranjo das cadeias poliméricas, isto é, a temperatura de fusão é aumentada pela coesão da cadeia, por exemplo, as poliamidas têm temperatura de fusão superior ao PE (polietileno), mas isso diminui à medida que o comprimento de grupos metilênicos na cadeia aumenta, pois a concentração de ligações de hidrogênio diminui. Outro exemplo é o polietileno de alta densidade (HDPE), que é principalmente linear e apresenta temperatura de fusão mais alta que o LDPE (polietileno de baixa densidade), que contém ramificações curtas. Outro exemplo é a PA66 que apresenta temperatura de fusão maior do que a PA6 (poliamida 6), pois a PA66 (poliamida 66) apresenta maior concentração de ligações de hidrogênio. O efeito da temperatura de fusão versus o tamanho da cadeia da poliamida é mostrado na figura 1. Estes polímeros que possuem maiores espaçamentos entre os grupos repetitivos, apresentam redução na atração molecular e, consequentemente, menor cristalinidade e capacidade de cristalização. Já os polímeros que possuem menores espaçamentos entre os grupos (maior número de pontes de hidrogênio) apresentam altos valores de absorção de água. A maior concentração do grupo amida (ou seja, a menor a distância entre os grupos –CONH–) resulta em uma maior resistência à tração, rigidez, fluência, temperatura de deformação ao calor e resistência a hidrocarbonetos. A temperatura de fusão também é aumentada pela rigidez da cadeia, por exemplo, o PP (polipropileno) tem uma temperatura de fusão mais alta que o PE; o PET [Poli(tereftalato de etileno)] tem uma temperatura de fusão mais alta que o PBT [Poli(tereftalato de butileno)] (GILBERT et al., 2017).

Figura 1 – Efeito do número de átomos de carbono metileno na temperatura de fusão das poliamidas



Fonte: Autora “adaptado de” Gilbert et al., 2017, p. 69

b. massa molar: quanto maior for a massa molar maior é a viscosidade do fundido. Materiais com viscosidades mais altas são adequados para o processamento de extrusão (GILBERT et al., 2017).

As poliamidas destacam-se entre os polímeros de engenharia por sua boa resistência química e à abrasão, boa resistência ao impacto e à flexão, alta resistência à fadiga e baixo coeficiente de atrito (DONG et al., 2017). Em contrapartida, as poliamidas são higroscópicas e sua estabilidade dimensional é inferior aos demais polímeros de engenharia, afetando as dimensões do produto final, uma vez que ocorre o inchamento do material após a absorção de água (PREDA et al., 2015).

Pelo fato das poliamidas possuírem a tendência em absorver água devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio (que se transformam em hidroxilas), essa água absorvida da umidade do ar age como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares, uma vez que essas moléculas ficam entre as cadeias, aumentando a mobilidade molecular, diminuindo a cristalinidade, a temperatura de transição vítrea (Tg) e as forças de atração entre elas. Consequentemente, ocorre o aumento da tenacidade do material e a redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração, compressão e flexão (PREDA et al., 2015).

As estruturas moleculares dos polímeros, bem como sua forma e massa molar são fatores imprescindíveis para definir suas características físicas. Atualmente, as técnicas de síntese de polímeros possibilitam um controle sobre essas variáveis com várias alternativas de cadeias estruturais (THOMÉ, 2016).

2.1.3 Aplicações

No passado, a maior parte das poliamidas era usada somente na forma de fibras, no entanto, a sua utilização em engenharia e em outras aplicações aumentou para cerca de 50 %. É previsto que até 2020 menos de 50 % das poliamidas produzidas sejam utilizadas em fibras e têxteis e representarão em torno de 20 % do mercado automotivo, conforme mostrado na tabela 1 (GILBERT et al., 2017).

Tabela 1 – Tamanho do mercado de poliamida por aplicação, em quilo toneladas (kt), 2013–2020

Aplicação	2013	2014	2015	2020 (Previsto)
Fibras e têxteis	3888,2 (52 %)	3967,2 (51,5 %)	4058,3 (50,5 %)	4527,6 (46,5 %)
Automotivo	1283,2 (17 %)	1346,5 (17,5 %)	1431,0 (18 %)	1951,3 (20 %)
Elétricos e eletrônicos	842,5 (11 %)	880,8 (11,5 %)	921,3 (11,5 %)	1181,5 (12 %)
Filmes e revestimentos	496,9 (7 %)	521,9 (7 %)	549,6 (7 %)	716,1 (7 %)
Industrial / Maquinário	411,7 (5,5 %)	427,3 (5,5 %)	444,6 (5,5 %)	550,5 (6 %)
Bens de consumo e eletrodomésticos	364,1 (5 %)	383,7 (5 %)	405,2 (5 %)	541,4 (5,5 %)
Outros	176,2 (2,5 %)	187,0 (2 %)	199,3 (2,5 %)	281,0 (3 %)
Total	**7462,8**	**7714,2**	**8009,2**	**9749,7**

Fonte: Gilbert et al., 2017

O consumo global de poliamidas até 2015 foi de cerca de 8 Mt por ano conforme mostrado na tabela 1. Dados mostram que a produção mundial anual da PA6 é de 4,3 Mt e da PA66 é de 3,4 Mt, portanto, a produção das demais poliamidas (PA46, PA610, PA11 e PA12) é menor. O último grupo de poliamidas é usado principalmente em aplicações específicas nas quais a PA6 e PA66 não são adequadas (GILBERT et al., 2017).

As poliamidas fazem parte de um dos principais grupos de termoplásticos de engenharia em termos de volume. A tabela 1 mostra que a principal aplicação das poliamidas depois das

fibras e têxteis é o setor automotivo, seguido pelas indústrias elétrica e eletrônica (GILBERT et al., 2017).

A maioria dos produtos fornecidos em poliamidas são moldados por injeção, isso mostra a predominância da moldagem por injeção para o processamento de poliamidas (GILBERT et al., 2017).

Há um uso extensivo de PA6, PA66, PA610, PA11 e PA12 na engenharia mecânica. Aplicações bem conhecidas incluem engrenagens, rolamentos, buchas e vedações de válvulas.

As poliamidas têm sido largamente utilizadas em aplicações especiais, nas quais sua tenacidade, rigidez, resistência à abrasão, boa resistência a hidrocarbonetos e estabilidade térmica razoável são importantes (GILBERT et al., 2017).

Devido ao seu alto custo, elas não se tornaram materiais de uso geral, como polietileno e poliestireno, que representam cerca de um terço do preço das poliamidas (GILBERT et al., 2017).

Muitas aplicações automotivas envolveram a substituição de metal por poliamidas, permitindo redução de massa, economia de energia do veículo em uso e oferecendo a oportunidade de moldar uma peça quando anteriormente uma peça de metal exigia a montagem de várias peças ou, alternativamente, usinagem extensiva com consequente desperdício de material. Um grande exemplo são os coletores de admissão em poliamida, os quais apresentam alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão, são mais leves e mais baratos que o alumínio (considerando os custos de ferramentas) (GILBERT et al., 2017).

As aplicações dentro dos capôs dos veículos mostraram um crescimento particularmente alto. Exemplos típicos incluem coletores de admissão de ar, tampas do acionador, tampas de motores, reservatórios, dutos e sistemas de indução de ar, tanques nas extremidades do radiador, tubos de combustível, freio, ar e sucção, conectores elétricos e outros (GILBERT et al., 2017).

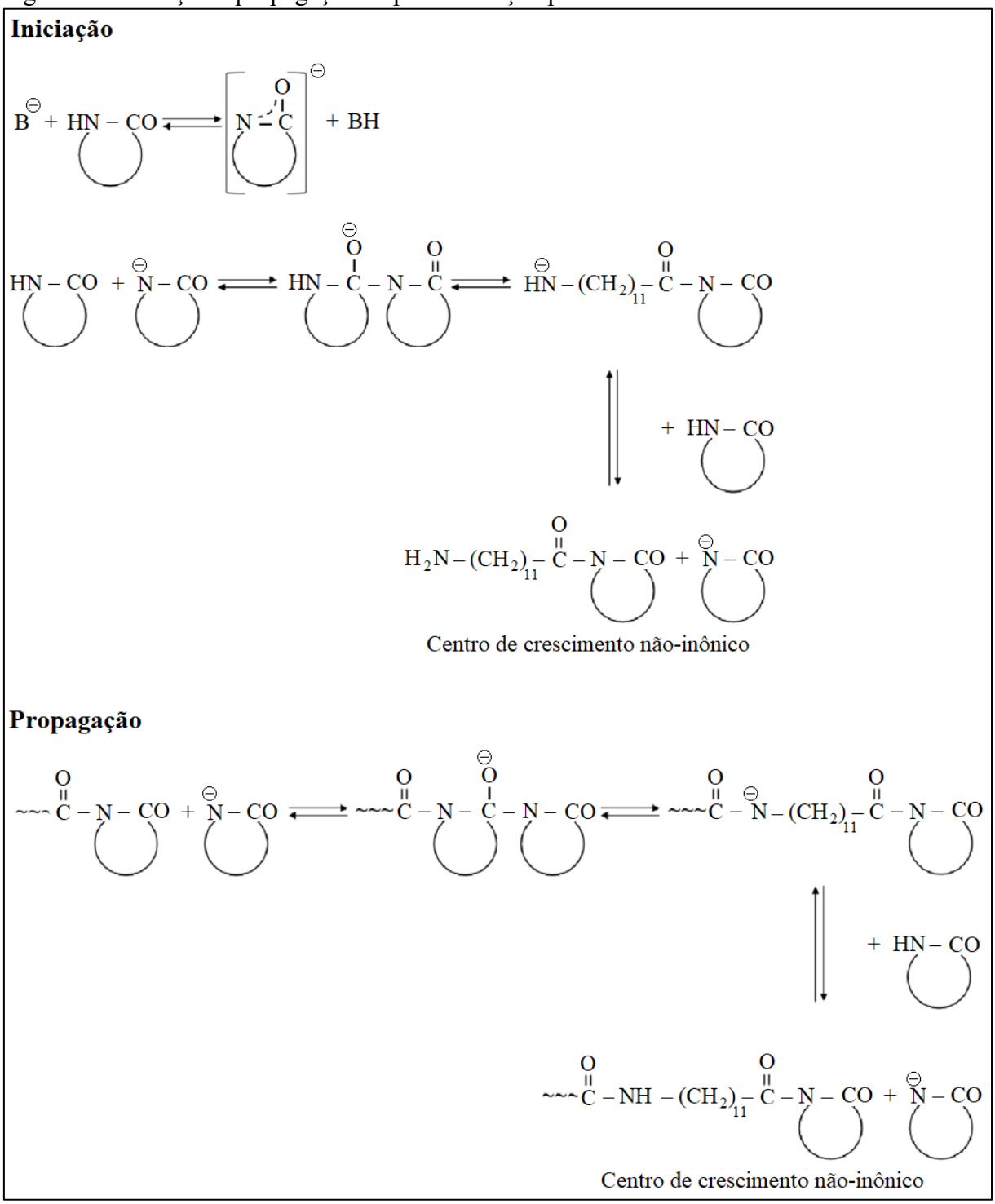
As propriedades autolubrificantes das poliamidas as tornam úteis para engrenagens e rolamentos. As peças móveis de poliamida podem ser frequentemente operadas sem lubrificação e funcionam silenciosamente. Outras aplicações automotivas incluem as maçanetas de portas como parte integrante do corpo do veículo, as quais devem apresentar excelente aparência de superfície, capacidade de pintura, resistência aos raios ultravioleta e boas propriedades mecânicas como rigidez e tenacidade (GILBERT et al., 2017).

2.2 POLIAMIDA 12

A poliamida 12 provém do petróleo e é produzida em uma reação conhecida como "polimerização por abertura de anel (AROP)" do laurolactama (dodecanolactama ou dodecil-lactama), substância química derivada do butadieno (ADE; EEDEN; PLESSIS, 2019).

Embora a polimerização de lactamas possa ser iniciada por ácidos (polimerização catiônica), ela raramente é utilizada, porque produz produtos de baixo massa molar com baixas conversões. A polimerização de lactamas tecnologicamente relevante e viável é denominada polimerização aniônica, que é iniciada por bases fortes formando os ânions livres de lactama. O mecanismo da AROP das lactamas é bem conhecido e foi resumido na década de 1970. Na figura 2 é mostrado a polimerização aniônica de abertura de anel da PA12. Como o ânion amina (amínico) é mais básico do que o ânion lactama inicial, um novo ânion lactama e ω-aminoacilactama se formam por meio da troca rápida de prótons. A propagação prossegue por ataque nucleofílico repetido do ânion lactama no grupo carbonil endocíclico do centro de crescimento não iônico. Assim, a propagação consiste em acilações repetidas dos ânions lactama, como mostrado na figura 2 (SIBIKIN; KARGER-KOCSIS, 2018).

Figura 2 – Iniciação e propagação da polimerização por abertura de anel do ω-laurolactama



Fonte: Autora "adaptado de" Sibikin; Karger-Kocsis, 2018, p. 2

A formação de lactama N-acilada é a etapa de controle da polimerização por abertura de anel não ativada das lactamas. Dessa forma, a taxa de propagação da AROP aumentará acentuadamente à medida que introduz compostos da estrutura da N-acilactama, que podem superar o papel dos centros de crescimento (figura 2). Um iniciador (ou ativador) está praticamente sempre presente na AROP. Estes iniciadores são principalmente sais alcalinos de

lactamas, sendo que o caprolactamato de sódio (NaCL) é o iniciador mais utilizado (SIBIKIN; KARGER-KOCSIS, 2018).

A poliamida 12 possui características muito similares à poliamida 11. Dentre todas as poliamidas, é a que possui menor absorção de água, exibindo ainda, alta resistência ao impacto, resistência a solventes polares e não polares e baixa fluência e é por isso que esse polímero apresenta excelente relação entre custo e desempenho (EVONIK INDUSTRIES, 2011). A tabela 2 mostra as principais diferenças entre a poliamida 12 e as outras poliamidas. Essas diferenças estão associadas com a estrutura molecular de cada poliamida.

Tabela 2 – Principais propriedades das poliamidas

Propriedades	**PA6**	**PA11**	**PA12**	**PA66**	**PA610**	**PA612**
Temperatura de Fusão (°C)	215	185	177	252	215	210
Densidade (g/cm³)	1,14	1,04	1,02	1,15	1,08	1,07
Resistência à tração (MPa)	83	55	52	83	62	59
Módulo de Flexão (MPa)	2758	1241	1172	2826	2413	1999
Higroscopicidade (%) 24h de imersão	1,70	0,30	0,25	1,50	0,50	0,40

Fonte: Autora “adaptado de” Quevedo, 2016

A massa molar média das poliamidas 12 encontra-se na faixa entre 23.400 a 44.100 g/mol. Já o intervalo de temperatura de fusão das poliamidas 12 é o menor dentre os grupos das poliamidas, em torno de 176-178 °C e a viscosidade da massa fundida é diretamente afetada pela umidade (LINDBERG et al., 2018; WYPYCH, 2016; MCKEEN, 2017).

A poliamida 12 faz parte de um importante grupo de poliamidas alifáticas lineares, sendo um polímero semicristalino que exibe relativamente boa resistência ao calor, à abrasão e aos raios ultravioletas, além de apresentar alta resistência química a solventes polares e não polares comparada com as demais poliamidas. Pelo fato de sua cadeia ser alifática linear e pela baixa faixa de fusão, isso relativamente confere ao polímero boa flexibilidade, baixa densidade, alta resistência ao impacto e boa estabilidade térmica (LADKAU, 2016).

Como visto no capítulo 2.1.2, a estrutura molecular também afeta diretamente a cristalização e a fusão da poliamida 12, ou seja, a maior distância entre os grupos amida em uma mesma molécula diminui a atração intermolecular e, consequentemente, reduz a temperatura de cristalização e de fusão, alterando as propriedades físicas da poliamida, além de influenciarem as propriedades mecânicas e químicas (LECOUVET et al., 2011).

Em altas temperaturas, a cristalização da poliamida 12 ocorre a partir da fusão em função da nucleação e do crescimento de arranjos esféricos (esferulitos). A cristalização da poliamida 12 é dependente da taxa de nucleação, α, e da taxa de crescimentos dos esferulitos, G. Sendo assim, se α e G desenvolverem de forma adequada, a cinética de cristalização poderá, portanto, ser obtida usando o método desenvolvido por Avrami (PAOLUCCI et al., 2018).

A poliamida 12, por ser um dos polímeros com maiores desempenhos, é usada em diversas aplicações, como:

a) componentes de engenharia de precisão;
b) dutos flexíveis, formando barreiras quimicamente resistentes a fim de manter a estanqueidade da linha e consequentemente impedindo que o fluido tenha contato com outras camadas do duto;
c) revestimento para cabos;
d) linhas de combustível automotivo;
e) mangueira de extração de petróleo debaixo do mar;
f) ventiladores para motores elétricos;
g) tubulação de freio;
h) tubos flexíveis para gás;
i) componentes para dispositivos elétricos e cateteres;
j) calçados esportivos (EVONIK INDUSTRIES, 2011).

2.3 COMPÓSITO POLIMÉRICO

Um compósito consiste na formação de dois ou mais materiais em uma estrutura bifásica: a fase dispersante (matriz), representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pela carga, que apresentam insolubilidade entre si, cujas fases são separadas por uma interface distinta. A formação de um compósito resulta em um material com propriedades diferentes dos materiais que o constitui, ou seja, tanto a matriz quanto o reforço mantêm suas propriedades intrínsecas, mas quando juntos apresentam propriedades que não podem ser alcançadas por nenhum dos materiais isolados. São chamados materiais híbridos aqueles compósitos que apresentam dois ou mais reforços diferentes em uma matriz comum para atingir uma variedade de características diferentes. A região da interface de um compósito é alvo de muitos estudos, pois está diretamente relacionada com o desempenho de propriedades do compósito como um todo (JEFFERSON; ARUMUGAM; DHAKAL, 2018).

A eficiência máxima de um compósito é obtida quando se conhece as propriedades intrínsecas de cada material que constitui o material compósito, principalmente quando se trata da fase matriz, que representa a superfície final, de modo a determinar importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e a capacidade de transferir tensões externas para a fase dispersa. Dentre as principais funções da fase dispersa destacam-se a rigidez, estabilidade dimensional e resistência ao impacto (GILBERT et al., 2017).

Embora as cargas tenham sido utilizadas inicialmente para reduzir custos, isso se tornou menos importante à medida que o preço dos polímeros reduziu e outros benefícios foram alcançados. Como os termofixos e os termoplásticos de engenharia geralmente são mais caros, há mais possibilidades de economia com eles do que com os termoplásticos de *commodities* (GILBERT et al., 2017).

Os principais motivos pelos quais as cargas são largamente utilizadas em polímeros incluem: redução de custo; aumento na resistência ao calor, à compressão e na rigidez; redução na fluência e no encolhimento durante a polimerização ou moldagem; alteração das propriedades elétricas; modificação na densidade; melhoria na resistência à abrasão, tração, flexão, impacto; melhoria na estabilidade dimensional; alteração na aparência, opacidade e brilho (GILBERT et al., 2017).

Atualmente, os compósitos formados por matrizes termoplásticas de engenharia tornaram-se grandes destaques em muitas indústrias, como por exemplo, em indústrias automotivas e aeroespaciais, principalmente devido à boa propriedade mecânica apresentada por estes compósitos. No entanto, a escolha da matriz termoplástica depende da aplicação pretendida (DKIER et al., 2019). Além disso, os compósitos poliméricos se destacam em inúmeras aplicações, como esportes, estruturas *offshore*, civil, construção e marinha. Algumas aplicações de materiais compósitos são mostradas no quadro 1. Cada setor procura características atraentes que os compósitos devem satisfazer (JEFFERSON; ARUMUGAM; DHAKAL, 2018).

Quadro 1 – Principais aplicações dos compósitos poliméricos

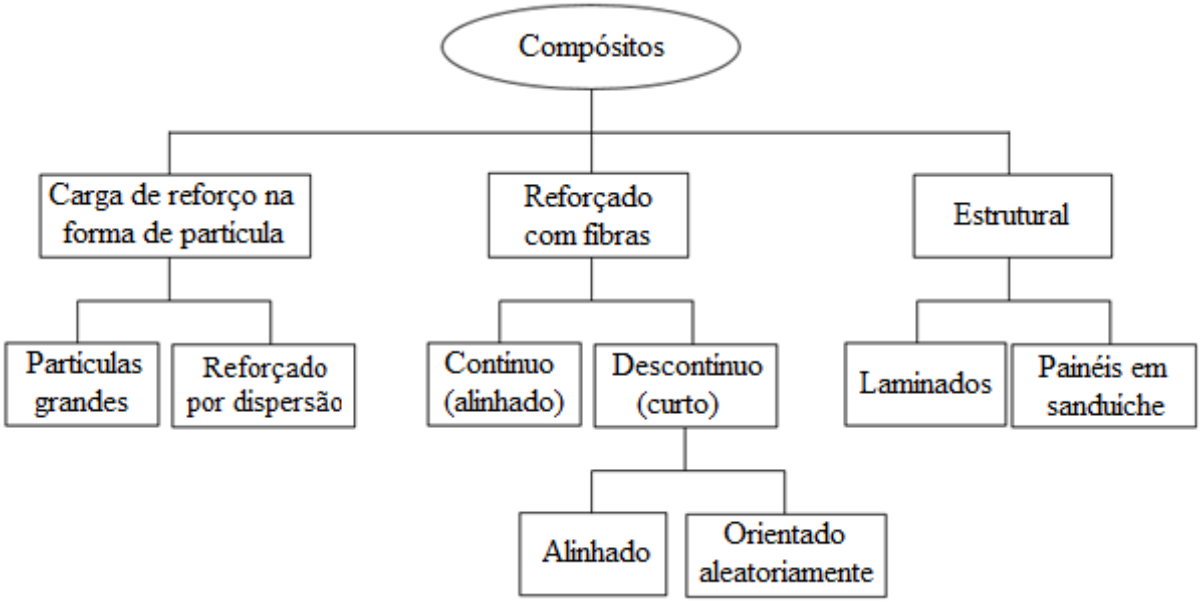
Área de aplicação	
Marinha	Carcaça de navio, tampas de motor
Química	Impulsores, tubos, válvulas, tanque de alta-pressão
Transporte	Feixe de molas, eixos, painéis, parachoques
Aeronáutica	Asas primárias, porta de carga, painéis internos, assentos, elevadores, reforços
Aeroespacial	Tanque de combustível, antena, caixas de motores de foguetes
Doméstico	Mobília de casa, portas, painéis de janela, escada
Médica	Cadeiras de roda, órteses
Lazer	Quadros de bicicleta, capacetes, equipamentos esportivos como raquete de tênis, varas de pescar
Elétrica	Isoladores, conectores, interruptores
Construção	Cabos, suportes, plataforma, estrutura

Fonte: Jefferson, Arumugam, Dhakal, 2018

Compósitos de matrizes poliméricas são os mais utilizados, graças aos benefícios que os polímeros oferecem em relação aos materiais convencionais, como por exemplo redução de custo. A maior parte das aplicações que envolvem compósitos de matrizes poliméricas, envolve cargas como materiais particulados, a fim de proporcionar melhores propriedades e adequar aos requisitos solicitados pelo mercado (GILBERT et al., 2017).

Os materiais compósitos podem ser divididos em três categorias principais: compósito reforçado com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais, conforme representado no esquema da figura 3 (MOLINA, 2015).

Figura 3 – Classificação dos materiais compósitos



Fonte: Autora “adaptado de” Molina, 2015, p. 36

Na figura 3, é possível observar que os compósitos reforçados com partículas podem ser subclassificados por partículas grandes e por dispersão. A diferença entre essas duas subclassificações está baseada no mecanismo do reforço ou aumento da resistência. O termo "grande" indica que as interações entre partícula e matriz não pode ser tratada em nível atômico ou molecular, pois as partículas são grandes, duras e mais rígidas do que a matriz, tendendo restringir o movimento da matriz na vizinhança de cada partícula (MOLINA, 2015).

Já os compósitos que têm suas propriedades reforçadas por dispersão, as partículas são, na maioria das vezes, muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm (10 e 100 nm). Nesse caso, as interações partícula-matriz ocorrem em nível atômico ou molecular, levando ao aumento da resistência do material. O mecanismo de reforço por dispersão ocorre da seguinte forma: enquanto a matriz suporta a maior parte de uma determinada carga aplicada, as nanopartículas dispersas têm o papel de evitar ou dificultar o movimento de cadeias. Assim sendo, a deformação plástica é restringida de tal modo que a resistência à tração e a rigidez são melhoradas (MOLINA, 2015). Esse mecanismo é o foco deste estudo.

O aumento da resistência por dispersão de partículas na matriz polimérica resulta em melhor resistência quando se trata de partículas extremamente pequenas, pois além de terem maior área superficial, também restringem o movimento das cadeias, ou seja, o mecanismo do aumento da resistência abrange interações que podem ser abordadas em nível atômico (GILBERT et al., 2017).

2.3.1 Nanocompósitos

Os materiais nanocompósitos começaram a ser estudados pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota nas décadas de 70 sendo que o primeiro desenvolvimento foi uma combinação de argila e poliamida 6 para a obtenção de um nanocompósito de matriz polimérica, que mostrou melhorias significativas nas propriedades mecânicas e de barreira, com a adição de carga muito baixa, da ordem de 5 % em massa. Isso se deve principalmente à grande área superficial dessas argilas, que são constituídas por camadas individuais de 1 nm de espessura, empilhadas em várias dezenas de camadas. Poucos anos depois, o Laboratório de Pesquisas da Toyota colaborou com a empresa Ube Industries, produzindo um nanocompósito polimérico que foi aplicado como componentes em seus automóveis (AGASSANT et al., 2017).

Nos últimos anos, "nanomaterial" e "nanotecnologia" tornaram-se termos conhecidos, não apenas entre cientistas, engenheiros e arquitetos, mas também com o público em geral. Devido ao seu excelente comportamento, os nanomateriais ganharam enorme atenção em

aplicações automotivas, embalagens, eletrônicas, aeroespacial, materiais têxteis, fármacos, esportes (como: raquetes de tênis, tacos de beisebol, bicicletas), médica e biomédica e têm potencial significativo para muitas aplicações tecnológicas avançadas modernas. Nesse sentido, um grande esforço de pesquisa e desenvolvimento surgiu em sistemas híbridos orgânico-inorgânicos e, em particular, foi dada atenção àqueles em que nanopartículas estão dispersas em uma matriz polimérica. Essa classe de materiais é denominada "nanocompósito polimérico" e mostra propriedades únicas de valor agregado que estão completamente ausentes em compósitos convencionais (HULL et al., 2018). Um mercado bem estabelecido é o de pneus, onde nanopartículas foram usadas para aprimorar certas propriedades, conforme destacado por Kumar et al. (2017) em uma perspectiva recente, ou seja, no desenvolvimento de tais produtos utilizando nanocompósitos poliméricos, vários tipos de nanopartículas inorgânicas foram incorporados em várias matrizes poliméricas para aproveitar propriedades superiores emergentes.

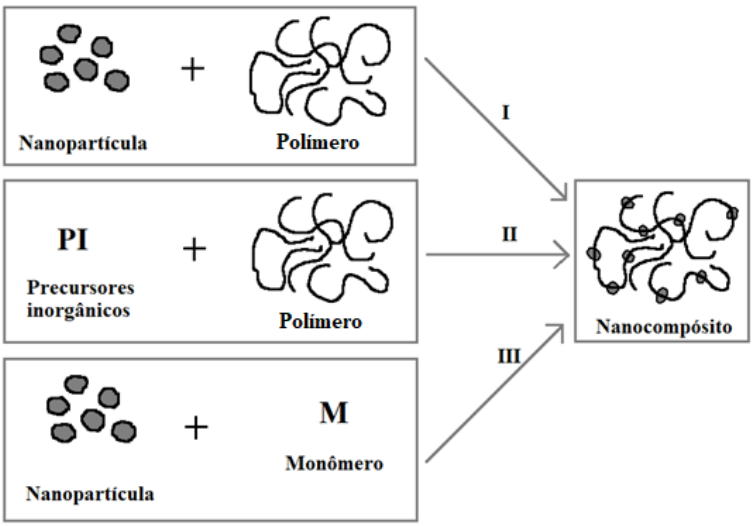
Os constituintes de um nanocompósito podem ser de classe inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. Os nanocompósitos poliméricos podem ser considerados como de natureza inorgânica/orgânica fundamentando-se no tipo de ligações químicas que ocorrem na interface (HARITO et al., 2019).

Os nanocompósitos, de uma forma geral, podem ser divididos em quatro principais classes baseando-se nos tipos de matrizes empregadas, como:

a) nanocompósitos de matrizes cerâmicas;
b) nanocompósitos de matrizes metálicas;
c) nanocompósitos de matrizes poliméricas;
d) nanocompósitos híbridos (HARITO et al., 2019; HULL et al., 2018).

O nível de organização das nanoestruturas e suas propriedades dependem de alguns fatores, como: natureza dos componentes orgânicos e inorgânicos de sua estrutura, as interações sinérgicas que são geradas entre matriz e reforço e da síntese adotada para a produção do nanocompósito, que pode ser uma mistura simples de componentes (I), preparação das partículas in situ (II) ou uma polimerização in situ (III), conforme demonstrado na figura 4 (HARITO et al., 2019).

Figura 4 – Estratégias de síntese de nanocompósitos



Fonte: Autora "adaptado de" Bramhill, Ross, 2017, p. 4

Os nanocompósitos apresentam elevadas propriedades quando comparadas aos compósitos convencionais. Estas propriedades estão diretamente associadas à elevada área superficial por unidade de volume que as nanopartículas apresentam e em consequência disso, o elevado número de pontos disponíveis para interações que podem ocorrer entre elas e a matriz polimérica. Estas interações que ocorrem na interface variam dependendo da natureza da nanopartículas, do polímero e do método de síntese utilizado. A introdução de nanopartículas em matrizes poliméricas promove aumento significativo das propriedades como resistência à tração, módulo de Young, resistência ao impacto, estabilidade térmica, resistência ao fogo, etc, quando comparados com os compósitos convencionais (HULL et al., 2018).

Cheng et al. (2017) demonstraram que nanopartículas menores que 1,8 nm afetaram as propriedades dos polímeros de forma mais eficiente do que nanopartículas maiores (de 10 a 50 nm), nos casos em que as interações partícula-polímero são boas e que apresentam boa dispersão e distribuição. Por outro lado, há um tamanho crítico de partícula necessário para obter melhorias nas propriedades, ou seja, em alguns casos, partículas menores podem resultar em queda, por exemplo, das propriedades mecânicas. Isso pode ser devido ao efeito de plastificação de partículas extremamente pequenas, especialmente esféricas.

Uma boa adesão entre as fases compostas dos nanocompósitos e a distribuição uniforme dos reforços na matriz polimérica são características fundamentais para permitir a obtenção de um material nanocompósito com propriedades elevadas. Uma boa e uniforme dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica resulta em uma larga interação interfacial, proporcionando propriedades específicas que caracterizam os nanocompósitos como uma

classe exclusiva de materiais. Isso quer dizer que quando as nanopartículas estão bem dispersas, os nanocompósitos resultantes tendem a exibir melhores propriedades emergentes em comparação com os compósitos tradicionais ou com os nanocompósitos contendo nanopartículas mal dispersas (HULL et al., 2018).

O desempenho dos nanocompósitos poliméricos é afetado pelas características das cargas (incluindo a proporção, a fração volumétrica, o tamanho e a área superficial específica), bem como as interações entre as fases. Embora tenham sido feitos grandes avanços na pesquisa e desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos nas últimas duas décadas, a dispersão e a distribuição das nanopartículas na matriz polimérica continua sendo um desafio fundamental para sua ampla aplicação, pois é afetada por uma grande área superficial específica das partículas em escala nanométrica e pelas interações e forças atrativas entre elas, favorecendo a formação de aglomerados no nanocompósito produzido e consequente redução das propriedades mecânicas e térmicas. Quando se dispersa um nanocarga em uma matriz, o objetivo sempre será ter uma uniformidade completa das nanopartículas, de modo que haja uma grande interação entre a matriz e o reforço. Naturalmente, não é interessante de forma alguma o nanocompósito exibir aglomerados em sua estrutura, pois há três principais fatores preocupantes quando isso acontece (HULL et al., 2018):

a) diminuição da área superficial;
b) formação de pequenos defeitos, propiciando a propagação de trincas no interior dos nanocompósitos;
c) formação de pontos de concentração de tensão, promovendo alta fragilidade no nanocompósito desenvolvido (HULL et al., 2018).

2.4 CARBONATO DE CÁLCIO

As principais cargas utilizadas em termoplásticos são os carbonatos de cálcio. A tabela 3 apresenta os tamanhos e as formas das principais cargas utilizadas em matrizes poliméricas (PALSULE; ROTHON, 2017).

Tabela 3 – Tamanho e forma dos principais tipos de cargas utilizadas em termoplásticos

Tipo de mineral	Forma	Razão de aspecto	Tamanho d_{50} (µm)
Carbonato de cálcio		1	2
Dolomita		1	2
Sílica		1	2
Talco		10	10
Mica		15	40
Caolim		20	20
Wolastonita		8	50
Haloisita		10	2

Fonte: Autora "adaptado de" Palsule; Rothon, 2017, p. 20

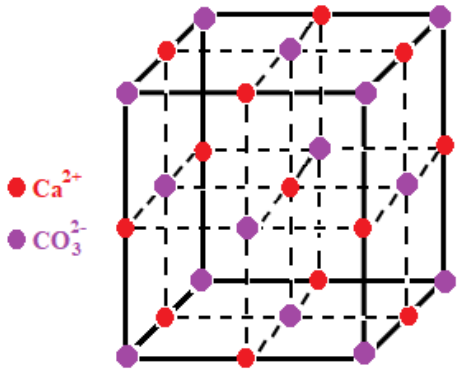
O carbonato de cálcio pode ser extraído em pedreiras e minas, sendo o mineral mais abundante na terra, cerca de 4 % da crosta terrestre. É o principal constituinte de depósitos de rocha calcária e mármore (PALSULE; ROTHON, 2017).

No fundo do mar, os animais e as plantas absorvem carbonato de cálcio, porém de forma hidrogenado $Ca(HCO_3)_2$, e usam-no para construir seus próprios esqueletos e carapaças. Depois que eles morrem, espécies como algas e corais por exemplo, constituem depósitos sedimentares nos fundos marinhos e, com o auxílio de um processo de sedimentação formam-se giz e calcário. O giz é formado por intermédio de um fraco e incompleto processo de sedimentação de pedras de carbonato de cálcio. Por outro lado, o calcário é resultado de um processo completo de sedimentação (WYPYCH, 2016).

O carbonato de cálcio pode ser encontrado em diferentes estruturas cristalinas, são elas: calcita, aragonita e vaterita. Estas estruturas são consideradas polimorfos, pois a estrutura química é igual, porém o arranjo espacial dos íons (estrutura cristalina) é diferente em todas elas. A calcita é a mais comum e, de certo modo, mais importante e interessante para aplicações que envolvem polímeros, pelo fato de ter maior estabilidade em diversas pressões, temperaturas e ambientes, porém é a menos solúvel em água (PALSULE; ROTHON, 2017).

A estrutura do carbonato de cálcio é composta por uma alternância de camadas de íons de cálcio (Ca^{2+}) e íons carbonato (CO_3^{2-}), ou seja, é igual a estrutura deformada do NaCl (cloreto de sódio), no entanto, em vez de possuir estrutura cristalina cúbica, possui estrutura hexagonal ou romboédrica, conforme demonstrada na figura 5 (OMARI et al., 2016).

Figura 5 – Estrutura cristalina do carbonato de cálcio



Fonte: Autora "adaptado de" Omari et al., 2016, p. 67

A calcita tem dureza relativamente baixa, apresentando valores de Mohs entre 2,5 e 3,0. Sua densidade está entre 2,65 e 2,70 g/cm³. Sua temperatura de decomposição é de aproximadamente 900 °C (PALSULE; ROTHON, 2017).

Para melhorar a compatibilidade entre carga e polímero, a superfície do carbonato de cálcio é modificada, com o auxílio de reações com ácidos graxos, ácidos alquil-sulfônicos e organo-titanatos. Os compatibilizantes mais utilizados são os ácidos graxos, especialmente aqueles baseados em ácido esteárico. Titanatos e zirconatos também são usados, porém com menos frequência. Resultados de testes mostram que as boas propriedades mecânicas são consequência de uma boa interação de ácidos graxos com matrizes poliméricas (WYPYCH, 2016).

A tabela 4 mostra a participação de consumo das principais cargas particuladas na Europa em 2017. É possível observar que o consumo total de carga na Europa em 2017 foi cerca de 30 milhões de toneladas e os carbonatos de cálcio colaboram com mais de 12 milhões de toneladas. As principais razões para a utilização em larga escala de carbonato de cálcio, destacam-se: baixo custo, facilidade na pigmentação (apesar de ser uma carga clara), não tóxica, não abrasiva (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2019).

Tabela 4 – Consumo das principais cargas particuladas na Europa em 2017

Carga	Consumo (ton)
Negro de fumo	12.000.000
Carbonato de cálcio natural	12.000.000
Caolim	1.750.000
Sílica precipitada	1.510.000
Talco	1.000.000
Hidróxido de alumínio	950.000
Sulfato de Bário	350.000
Fibras naturais	350.000
Carbonato de cálcio precipitado	275.000
Caolim calcinado	175.000
Outras	250.000
Total	**30.610.000**

Fonte: Autora "adaptado de" Karger-Kocsis; Bárány, 2019, p. 359

O carbonato de cálcio pode se apresentar de duas formas: de maneira natural, por meio da extração em minas ou pedreiras, este é conhecido como GCC (carbonato de cálcio moído), que é a calcita. Ou ainda pode ser sintetizado industrialmente e obter o chamado PCC (carbonato de cálcio precipitado). Apesar do carbonato de cálcio precipitado ter um custo mais elevado do que o natural, ele proporciona propriedades superiores ao polímero, principalmente quando suas partículas estão na dimensão nanométrica e com alto teor de pureza química (PALSULE; ROTHON, 2017).

Existem pelo menos 3 principais motivos para a utilização do PCC em vez do carbonato de cálcio natural. A primeira é que, durante o processo de obtenção do PCC existem fases que visam a remoção de impurezas presentes nas minas de calcário, como quartzo, ferro, entre outras. O segundo motivo é a possibilidade de obter PCC com a forma e tamanho que se deseja, controlando apenas as condições de processo de fabricação. E o terceiro motivo é a capacidade de produzir partículas muito pequenas, o que seria absolutamente caro utilizando o GCC (PALSULE; ROTHON, 2017).

Vários processos podem ser utilizados para precipitar o carbonato de cálcio. Os dois principais são conhecidos como "dupla decomposição" e "carbonatação". A decomposição dupla é realizada adicionando uma solução de carbonato de sódio a um sal de cálcio, sendo que o mais frequentemente utilizado é o cloreto de cálcio. Isso precipita o carbonato de cálcio, deixando cloreto de sódio na solução. O carbonato de cálcio é separado por filtração, lavagem e secagem. A lavagem deve ser completa para remover o sal do coproduto. Já no processo de carbonatação, uma forma de carbonato de cálcio natural, geralmente calcário, é aquecido (calcinado) para decompor-se, produzindo cal (óxido de cálcio) e dióxido de carbono. A cal é

reagida com água (absorvida) para produzir uma pasta de hidróxido de cálcio que é então reagida (carbonatada) com o dióxido de carbono. Isso leva à precipitação de carbonato de cálcio. Como na dupla decomposição, o produto é separado por filtração e secagem; mas, diferentemente da dupla decomposição, não há necessidade de lavagem, pois não há sal de coproduto envolvido. Essa é uma vantagem muito significativa. O tratamento de superfície é quase sempre aplicado para aplicações de polímeros e geralmente é feito antes da filtração, pois ajuda tanto neste estágio quanto no estágio de secagem (PALSULE; ROTHON, 2017).

2.4.1 Tratamento superficial de nanopartículas

A modificação de superfície das nanopartículas é um fator muito importante na otimização do desempenho em muitas aplicações e isso é dado o devido destaque. O principal (mas não único) intuito da modificação da superfície de partículas é a modificação da interação entre a carga e a matriz polimérica. Em muitos casos, por exemplo em pneus, busca-se maior adesão e então os agentes de acoplamento são bastante utilizados (PALSULE; ROTHON, 2017).

A superfície da maioria das cargas minerais apresenta fraca interação com polímeros não polares, em particular quando os aditivos polares estão presentes, como muitos auxiliares de processamento e dispersantes. Geralmente, eles são mais atraídos pela carga do que pelo polímero e acabam enfraquecendo a interface. Nesses casos, a interação normalmente pode ser aumentada pelo uso de agentes de acoplamento, que são produtos químicos que podem reagir tanto com a superfície da carga quanto com o polímero (PALSULE; ROTHON, 2017).

Há basicamente dois diferentes modificadores dependendo do tipo de grupo orgânico: os agentes com acoplamento e os agentes sem acoplamento. Ambos têm forte ancoragem na superfície da carga, mas apenas o agente com acoplamento tem forte interação com o polímero. Essa interação pode ser química ou física (por exemplo, emaranhamento). Os ácidos graxos são o tratamento sem acoplamento mais comum, enquanto os silanos são mais frequentemente usados como agentes com acoplamento. No entanto, polímeros polares, como poliamidas e poliésteres, são capazes de interagir fortemente com muitas superfícies de carga, especialmente carbonatos. Mesmo assim, os agentes com acoplamento ainda ajudam em muitos casos (PALSULE; ROTHON, 2017).

Os principais aditivos que utilizam a funcionalidade do ácido carboxílico como grupo âncora são os ácidos graxos. Eles são produtos largamente disponíveis no mercado,

relativamente baratos e são o tratamento de superfície clássico, sem acoplamento, usado no carbonato de cálcio e em outras cargas básicas (PALSULE; ROTHON, 2017).

Os revestimentos de ácidos graxos são predominantemente usados em compósitos termoplásticos, nos quais se destacam por sua combinação de efeitos com a matriz. As principais justificativas são que, para esses polímeros, os tratamentos com ácidos graxos melhoram a dispersão da carga evitando aglomeração das nanopartículas, reduzindo assim a viscosidade do fundido (PALSULE; ROTHON, 2017).

2.5 ESTADO DA ARTE

Fundamentado na literatura, sabe-se que geralmente quando partículas extremamente pequenas são incorporadas à matriz polimérica, ocorre o aumento na resistência do nanocompósito, pois além de apresentar maior área superficial, também restringe o movimento das cadeias, promovendo dessa forma o aumento na resistência (BHAGYARAJ et al., 2018). O nanocompósito de PA com nanopartículas de $CaCO_3$ está inserido nesse contexto e em virtude disso há vários estudos que tentam viabilizar o uso destes materiais visando o aumento das propriedades mecânicas.

O estudo de Molina (2015) foi realizado por meio da incorporação de 5, 7,5 e 10 % em massa dos carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) precipitado, natural e nanoparticulado na matriz polimérica de PA6, de modo que foi observado o efeito do tamanho de partícula e do teor da carga no processamento, nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos finais. Em relação às propriedades mecânicas, Molina (2015) explica que as resistências à tração e flexão aumentam à medida que se aumenta a quantidade de nanocarbonato de cálcio na poliamida 6, assim como o módulo elástico também aumenta. Tal comportamento pode ser explicado em virtude da atuação da carga reforçante, ou seja, parte dos esforços recebidos pela matriz são transferidos e suportados pela carga.

Molina (2015) também observou que com a adição da carga de $CaCO_3$ na poliamida 6 provocou redução na cristalinidade para todos os compostos analisados por meio do DSC. E por meio da análise de TGA (análise termogravimétrica) foi observado que a presença de $CaCO_3$ reduz a estabilidade térmica da poliamida. Uma possível explicação foi que, devido às fortes interações formadas pelos grupos amida, é então gerada uma atração de elétrons-cátions de metais, tais como Ca^{2+}, provocando um deslocamento do elétron para o centro metálico. Esse mecanismo faz com que haja um aumento da probabilidade de formação de radicais, favorecendo então a desestabilização do polímero.

Ainda sobre estudo de incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio em matriz de poliamida 6, Avella et al. (2006b) estudaram por meio das técnicas TGA e OIT (Tempo de Indução Oxidativo), a estabilidade térmica e termo-oxidativa de nanocompósitos à base de poliamida 6 contendo até 5 % em massa de nanopartículas de carbonato de cálcio. Nesse estudo foi observado que a presença de nanopartículas de carbonato de cálcio afeta de forma negativa a estabilidade termooxidativa da poliamida 6, tendo em vista que a decomposição ocorre em múltiplos estágios e com o auxílio de um processo complexo.

Avella et al. (2006b) afirmam que a presença de ácidos graxos acelera ou até mesmo altera o mecanismo de degradação da poliamida 6. Dessa forma, os autores sugerem 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).

Ainda sobre as pesquisas de compósitos de PA6 com carbonato de cálcio, Moussa et al. (2009) estudaram as propriedades térmicas e elétricas do compósito de poliamida 6 contendo 2, 4, 6 e 10 % em massa de carbonato de cálcio. Foi observado que a presença da carga $CaCO_3$ acelera o processo de decomposição do polímero e diminui a condutividade da poliamida 6.

Nanocompósitos de poliamida 66 com adição de 1, 2, 3 e 5 % em massa de nanopartículas de carbonato de cálcio foram estudados por Yuan et al. (2017), que investigaram o efeito da nanocarga nas propriedades térmicas dos nanocompósitos. O estudo mostra que as nanopartículas de carbonato de cálcio promovem o efeito de nucleação heterogênea, propiciando assim a redução do tamanho dos esferulitos. Além disso, a presença de nanopartículas de carbonato de cálcio resulta em alguns fatores, como: redução da temperatura de decomposição do nanocompósito (ou seja, diminuição na estabilidade térmica do material) e aumento da largura do pico endotérmico.

Outro estudo realizado em nanocompósitos de PA66 foi de Ghadam (2015) que estudou a influência da adição de carbonato de cálcio de tamanho micro e nano na matriz de PA66 contendo 1, 2 e 3 % em massa de $CaCO_3$ micro e nanométrico. Foi verificado que com a adição de $CaCO_3$ nos compósitos a resistência à tração e o módulo elástico aumentaram e o alongamento diminuiu. Além disso, os nanocompósitos apresentaram maior resistência e módulo que os compósitos contendo $CaCO_3$ na escala micrométrica.

Liu et al. (2011) estudaram compósitos de PA66 com a adição de 1, 5, 10 e 15 % em massa de nanopartículas de carbonato de cálcio. Os resultados mostraram que a resistência à tração e o módulo de tração dos nanocompósitos aumentaram notavelmente com a introdução de nano-$CaCO_3$. Ao passo que a resistência ao impacto foi significativamente reduzida.

Yin et al. (2017) estudaram a influência da adição de 2, 4, 6, 7 e 10 % em massa de carbonato de cálcio nanoparticulado nas propriedades mecânicas e cristalização no compósito de poliamida 1010/montmorilonita orgânica (OMMT). Por meio deste estudo, foi possível observar que a adição de nanopartículas de carbonato de cálcio resultou em uma melhoria no desempenho mecânico, porém não houve influência alguma no crescimento dos cristais.

Vrsaljko at al. (2008) estudaram o efeito da adição de 3, 6, 12 e 18 % em massa de $CaCO_3$ em escala micrométrica e nanométrica na matriz de PU e foi observado que os compósitos contendo $CaCO_3$ em escala micrométrica apresentaram interações interfaciais mais fracas e menor resistência à tração em relação ao material contendo nanocarbonato de cálcio.

Ainda sobre o efeito de $nCaCO_3$, Eiras e Pessan (2009) estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósito de polipropileno contendo 3, 5, 7 e 10 % em massa de carbonato de cálcio e foi constatado que à medida que aumentava o teor de nanocarga na matriz de polipropileno, a resistência a tração e o módulo elástico de tração também aumentavam.

Maurya et al. (2013) analisaram o efeito da adição de 0,25, 0,50, 0,75, 1 e 1.5 em massa de nanocarbonato de cálcio na matriz de PUMA (Poliuretano metacrilato) e foi verificado que a resistência à tração, resistência à abrasão, temperatura de deflexão térmica e a dureza dos nanocompósitos são superiores às do polímero puro. Além disso, a resistência ao impacto diminuiu com o aumento do teor de nanocarbonato de cálcio.

Ainda sobre estudos com matriz de PA12, Chatterjee, Nüesch e Chu (2013) estudaram a influência da adição de 0.05, 0.1 e 0.5 em massa de nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno na estrutura e nas propriedades mecânicas da PA12. Foi observado na análise de difração de raios X, que o índice de cristalinidade aumenta com a incorporação das nanocargas devido aos efeitos da nucleação. Além disso, foi observado melhoria acentuada nas propriedades mecânicas dos compósitos como aumento no módulo de elasticidade, tensão de escoamento e resistência das fibras.

Ippolito et al. (2019) investigaram a influência da adição de 2,5, 5, 10, 20 e 40 % em massa de carbonato de cálcio natural nas propriedades térmicas da poliamida 12 moldada por compressão. Os autores concluíram que as propriedades térmicas e de fluxo da matriz de poliamida 12 podem ser potencialmente manipuladas para melhorar um processo de sinterização térmica a laser, à medida em que a camada fundida é otimizada, bem como o processo de cristalização acelerado.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados neste estudo, bem como os procedimentos experimentais de cada etapa deste projeto.

3.1 MATERIAIS

Os nanocompósitos poliméricos preparados nesse estudo possuem matriz de poliamida 12, com nome comercial Vestamid L2140, fornecida pela Evonik na forma de grânulos (pellets). Essa PA12 foi doada pela empresa VOSS Automotive e suas principais propriedades estão descritas na tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades da poliamida 12 Vestamid L2140

Propriedades	**Valor**	**Método de ensaio**
Densidade (g/cm³)	1,01	ISO 1183
Absorção de água (%)	1,5	ISO 62
Absorção de umidade (%)	0,7	ISO 62
Índice de fluidez volumétrico (cm³/10 min)	30	ISO 1133
Módulo de tração (MPa)	1400 / 1300	ISO 527-1/-2
Tensão no escoamento (MPa)	47 / 41	ISO 527-1/-2
Deformação no escoamento (%)	5 / 13	ISO 527-1/-2
Deformação na ruptura (%)	> 50	ISO 527-1/-2
Resistência ao impacto Charpy com entalhe, 23 °C (kJ/m²)	16 / 12	ISO 179
Resistência ao impacto Charpy com entalhe, -30 °C (kJ/m²)	9 / 10	ISO 179

Fonte: Evonik Industries, 2019

Foram utilizados dois tipos de nanocarbonatos de cálcio doados pela empresa Imerys Carbonates, cujos nomes comerciais são Socal 312 e Socal U1S2 e apresentam áreas superficiais diferentes. As principais propriedades destes nanocarbonatos de cálcio estão descritas nas tabelas 6 e 7. Segundo o fornecedor, o *grade* Socal 312 recebeu tratamento de recobrimento de ácidos graxos de 28 g/kg e o Socal U1S2 de 30 g/kg.

