

KATLEN PRISCILA SCHLICKMANN

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE MICRO E NANOPARTÍCULAS DE
CARBONATO DE CÁLCIO EM MATRIZ DE POLI (CLORETO DE VINILA)
VISANDO A APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

JOINVILLE – SC

2018

KATLEN PRISCILA SCHLICKMANN

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE MICRO E NANOPARTÍCULAS DE
CARBONATO DE CÁLCIO EM MATRIZ DE POLI (CLORETO DE VINILA)
VISANDO A APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – como requisito final para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Testa Pezzin

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Abatti Kasper
Silva

JOINVILLE – SC

2018

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S344e	<p>Schlickmann, Katlen Priscila</p> <p>Efeito da incorporação de micro e nanopartículas de carbonato de cálcio em matriz de poli (cloreto de vinila) visando a aplicação industrial/ Katlen Priscila Schlickmann ; orientador Dra. Ana Paula Testa Pezzin ; coorientador Dra. Denise Abatti Kasper. – Joinville: UNIVILLE, 2018.</p> <p>61 p.: il. ; 30 cm</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)</p> <p>1. Cloreto de vinila. 2. Carbonato de cálcio. 3. Polímeros. 4. Nanocompósitos (Materiais) I. Pezzin, Ana Paula Testar (orient.). II. Kasper, Denise Abatti (coorient.). III. Título.</p> <p>CDD 668.4236</p>
-------	---

Termo de Aprovação

“Efeito da Incorporação de Micro e Nanopartículas de Carbonato de Cálcio em Matriz de Poli (Cloreto de Vinila) visando a Aplicação Industrial”

por

Katlen Priscila Schlickmann

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
Orientadora (UNIVILLE)

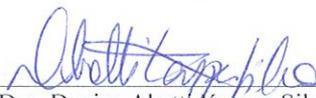


Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Janaina Lisi Leite Howarth
(UNISOCIESC)



Prof. Dra. Ana Paula Kurek
(UNIVILLE)

Joinville, 09 de maio de 2018.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos e familiares que me apoiaram e não me deixaram desistir
diante aos problemas e dificuldades;

À Micron-ita pelo apoio ao projeto e a doação do nanocarbonato de cálcio;

À Braskem pelos ensaios realizados;

À minha Orientadora Ana Paula Pezzin por toda ajuda para que esse trabalho
pudesse ser realizado;

À minha Co-orientadora Denise Kasper Silva por toda ajuda para que esse
trabalho pudesse ser realizado;

À professora Gianini Apati pela ajuda nos dados estatísticos;

A todos que de alguma forma contribuíram para que este sonho pudesse ser
realizado.

“ Tornou-se chocantemente óbvio que a nossa tecnologia excedeu a nossa
humanidade. ”

Albert Einstein

RESUMO

O estudo de nanopartículas aplicadas a polímeros, principalmente como carbonato de cálcio (CaCO_3), teve um avanço em potencial tanto na área acadêmica como na industrial. O grande interesse de ambas nesta área é devido a necessidade das indústrias estudarem materiais que elevem a resistência mecânica, térmica e a vida útil de produtos com novos aditivos, agregando valor ao produto sem elevar demasiadamente o custo de fabricação, utilizando-se polímeros *commodities* já conhecidos no mercado. Dentro desse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver um composto de poli(cloreto de vinila) (PVC) com nanocarbonato de cálcio e caracterizar as suas propriedades, comparando-as com as um composto de PVC com microcarbonato de cálcio, já comumente utilizado no mercado, e variando-se a quantidade em massa para estudar o efeito na matriz de PVC. Formulações com modificador de impacto com microcarbonato de cálcio e formulações de 50 % nano- CaCO_3 e 50 % micro- CaCO_3 na mesma formulação também foram preparadas. O método utilizado para incorporar a carga no PVC foi o de mistura por meio de um misturador de pás tipo bateadeira, o composto obtido foi submetido a ensaios reológicos e obteve-se corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto e tração pelo método de calandragem e prensagem. Após os ensaios mecânicos, as amostras foram submetidas às análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Para avaliar o comportamento térmico, as formulações foram submetidas aos ensaios de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e ensaio dinâmico mecânico (DMA). O ensaio de reologia mostrou que a amostra que contém as duas granulometrias plastificou mais rápido em relação às outras formulações, as quais se mantiveram reologicamente semelhantes. Os resultados das análises de resistência à tração e impacto não mostraram diferenças significativas, embora a amostra que contém as duas granulometrias teve um resultado ligeiramente maior. As micrografias obtidas por MEV e TEM mostraram uma distribuição granulométrica ruim do carbonato de cálcio principalmente na escala micro, porém a dispersão manteve-se em um nível aceitável, e as amostras nano possuem partículas aglomeradas. As análises térmicas mostraram uma diferença na gelificação e estabilidade térmica, porém a temperatura de transição vítrea (T_g) ficou estável, os módulos de perda E' e E'' os valores também ficaram próximos. Os resultados mostram uma boa alternativa combinar/unir as granulometrias de carbonato de cálcio para obter resultados superiores aos mesmos usados isoladamente.

Palavras chave: poli(cloreto de vinila), carbonato de cálcio, nanocompósito.

ABSTRACT

The study of nanoparticles applied to polymers, especially those of lower cost, such as calcium carbonate (CaCO_3), had a potential advance in both academic and industrial areas. The great interest of both in this area is due to the need of the industries to study materials that raise the mechanical resistance, thermal and the life of products with new additives, adding value to the product without raising the cost of manufacture, using already known commodity polymers in the market. In this context, the objective of this work was to develop a polyvinyl chloride (PVC) compound with calcium nanocarbonate and to characterize its properties, comparing them with a calcium microcarbonate compound, already commonly used in the market, and by varying the bulk amount to study the effect on the PVC matrix. Formulations with impact modifier with calcium microcarbonate and 50% nano- CaCO_3 and 50% micro- CaCO_3 formulations in the same formulation were also prepared. The method used to incorporate the load into the PVC was that of blending by means of a blender type mixer, the obtained composite was subjected to rheological tests and test bodies were fabricated for tests of impact resistance and traction by the calendaring method and pressing. After the mechanical tests, the samples were submitted to analysis by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). To evaluate the thermal behavior, the formulations were submitted to thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical test (DMA). The rheology test showed that the sample containing the two granulometries plasticized faster than the other formulations, which remained rheologically similar. The results of the tests of tensile strength and impact did not show significant differences, although the sample containing the two particle sizes had a slightly higher result. The micrographs obtained by MEV and TEM showed a poor granulometric distribution of calcium carbonate mainly on the micro scale, but the dispersion remained at an acceptable level, and the nano samples had no agglomerated particles. The thermal analyzes showed a difference in gelation and thermal stability, but the glass transition temperature (T_g) was stable, the loss modules E' and E'' values were also close. The results show a good alternative combining / joining the calcium carbonate granulometries to obtain superior results to the same ones used alone.

Keywords: poly(vinyl chloride), calcium carbonate, nanocomposite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura do MVC e do poli(cloreto de vinila)	16
Figura 2. Obtenção de ΔH_a e ΔH_b por meio do gráfico de DSC	19
Figura 3. Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC	20
Figura 4. Fluxograma das etapas executadas no presente trabalho	28
Figura 5. Representação esquemática de um misturador de PVC.....	30
Figura 6. Curvas de gelificação/fusão das formulações de 1 ao 6	34
Figura 7. Micrografias do carbonato de cálcio micro (a) Micron 1/2 CDL e nano (b) Socal 312	38
Figura 8. Curva típica de distribuição granulométrica do Micron 1/ CDL	39
Figura 9. Micrografias das fraturas obtidas por MEV das formulações: a) F1-5M 5000x b) F2-10M 5000x c) F3-5N 9000x d) F4-10N 9000x e) F5-MOD 5000x e f) F6-5NM 7000x	40
Figura 10. Micrografia e EDS da formulação 3	41
Figura 11. Micrografia e EDS da formulação 4	41
Figura 12. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das formulações: a) F1-5M b) F2-10M c) F3-5N d) F4-10N d) F5-5MOD e) F6-5NM	42
Figura 13. Valores de resistência ao impacto dos compostos de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio	43
Figura 14. Dados do ensaio de resistência à tração dos compostos de micro e nanocarbonato de cálcio: a) tensão no escoamento, b) alongamento na ruptura, c) módulo secante	46
Figura 15. Curvas de DSC das formulações de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio	49
Figura 16. Grau de gelificação das formulações de 1 a 6	50
Figura 17. Curvas de (a) TG e (b) DTG das formulações de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio obtidas por TGA	52
Figura 18. Curvas de DMA das formulações de PVC (a) $E'' \times T$ e (b) $E' \times T$ (c) Tan Delta	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações técnica da resina de PVC - SP 767.....	27
Tabela 2. Informações técnicas dos carbonatos de cálcio utilizados nesse trabalho.....	28
Tabela 3. Quantidades de CaCO_3 e suas respectivas identificações.....	28
Tabela 4. Formulações dos compostos de PVC (PCR).....	29
Tabela 5. Dados de gelificação dos compostos de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio	35
Tabela 6. Dados obtidos por DSC das formulações de PVC com micro e nano carbonato de cálcio.....	49
Tabela 7. Dados obtidos por TGA das formulações de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio	50
Tabela 8. Temperaturas de transição vítrea para as formulações com micro e nanocarbonato de cálcio obtidas por fusão, medidas por DMA a partir do módulo de perda (E'')	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CaCO₃: carbonato de cálcio

PVC: poli(cloreto de vinila)

MEV: microscopia eletrônica de varredura

TEM: microscopia eletrônica de transmissão

DSC: calorimetria exploratória
diferencial

TGA: análise termogravimétrica

DMA: análise dinâmico-mecânica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC)	15
3.1.1. Síntese de PVC	15
3.1.2. Propriedades do PVC	16
3.1.3. Aplicações do PVC	17
3.1.4. Reologia do PVC	17
3.2 NANOCOMPÓSITOS	20
3.3 CARBONATO DE CÁLCIO	23
3.4 ESTADO DA ARTE	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
4.1.1 Materiais utilizados na formulação	27
4.1.2 Método de incorporação do carbonato de cálcio	28
4.2. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	30
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE PVC – MICRO E NANO	30
4.3.1 Ensaio de reologia	30
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
4.3.3 Ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	31
4.3.4 Ensaio de resistência ao impacto Izod	31
4.3.5 Ensaio de resistência à tração	31
4.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	32
4.3.7 Análise termogravimétrica (TGA)	32
4.3.8 Ensaio dinâmico-mecânico (DMA)	32

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 ANÁLISE REOLÓGICA DO COMPOSTO DE PVC – MICRO E NANO.....	34
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	36
5.3. ENSAIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM). 40	
5.4. RESISTÊNCIA AO IMPACTO	42
5.5 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	44
5.6 ENSAIO DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)....	47
5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	49
5.8 ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO (DMA)	51
CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS.....	56

INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o segundo material plástico mais usado em todo o mundo. Possui boa resistência mecânica e propriedades elétricas, boa resistência à corrosão e intemperismo e ampla gama de propriedades obtidas pela composição com plastificante, cargas, lubrificantes, modificadores de impacto, auxiliares de processamento, pigmentos e estabilizantes que fazem do PVC um dos mais termoplásticos versáteis. Contudo, sua baixa estabilidade à temperatura e fragilidade podem ser um limite em certas aplicações. Embora os elastômeros tenham sido amplamente utilizados para elevar a resistência mecânica do PVC rígido, sua incorporação não só leva à diminuição da resistência e estabilidade ao calor, mas também aumenta o custo desses compostos. Portanto, para ampliar a gama de aplicações de PVC, é necessário desenvolver novas matérias-primas de baixo custo e com efetivas estratégias de melhoria de propriedades (ARY & AYDIN, 2011).

Dessa forma, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos é uma alternativa promissora para tentar superar algumas desvantagens e possibilitar o desenvolvimento de novos produtos com desempenho e propriedades diferenciados (PESSAN et al., 2006). Nanocompósitos poliméricos podem ser definidos como uma matriz que, geralmente é um polímero, cuja fase dispersa possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. A incorporação de baixos teores (~ 5 %) destas nanocargas ao polímero pode levar a melhorias nas suas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e na inflamabilidade, em magnitude só alcançada quando se utilizam altos teores de cargas tradicionais (OLIVEIRA et al., 2015).

Segundo Nunes et al. (2006), as cargas são incorporadas aos compostos de PVC basicamente com o intuito de redução de custo da formulação. Alguns autores diferenciam as cargas de enchimento, cujo efeito é exclusivamente de redução de custo do composto (por exemplo, pó de serra ou serragem) e cargas funcionais, que podem trazer benefícios adicionais como melhoria de algumas propriedades mecânicas, além da redução de custo. Neste sentido, o carbonato de cálcio (CaCO_3), em teores limitados, pode ser definido como cargas funcionais, enquanto em altos teores atuam como carga de enchimento em compostos de PVC. A incorporação de cargas de reforço em termoplásticos tem sido amplamente aplicada na indústria para melhorar certas propriedades. Tradicionalmente, as cargas inorgânicas normais como

CaCO₃ são empregadas para reduzir o custo da formulação mantendo ou melhorando propriedades. O uso de cargas de reforço tem sido uma prática comum para melhorar as propriedades de termoplásticos, tais como temperatura de distorção ao calor, dureza, tenacidade, estabilidade dimensional, rigidez e contração no molde (CHETANACHAN *et al.*, 2011). Os nanocompósitos de polímeros com partículas inorgânicas têm atraído a atenção e interesse em razão das propriedades diferenciadas que as nanopartículas apresentam, sendo possível obter materiais com características superiores, quando comparados aos compósitos produzidos com materiais microparticulados. No universo das nanotecnologia, o nano-CaCO₃ mostra-se uma opção interessante em termos de propriedades mecânicas e baixo custo (POVEDA & SILVA, 2011).

