



COMPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO: IMPACTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA POLIAMIDA 12

R. M. da Silva Teotonio, G. J. Pereira, B. C. Bonse
Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Humberto de
A.C. Branco, 3972, CEP 09850-901, São Bernardo do Campo, SP, Brasil –
prebbonse@fei.edu.br

RESUMO

Foram incorporadas nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) a 10% em massa em poliamida 12 (PA12), visando melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas. A PA12 é amplamente utilizada em aplicações industriais devido às suas características de resistência, baixa absorção de água e resistência ao desgaste, embora tenha um custo elevado. Utilizaram-se dois tipos de NPCC que diferem em área superficial e tamanho de partícula. Os materiais foram processados por extrusão e moldagem por injeção, e os nanocompósitos resultantes foram submetidos a ensaios de tração, flexão, impacto e calorimetria diferencial (DSC). Os resultados mostraram que a adição de NPCC aumenta o módulo elástico e as resistências à tração e em flexão da PA12, sem afetar significativamente a temperatura de fusão. No entanto, houve uma leve redução na resistência ao impacto, especialmente com o uso de partículas maiores.

Palavras-chave: Nanopartículas de carbonato de cálcio, Poliamida 12, Compósitos, Propriedades Mecânicas

INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos são amplamente usados em vários setores industriais devido ao seu baixo peso e bom desempenho. Exemplos incluem estruturas de aeronaves, onde esses materiais oferecem vantagens significativas. A busca por inovações visa combinar propriedades personalizadas e desenvolver métodos de processamento econômicos e eficientes (1).

Para aplicações que exigem propriedades mecânicas e térmicas superiores, a adição de pequenas quantidades de nanopartículas à matriz polimérica é uma alternativa eficaz. As nanopartículas, devido à sua alta área superficial, proporcionam uma interação eficiente com a matriz polimérica, tornando os nanocompósitos poliméricos uma opção atraente e promissora em engenharia (2). O uso de nanopartículas minerais, como o carbonato de cálcio, em matrizes poliméricas resulta em melhorias significativas nas propriedades do material, como mecânicas, térmicas, físicas e químicas, com quantidades menores do que as micropartículas (3). O

carbonato de cálcio é uma escolha popular devido à combinação de boas propriedades mecânicas e baixo custo, especialmente quando incorporado em poliamidas (4).

As poliamidas, reconhecidas como termoplásticos de engenharia, possuem excelentes propriedades mecânicas, especialmente em altas temperaturas e em contato com solventes orgânicos. Essas características permitem que poliamidas reforçadas substituam materiais metálicos em muitas aplicações (5). Dentre as poliamidas, a PA12 é notável por sua baixa absorção de água, resistência química a diversos solventes e boa resistência ao desgaste e ao atrito. No entanto, o custo mais elevado da PA12 limita seu uso a aplicações específicas, como tanques de combustível, tubulações e componentes para a indústria automobilística, painéis solares e revestimentos de cabos para petróleo e gás *offshore* (6). Também é utilizada na fabricação de protótipos funcionais em diversos setores industriais (7).

Apesar de sua aplicação significativa, há poucos estudos sobre a modificação da PA12 com nanocargas em comparação a outras poliamidas. Assim, o foco deste estudo é a incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado em PA12, com o objetivo de avaliar suas propriedades mecânicas e térmicas para determinar a viabilidade de seu uso em aplicações específicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A matriz de poliamida 12 utilizada neste estudo foi a Vestamid L2140, fornecida pela Evonik na forma de grânulos (*pellets*), doada pela empresa VOSS Automotive.