Tabela 6 – Propriedades do nanocarbonato de cálcio Socal 312

Propriedades	Valor	Método de teste
Diâmetro médio da partícula (µm)	0,05 - 0,09	MTS 001
Umidade (g/kg)	6	MTS 015
Valor de escoamento (Pa)	90 - 250	MTS 010
Teor de recobrimento (g/kg)	24 - 33	MTS 005
Densidade (g/cm³)	2,40	MTS 014
Área Superficial Específica (m²/g)	16 - 24	---

Fonte: Imerys Carbonates, 2017

Tabela 7 – Propriedades do nanocarbonato de cálcio Socal U1S2

Propriedades	Valor	Método de teste
Diâmetro médio da partícula (µm)	0,07 - 0,13	Solvay method (MTS 001)
Umidade (g/kg)	6	Solvay method (MTS 015)
Valor de escoamento (Pa)	90 - 250	Solvay method (MTS 010)
Teor de recobrimento (g/kg)	24 - 36	Solvay method (MTS 005)
Densidade (g/cm³)	2,71	---
Área Superficial Específica (m²/g)	16	---

Fonte: Solvay Chemicals International, 2008

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais realizados neste estudo consistiram no cumprimento dos seguintes métodos de caracterização:

a) determinação da área superficial específica das nanopartículas de carbonato de cálcio por BET (Brunauer, Emmett e Teller), e com esta estimar o tamanho médio de partícula;
b) incorporação do nanocarbonato de cálcio na poliamida 12 pelo processo de extrusão;
c) processo de injeção para obtenção dos corpos de prova;
d) análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
e) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
f) Análise Termogravimétrica (TGA);
g) determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla;
h) ensaios de caracterização para verificação das propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto;
i) determinação da Temperatura de Distorção ao Calor (HDT).

As análises de MEV foram realizadas no Senai Mário Amato, algumas análises de DSC foram realizadas na Federal do ABC e outras na FEI, a determinação do teor de cinzas foi realizada no CLQ (Centro de Laboratórios Químicos), o ensaio de impacto foi realizado no laboratório da empresa Voss Automotive e os demais ensaios foram realizados no CLM (Centro de Laboratórios Mecânicos) do Centro Universitário FEI.

3.2.1 Determinação da área superficial específica das nanopartículas por BET

A área superficial específica dos nanocarbonatos de cálcio foi determinada por meio do método de adsorção de nitrogênio e hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), que envolve a adsorção física por meio de moléculas de gases sobre uma determinada superfície. Essa análise foi realizada no medidor de marca *Micromeritics Instrument Corp.* e modelo *Gemini VII* com precisão de 0,01 m^2/g. A temperatura de ensaio utilizada foi de 250 °C, com um vácuo de 100 mtorr por 8 horas.

De posse da área superficial específica é possível estimar o tamanho médio da partícula por meio da equação 1.

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t * S_{BET}} \quad (1)$$

O D_{BET} significa o diâmetro esférico equivalente da partícula de nanocarbonato, o D_t é a densidade teórica do carbonato de cálcio e S_{BET} é a área superficial especifica, conforme Costa et al., 2009.

Para uma estimativa mais conservadora decidiu-se usar o valor de densidade do nanocarbonato de cálcio presente no datasheet do fornecedor e não o valor teórico maior, que varia entre 2,7 e 2,95 g/cm^3, conforme literatura de Pubchem (2020).

Ressalta-se que trata-se apenas de uma estimativa, pois não se leva em conta a não esfericidade das partículas e a ocorrência de aglomerações, entre outros.

3.2.2 Incorporação do nanocarbonato de cálcio na poliamida 12

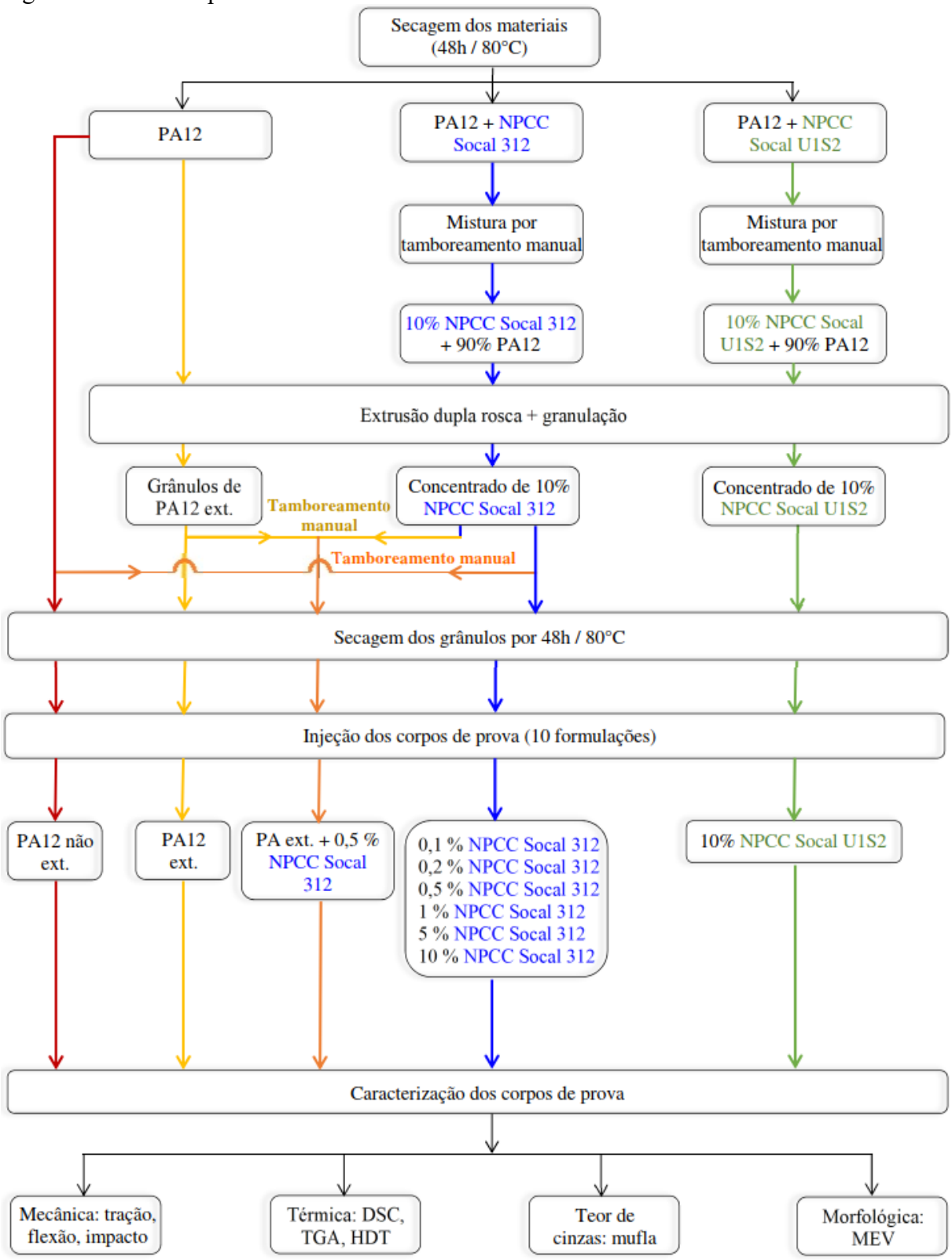
Antes de começar a extrusão dos materiais, se fez necessário secar tanto a poliamida 12 quanto o carbonato de cálcio nanoparticulado, pois ambos materiais são higroscópicos. A

secagem ocorreu por 48 horas a 80 °C em estufa de circulação forçada de marca *FANEM* e modelo 520.

Em seguida, os materiais foram misturados por meio do tamboreamento manual antes do processamento de extrusão.

O processamento de extrusão ocorreu primeiramente com a preparação do concentrado de PA12 com 10 % de nanopartículas de $CaCO_3$, para posterior preparação das composições por meio da diluição do concentrado. A figura 6 exemplifica as etapas de processamento de extrusão e injeção, bem como a preparação das formulações e os ensaios realizados.

Figura 6 – Fluxo do processamento realizado neste estudo



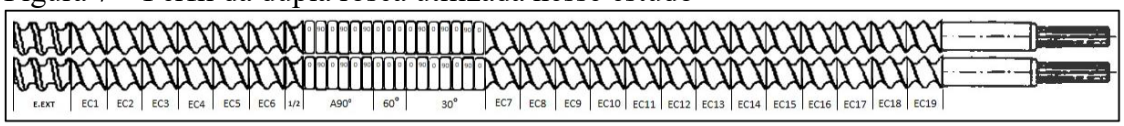
Fonte: Autora

O processamento de extrusão das composições foi realizado por meio da extrusora *HAAKE*, modelo *Polylab Rheomex OS PTW6,* com dupla rosca corrotacional, cujo perfil

favorece a condução e o cisalhamento do material, conforme mostrado na figura 7. Sua relação L/D é de 25, diâmetro das roscas de 16 mm, velocidade de 450 rpm e seu gradiente de temperatura foi de 220 a 240 °C (alimentação → dosagem) conforme detalhado na tabela 8.

Além disso, o processo de resfriamento do monofilamento foi realizado em uma calha de resfriamento com água a temperatura ambiente e depois seguiu para o processo de granulação utilizando o granulador *SAGEC* modelo *SG–35*.

Figura 7 – Perfil da dupla rosca utilizada nesse estudo



Fonte: Autora

Tabela 8 – Parâmetros do processo de extrusão

Parâmetros		Valores utilizados
Temperatura (°C)	Zona 1 (alimentação)	220
	Zona 2	230
	Zona 3	240
	Zona 4	240
	Zona 5	240
	Zona 6 (Cabeçote)	240
Rotação da rosca do alimentador (rpm)		27
Rotação (rpm)		450
Torque (Nm)		50-60

Fonte: Autora

3.2.3 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos por meio do processo de moldagem por injeção. Antes do processo de injeção, se fez necessário realizar a secagem dos grânulos obtidos no processo de extrusão. Dessa forma, os parâmetros de estufagem seguiram os mesmos da extrusão, ou seja, foi utilizada a estufa de circulação forçada de marca *FANEM* e modelo 520, por 48 horas a 80 °C.

Após o processo de secagem, o material foi submetido ao processo de injeção para obtenção dos corpos de prova utilizando o equipamento de marca *Battenfeld*, modelo *HM 60/350*.

Os parâmetros utilizados no processo de injeção tanto para a poliamida 12 sem carga quanto para os nanocompósitos estão descritos na tabela 9.

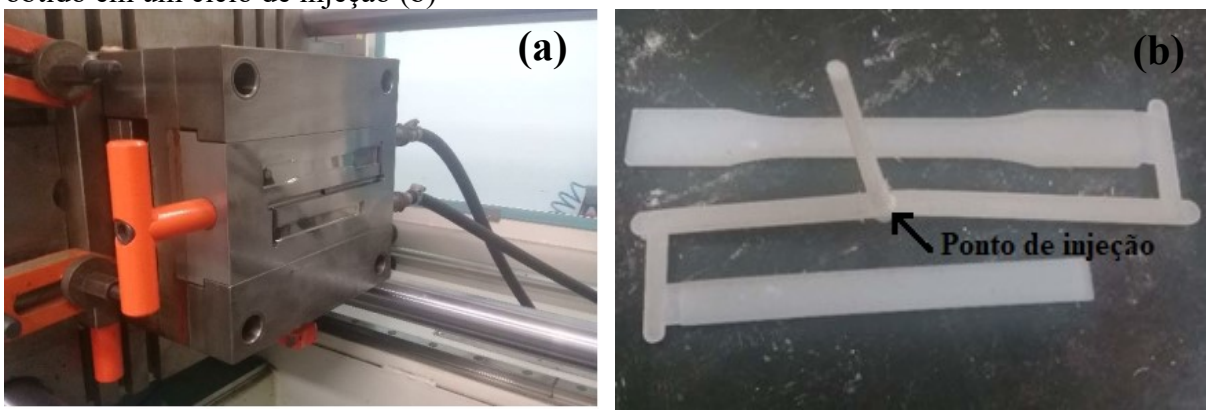
Tabela 9 – Parâmetros utilizados no processo de injeção

Parâmetros	Valores utilizados
Pressão de recalque (bar)	800
Pressão de injeção (bar)	1000
Vazão Volumétrica (cm^3/s)	100
Velocidade de dosagem (mm/s)	150
Pressão de dosagem (bar)	20
Volume de injeção (cm^3)	20
Volume de recalque (cm^3)	8,01
Tempo de recalque (s)	11
Temperatura do bico (°C)	275
Temperatura do molde (°C)	70
Temperatura da Zona 1 (°C)	275
Temperatura da Zona 2 (°C)	270
Temperatura da Zona 3 (°C) - Alimentação	250

Fonte: Autora

O lado móvel do molde de injeção com cavidade e o corpo de prova obtido pelo processo de injeção estão representados na figura 8a e b, respectivamente, sendo possível observar a localização do ponto de injeção.

Figura 8 – Molde de injeção utilizado para confecção dos corpos de prova (a) e corpo de prova obtido em um ciclo de injeção (b)



Fonte: Autora

3.2.4 Caracterização dos corpos de prova

A caracterização dos corpos de prova tem como objetivo principal avaliar as propriedades dos nanocompósitos desenvolvidos nesse estudo, a fim de comparar com a

amostra de poliamida 12 sem carga, avaliando a variação nas propriedades destes novos materiais.

As análises realizadas neste estudo incluem:

a) análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
b) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
c) Análise Termogravimétrica (TGA);
d) determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla;
e) propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração, flexão e impacto;
f) determinação da Temperatura de Distorção ao Calor (HDT).

Antes da realização de cada ensaio, os corpos de prova foram acondicionados no laboratório por 48 horas a 21 °C e umidade relativa controlada de aproximadamente 50 %, para estabilização.

3.2.4.1 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica por MEV foi realizada em um corpo de prova de cada composição, sendo que a região de análise foi sob as superfícies de fratura dos corpos de prova testados nos ensaios de impacto Charpy a 23 °C.

O equipamento utilizado para análise é de propriedade do SENAI Mario Amato, sua marca é Zeiss Auriga, do tipo canhão de emissão por campo. As imagens geradas foram obtidas por meio de elétrons secundários e as superfícies das amostras receberam recobrimento em ouro para permitir a interação do feixe de elétrons fornecido pelo microscópio com as mesmas. Os aumentos foram de 33x até 40.000x, sob tensão de 30 kV e corrente de 50 pA para o feixe de íons focalizado.

3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada neste projeto seguindo a norma ASTM D3418-15 (2015) com o objetivo de verificar as possíveis variações nas temperaturas de transições térmicas e na cristalinidade dos nanocompósitos desenvolvidos quando comparado com a poliamida 12 sem nanocarga. Baseado nos picos endotérmicos, foi possível determinar o grau de cristalinidade conforme a equação 2 mostrada por Canevarolo (2010), considerando que ΔHf é a entalpia de

fusão da amostra, $\Delta Hf°$ representa a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, que para a PA12 é 209,3 J/g (HOOREWEDER, 2009) e ω representa a fração mássica de polímero.

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{\Delta Hf}{\omega * \Delta Hf°} x100 \quad (2)$$

O ensaio realizado no Centro Universitário da FEI foi executado no equipamento *TA Instruments*, modelo *Q20*. O teste foi feito em triplicata para todas as formulações e seguindo as seguintes condições: Rampa de aquecimento de 10 °C/min até 220 °C sob fluxo constante de gás nitrogênio de 50 mL/min; Massa das amostras entre 5 e 10 mg.

O ensaio de DSC realizado na Universidade Federal do ABC, para a obtenção da temperatura de cristalização, foi feito no equipamento *TA Instruments*, modelo *Q2000*. O teste foi feito em um corpo de prova de 7 formulações, são elas:

a) PA12 extrudada;
b) PA12 não extrudada;
c) PA12 + 0,5 % Socal 312;
d) PA12 extrudada + 0,5 % Socal 312;
e) PA12 + 1 % Socal 312;
f) PA12 + 5 % Socal 312;
g) PA12 + 10 % Socal 312.

O ensaio foi executado nas seguintes condições: Equilíbrio inicial em 0 °C; Rampa de aquecimento de 10 °C/min até 220 °C sob fluxo constante de gás nitrogênio de 50 mL/min; Isoterma de 1 minuto; Rampa de resfriamento de 220 °C para 0 °C; Segunda rampa de aquecimento de 10 °C/min até 220 °C; Massa das amostras entre 5 e 10 mg.

3.2.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de verificar as possíveis variações na temperatura de decomposição máxima que porventura poderia vir ocorrer no nanocompósito quando comparado com a poliamida sem a nanocarga. Além disso, foi possível verificar o teor de cinzas (carbonato de cálcio) presente na amostra nanoparticulada.

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM E1131-08 (2014) utilizando o equipamento *TA Instruments*, modelo *SDT Q600*, sob as seguintes condições: taxa de

aquecimento de 20 ºC/min, com intervalo de temperatura de 25 a 600 ºC sob fluxo constante de gás nitrogênio de 100 mL/min, usando amostras entre 10 e 20 mg. O ensaio de TGA também foi realizado com os dois *grades* de NPCC sob taxa de aquecimento de 20 ºC/min, com intervalo de temperatura de 25 a 900 ºC sob fluxo constante de gás nitrogênio de 100 mL/min e massa da amostra entre 10 e 20 mg.

3.2.4.4 Determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla

A determinação do teor de cinzas foi realizada com os objetivos de analisar a distribuição da nanocarga ao longo de todo corpo de prova e confirmar os resultados de teores de resíduos encontrados no TGA. O ensaio foi realizado sob os critérios da norma ASTM D5630-13 (2013) utilizando uma mufla *Quimis*, modelo *Q318524*.

O ensaio foi realizado em três corpos de prova de cada formulação, nos quais foram divididos em 3 partes conforme mostrado na figura 9. Dessa forma, o teor de cinzas foi determinado em cada parte do corpo de prova.

Figura 9 – Representação do corpo de prova dividido em 3 partes

Fonte: Autora

A temperatura máxima configurada na mufla foi de 600°C, tendo em vista que o $CaCO_3$ inicia a sua perda de massa em torno de 780 °C, conforme apresentado pelas curvas de TGA dos dois *grades* de NPCC. A determinação do teor de resíduos ocorreu por meio da equação 3, sendo que W_1 é a massa do cadinho, W_2 é a massa do cadinho + a massa da amostra antes do ensaio e W_3 é a massa do cadinho + a massa da amostra depois do ensaio.

$$\text{Teor de resíduo (\%)} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)}\ x\ 100 \qquad (3)$$

3.2.4.5 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado sob os critérios da norma ASTM D638-14 (2014) utilizando a Máquina Universal de Ensaios Instron 5567.

Foram utilizados dez corpos de prova de cada formulação tracionados a 50 mm/min até a ruptura, utilizando um extensômetro de 50 mm com abertura de ± 250 mm (capacidade de 500 %), ou seja, deformação máxima de 500 %. Baseado na configuração destes parâmetros, foram obtidos os resultados de resistência à tração na ruptura, tenacidade e deformação diretamente do software.

Para determinação do módulo elástico foram utilizados cinco corpos de prova tracionados em uma velocidade de 5 mm/min até a deformação de 1 %, utilizando um extensômetro de 50 mm com abertura de ± 5 mm (capacidade de 10 %), ou seja, deformação máxima de 10 %. Os ensaios foram realizados considerando as seguintes condições: temperatura ambiente de (23 ± 2) ºC, célula de carga de 5 kN e o módulo elástico foi determinado utilizando o software Excel®, com base na inclinação da reta entre 0,05 e 0,3 % de deformação.

3.2.4.6 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão em 3 pontos foi realizado sob os critérios da norma ASTM D790-17 (2017) utilizando a Máquina Universal de Ensaios Instron 5567. O teste foi executado em cinco corpos de prova de cada formulação.

O ensaio foi realizado considerando as seguintes condições: temperatura ambiente de (23 ± 2) ºC, velocidade de 1,3 mm/min, deformação até 5 % e distância entre os apoios de 50 mm.

3.2.4.7 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto foi realizado pelo método Charpy, seguindo os critérios da norma ASTM D6110-18 (2018) e utilizando o equipamento da marca *Instron* e modelo *Ceast 9050 Italy*. O teste foi executado em cinco corpos de prova de cada formulação.

O ensaio foi realizado em temperatura ambiente (23 °C) e a -40 ºC sob as seguintes condições: pêndulo de 7,5 J, formato do entalhe em V com 2 mm de profundidade e ângulo de 45° a partir do centro do entalhe.

O ensaio de impacto a -40 ºC foi realizado acondicionando as amostras em um freezer de marca Indrel e modelo CPH 35-D por 1 hora a -40 ºC, em seguida retirou-se o corpo de prova, posicionou-o no equipamento e o teste foi realizado dentro de 5 segundos.

3.2.4.8 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT)

O ensaio de HDT tem como objetivo principal determinar a temperatura máxima de trabalho de um material, acima da qual ele não exercerá mais suas funções para as quais foi desenvolvido.

O ensaio foi realizado sob os critérios da norma ASTM D648-18 (2018) método B, utilizando o equipamento *Ceast Italy,* modelo *HDT VICAT*. O teste foi executado em cinco corpos de prova de cada formulação, sob as seguintes condições: taxa de aquecimento de 2 ºC/min; distância entre apoios igual a 100 mm (+/- 0,5 mm); tensão constante de 1,82 MPa; deflexão de 0,25 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presente seção mostra os resultados obtidos e a discussão dos resultados dos ensaios realizados no carbonato de cálcio nanoparticulado e nas formulações injetadas.

As formulações desenvolvidas nesta pesquisa foram codificadas conforme nomenclaturas apresentadas na tabela 10, uma vez que as mesmas aparecerão inúmeras vezes ao longo deste capítulo.

Tabela 10 – Nomenclatura das formulações injetadas neste projeto

Nomenclatura da formulação	**Descrição**
PA12 ext.	**PA12 extrudada**
PA12	PA12 não extrudada
0,1 % S3	PA12 não extrudada contendo **0,1 %** de **NPCC Socal 312**
0,2 % S3	PA12 não extrudada contendo **0,2 %** de **NPCC Socal 312**
0,5 % S3	PA12 não extrudada contendo **0,5 %** de **NPCC Socal 312**
PA12 ext. / 0,5 % S3	**PA12 extrudada** contendo **0,5 %** de **NPCC Socal 312**
1 % S3	PA12 não extrudada contendo **1 %** de **NPCC Socal 312**
5 % S3	PA12 não extrudada contendo **5 %** de **NPCC Socal 312**
10 % S3	PA12 não extrudada contendo **10 %** de **NPCC Socal 312**
10 % U1	PA12 não extrudada contendo **10 %** de **NPCC Socal U1S2**

Fonte: Autora

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO

A caracterização das partículas de carbonato de cálcio foi determinada por meio da metodologia de avaliação da área superficial pelo método BET e avaliação morfológica por MEV.

4.1.1 Avaliação da área superficial específica pelo método BET

A área superficial das nanopartículas foi avaliada pelo método BET. A tabela 11 apresenta os resultados para os nanocarbonatos de cálcio Socal 312 e Socal U1S2, de área superficial (S_{BET}) obtidos com o auxílio da análise em BET, a área superficial (S_{BET}) disponibilizada pelo fornecedor e a densidade (ρ), além do tamanho médio de partícula

estimado (D_{BET}). A equação (1) foi empregada para estimar o tamanho médio de partícula dos dois diferentes NPCC.

Tabela 11 – Resultados de área superficial específica

Amostra	S_{BET} obtido (m^2/g)	S_{BET} do fornecedor (m^2/g)	ρ (g/cm^3)	D_{BET} (nm)
Socal 312	20	16 - 24	2,40	122
Socal U1S2	14	16	2,71	162

Fonte: Autora

Observando os resultados apresentados na tabela 11 é possível verificar que os valores de área superficial são condizentes com os fornecidos, ou seja, o Socal 312 apresenta área superficial maior, e consequentemente tamanho médio de partícula estimado menor, que o Socal U1S2.

Observando os resultados de tamanho de partícula (D_{BET}), é possível observar que os valores estimados foram maiores que 100 nm, ou seja, maior do que seria considerado uma nanopartícula conforme descrito por Cuppoletti (2011). Porém ressalta-se que se trata apenas de uma estimativa, devendo-se levar em consideração que há uma tendência de aglomerações em virtude de o tamanho da partícula ser muito pequeno, tal como citado por Avella, Errico e Gentile (2006a) e Moussa et al. (2009).

4.1.2 Avaliação morfológica por MEV

Analisando a micrografia apresentada na figura 10, é possível observar que existem partículas tanto menores quanto maiores de 100 nm e também aglomeração de partículas principalmente a partir da adição de 1 % em NPCC, conforme indicado em vermelho nas figuras 11, 12, 13 e 14. Esse efeito foi também evidenciado nos estudos de Moussa et al. (2009) e Avella, Errico e Gentile (2006a).

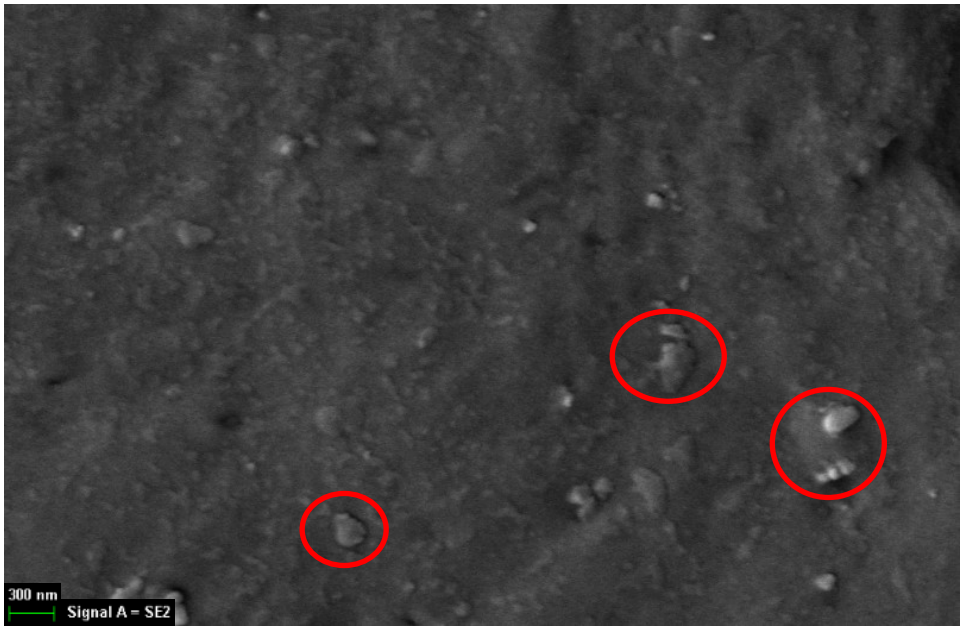
Embora os nanocompósitos tenham apresentados aglomerações, é possível verificar pelas micrografias mostradas na figura 15, boa distribuição da carga ao longo da matriz para todas as amostras analisadas. Tal desempenho pode ser atribuído à melhor homogeneização e cisalhamento proporcionado pela extrusora dupla-rosca.

Por outro lado, é possível observar que houve uma boa compatibilidade entre a matriz e a carga, pois não foi evidenciado a presença de grandes vazios característicos de descolamento da partícula na interface da matriz e carga, como também evidenciado no estudo de Avella, Errico e Gentile (2006a).

Figura 10 – Micrografia gerada por MEV da amostra contendo 1 % de Socal 312

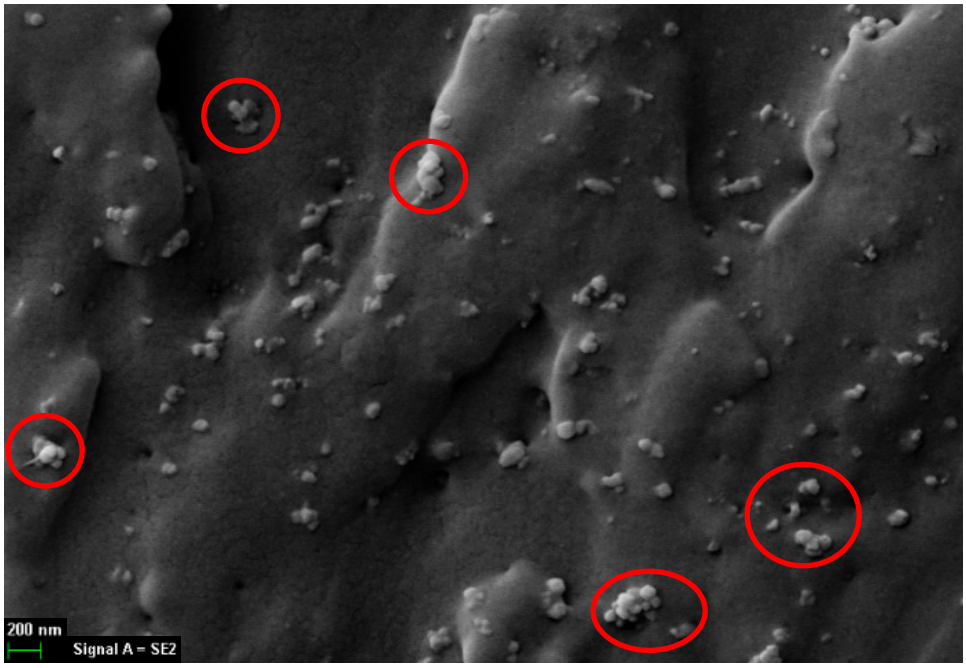
Fonte: Autora

Figura 11 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 1 % de Socal 312



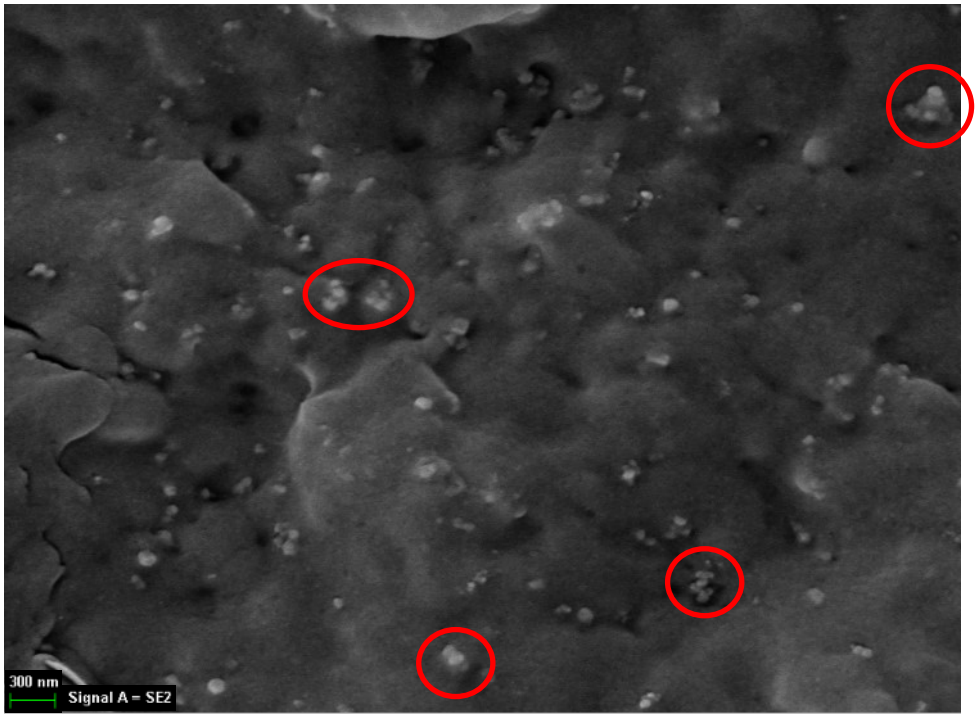
Fonte: Autora

Figura 12 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 5 % de Socal 312



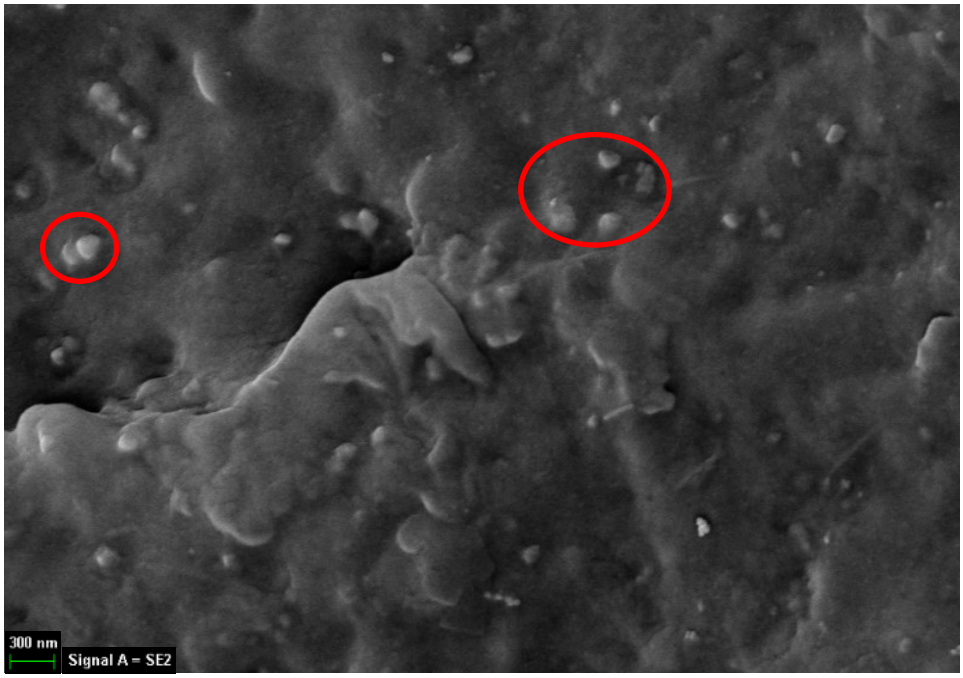
Fonte: Autora

Figura 13 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 10 % de Socal 312



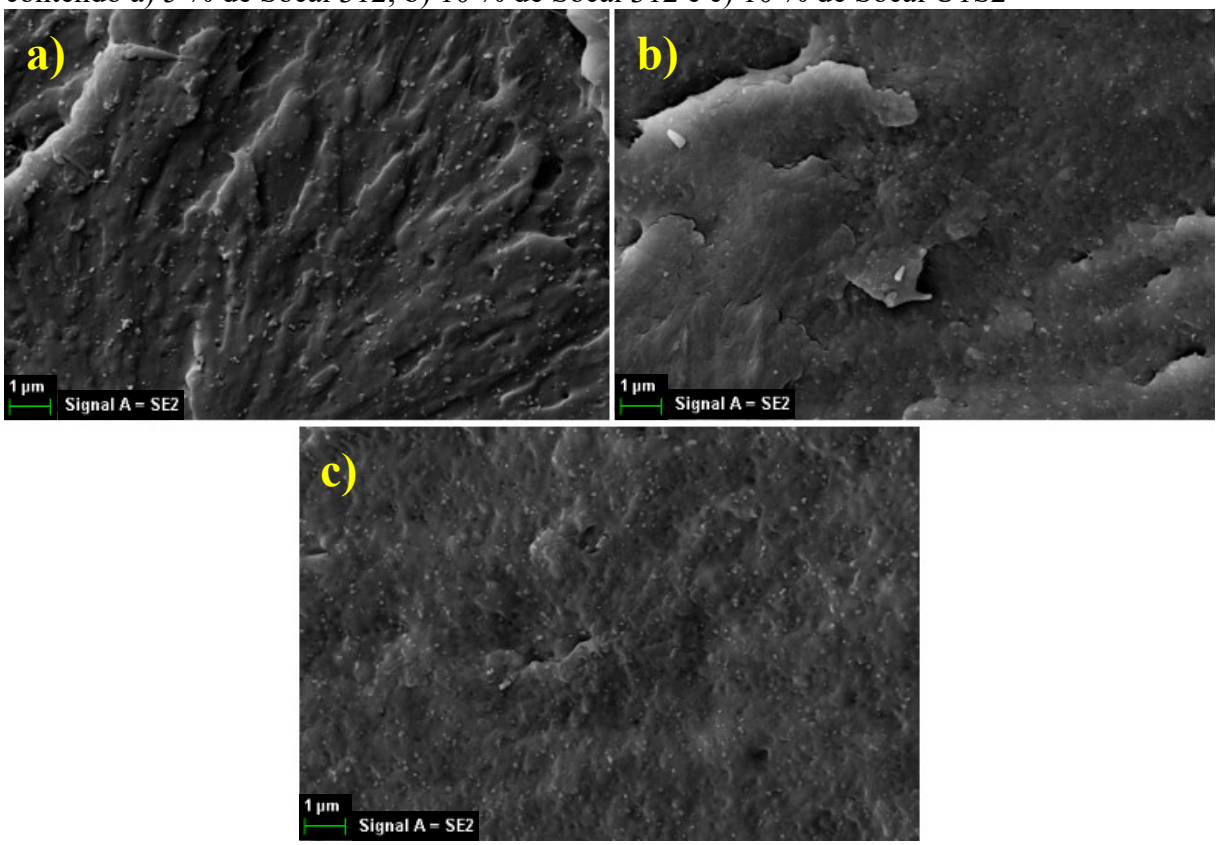
Fonte: Autora

Figura 14 – Micrografia gerada por MEV com aumento de 40.000 vezes da amostra contendo 10 % de Socal U1S2



Fonte: Autora

Figura 15 – Micrografias geradas por MEV com aumento de 10.000 vezes das amostras contendo a) 5 % de Socal 312; b) 10 % de Socal 312 e c) 10 % de Socal U1S2



Fonte: Autora

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES INJETADAS

A caracterização dos corpos de prova de cada formulação ocorreu por meio dos ensaios de: DSC, TGA, determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla, tração, flexão, impacto e HDT, conforme seções a seguir.

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC resultou em 3 importantes resultados, são eles: temperatura de fusão (Tm), temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade conforme seções apresentadas a seguir.

4.2.1.1 Temperatura de fusão (Tm)

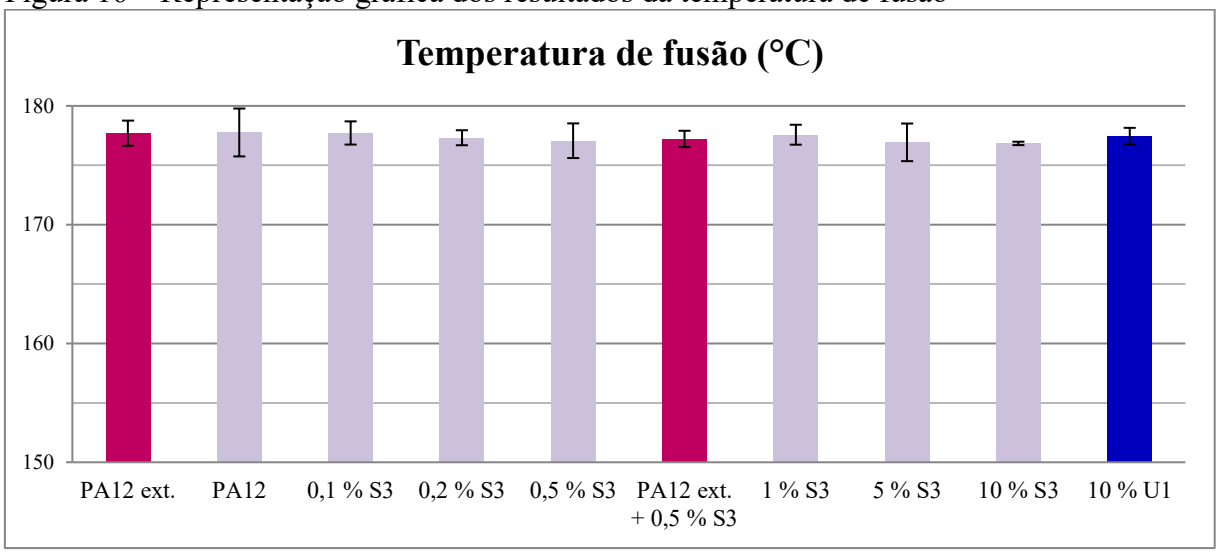
As temperaturas de fusão (Tm) das composições injetadas foram obtidas por meio da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A tabela 12 e a figura 16 mostram os resultados com as respectivas médias e o desvio padrão (DP).

Tabela 12 – Resultados da temperatura de fusão encontrados por meio do DSC

Composição		Temperatura de fusão (°C)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	177,7	1,1
2	PA12	177,8	2,0
3	**0,1 % S3**	177,7	1,0
4	**0,2 % S3**	177,3	0,6
5	**0,5 % S3**	177,1	1,5
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	177,2	0,7
7	**1 % S3**	177,6	0,8
8	**5 % S3**	176,9	1,6
9	**10 % S3**	176,8	0,1
10	**10 % U1**	177,4	0,7

Fonte: Autora

Figura 16 – Representação gráfica dos resultados da temperatura de fusão



Fonte: Autora

A tabela 13 mostra os resultados do *valor p* comparando as composições avaliadas nesse estudo.

Tabela 13 – Aplicação da ANOVA para os resultados de temperatura de fusão

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	**0,8790**
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

Os resultados de temperatura de fusão obtidos foram em torno de 176 a 178 °C, faixa de temperatura normalmente encontrada na literatura para a PA12 como informado por McKeen (2017).

Para avaliar se os resultados mostraram diferenças significativas, foi utilizada a ferramenta de avaliação estatística ANOVA (Análise de Variância), com um nível de significância de 5 %, ou seja, *valor p* menor que 0,05 indica que estatisticamente as médias não são iguais. Ao passo que o *valor p* maior que 0,05 indica que estatisticamente as médias são iguais (DEAN; VOSS; DRAGULJIC, 2017).

Comparando os resultados de temperatura de fusão de todas as formulações, a avaliação por ANOVA (tabela 13) mostrou que não houve diferenças significativas nos resultados de temperatura de fusão. Isso quer dizer que a adição da carga não influenciou na temperatura de fusão dos nanocompósitos. Tal comportamento também foi evidenciado por Moussa et al. (2009) nos compósitos de PA6 com partículas de carbonato de cálcio.

4.2.1.2 Temperatura de cristalização (Tc)

A temperatura de cristalização foi determinada para 7 composições (ensaios realizados na UFABC). A tabela 14 mostra os resultados realizados em cada formulação analisada.

Tabela 14 – Resultados da temperatura de cristalização encontrados por meio do DSC

Composição		Temperatura de cristalização (°C)
		Resultados
1	**PA12 ext.**	153,7
2	PA12	151,8
3	**0,5 % S3**	151,3
4	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	151,0
5	**1 % S3**	153,6
6	**5 % S3**	151,5
7	**10 % S3**	155,7

Fonte: Autora

Observando os resultados da tabela 14 e considerando as formulações PA12, 1 % S3 e 10 % S3, é possível notar um ligeiro aumento na Tc com o teor de NPCC. Tal comportamento pode ser explicado devido ao efeito de adsorção (ou molhabilidade) da carga no polímero. Segundo Rabello (2013), a adsorção é um fator determinante no grau de interação da carga com a matriz. Ocorre quando há uma forte atração entre a fase dispersa e a fase matriz. Essa adsorção da carga pelo polímero pode alterar mudanças conformacionais da macromolécula e especificamente a carga pode atuar como nucleantes heterogêneos, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização, desse modo, a temperatura de cristalização do polímero pode aumentar já que as nanopartículas podem estar atuando como núcleos heterogêneos. Tal comportamento pode ser observado no estudo realizado por Yin et al. (2017), onde foi analisada a influência da adição de carbonato de cálcio na cristalização de um compósito de PA1010. Os autores concluíram que a temperatura de cristalização aumentou após a adição de $CaCO_3$ considerando uma mesma taxa de resfriamento, ou seja, a presença da carga facilitou o processo de nucleação na matriz de PA1010 e dificultou o movimento e o arranjo das cadeias macromoleculares de poliamida 1010, promovendo então um aumento na temperatura de cristalização.

4.2.1.3 Grau de cristalinidade

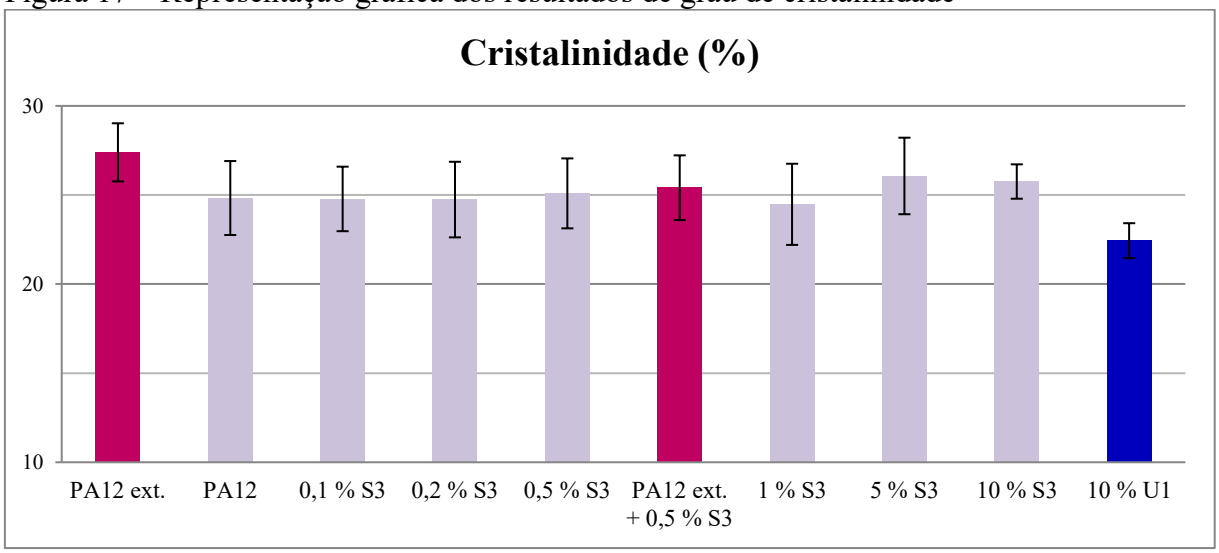
A tabela 15 e a figura 17 mostram os resultados do grau de cristalinidade obtidos por meio da análise de DSC realizados em cada formulação.

Tabela 15 – Resultados do grau de cristalinidade

Composição		Teor de cristalinidade (%)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	27,4	1,6
2	PA12	24,8	2,1
3	**0,1 % S3**	24,8	1,8
4	**0,2 % S3**	24,7	2,1
5	**0,5 % S3**	25,1	2,0
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	25,4	1,8
7	**1 % S3**	24,5	2,3
8	**5 % S3**	26,1	2,1
9	**10 % S3**	25,8	1,0
10	**10 % U1**	22,4	1,0

Fonte: Autora

Figura 17 – Representação gráfica dos resultados de grau de cristalinidade



Fonte: Autora

A tabela 16 mostra os resultados do *valor p* comparando as composições avaliadas nessa pesquisa.

Tabela 16 – Aplicação da ANOVA para os resultados de grau de cristalinidade

Comparativo n°	**Amostras comparadas**	***Valor p***
1	**PA12 ext.**	**0,0463**
	PA12	
2	**PA12 ext.**	0,0719
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
3	PA12	0,7207
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
4	**10 % S3**	**0,0018**
	10 % U1	

Fonte: Autora

A tabela 16 mostra que o comparativo n° 1 (PA12 extrudada versus PA12 não extrudada) apresentou diferença nos resultados de cristalinidade, pois o *valor p* apresentado é menor que 0,05. Conforme explicado por Gilbert (2017), durante o processamento de extrusão, alguns fenômenos podem acontecer, e um deles é a quebra das cadeias moleculares devido ao forte cisalhamento gerado pela rosca. Como consequência, ocorre a redução na massa molar e um possível aumento na cristalinidade. Esse comportamento também foi evidenciado no estudo de Crespo et. al (2012), no qual a cristalinidade da PA6 extrudada aumentou em relação à PA6 virgem. Segundo os autores, esse fato ocorre devido à quebra das cadeias decorrente do processamento, promovendo mobilidade das cadeias e, consequentemente, proporcionando o desenvolvimento de cristalito menor e imperfeito.

A PA12 extrudada contendo 0,5 % de nanocarbonato de cálcio não mostrou alterações na cristalinidade dos materiais conforme o *valor p* apresentado na tabela 16 (comparativo n° 2). O mesmo ocorre comparando os materiais contendo carga entre 0,1 a 10 % de NPCC Socal 312 na PA12 (comparativo n° 3 da tabela 16).

No entanto, com 10 % de carga adicionada variando apenas o *grade* do NPCC, é possível notar diferenças nos resultados, ou seja, o NPCC Socal U1S2 apresentou redução na cristalinidade quando comparado com o Socal 312. Esse efeito ocorreu possivelmente devido ao NPCC Socal U1S2 apresentar área superficial menor e tamanho de partícula maior que o Socal 312, como evidenciado na análise de BET.

De acordo com Canevarolo (2010), quanto menor a área superficial específica e maior tamanho de partícula, menor será a interação entre a matriz e a carga. Isto promove menor força de atração existente entre a carga e as cadeias poliméricas e favorece maior escoamento. Deste modo, a redução da cristalinidade é então propiciada pela carga que apresenta área superficial menor, que neste caso é o Socal U1S2.

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Por meio da análise de TGA foram obtidos a temperatura de decomposição máxima e o teor de resíduos de cada formulação conforme seções a seguir.

4.2.2.1 Temperatura de decomposição máxima

A tabela 17 mostra os resultados da temperatura na qual ocorre o início da decomposição do material (T_{onset}) e a temperatura na qual a taxa de decomposição é a máxima (T_{max}). Além das 10 formulações, foi realizada a análise dos dois *grades* de NPCC cujos resultados também estão apresentados na tabela 17.