Estudos como o de Kemal *et al.* (2012) os quais revelam meios de potencializar a interação do nano-CaCO₃ com a matriz de PVC utilizando um agente de acoplamento de titanato e então avaliou a resistência, tenacidade e rigidez dos nanocompósitos. Já Jazi *et al.* (2012) estudaram os efeitos da mistura seca direta de nano-CaCO₃ com PVC e a adição de nano-CaCO₃ no PVC no início da fusão, na dispersão e nas propriedades mecânicas dos compósitos, sendo assim cita melhorias em propriedades mecânicas como tração e impacto com a incorporação de nano-CaCO₃ em PVC. Apesar de tais trabalhos averiguarem as propriedades desses compósitos, desvantajosamente não avaliam a aplicabilidade de tais compósitos na indústria, não ficando claro a repetibilidade desses resultados em escala industrial, aonde esses compósitos serão misturados, processados e transformados em produtos.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo analisar um composto de PVC aditivado com nano-CaCO₃ de cálcio e micro-CaCO₃, variando o percentual em massa para as cargas adicionadas, caracterizar suas propriedades mecânicas, analisar a dispersão da carga na matriz e a sua microestrutura, com intuito de avaliar a viabilidade do uso do referido composto em escala industrial por meio de ensaios reológicos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a incorporação de micro e nanopartículas de carbonato de cálcio como reforço em matriz de PVC e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) definir condições experimentais para mistura e para a produção das amostras;

b) obter os corpos de prova do composto de PVC em diferentes percentuais de CaCO_3 na escala micrométrica e nanométrica;

c) avaliar a influência dos diferentes percentuais de carbonato de cálcio em tamanhos micro e nanométrico no PVC em suas propriedades térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA), nas propriedades mecânicas por meio de ensaio de resistência à tração, ao impacto, e nas propriedades morfológicas por meio do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

d) analisar de forma comparativa os resultados obtidos pelas caracterizações frente a literatura e realizar tratamentos estatísticos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

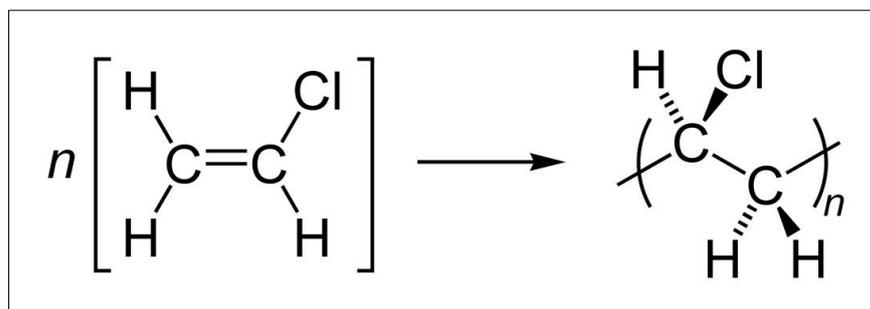
3.1 POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC)

3.1.1. Síntese de PVC

A produção do monômero cloreto de vinila (MVC) é realizada por meio de duas rotas principais, a rota do etano e a rota do acetileno. A rota do eteno/cloro ou processo balanceado é a mais amplamente utilizada em escala mundial, enquanto a rota do acetileno teve importância até meados da década de 1960. Dentro da rota de polimerização em cadeia, são três os mecanismos possíveis de serem utilizados: via radicais livres, aniônica e catiônica, sendo que essas duas últimas não são utilizadas comercialmente para a polimerização do PVC (NUNES et al., 2006).

Conforme Smith e Hashemi (2012) devido à presença do grande átomo de cloro junto a cadeia principal produz um material amorfo que não recristaliza. As fortes forças coesivas entre as cadeias poliméricas do PVC se dão principalmente pelos fortes momentos dipolares causados pelo átomo cloro. A alta eletronegatividade dos átomos do cloro causa impedimento estérico e repulsão eletrostática, o que reduz a flexibilidade da cadeia polimérica. Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura do MVC e do poli(cloreto de vinila).



Fonte: Nunes et al., 2006

O PVC é comercializado usualmente na forma de pó branco e fino ao qual são adicionados aditivos que o torna processável. A mistura de PVC, com os aditivos é conhecida como composto de PVC ou composto vinílico, dependendo das substâncias adicionadas e suas quantidades pode-se obter perfis em PVC com aspecto rígido

(como tubos, forros, pisos, solados para calçados, etc.) ou flexível (testeiras para degrau, protetor de paredes, bolsas de sangue e etc.) (GRIZZO *et al.*, 2011).

Diferentemente dos outros polímeros, o PVC não é processável sem a presença de aditivos, principalmente estabilizantes térmicos e antioxidantes, sempre sendo necessário formar um composto, o qual é geralmente realizado em misturadores intensivos. Tais misturadores proporcionam excelente qualidade e homogeneidade da mistura, ciclos de mistura normalmente curtos, com tempos de mistura típico de um composto de PVC rígido entre 7 a 8 minutos. O ciclo de mistura recomendado para compostos de PVC rígido compreende a adição de todos os componentes da formulação no início do processo de mistura e homogeneização em alta velocidade até que a temperatura da massa atinja entre 120 e 130 °C. Tal condição é necessária para que determinados componentes da formulação tais como, estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos, se unam a partícula de PVC, sendo absorvidos ou revestindo por completo as partículas de resina (FELTRAN & DIAZ, 2007).

3.1.2. Propriedades do PVC

Já é de conhecimento que o PVC é uma das resinas termoplásticas mais versáteis usadas hoje, e um número considerável de compostos econômicos foram desenvolvidos a partir de PVC com boa processabilidade e alta resistência ao impacto em tubos, mobiliário de exterior e materiais de construção. Em geral, a resina básica usada para fabricar a itens de construção que resista a intempéries é o PVC rígido (RPVC), que possui baixa resistência ao impacto. Para atender aos requisitos de uso, RPVC deve ser modificado para melhorar suas propriedades mecânicas, em sua tenacidade, e alguns elastômeros, têm sido utilizados para este fim. No entanto, com estas modificações, há muitos efeitos negativos sobre outras propriedades do PVC, incluindo tração e dureza (QUAN *et al.*, 2007).

De acordo com Xiong *et. al.* (2006) muitos esforços foram feitos para melhorar a resistência à fratura do PVC por várias décadas. Modificadores de impacto para o PVC rígido podem ser divididos em três classes: (1) mistura com elastômeros, por exemplo, borracha acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha natural (NR), poli(metacrilato de metila-co-metacrilato) (ACR), borracha de polietileno clorado (CPE), poli(metacri-co-butileno-estireno) (MBS); (2) blendas com fibras curtas, como

fibra de vidro; (3) blendas com partículas rígidas, como poli(metacrilato de metila) (PMMA), CaCO_3 e dióxido de silício. Tais modificadores mostram diferentes valores de resistência mecânica, mas são limitados quando são usados unicamente, por exemplo, partículas rígidas podem endurecer e reforçar o PVC, mas apenas em certa medida, fazer blendas com elastômeros pode melhorar a resistência ao impacto do PVC, mas muitas vezes resulta em um declínio da resistência à tração e módulo e resistência ao calor. Então, o uso dos dois, elastômeros e partículas rígidas, cargas e fibras curtas pode obter um efeito sinérgico entre as propriedades das blendas de PVC, aliando um bom desempenho e endurecimento.

3.1.3. Aplicações do PVC

A grande versatilidade do PVC deve-se também à sua adequação aos mais variados processos, podendo ser moldado por injeção, extrusão, calandragem, espalmagem, entre outros (MAULER, 2010). O PVC é um termoplástico *commoditie* amplamente utilizado como matéria-prima em muitas aplicações industriais, tais como tubos, fios elétricos, perfis de janelas e tapume. Tuen et al. (2002) comenta que o PVC possui versatilidade pela aceitação de inúmeros aditivos, bem como sua estabilidade às intempéries e preço competitivo são os motivos do sucesso do PVC. Já Wang et al. (2007) citam que o PVC rígido tem sido amplamente utilizado na construção, transporte e muitas outras indústrias devido à sua alta rigidez, retardamento da chama e resistência química. No entanto, as desvantagens do PVC rígido, como baixa de resistência ao impacto e baixa resistência ao calor, restringem a suas aplicações.

3.1.4. Reologia do PVC

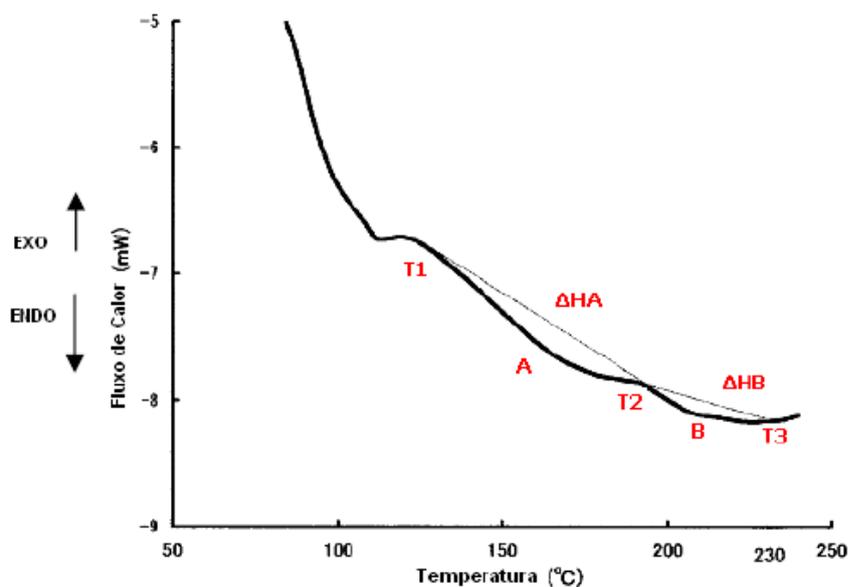
Para a indústria de transformação de plástico, com ênfase em PVC, um item que é necessário avaliar é a plastificação desse composto e como ele se comporta frente ao torque do maquinário. Conforme Nunes et al. (2006) a conversão de compostos de PVC, tanto rígidos quanto flexíveis, por meio dos processos de transformação por moldagem depende de um fenômeno conhecido como gelificação da resina de PVC. O processo de gelificação do composto de PVC é realizado por meio da aplicação de cisalhamento e temperatura, processo este conhecido por malaxação. Quando calor e cisalhamento são aplicados ao composto de PVC,

ocorrem tanto fluxo de partículas (fluxo particulado) quanto fluxo molecular deformacional, ou seja, a porcentagem de quanto o composto particulado transformou-se em uma matriz plastificada. Esse é um dado bastante importante para análise de processamento, pois quanto maior o torque, maior é o nível de plastificação do material. Conforme Alves e Junior (2006) e Bonadies et al., (2011) a principal conclusão obtida é que o processo de gelificação tem uma forte ligação entre as condições de processamento e as propriedades mecânicas do produto transformado. O grau de gelificação é um parâmetro muito importante já que pelo seu controle, este irá influenciar de maneira significativa as propriedades mecânicas do produto final e o grau de gelificação pode ser obtido por DSC pela obtenção das áreas dos dois picos endotérmicos (ΔH_a e ΔH_b) por meio da equação 1:

$$\%G = \frac{\Delta H_a}{\Delta H_a + \Delta H_b} \times 100 \quad (1)$$

De acordo com a Figura 2, o grau de gelificação da referida a equação 1 pode ser obtida pela área dos picos endotérmicos do PVC na técnica de DSC. O valor de ΔH_a é obtido entre os picos de T1 e T2, enquanto ΔH_b é obtido entre os picos de T2 e T3.

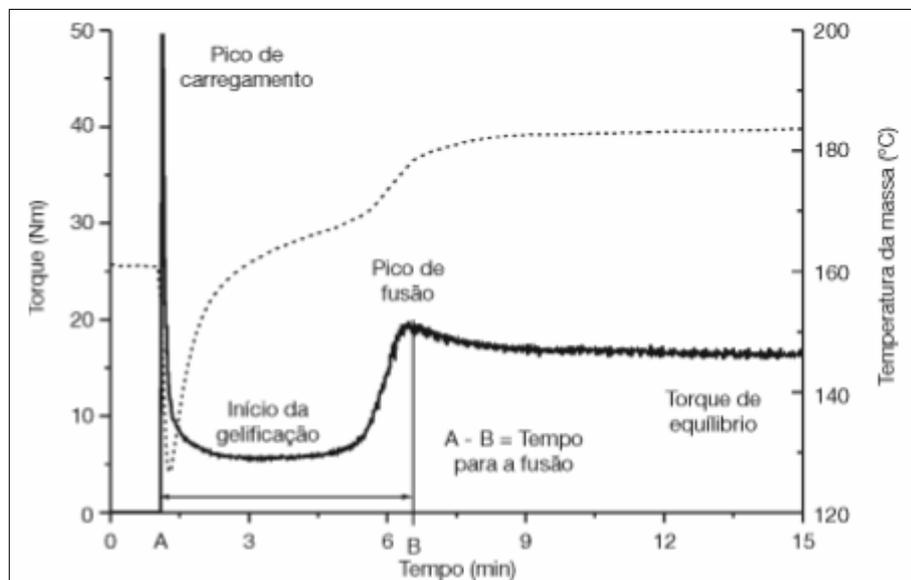
Figura 2 – Obtenção de ΔH_a e ΔH_b por meio do gráfico de DSC.



Fonte: Finocchio et al., 2014.

O comportamento da gelificação e fusão de resinas e compostos de PVC pode ser estudado por meio da realização do ensaio em reometria de torque. O uso de um reômetro de torque permite observar as dependências do tempo, variação do torque e de temperatura, necessário para caracterizar o progresso do processo de gelificação do PVC. A influência da composição no processo de gelificação pode ser determinada pela análise dos parâmetros medidos e da dependência do tempo nas mudanças do comportamento do composto de PVC (FINOCCHIO et al., 2014). O gráfico obtido pelo equipamento pode ser visualizado na Figura 3.

Figura 3 - Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC.



Fonte: Nunes et al., 2006.

De acordo com Bonadies et al (2011) as propriedades dos materiais à base de PVC dependerão fortemente da estrutura da resina de PVC inicial e das condições de processamento, condições que podem ser experimentalmente previstas de acordo com a Figura 3. Tais condições do PVC, são as quais onde o PVC apresenta uma estrutura de partículas hierárquica muito complexa, na qual os grãos (200 μm) consistem na aglomeração de partículas primárias de 1-2 μm . Estas partículas primárias são formadas por cadeias de polímero amarradas juntas por uma pequena quantidade (5-10 %) de fase cristalina (cristais primários). Durante o processamento, sob cisalhamento e calor, os grãos são esmagados e a interface entre as partículas primárias progressivamente desaparece. Isso permite a formação de emaranhados

moleculares por difusão, enquanto os cristais começam a fundir. Este processo, designado como gelificação, apresentado na Figura 3, é o primeiro estágio de qualquer processo de transformação de PVC, leva à transformação de um pó incoerente em uma massa fundível processável e tem grande influência sobre as propriedades mecânicas do material. É somente nesta fase que ocorre a homogeneização e mistura dos aditivos e torna o tempo de gelificação um parâmetro de processo importante. Após o processamento, durante o resfriamento, são formadas novas entidades ordenadas, denominadas cristalitos secundários e os cristais primários residuais podem se recrystalizar parcialmente. Como resultado, em PVC processado, a estrutura inicial de partículas é transformada em uma rede macromolecular tridimensional. A quantidade de cristalitos produzidos primários e secundários dependem das condições de processamento e influencia fortemente as propriedades físicas e mecânicas dos materiais à base de PVC (BONADIES et al., 2011).

3.2 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas, ou seja, entre 1 e 100 nm e apresenta em geral menos de 5 % em massa de nanopartículas de reforço, estas podem ser classificadas em nanopartícula (zero-dimensional), nanofibra (unidimensional) e nanoplaquetas (bidimensional). Os nanocompósitos podem ser também classificados de acordo com sua matriz, denominados nanocompósitos de matriz metálica, nanocompósitos de matriz cerâmica e nanocompósitos de matriz polimérica (SCHMIDT et al., 2002; JORDAN *et al.*, 2005; CAMARGO et al., 2009). Dentre os diferentes nanocompósitos, os de matriz polimérica, tem recebido grande atenção na área acadêmica e industrial, representando um recente avanço para a ciência e tecnologia (BALDISSERA et al., 2010).

Existem principalmente quatro métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos: intercalação do polímero ou pré-polímero por solução, polimerização *in situ*, intercalação no polímero fundido e processamento no estado sólido. Além disso, é possível preparar nanocompósitos a partir da combinação de dois ou mais materiais diferentes (CARASTAN, 2007). Além de serem classificados pelo método de obtenção, podem ser classificados em relação à sua morfologia, apresentada após

mistura com material base. Podem ser imiscíveis ou microcompósito, quando a nanocarga não se apresenta dispersa, intercalado quando seu espaço entre as camadas da nanocarga é preservado, e esfoliado quando o espaçamento entre as camadas é perdido e o material se apresenta com o formato delaminado (VOSSEN, 2009). Conforme Ghari e Arani (2010) as propriedades dos nanocompósitos dependem muito da química das matrizes poliméricas, da natureza das nanocargas e do método em que serão preparados.