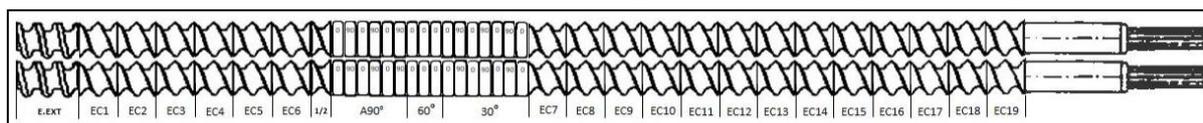
Os dois nanocarbonatos de cálcio utilizados foram doados pela empresa Imerys Carbonates, com nome comercial Socal 312 e Socal U1S2. Segundo o fornecedor, o 312 possui diâmetro médio de partícula de 0,05 a 0,09 micrometros e densidade de 2,40 g/cm³, enquanto o U1S2 diâmetro médio de partícula de 0,07 a 0,13 micrometros e densidade de 2,71 g/cm³. Ambos receberam tratamento de recobrimento de ácidos graxos.

Métodos

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 m²/g. A temperatura de ensaio utilizada foi de 250 °C, com um vácuo de 100 mtorr por 8 horas.

Antes da extrusão dos materiais, a PA12 e o carbonato de cálcio nanoparticulado foram secos 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 e extrudados em 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 1. Sua relação L/D é de 25, diâmetro das roscas de 16 mm, velocidade de 450 rpm e seu perfil de temperatura foi de 220 a 240 °C. O monofilamento do nanocompósito obtido foi resfriado em uma calha com água a temperatura ambiente e depois granulado em granulador SAGEC modelo SG-35. A P12 virgem foi submetida às mesmas condições de processamento dos seus nanocompósitos de carbonato de cálcio.

Figura 1 - Perfil da dupla rosca utilizada na extrusão de PA12 e seus nanocompósitos



Os corpos de prova (cps) de PA12 e seus nanocompósitos foram obtidos em uma injetora Battenfeld HM 60/350, por meio de moldagem por injeção dos grânulos previamente secos, por 48 horas a 80 °C, em estufa de circulação forçada FANEM modelo 520. Os parâmetros de processamento foram: perfil de temperatura de 250 °C a 275 °C; temperatura de molde de 70°C; pressão de injeção de 1000 bar e de recalque 800 bar.

Antes da realização dos ensaios mecânicos, os cps foram acondicionados no laboratório por 48 horas a 21 °C e umidade relativa controlada de aproximadamente 50 %, para estabilização.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada seguindo a norma ASTM D3418-15 para verificar as possíveis variações nas temperaturas de transição térmica 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 (%C) conforme a equação 1, considerando que ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f° representa a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (8), que para a PA12 é 209,3 J/g (9) e w representa a fração mássica de polímero.

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (1)$$

O ensaio foi executado no equipamento TA Instruments, modelo Q20. O teste foi feito em triplicata para todas as formulações, 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 tração foi conduzido segundo a norma ASTM D638-14 em Máquina Universal de Ensaio Instron 5567, usando 10 cps por formulação a 50 mm/min até ruptura, com extensômetro de 50 mm de deformação máxima de 500%, obtendo assim resistência à tração, tenacidade e deformação na ruptura. Para obter o módulo elástico, 5 cps foram tracionados a 5 mm/min até 1% de deformação, utilizando extensômetro de 50 mm de deformação máxima de 10%, a (23 ± 2) °C e célula de carga de 5 kN. O módulo elástico foi determinado pela inclinação da reta entre 0,05 e 0,3 % de deformação, usando software Excel®.

O ensaio de flexão em 3 pontos seguiu a norma ASTM D790-17, testando 5 cps por formulação na Máquina Universal de Ensaio Instron 5567, a temperatura de (23 ± 2) °C, velocidade de 1,3 mm/min, deformação até 5% e distância entre apoios de 50 mm.

O ensaio de impacto Charpy foi realizado conforme a norma ASTM D6110-18 com o equipamento Instron Ceast 9050, em 5 cps por formulação a 23 °C. Usou-se pêndulo de 7,5 J e entalhe em V com 2 mm de profundidade e ângulo de 45°.