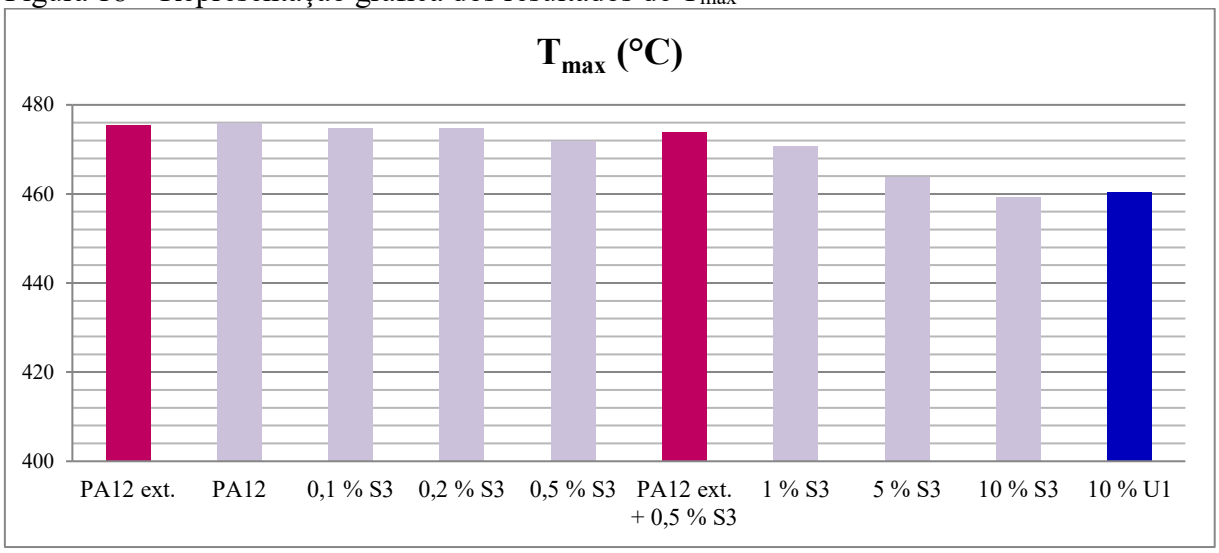
Tabela 17 – Resultados da temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima

Composição		Resultados da T_{onset} (°C)			Resultados da T_{max} (°C)		
		Amostra 1	**Amostra 2**	**Média**	**Amostra 1**	**Amostra 2**	**Média**
1	**PA12 ext.**	451,8	451,0	**451,4**	475,3	475,1	**475,2**
2	PA12	453,3	444,6	**448,9**	476,7	473,4	**475,1**
3	**0,1 % S3**	454,8	449,9	**452,3**	474,6	474,9	**474,8**
4	**0,2 % S3**	453,1	443,4	**448,2**	473,6	476,2	**474,9**
5	**0,5 % S3**	444,1	441,6	**442,9**	471,6	472,6	**472,1**
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	442,0	439,3	**440,6**	474,8	472,9	**473,8**
7	**1 % S3**	439,5	438,8	**439,1**	467,3	471,1	**469,2**
8	**5 % S3**	447,1	447,2	**447,1**	464,4	463,3	**463,9**
9	**10 % S3**	440,6	445,2	**442,9**	458,6	463,1	**460,9**
10	**10 % U1**	445,0	444,9	**444,9**	460,8	460,4	**460,6**
11	**NPCC Socal 312**	696,5	-	**696,5**	781,8	-	**781,8**
12	**NPCC Socal U1S2**	697,4	-	**697,4**	789,0	-	**789,0**

Fonte: Autora

A figura 18 mostra a representação gráfica dos resultados da temperatura na qual a taxa de decomposição é máxima.

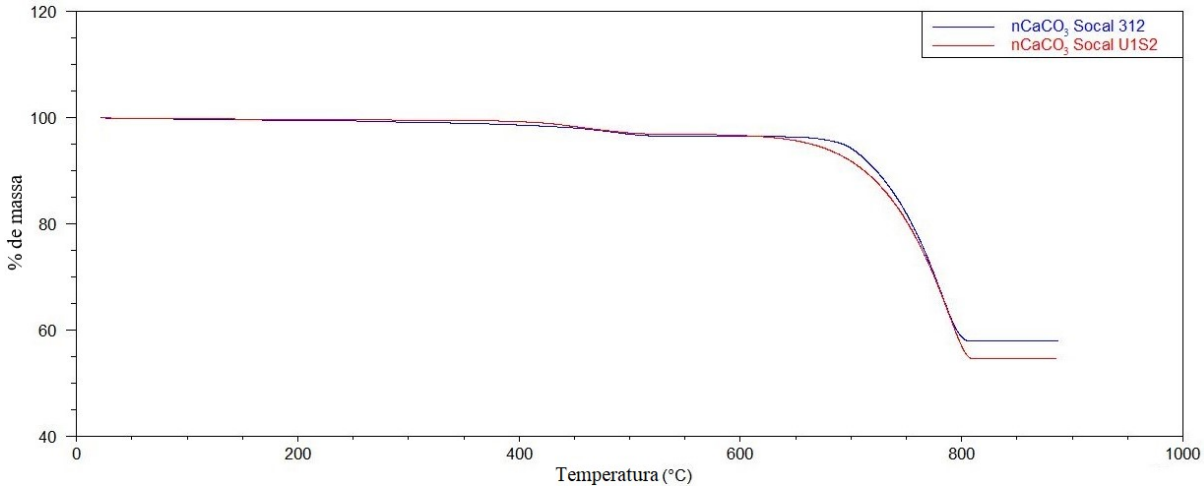
Figura 18 – Representação gráfica dos resultados de T_{max}



Fonte: Autora

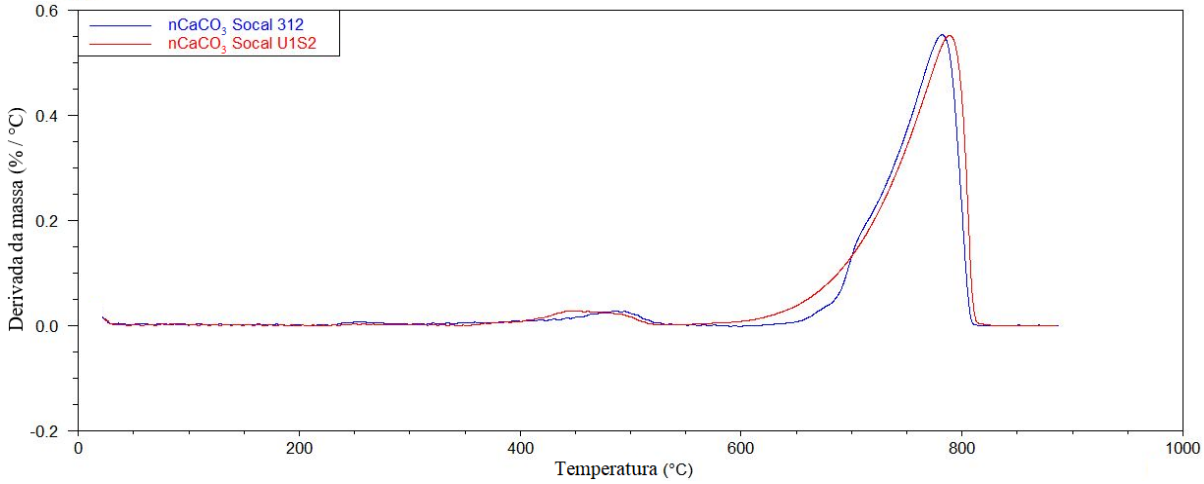
As figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, os termogramas de perda de massa e a derivada dos termogramas dos nanocarbonatos de cálcio Socal 312 e Socal U1S2. Os demais termogramas encontram-se no apêndice.

Figura 19 – Termogramas de perda de massa dos nanocarbonatos de cálcio Socal 312 e Socal U1S2



Fonte: Autora

Figura 20 – Derivada dos termogramas de perda de massa dos nanocarbonatos de cálcio Socal 312 e Socal U1S2



Fonte: Autora

Por meio da tabela 17, pode-se observar para as formulações contendo PA12 e Socal 312, um decréscimo na T_{max}, isto é, a estabilidade térmica dos nanocompósitos diminui à medida que aumenta a quantidade de carga de NPCC. Uma possível explicação para tal comportamento é dada por Moussa et al. (2009) e Avella et al. (2006b). Moussa et al. (2009) declaram que o comportamento evidenciado pelos nanocompósitos ocorre em virtude da baixa estabilidade térmica apresentada pelo tratamento de recobrimento de ácidos graxos das nanopartículas de carbonato de cálcio. Outro estudo realizado por Avella et al. (2006b) revela que a presença de ácidos graxos acelera ou altera o mecanismo de decomposição da poliamida 6. O motivo para esse fenômeno é o surgimento de uma reação ácido-base entre o carbonato de cálcio e os ácidos graxos que possibilita a formação de água, favorecendo a hidrólise da matriz de poliamida.

Krebs (2012) afirma que alguns derivados metálicos que são encontrados na interface da carga com a matriz polimérica têm atividade catalítica considerável na degradação térmica e reduzem a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

4.2.2.2 Teor de resíduos

A tabela 18 mostra os resultados do teor de resíduos obtidos em duplicata para cada composição. Os resultados dos teores de resíduos corrigidos se referem às subtrações dos polímeros virgens.

Tabela 18 – Resultados do teor de resíduos encontrados por meio do TGA

Composição		Teor de resíduos encontrado (%)		Teor de resíduos corrigido (%)	
		Amostra 1	**Amostra 2**	**Amostra 1**	**Amostra 2**
1	**PA12 ext.**	0,97	0,81	0,97	0,97
2	PA12	0,89	0,96	0,89	0,89
3	**0,1 % S3**	0,97	0,89	0,08	-0,06
4	**0,2 % S3**	0,67	1,36	-0,22	0,40
5	**0,5 % S3**	1,94	1,79	1,05	0,83
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	1,54	1,04	0,57	0,23
7	**1 % S3**	2,47	2,23	1,58	1,28
8	**5 % S3**	6,25	5,83	5,36	4,87
9	**10 % S3**	10,22	10,22	9,33	9,26
10	**10 % U1**	10,69	10,14	9,80	9,18

Fonte: Autora

Analisando a tabela 18, é possível observar que os teores de resíduos para as composições 8, 9 e 10 estão de acordo com o teor da carga adicionada (5 e 10 %), uma vez que a carga inorgânica de $CaCO_3$ ainda não começou a sua perda de massa na temperatura máxima configurada no ensaio (600 ºC). Conforme os termogramas apresentados nas figuras 19 e 20, os dois *grades* de NPCC iniciam suas perdas de massa próximos de 780 °C, ou seja, conforme a tabela 17, o Socal 312 apresentou temperatura máxima de decomposição de 782 °C, enquanto o Socal U1S2 apresentou temperatura máxima de decomposição de 789 °C.

Para as composições 3, 4, 5, 6 e 7 as quantidades não estão de acordo com a carga adicionada, pois se trata de quantidades de NPCC muito baixas somado ao fator de que as amostras para o ensaio de TGA são muito pequenas (em torno de 15 mg), dessa forma dificulta a detecção com precisão da quantidade de NPCC adicionada à PA12.

4.2.3 Determinação do teor de cinzas por meio da calcinação em mufla

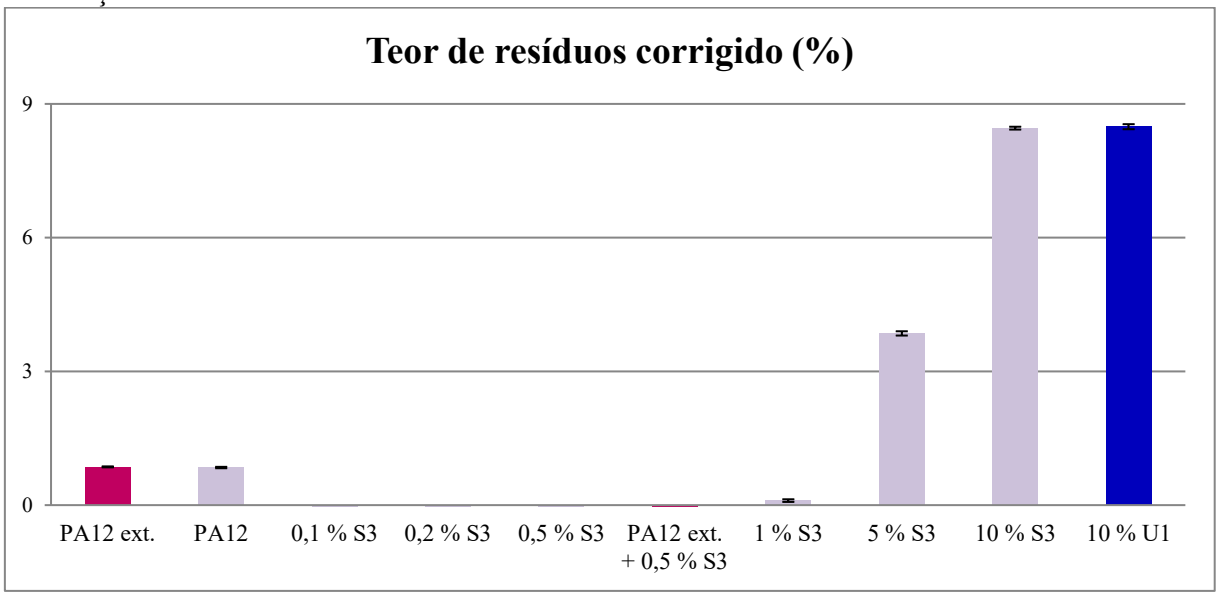
A tabela 19 e a figura 21 mostram os resultados dos teores de resíduos obtidos por meio da calcinação em mufla, os quais foram determinados em 3 partes de cada corpo de prova para cada composição, conforme exemplo mostrado na figura 9. Os resultados dos teores de resíduos corrigidos se referem às subtrações dos polímeros virgens. E o desvio padrão corrigido foi calculado com a raiz quadrada da soma dos quadrados dos desvios do material com e sem carga.

Tabela 19 – Resultados do teor de resíduos encontrados por meio da calcinação em mufla

	Composição	Teor de resíduos encontrado (%)											Teor de resíduos corrigido (%)	
		Corpo de prova 1			Corpo de prova 2			Corpo de prova 3						
		Parte A	Parte B	Parte C	Parte A	Parte B	Parte C	Parte A	Parte B	Parte C	Média	DP	Média	DP
1	PA12 ext.	0,87	0,85	0,87	0,85	0,85	0,86	0,86	0,87	0,85	**0,86**	**0,01**	**0,86**	**0,01**
2	PA12	0,85	0,87	0,83	0,83	0,85	0,83	0,84	0,86	0,84	**0,84**	**0,02**	**0,84**	**0,02**
3	**0,1 % S3**	0,11	0,09	0,07	0,07	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08	**0,08**	**0,01**	**-0,76**	**0,02**
4	**0,2 % S3**	0,16	0,19	0,15	0,16	0,16	0,14	0,14	0,18	0,15	**0,16**	**0,01**	**-0,69**	**0,02**
5	**0,5 % S3**	0,51	0,50	0,55	0,51	0,52	0,48	0,51	0,52	0,49	**0,51**	**0,02**	**-0,33**	**0,02**
6	PA12 ext. / **0,5 % S3**	0,46	0,45	0,46	0,42	0,41	0,44	0,47	0,44	0,48	**0,45**	**0,02**	**-0,41**	**0,03**
7	**1 % S3**	0,95	0,94	0,97	0,97	0,93	0,98	0,91	0,94	0,91	**0,94**	**0,03**	**0,10**	**0,03**
8	**5 % S3**	4,68	4,75	4,64	4,72	4,72	4,70	4,73	4,61	4,71	**4,69**	**0,05**	**3,85**	**0,05**
9	**10 % S3**	9,27	9,25	9,30	9,30	9,31	9,32	9,35	9,30	9,30	**9,30**	**0,03**	**8,46**	**0,03**
10	**10 % U1**	9,38	9,30	9,22	9,39	9,31	9,33	9,33	9,36	9,38	**9,33**	**0,05**	**8,49**	**0,06**

Fonte: Autora

Figura 21 – Representação gráfica dos resultados de teor de resíduos encontrados por meio da calcinação em mufla



Fonte: Autora

Observando os resultados apresentados na tabela 19 e na figura 21, é possível notar que os corpos de provas apresentaram boa distribuição, ou seja, analisando cada parte que compõe os corpos de prova é possível verificar que os resultados estão bem próximos e isso acontece em todas as composições. Isso mostra que a mistura foi realizada de forma homogênea.

É possível notar também que, assim como no TGA, as composições 3, 4, 5, 6 e 7 não estão de acordo com o teor da carga adicionada, resultando em alguns teores corrigidos negativos. Para teores muito baixos, erros pequenos têm um efeito muito maior do que para teores mais elevados.

As composições 8, 9 e 10 possuem valores mais próximos ao teor de carga adicionado (5 e 10 %), mostrando que para quantidades maiores de NPCC, os resíduos já começam a ficar próximos do teor realmente adicionado no material.

4.2.4 Propriedades mecânicas

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por meio dos ensaios de tração, flexão e impacto.

4.2.4.1 Ensaio de Tração

Neste capítulo serão abordados os resultados de resistência à tração na ruptura, deformação na ruptura, tenacidade e módulo elástico obtidos por meio do ensaio de tração.

4.2.4.1.1 Resistência à tração na ruptura

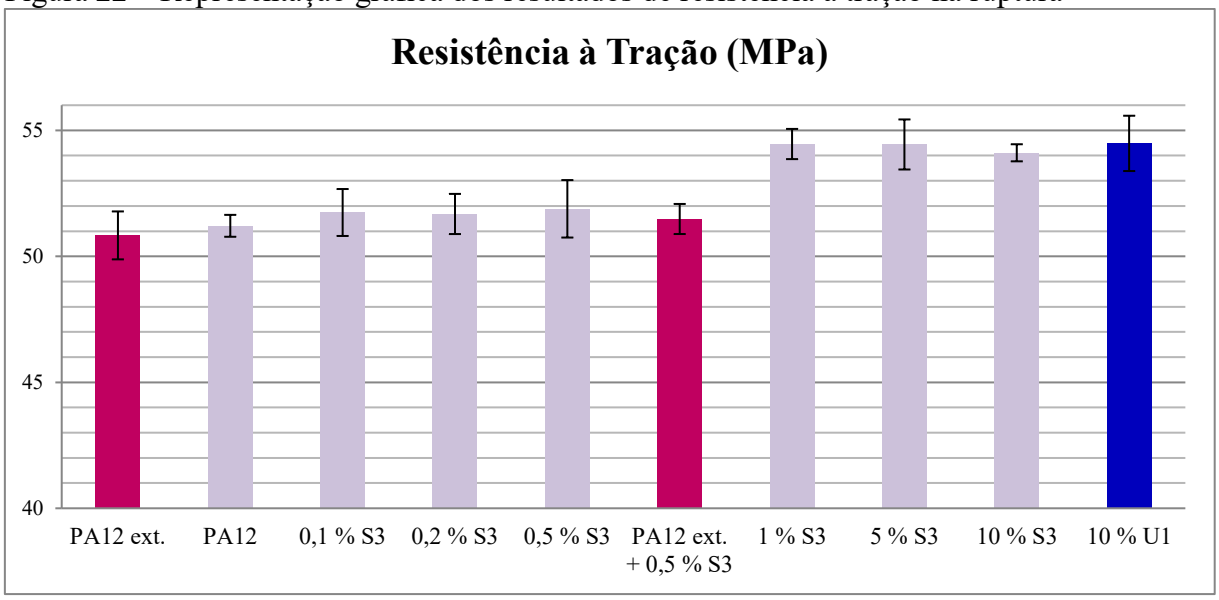
A média e os respectivos DP (desvios padrão) dos resultados de resistência à tração são apresentados na tabela 20 e na figura 22 em forma gráfica.

Tabela 20 – Resultados de resistência à tração na ruptura

Composição		**Resistência à tração (MPa)**	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	50,8	1,0
2	PA12	51,2	0,4
3	**0,1 % S3**	51,7	0,9
4	**0,2 % S3**	51,7	0,8
5	**0,5 % S3**	51,9	1,1
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	51,5	0,6
7	**1 % S3**	54,5	0,6
8	**5 % S3**	54,4	1,0
9	**10 % S3**	54,1	0,3
10	**10 % U1**	54,5	1,1

Fonte: Autora

Figura 22 – Representação gráfica dos resultados de resistência à tração na ruptura



Fonte: Autora

Os resultados de resistência à tração na ruptura se mostraram muito próximos comparando a PA12 sem carga com as poliamidas com carga de 0,1, 0,2 e 0,5 % de NPCC. Para avaliar se as diferenças são significativas, foi utilizada novamente ANOVA.

A tabela 21 mostra os resultados do *valor p* comparando as formulações avaliadas nesse estudo.

Tabela 21 – Aplicação da ANOVA para os valores de resistência à tração na ruptura

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	0,6316
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
2	**PA12 ext.**	**0,0012**
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
3	**1 % S3**	0,7427
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

Com base na aplicação da ANOVA, é possível notar nas tabelas 20 e 21 e no gráfico da figura 22 que a resistência à tração na ruptura se manteve constante até 0,5 % de carga adicionada. A partir da adição de 1 % em NPCC, a resistência aumentou e depois se manteve. Ou seja, somente a partir de 1 % tornou-se evidente o efeito reforçante da nanocarga. Tal comportamento pode ser explicado com base no conceito apresentado por Rabello (2013), em que a nanocarga tenha atuado como carga reforçante no nanocompósito, ou seja, a carga suportou parte dos esforços recebidos pela matriz. Esse comportamento pode ter sido favorecido por dois motivos: pela elevada área superficial das nanopartículas, como afirma Rabello (2013) e pela boa interação entre carga e matriz. Conforme observado nas análises de MEV, houve relativamente uma boa adesão entre as partículas e a matriz.

O efeito reforçante do nanocarbonato de cálcio em poliamida também foi observado nos estudos de Molina (2015) e de Ghanshyam et al. (2017), que usaram como matriz a PA6.

Não houve diferença na resistência à tração na ruptura comparando a PA12 extrudada com a não extrudada e comparando os dois diferentes *grades* de NPCC (o Socal 312 e o Socal U1S2).

4.2.4.1.2 Deformação na ruptura

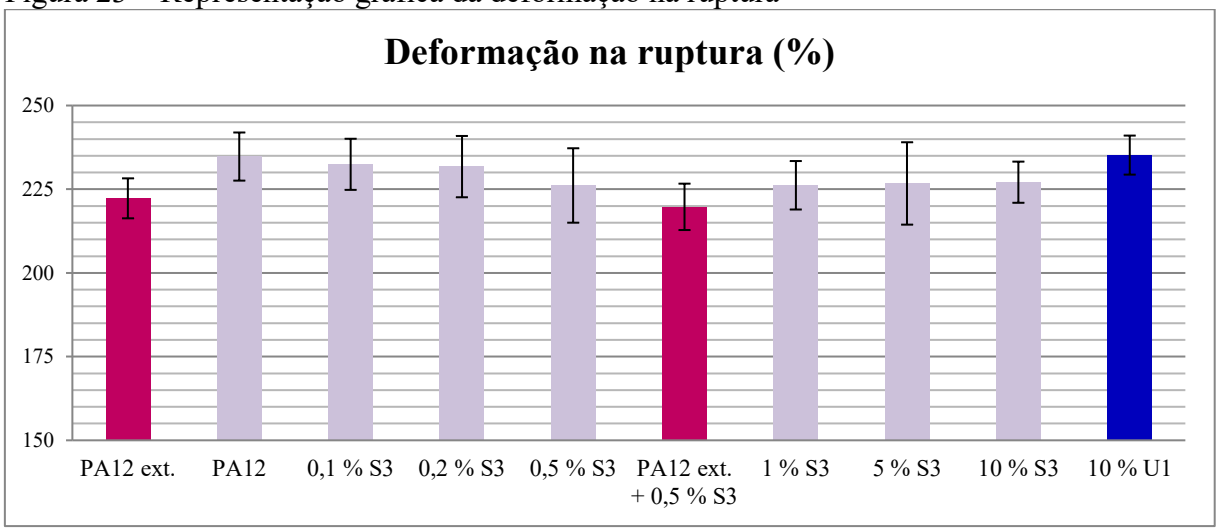
Os resultados da média e DP da deformação na ruptura estão apresentados na tabela 22 e a representação gráfica dos resultados está evidenciada na figura 23. A aplicação da ANOVA para os resultados do *valor p* está mostrada na tabela 23.

Tabela 22 – Resultados de deformação na ruptura

Composição		Deformação na ruptura (%)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	222	6
2	PA12	235	7
3	**0,1 % S3**	232	8
4	**0,2 % S3**	232	9
5	**0,5 % S3**	226	11
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	220	7
7	**1 % S3**	226	7
8	**5 % S3**	227	12
9	**10 % S3**	227	6
10	**10 % U1**	235	6

Fonte: Autora

Figura 23 – Representação gráfica da deformação na ruptura



Fonte: Autora

Tabela 23 – Aplicação da ANOVA para os valores de deformação na ruptura

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	**0,0048**
	PA12	
2	**0,5 % S3**	0,2241
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
3	**PA12 ext.**	0,4861
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
4	PA12	0,3571
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
5	**10 % S3**	**0,0445**
	10 % U1	

Fonte: Autora

Observando as análises estatísticas de variância apresentadas na tabela 23, é possível notar que apenas os comparativos n° 1 e 5 apresentaram diferenças, pois os *valores p* calculados são menores que 0,05.

A PA12 extrudada mostra diferenças em relação à PA12 não extrudada, conforme *valor p* apresentado no comparativo n° 1. A PA12 extrudada apresenta deformação inferior à PA12 não extrudada devido ao processamento de extrusão o qual a PA12 foi submetida. Com base na análise de DSC discutida especificamente no capítulo 4.2.1.3, foi possível notar que a PA12 extrudada apresentou teor de cristalinidade maior do que a PA12 não extrudada. Como resultado ocorre a redução na deformação do material. Conforme mencionado anteriormente, de acordo com Gilbert (2017), durante o processamento de extrusão pode ocorrer a quebra das cadeias moleculares devido ao forte cisalhamento gerado pela rosca e como consequência, ocorre a redução na massa molar e um possível aumento na cristalinidade.

Além disso, a aplicação da ANOVA mostrou diferença comparando os dois *grades* de NPCC (Socal 312 e Socal U1S2) na deformação na ruptura, conforme o comparativo n° 5. O Socal 312 apresentou deformação na ruptura inferior ao Socal U1S2. Conforme mencionado anteriormente, a maior área superficial do Socal 312 proporciona maior interação entre a matriz e a carga, podendo resultar em um menor escoamento das macromoléculas, uma vez que a carga atuará como restrição ao movimento das cadeias, promovendo então aumento no grau de cristalinidade como evidenciado na análise de DSC e consequente redução na deformação.

4.2.4.1.3 Tenacidade

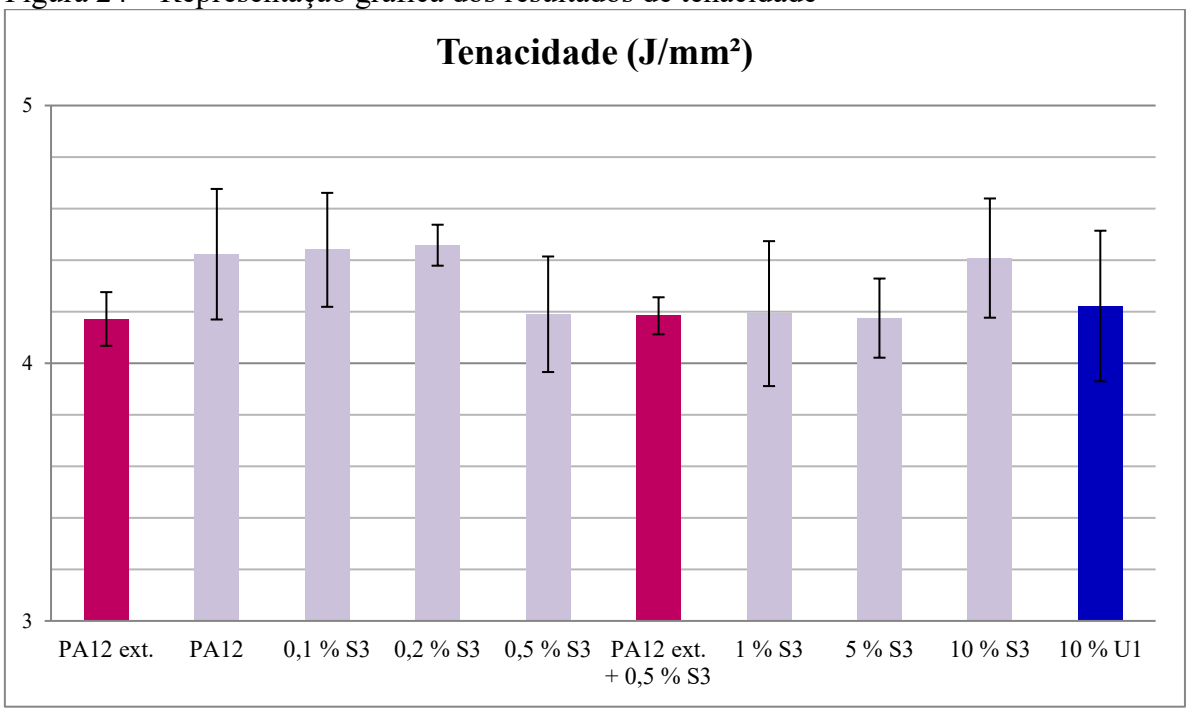
A tenacidade foi obtida por meio do ensaio de tração e os resultados de média e DP podem ser observados na tabela 24 e na figura 24.

Tabela 24 – Resultados de tenacidade

Composição		Tenacidade (J/mm²)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	4,17	0,10
2	PA12	4,42	0,25
3	**0,1 % S3**	4,44	0,22
4	**0,2 % S3**	4,46	0,08
5	**0,5 % S3**	4,19	0,22
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	4,18	0,07
7	**1 % S3**	4,19	0,28
8	**5 % S3**	4,18	0,15
9	**10 % S3**	4,41	0,23
10	**10 % U1**	4,22	0,29

Fonte: Autora

Figura 24 – Representação gráfica dos resultados de tenacidade



Fonte: Autora

As diferenças observadas nos resultados de tenacidade foram avaliadas por meio das análises estatísticas de variância conforme mostrado na tabela 25.

Tabela 25 – Aplicação da ANOVA para os valores de tenacidade

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	**0,0380**
	PA12	
2	**PA12 ext.**	0,8284
	PA12 ext. / **0,5 % S3**	
3	PA12	0,0770
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / **0,5 % S3**	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

Observa-se pela tabela 25 que apenas as tenacidades da PA12 extrudada e da PA12 não extrudada mostraram ser diferentes. A PA12 extrudada apresenta redução na tenacidade quando comparada à PA12 não extrudada conforme a tabela 24. Conforme já mencionado, no processo de extrusão pode ter ocorrido uma possível quebra das cadeias moleculares, resultando em uma redução na massa molar e no aumento da cristalinidade (como evidenciado no capítulo 4.2.1.3), gerando assim redução na mobilidade das cadeias e uma possível redução na tenacidade do material.

A adição das nanopartículas de carbonato de cálcio não influenciou os resultados de tenacidade.

4.2.4.1.4 Módulo Elástico de Tração

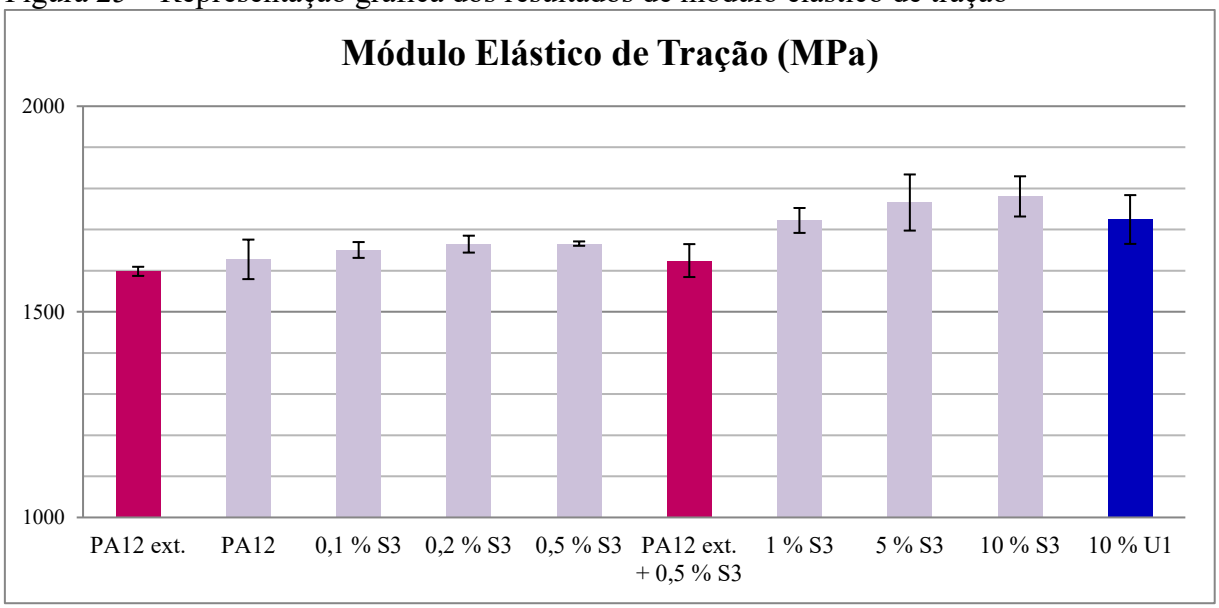
A média e o DP dos resultados de módulo elástico de tração estão apresentados na tabela 26 e na figura 25. Enquanto que a tabela 27 apresenta a aplicação da ANOVA.

Tabela 26 – Resultados de módulo elástico de tração

Composição		Módulo Elástico de Tração (MPa)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	1598	11
2	PA12	1628	48
3	**0,1 % S3**	1650	19
4	**0,2 % S3**	1665	21
5	**0,5 % S3**	1666	5
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	1625	40
7	**1 % S3**	1722	30
8	**5 % S3**	1766	68
9	**10 % S3**	1781	49
10	**10 % U1**	1725	59

Fonte: Autora

Figura 25 – Representação gráfica dos resultados de módulo elástico de tração



Fonte: Autora

Tabela 27 – Aplicação da ANOVA para os valores de módulo elástico de tração

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	0,0728
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
2	PA12	**0,0084**
	1 % S3	
3	**1 % S3**	0,1595
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

É possível notar na tabela 26 e na figura 25, e apoiado na ANOVA (tabela 27), que somente a partir de 1 % de nanocarbonato de cálcio adicionado ocorre um aumento no módulo elástico de tração, indicando um aumento da rigidez dos nanocompósitos, como resultado da restrição imposta no movimento das cadeias poliméricas pela presença da carga (CANEVAROLO, 2010; RABELO, 2013). Para teores menores que 1 % de NPCC, possivelmente a quantidade de carga era insuficiente para surtir algum efeito na rigidez da PA12. Porém, para a adição de teores maiores que 1 % até 10 %, estatisticamente os resultados se mantiveram constantes, não resultando em aumento no módulo elástico como observado no comparativo n° 3 da tabela 27. Esse comportamento também foi verificado no estudo de Molina (2015), no qual evidenciou-se aumento significativo somente a partir da adição de 10 % em massa de NPCC.

4.2.4.2 Ensaio de Flexão

Neste capítulo serão abordados a resistência e o módulo de flexão obtidos por meio do ensaio de flexão.

4.2.4.2.1 Resistência à flexão

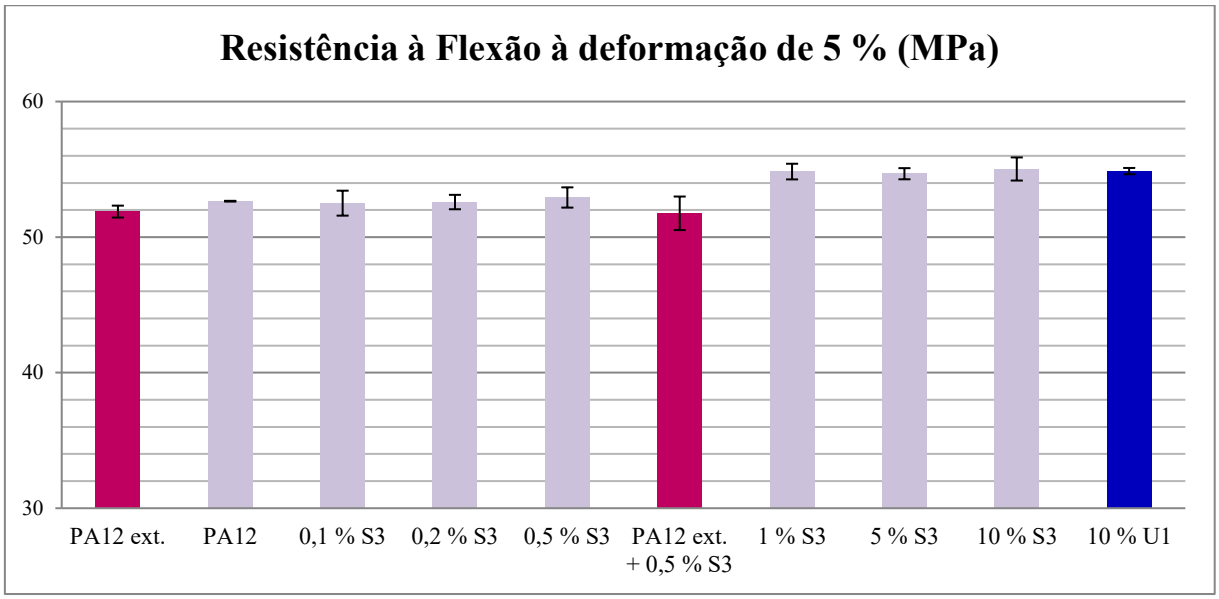
São apresentados por meio da tabela 28 e da figura 26, a média e o DP dos resultados de resistência à flexão a uma deformação de 5 %, ao passo que a análise estatística por ANOVA pode ser observada por meio da tabela 29.

Tabela 28 – Resultados de resistência à flexão a uma deformação de 5 %

Composição		Tensão de flexão (MPa)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	51,9	0,4
2	PA12	52,7	0,0
3	**0,1 % S3**	52,5	0,9
4	**0,2 % S3**	52,6	0,5
5	**0,5 % S3**	52,9	0,7
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	51,8	1,2
7	**1 % S3**	54,8	0,6
8	**5 % S3**	54,7	0,4
9	**10 % S3**	55,0	0,9
10	**10 % U1**	54,9	0,2

Fonte: Autora

Figura 26 – Representação gráfica dos resultados de resistência à flexão a uma deformação de 5 %



Fonte: Autora

Tabela 29 – Aplicação da ANOVA para os valores de resistência à flexão em 5 %

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	0,2554
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
2	PA12	**0,0073**
	1 % S3	
3	**1 % S3**	0,8850
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

Os resultados na tabela 28 e no gráfico da figura 26, juntamente com a análise estatística da tabela 29 revelam um comportamento da resistência à flexão similar ao comportamento da resistência à tração, ou seja, teores de carga menores que 1 % mostraram não afetar a resistência à flexão. Somente a partir de 1 % a resistência à flexão aumentou em torno de 5 % em relação à da PA12 pura, mantendo-se constante nos teores seguintes, como também visto na resistência à tração.

Esse comportamento também foi evidenciado no estudo de Molina (2015), no qual a resistência à flexão aumenta com a presença de 5 % em massa de carbonato de cálcio nanoparticulado na matriz de PA6, devido à restrição no movimento das cadeias poliméricas imposta pelas partículas rígidas. O autor notou aumento de aproximadamente 8 % nessa propriedade com a adição de 5 % em massa de NPCC comparado com o polímero puro.

4.2.4.2.2 Módulo Elástico de Flexão

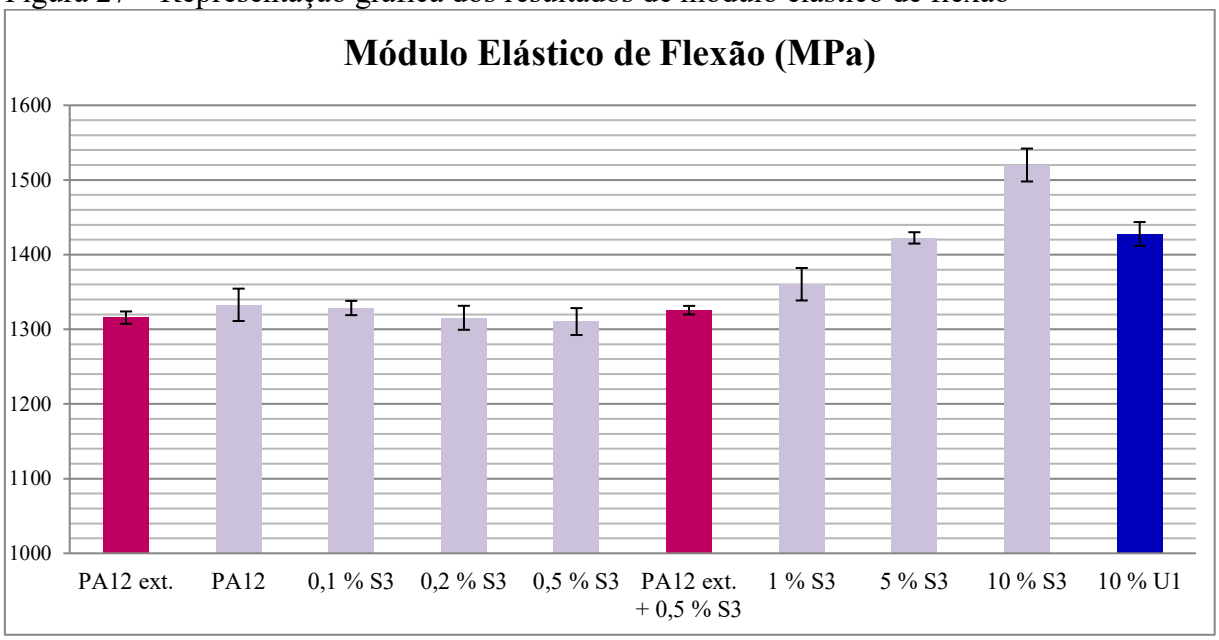
Os resultados de módulo elástico de flexão podem ser analisados por meio da tabela 30 e a representação gráfica dos resultados está mostrada na figura 27. Do mesmo modo, o estudo estatístico ANOVA pode ser avaliado por meio da tabela 31.

Tabela 30 – Resultados de módulo elástico de flexão

Composição		Módulo elástico de flexão (MPa)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	1316	8
2	PA12	1333	22
3	**0,1 % S3**	1329	10
4	**0,2 % S3**	1315	16
5	**0,5 % S3**	1310	18
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	1326	6
7	**1 % S3**	1360	22
8	**5 % S3**	1422	8
9	**10 % S3**	1520	22
10	**10 % U1**	1428	16

Fonte: Autora

Figura 27 – Representação gráfica dos resultados de módulo elástico de flexão



Fonte: Autora

Tabela 31 – Aplicação da ANOVA para os resultados de módulo elástico de flexão

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	0,1354
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
2	**PA12 ext.**	**0,0000**
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
3	**1 % S3**	**0,0000**
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

Observa-se pela tabela 30 e pelo gráfico da figura 27, juntamente com a análise estatística da tabela 31, que para teores menores que 0,5 %, o módulo elástico de flexão apresenta o mesmo comportamento da maioria das propriedades mecânicas estudadas, ou seja, o mesmo não sofre influência com a variação do teor do NPCC. A partir de 1 % há um aumento crescente com o teor de NPCC. Tais resultados comprovam o efeito de rigidez provocado pela presença das cargas na matriz polimérica também para esta propriedade. Do mesmo modo, Molina (2015) observou esse comportamento para os nanocompósitos de PA6/n$CaCO_3$.

A comparação entre os dois diferentes NPCC (Socal 312 e Socal U1S2) também mostrou diferenças no módulo elástico de flexão, conforme mostrado no gráfico da figura 27. O Socal U1S2 apresentou módulo elástico de flexão inferior ao Socal 312 e como já comentado anteriormente, tal comportamento se deve à menor área superficial específica apresentada pelo Socal U1S2, que promove menor interação entre as nanopartículas e a matriz, facilitando o escoamento e favorecendo menor grau de cristalinidade, como observado na análise de DSC, discutido no capítulo 4.2.1.3.

O aumento crescente a partir da adição de 1 % de carga na PA12 foi observado somente no módulo elástico de flexão diferentemente do módulo elástico de tração. O possível motivo para isso é que no ensaio de flexão, o corpo de prova sofre dois tipos de solicitações, são elas:

tração e compressão. Ao passo que, no ensaio de tração, o esforço aplicado é somente o de tração, ou seja, esforço que tende a esticar a peça.

4.2.4.3 Ensaio de impacto a 23 °C e a -40 °C

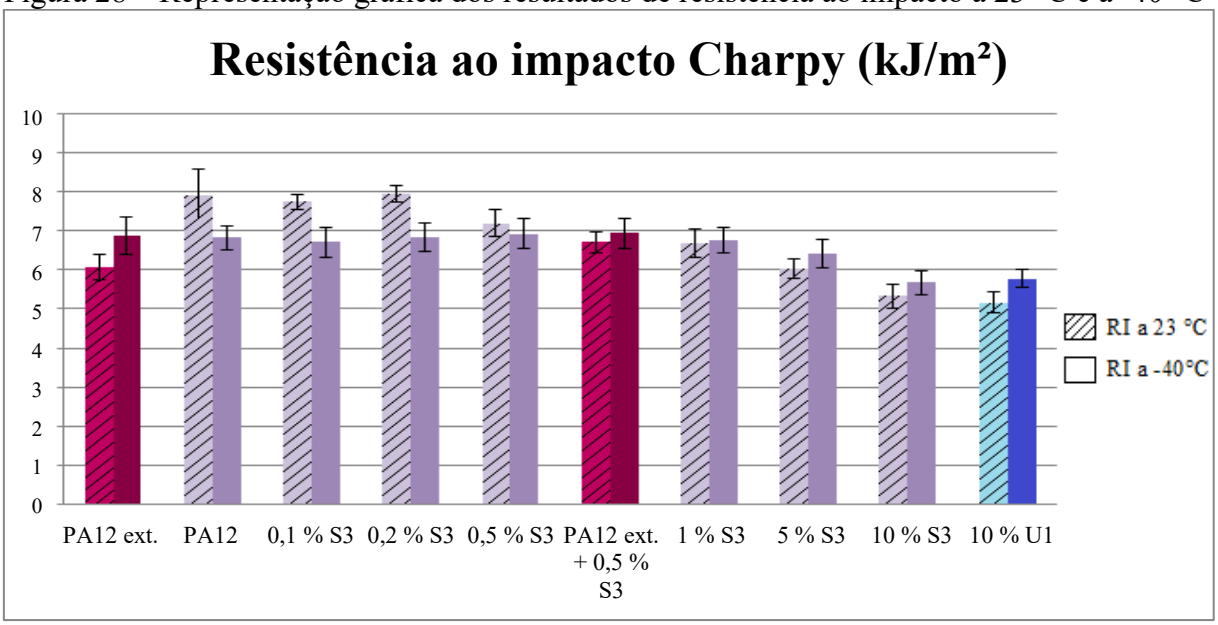
Nesta seção serão abordados os resultados de resistência ao impacto (RI) a temperatura ambiente (23 °C) e a -40 °C obtidos por meio do ensaio de impacto. A média e o desvio padrão dos resultados estão apresentados na tabela 32 e na figura 28. Já a tabela 33 apresenta a avaliação por ANOVA de cada composição comparando-as nas duas temperaturas (23 e -40 °C). As tabelas 34 e 35 contêm a análise estatística por ANOVA dos resultados de impacto a 23 °C e a -40 °C, respectivamente.

Tabela 32 – Resultados da resistência ao impacto a 23 °C e a -40 °C

Composição		**RI a 23 °C (kJ/m²)**		**RI a -40 °C (kJ/m²)**	
		Média	**DP**	**Média**	**DP**
1	**PA12 ext.**	6,06	0,33	6,88	0,49
2	PA12	7,93	0,65	6,83	0,30
3	**0,1 % S3**	7,74	0,19	6,71	0,38
4	**0,2 % S3**	7,95	0,21	6,85	0,36
5	**0,5 % S3**	7,20	0,33	6,93	0,38
6	**PA12 ext.** + **0,5 % S3**	6,71	0,27	6,94	0,37
7	**1 % S3**	6,67	0,36	6,76	0,34
8	**5 % S3**	6,03	0,26	6,42	0,35
9	**10 % S3**	5,39	0,24	5,68	0,31
10	**10 % U1**	5,13	0,23	5,76	0,25

Fonte: Autora

Figura 28 – Representação gráfica dos resultados de resistência ao impacto a 23 °C e a -40 °C



Fonte: Autora

Tabela 33 – Análise estatística por ANOVA comparando os resultados de impacto a 23°C e a -40°C

Comparativo n°	Amostras comparadas		*Valor p*
1	**PA12 ext.**	23°C	**0,0052**
		- 40°C	
2	PA12	23°C	**0,0004**
		- 40°C	
3	**0,1 % S3**	23°C	**0,0000**
		- 40°C	
4	**0,2 % S3**	23°C	**0,0000**
		- 40°C	
5	**0,5 % S3**	23°C	0,1614
		- 40°C	
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	23°C	0,1747
		- 40°C	
7	**1 % S3**	23°C	0,6363
		- 40°C	
8	**5 % S3**	23°C	**0,0318**
		- 40°C	
9	**10 % S3**	23°C	0,1006
		- 40°C	
10	**10 % U1**	23°C	**0,0001**
		- 40°C	

Fonte: Autora

Tabela 34 – Aplicação da ANOVA para os resultados de resistência ao impacto a 23 °C

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	**0,0000**
	PA12	
2	PA12	0,5724
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
3	PA12	**0,0052**
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
4	**0,5 % S3**	**0,0000**
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
	10 % U1	

Fonte: Autora

Tabela 35 – Aplicação da ANOVA para os resultados da resistência ao impacto a -40 °C

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	0,1215
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
2	**PA12 ext.**	**0,0000**
	PA12	
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. + 0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
3	**10 % S3**	0,5495
	10 % U1	

Fonte: Autora

Inicialmente será discutido os resultados de RI a 23 °C por se tratar do efeito da carga rígida em matriz dúctil. Em seguida, será discutido os resultados de RI a -40 °C, tendo em vista o efeito da carga rígida em matriz frágil.

Com base na tabela 34, os comparativos n° 1, 3 e 4 apresentaram diferenças na resistência ao impacto a 23 °C. Observa-se que a PA12 extrudada apresentou resistência ao impacto inferior à PA12 não extrudada, pelo fato do extrudado apresentar grau de cristalinidade maior e massa molar menor, conforme discutido anteriormente. Gilbert (2017) explica que o aumento na cristalinidade do material resulta em uma redução na resistência ao impacto, pois a estrutura molecular fica mais rígida e, consequentemente, menor é a mobilidade das cadeias. No estudo apresentado por Crespo et. al (2012) mostra que a resistência ao impacto da PA6 reprocessada diminuiu notavelmente comparada com a PA6 virgem. Os autores atribuem essa redução à quebra das cadeias moleculares causada no processo de extrusão.