A transição na utilização de partículas mili e micrométricas para nanométricas proporcionou uma grande melhoria e até o surgimento de novas propriedades físicas nestes materiais. Melhorias substanciais em propriedades mecânicas, físicas e térmicas com a adição de pequenas quantidades de nanoreforço, reduzindo a massa final, simplificando muitas vezes o processo e criando novas aplicações para os polímeros (PEZZIN et al. 2013). Por exemplo, Silva (2011) incorporou nanotubos de carbono em resina epóxi e obteve melhoras significativas em propriedades mecânicas. De acordo com Bonadies et al. (2011) o desenvolvimento de nanocompósitos é uma resposta efetiva aos esforços contínuos para realizar alto desempenho e boa processabilidade nos materiais. Como é sabido, a mudança de propriedades em nanocompósitos principalmente depende do chamado *nanoeffect*. Quando uma carga de reforço é adicionada à matriz polimérica, uma interface de largura finita, cujas propriedades diferem das fases vizinhas, é formado como resultado de fortes interações carga/polímero. A interface pode ser 2-50 nm de espessura, e devido à enorme área superficial das nanocargas e em nanocompósitos, pode representar até 50 % em volume de todo o material. O material polimérico perto da interface ganha propriedades diferentes da carga e polímero e dá origem às novas características. A este respeito, o maior desafio no desenvolvimento de nanocompósitos de alto desempenho está relacionado à realização de propriedades de interface personalizadas por meio da maximização de interações com nanopartículas de polímero.

Muitos esforços foram feitos para melhorar as propriedades dos polímeros, que são amplamente utilizados nas indústrias automotiva, aeroespacial, de construção e eletrônicas, porque proporcionam propriedades mecânicas melhoradas (por exemplo, rigidez, resistência) e propriedades físicas sobre polímeros puros. As cargas de reforço desempenham um papel importante na modificação das propriedades de vários polímeros e reduzem o custo de seus compósitos. O efeito das cargas de

reforço nas propriedades dos compósitos depende do seu teor em massa, forma e tamanho de partícula, tamanho agregado, características da superfície e grau de dispersão. Em geral, os nanocompósitos de polímero são produzidos pela dispersão de nanopartículas inorgânicas ou orgânicas em um termoplástico ou um polímero termoendurecido. As nanopartículas podem ser nanopartículas esféricas e poliédricas tridimensionais (por exemplo, sílica coloidal), nanofibras bidimensionais (por exemplo, nanotubos) ou nanopartículas de tipo unidimensional (por exemplo, plaquetas de argila). Tais nanopartículas oferecem enormes vantagens em relação às macros ou micropartículas tradicionais (por exemplo, talco, vidro, fibras de carbono) devido à sua maior área de superfície e relação de aspecto, adesão melhorada entre a nanopartícula e o polímero e menor quantidade de carga para obter propriedades equivalentes (TURHAN et al., 2011).

Conforme Bragança (2008), a tecnologia de incorporar cargas inorgânicas de dimensões nanométricas (silicatos lamelares, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, entre outras) aos polímeros recebeu considerável atenção científica e tecnológica. Ari e Aydin (2011) também descrevem que compósitos organo-inorgânicos, em nanoescala, incluindo montmorilonita, sílica, carbonato de cálcio e óxido de alumínio, estão sendo utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de polímeros, tais como tenacidade, rigidez e resistência ao calor. O efeito das cargas reforçantes nas propriedades mecânicas e outras propriedades dos compósitos dependem fortemente da forma e tamanho da partícula (razão de aspecto), agregação, tamanho, fração da carga, características de superfície, grau de dispersão e interações entre as partículas de reforço e a matriz polimérica.

Tenacidade e dureza são propriedades mecânicas importantes para compósitos poliméricos utilizados como materiais estruturais. Os nanocompósitos poliméricos em partículas preparados por processos de mistura dispersiva têm demonstrado propriedades mecânicas marcadamente melhoradas sobre polímeros puros e compósitos poliméricos preenchidos com partículas de tamanho micrométrico. As propriedades dos nanocompósitos são atribuídas ao pequeno tamanho de partícula, grande área interfacial e alta energia superficial de as cargas de nanopartículas, que levam a uma forte adesão interfacial entre as cargas e a matriz polimérica. Assim, o controle e a melhoria da adesão interfacial de compósitos poliméricos em partículas são particularmente importantes (SUN et al. 2005).

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos são muito dependentes da relação de aspecto do preenchimento da área de superfície e das interações entre os as cargas de reforço enchimentos e a matriz polimérica. Por exemplo, silicatos em camadas e fibras exibem um bom reforço em muitas matrizes devido à relação de aspecto relativamente alta. No entanto, carga de reforço com uma relação de aspecto relativamente alta, não tendem a melhorar a dureza e às vezes até podem diminuí-la. Nanopartículas minerais esféricas se comportam de forma bastante diferente dos silicatos e fibras em camadas. A baixa relação de aspecto e grande área superficial de nanopartículas minerais esféricas pode resultar em interações interfaciais fortes entre as cargas de reforço e a matriz polimérica. O carbonato de cálcio em nanoescala é uma das cargas de reforço esféricas em nanoescala comuns muito utilizada na preparação de nanocompósitos (CHEN et al., 2005).

3.3 CARBONATO DE CÁLCIO

O CaCO_3 mineral é a mais importante e abundante de todas as rochas sedimentares empregadas comercialmente. É o segundo tipo de carga branca mais usada em produtos de borracha, perdendo apenas para o caulim. O CaCO_3 sob a forma de calcário branco, é talvez o mais amplamente disponível mineral usado no mundo para ser usado como um aditivo. Como CaCO_3 pode ser processado em uma ampla gama de tamanhos de partículas, o CaCO_3 funciona como enchimento ou reforço que é adicionado para estender a aplicação de polímeros. O CaCO_3 pode ser produzido por uma variedade de métodos, incluindo precipitação, moagem a seco e moagem úmida. Pode ainda ser diferenciado por mudanças no tamanho da partícula, distribuição de tamanho, área superficial, morfologia, superfície química e assim por diante (IOZZI et al., 2004 e CHEN et al., 2005).

Conforme Bonadies et al. (2011), entre as diferentes cargas de reforço em escala nanométrica, como o CaCO_3 , óxido de alumínio e de montmorilonita, o CaCO_3 é um dos mais comumente usados na preparação de nanocompósitos de PVC. Vários estudos que demonstram a influência do CaCO_3 , com ou sem um agente de revestimento adicional, nas propriedades do PVC, como o estudo de Wang *et al.* (2007), que demonstraram que o mais alto desempenho pode ser alcançado se existe adesão interfacial entre a carga de reforço e a matriz do polímero. Estudos se concentraram em nanocompósitos ternários, em que uma borracha adicional foi

incluída como um modificador interfacial para nanocompósitos de PVC com CaCO_3 caracterizados por uma resistência ao impacto melhorada.

Os materiais formados por incorporação de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas representam uma nova classe de materiais que combinam as propriedades das partículas inorgânicas (em termos de resistência mecânica, módulo e estabilidade) com a processabilidade e a flexibilidade de um polímero (WU et al., 2004). É conhecido que o CaCO_3 de tamanho nano é um nanoreforço importante para a modificação de polímeros. A boa dispersão de nano CaCO_3 na matriz de polímero pode significar melhoras nas propriedades mecânicas, especialmente rigidez (Wang et al., 2007).

Batista (2010) esclarece que o CaCO_3 possui formas cristalinas e seus cristais podem ser formados por processos orgânicos ou inorgânicos. Na forma nanométrica do CaCO_3 tem sido empregado na melhoria da qualidade de polímeros para fornecer estabilidade aos compostos obtidos por meio de modificações em suas superfícies (SAHEBIAN et al., 2010). Por exemplo, Eiras e Pessan (2009) estudaram a influência do nano- CaCO_3 e observaram que as propriedades mecânicas de impacto e tração em polipropileno, no qual a resistência ao impacto foi aumentada com a adição das nanopartículas. Araújo (2010) estudou PVC com nano tubos de carbono, e afirma que as propriedades de tração dependem da área de contato da superfície das nanopartículas e da sua dispersão.

O uso de nanopartículas inorgânicas, como CaCO_3 e sílica não só pode melhorar a dureza, mas também propriedades elétricas, resistência ao calor, radiação resistência e outras propriedades como resultado da dispersão em nanoescala do material na matriz. Os efeitos de cargas inorgânicas na microestrutura e as propriedades mecânicas desses compósitos de PVC dependem fortemente da forma da partícula e da distribuição granulométrica, características da superfície, quantidade e grau de dispersão (SUN et al., 2005). Jazi et al. (2012) compararam a reologia de amostras de nano- CaCO_3 com e sem tratamento superficial e relataram que a força de impacto e o módulo de Young foram melhorados pela adição nano- CaCO_3 .

3.4 ESTADO DA ARTE

Técnicas de caracterização estão sendo empregadas para avaliar aumento de resistência mecânica em PVC com nano- CaCO_3 . Alguns trabalhos também comparam

CaCO₃ em diferentes granulometrias para avaliar o efeito mecânico e morfológico, assim como propriedades térmicas e reológicas. O tratamento de superfície de CaCO₃ mostrou-se um item em grande avanço para estudos de incorporação de carga em polímeros para melhorar a interação de carga com a matriz.

Os principais resultados dos artigos estudados mostram um aumento na resistência ao impacto para o nano-CaCO₃, devido ao efeito sinérgico sob o enrijecimento da matriz e as partículas nanométricas atuam como locais de concentração de tensão. No ensaio de tração, quanto maior a quantidade de carga tanto para nano quanto para micro-CaCO₃ esse valor tende a diminuir. Com o aumento de partículas nano, devido à tendência de aglomeração e à fraca adesão interfacial entre o PVC e as nanopartículas, essas partículas podem facilmente se desprender da matriz durante o esforço mecânico. O alongamento na ruptura tende a aumentar com as partículas nano, isso pode ser explicado pelo aumento da deformação da matriz causada pela dissipação de energia em enrijecimento. Quanto à estabilidade térmica, a presença de partículas de nano-CaCO₃ eleva a estabilidade térmica quando comparada com as micropartículas, isso porque nanopartículas aumentam a área superficial e o contato interfacial entre o CaCO₃ e o PVC. No ensaio de MEV, após fraturar as amostras, é possível perceber que para micro-CaCO₃ existe uma boa dispersão, enquanto para nano-CaCO₃ a dispersão decai conforme a % em massa aumenta.

Wu et al. (2004) investigaram o enrijecimento de PVC preenchido com nanopartículas de CaCO₃ e polietileno clorado (CPE) por meio de uma mistura em fundido. Foram investigadas a morfologia, reologia e propriedades mecânicas da formulação que continha CaCO₃ de 40 nm de superfície tratada e modificador CPE 3615 ambos em diferentes proporções. De forma geral, um moderado endurecimento foi alcançado para os nanocompósitos, e o alongamento na ruptura e o módulo de Young também aumentaram. O estudo da TEM demonstrou que o nano-CaCO₃ foi disperso na matriz de PVC uniformemente e algumas aglomerações nanopartículas foi encontrado. O estudo do TEM indicou que as partículas de nano-CaCO₃ na matriz de PVC foram encapsuladas com uma camada CPE através da preparação da nano-CaCO₃ / PVC.

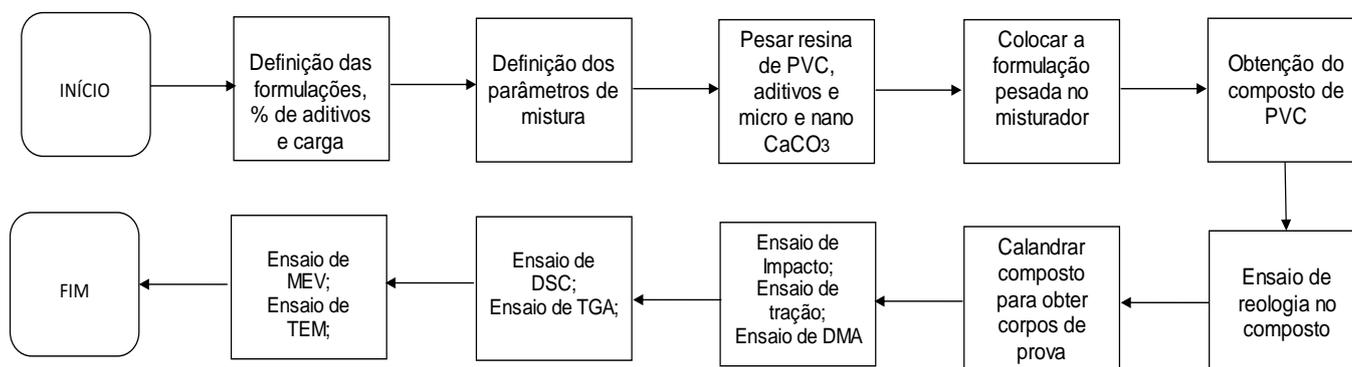
Já PATIL et al. (2009) estuda a incorporação de nanopartículas de CaCO₃ as quais foram sintetizadas utilizando a técnica de deposição *in situ* com polietileno glicol

de tamanhos de 35 até 60 nm e compara com micro-CaCO₃. Dos resultados de difratometria de raios-x em ângulo alto (WAXD) e MEV, foi confirmado que a dispersão da carga não era adequada na matriz de PVC e, portanto, a estrutura de nanocompósitos de PVC foram intercalados e floculados. A resistência à tração de ambos os compósitos micro e nano diminuiu com o aumento do teor de CaCO₃. O módulo de armazenamento de ambos os compósitos foi ligeiramente superior à do PVC puro. A temperatura de transição de vítrea de ambos os compósitos também foi ligeiramente maior do que o PVC puro. Além disso, a temperatura de degradação de compósitos de PVC/nano-CaCO₃ foi ligeiramente maior do que os microcompósitos e PVC puro. Assim, o estudo mostra que há má interação e dispersão entre o PVC e a carga de nano-CaCO₃.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho foi dividida em etapas, que estão demonstradas na Figura 4 na forma de um fluxograma contendo as atividades desenvolvidas.

Figura 4 - Fluxograma das etapas executadas no presente trabalho.



4.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Materiais utilizados na formulação

A resina de PVC utilizada nesse trabalho foi a SP 700 do fornecedor Braskem, sendo este um homopolímero de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão indicado para injeção de conexões, as principais propriedades são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações técnica da resina de PVC - SP 767.

	Valor	Unidades	Método de análise
Valor K	57	-	DIN 53726
Granulometria > 250 µm	≤ 2	%	ASTM D1921 A
Granulometria > 63 µm	≥ 95	%	ASTM D1921 A
Densidade volumétrica	0,54 ± 0,02	g/cm ³	ASTM D1895 A

Fonte: Braskem, 2017.

O CaCO₃ utilizado na escala micrométrica foi doado pela empresa Micron-ita, e o produto escolhido foi o Micron 1/2 CDL, de origem calcítica e revestido com 1,2 %

de ácido esteárico. O CaCO_3 utilizado em escala nanométrica também foi doado pela empresa Micron-ita, do fabricante é a Socal, e o produto utilizado foi o Socal 312, um carbonato de cálcio precipitado com revestimento ultrafino com 2,9% de ácido esteárico. Na Tabela 2 estão listadas as principais propriedades dos CaCO_3 utilizados nesse trabalho.

Tabela 2: Informações técnicas dos carbonatos de cálcio utilizados nesse trabalho.