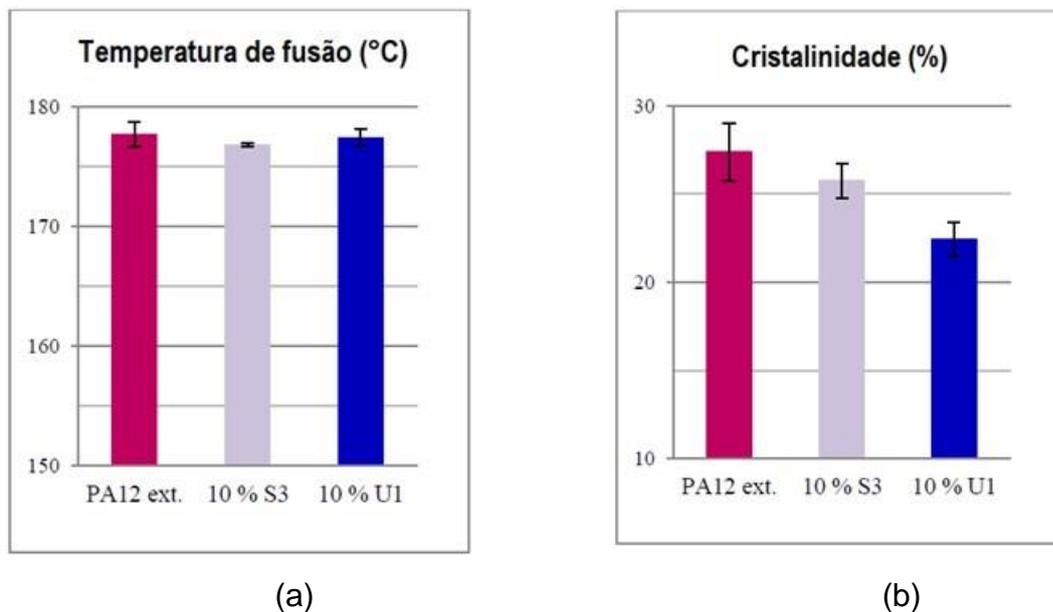
Para a maioria dos resultados numéricos foi aplicada a análise de variância estatística ANOVA, que é um teste usado para comparar a média aritmética de grupos populacionais. Se o valor-p for inferior a 0,05, as médias são diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise BET de área superficial específica resultou em valores de 20 m²/g e 14 m²/g, respectivamente, para o Socal 312 e Socal U1S2, condizentes com os valores divulgados pelo fornecedor. Isso significa que as nanopartículas do Socal 312 são em média menores que as do Socal U1S2.

Os resultados de DSC se encontram na Figura 1, mostrando temperatura de fusão e o grau de cristalinidade calculado das entalpias de fusão (Equação 1) da PA12 que passou pela mesma extrusão dos nanocompósitos (PA12 ext.) e dos compósitos contendo 10% em massa de Socal 312 (10% S3) e de Socal U1S2 (10% U1).

Figura 1 – Temperatura de fusão e % de cristalinidade da PA12 e dos nanocompósitos



Comparando os resultados de temperatura de fusão das três formulações (Fig. 1a), a avaliação por ANOVA mostrou que não houve diferenças significativas entre elas, ou seja, a adição da carga não influenciou a temperatura de fusão dos nanocompósitos. Tal comportamento também foi evidenciado em compósitos de PA6 com partículas de carbonato de cálcio (10). As temperaturas de fusão obtidos foram em torno de 177 °C, faixa de temperatura normalmente encontrada na literatura para a PA12 (11).