A partir da adição de 0,5 % de NPCC, a resistência ao impacto a 23 °C diminuiu gradativamente conforme figura 28. Segundo Olabisi (2016), as cargas rígidas em polímeros dúcteis funcionam como concentradores de tensão, reduzindo assim a resistência ao impacto. Rabello (2013) explica que a presença de cargas rígidas em matrizes dúcteis como PP, ABS e PA normalmente geram diminuição na tenacidade e na resistência à fadiga do material. Sendo assim, no momento do impacto, a trinca não consegue se propagar tanto quanto em um material sem carga e desta maneira o corpo de prova não absorve a mesma quantidade de energia, embora esteja abaixo da Tg. Além disso, a carga atua restringindo o movimento das cadeias poliméricas, diminuindo a mobilidade das mesmas e resultando em uma diminuição na resistência ao impacto. É esperado que o efeito de redução na resistência ao impacto seja maior quando a fração mássica de carga é maior, uma vez que existem mais partículas para restringir a mobilidade molecular das cadeias poliméricas. Esse mesmo comportamento foi observado por Molina (2015), que verificou diminuição gradativa na resistência ao impacto à medida que aumenta o teor de carga na matriz de PA6. Em sua investigação, a redução de resistência ao impacto foi de 47 % com a incorporação de 5 % em massa de NPCC. A redução na resistência ao impacto também foi observada por Liu et al. (2011), que estudaram compósitos de PA66 com a adição de nanopartículas de carbonato de cálcio. Os resultados mostraram que resistência ao impacto foi significativamente reduzida com a introdução de nano-$CaCO_3$.

Por meio das análises morfológicas por MEV apresentadas no capítulo 4.1.2, é possível verificar que à medida que aumenta o teor de carga na PA12, há uma tendência de aglomeração das partículas. Esses aglomerados geram pontos frágeis no polímero, pois restringem ainda mais o movimento das cadeias e limitam a propagação da trinca ao longo do corpo de prova,

resultando em uma redução na absorção de energia e consequentemente diminuição na resistência ao impacto.

Em relação à RI a -40 °C, é possível observar por meio da figura 28 e da tabela 35, que a formulação contendo 10 % de carga mostrou diferenças nos resultados. Segundo Fakirov (2017), em baixas temperaturas o polímero fica extremamente frágil, pois as cadeias se enrijecem de forma que o volume total entre as moléculas é completamente reduzido, restringindo ainda mais a mobilidade das cadeias e o movimento das nanopartículas. Sendo assim, quando o pêndulo atinge o corpo de prova na temperatura de -40 °C, a trinca não consegue se propagar com facilidade e então a absorção de energia é notavelmente baixa, logo a redução da resistência ao impacto é facilmente notada.

Baseado na figura 28 e na tabela 33, observa-se que para a mesma formulação, somente há diferenças nas RIs entre 23 e -40 °C até a composição de 0,2 % S3. Em temperaturas distintas, há dois importantes efeitos que devem ser considerados: a temperatura ambiente, ocorre o efeito da carga rígida em uma matriz dúctil, ao passo que, em baixas temperaturas, existe o efeito da carga rígida em uma matriz extremamente frágil.

Na figura 28, é fato notar que abaixo do teor de 10 % de NPCC, a RI a -40 °C ficou constante e até um pouco maior que a RI a 23 °C (como observado nas composições de PA ext. / 0,5 % S3, 1 % S3 e 5 % S3), ou seja, a carga rígida na matriz frágil aumentou a RI. Isso pode ser explicado devido à rigidez relativa do nanocompósito, ou seja, a -40 °C a matriz possivelmente ficou extremamente rígida e frágil, até mais do que a própria carga. Isso quer dizer que as nanopartículas de carbonato de cálcio a -40 °C estavam menos rígidas e frágeis do que a matriz, promovendo então aumento na resistência ao impacto ao invés de se observar uma diminuição com a presença da carga, conforme explicado por Olabisi (2016). É por isso que para as composições abaixo de 10 % de carga adicionada, a RI a -40 °C se manteve próximo e até aumentou comparado com a RI a 23 °C . A RI só reduziu para quantidade de carga muito maior (nesse caso com 10 %), como mostrado nos comparativos n° 1 e 2 da tabela 35.

4.2.5 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT)

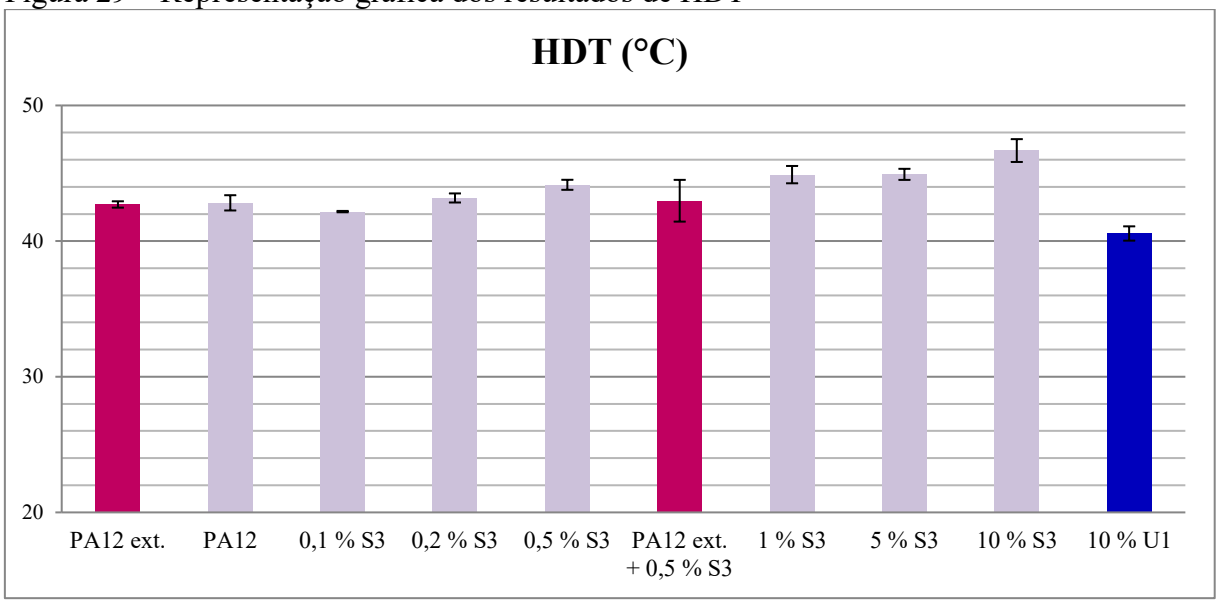
A HDT foi determinada para todas as formulações e a média dos resultados estão evidenciados na tabela 36. A representação gráfica dos resultados pode ser vista na figura 29, enquanto a análise estatística ANOVA é apresentada na tabela 37.

Tabela 36 – Resultados de HDT

Composição		HDT (°C)	
		Média	**DP**
1	**PA12 ext.**	42,7	0,2
2	PA12	42,8	0,6
3	**0,1 % S3**	42,2	0,1
4	**0,2 % S3**	43,2	0,3
5	**0,5 % S3**	44,2	0,4
6	**PA12 ext. / 0,5 % S3**	43,0	1,5
7	**1 % S3**	44,9	0,6
8	**5 % S3**	44,9	0,4
9	**10 % S3**	46,7	0,8
10	**10 % U1**	40,6	0,5

Fonte: Autora

Figura 29 – Representação gráfica dos resultados de HDT



Fonte: Autora

Tabela 37 – Aplicação da ANOVA para os valores de HDT

Comparativo n°	Amostras comparadas	*Valor p*
1	**PA12 ext.**	0,6716
	PA12	
2	PA12	0,0590
	0,1 % S3	
3	PA12	**0,0099**
	0,1 % S3	
	0,2 % S3	
4	**0,5 % S3**	0,1882
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
5	**0,1 % S3**	**0,0000**
	0,2 % S3	
	0,5 % S3	
	PA12 ext. / 0,5 % S3	
	1 % S3	
	5 % S3	
	10 % S3	
6	**10 % S3**	**0,0000**
	10 % U1	

Fonte: Autora

Os resultados apresentados na tabela 36 e na figura 29, em conjunto com a análise estatística da tabela 37, mostram um aumento crescente da HDT a partir de 0,2 % em massa de NPCC, evidenciando um aumento da rigidez dos nanocompósitos à medida que aumenta o teor de NPCC. Novamente, esse efeito ocorre devido à presença da carga que dificulta o movimento das cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2010; RABELO, 2013).

O Socal U1S2 apresentou redução na HDT comparado com o Socal 312, porque aquele apresenta menor área superficial conforme evidenciado pela análise de BET no capítulo 4.1.1. Como relatado no capítulo 4.2.4.2.2 (módulo elástico de flexão), área superficial menor promove menor interação entre carga e matriz, facilitando o escoamento das cadeias poliméricas. Além disso, a cristalinidade do Socal U1S2 é então reduzida (como comprovado pelo DSC) e consequentemente ocorre a diminuição no módulo e na HDT.

5 CONCLUSÕES

Foi possível preparar nanocompósitos de poliamida 12 contendo entre 0,1 e 10 % de nanocarbonato de cálcio, por meio de extrusão em extrusora dupla rosca corrotacional, usando um concentrado contendo 10 % em massa do nanoparticulado. A incorporação de NPCC na matriz de poliamida 12 se mostrou uma alternativa tecnicamente viável de ser utilizada em aplicações em que se deseja aumento nas propriedades mecânicas.

Por meio da análise de BET, foi possível verificar que o NPCC Socal 312 apresenta maior área superficial específica (S_{BET}) comparado ao Socal U1S2, indicando tamanho médio de partícula inferior.

A análise morfológica por MEV mostrou tamanho de partículas menores e maiores que 100 nm e confirmou que houve aglomeração de partículas a partir da adição em 1 % de NPCC. Também mostrou que houve uma boa compatibilidade entre a matriz e a carga, pois não foi evidenciado a presença de vazios na interface. Além disso, foi possível verificar boa distribuição da carga ao longo da matriz para todas as amostras analisadas.

Com base na análise de DSC, as temperaturas de fusão não mostraram diferenças entre os nanocompósitos analisados. Por outro lado, a temperatura de cristalização da PA12 sofre um ligeiro aumento com a adição de 1 e 10 % de nanocarga. Esse efeito ocorre porque provavelmente as cargas atuam facilitando o processo de nucleação na matriz de PA12 e assim dificultando o movimento e o arranjo das cadeias macromoleculares. A PA12 não extrudada apresentou grau de cristalinidade menor que a PA12 extrudada, possivelmente porque no processo de extrusão ocorre redução na massa molar do polímero, logo favorece aumento no grau de cristalinidade. O Socal U1S2 também apresentou redução na cristalinidade comparado com o Socal 312, provavelmente porque o Socal U1S2 apresenta menor área superficial e maior tamanho de partícula estimado como evidenciado pela análise de BET.

Os resultados de TGA mostraram que a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi reduzida à medida que se aumenta o teor de NPCC na matriz polimérica, possivelmente pela presença de ácidos graxos que podem acelerar ou alterar o mecanismo de decomposição máxima da poliamida.

Os resultados da calcinação em mufla mostraram boa distribuição da carga ao longo dos corpos de prova. Além disso, confirmou os teores de resíduos apresentados pela TGA a partir de 5 % em NPCC, abaixo desse teor, os resultados não foram satisfatórios, possivelmente devido à baixa quantidade de NPCC adicionada.

Em relação às propriedades mecânicas, a resistência à tração na ruptura e à flexão e o módulo elástico de tração e de flexão mostraram aumento a partir de 1 % em nanocarbonato de cálcio incorporado e a HDT aumentou a partir da incorporação de 0,2 % em NPCC. Tal comportamento é explicado com base no efeito reforçante das nanopartículas de carbonato de cálcio e no aumento da rigidez dos nanocompósitos como observado nos resultados de módulo. Não houve grandes mudanças nas propriedades quando adicionado 5 e 10 % de NPCC.

A resistência ao impacto (RI) a 23 °C diminuiu a partir da adição em 0,5 % de NPCC, nesse caso a carga rígida atuou em uma matriz dúctil, agindo como concentrador de tensão. Ao passo que a RI a -40 °C reduziu apenas com adição em 10 % de NPCC, pois tanto a matriz como a carga estavam extremamente rígidas e frágeis. Em baixos teores de NPCC e em baixas temperaturas, possivelmente a matriz ficou mais rígida e frágil que a carga, por isso a RI se manteve.

A deformação na ruptura, tenacidade e resistencia ao impacto a 23 °C apresentaram redução na PA12 extrudada em relação à PA12 não extrudada, provavelmente porque no processo de extrusão ocorreu quebra de cadeias moleculares devido ao forte cisalhamento gerado pela rosca e como consequência, um aumento na cristalinidade como evidenciado na análise de DSC. A redução na massa molar e o aumento na cristalinidade podem assim ter resultado na redução na deformação na ruptura, tenacidade e resistencia ao impacto a 23 °C.

O nanocarbonato de cálcio Socal U1S2 apresentou pequenas diferenças em relação ao Socal 312 no grau de cristalinidade, deformação na ruptura, módulo elástico de flexão e na Temperatura de Distorção ao Calor (HDT), provavelmente porque apresenta menor área superficial específica em relação ao Socal 312.

Dessa forma, é possível concluir que o objetivo desse estudo foi atingido, ou seja, foi possível a incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado em poliamida 12 e a determinação das propriedades mecânicas e térmicas do material nanocompósito pretendida comparando-o com o polímero convencional. Além disso, foi possível comprovar que a partir da incorporação de 1 % em NPCC na matriz de PA12, consegue-se obter um nanocompósito com resistência mecânica maior comparada com a PA12 sem carga, o qual pode ser uma alternativa viável para aplicações em que se deseja aumento nas propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

ADE, Nicholas; EEDEN, D. Van; PLESSIS, F.C.P. Du. Characterization of nylon-12 as a water-equivalent solid phantom material for dosimetric measurements in therapeutic photon and electron beams. **Applied Radiation and Isotopes. Elsevier Ltd. Journal Pre-proof**. S0969-8043(19)30247-7. 2019. DOI: 10.1016/j.apradiso.2019.108919. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0969804319302477. Acesso em: 25 nov. 2019.

AGASSANT, Jean-François et al. **Polymer processing:** principles and modeling. 2. ed. Monique: Hanser Publications, Cincinnati, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418 − 15. Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry**. 2015. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/D3418. Acesso em: 05 dez. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5630 − 13. Standard Test Method for Ash Content in Plastics**. 2013. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/D5630. Acesso em: 05 dez. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6110 − 18. Standard test method for determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics**. 2018. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/D6110. Acesso em: 6 dez. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638 − 14. Standard test method for tensile properties of plastics**. 2014. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/D638. Acesso em: 5 dez. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D648 − 18. Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position**. 2018. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/D648. Acesso em: 5 dez. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790 − 17. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials**. 2017. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/D790. Acesso em: 5 dez. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1131 − 08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. 2014. Disponível em: http://www.astm.org/Standards/E1131. Acesso em: 05 dez. 2019.

AUDOUSIRI, B.; DHAKAL, H. N.; ONUH, S. Effect of layered silicate reinforcement on the structure and mechanical properties of spent polyamide 12 nanocomposites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 1363-1367, 2011. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.08.005. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836811003398. Acesso em: 23 fev. 2019.

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; GENTILE, G. Nylon 6/calcium carbonate nanocomposites: characterization and properties. **Macromol. Symp**. Weinheim, v. 1, n. 234, p. 170-170, 2006a. DOI: 10.1002/masy.200650222. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.200650222. Acesso em: 20 dez. 2018.

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. DOI: 10.1002/masy.200650221. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/227947512_Nylon_Based_Nanocomposites_Influence_of_Calcium_Carbonate_Nanoparticles_on_the_Thermal_Stability. Acesso em: 20 dez. 2018.

BHAGYARAJ, Sneha Mohan et al. **Characterization of nanomaterials**: Advances and Key Technologies. Reino Unido: Woodhead Publishing é um impresso de Elsevier. 2018.

BRAMHILL, Jane; ROSS, Sukunya; ROSS, Gareth. Bioactive nanocomposites for tissue repair and regeneration: A Review. **International Journal of Environment Research and Public Health**. 14, 66. 2017. DOI: 10.3390/ijerph14010066. Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5295317/. Acesso em: 20 out. 2019.

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

CHATTERJEE, S.; NÜESCH, F. A.; CHU, B. T. T. Crystalline and tensile properties of carbon nanotube and graphene reinforced polyamide 12 fibers. **Chemical Physics Letters**. 557. 92–96. 2013. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.11.091. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261412013978. Acesso em: 26 out. 2019.

CHUAJIW, Wittaya; TAKATORI, Kazumasa; FUKUSHIMA, Yoshiaki. Polymerization properties of polyamide in bottom-up prepared polyamide-calcium carbonate composites. **Wiley Online Library. Society of Plastics Engineers**. 2014. DOI: 10.1002/pc.22760.

Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/262269726_Polymerization_Properties_of_Polyamide_in_Bottom-Up_Prepared_Polyamide-Calcium_Carbonate_Composites. Acesso em: 28 out. 2019.

CIPET (Central Institute of Plastics Engineering & Technology). **Materials for automobiles**, 2011. Disponível em: https://ed.iitm.ac.in/~shankar_sj/Courses/ED5312/Materials_for_Automobiles17.pdf. Acesso em: 09 out. 2019.

COSTA, et al. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, v.55, n.333, p. 78-83, 2009. DOI: 10.1590/S0366-69132009000100010. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/240971536_Sintese_por_reacao_de_combustao_em_forno_de_microondas_de_nanoferritas_de_niquel_dopadas_com_cromo. Acesso em: 13 jan. 2019.

CRESPO, J.E. et. Al. Study of rheological, thermal, and mechanical behavior of reprocessed polyamide 6. **Wiley Online Library. Society of Plastics Engineers**. 2012. DOI: 10.1002/pen.23307. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/264487776_Study_of_rheological_thermal_and_mechanical_behavior_of_reprocessed_Polyamide_6. Acesso em: 09 jan. 2020.

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

DEAN, Angela; VOSS, Daniel; DRAGULJIC, Danel. **Design and analysis of experiments**. 2. ed. EUA: Springer International Publishing AG. 2017.

DKIER, M. et al. Chemo-rheological studies and monitoring of high-tg reactive polyphtalamides towards a fast innovative RTM processing of fiber-reinforced thermoplastic composites. **European Polymer Journal**. 0014-3057. 109-227. 2019. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109227. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001430571930922X. Acesso em: 20 dez. 2019.

DONG, Yusheng et al. Preparation and properties of poly(hexamethylene oxamide) copolymers containing ether moiety. **Wiley Online Library. Society of Plastics Engineers**. 2017. DOI: 10.1002/pen.24736. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320425335_Preparation_and_properties_of_polyhexamethylene_oxamide_copolymers_containing_ether_moiety. Acesso em: 13 jan. 2020.

EIRAS, Daniel; PESSAN, Luiz Antonio. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Research**, v. 12, n. 4, 517-522, 2009. DOI: 10.1590/S1516-14392009000400023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X05009833. Acesso em: 15 nov. 2019.

EVONIK INDUSTRIES, 2011. **VESTAMID® Polyamide 12 Innovative and reliable**. Disponível em: https://www.vestamid.com/sites/lists/re/documentshp/vestamid-l-compounds-en.pdf. Acesso em 06 fevereiro 2019.

EVONIK INDUSTRIES, 2019. **VESTAMID® L2140 blk (sw) 9.7504 – PA12**. Disponível em: http://www.campusplastics.com. Acesso em 05 novembro 2019.

FAKIROV, Stoyko. **Fundamentals of polymer science for engineers**. Nova Zelândia: Verlag GmbH & Co. KGaA. 2017.

GHADAM, Aboutaleb Ghadami Jadval. Investigation of mechanical properties prediction of synthesized nylon-66/nano-calcium carbonate composites. **Journal of Particle Science and Technology**. 241-251. 2015. DOI: 10.22104/JPST.2015.307. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230155003_Investigation_on_the_mechanical_performances_of_ternary_nylon_6SEBS_elastomernano-SiO2_hybrid_composites_with_controlled_morphology. Acesso em: 01 fev. 2020.

GHANSHYAM, B. et al. ODA modified CaCO3 nanoparticles and their influence on thermo mechanical and thermal behavior of PA6 nanocomposites. **Research Journal of Chemistry and Environment**. v. 21, n. 2, p. 21-31. 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/313164666_ODA_modified_CaCO_3_nanoparticles_and_their_influence_on_thermo_mechanical_and_thermal_behavior_of_PA6_nanocomposites. Acesso em: 01 fev. 2020.

GILBERT, Marianne et al. **Brydson's plastics materials**. 8. ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2017.

GUPTA, Nikhil; DODDAMANI, Mrityunjay. Polymer matrix composites. **The Minerals, Metals & Materials Society**. 2018. DOI: 10.1007/s11837-018-2917-x. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-018-2917-x. Acesso em: 06 nov. 2019.

HARITO, Christian et al. Polymer nanocomposites having a high filler content: synthesis, structures, properties, and applications. **Nanoscale. Royal Society of Chemistry**. 2019. DOI: 10.1039/C9NR00117D. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/331173157_Polymer_Nanocomposites_Having_a_

High_Filler_Content_Synthesis_Structures_Properties_and_Applications. Acesso em: 16 nov. 2019.

HE, Jiasong et al. Abbreviations of polymer names and guidelines for abbreviating polymer names (IUPAC Recommendations 2014). **Pure Appl. Chem**. v. 86, n. 6, p. 1003–1015. 2014. DOI 10.1515/pac-2012-1203. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/270252522_Abbreviations_of_polymer_names_and_guidelines_for_abbreviating_polymer_names_IUPAC_Recommendations_2014. Acesso em: 07 dez. 2019.

HOOREWEDER, B. Van. Et al. Microstructural characterization of SLS-PA12 specimens under dynamic tension/compression excitation. **Polymer Testing**. v. 29, p. 319–326. 2010. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.12.006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941809002086. Acesso em: 15 dez. 2019.

HULL, Robert et al. **Processing of polymer-based nanocomposites**: Introduction. v.277. Switzerland: Suprakas Sinha Ray. Springer Series in Materials Science, 2018.

IMERYS CARBONATES. **Technical information Socal ® 312**. 1. ed. 2017.

IPPOLITO, Fabio et al. Influence of calcium carbonate on polyamide 12 regarding melting, formability and crystallization properties. **Composites Part B**. v.164, p. 158–167. 2019. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.079. Disponível em: https://research.aalto.fi/en/publications/influence-of-calcium-carbonate-on-polyamide-12-regarding-melting-formability-and-crystallization-properties(ce4311c4-7605-42e8-85c9-3915f0a3c412).html. Acesso em: 11 jan. 2020.

JEFFERSON, Andrew J.; ARUMUGAM, Vellayaraj; DHAKAL, Hom Nath. **Repair of polymer composites**: Methodology, Techniques, and Challenges. Índia: WP: Woodhead Publishing, 2018.

KARGER-KOCSIS, József; BÁRÁNY, Tamás. **Polypropylene handbook**: Morphology, Blends and Composites. Hungria: Springer Nature Switzerland. 2019.

KREBS, Frederik C. **Stability and degradation of organic and polymer solar cells**. Reino Unido: A John Wiley & Sons. 2012.

KUMAR, Sanat K. et al. 50th anniversary perspective: are polymer nanocomposites practical for applications? **Macromolecules**. 50, 714−731. 2017. DOI:

10.1021/acs.macromol.6b02330. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b02330. Acesso em: 29 out. 2019.

LADKAU, Nadine et al. Efficient production of the nylon 12 monomer ω-aminododecanoic acid methyl ester from renewable dodecanoic acid methyl ester with engineered Escherichia coli. **Metabolic Engineering**. 2016. DOI: 10.1016/j.ymben.2016.02.011. Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26969251. Acesso em: 01 nov. 2019.

LECOUVET, B. et al. Structure-property relationships in polyamide 12 / halloysite nanotube nanocomposites. **Polymer degradation and stability**. v. 96, p. 226-235. 2011. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010004131. Acesso em: 21 nov. 2019.

LINDBERG, Anders et al. Mechanical performance of polymer powder bed fused objects – FEM simulation and verification. **Additive Manufacturing**. S2214-8604(18)30636-5. 2018. DOI: 10.1016/j.addma.2018.10.009. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860418306365. Acesso em: 26 nov. 2019.

LIU, Zhenhong et al. Effect of inorganic fillers on morphology and mechanical properties of PA66/POE-g-MAH/filler composites. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**. v. 50, p. 484–492. 2011. DOI: 10.1080/00222341003781119. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233457974_Effect_of_Inorganic_Fillers_on_Morphology_and_Mechanical_Properties_of_PA66POE-g-MAHFiller_Composites. Acesso em: 21 nov. 2019.

MAURYA, Shyam Dev. et al. Effect of nano-calcium carbonate content on the properties of poly(urethane methacrylate) nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. 2013. DOI: 10.1177/0892705712475011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/270639189_Effect_of_nano-calcium_carbonate_content_on_the_properties_of_polyurethane_methacrylate_nanocomposites. Acesso em: 11 jan. 2020.

MCKEEN, Laurence W. **Film properties of plastics and elastomers**. 4. ed. Chadds Ford, PA, USA: Plastics Design Library. 2017.

MOLINA, Lucian Mendes. **Efeito do tamanho de partícula de carbonato de cálcio em poliamida 6: processamento, propriedades mecânicas e térmicas**. 2015. 144f. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2015. Disponível em: https://repositorio.fei.edu.br/handle/FEI/609. Acesso em: 03 jan. 2019.

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. DOI: 10.1002/adv.20165. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/229904043_Electrical_and_Thermal_Properties_of_Nylon_6Calcium_Carbonate_Composites. Acesso em: 03 jan, 2019.

NIELSEN, R. H; CHANG, R. J. **Report 94A Specialty Polyamides 11 and 12**. IHS Chemical Process Economics Program. 2013. Disponível em: https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-specialty-polyamides-94a.html. Acesso em: 06 nov. 2019.

OLABISI, O., in **Handbook of thermoplastics**, 2. ed. (Eds: O. Olabisi, K. Adewale), Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2016, Ch 1.

OMARI, M.M.H. Al. et al. **Calcium carbonate**. 1. ed. Jordânia: Academic Press é um impresso de Elsevier, 2016.

PALSULE, Sanjay. ROTHON, Roger. **Fillers for polymer applications**. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Switzerland: Springer. 2017.

PAOLUCCI, F. et al. Quantification of isothermal crystallization of polyamide 12: modelling of crystallization kinetics and phase composition. **Polymer**. S0032-3861(18)30873-5. 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.09.037. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386118308735. Acesso em: 29 nov. 2019.

PERKIN ELMER. **Thermogravimetric analysis (TGA) a beginner´s guide**. 2010. Disponível em: http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf. Acesso em: 22 abr. 2019.

PREDA, Florentina-Maria et al. Investigation of water diffusion mechanisms in relation to polymer relaxations in polyamides. **Macromolecules**. 48, 5730−5741. 2015. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01295. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/282599775_Investigation_of_Water_Diffusion_Mechanisms_in_Relation_to_Polymer_Relaxations_in_Polyamides. Acesso em: 18 nov. 2019.

PUBCHEM. **Calcium carbonate**. 2020. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-carbonate#section=Density. Acesso em: 01 fev. 2020.

QUEVEDO, R. T., 2016. **Poliamidas**. Disponível em: https://www.infoescola.com/quimica/poliamidas/. Acesso em: 24 jul. 2019.

RABELLO, Marcelo Silveira. **Aditivação de polímeros**. 2. ed. São Paulo, Artliber Editora Ltda. 2013.

SIBIKIN, Ilya; KARGER-KOCSIS, József. Toward industrial use of anionically activated lactam polymers: Past, present and future. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**. 2018. DOI: 10.1016/j.aiepr.2018.06.003. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504818300058. Acesso em: 12 nov. 2019.

SOLVAY CHEMICALS INTERNATIONAL. **Product Data Sheet SOCAL® U1S2**. 2. ed. 2008.

THOMAS, S. et al. **Polymer composites**. v. 2: Nanocomposites. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

THOMAS, S. et al. **Recent advances in polymer nanocomposites**: Synthesis and Characterisation. 1. ed. Leiden, Boston: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.

THOMÉ, C. **Soldagem por termofusão aplicada em tubos fabricados de poliamida 12**. 2016. Dissertação de mestrado - Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2016. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=29708@1. Acesso em: 21 jul. 2019.

VRSALLJKO, D. et al. Effect of calcium carbonate particle size and surface pretreatment on polyurethane composite Part I: interface and mechanical properties. **Tandfonline Journal**. 40-46. 2008. DOI: 10.1179/143307508X270820. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233715080_Effect_of_calcium_carbonate_particle_size_and_surface_pretreatment_on_polyurethane_composite_Part_I_Interface_and_mechanical_properties. Acesso em: 11 dez. 2019.

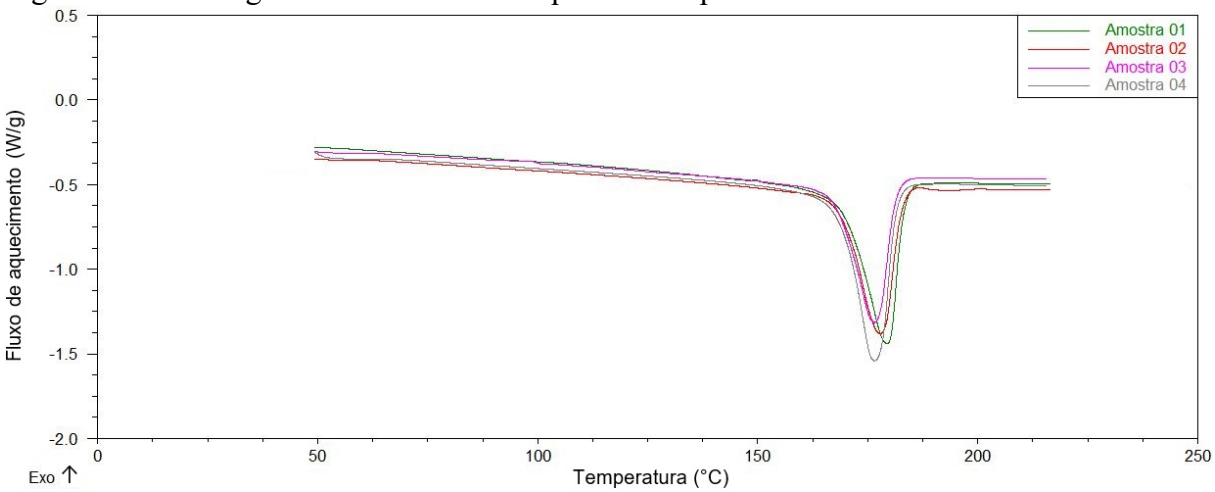
WYPYCH, Anna; WYPYCH, George. **Databook of Nucleating Agents**. 1 ed. ChemTec Publishing. Toronto, Canadá. 2016.

YIN, Xuan et al. Influence of Synergism Caused by Organic Montmorillonite and Nanometer Calcium Carbonate on Mechanical Properties and Crystallization of Polyamide 1010-based Composites. **Fibers and Polymers**. v. 18, n. 7, p. 1314-1322. 2017. DOI: 10.1007/s12221-017-1074-0. Disponível em: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs12221-017-1074-0.pdf. Acesso em: 06 jan. 2020.

YUAN, P.; ZHONG, J.; LIU, X. Nylon 66/nano CaCO3 composites. **Original Research Article**. EnPress. 2017. DOI: 10.24294/can.v1i1.233. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/325723584_Nylon_66nano_CaCO3_composites. Acesso em: 20 nov. 2019.

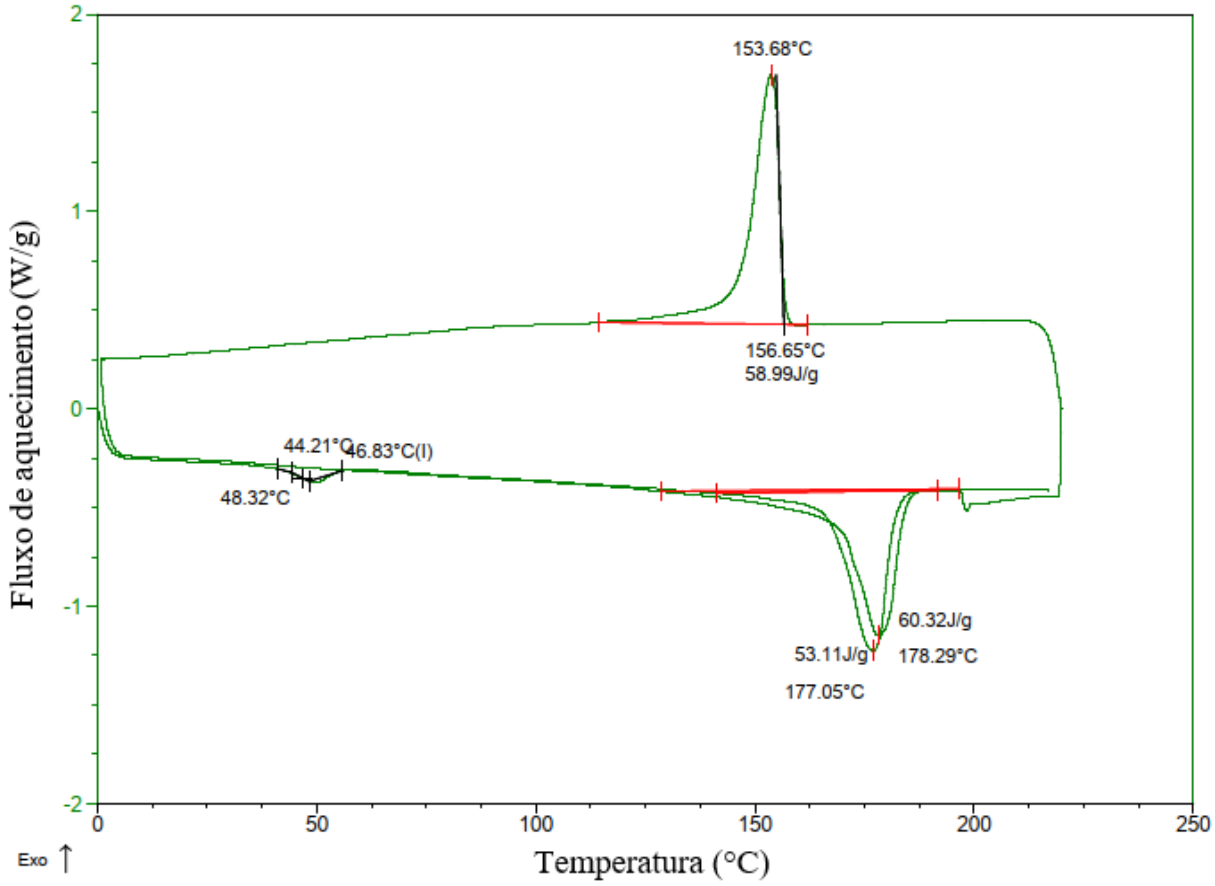
APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DE DSC

Figura 30 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 extrudada



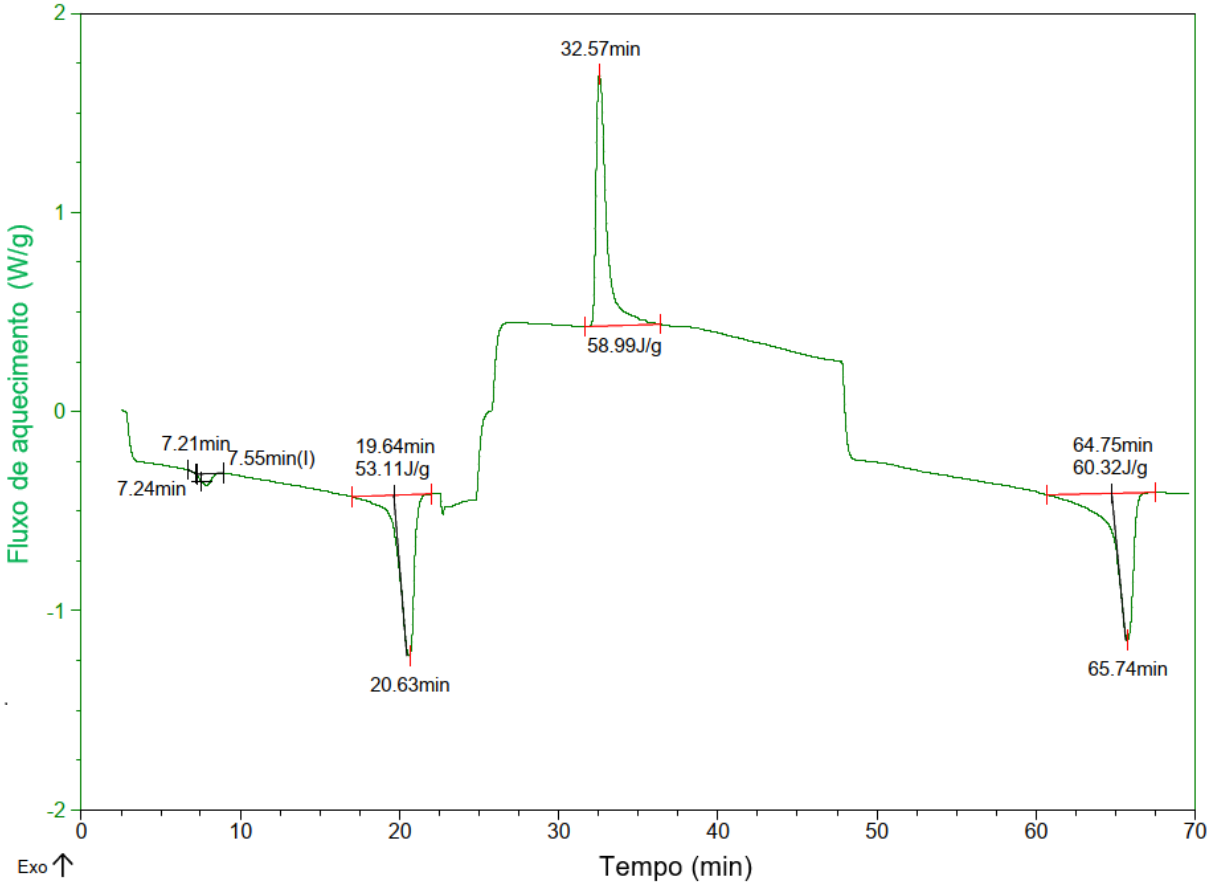
Fonte: Autora

Figura 31 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada mostrando o eixo em temperatura



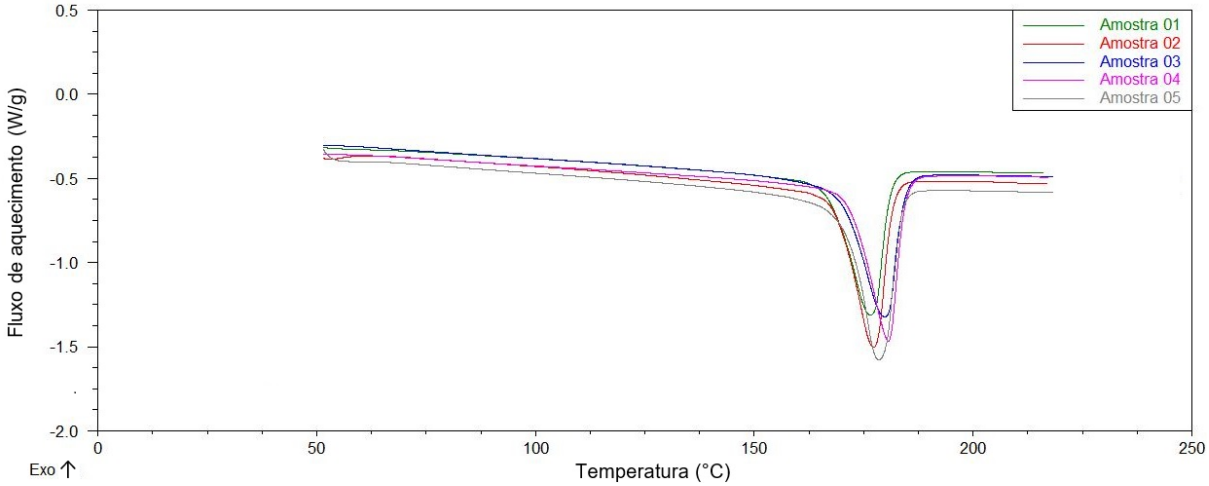
Fonte: Autora

Figura 32 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada mostrando o eixo em tempo



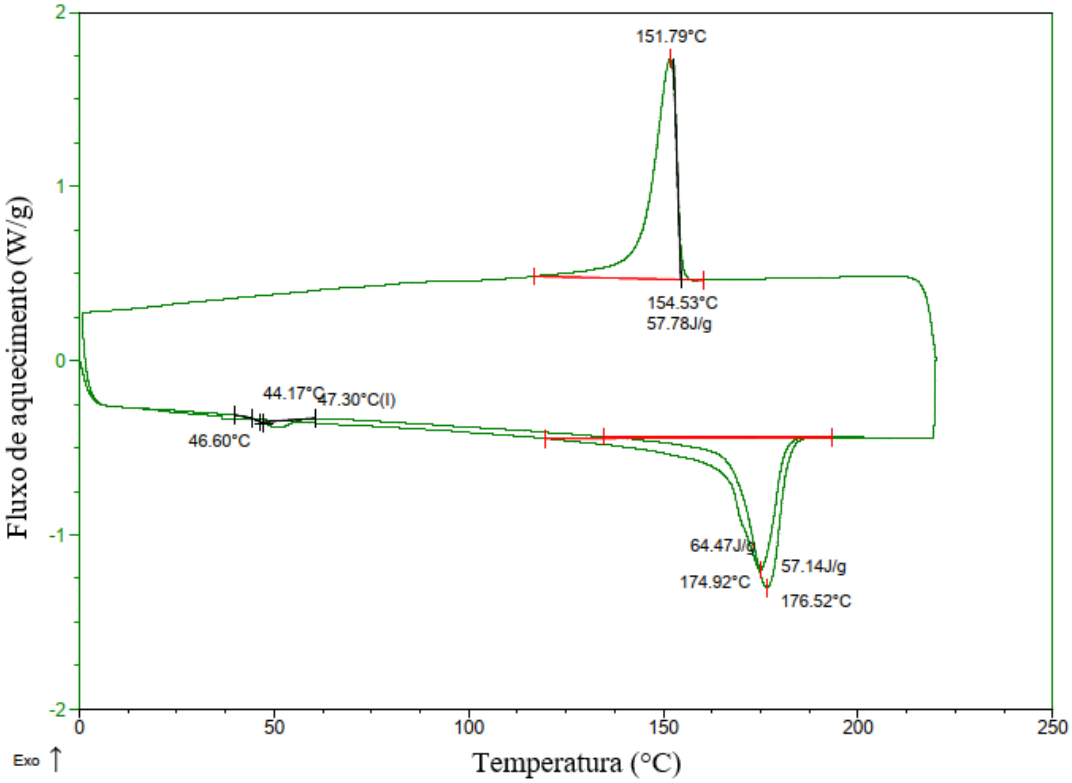
Fonte: Autora

Figura 33 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada



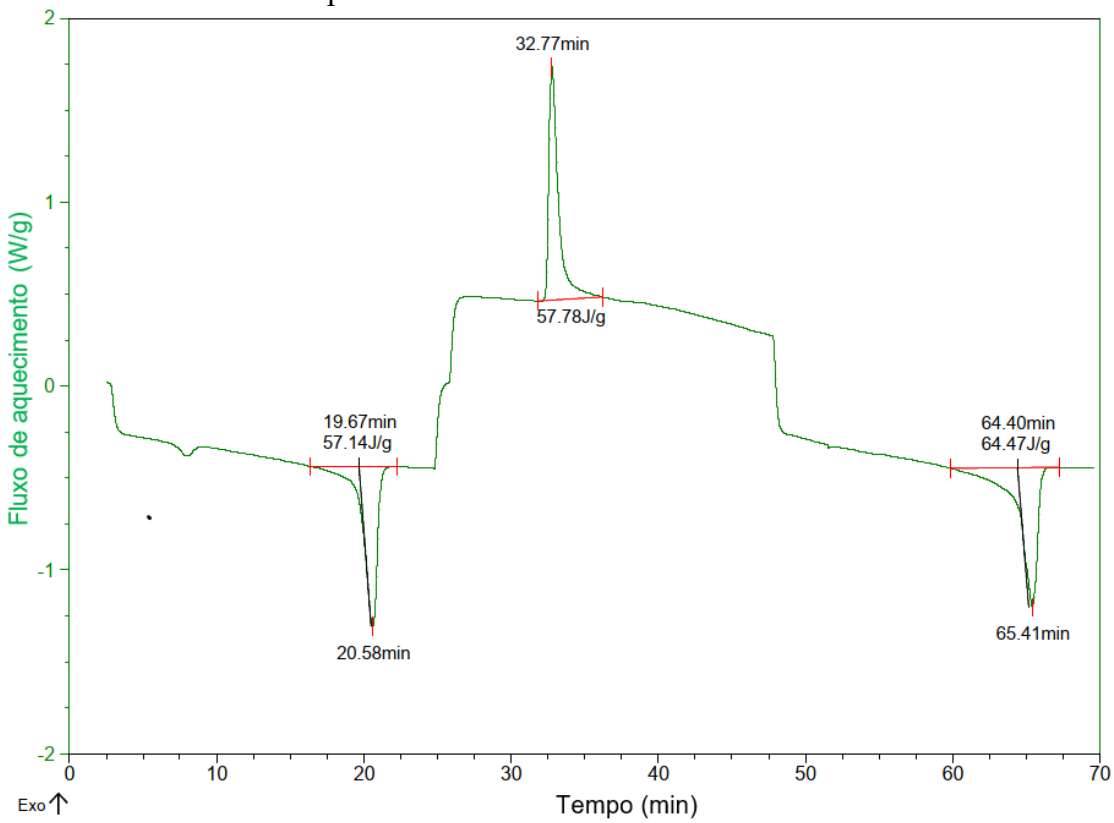
Fonte: Autora

Figura 34 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada mostrando o eixo em temperatura



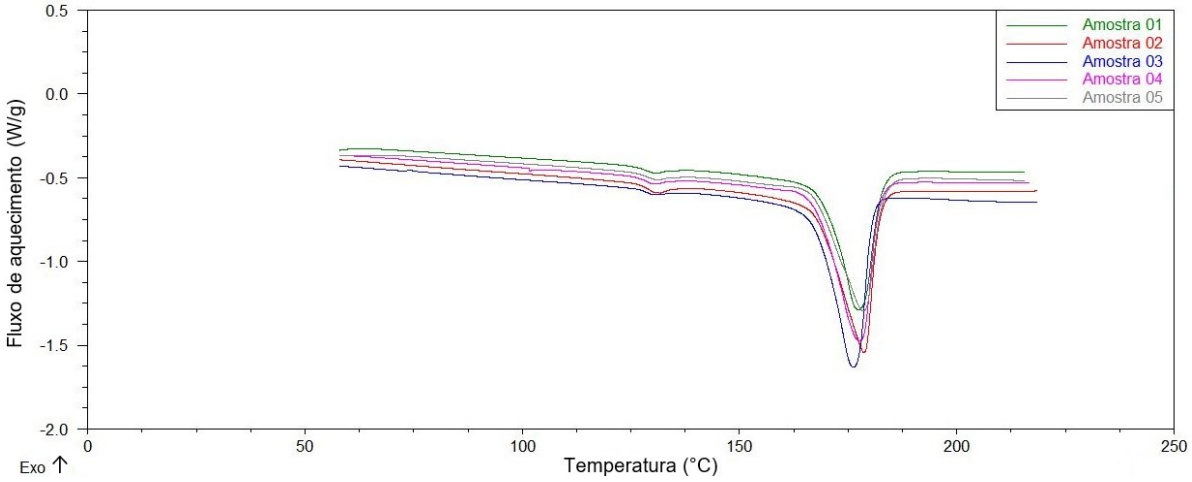
Fonte: Autora

Figura 35 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada mostrando o eixo em tempo



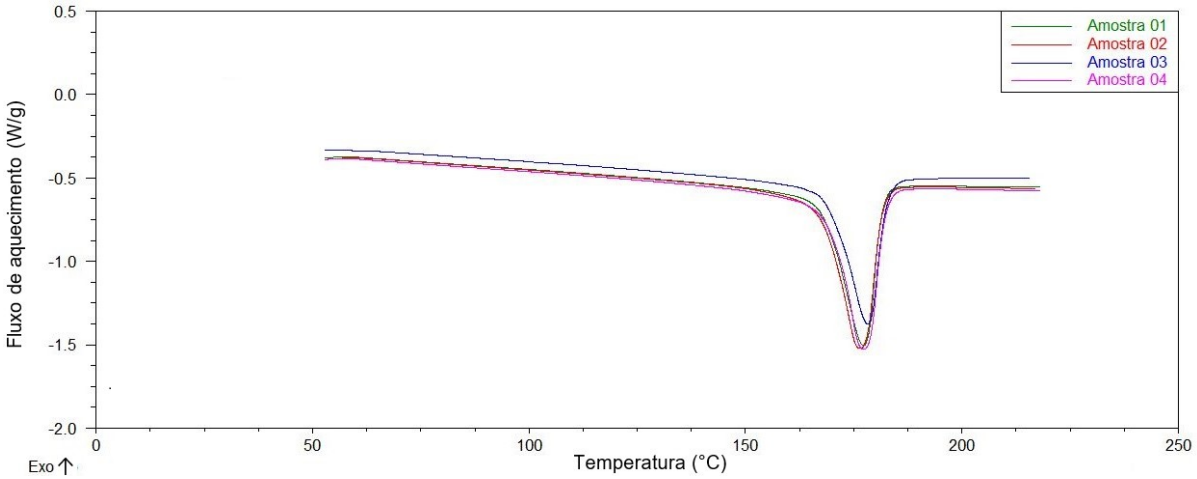
Fonte: Autora

Figura 36 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 0,1 % NPCC Socal 312