	Teor de carbonato de cálcio (%)	Tamanho médio de partícula	Densidade aparente	Umidade (%)
Micron 1/2 CDL	83	1,1 - 1,3 (μm)	0,70 – 0,80 g/cm^3	$\leq 0,3$
Socal 312	98,9	70 (nm)	0,286 g/cm^3	$\leq 2,9$

Fonte: Micron-ita.

4.1.2 Método de incorporação do carbonato de cálcio

Os CaCO_3 nas escalas micro e nano foram incorporados em resina de PVC por formulações especificadas, variando suas concentrações. Os aditivos e a resina foram pesados em uma balança semi-analítica marca Marte de capacidade de 5 kg e de precisão 0,5 g, seguindo a Tabela 4 com os valores em partes por cem de resina (PCR), cálculo de formulação o qual é usualmente aplicado na indústria, fixando a resina como referência. As formulações foram abreviadas conforme Tabela 3 e sua descrição completa está na Tabela 4.

Tabela 3 – Quantidades de CaCO_3 e suas respectivas identificações.

Abreviatura	PCR	CaCO_3
F1-5M	5	Micron 1/2 CDL
F2-10M	10	Micron 1/2 CDL
F3-5N	5	Socal 312
F4-10N	10	Socal 312
F5-MOD	5	Micron 1/2 CDL
F6-5NM	10	Micron 1/2 CDL + Socal 312

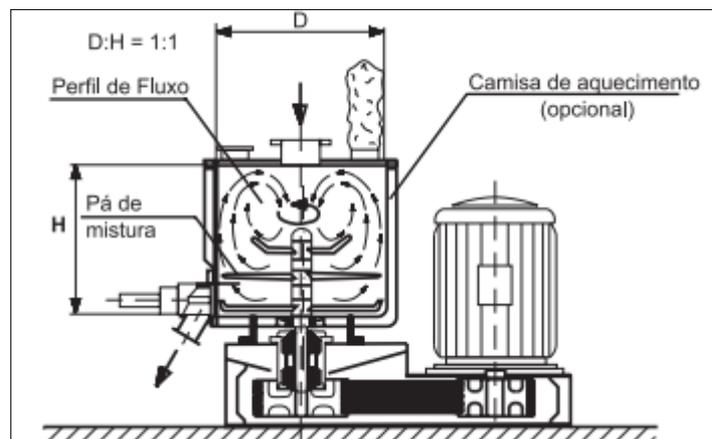
Tabela 4 - Formulações dos compostos de PVC (PCR).

Componentes da Formulação	F1-5M	F2-10M	F3-5N	F4-10N	F5-MOD	F6-5NM
Resina de PVC	100	100	100	100	100	100
Micro-CaCO ₃	5	10	0	0	5	2,5
Nano-CaCO ₃	0	0	5	10	0	2,5
Auxiliar de fluxo	1	1	1	1	1	1
Estabilizante Ca/Zn	5	5	5	5	5	5
Modificador de impacto acrílico	0	0	0	0	1	0

Para incorporação do CaCO₃ foi utilizado um misturador da marca Mecanoplast modelo 11L92V com capacidade de mistura de 3 kg e seu formato pode ser observado na Figura 4. Iniciou-se a mistura, com equipamento pré-aquecido em 90 °C, elevando a rotação para 1200 rpm e temperatura final de mistura de 120 °C.

Os aditivos foram pesados juntamente com a resina e inseridos dentro do misturador, de acordo com a Figura 5. A sequência de pesagem dos componentes seguiu a Tabela 4, foram colocamos no misturador até todos os componentes alcançarem 120 °C, tanto para CaCO₃ micro e nanométrico, sendo assim ao final da mistura obtendo-se um composto de PVC em pó.

Figura 5 - Representação esquemática de um misturador de PVC.



Fonte: Adaptado de Nunes *et al.* (2006)

4.2. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram confeccionados em formato de acordo com as normas ASTM D256-06 para resistência ao impacto e ASTM D628-2a para resistência à tração. Primeiramente, o composto das formulações com micro e nano-CaCO₃ foram colocados em uma calandra da marca Mecanoplast modelo C4003 a 190 °C por 3 min. Depois de obter as lâminas de composto já plastificadas foram colocadas em uma prensa da marca Mecanoplast modelo PRL-25 a 175 °C por 10 min, sendo destes: 3 min com as placas encostadas para aquecimento, 6 min com pressão de 60 kgf/cm² e 1 min com pressão total de 150 kgf/cm², saindo então no formato do CP. O entalhe do corpo de prova de impacto foi realizado, utilizando equipamento tipo fresadora da marca Universal Vigoreli Modelo FU-33.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE PVC – MICRO E NANO

4.3.1 Ensaio de reologia

O ensaio de reologia foi realizado na Braskem por meio de um reômetro de toque da marca Thermo Haake, de acordo com as normas ASTM D 2396 e ASTM D2538. O objetivo do ensaio foi analisar o grau de plastificação dos compostos e verificar se esse composto é processável em equipamentos em uso na indústria. Uma quantidade de 70 g de cada composto de PVC foi inserida na câmara de aquecimento aquecida a 160 °C, no qual foi plastificado por rotores a uma velocidade de 60 rpm por tempo indeterminado, e sim a interrupção do ensaio foi após a curva de plastificação obtida pelo composto de PVC. Foram analisadas uma amostra de 70 g de cada formulação, sendo que a F5-mod foi analisada 3 vezes para aferição dos resultados.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de MEV foi realizado na UDESC, as amostras dos CPs de impacto após ensaiados foram cortados na superfície fraturada em pedaços pequenos com uma serra, recobertas com ouro em uma máquina Baltec 5CD 050 por 90 s, fixadas

no porta-amostras com uma fita de carbono e então observadas microscópio eletrônico de varredura modelo MEV JEOL JSM-6701F, voltagem de aceleração de 15kV e ampliação de 5000,7000 e 9000x. O objetivo é verificar a dispersão das cargas na matriz de PVC.

As partículas de CaCO₃ Micron 1/2 CDL e Socal 312 foram recobertas com ouro e observadas em MEV utilizando um microscópio eletrônica INSPECT EBSD na voltagem 25 kV e distância de trabalho de 10 mm.

4.3.3 Ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

O ensaio de TEM foi realizado na UFRGS, as amostras foram cortadas em crioultramicrotomia, utilizando o ultramicrotomo marca Leica, modelo EM UC7, temperatura a -70 °C, cortes com espessura em torno de 50 nm utilizando navalha de diamante Cryo Dry Ultramicrotomy de 4,5 mm, marca Ted-Pella. Os cortes foram depositados em *grids* de cobre, 200 mesh, marca EMS. As amostras foram visualizadas ao TEM 120kV marca Jeol, modelo JEM 1200 EXII, utilizando voltagem de 80kV.

4.3.4 Ensaio de resistência ao impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado na Braskem conforme norma ASTM 256, com o condicionamento dos corpos de prova de 40 h a uma temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 5 %, entalhe conforme descrito no item 4.3 do presente trabalho. O objetivo do ensaio é verificar se o nano-CaCO₃ auxilia na absorção da força de impacto e se existe sinergia entre a matriz a carga. O equipamento utilizado foi o Ceast Resil e o martelo de rompimento do corpo de prova foi de 4 J, sendo 10 corpos de prova por formulação ensaiados.

4.3.5 Ensaio de resistência à tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado na Braskem conforme norma ASTM D638 2a, com o condicionamento dos corpos de prova de 40 h a uma temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 5 %. O objetivo do ensaio

foi verificar o módulo de elasticidade do nanocomposto em relação ao microcomposto. Os corpos de prova foram medidos na espessura e na região central e fixadas nas garras do equipamento adicionando o extensômetro. O equipamento utilizado foi a máquina universal de ensaios da marca Instron 5581 e a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min com o rompimento do corpo de prova. Foram ensaiados 10 corpos de prova para cada formulação.

4.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O ensaio foi realizado na Braskem, e os corpos de prova foram analisados em um equipamento TA Instruments modelo de acordo com a ISO 18373-1. Cerca de 20 ± 10 mg das amostras foram aquecidas de 40 a 250 °C a 25°C/min sob atmosfera de N₂.

4.3.7 Análise termogravimétrica (TGA)

O ensaio foi realizado na Braskem, e os corpos de prova foram analisados em um equipamento TA Instruments TGA - Q50 de acordo com a norma ASTM E1131. Cerca de 10 ± 10 mg das amostras foram aquecidas de 40 a 1000 °C a 25°C/min sob atmosfera de N₂.

4.3.8 Ensaio Dinâmico Mecânico (DMA)

O ensaio foi realizado na Braskem, e os corpos de prova foram analisados em um equipamento TA Instruments Q800 de acordo com as normas ASTM D4065 e E1640 utilizando um acessório *single cantilever*. As amostras foram aquecidas de 0 a 150 °C a 2 °C/min com frequência de 1 Hz e a amplitude de 100 µm sob atmosfera de N₂.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de tração e impacto foram submetidos à análise de variância por meio do Teste de Tukey com nível de significância de 5 % (ANOVA) utilizando o programa Origin versão 8.5.

Conforme Rorabacher (1991), o teste de Q de Dixon baseou-se nas seguintes equações 2 e 3:

$$r_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \quad (2)$$

$$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (3)$$

X_2 = Valor suspeito

X_1 =Valor mais próximo

X_n =Maior Valor

X_1 = Menor valor

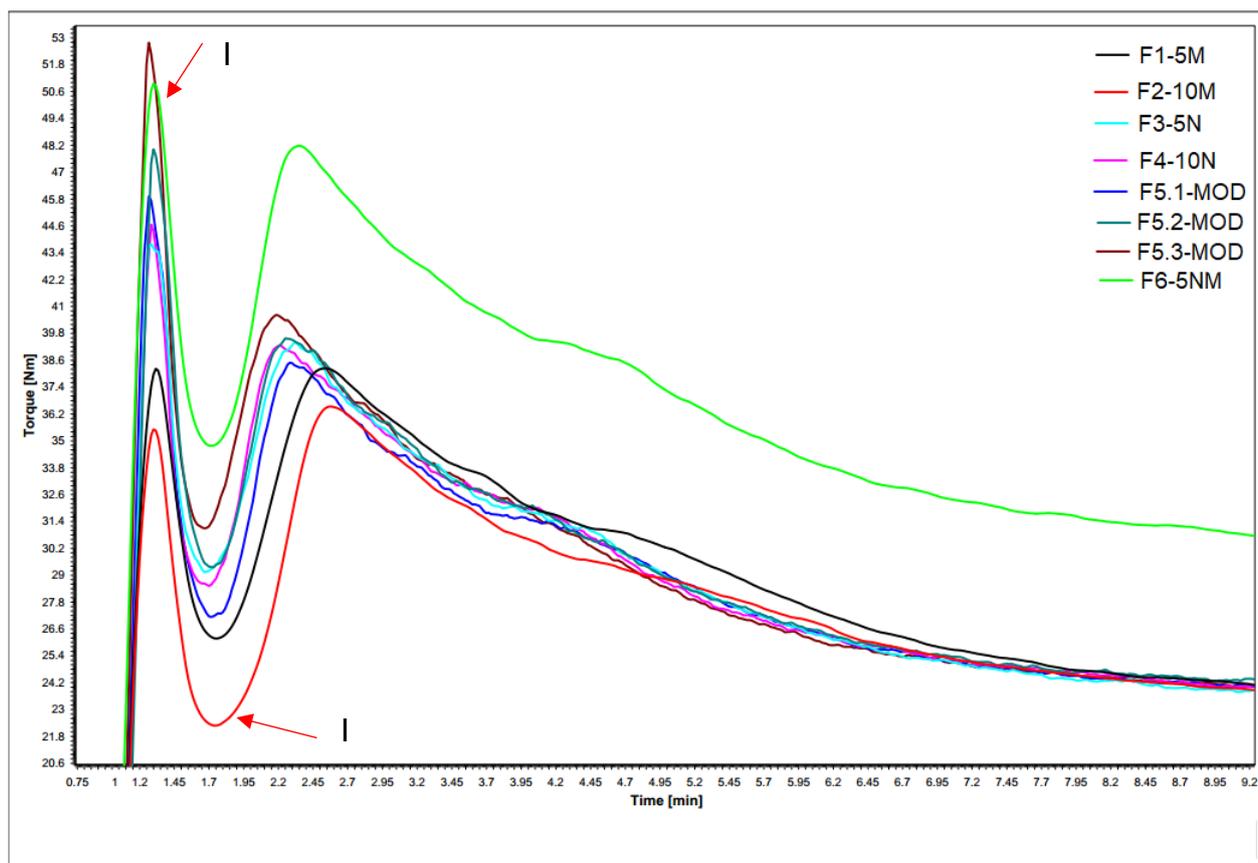
X_{n-1} = Penúltimo menor valor

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE REOLÓGICA DO COMPOSTO DE PVC – MICRO E NANO

Com o intuito de utilizar industrialmente nano- CaCO_3 em composto de PVC, é necessário avaliar se o processamento é equivalente ao composto de granulometria micro ou, seria necessária alteração em equipamentos de transformação de polímeros, como injetoras, extrusoras, sopradoras, etc. Na Figura 6 são mostrados os gráficos obtidos durante o ensaio com as curvas de gelificação características de cada formulação de composto de PVC micro e nano e na Tabela 5 estão relacionados os valores retirados dessas curvas.

Figura 6 – Curvas de gelificação/fusão das formulações de 1 ao 6.



As curvas ilustram a conexão entre o torque e o tempo de gelificação. Dois picos específicos podem ser observados a partir da curva de fusão. O primeiro pico significa o carregamento da amostra (I). Neste ponto, o torque começa a diminuir

devido ao pó de fluxo livre. Então o torque começa a aumentar por causa da compactação, derretimento e emaranhamento de moléculas de PVC em uma superfície primária das partículas. O segundo pico (II) é gerado pelo início da fusão. Neste ponto, o material atinge um estado sem espaços vazios entre grãos e continua a derreter, incluindo na interface entre o material compactado e a superfície metálica quente. Portanto, o intervalo entre o ponto de carga e o ponto de fusão são definidos como o tempo de fusão.

Tabela 5 – Dados de gelificação dos compostos de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio.

Amostra	Tempo (min)	Torque (Nm)	Temperatura (°C)
F 1-5M	0,74	25,6	152
F 2-10M	0,76	21,7	153
F 3-5N	0,69	29,1	153
F 4-10N	0,66	28,9	154
F 5-MOD	0,73	26,5	151
F 6-5NM	0,69	34,1	154

As formulações F1-5M e F2-10M apresentaram os maiores tempos de gelificação, respectivamente 0,74 e 0,76 min, enquanto que para as formulações F3-5N e F410N os tempos reduziram para 0,69 e 0,66 respectivamente. Ou seja, uma redução no tempo de gelificação foi alcançada apenas com a redução da granulometria do CaCO₃. Ainda que mínima, para nano com o aumento da porcentagem em massa houve uma redução no tempo também.

A formulação F5-MOD foi processada 3 vezes para aferição dos resultados, e então observa-se que a mesma formulação possui uma pequena variação no deslocamento do gráfico, isso porque a fusão dos grãos e aditivos não ocorre de forma homogênea, que de forma geral possui um tempo de gelificação maior que as formulações de nano-CaCO₃. Conforme explicação da Figura 6, observa-se que a F6-5NM possui o maior pico de gelificação do composto, necessitando de mais torque para iniciar a plastificação e um intervalo de gelificação mais curto.