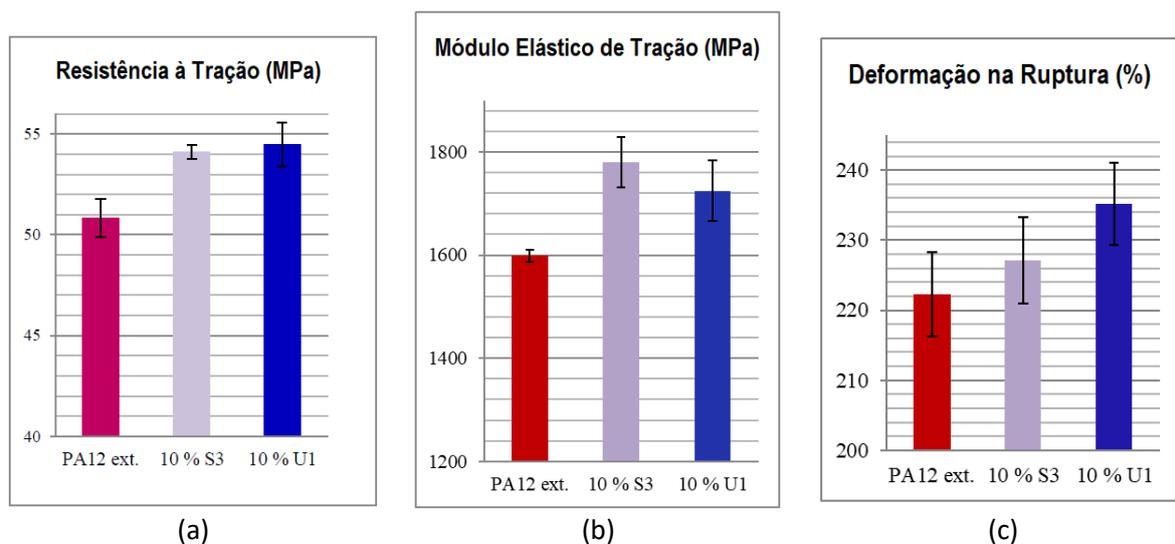
Quanto ao efeito da incorporação dos dois tipos de NPCC, o Socal 312, com maior área superficial não afetou o grau de cristalinidade da PA12 (no teste ANOVA $p > 0,05$), enquanto o Socal U1S2 reduziu o grau de cristalinidade da PA12. Este efeito pode ter sido causado pela menor área superficial do U1S2 em relação ao 312.

Segundo Canevarolo (8), 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. Dessa forma, a redução da cristalinidade é então propiciada pela carga que apresenta área superficial menor, que neste caso é o Socal U1S2.

A Figura 2 apresenta as propriedades de tração dos compostos investigados neste estudo: resistência, módulo elástico e deformação na ruptura. Observa-se nas Figuras 2a e 2b que tanto a resistência à tração como o módulo elástico aumentam com a incorporação dos dois nanocarbonatos de cálcio, ou seja, estas partículas atuam como carga de reforço na PA12. O efeito reforçante provém provavelmente da interação dos grupos amidas polares da PA12 com a superfície das nanopartículas, resultando em uma melhor transferência das tensões da matriz para a carga. Além disso, segundo alguns autores o tratamento do carbonato de cálcio com ácidos graxos pode aumentar a compatibilidade e a adesão com a matriz de PA12 (12).

Observa-se ainda que os dois tipos de NPCC não apresentaram diferença significativa entre si quanto o seu efeito na resistência à tração (RT) e no módulo elástico em tração (MT). A ANOVA aplicada para RT e MT resultou, respectivamente em $p = 0,4821$ e $0,080$, confirmando que estatisticamente não há diferença entre as médias destas propriedades.

Figura 2 – Propriedades de tração da PA12 e dos nanocompósitos



Quanto ao efeito da incorporação dos dois NPCCs na deformação na ruptura da PA12 (Fig. 2c), o Socal 312 (S3), de maior área superficial, não mostrou efeito