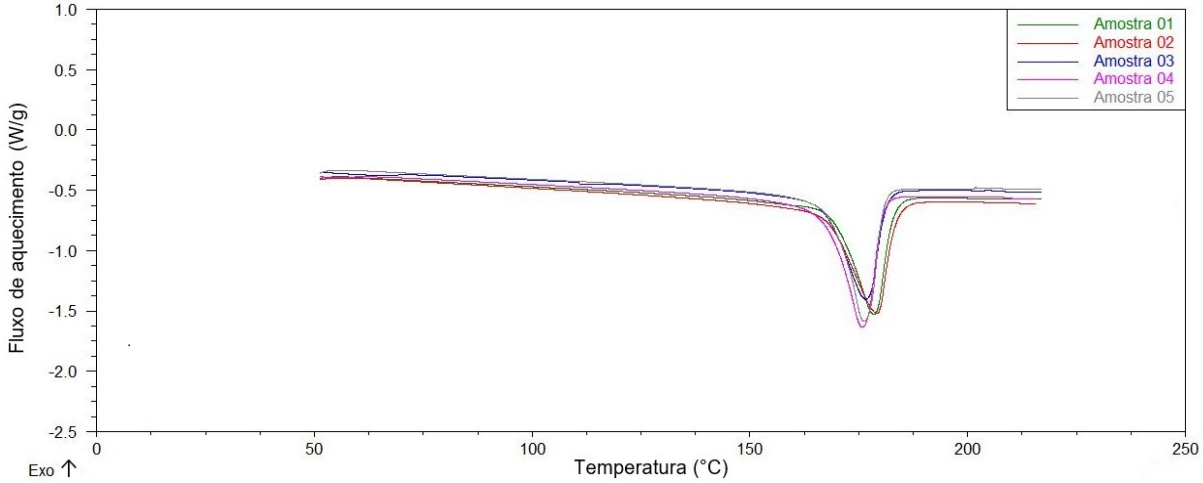
Fonte: Autora

Figura 37 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 0,2 % NPCC Socal 312



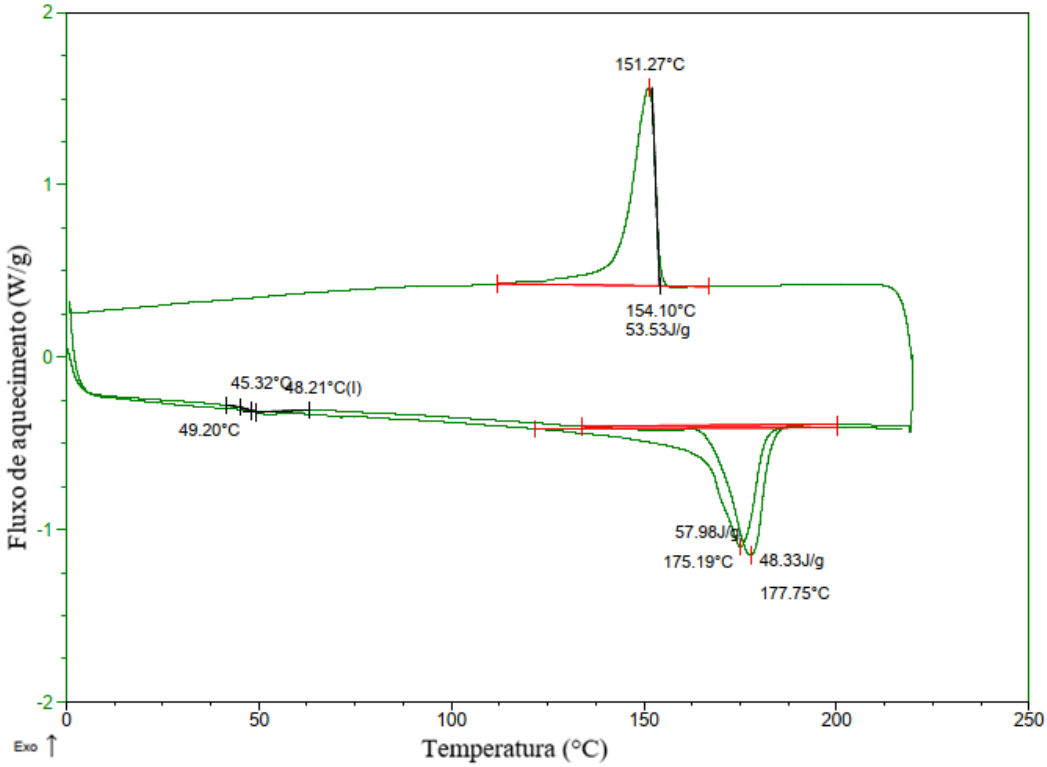
Fonte: Autora

Figura 38 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312



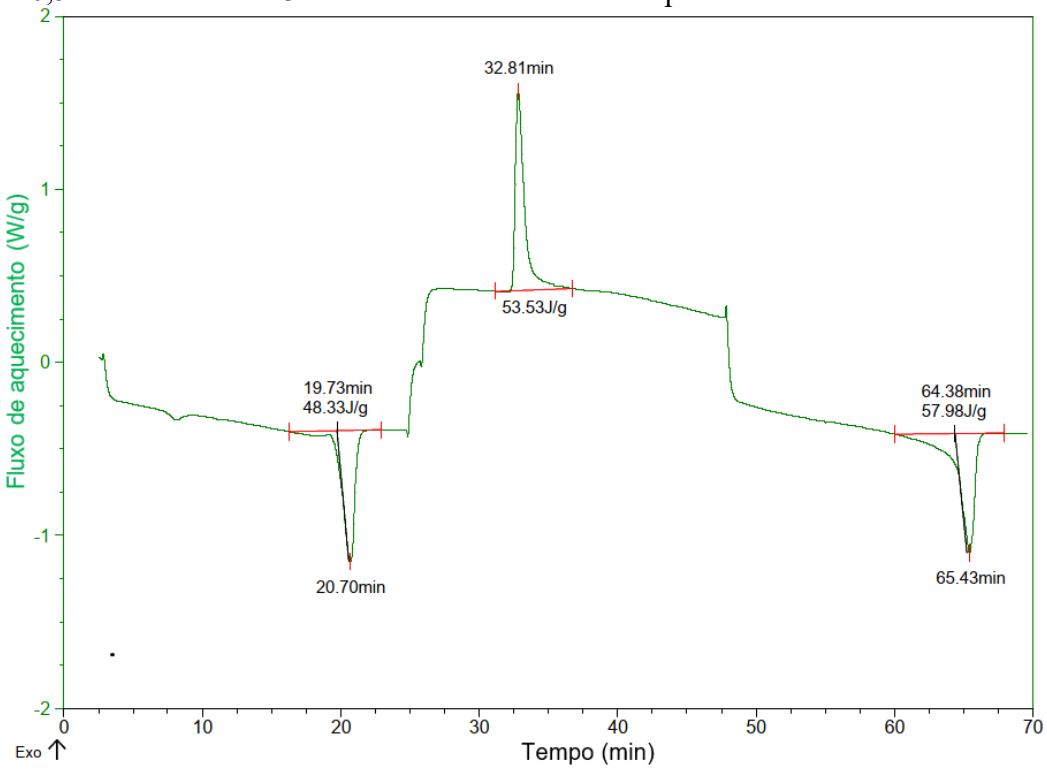
Fonte: Autora

Figura 39 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura



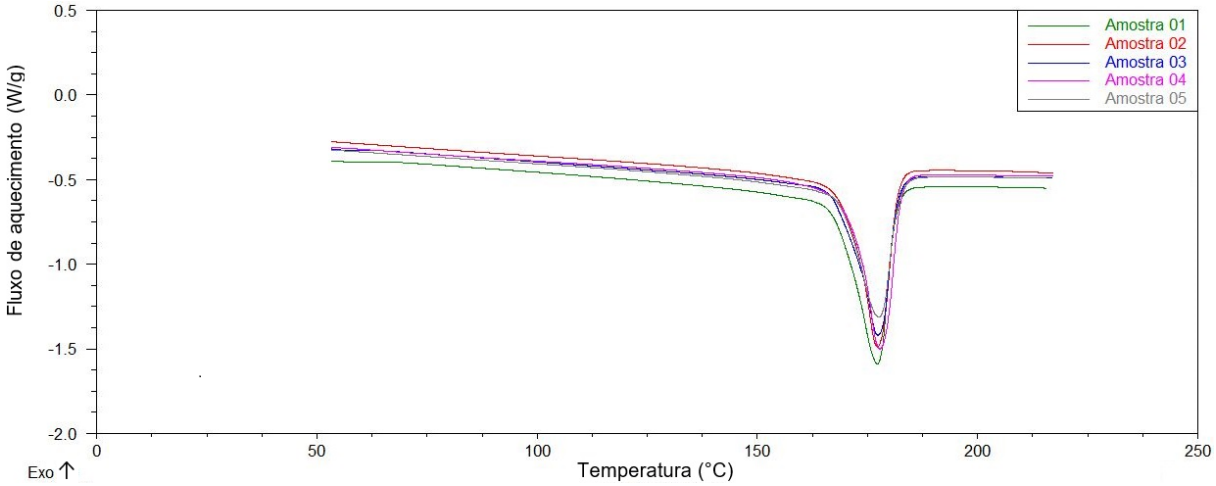
Fonte: Autora

Figura 40 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo



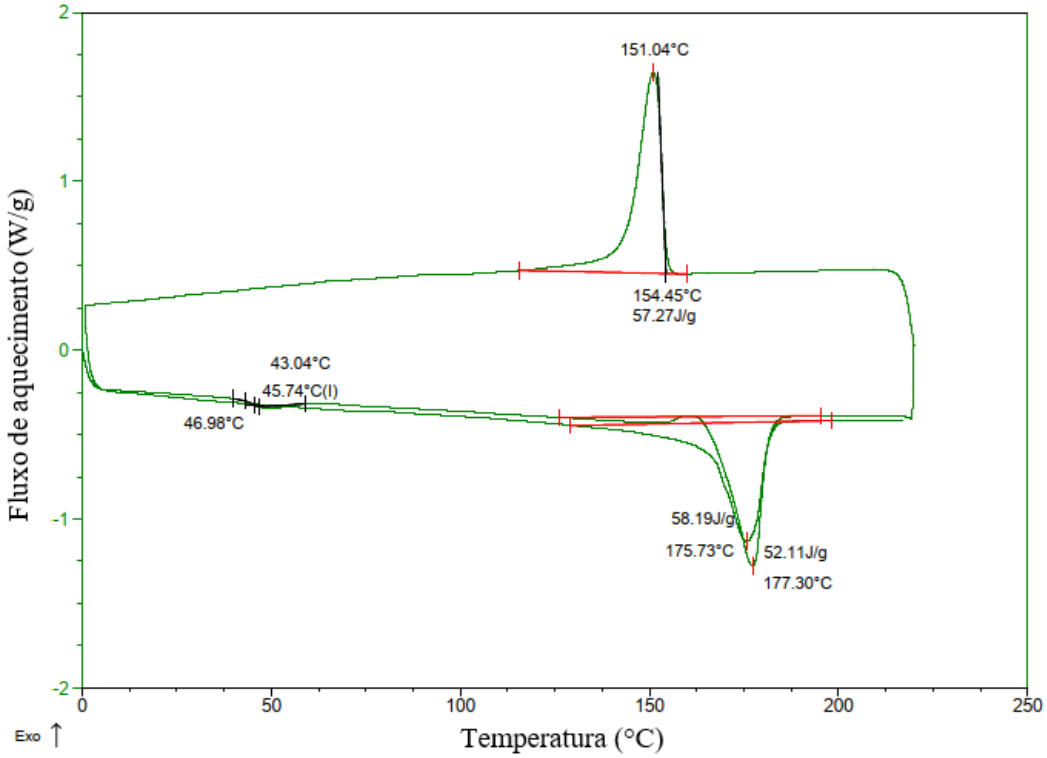
Fonte: Autora

Figura 41 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312



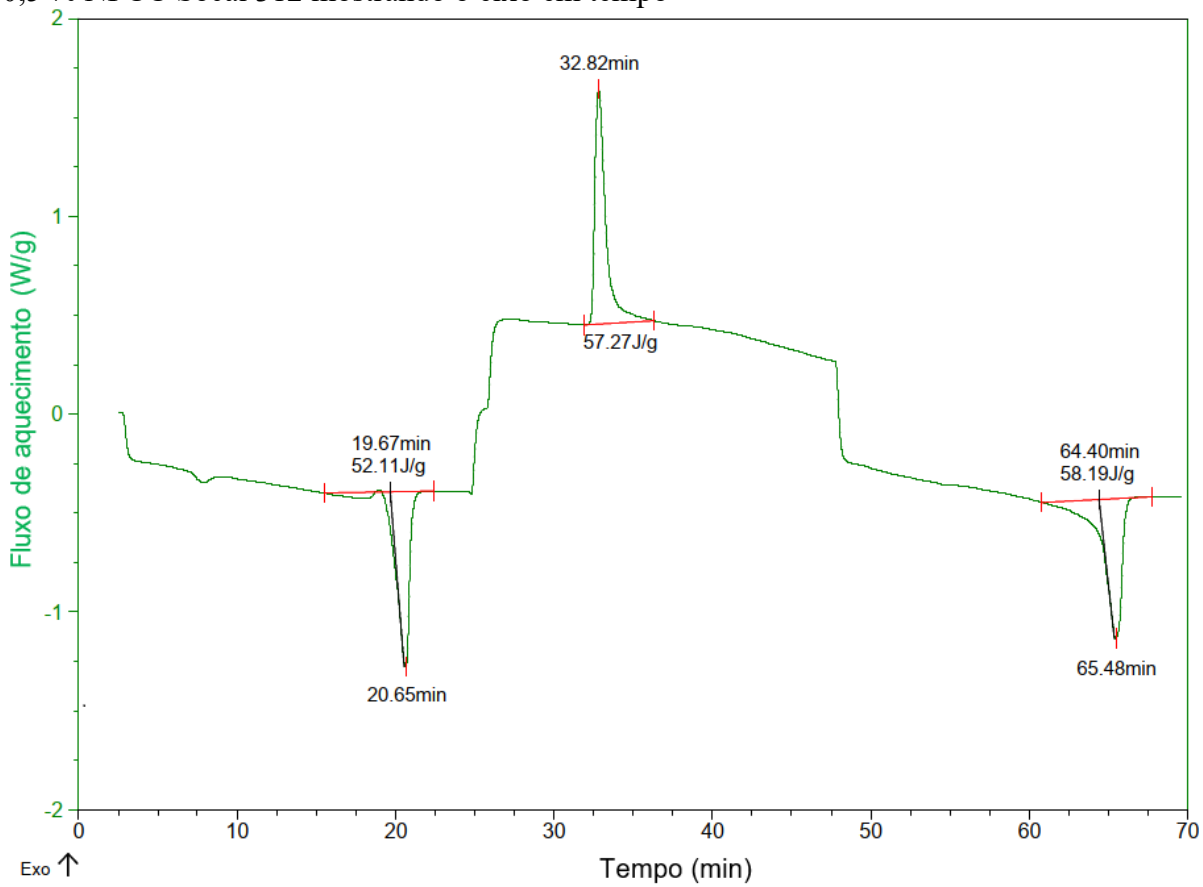
Fonte: Autora

Figura 42 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura



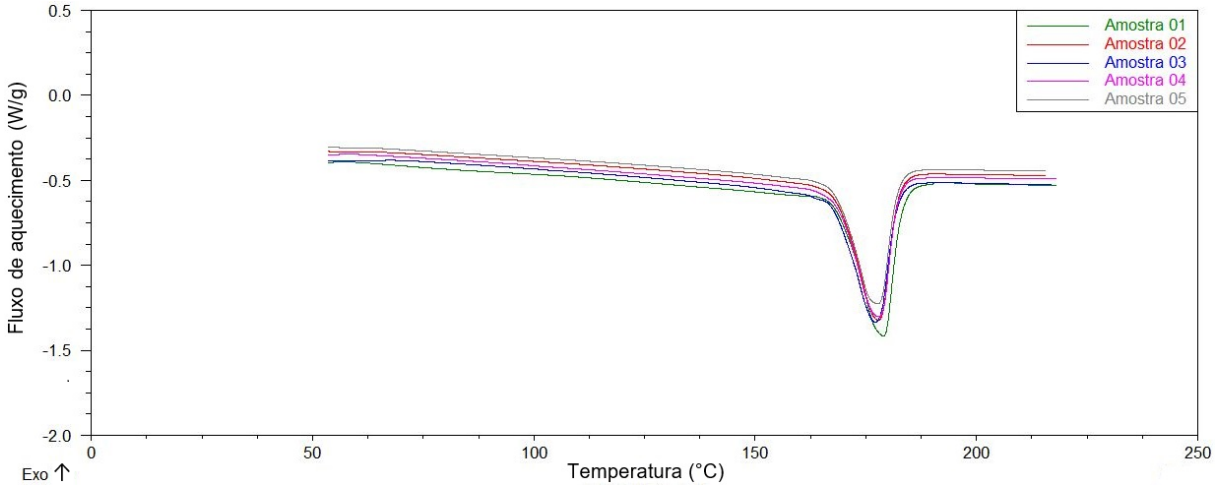
Fonte: Autora

Figura 43 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 extrudada + 0,5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo



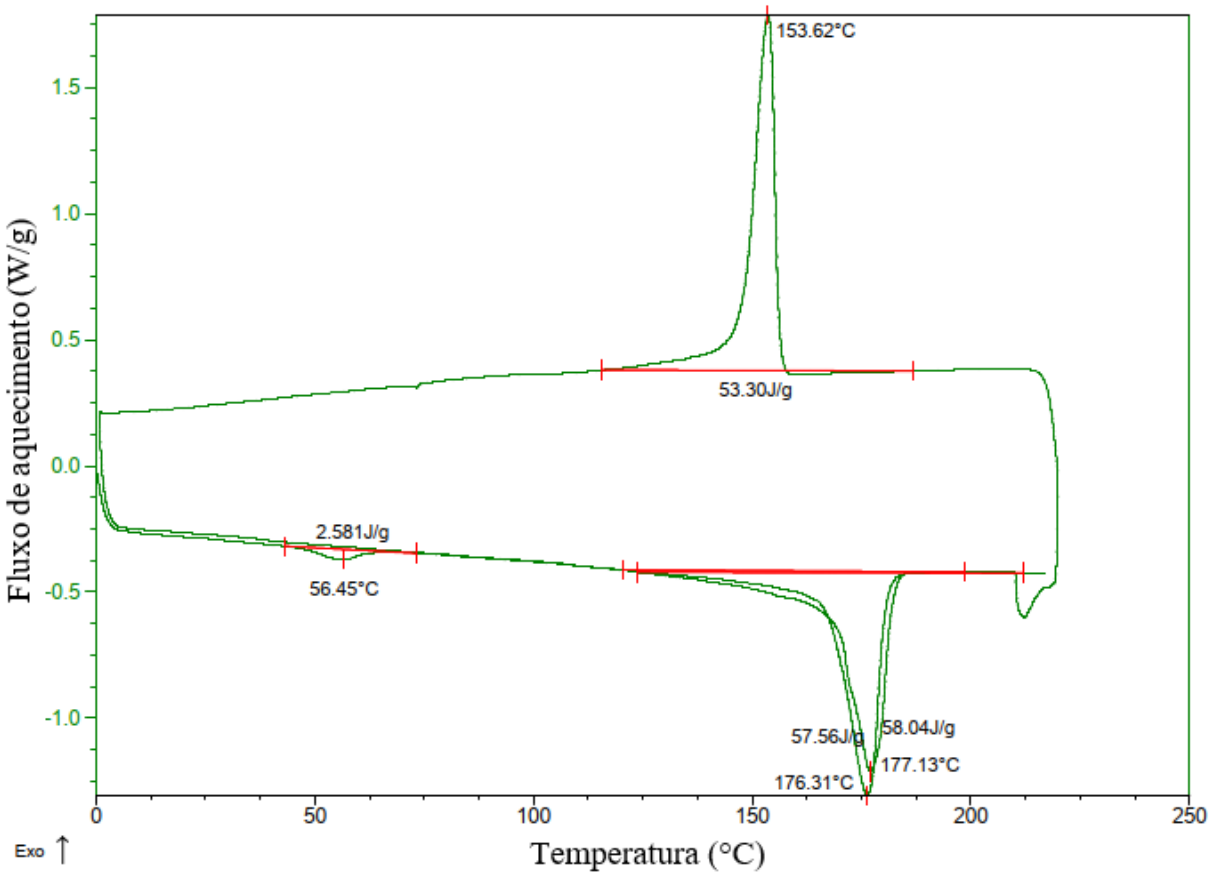
Fonte: Autora

Figura 44 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 1 % NPCC Socal 312



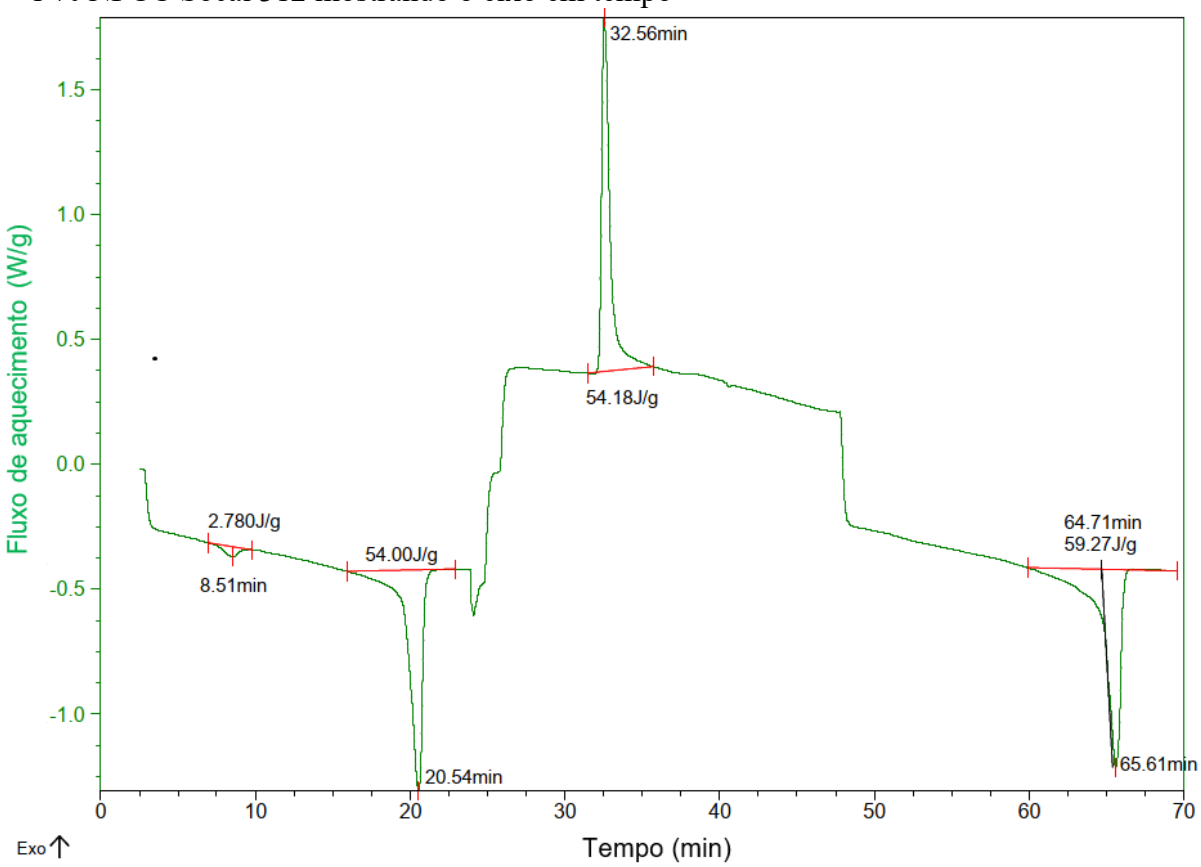
Fonte: Autora

Figura 45 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 1 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura



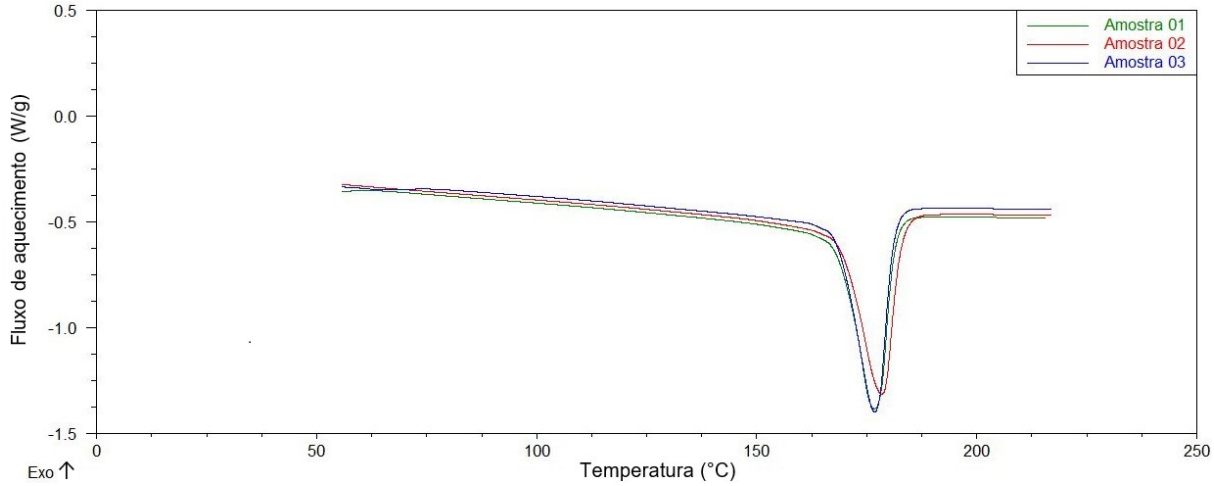
Fonte: Autora

Figura 46 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 1 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo



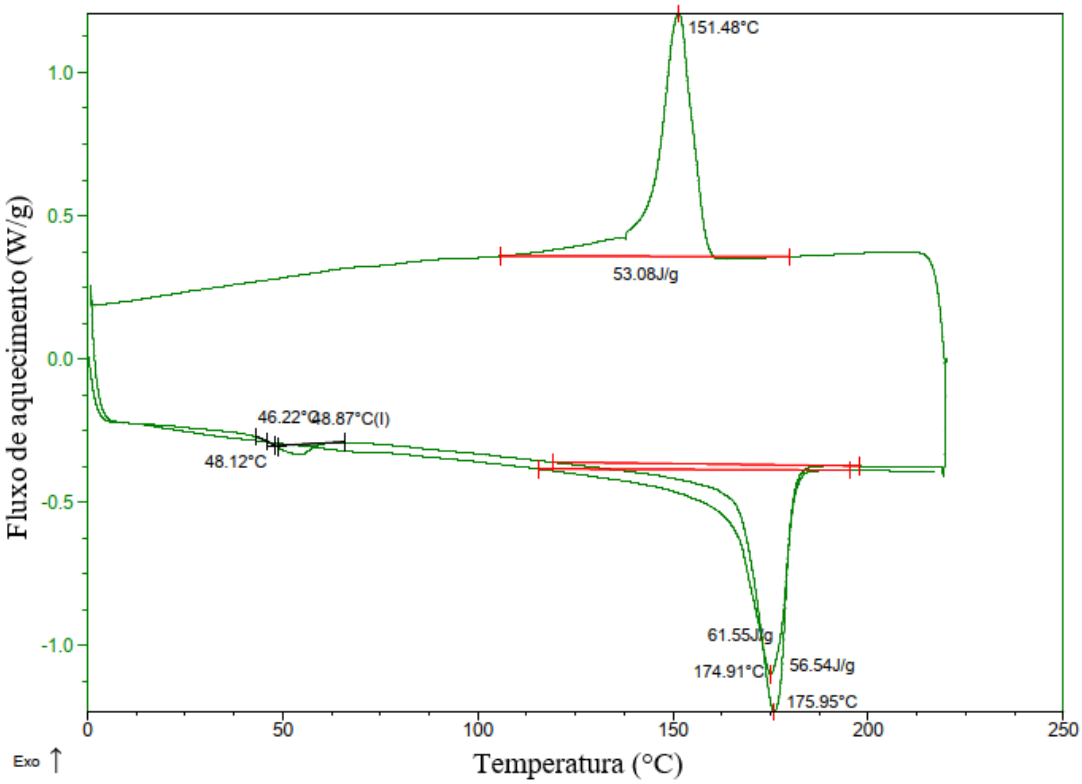
Fonte: Autora

Figura 47 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 5 % NPCC Socal 312



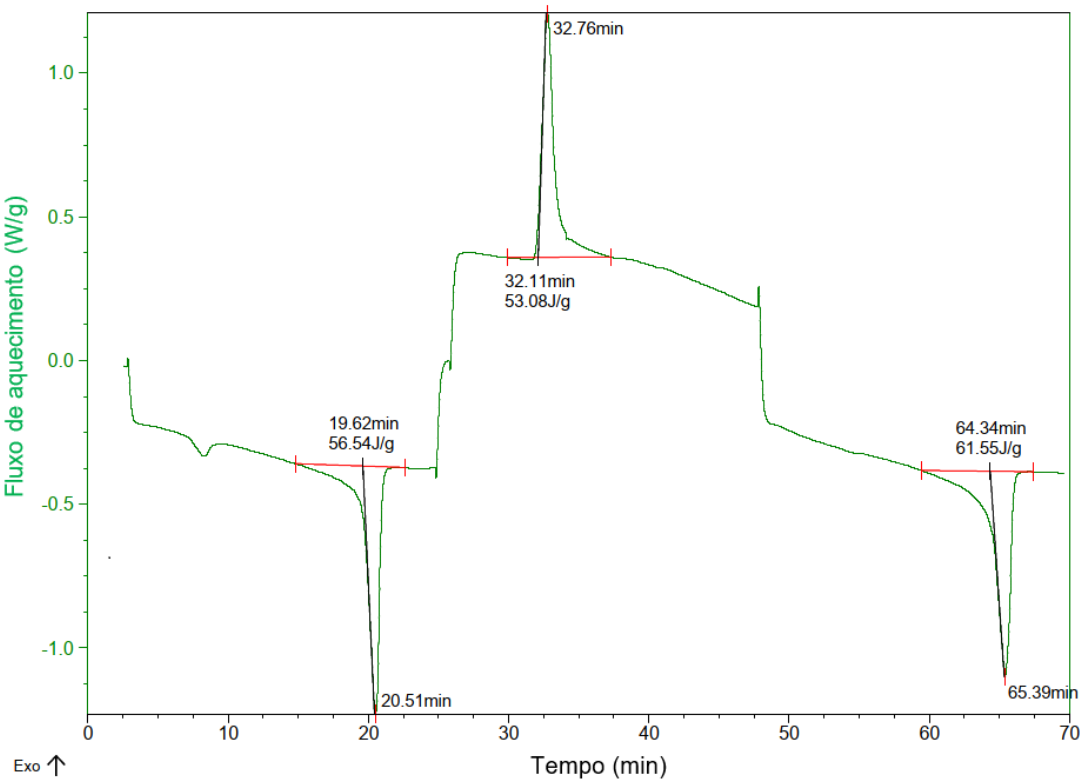
Fonte: Autora

Figura 48 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura



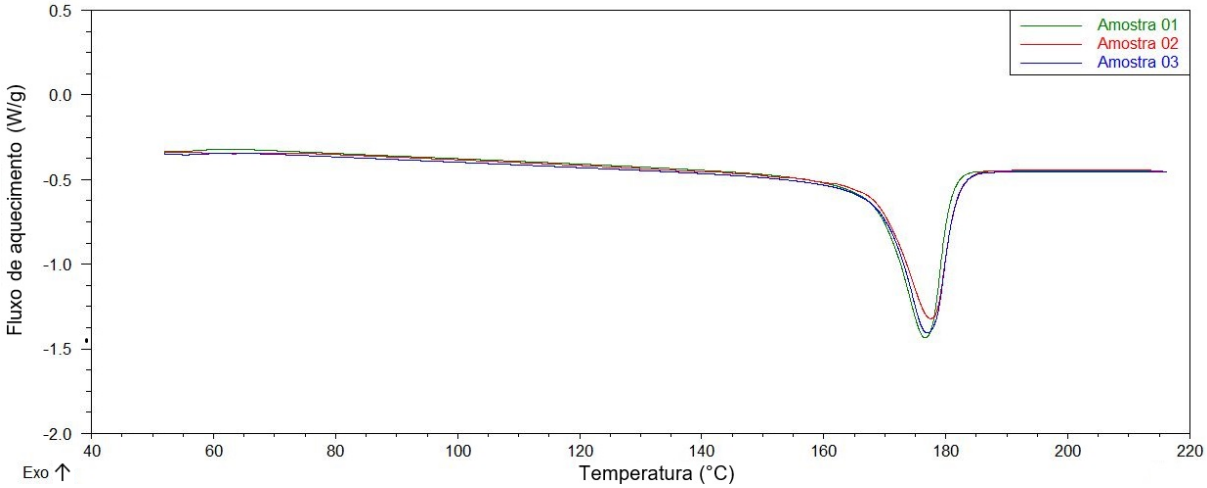
Fonte: Autora

Figura 49 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 5 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo



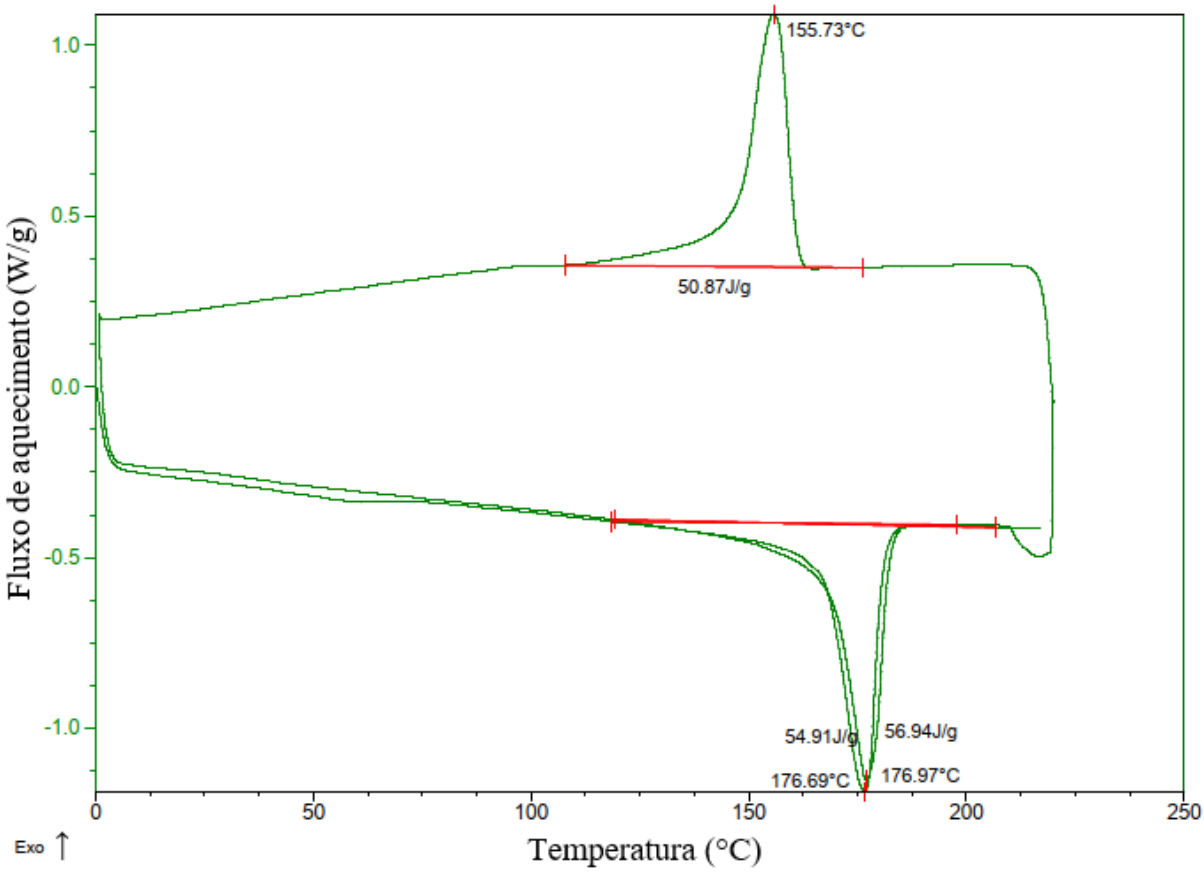
Fonte: Autora

Figura 50 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal 312



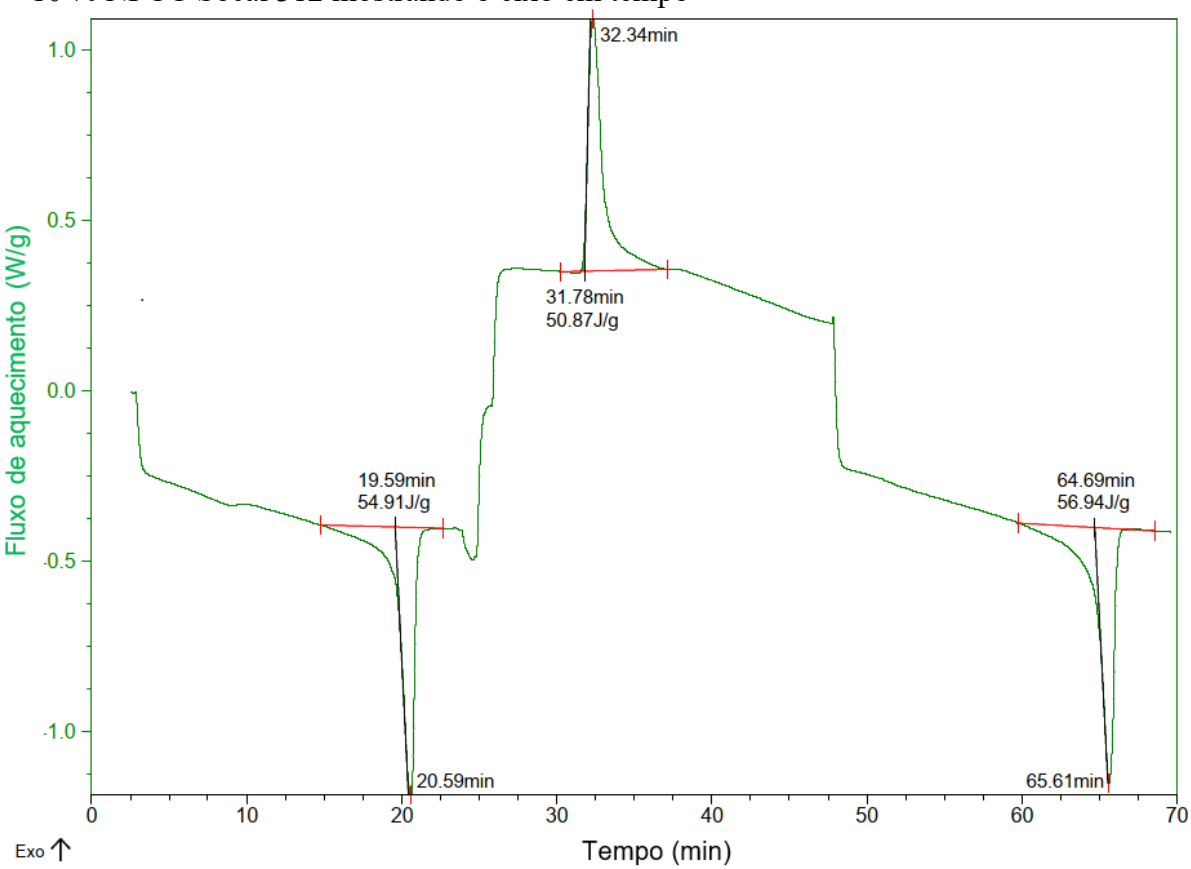
Fonte: Autora

Figura 51 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em temperatura



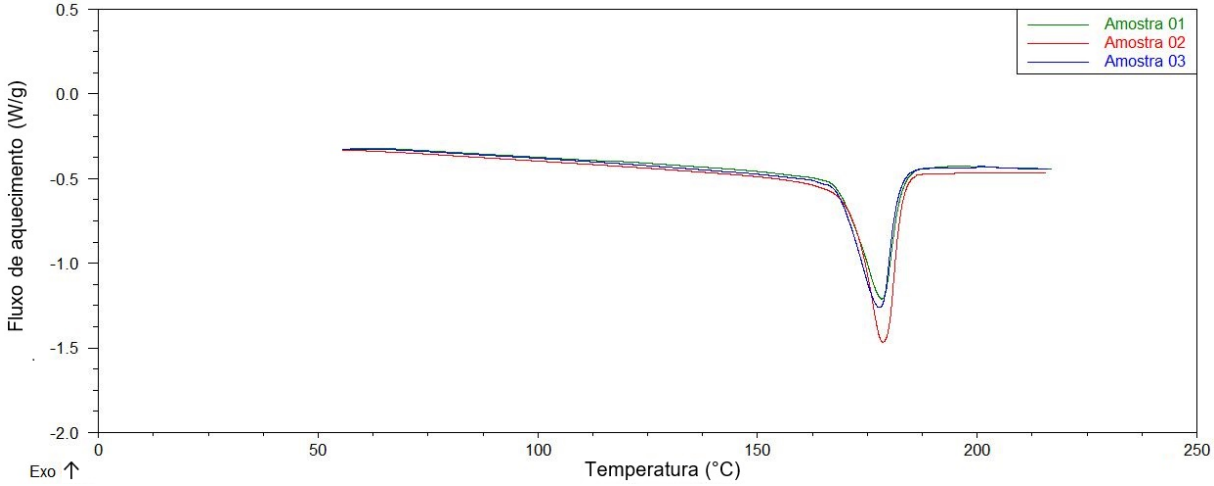
Fonte: Autora

Figura 52 – Termogramas de DSC do 1º e 2º aquecimentos para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal 312 mostrando o eixo em tempo



Fonte: Autora

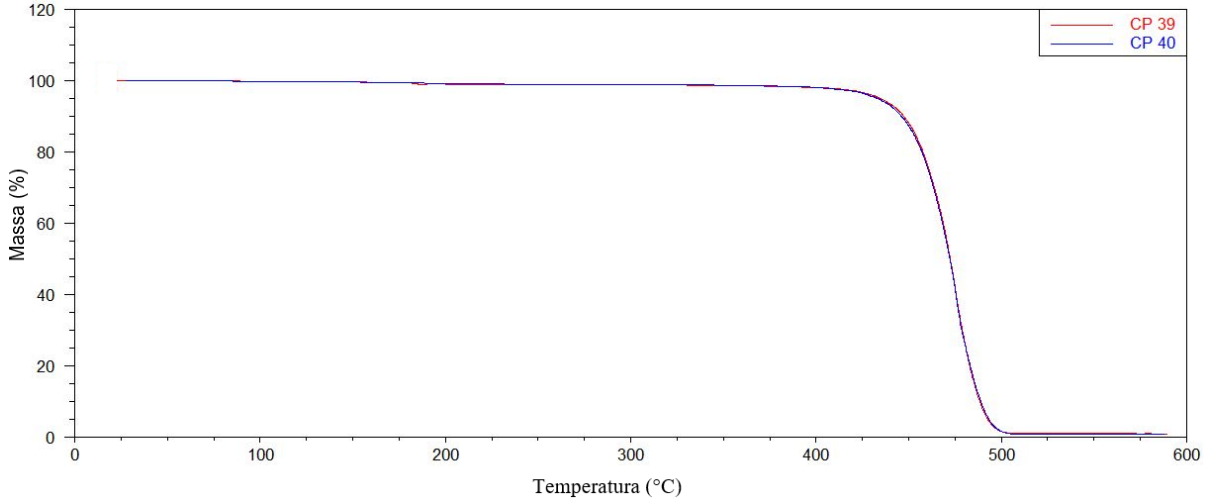
Figura 53 – Termogramas de DSC do 1º aquecimento para amostra de PA12 não extrudada + 10 % NPCC Socal U1S2



Fonte: Autora

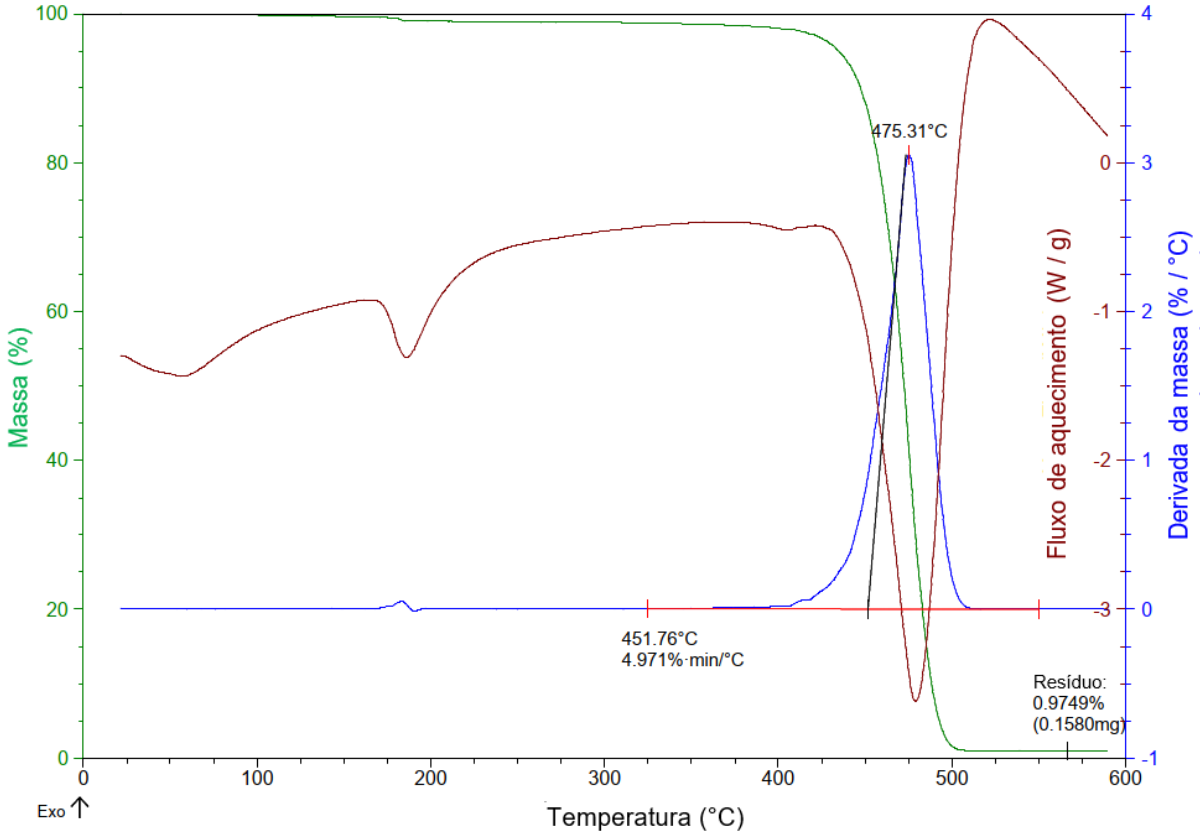
APÊNDICE B – CURVAS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Figura 54 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 extrudada



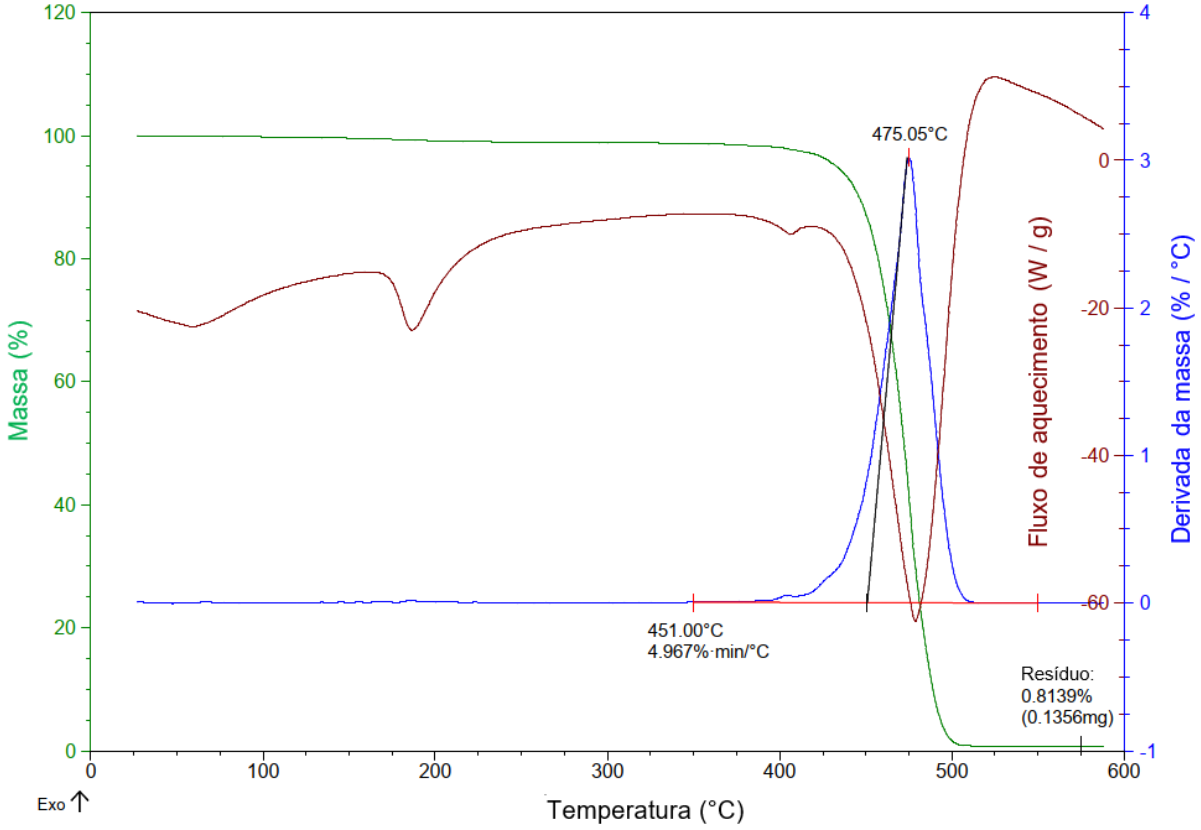
Fonte: Autora

Figura 55 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada, corpo de prova 39