Ary e Aydin (2010) avaliaram a reologia de um compósito e nanocompósito de CaCO₃ em matriz de PVC em um reômetro de torque Haake. Os autores observaram

que a influência do tamanho de partícula na fusão do PVC pode ser explicada por três etapas: (1) o número de partículas de CaCO_3 aumentam com a diminuição do tamanho da partícula; (2) o aumento no número de partículas de CaCO_3 aumentam as forças de fricção entre o calor da superfície metálica e as partículas e também entre partículas e cadeias de polímero; (3) o aumento das forças de fricção melhora o calor de fricção, o qual contribui para diminuir a temperatura de fusão. O torque de fusão aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula de CaCO_3 . Aumentando o número de partículas no mesmo volume de mistura devido ao decréscimo do tamanho de partícula, resulta no aumento das forças de fricção, que levam a uma aumento do torque de fusão. No entanto, quando o tamanho de partícula de CaCO_3 diminui até 25 nm, devido à agregação das nanopartículas, o nanocompósito tende a gerar um torque de fusão menor. Bonadies et al. (2011) também estudou a reologia do PVC com nano- CaCO_3 e comenta que as partículas de nanocargas rígidas podem ser prensadas atuando como um meio, acelerando o esmagamento das partículas e promovendo uma mistura mais rápida e um aquecimento de fricção mais efetivo.

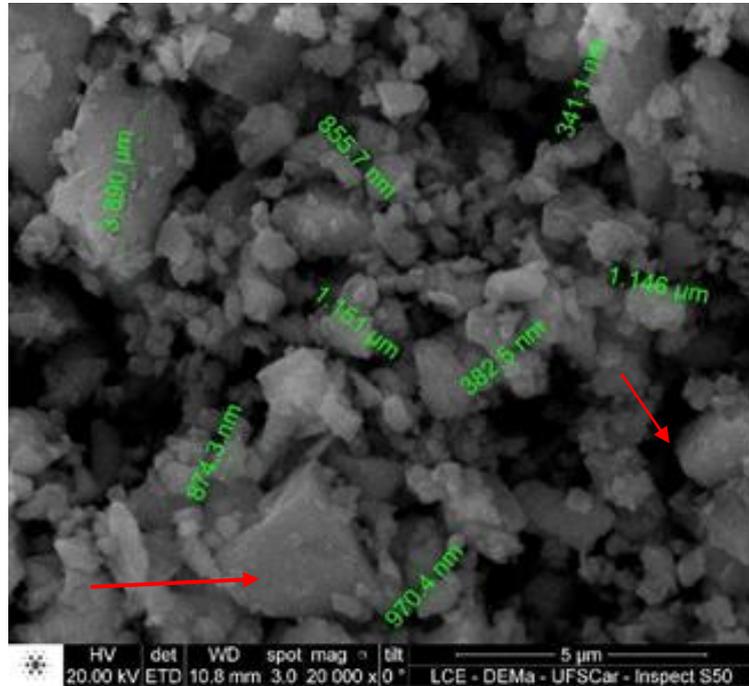
Em resumo, misturar as duas granulometrias resulta em um composto que tem a plastificação antecipada, considerada uma boa prática na indústria, pois materiais bem plastificados elevam as propriedades mecânicas, pois grãos de resina agregados não fundidos são considerados defeitos dentro da estrutura da matriz. Outro ponto a ser observado em relação à plastificação antecipada é o cuidado com os parâmetros de processamento, geralmente esses materiais demandam parâmetros de temperatura e rotação de fuso menores, para não ocorrer a degradação antecipada do composto. Isso resulta em um ganho na produção em escala industrial, tendo em vista que em um ciclo de produção, polímeros que fundem mais rápido geram ganho de ciclo em produção de peças/h, um ganho de aproximadamente 15 % em tempo de fusão considerando a Tabela 5.

Todas as formulações com nano- CaCO_3 são processáveis em quaisquer equipamentos de transformação de polímeros, ou seja, sua morfologia e granulometria não afetam o processamento de polímeros a modo de fazer investimentos em novos fusos, moldes, matrizes ou máquinas.

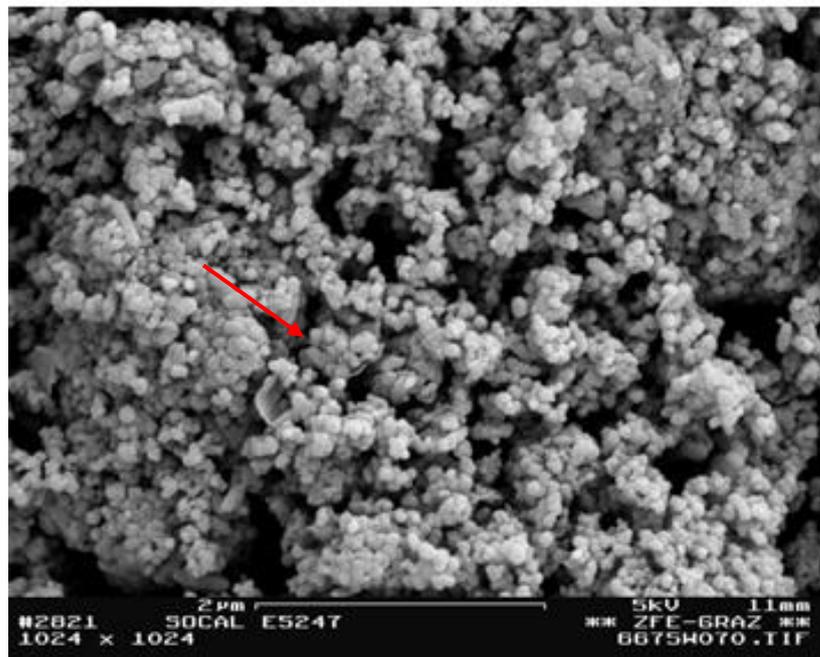
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para um melhor comparativo das partículas de CaCO_3 na estrutura da matriz de PVC foram realizados MEV também do mineral, conforme Figura 7.

Figura 7 – Micrografias do carbonato de cálcio micro (a) Micron 1/2 CDL e nano (b) Socal 312.



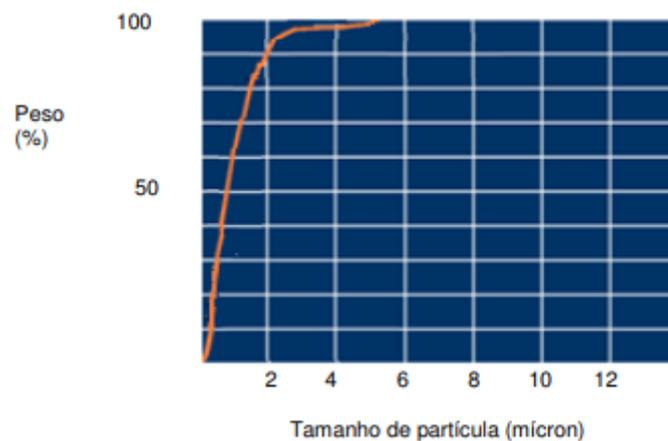
(a)



(b)

Para o micro- CaCO_3 , de acordo com a Figura 7a, percebe-se seu formato e distribuição granulométrica irregular, de acordo com o gráfico de distribuição granulométrica disponibilizado em sua ficha técnica, na Figura 8, existem partículas de diversos tamanhos, de 1, 2 a 4 μm . Já o CaCO_3 em escala nanométrica Figura 7b possui um formato regular, arredondado, de boa distribuição granulométrica e uma tendência em aglomerar em grupos de partículas. A Figura 8 representa a distribuição desses CaCO_3 na matriz de PVC.

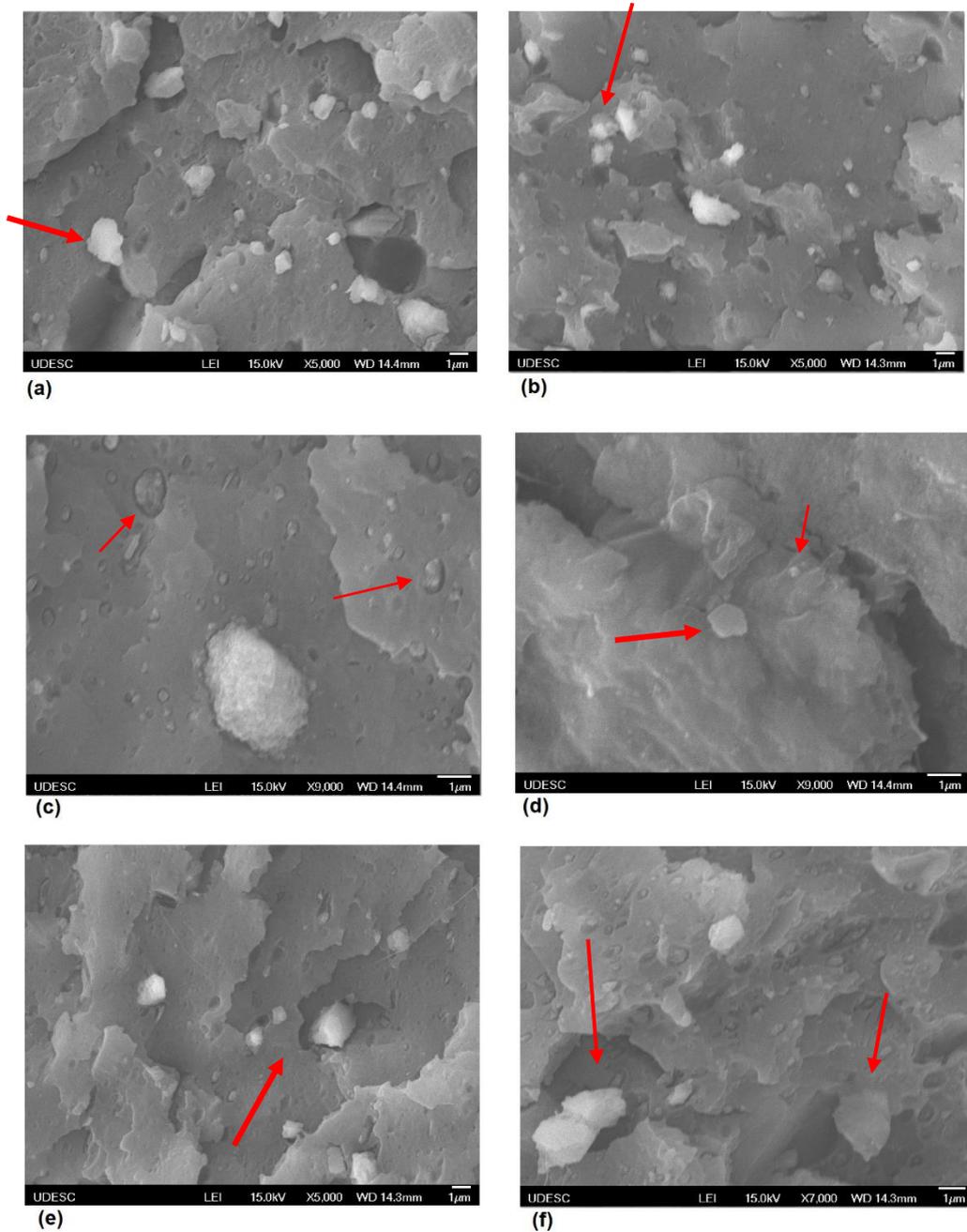
Figura 8 – Curva Típica de distribuição granulométrica do Micron 1/ CDL



Fonte: Micron-ita

De acordo com a Figura 9, é apresentada as micrografias da superfície fraturada de impacto, onde a distribuição dos CaCO_3 na matriz de PVC está de tal modo que, as formulações que possuem micro- CaCO_3 possuem partículas dispersas em formato irregular, tamanhos diferentes e uma tendência em aglomerar em algumas regiões, porém existe uma boa dispersão das partículas na superfície da matriz. Para formulações com nano- CaCO_3 , as partículas são mais arredondadas e existe também uma variação na distribuição granulométrica, não sendo possível ver aglomerados devido ao alcance do MEV. Percebe-se que para ambas granulometrias há variações de tamanho de partículas mesmo para as amostras nano- CaCO_3 .

Figura 9 – Micrografias das fraturas obtidas por MEV das formulações: a) F1-5M 5000x b) F2-10M 5000x c) F3-5N 9000x d) F4-10N 9000x e) F5-MOD 5000x e f) F6-5NM 7000x.



Para as formulações 3 e 4 que contém nanopartículas de CaCO_3 também foi realizado o EDS para confirmação da estrutura química da carga. O teste pode ser visualizado nas Figuras 9 e 10 os quais confirmam que os pontos mais claros na imagem são carbonato de cálcio.

Figura 10 - Micrografia e EDS da formulação 3.

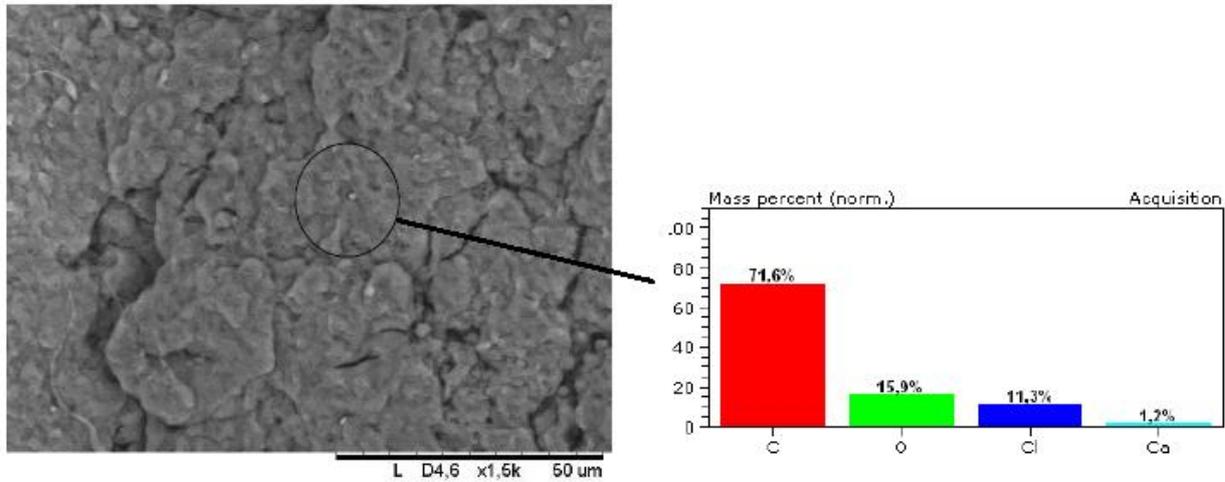
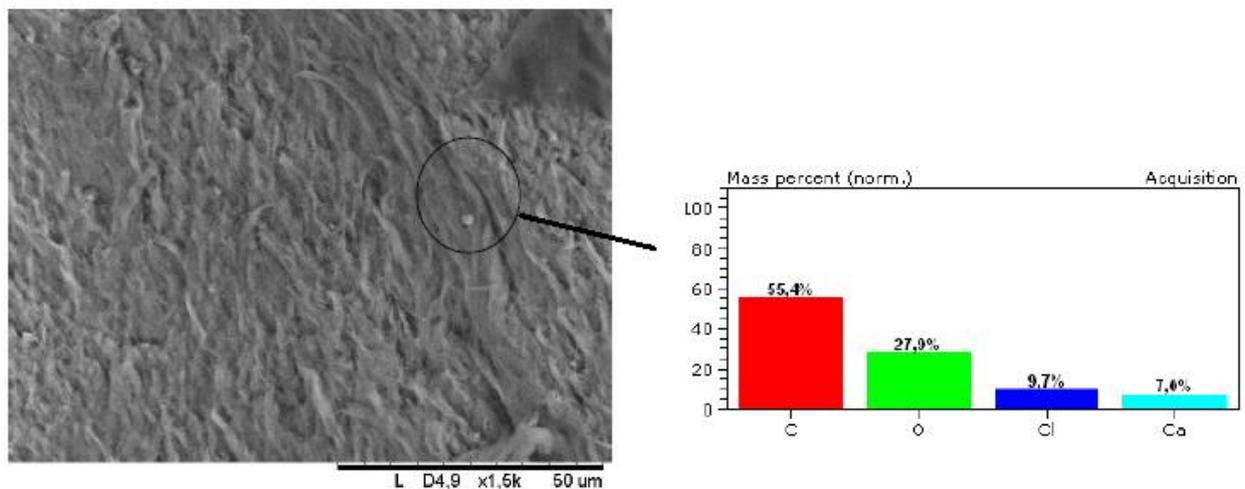


Figura 11 - Micrografia e EDS da formulação 4.