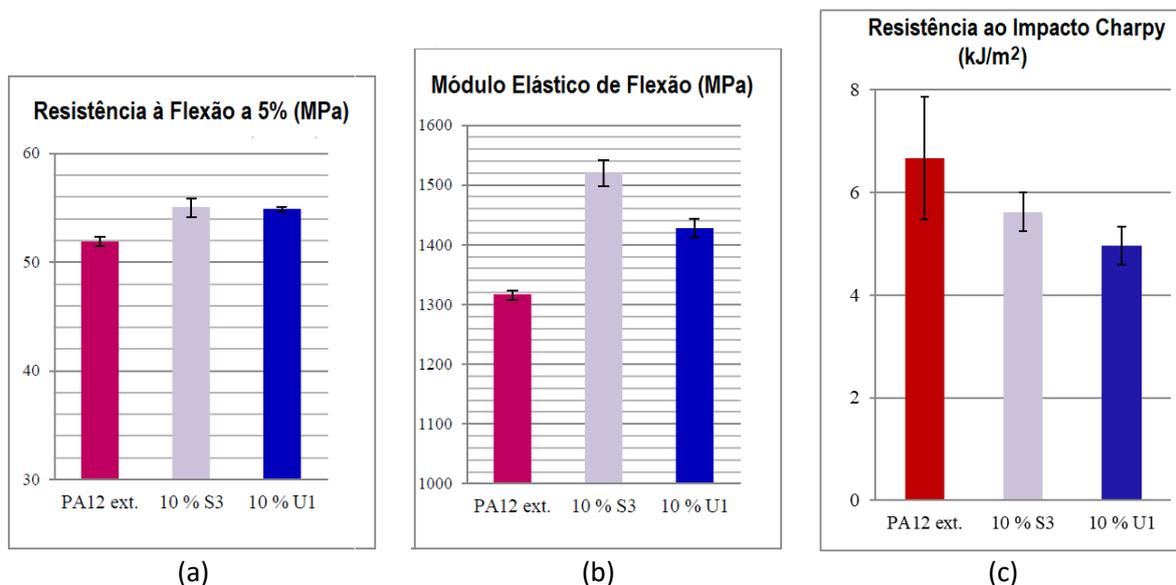
significativo na deformação na ruptura da PA12 ($p = 0,1815$), enquanto o Socal U1S2 (U1), de menor área superficial, resultou em um aumento de aproximadamente 6% na deformação na ruptura da PA12 ($p = 0,0056$).

Conforme mencionado anteriormente, cargas com menor área superficial tendem a ter menor interação com as cadeias poliméricas, o que pode resultar em um maior escoamento das macromoléculas em comparação com cargas de maior área superficial (8). Isso ocorre porque uma maior interação entre a carga e as cadeias restringe mais o movimento das macromoléculas.

As propriedades de flexão e impacto da PA12 e seus nanocompósitos encontram-se na Figura 3.

Observa-se que o comportamento da resistência à flexão (RF) e do módulo elástico de flexão (MF) é similar, respectivamente, ao da resistência à tração e do módulo elástico em flexão, ou seja, a incorporação das NPCCs aumentou estas propriedades da PA12. No entanto, para a RF, a incorporação do Socal 312 de maior área superficial teve um aumento maior em relação à do Socal U1S2. Este maior aumento pode ser explicado pelo maior grau de cristalinidade do nanocompósito contendo Socal 312 (Fig. 1b) resultando em maior rigidez.

Figura 3 - Propriedades de flexão e de impacto da PA12 e dos nanocompósitos



Quanto à resistência ao impacto, a Figura 3c mostra que a incorporação das NPCCs na PA12 resultou em uma queda, embora pequena, desta propriedade. A ANOVA aplicada às médias da PA12ext e do 10%S3 resultou em $p = 0,0290$,

enquanto entre 10%S3 e 10%UI resultou em $p= 0,0047$, ou seja, as médias são diferentes. A queda com a incorporação das NPCCs era esperada, pela tendência de cargas rígidas em matrizes dúcteis reduzirem a sua resistência ao impacto. Segundo Olabisi (13), as cargas rígidas em polímeros dúcteis funcionam como concentradores de tensão, reduzindo assim a resistência ao impacto. Observa-se também que dos dois nanocompósito aquele com Socal 312 que possui maior área superficial, tem maior resistência ao impacto. Isto pode ser explicado pelo fato que partículas menores tendem a proporcionar melhor resistência ao impacto em polímeros dúcteis porque criam menores concentrações de tensão, têm melhor adesão à matriz, permitem que o polímero absorva mais energia por meio de deformação e são menos propensas a causar iniciação e propagação de trincas.