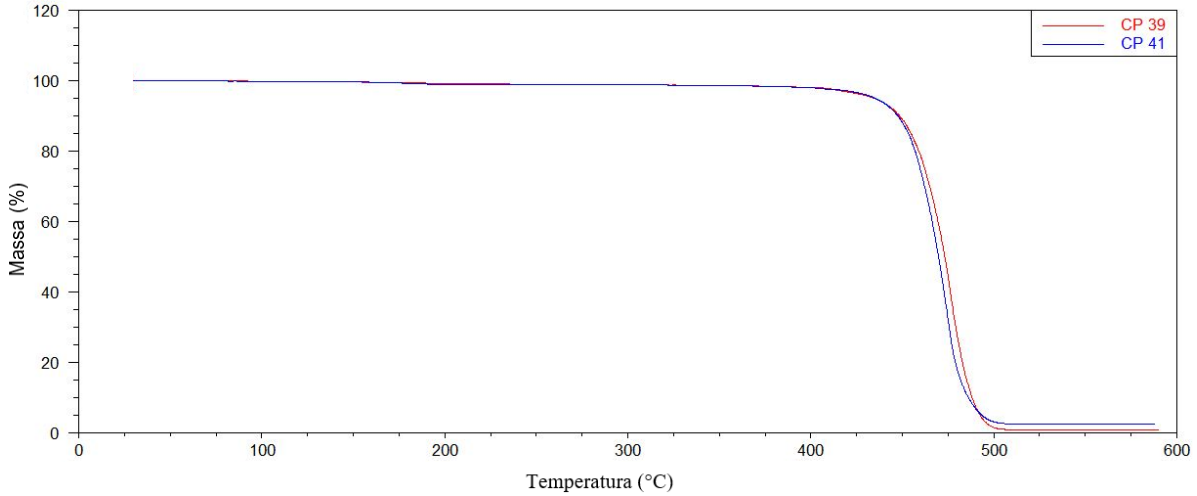
Fonte: Autora

Figura 56 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada, corpo de prova 40



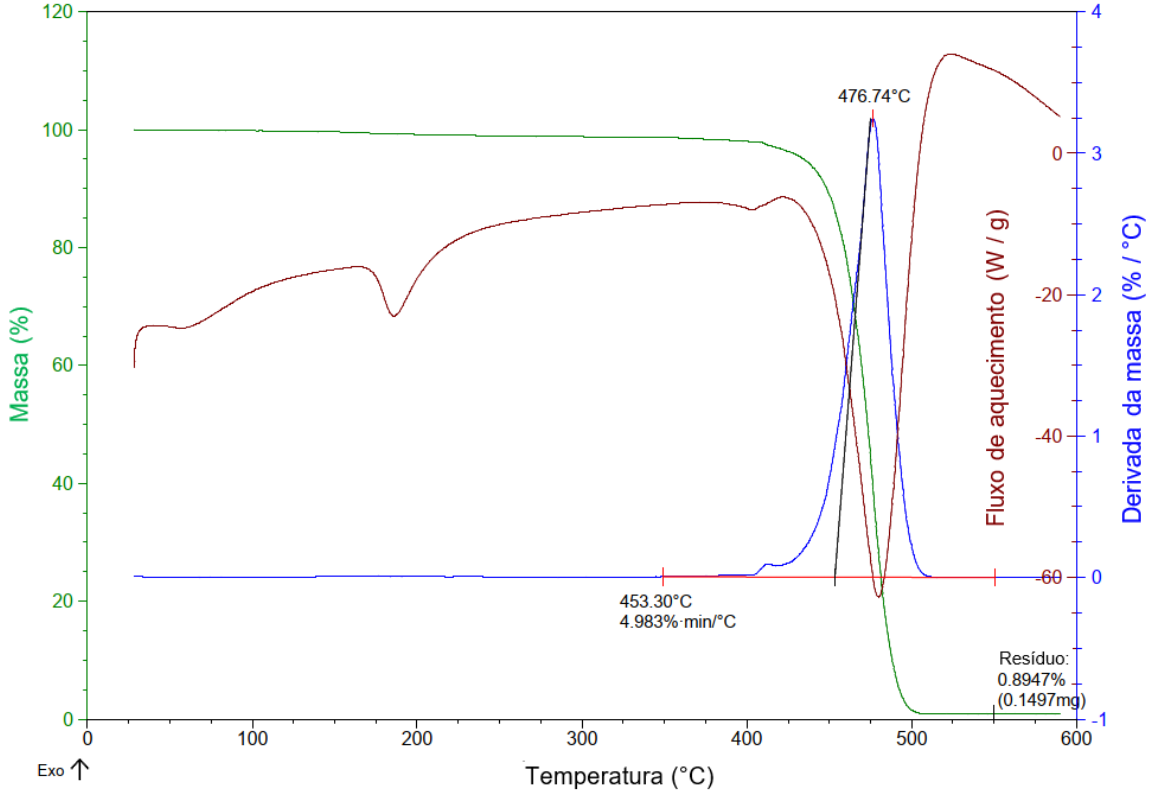
Fonte: Autora

Figura 57 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada



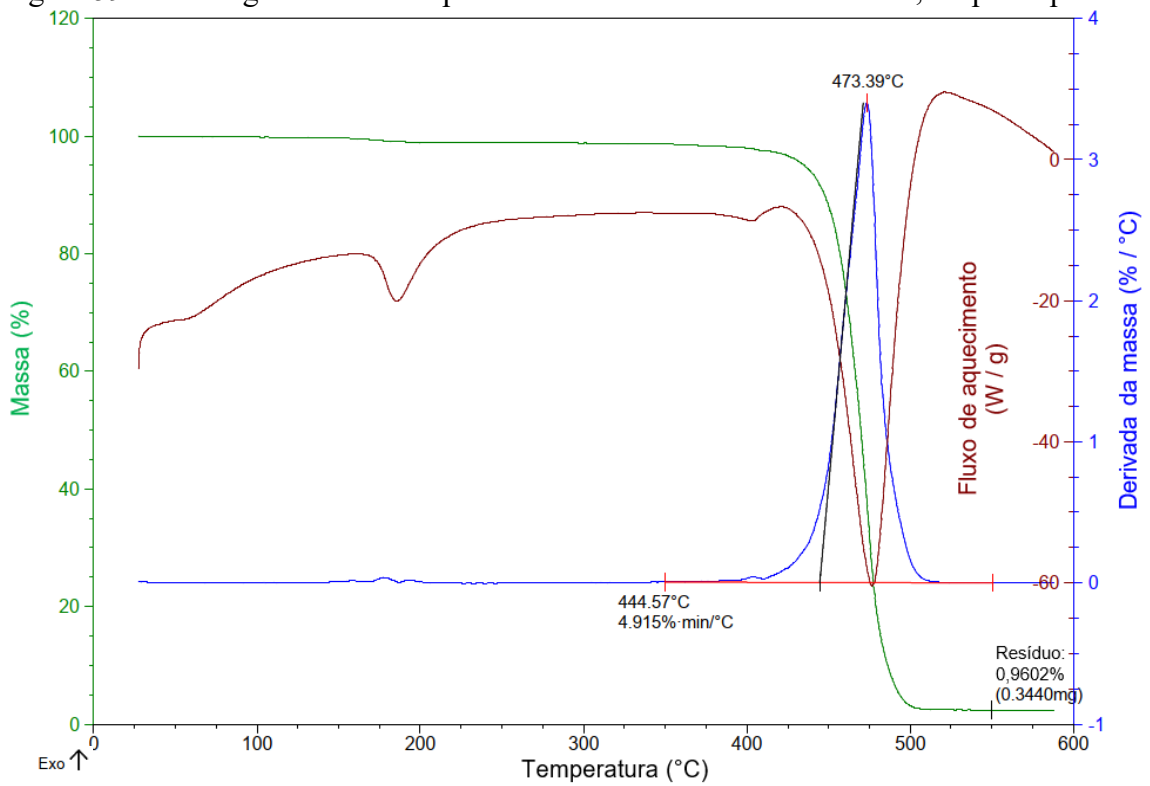
Fonte: Autora

Figura 58 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada, corpo de prova 39



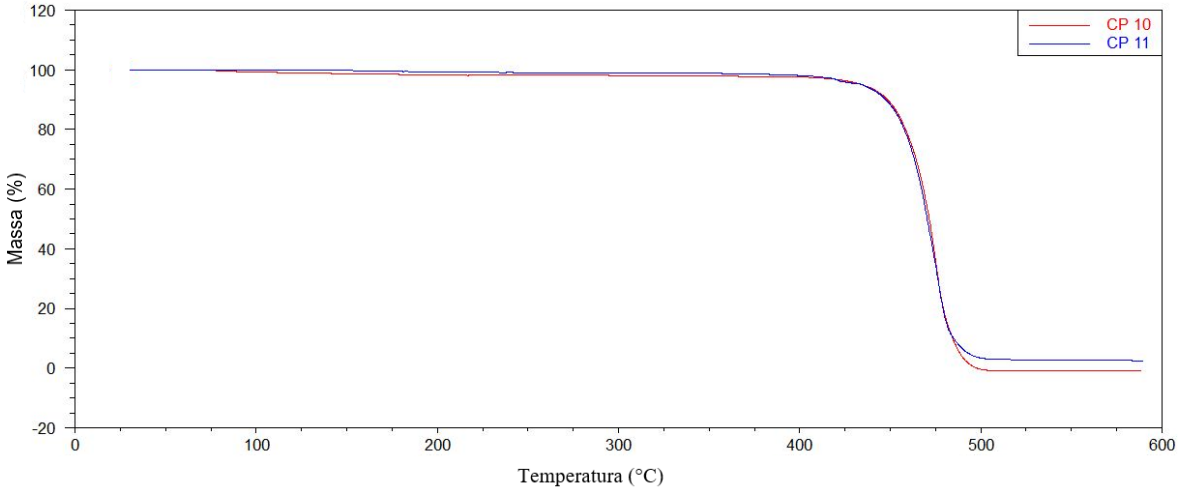
Fonte: Autora

Figura 59 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada, corpo de prova 41



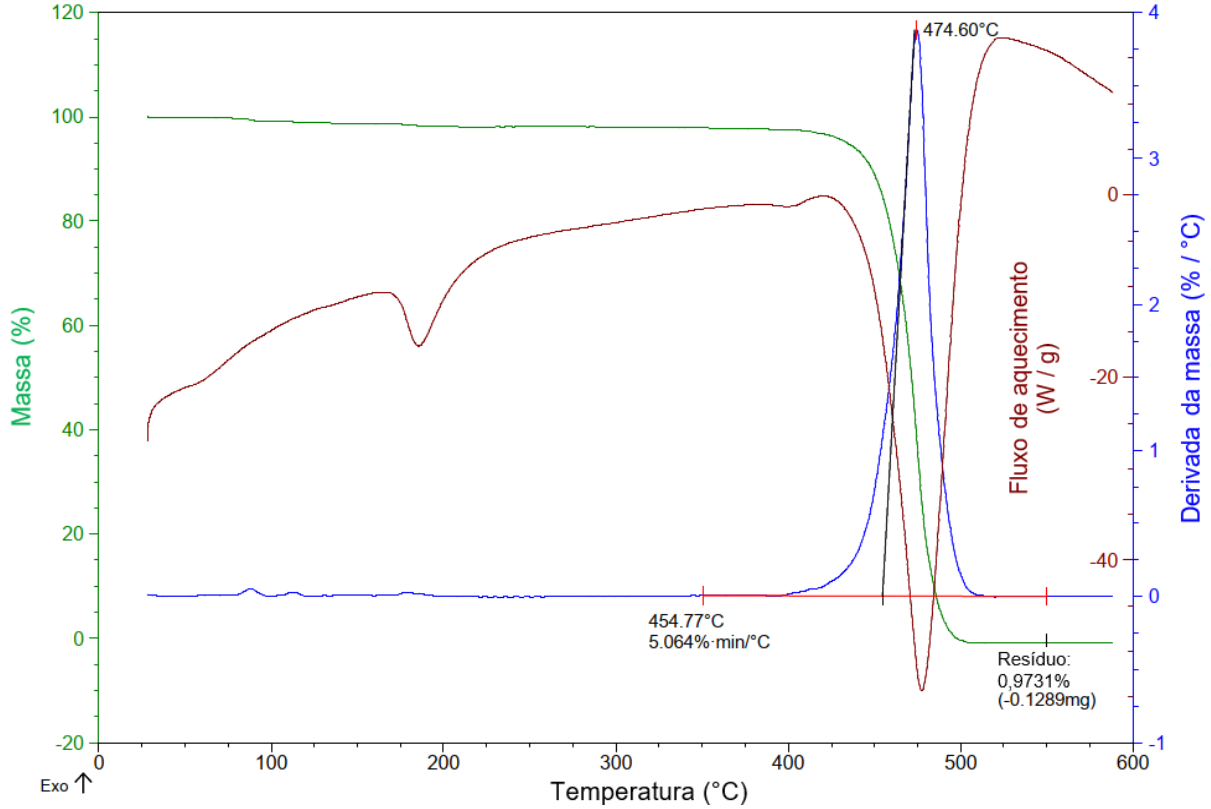
Fonte: Autora

Figura 60 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312



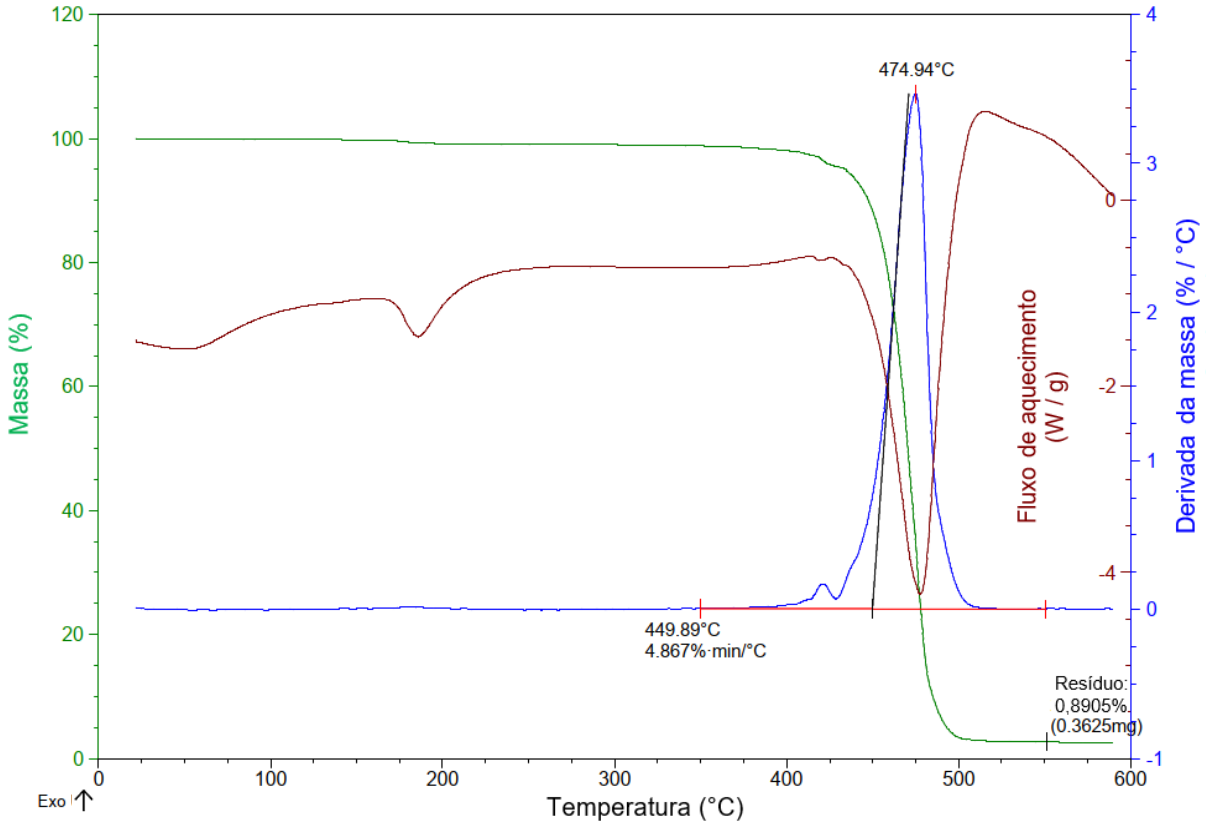
Fonte: Autora

Figura 61 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 10



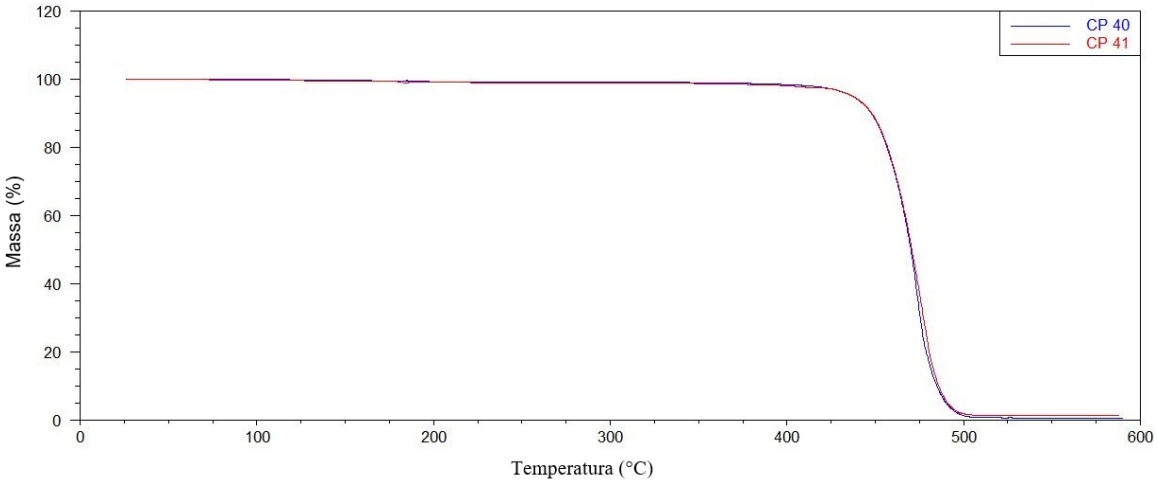
Fonte: Autora

Figura 62 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 11



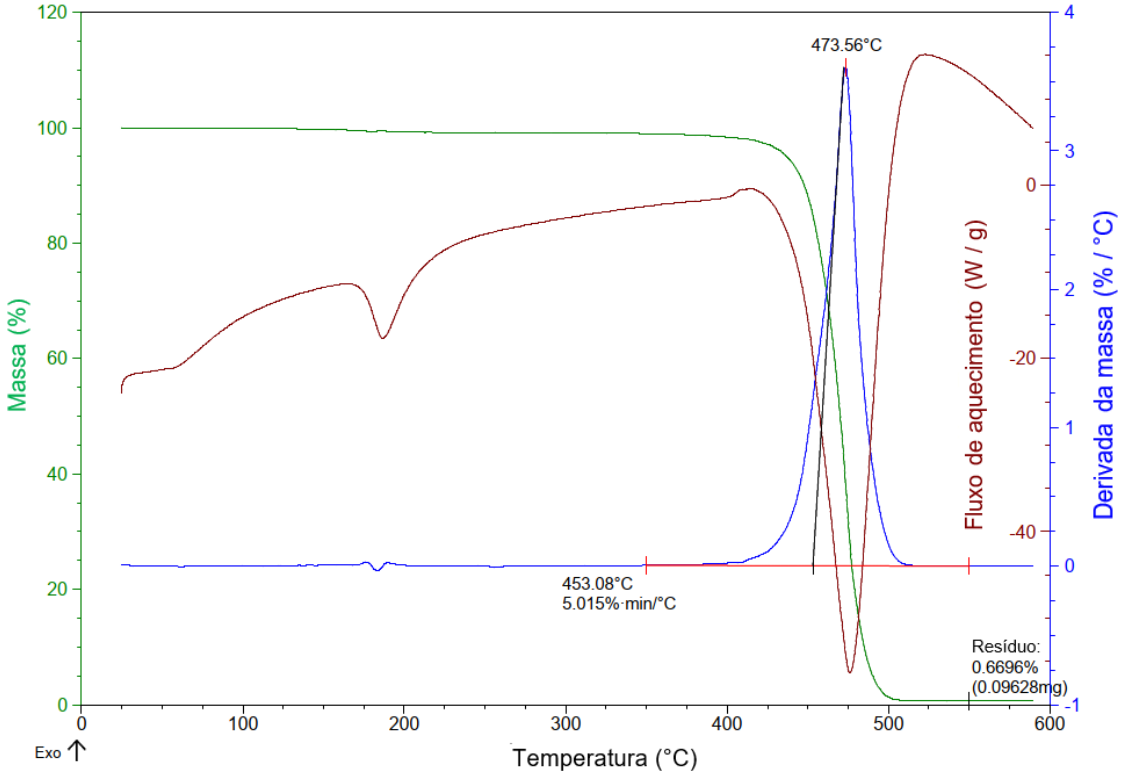
Fonte: Autora

Figura 63 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312



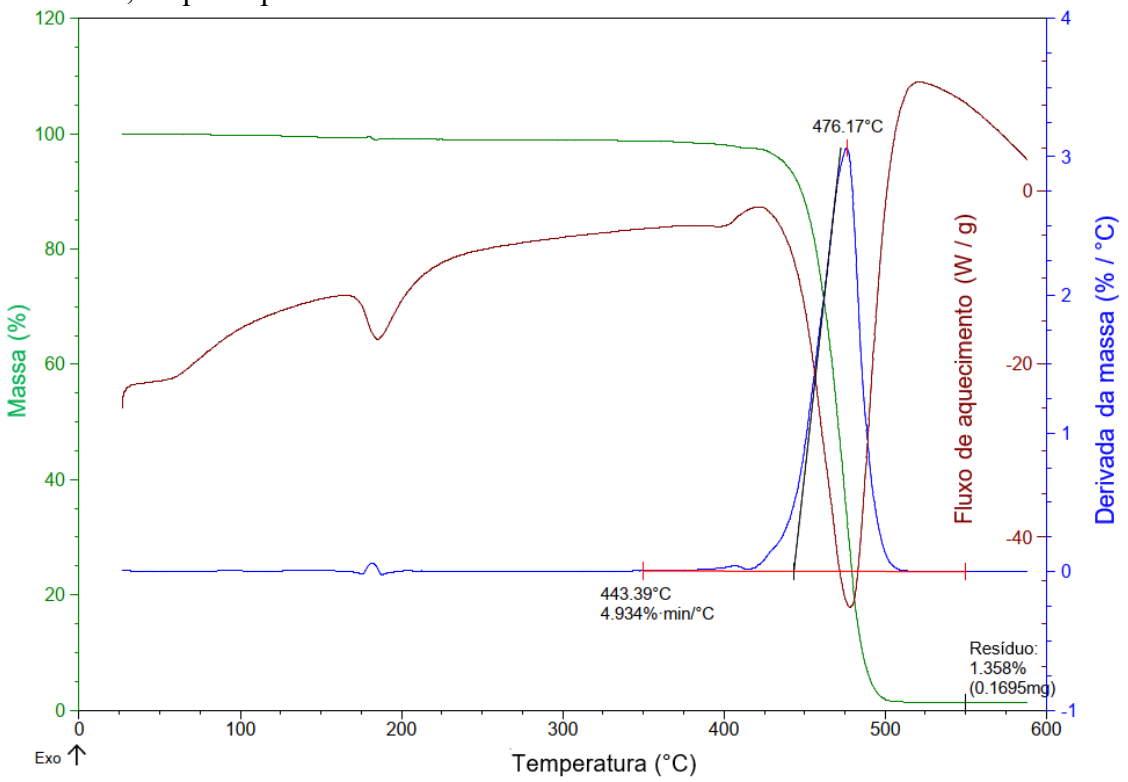
Fonte: Autora

Figura 64 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40



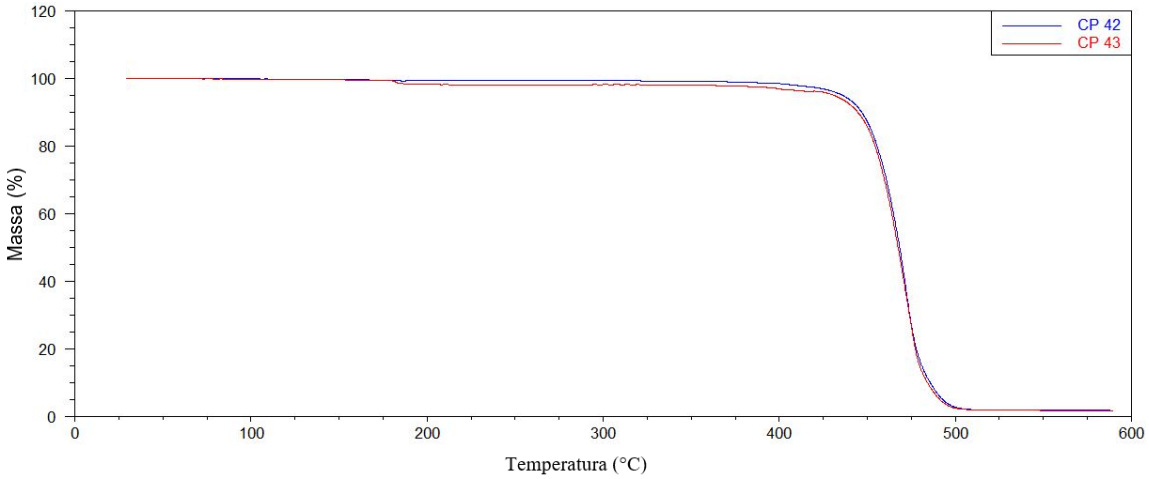
Fonte: Autora

Figura 65 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312, corpo de prova 41



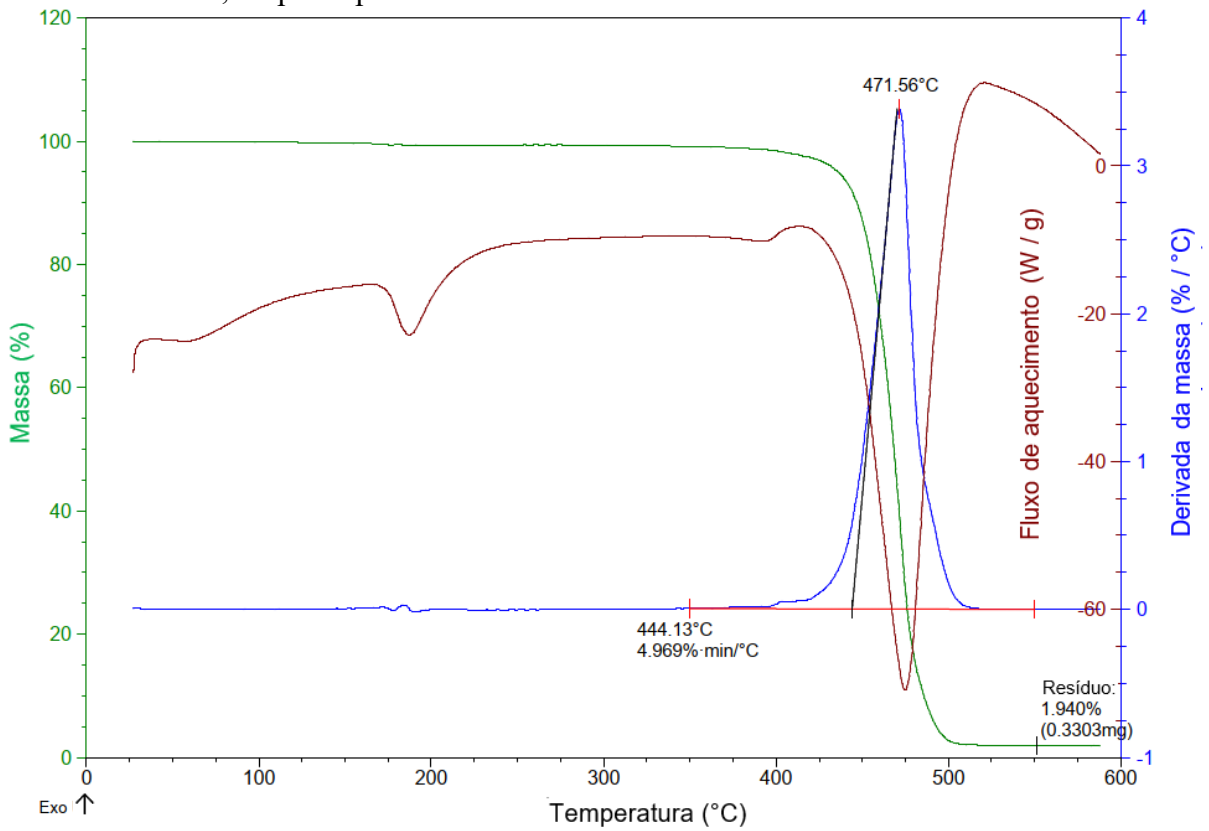
Fonte: Autora

Figura 66 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



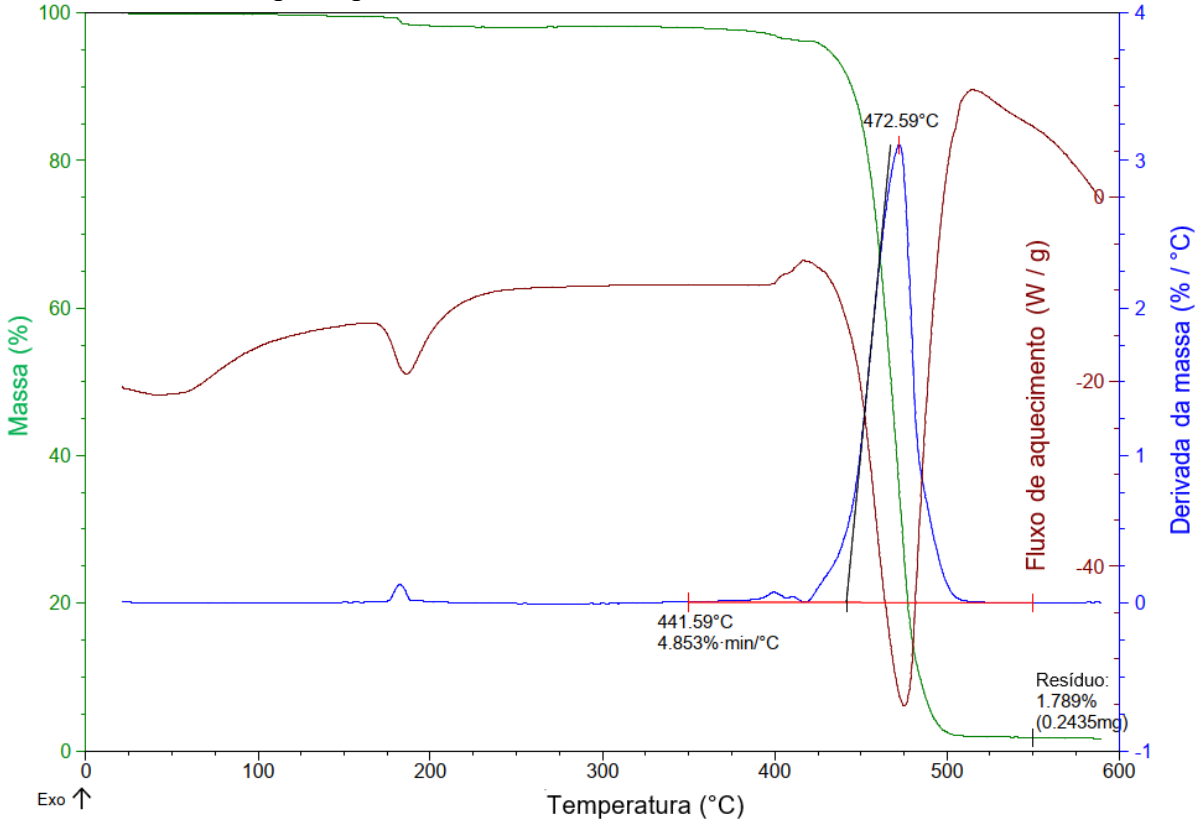
Fonte: Autora

Figura 67 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 42



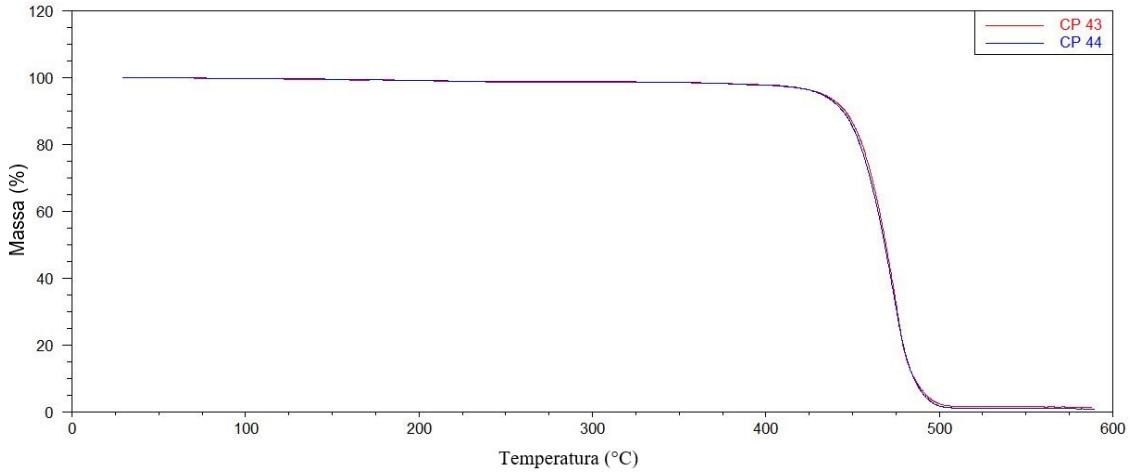
Fonte: Autora

Figura 68 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 43



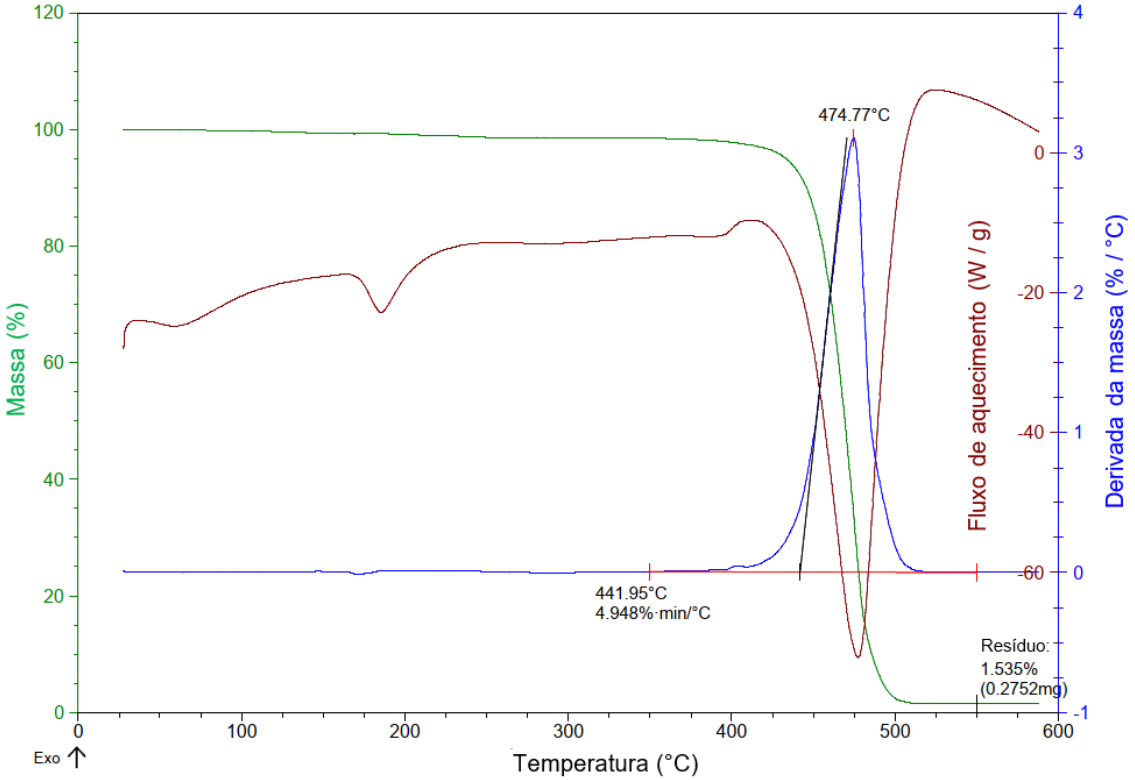
Fonte: Autora

Figura 69 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



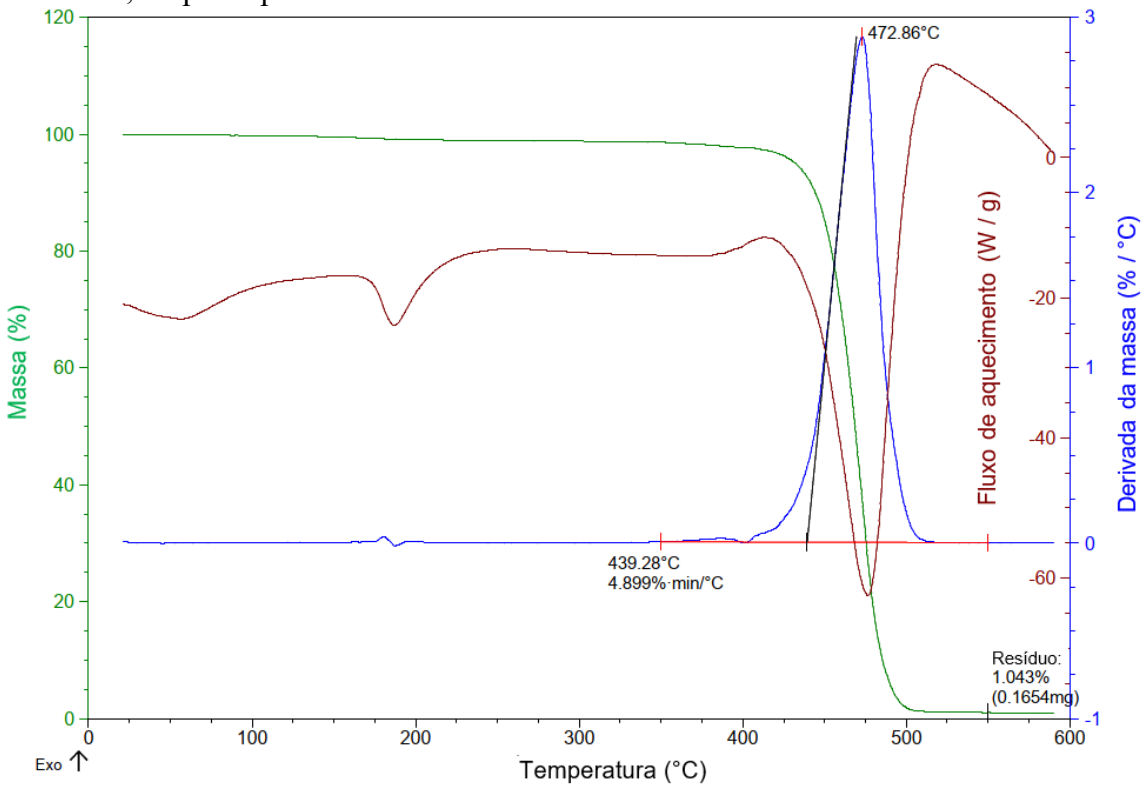
Fonte: Autora

Figura 70 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 43



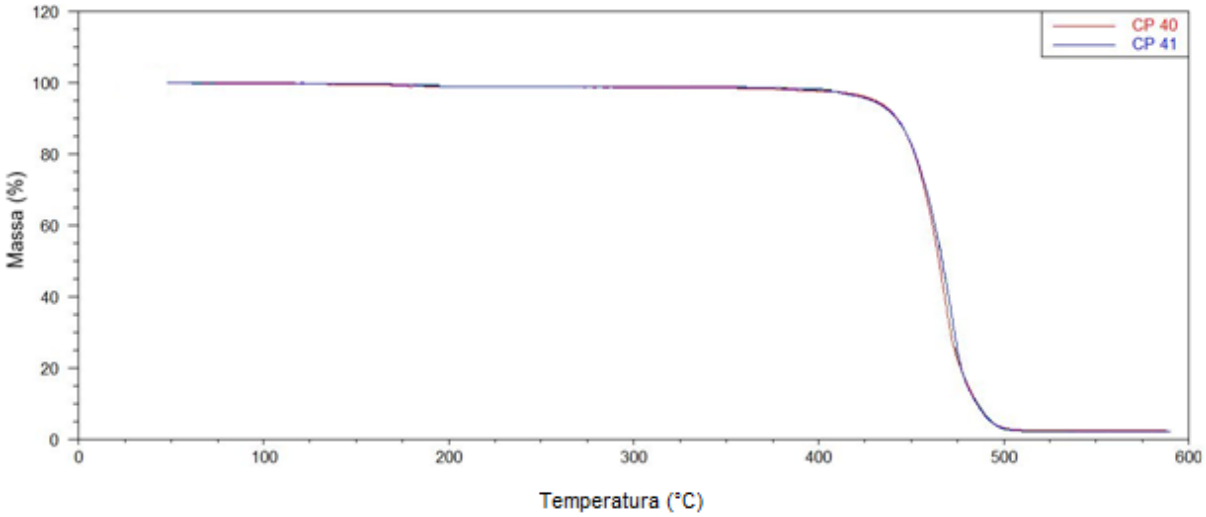
Fonte: Autora

Figura 71 – Termograma de TGA para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 44



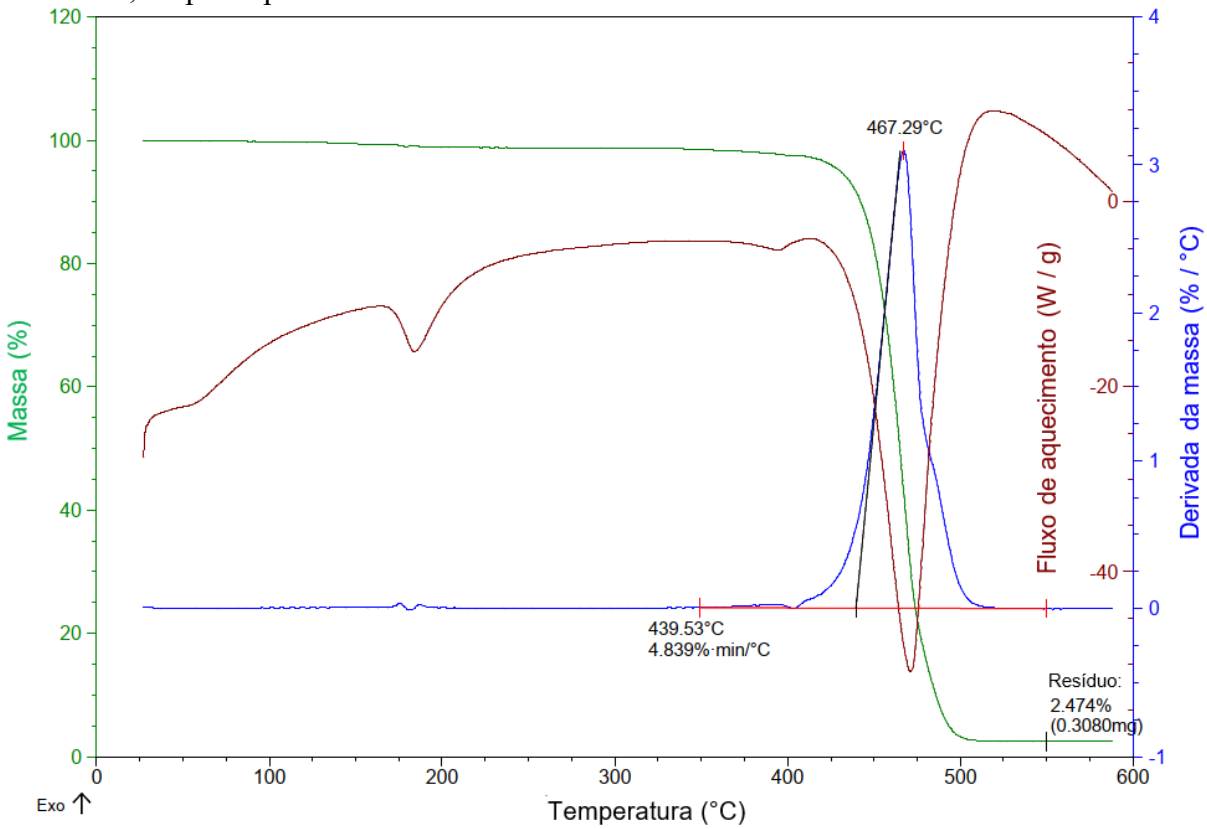
Fonte: Autora

Figura 72 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312



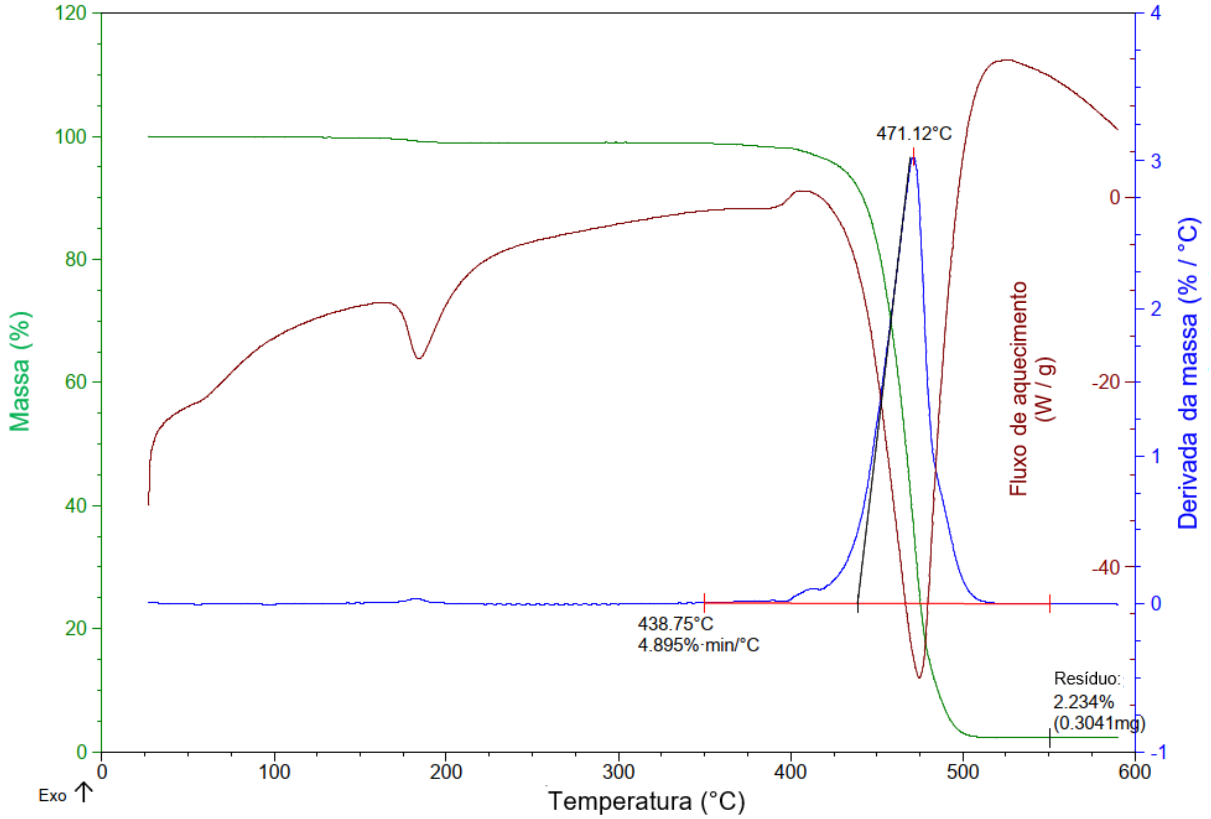
Fonte: Autora

Figura 73 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40



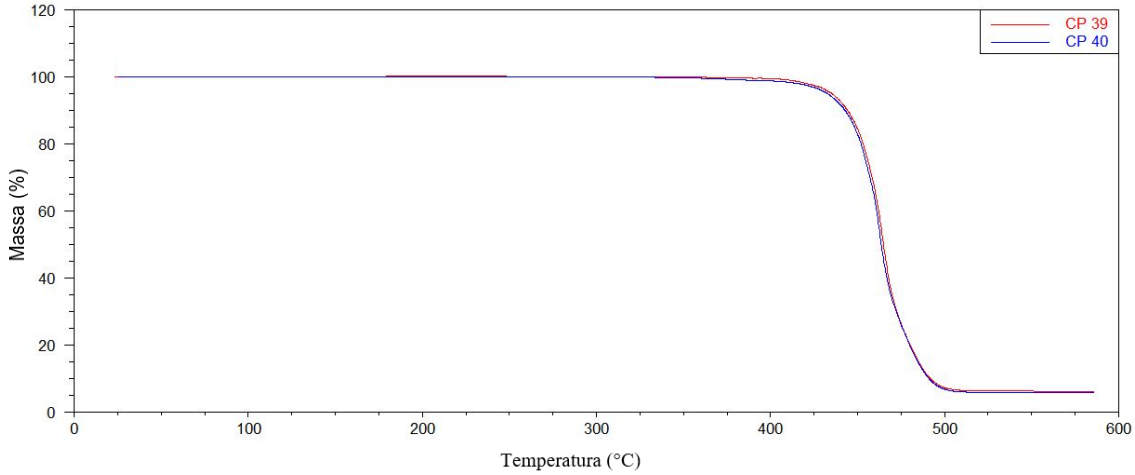
Fonte: Autora

Figura 74 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312, corpo de prova 41