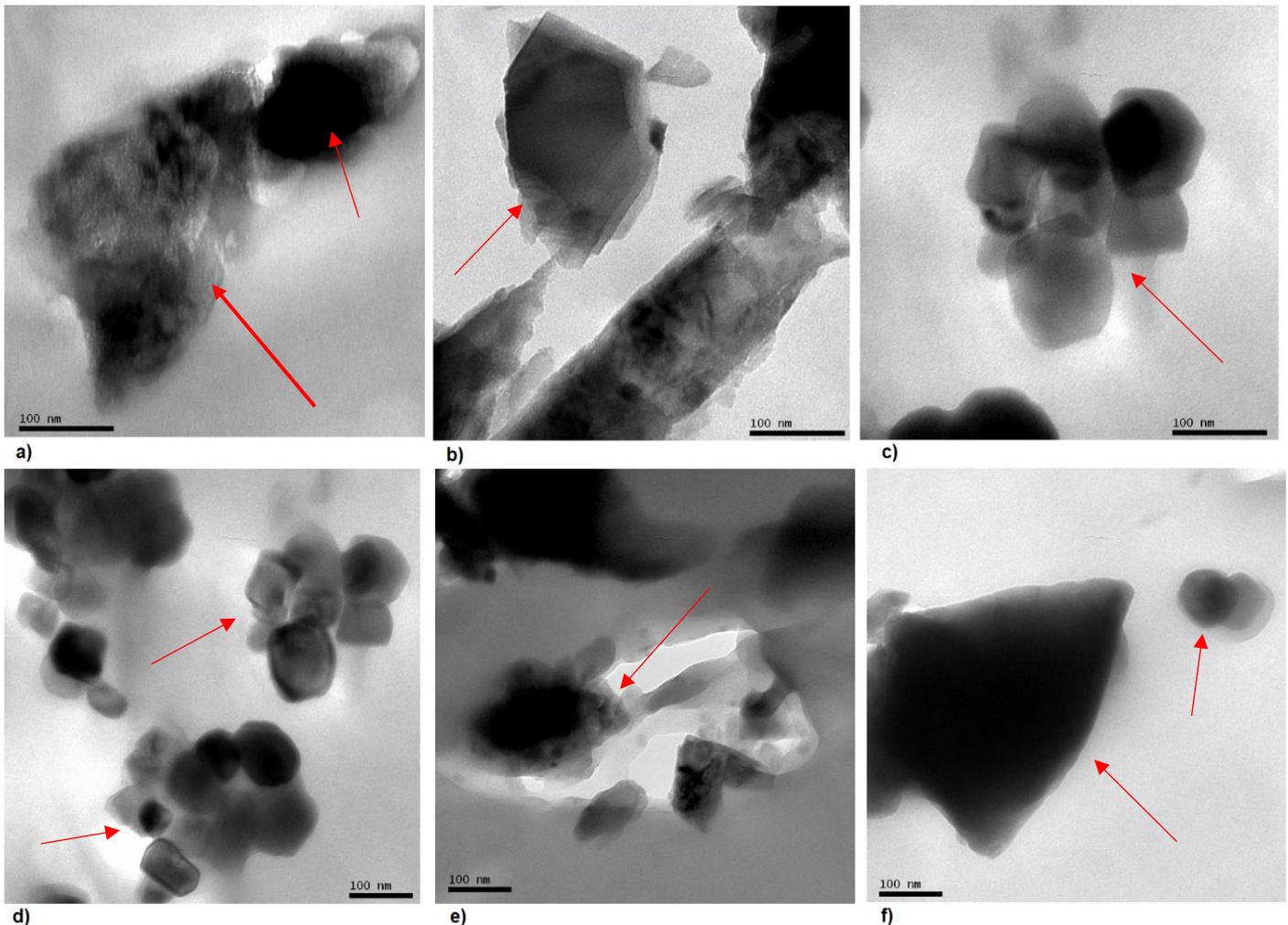


5.3. ENSAIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Na Figura 12 são mostradas as micrografias obtidas por TEM das formulações de PVC com micro e nano- CaCO_3 . As formulações F1-5M, F2-10M e F5-5MOD de coloração mais escura, mostram a presença de micro- CaCO_3 de formato irregular (romboédrico). As formulações F3-5N e F4-10N mostram o nano- CaCO_3 de formato arredondado, com boa homogeneidade de tamanho, porém um alto nível de

aglomeração de partículas. A formulação F6-5NM possui ambas partículas micro e nano, irregular e nano esférica.

Figura 12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das formulações a) F1-5M b) F2-10M c) F3-5N d) F4-10N e) F5-5MOD e) F6-5NM.



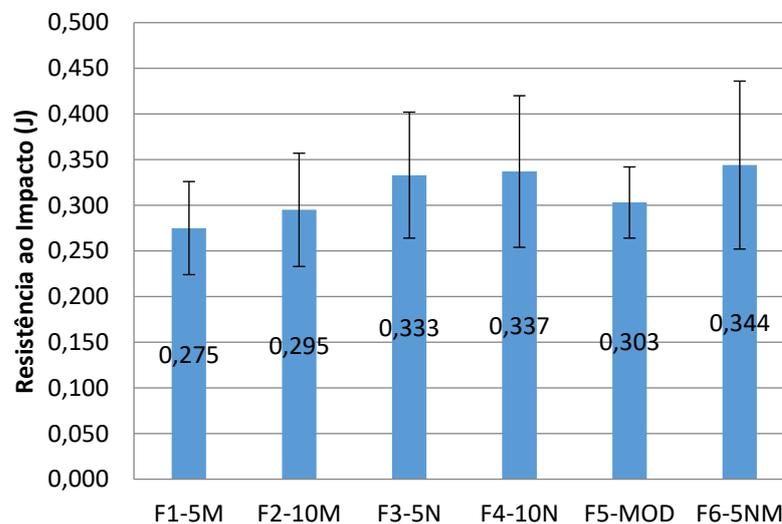
Diversos estudos como o de Wu et al. (2004) revelam uma análise frente as micrografias do TEM obtidas de compostos de PVC com nano- CaCO_3 denominados de nanocompósitos binários, onde percebe-se que a maioria dos compostos de nano- CaCO_3 foi dispersa como partículas primárias enquanto algumas nanopartículas se agregaram. Contudo, mais agregados foram encontrados para os nanocompósitos binários quando a porcentagem em massa de nano- CaCO_3 é elevada. Isso é razoável, considerando que quando ocorre a alta concentração de nano- CaCO_3 , a distância das interpartículas é pequena. Os autores também citam testes de compostos de nano- CaCO_3 com modificador de impacto de polietileno clorado, denominado compostos

ternários e observaram uma coloração mais escura para a formulação com modificador de impacto, o qual apresentou dispersão semelhante às outras amostras. Quan et al. (2007) também observaram em micrografias de TEM de nano- CaCO_3 em matriz de PVC, uma dificuldade de se obter uma única partícula de carga e a facilidade de aglomeração, ressaltando que é necessário um processo de dispersão da nanopartícula de CaCO_3 .

5.4. RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Os valores de resistência ao impacto dos compostos de PVC com micro e nano- CaCO_3 podem ser visualizados na Figura 13. Para definir certas aplicações, são desejáveis materiais que tenham capacidade de absorver energia e dissipá-la, para que a ruptura não aconteça, ou seja, materiais que apresentem tenacidade. Conforme Manrich (2005), o comportamento de deformação dos polímeros está relacionado com a viscoelasticidade, ou seja, a resposta elástica e viscosa.

Figura 13 - Valores de resistência ao impacto dos compostos de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio.



Os resultados de resistência ao impacto obtidos foram analisados estatisticamente utilizando teste Q de Dixon nos 10 resultados de cada formulação, para verificar se existia algum valor desviante, utilizando a fórmula descrita no item na Equação 2, e todos os valores ficaram dentro do desvio. Após essa verificação, as médias obtidas para cada amostra foram submetidos à análise de variância aplicando-se o Teste de Tukey de comparação de médias. Os resultados dessa análise demonstraram que para todas as formulações testadas as médias não foram

significativamente diferentes, ou seja, a granulometria do CaCO_3 não refletiu no desempenho sob impacto.

Os resultados de resistência ao impacto de F1-5M e F2-10M possuem uma tendência a serem menores que os resultados de F3-5N e F4-10N. Ou seja, essa tendência de F3-5N e F4-10N pode ser atribuída à capacidade das partículas nanométricas de absorver energia. O resultado de resistência ao impacto da formulação F5-MOD mostrou também uma tendência a ser ligeiramente maior quando comparado às formulações F1-5M e F2-10M e um valor de resistência inferior em relação às formulações F3-5N e F4-10N. A formulação F6-5NM mostrou uma tendência ligeiramente superior em relação às demais, o que pode ser um indício de sinergia entre as partículas, considerando que F6-5NM possui 2,5 PCR de nano- CaCO_3 , sendo assim, podendo-se observar que, para essa quantidade sem pré dispersão, ou agentes de cobertura superficial, uma quantidade ideal em massa em condições de processamento padrão.

Estudos como de Chetanachan et al. (2011) revelam que a tenacidade do PVC com nano- CaCO_3 em 80 nm e 10PCR foi de 22 Kg.cm/cm sendo maior que o de PVC com micro- CaCO_3 de 3000 nm com 10 PCR de valor 12 Kg.cm/cm aproximadamente, devido ao efeito de endurecimento das partículas de nano- CaCO_3 na matriz de PVC. As partículas de nano- CaCO_3 podem atuar como locais de concentração de tensão que poderiam promover cavitações nos limites da matriz de partículas de PVC durante o esforço. As cavitações podem liberar as restrições do polímero e desencadear deformação plástica da matriz que leva a maior tenacidade. Os autores variaram as quantidades de CaCO_3 das amostras de 1 PCR a 10 PCR e perceberam que com o aumento do nano reforço a resistência ao impacto aumentou ligeiramente, efeito contrário para as partículas de 3000 nm. Jazi et al. (2012) também comentam sobre o desempenho de impacto superior do PVC preenchido com partículas de micro- CaCO_3 , que pode ser descrito pelo fato de que as partículas rígidas resistem no caminho de propagação e crescimento. Portanto, a quebra tende a inclinar-se entre as partículas vizinhas. No caso da introdução de nanopartículas na matriz polimérica, a tensão do mecanismo concentrador poderia ser usada para explicar a tenacidade do polímero.

Sun et al. (2005) também revelam que quando as partículas de nano- CaCO_3 são dispersas na matriz de PVC, atuam como concentradores de tensão o que leva à formação de rachaduras na matriz. No entanto, as trincas podem ser efetivamente

paradas quando eles se propagam para a superfície de outras partículas. Assim, se várias trincas são criadas no composto, as quais absorvem a energia de impacto, a tenacidade dos compósitos ser melhorada. No entanto, se a adesão interfacial entre as partículas e a matriz é muito fraca, as micro trincas se propagariam ao longo da interface entre a matriz e as partículas de nano-CaCO₃ e a capacidade de partículas inorgânicas para impedir a propagação de trincas seria enfraquecida. Assim sendo, a adesão interfacial entre as partículas de nano-CaCO₃ e a matriz de PVC também desempenha um papel importante no aumento da resistência ao impacto dos compósitos. Se as partículas de nano-CaCO₃ se dispersarem desigualmente na matriz de PVC e agregados de partículas ocorrem na matriz, a aglomeração reduz o efeito do número de nanopartículas.

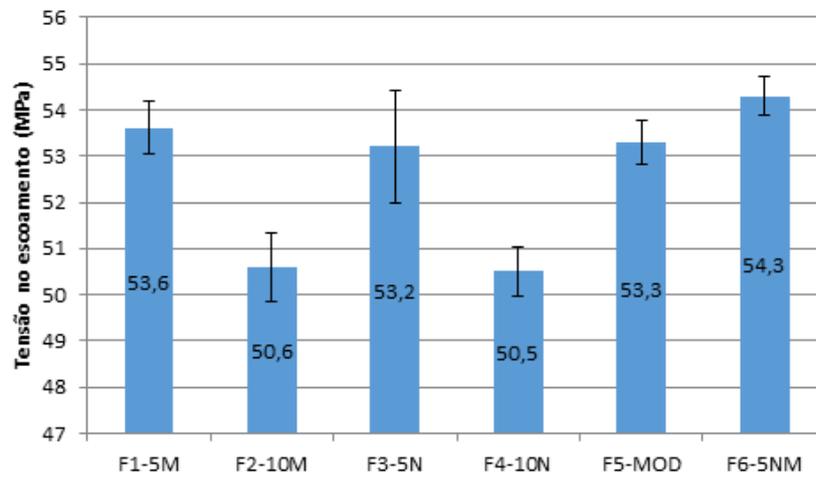
Sendo assim, de acordo com o ensaio de MEV e TEM do presente estudo, as aglomerações de partículas ocasionaram um enfraquecimento no efeito sinérgico entre as partículas de nano-CaCO₃ principalmente nas quantidades superiores a 2,5 PCR nas formulações de PVC.

5.5 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

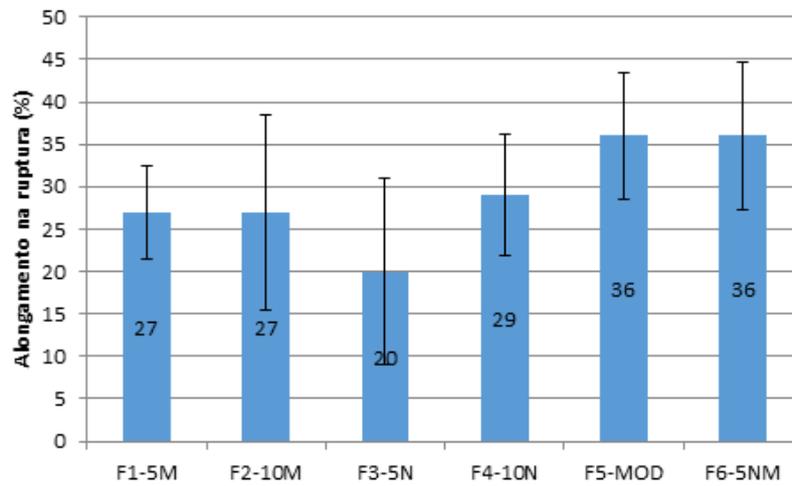
Na figura 14 estão representados os resultados do ensaio de resistência à tração, com os perfis de alongamento na ruptura, tensão no escoamento e módulo de resistência à tração para as formulações dos compostos de PVC contendo micro e nano CaCO₃.