CONCLUSÕES

A adição de nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) em poliamida 12 (PA12) demonstrou ser uma alternativa eficaz para melhorar suas propriedades mecânicas, como resistência e módulo elástico, tanto em tração, como em flexão. O estudo revelou que o NPCC com maior área superficial específico proporcionou melhores resultados em termos de cristalinidade e resistência à flexão em comparação com o de menor área superficial. No entanto, a incorporação das NPCCs resultou em uma leve redução na resistência ao impacto, comportamento esperado devido à tendência das cargas rígidas de atuarem como concentradores de tensão em matrizes dúcteis. Mesmo assim, o nanocompósito contendo NPCC de maior área superficial apresentou maior resistência ao impacto em relação ao com menor área superficial, atribuído à menor concentração de tensão das partículas menores. Em resumo, os nanocompósitos de PA12 com NPCCs, especialmente de maior área superficial específica, são promissores para aplicações que requerem boas propriedades mecânicas e térmicas, podendo substituir materiais convencionais em diversas indústrias.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário FEI, às empresas Imerys Carbonatos e Voss Automotive Ltda pela doação, respectivamente, dos nanocarbonatos de cálcio e da PA12, e à CAPES-PROAP pelo apoio financeiro para participar no 25° CBECiMat.

REFERENCIAS

1. GUPTA, Nikhil; DODDAMANI, Mrityunjay. Polymer matrix composites. The Minerals, Metals & Materials Society. 2018. DOI: 10.1007/s11837-018-2917-x.
2. THOMAS, S. et al. Recent advances in polymer nanocomposites: Synthesis and Characterisation. 1. ed. Leiden, Boston: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
3. THOMAS, S. et al. Polymer composites. v. 2: Nanocomposites. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
4. 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.
5. CIPET (Central Institute of Plastics Engineering & Technology). Materials for automobiles, 2011.
6. NIELSEN, R. H; CHANG, R. J. Report 94A Specialty Polyamides 11 and 12. IHS Chemical Process Economics Program. 2013.
7. 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
8. CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.
9. 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.
10. 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.
11. MCKEEN, Laurence W. Film properties of plastics and elastomers. 4. ed. Chadds Ford, PA, USA: Plastics Design Library. 2017.

12. SHI, X.; ROSA, R.; LAZZERI, A. On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium. *Langmuir* 2010, 26, 8474–8482.
13. OLABISI, O., in *Handbook of thermoplastics*, 2. ed. (Eds: O. Olabisi, K. Adewale), Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2016, Ch 1.
14. RABELLO, Marcelo Silveira. *Aditivação de polímeros*. 2. ed. São Paulo, Artliber Editora Ltda. 2013.

COMPARISON OF CALCIUM CARBONATE NANOPARTICLES: IMPACT ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 12

ABSTRACT

Calcium carbonate nanoparticles (NPCC) were incorporated at 10 wt.% into polyamide 12 (PA12) to improve its mechanical and thermal properties. PA12 is widely used in industrial applications due to its strength, low water absorption, and wear resistance, although it is relatively expensive. Two types of NPCC, differing in surface area and particle size, were used. The materials were processed by twin-screw extrusion and injection molding, and the resulting nanocomposites were subjected to tensile, flexural, impact, and differential scanning calorimetry (DSC) tests. The results showed that adding NPCC increased the tensile and flexural modulus and strengths of PA12 without significantly affecting its melting temperature. However, there was a slight reduction in impact strength, especially with the use of larger particles.

Keywords: calcium carbonate nanoparticles, polyamide 12; composites; mechanical properties