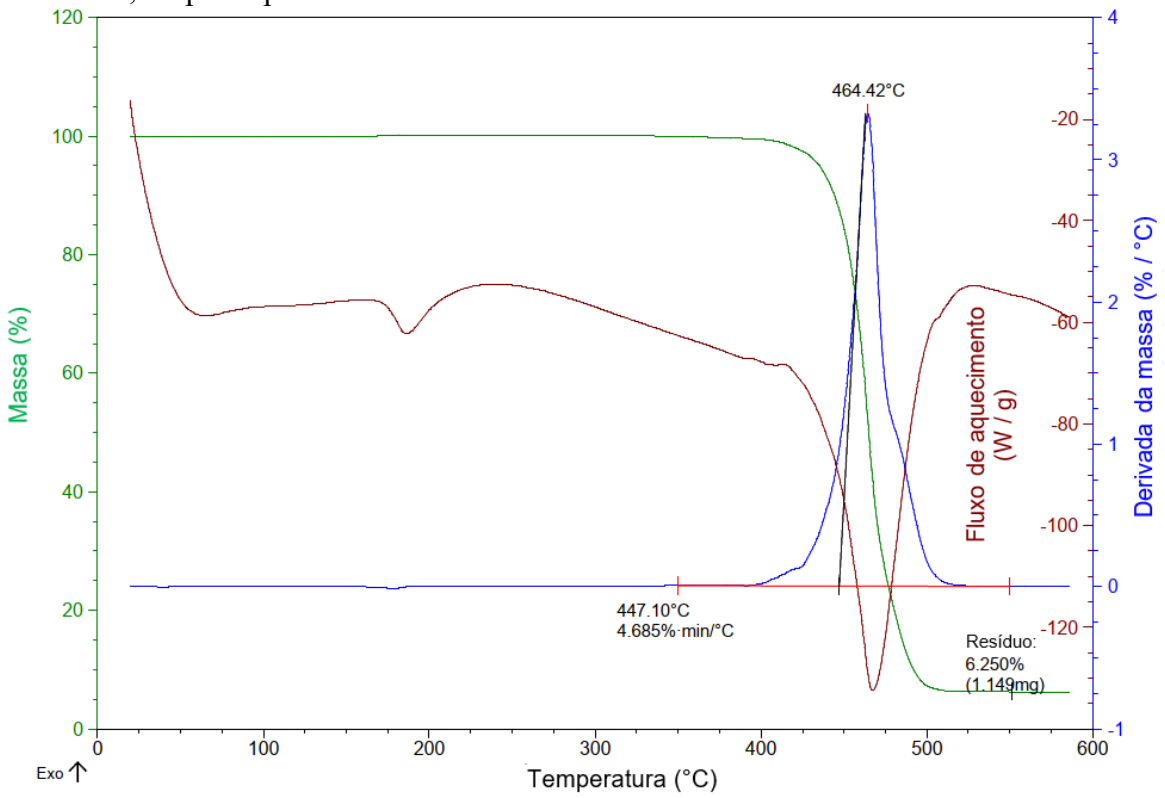
Fonte: Autora

Figura 75 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312



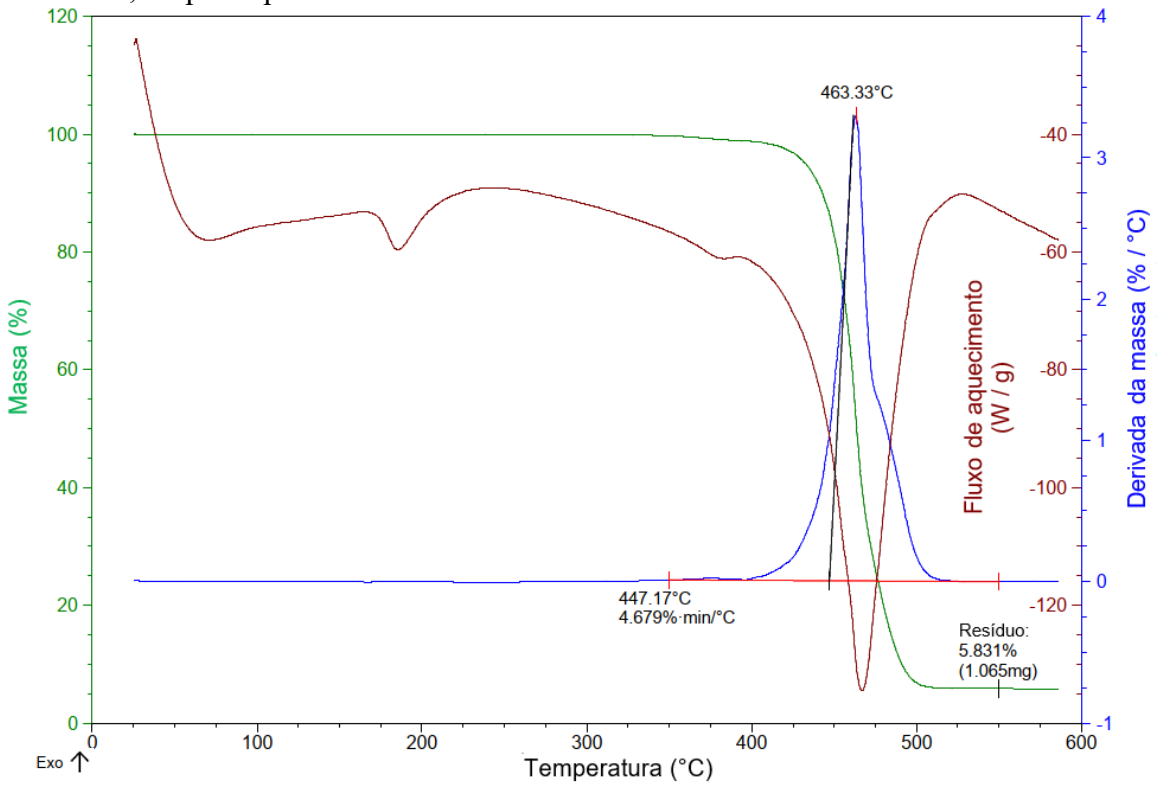
Fonte: Autora

Figura 76 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 39



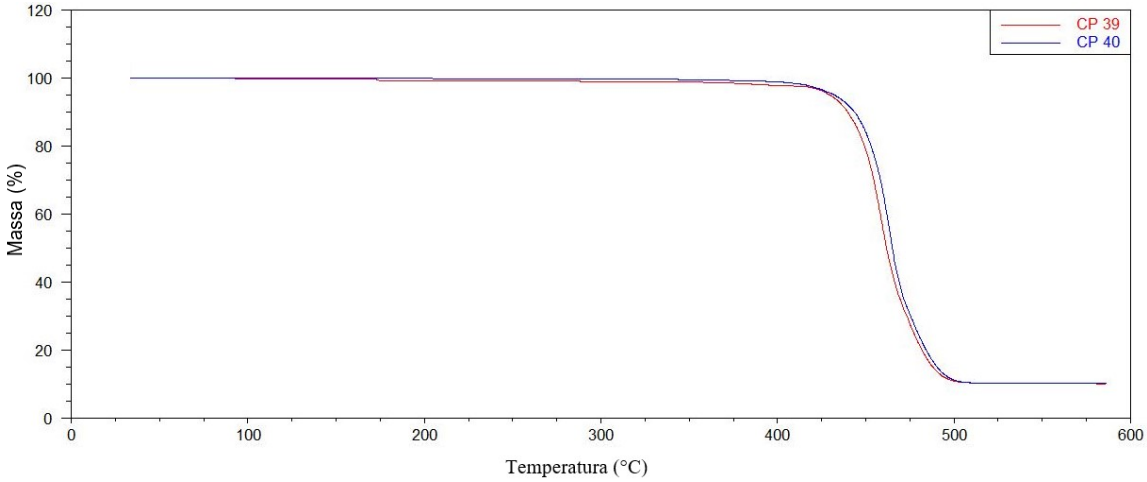
Fonte: Autora

Figura 77 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40



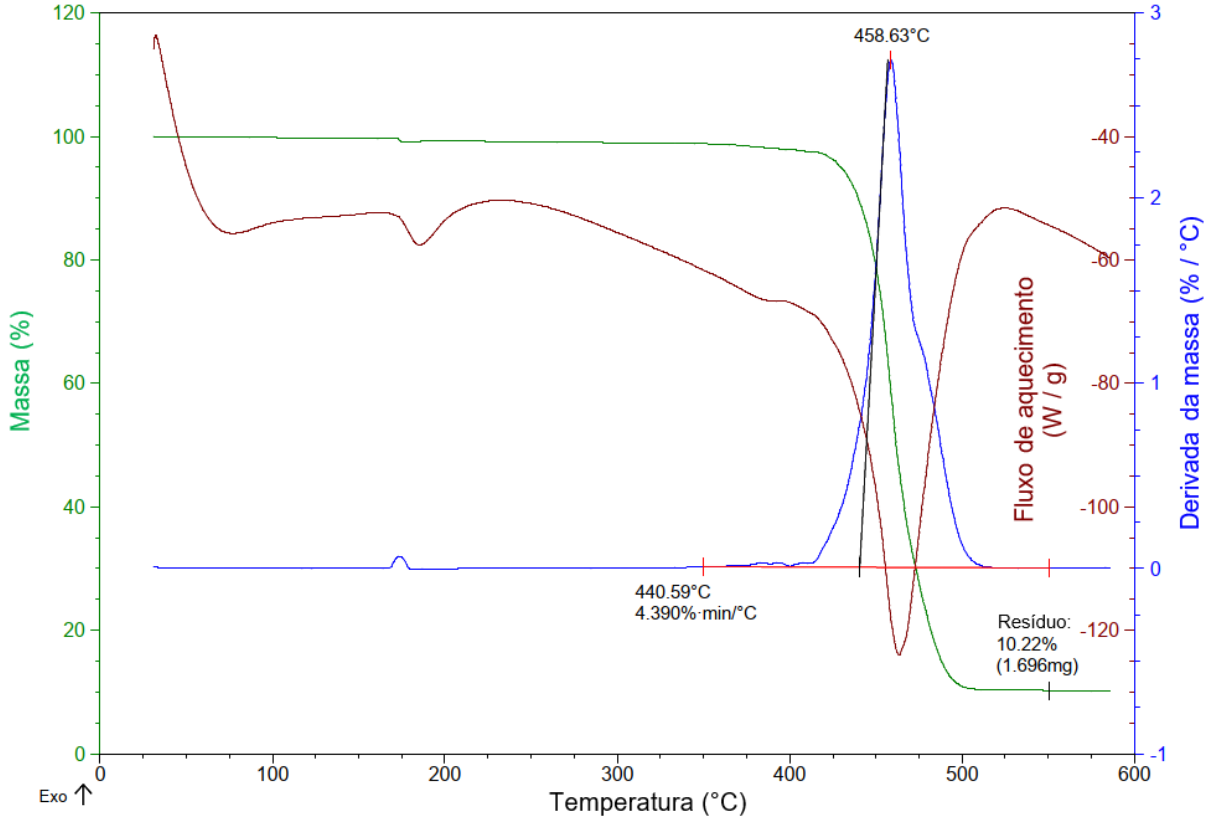
Fonte: Autora

Figura 78 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312



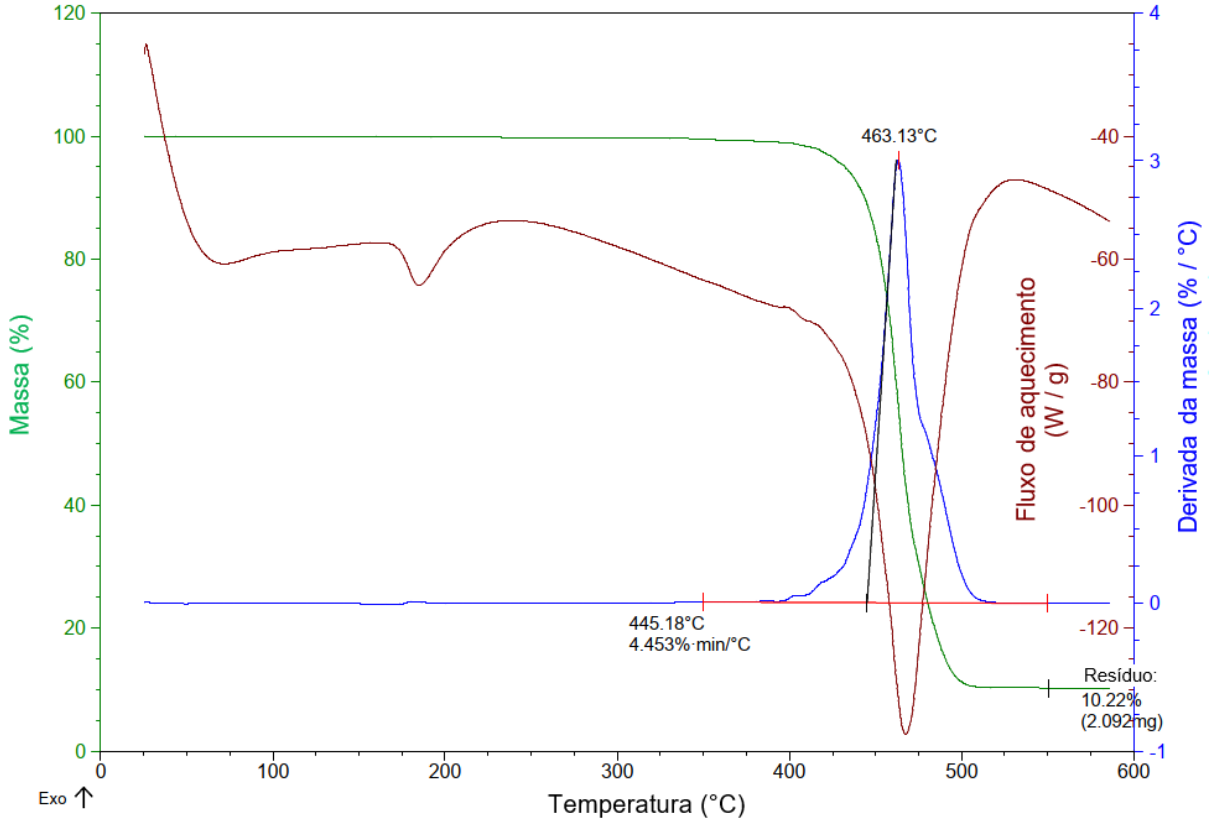
Fonte: Autora

Figura 79 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312, corpo de prova 39



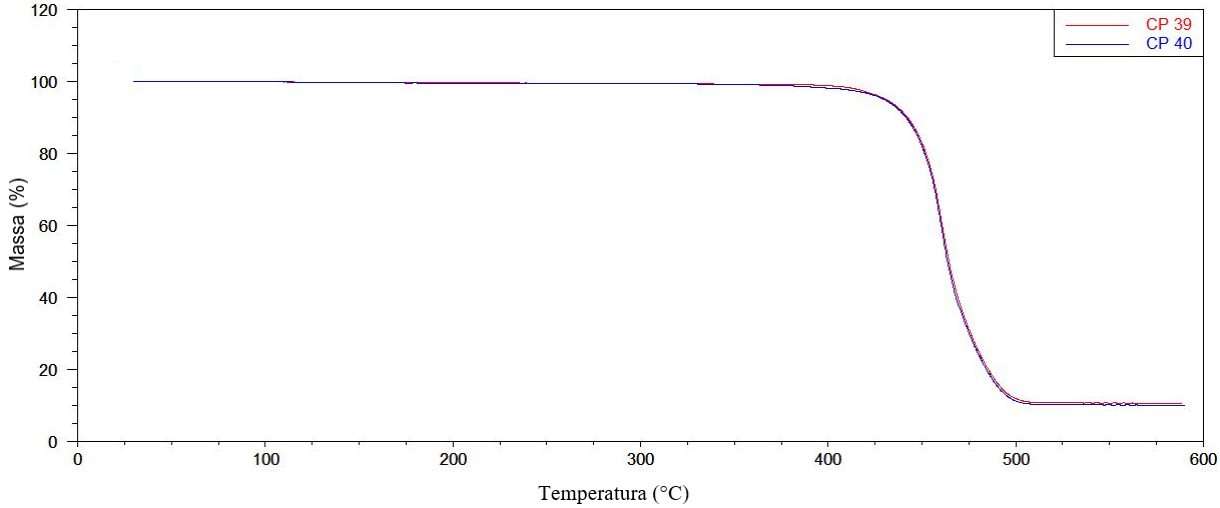
Fonte: Autora

Figura 80 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312, corpo de prova 40



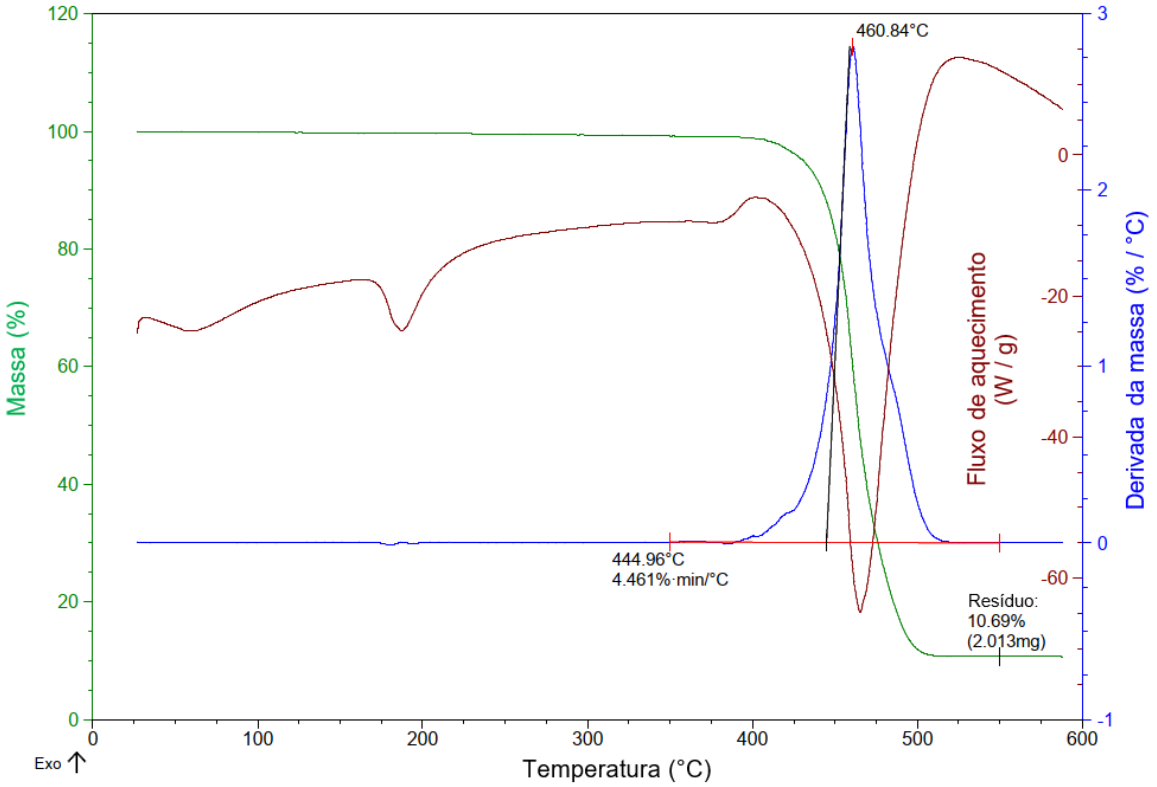
Fonte: Autora

Figura 81 – Termogramas de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2



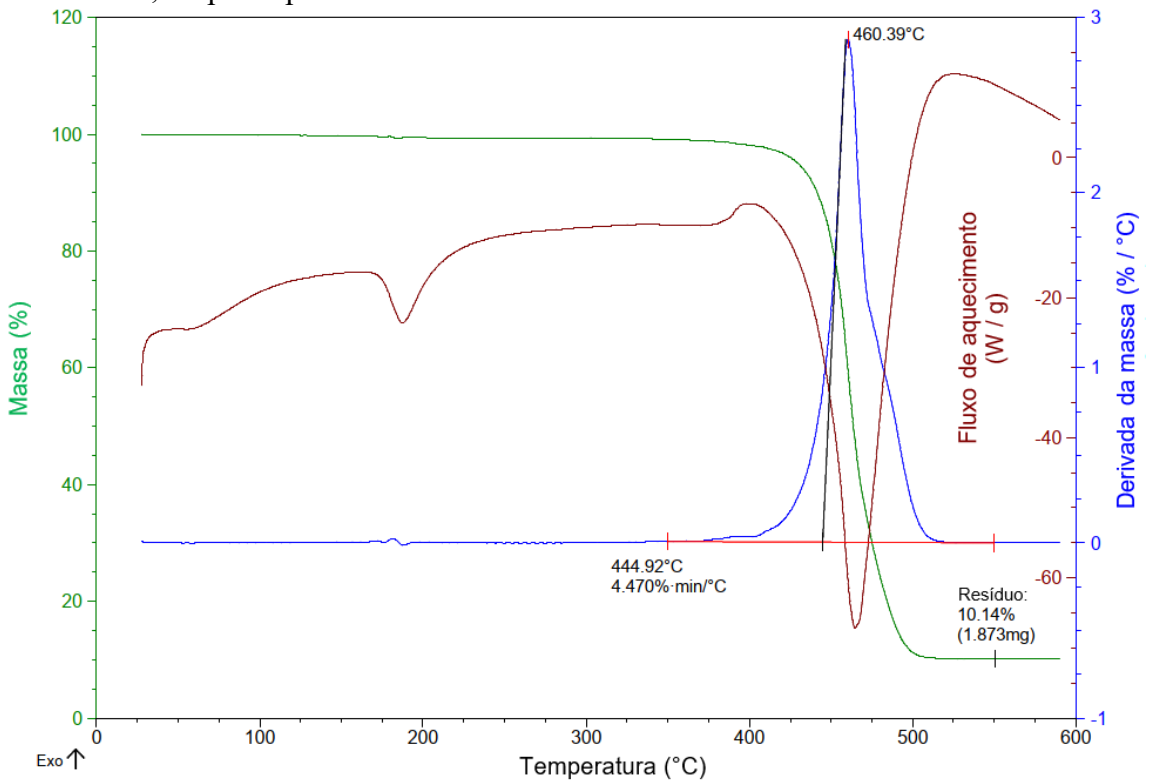
Fonte: Autora

Figura 82 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2, corpo de prova 39



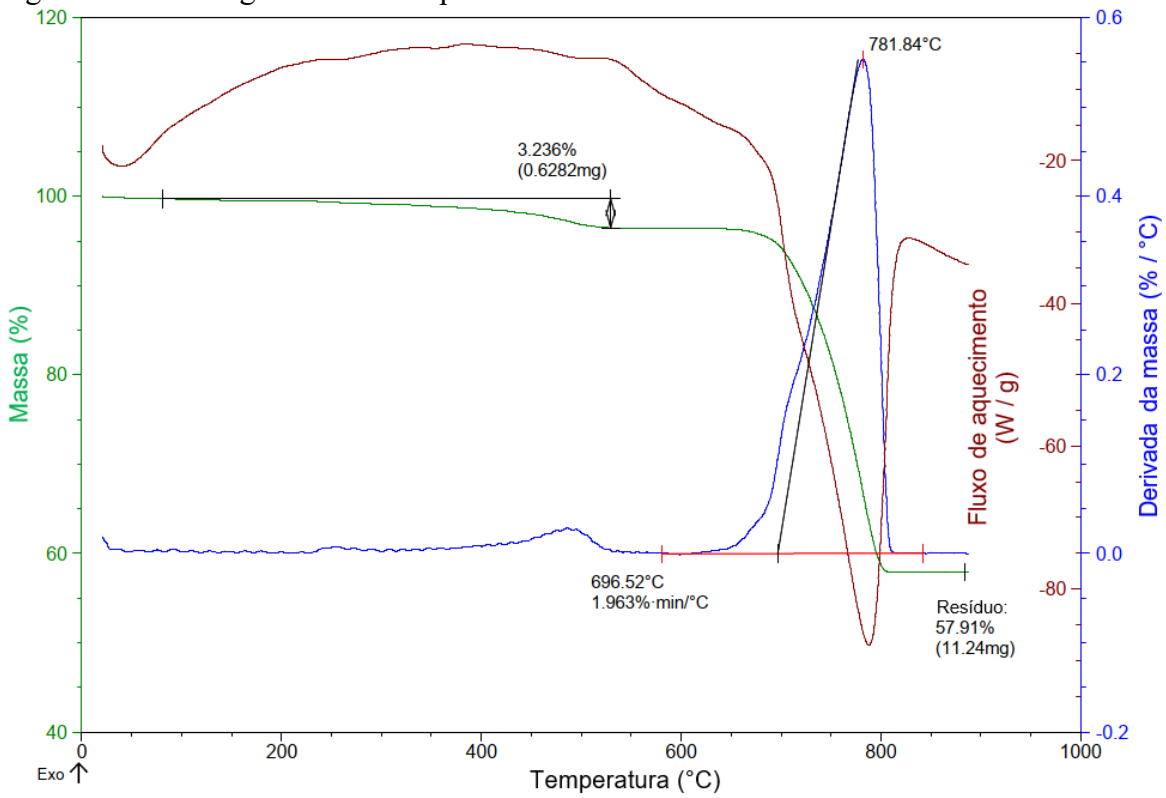
Fonte: Autora

Figura 83 – Termograma de TGA para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2, corpo de prova 40



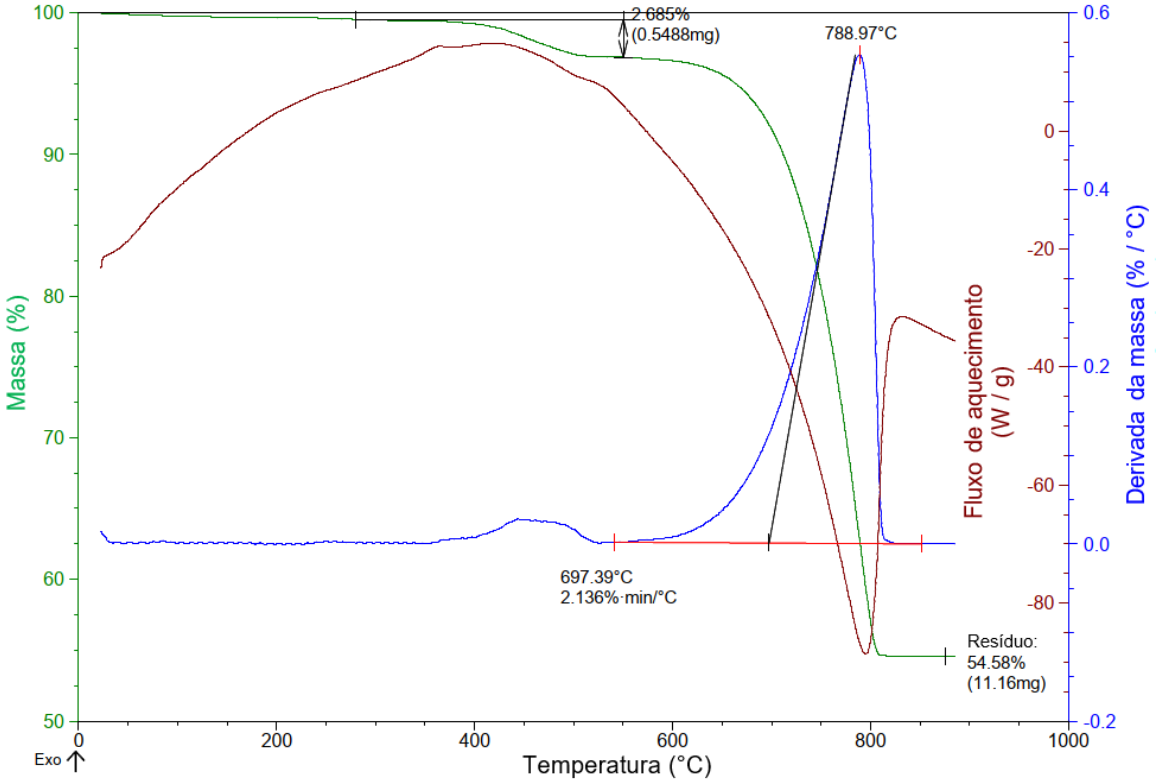
Fonte: Autora

Figura 84 – Termograma de TGA para nanocarbonato de cálcio Socal 312



Fonte: Autora

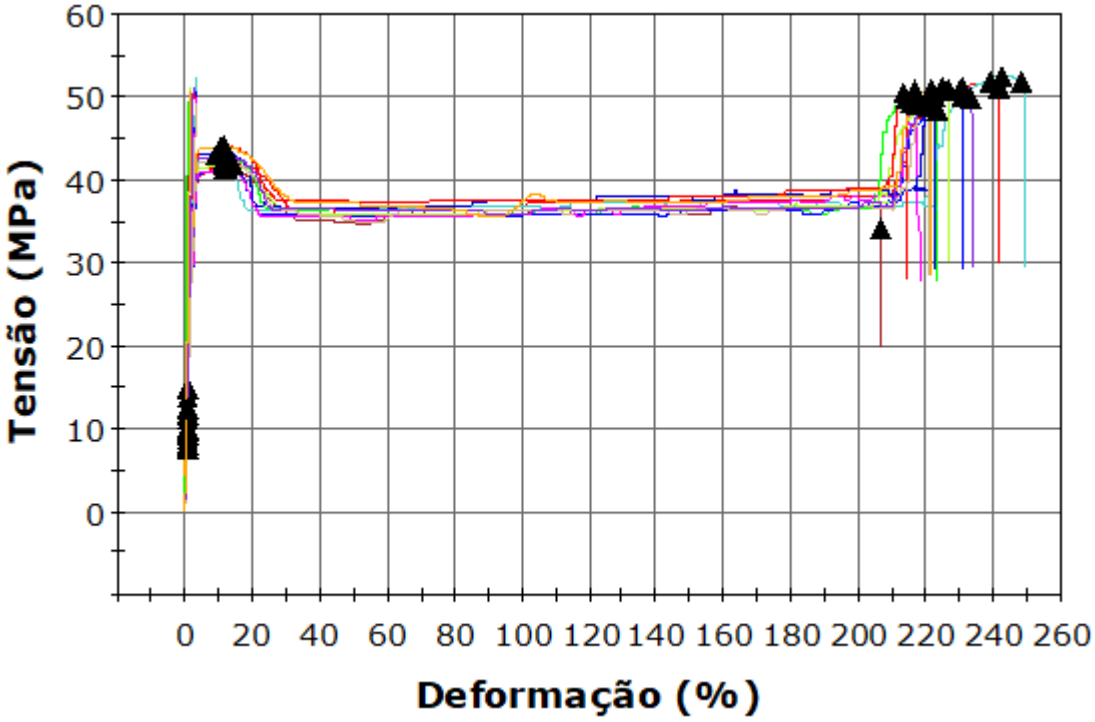
Figura 85 – Termograma de TGA para nanocarbonato de cálcio Socal U1S2



Fonte: Autora

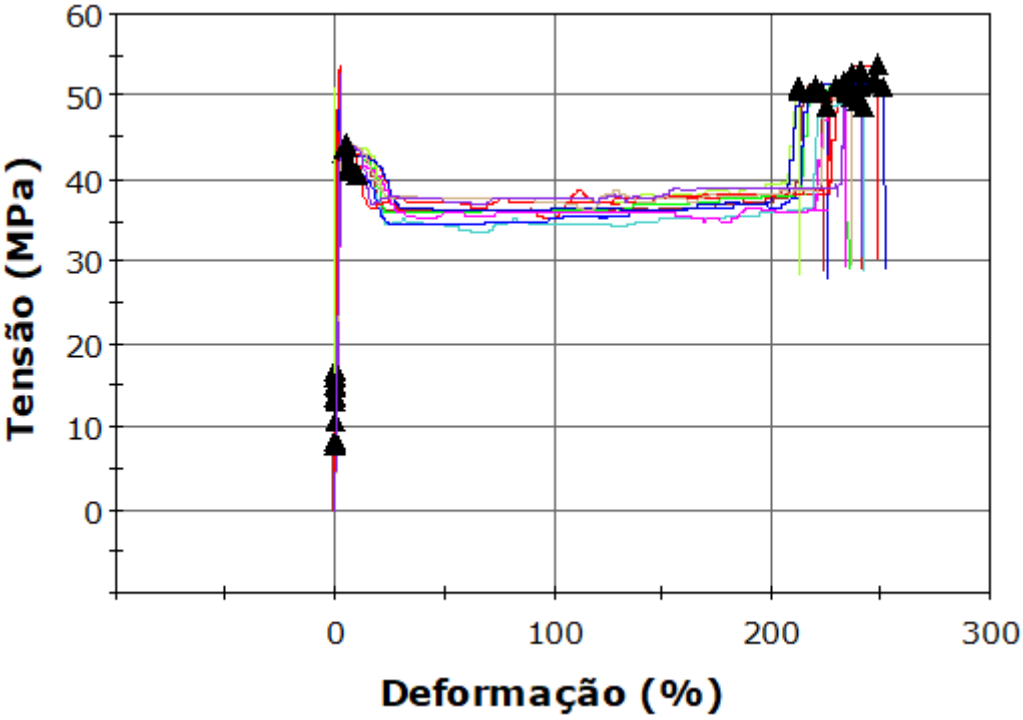
APÊNDICE C – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO COM EXTENSÔMETRO DE 500 %

Figura 86 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 extrudada



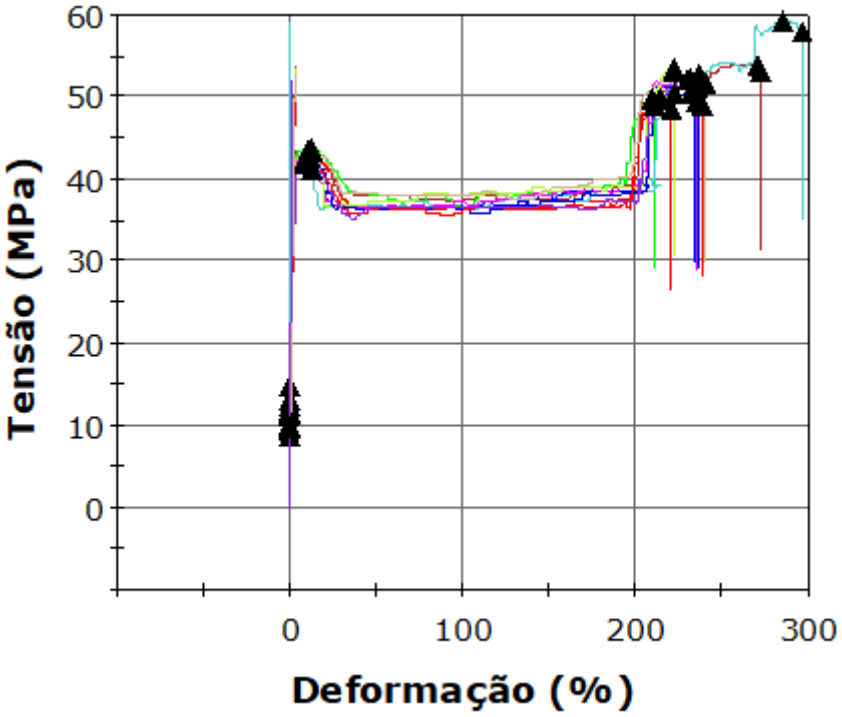
Fonte: Autora

Figura 87 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada



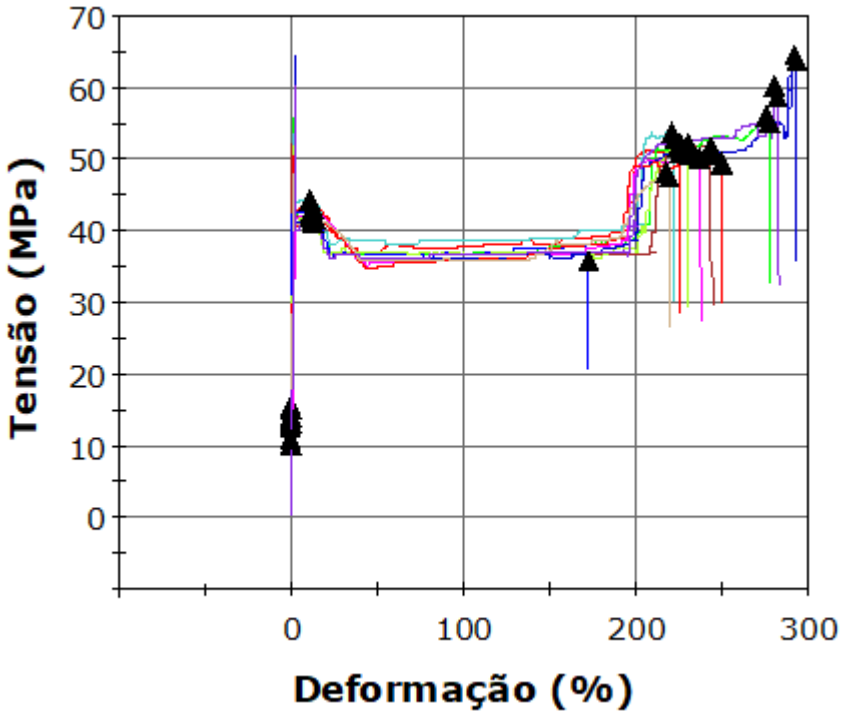
Fonte: Autora

Figura 88 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312



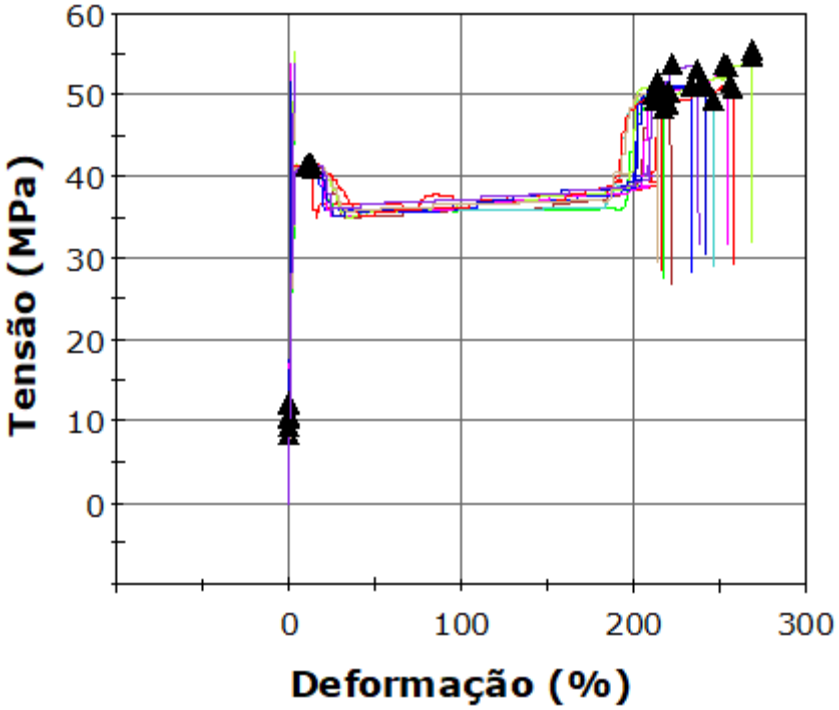
Fonte: Autora

Figura 89 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312



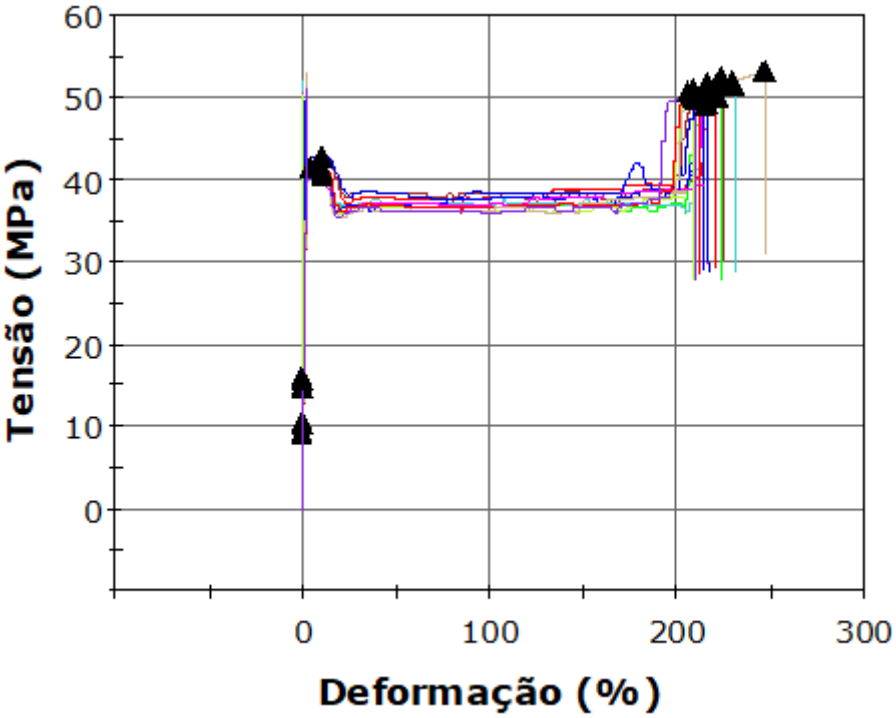
Fonte: Autora

Figura 90 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



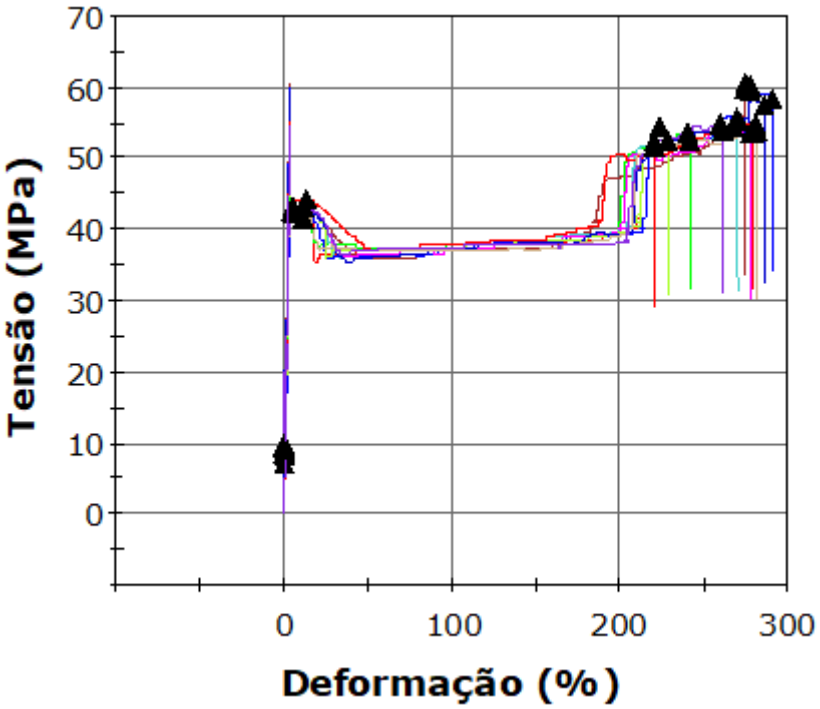
Fonte: Autora

Figura 91 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



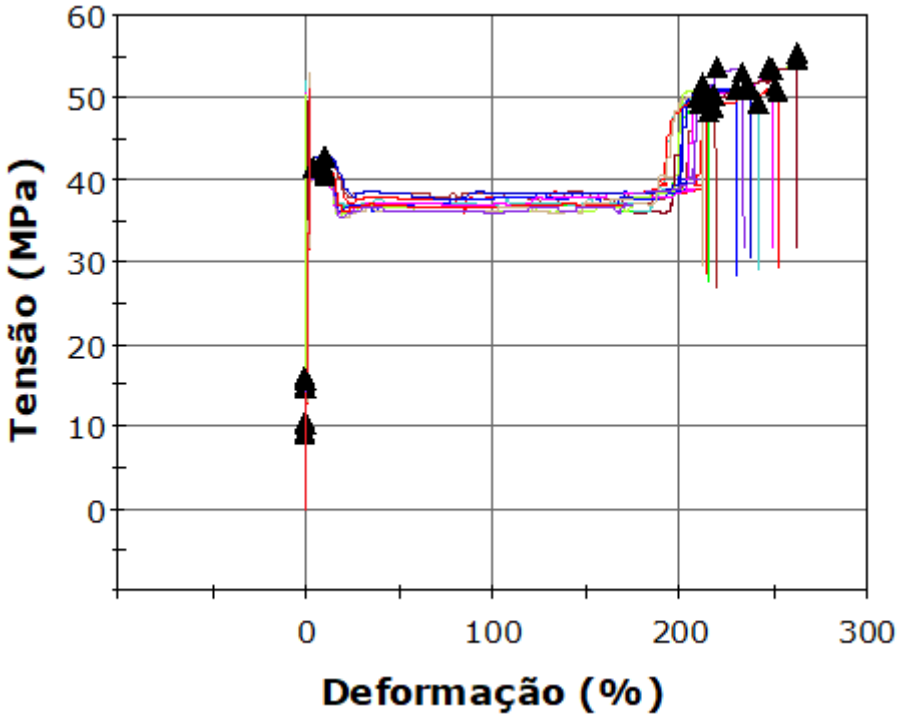
Fonte: Autora

Figura 92 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312



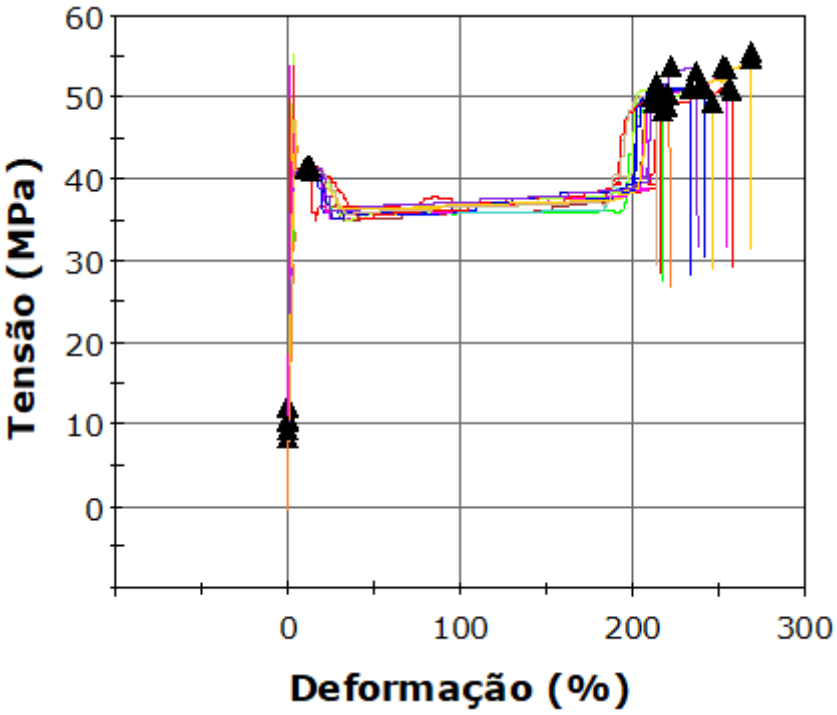
Fonte: Autora

Figura 93 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312



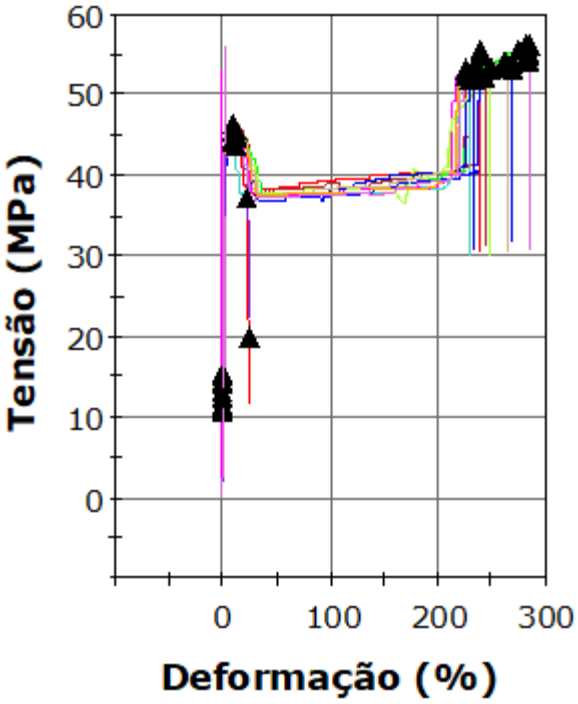
Fonte: Autora

Figura 94 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312



Fonte: Autora

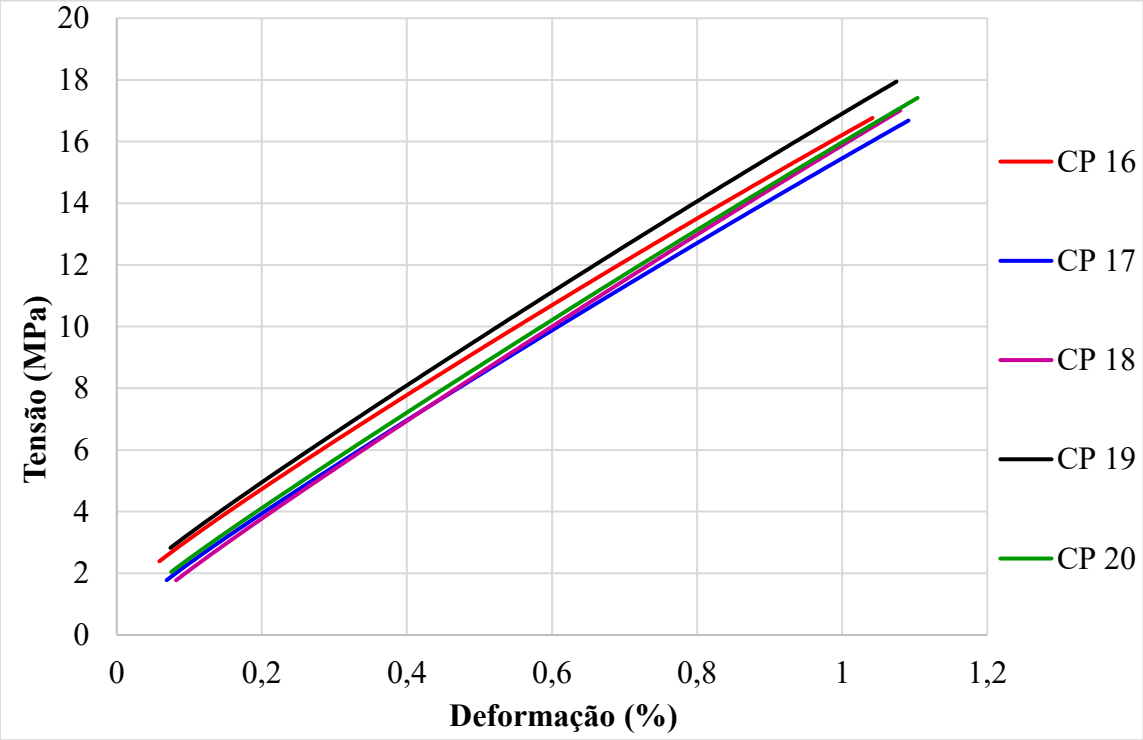
Figura 95 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 500 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2