Os resultados de resistência à tração obtidos foram analisados estatisticamente utilizando teste Q de Dixon nos 10 valores de cada formulação, para verificar se existia algum valor desviante, utilizando a fórmula descrita no item na Equação 3, e todos os valores ficaram dentro do desvio. Após essa verificação, as médias obtidas para cada amostra foram submetidos à análise de variância aplicando-se o Teste de Tukey de comparação de médias. Os resultados dessa análise demonstraram que para todas as formulações testadas as médias não foram significativamente diferentes para tensão no escoamento e alongamento na ruptura. Porém, para o módulo, as médias apresentaram resultados significativamente diferentes.

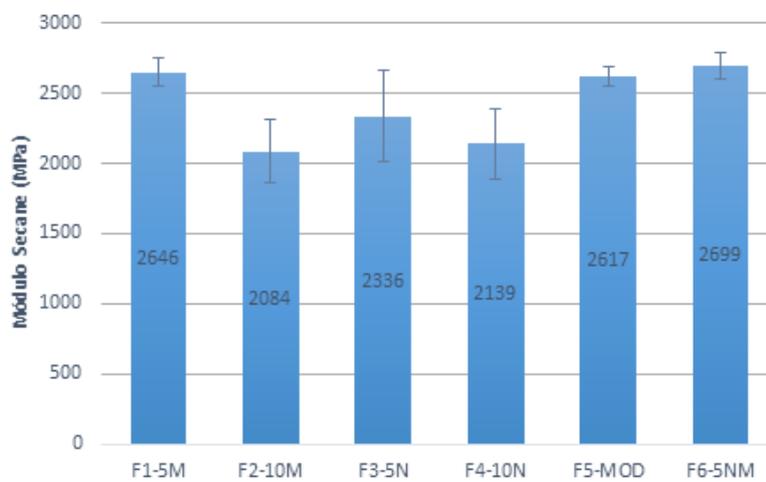
Figura 14 – Dados do ensaio de resistência à tração dos compostos de micro e nanocarbonato de cálcio: a) tensão no escoamento, b) alongamento na ruptura, c) módulo secante.



(a)



(b)



(c)

Para tensão no escoamento, percebe-se que com o aumento de CaCO_3 , seja na escala micro ou nano, ocorre uma ligeira queda nos valores, e que a média de 5 PCR de CaCO_3 mostra valores ligeiramente parecidos, ou seja, a partir desse valor a tensão no escoamento tende a diminuir. Isso segue para as formulações F5-MOD e F5-5NM que também possuem 5 PCR de CaCO_3 , ou seja, valores acima de 5 PCR tendem a diminuir a tensão no escoamento. Nos estudos de Chen et al. (2005) os autores variaram de 5 a 25 PCR em ambas granulometrias, o obtiveram resultados em torno de 15 % na queda na tensão do escoamento.

Conforme Nunes et al., (2006), a média de alongamento na ruptura para compostos de PVC com CaCO_3 micrométrico é de 2 a 40 %. Os resultados de alongamento na ruptura no presente estudo obtiveram um desvio padrão bem diferente para as 6 formulações. Porém, para as formulações F1-5M e F2-10M mantiveram-se com valores aproximados, mostrando que para partículas micro o aumento de carga não resultou em menor deformação. Comparando as formulações nano F3-5N e F4-10N obteve-se uma tendência de um valor ligeiramente maior com o aumento do CaCO_3 , enquanto que F5-MOD e F6-5NM mantiveram-se com valores iguais. Ou seja, o efeito de enrijecimento da matriz de PVC apenas foi conferido devido as partículas nano, que com seu aumento em massa tende a aumentar a tensão no escoamento. A inclusão de modificador na F5-MOD e a mistura das duas granulometrias de CaCO_3 em F6-5NM conferiram maior flexibilidade à matriz de PVC em relação a F1, F2, F3 e F4.

Para o módulo, os resultados de análise de Tukey mostraram que os resultados são significativamente diferentes. Os valores diminuíram cerca de 21% com o aumento do percentual em massa comparando as formulações F1 e F2, enquanto os valores tendem a diminuir cerca de 8,5% com o aumento do percentual em massa comparando as formulações F3 e F4. Os valores de massa de 5 PCR mantiveram-se em valores aproximados, F5-MOD variou 1% em relação a F1-5M e 3% em relação a F6-5NM. As formulações F5-MOD e F6-5NM possuem os juntamente com F1-5M os maiores valores de módulo, resumidamente as amostras de maior rigidez.

Wu et al. (2004) observam que os nanocompósitos de PVC com nano- CaCO_3 , com uma relação em massa de 95/5 exibiram uma força de tração levemente maior do que a de PVC puro, que revelou que as partículas nano- CaCO_3 deram um reforço de força na matriz de PVC. No entanto, um aumento adicional no conteúdo de partículas de nano- CaCO_3 resultou em uma diminuição da resistência à tração. Isso

pode ser um resultado da fraca combinação de polímero com o reforço. Por outro lado, o alongamento à ruptura manteve um aumento contínuo com o aumento do teor de nano-CaCO₃. Isso poderia ser explicado pelo aumento da deformação da matriz causada pela energia que se dissipa no endurecimento.

Ou seja, de acordo com os ensaios MEV e TEM do presente estudo, as aglomerações de partículas ocasionaram queda nos valores de tensão no escoamento e alongamento na ruptura, o que não ocorreu nos valores da formulação F6-5NM, ficando novamente evidente que para formulações sem pré-dispersão ou agente de acoplamento valores acima de 2,5 PCR ocasionam queda nos valores de tração.

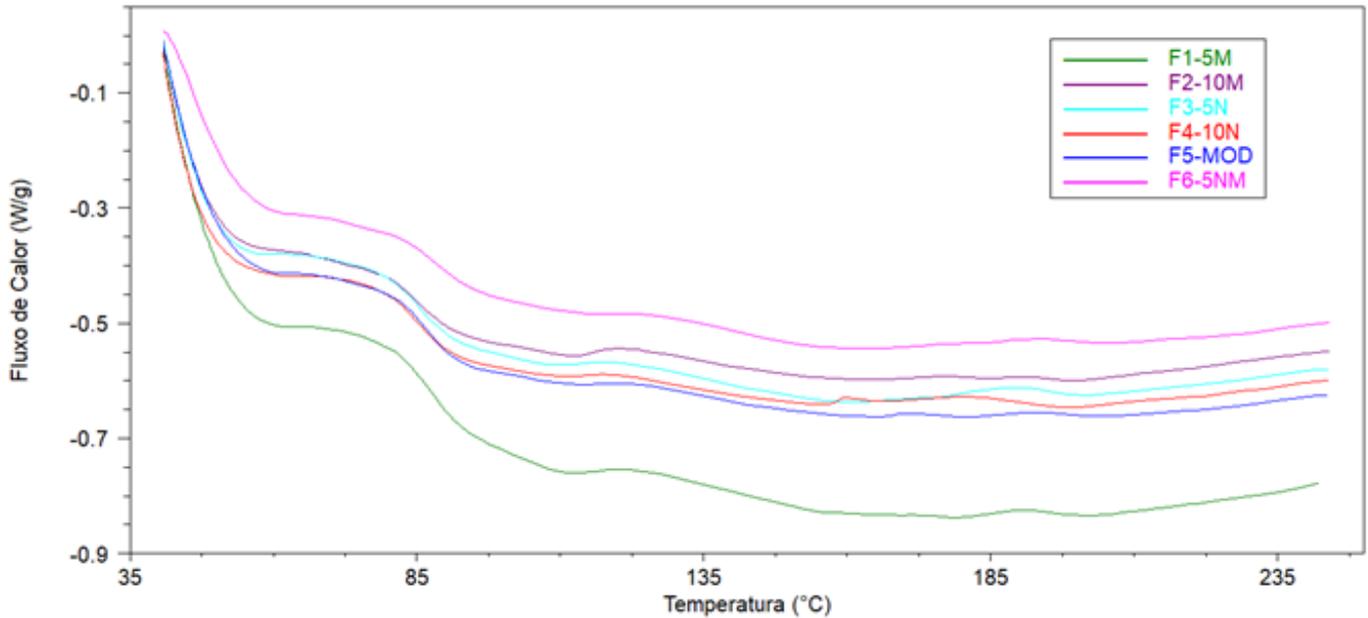
5.6 ENSAIO DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

De acordo com a Figura 15, é possível observar que o gráfico de DSC dos compostos de PVC com micro e nano-CaCO₃ possui uma curva típica de um polímero amorfo, não sendo possível obter valores de temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c).

De acordo com Nunes et al. (2006), o PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10 %, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor.

Bonadies et al., (2011) estudaram o grau de gelificação do PVC por DSC utilizando o método das áreas dos picos endotérmicos de acordo com a equação 1. Os valores do grau de gelificação dos compostos de PVC encontram-se na Tabela 6.

Figura 15 - Curvas de DSC das formulações de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio.

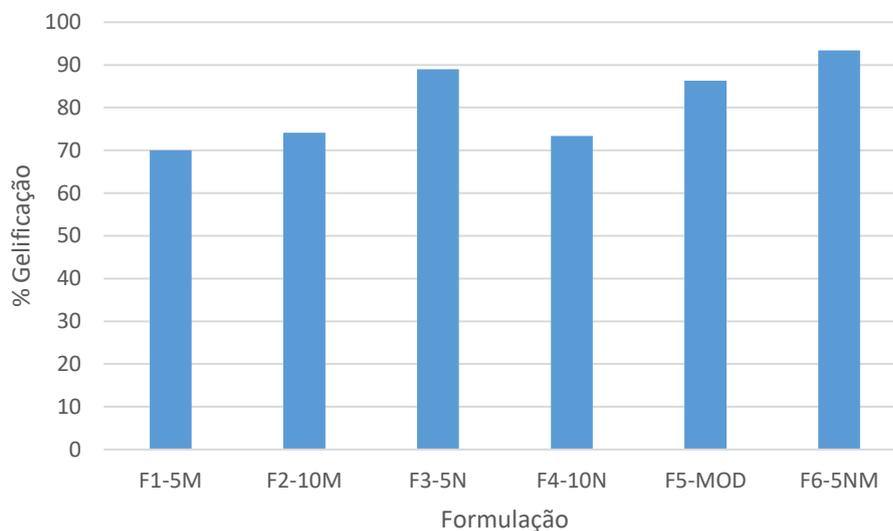


De acordo com a Tabela 6, as amostras F3-5N e F4-10N plastificaram em menor tempo e possuem grau de gelificação superiores as F1-5M e F2-10M. A formulação F6-5NM possui o maior grau de gelificação, o qual de acordo com a Figura 16, a formulação que atingiu o maior pico de plastificação também foi a F6-5NM. Apesar de F5-MOD apresentar o menor grau de gelificação, quem apresentou maior tempo de plastificação foi F2-10M. Os efeitos do grau de gelificação no DSC podem ser explicados pelos mecanismos apresentados no ensaio de reologia, no qual as partículas menores de CaCO_3 tendem a acelerar a plastificação e aumentar o torque. Os valores dos picos endotérmicos ΔH_a e ΔH_b foram retirados do gráfico de DSC, de acordo com a figura 2, conforme demonstrado como é realizado o cálculo com base na área do pico de acordo com o software do próprio equipamento TA instruments.

Tabela 6 - Dados obtidos por DSC das formulações de PVC com micro e nano carbonato de cálcio.

Formulação	Grau de gelificação (%)	ΔH_a (J/g)	ΔH_b (J/g)	T_g °C
F1-5M	70,05	1,555	0,6647	88,3
F2-10M	74,11	1,615	0,5642	86,5
F3-5N	88,99	4,455	0,5513	84,8
F4-10N	73,41	2,682	0,9715	84,8
F5-MOD	86,32	3,021	0,4789	86,5
F6-5NM	93,44	4,018	0,2823	84

Figura 16 – Grau de gelificação das formulações de 1 a 6.



De acordo com a Figura 16, é possível visualizar que a F4-10N apesar de possuir partículas nano- CaCO_3 não obteve um bom desempenho no grau de gelificação. De alguma forma, esta formulação por conter maior quantidade de agregados, pode então ter dificultado um alcance maior no grau de gelificação e também na plastificação.

5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na Figura 17 são mostradas as curvas termogravimétricas (TG) e as curvas da 1ª derivada das curvas termogravimétricas (DTG) para as formulações de composto de PVC com micro e nano- CaCO_3 . A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos por TGA para todas as formulações. As curvas TG para todas as formulações apresentam

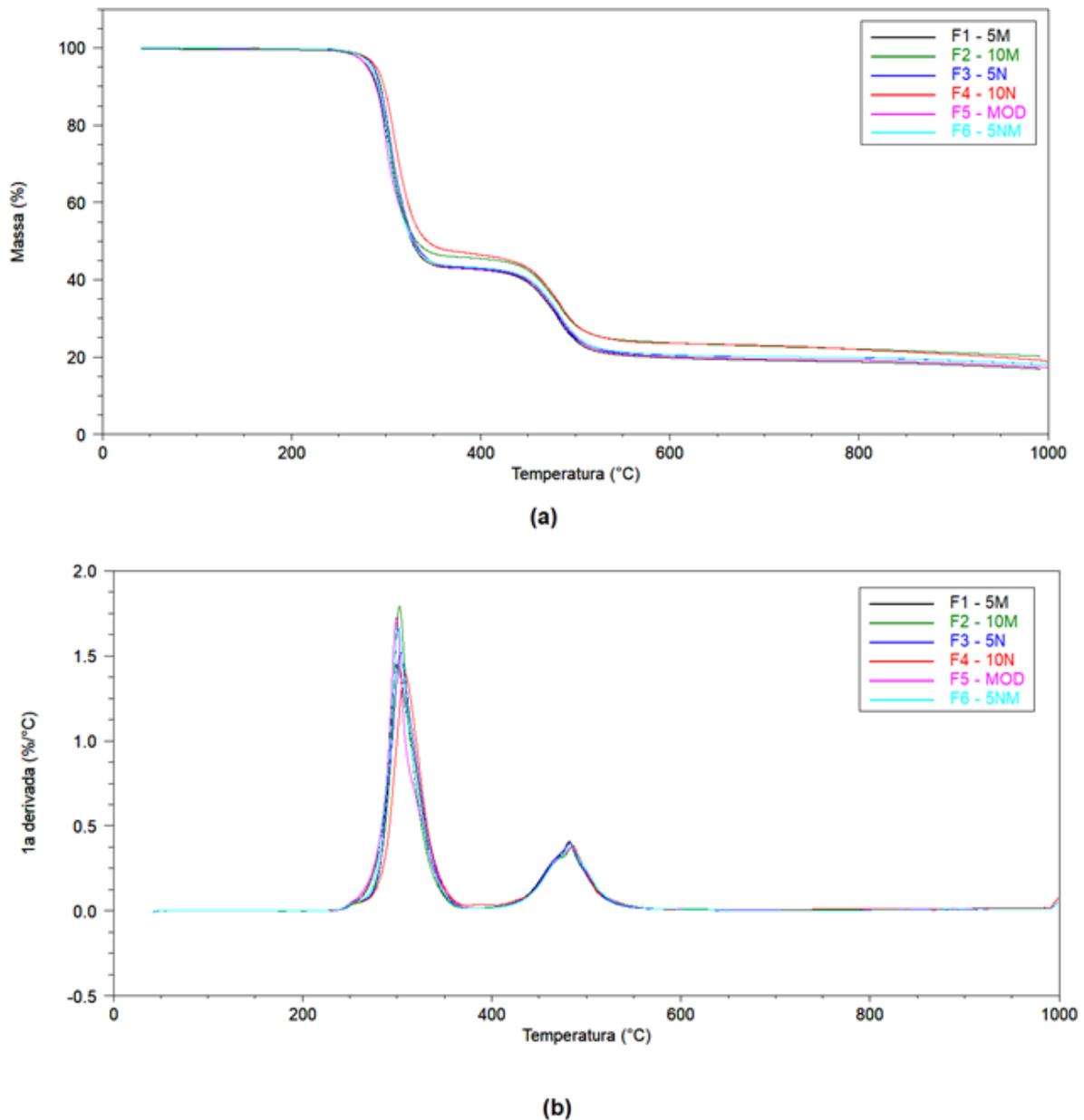
dois estágios de degradação, sendo o 1º estágio que ocorre entre 250 e 350 °C, com percentuais de perda de massa que variam de 54 a 57 %, que pode ser atribuído a evolução de HCl e o 2º estágio que ocorre entre 420 e 520 °C, com percentuais de perda de massa que variam de 25 a 28, que pode corresponder à pirólise da sequência de polienos formados durante o 1º estágio. Após o final da análise restou um resíduo que variou de 17 a 20 %.