Fonte: Autora

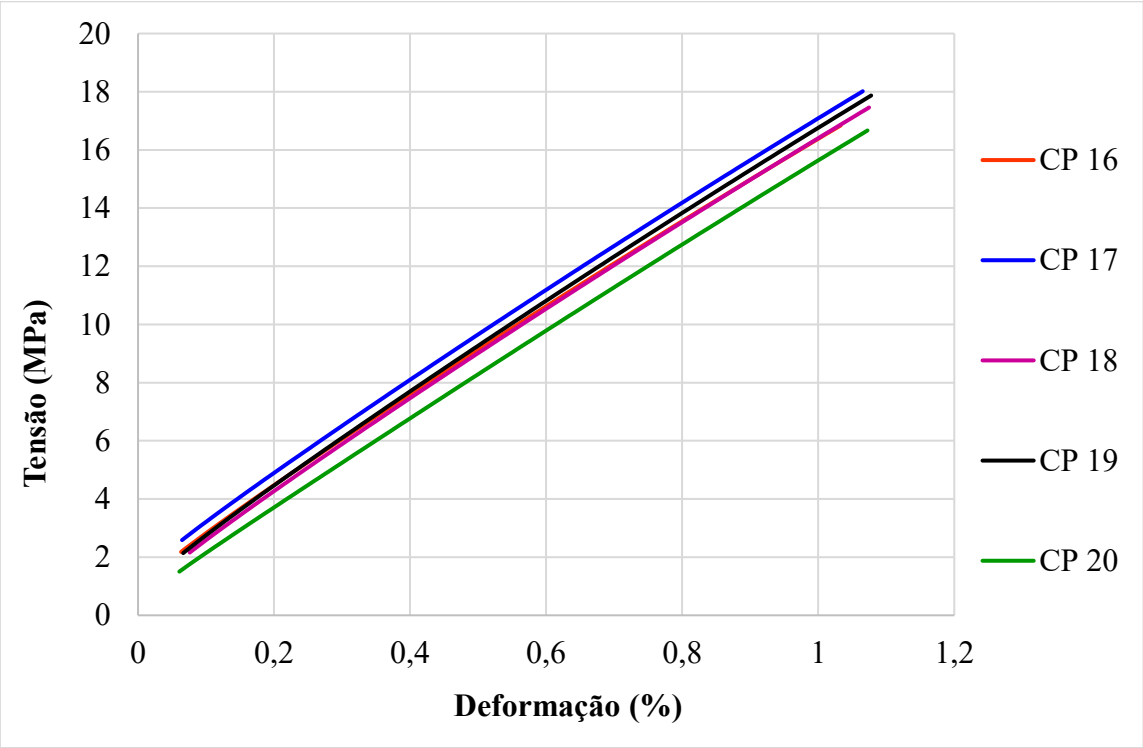
APÊNDICE D – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO COM EXTENSÔMETRO DE 10 %

Figura 96 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 extrudada



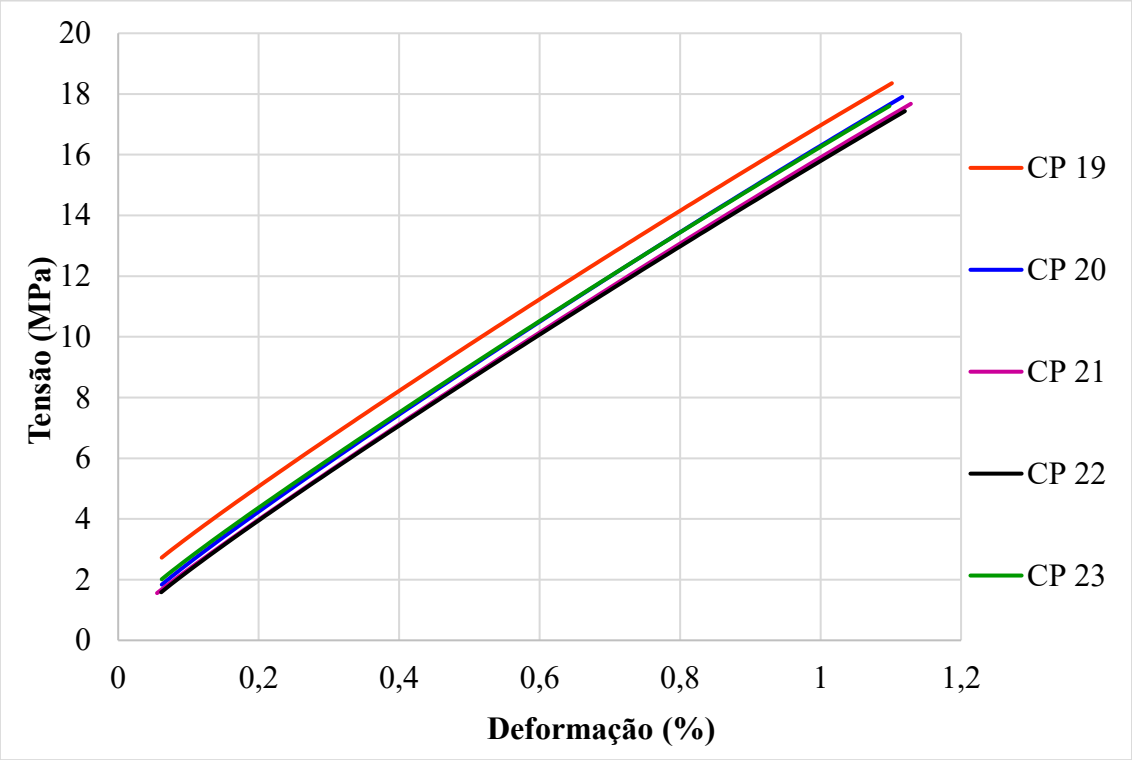
Fonte: Autora

Figura 97 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada



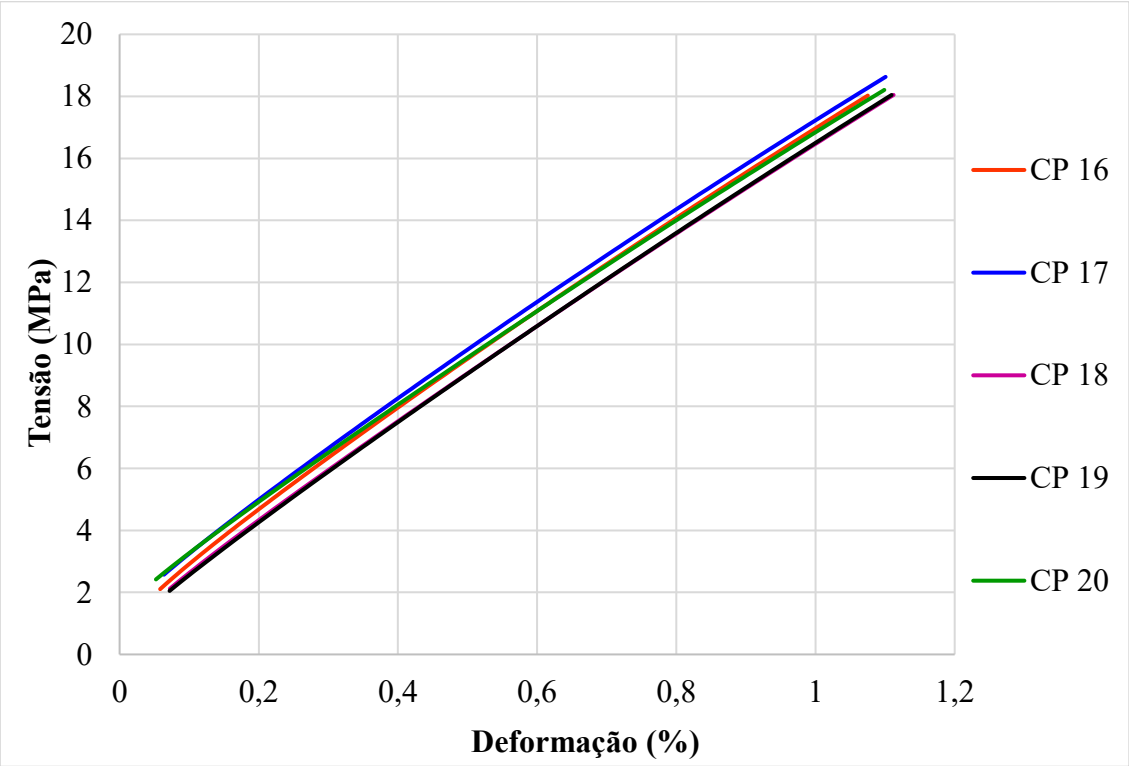
Fonte: Autora

Figura 98 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312



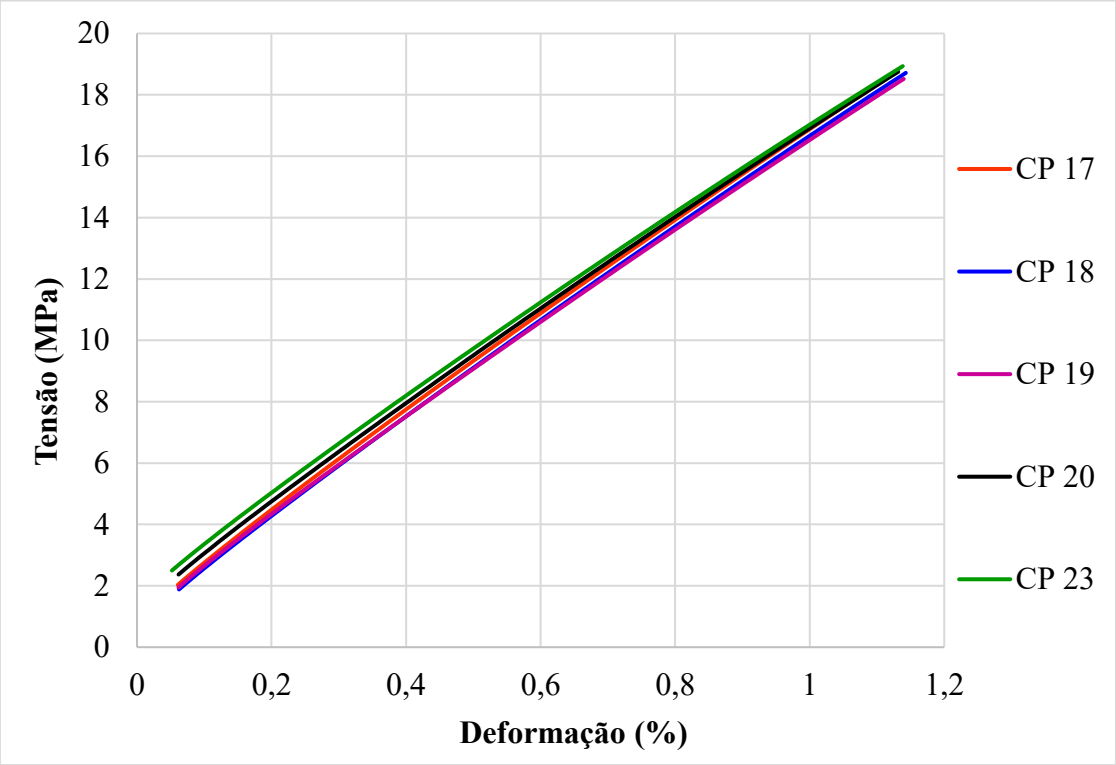
Fonte: Autora

Figura 99 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312



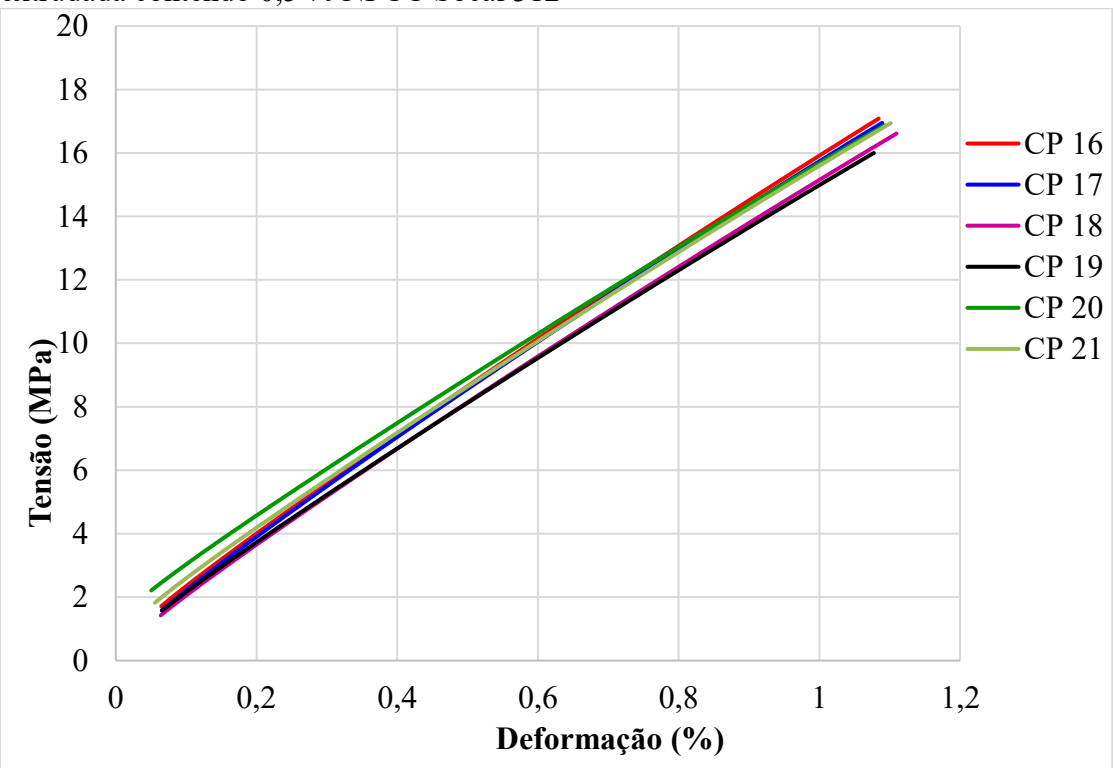
Fonte: Autora

Figura 100 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



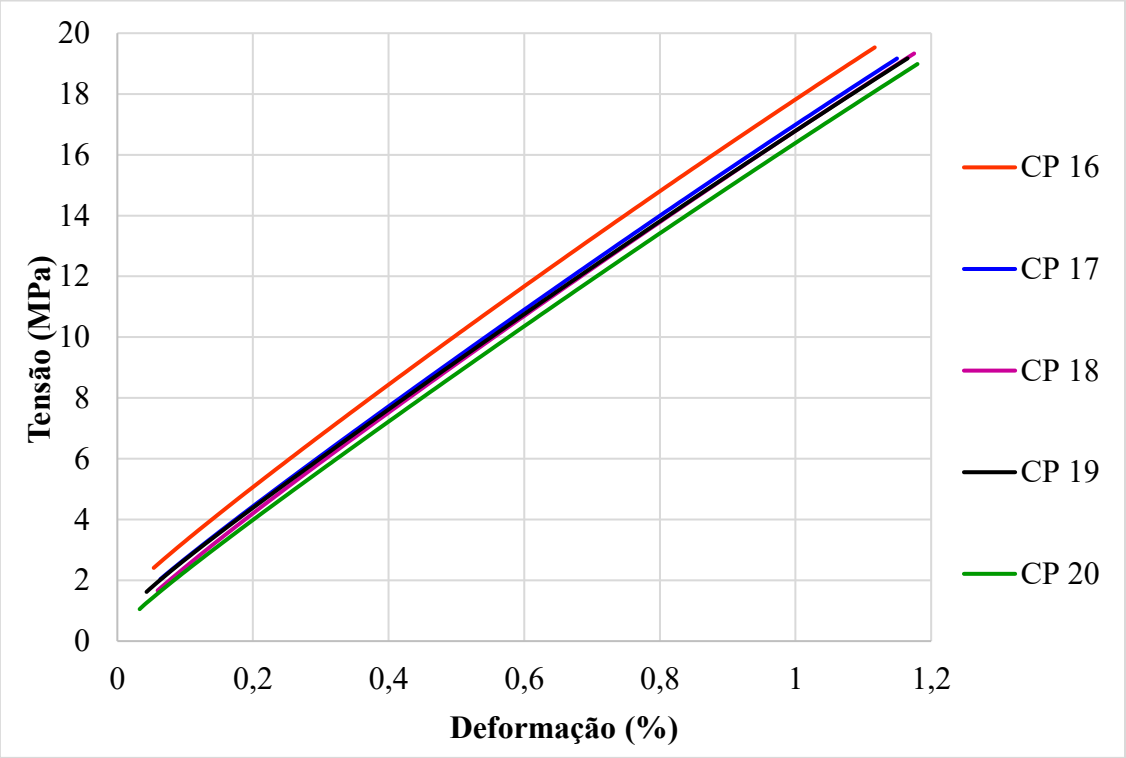
Fonte: Autora

Figura 101 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



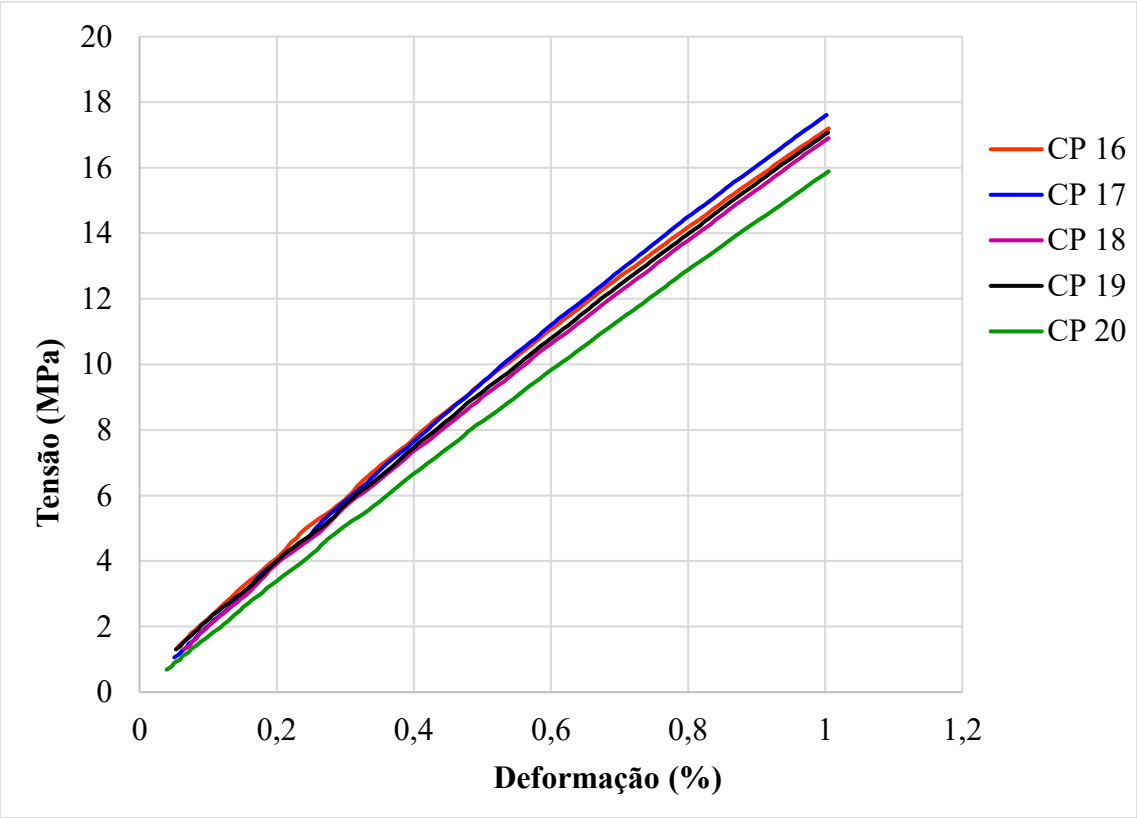
Fonte: Autora

Figura 102 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312



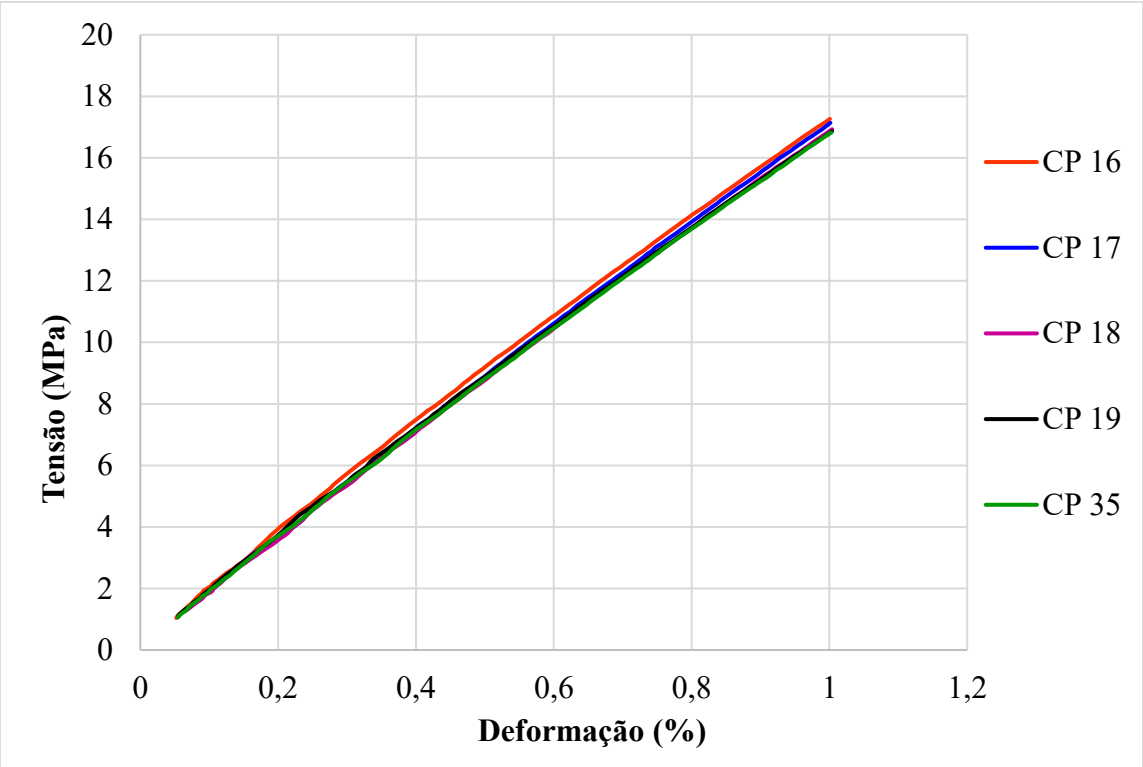
Fonte: Autora

Figura 103 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312



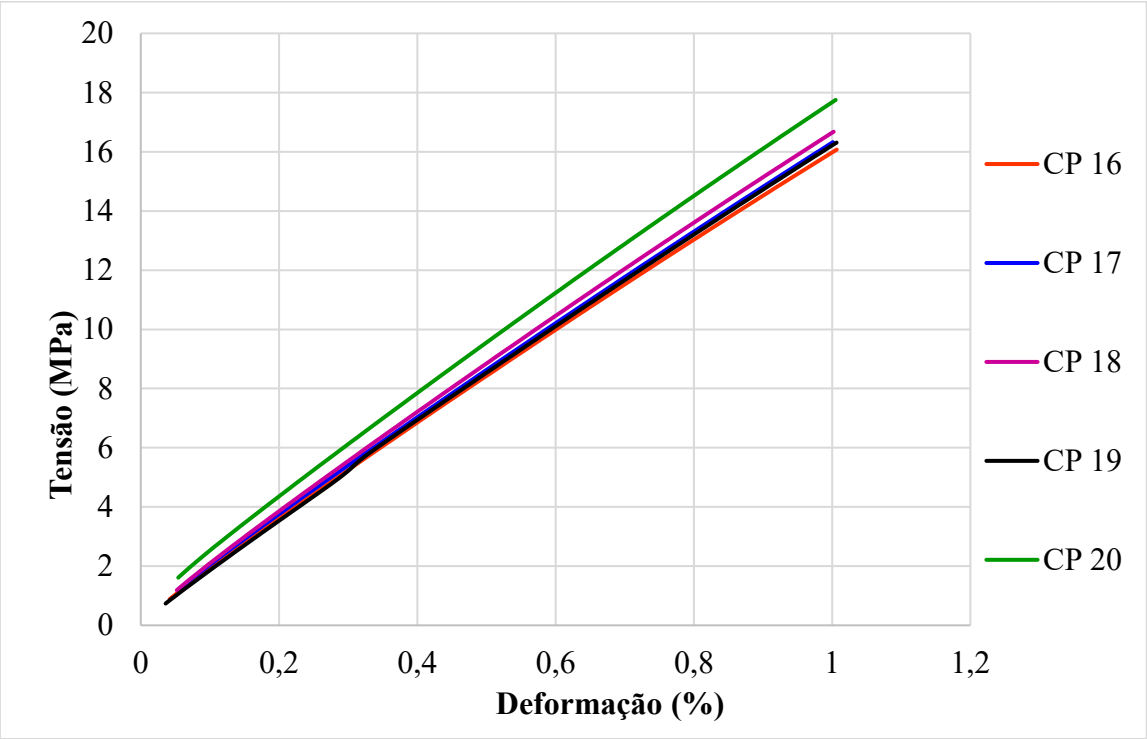
Fonte: Autora

Figura 104 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312



Fonte: Autora

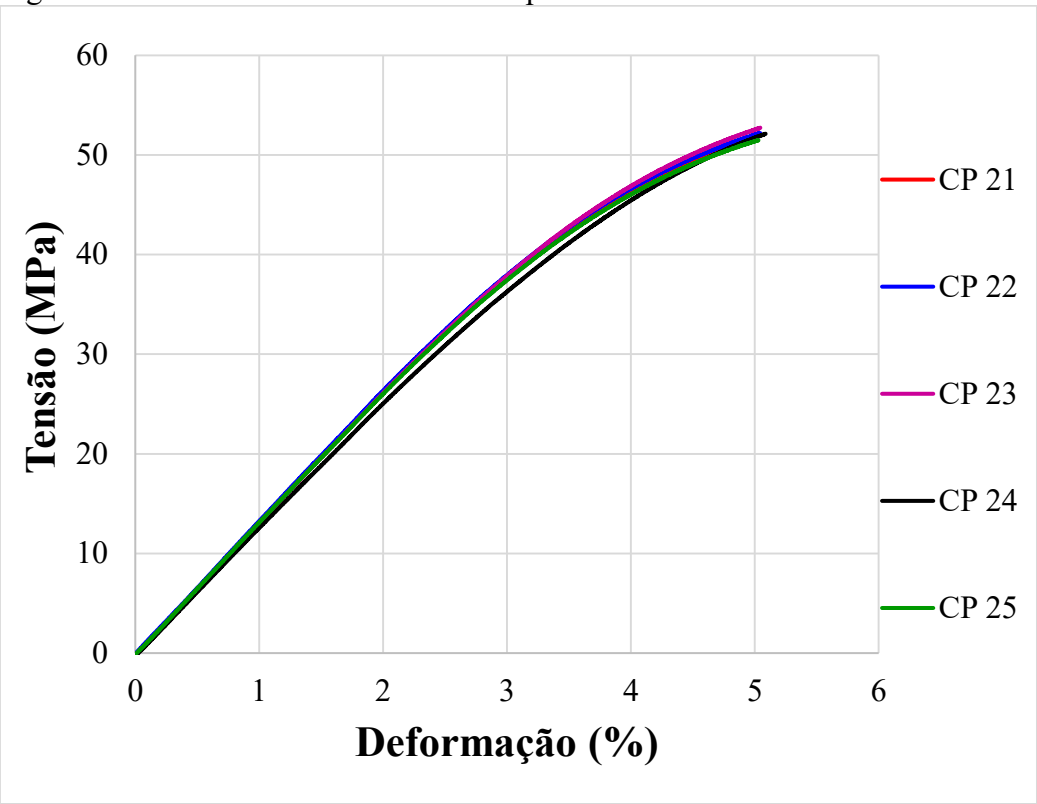
Figura 105 – Curvas tensão-deformação com extensômetro de 10 % para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2



Fonte: Autora

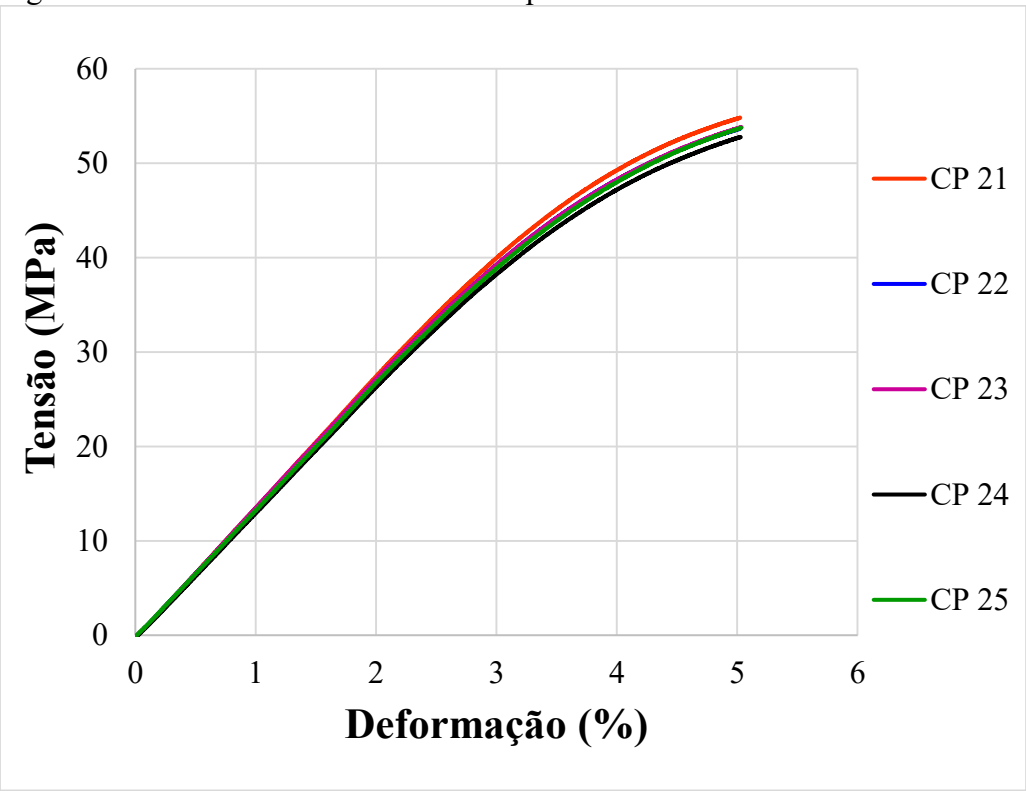
APÊNDICE E – CURVAS DO ENSAIO DE FLEXÃO

Figura 106 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 extrudada



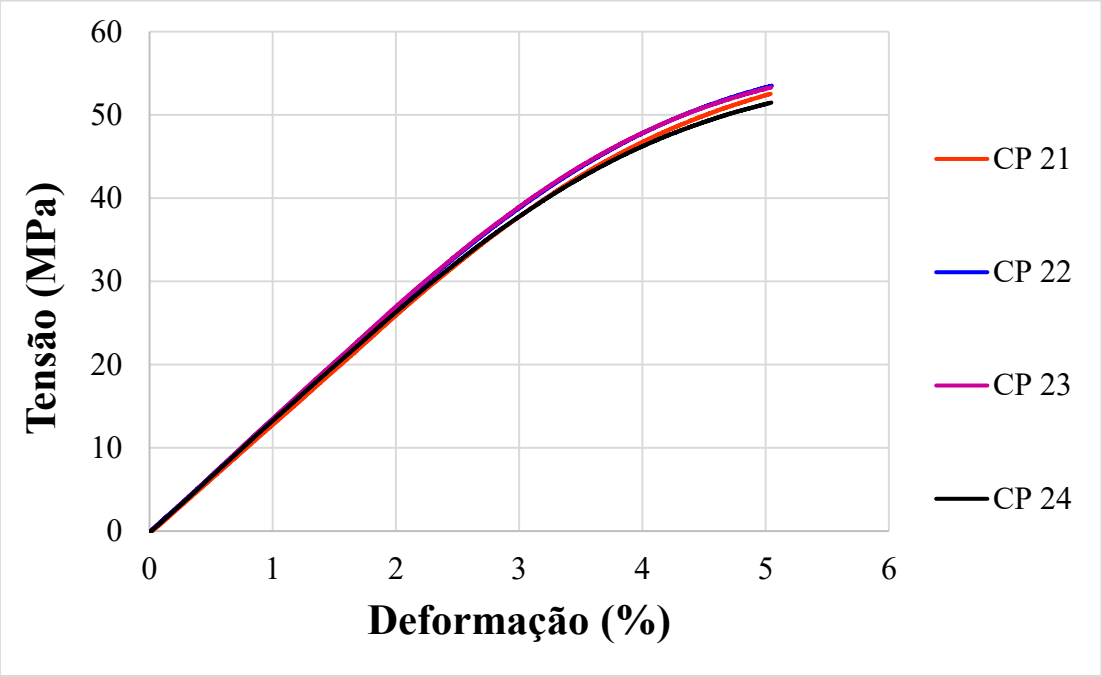
Fonte: Autora

Figura 107 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada



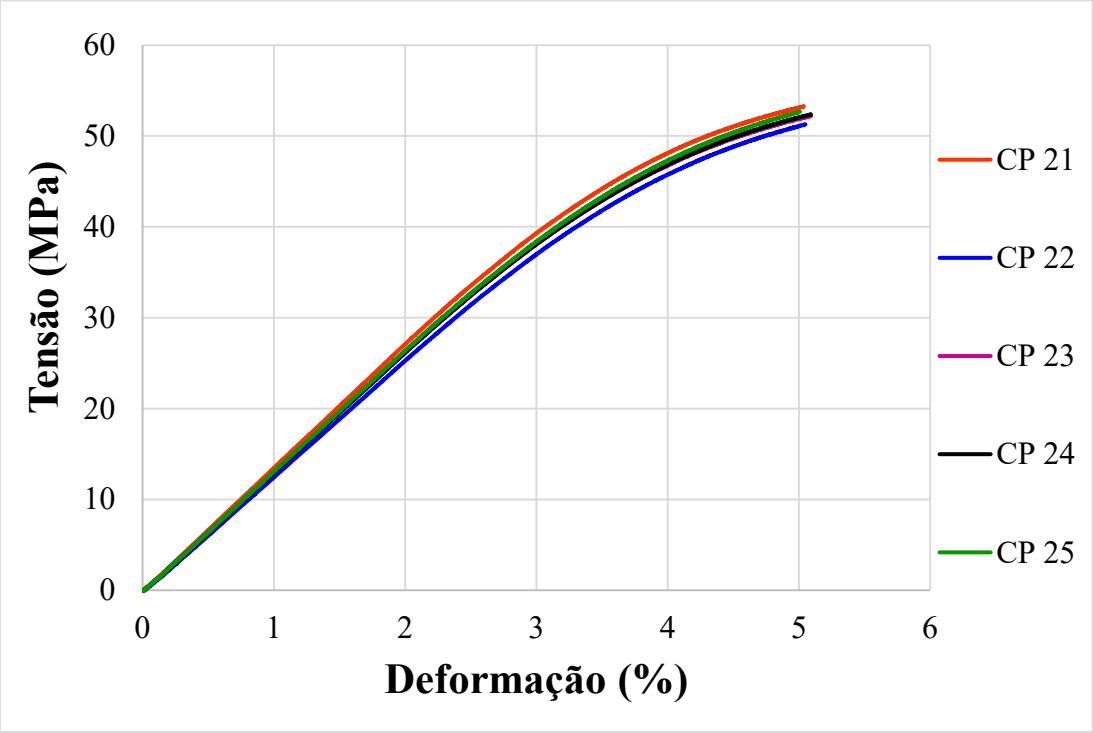
Fonte: Autora

Figura 108 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,1 % NPCC Socal 312



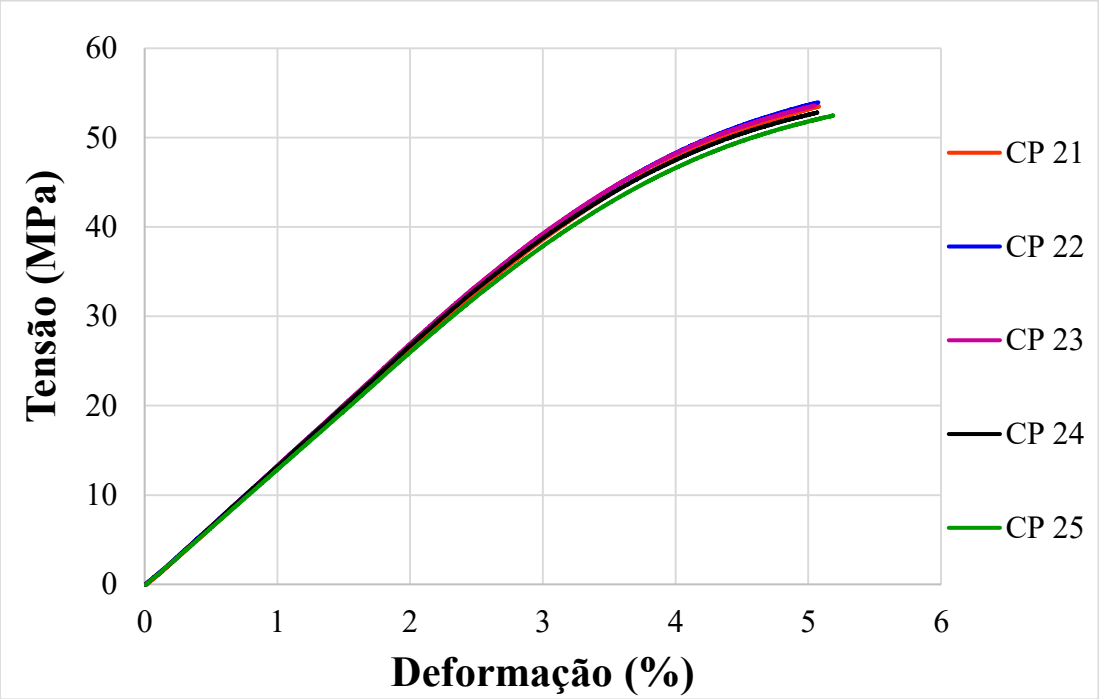
Fonte: Autora

Figura 109 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,2 % NPCC Socal 312



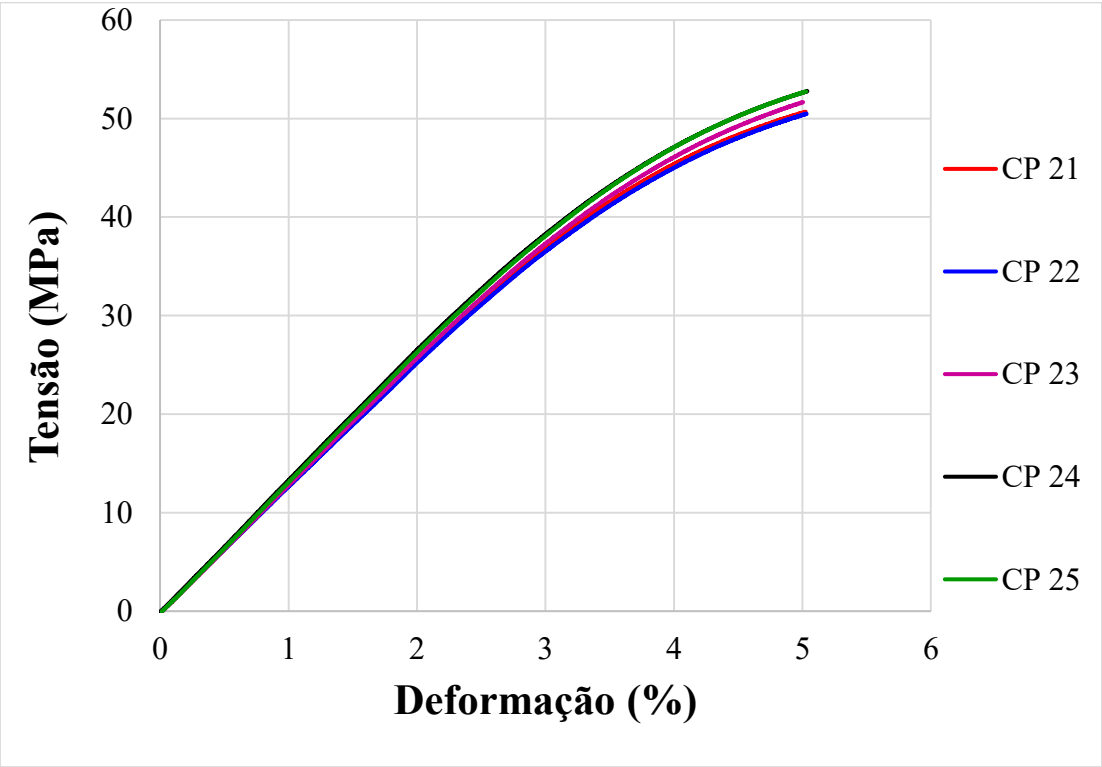
Fonte: Autora

Figura 110 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



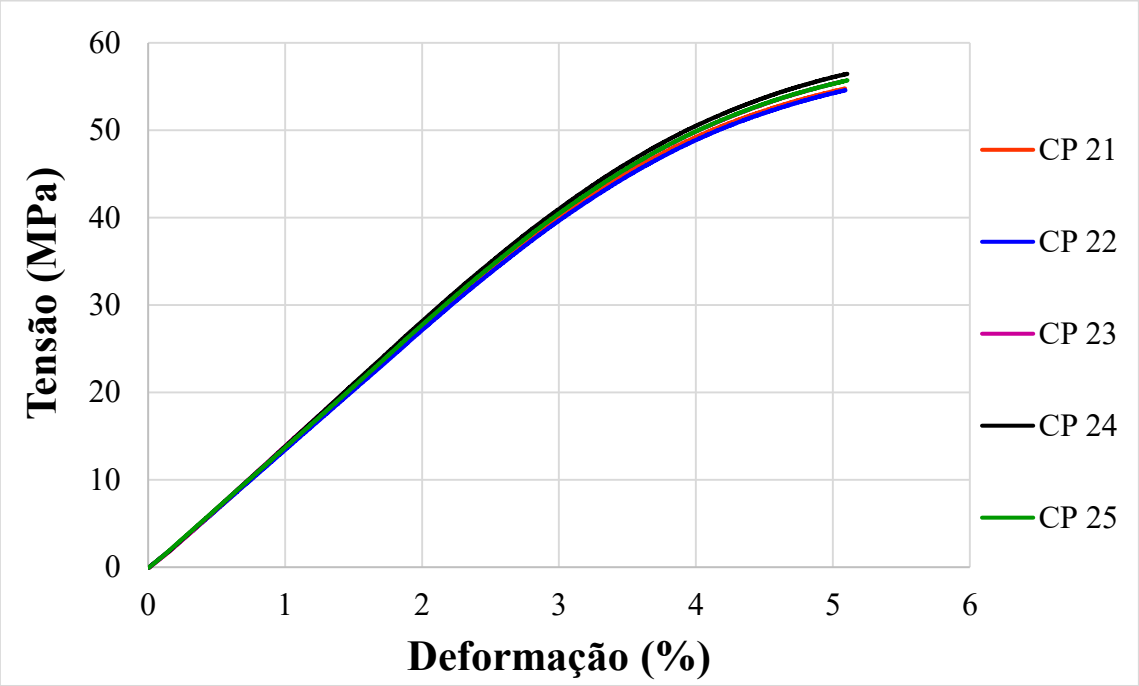
Fonte: Autora

Figura 111 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 extrudada contendo 0,5 % NPCC Socal 312



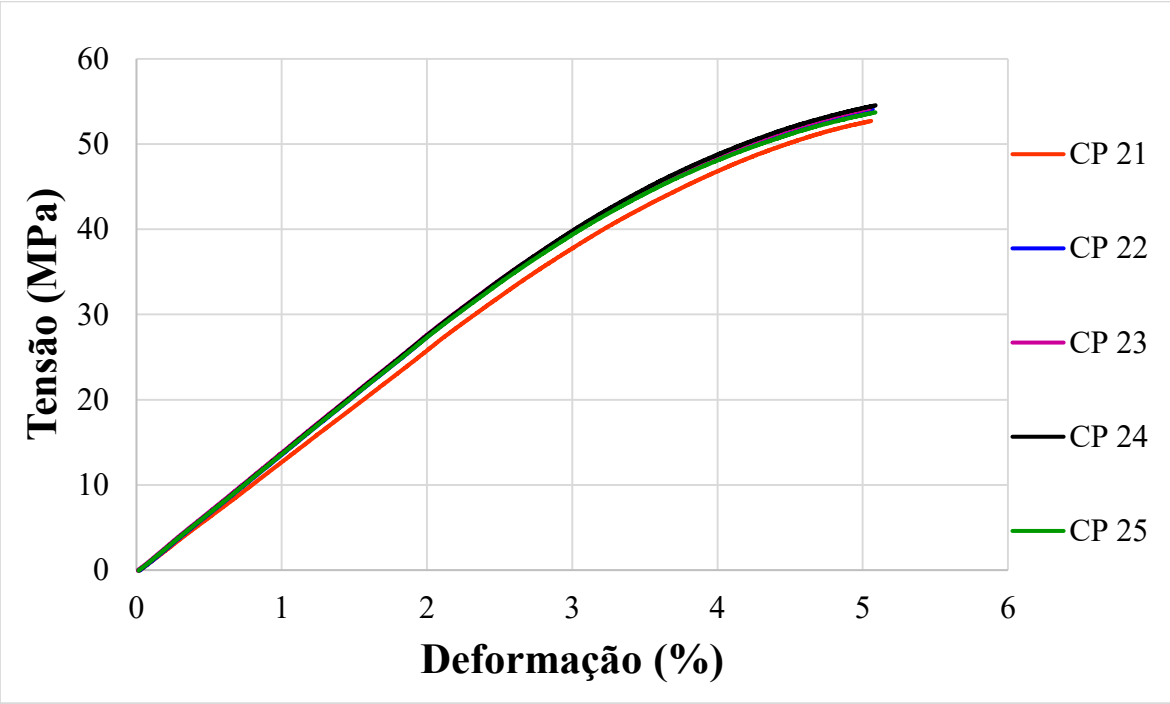
Fonte: Autora

Figura 112 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 1 % NPCC Socal 312



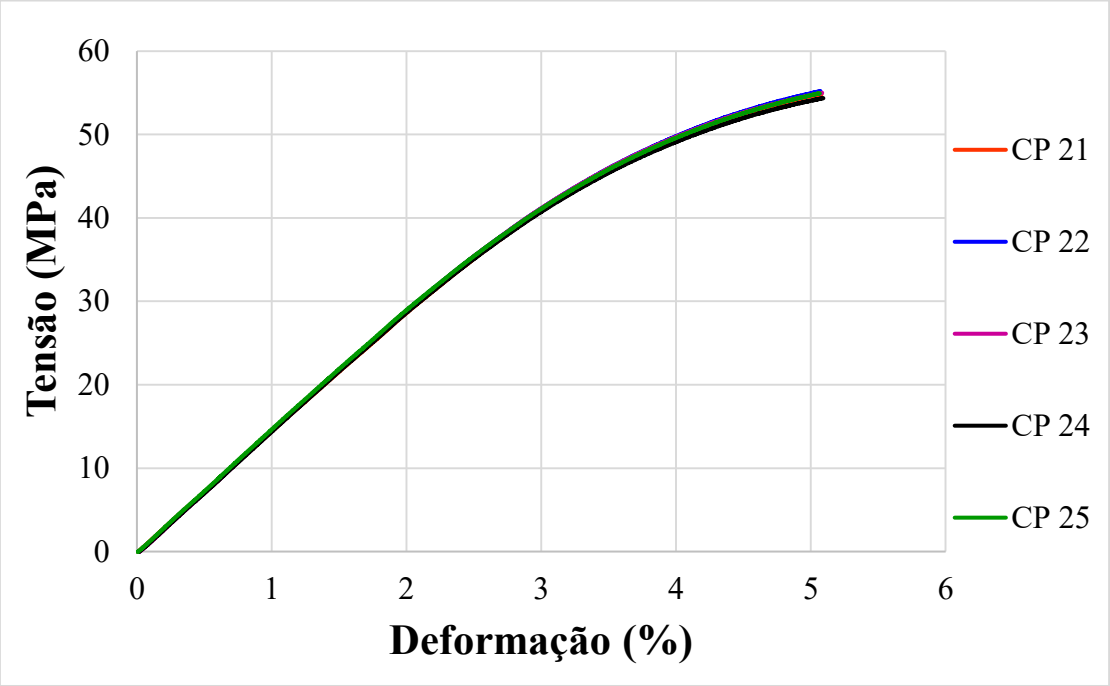
Fonte: Autora

Figura 113 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 5 % NPCC Socal 312



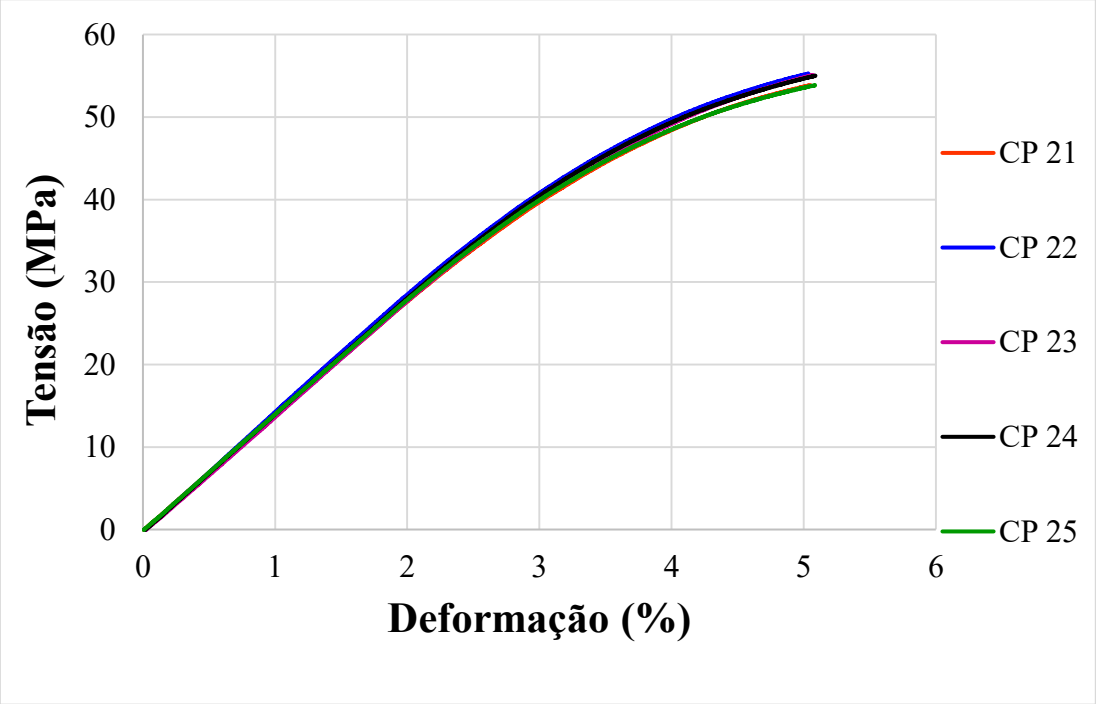
Fonte: Autora

Figura 114 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal 312



Fonte: Autora

Figura 115 – Curvas do ensaio de flexão para amostra de PA12 não extrudada contendo 10 % NPCC Socal U1S2



Fonte: Autora