Observa-se um aumento de 5 °C na T_{onset} com o aumento do teor de carga passando de 286 °C para a formulação F1-5M para 291 °C para a formulação F2-10M. Para as formulações nano, houve um aumento de 3 °C na T_{onset} passando de 289 °C para a formulação F3-5N para 292 °C para a formulação F4-10N. Já para a mesmo teor de carga em 5 PCR a T_{onset} foi 286 e 289 °C superior para as formulações nano em comparação com as formulações com o mesmo teor de carga micro, e em 10 PCR subiu de 291 para 292 °C, indicando que as formulações nano são termicamente mais estáveis que suas respectivas formulações micro. A formulação F5-MOD manteve a mesma T_{onset} de 286 °C de F1-5M, ou seja, o modificador de impacto não influenciou na estabilidade térmica. Enquanto que F6-5NM mostrou uma elevação na T_{onset} comparado a F1-5M sendo assim, possível aumentar a estabilidade térmica também misturando as duas granulometrias em uma mesma formulação. Os estudos de Patil *et al.* (2009) avaliaram as curvas TG para matriz de PVC com micro e nano- CaCO_3 , os quais os valores de T_{onset} foram superiores para as formulações que contém nano- CaCO_3 , devido à maior área de superfície de nanopartículas inorgânicas entrando em contato com o calor do PVC, protegendo a matriz de PVC do calor e retardando a degradação térmica.

Tabela 7: Dados obtidos por TGA das formulações de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio.

Amostra	T_{onset1} (°C)	T_{d1} (°C)	% perda de massa1	T_{onset2} (°C)	T_{d2} (°C)	% perda de massa2	% resíduo
F1-5M	286	299	57	452	482	26	17
F2-10M	291	302	54	452	484	25	20
F3-5N	289	304	57	452	483	25	18
F4-10N	292	308	54	453	486	28	19
F5-MOD	286	299	57	453	484	25	17
F6-5NM	288	301	57	452	484	25	18

Figura 17 - Curvas de (a) TG e (b) DTG das formulações de PVC com micro e nanocarbonato de cálcio obtidas por TGA.



5.8 ENSAIO DINÂMICO MECÂNICO (DMA)

Na Figura 18 encontram-se as curvas de módulo de armazenamento ($E' \times T$) e módulo de perda ($E'' \times T$). A análise dinâmico-mecânica é um método poderoso na investigação de fenômenos de relaxação de materiais poliméricos. A análise de ($E'' \times T$) é muito utilizada para obter informações sobre os polímeros, como a temperatura de transição vítrea (T_g). As T_g 's foram obtidas por meio dos máximos de $E'' \times T$ e não

por meio de $\tan\delta \times T$, pois a $\tan\delta$ não é um valor puro, ou seja, ela expressa a razão entre a energia perdida e a energia armazenada, não tendo, portanto, um significado molecular direto (PEZZIN 2001 *apud* UTRACK, 1990).

De acordo com a Tabela 8 os valores de T_g não sofrem alteração com as diferentes granulometrias e porcentagens em massa de micro e nano- CaCO_3 . Isso pode explicar que a melhora nas propriedades mecânicas está relacionada aos mecanismos comportamentais do CaCO_3 e não a matriz de PVC.

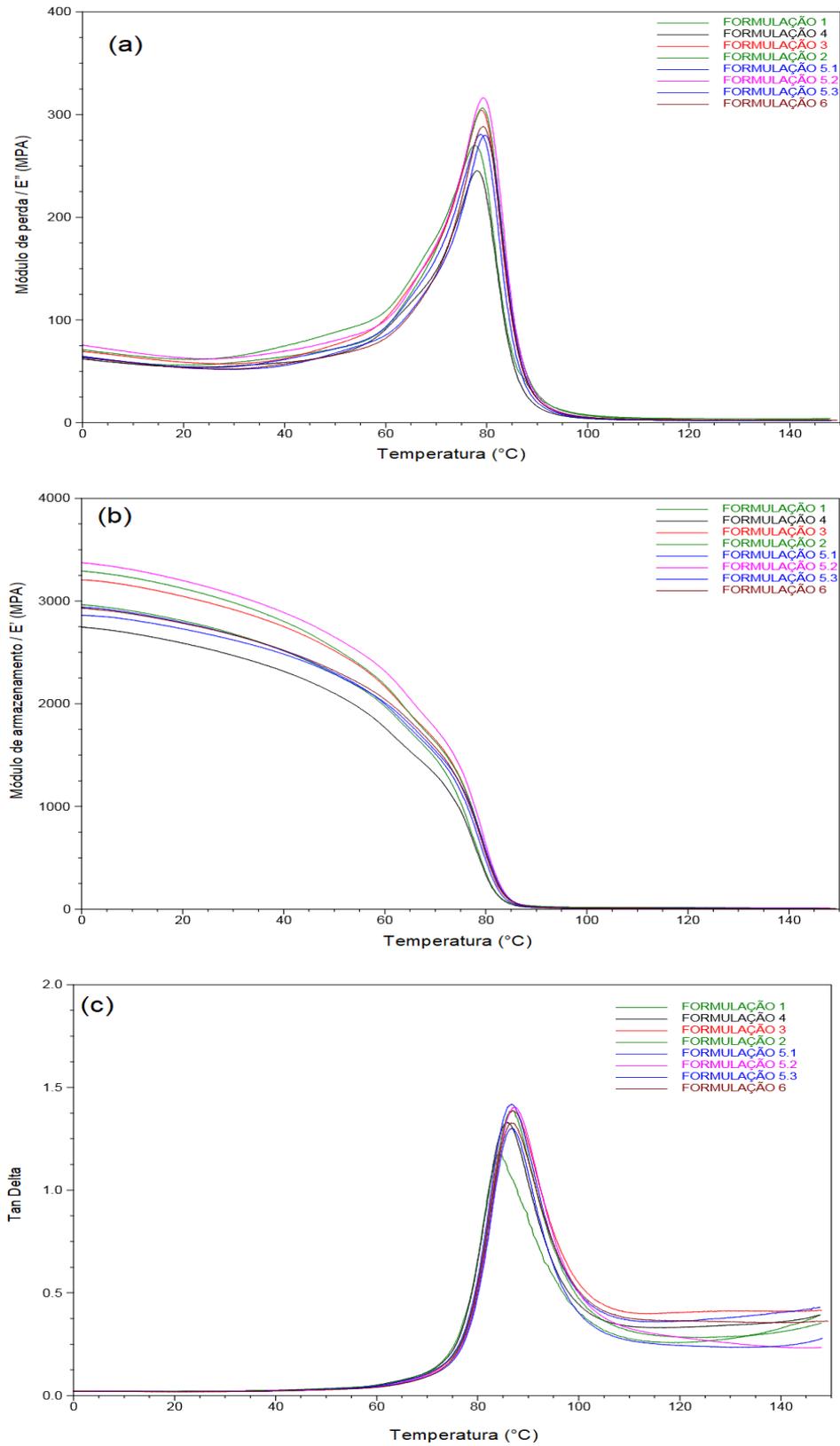
Tabela 8 - Temperaturas de transição vítrea para as formulações com micro e nanocarbonato de cálcio medidas por DMA a partir do módulo de perda (E'').

Formulação	T_g (°C)
F1-5M	78
F2-10M	79
F3-5N	79
F4-10N	79
F5-MOD	79
F6-5NM	79

De acordo com a Figura 17b, é possível observar que as formulações F1-5M, F2-10M e F5-MOD possuem um módulo de armazenamento ligeiramente superior os das formulações nano F3-5N, F4-10N e F6-5NM. Esse mesmo comportamento foi observado por Patil et al. (2009), onde amostras de micro- CaCO_3 foram ligeiramente superiores no módulo de armazenamento comparado aos nanocompósitos e PVC puro na região vítrea. Além disso, a magnitude do módulo de armazenamento é maior com o aumento do teor de micro- CaCO_3 na mesma (região vítrea).

Em geral, os nanocompósitos não mostraram variação significativa no módulo de armazenamento, bem como na T_g . Esse comportamento viscoelástico inesperado foi novamente responsável pela distribuição não uniforme das nanopartículas e pela formação de aglomerados, causando interações não homogêneas da matriz orgânica e do preenchimento inorgânico. A formulação F5-MOD foi ensaiada 3 vezes para aferição dos resultados e verificação da variabilidade da mesma amostra.

Figura 18 - Curvas de DMA das formulações de PVC (a) E'' xT e (b) E' xT (c) Tan Delta.



CONCLUSÃO

Em relação à preparação do composto, foi possível incorporar o nano-CaCO₃ utilizando um equipamento padrão de mistura de micro-CaCO₃, utilizando-se os mesmos parâmetros. O composto processado no reômetro mostrou curvas reológicas parecidas, porém a amostra F6-5NM destacou-se em relação a plastificação, obtendo-se um composto que plastificou mais rápido. Isso também refletiu no torque, que variou cerca de 36 % entre as amostras, devido a amostra F6-5NM que obteve um pico superior de torque, pois quanto mais plastificado o material estiver, mais torque é necessário no equipamento. Isso reflete no custo de energia que poderá ser maior devido ao maior esforço para girar o motor do fuso de uma máquina extrusora. Torques mais elevados devido à alta plastificação podem levar o polímero à degradação, porém a temperatura manteve-se constante, o que faz com que tenha uma boa faixa de segurança de degradação mesmo F6-5NM plastificando mais rápido.

Os corpos de prova dos ensaios de resistência à tração e impacto não mostraram resultados significativamente diferentes, porém a amostra F6-5NM apresentou um resultado ligeiramente superior em relação às demais. Isso pode estar ligado a fraca adesão da nanocarga na matriz em quantidades superiores a 2,5 PCR, seria necessário modificar os parâmetros de mistura, para garantir a máxima incorporação da carga. Para o ensaio de módulo elástico com valores significativamente diferentes, as amostras F3-5N e F410N mostraram resultados inferiores que as demais formulações. Para esse ensaio, a amostra F6-5NM destacou-se com valores superiores juntamente com a formulação F1-5M. Sendo assim, para os ensaios mecânicos, constatou-se uma tendência a se obter sinergia entre CaCO₃ nas duas escalas e a matriz de PVC.

A análise de MEV revelou que as partículas de micro-CaCO₃ possuem formato irregular, uma má distribuição granulométrica, uma boa dispersão e uma tendência a aglomerar conforme o aumento da porcentagem em massa, para as partículas nano foi possível observar um formato mais arredondado.

O ensaio de TEM revelou para as formulações de micro-CaCO₃ possuem partículas de formato irregular com diferentes tamanhos e leve aglomeração. As formulações com nano-CaCO₃ apresentam partículas arredondadas bem definidas,

com boa distribuição granulométrica, porém alta aglomeração de partículas. Na F5-MOD mostrou-se presente o modificador de impacto, enquanto que F6-5NM pode-se observar partículas grandes e irregulares e pequenas e arredondadas com baixa aglomeração.

Nas análises térmicas, a T_g não foi alterada para micro e nano- CaCO_3 . As amostras apresentaram gelificação diferentes de acordo com a granulometria e porcentagem, sendo que as amostras nano apresentaram maior gelificação. A estabilidade térmica (T_{onset}) também aumentou com o aumento em massa de micro e nano- CaCO_3 .

Por fim, por meio desse trabalho avaliou-se que é possível utilizar nano- CaCO_3 na indústria e existe uma tendência de melhorar a resistência mecânica, a processabilidade e o custo *versus* benefício, utilizando equipamentos de incorporação e de transformação de polímeros já utilizados no mercado.

REFERÊNCIAS

1. ALVES, J.P.D.; JUNIOR, A.R. Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.2, p.165-173, 2006.
2. ARAÚJO, R.G. **Compósitos PVC/Nano tubos de carbono, preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas**. Tese de doutorado em Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.
3. ARY, A. AYDIN, I. Rheological and Fusion Behaviors of PVC Micro- and Nanocomposites Evaluated From Torque Rheometer. **Journal of Vinyl Technology**. v. 16, p. 223-228, 2010.
4. BALDISSERA, A.F.; FERREIRA, C.A.; SENISSE, C.A.L.; OLIVEIRA, L.S. **Síntese e caracterização de nanocompósitos condutores de Polianilina/Argila para utilização em revestimentos protetores**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.
5. BATISTA, T.S.A. **Desenvolvimento de nanomateriais absorvedores no ultravioleta para aplicação em filtros solares**. Tese de doutorado em Física na Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.
6. BONADIES, I., AVELLA, M., AVOLIO, R., CARFAGNA, C., ERRICO, M., GENTILE, G. Poly(vinyl chloride)/CaCO₃ nanocomposites: Influence of surface treatments on the properties. **Journal of applied science**. v. 122, p.3590-3598, 2011.
7. BRAGANÇA, F.C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e autoadesão**. Tese de doutorado em química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

8. CAMARGO, P.H.C.; SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, vol.12, n.1, 1-39, 2009.
9. CARASTAN, D.J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese de doutorado em engenharia de materiais na Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
10. CHATTERJEE, A.; MISHRA, S. Rheological, thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate (CaCO₃)/ poly(methyl methacrylate) (PMMA) core-shell nanoparticles reinforced polypropylene (PP) Composites. **Macromolecular Research**. v.21, n.5, p.474-483, 2013.
11. CHEN, C., TENG, C., SU, S., WU, W., YANG, C. Effects of microscale calcium carbonate and nanoscale calcium carbonate on the fusion, thermal, and mechanical characterizations of rigid poly(vinyl chloride)/calcium carbonate composites. **Journal of Polymer Science**. v.44, p. 451-460, 2005.
12. CHETANACHAN, WILAIORN; SUTTHITAVIL, WANNEE; CHOMCHEUY, WANY, A. Effect of nanocalcium carbonate on the impact strength and accelerated weatherability of rigid poly(vinyl chloride)/acrylic impact modifier. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 17, p. 92–97, 2011.
13. EIRAS, D.; PESSAN, LA. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Research**, v.12, n.4, p.517-522, 2009.
14. FELTRAN, M.B.; DIAZ, F.R.V. Compósitos de PVC Reforçados com Fibra de Vidro: Utilização de Técnicas de Processamento Convencionais da Indústria Brasileira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.4, p.276-283, 2007.
15. FINOCCHIO, H. **Análise do processo de gelificação do composto de PVC rígido pelo método de ultra-som**. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. São Paulo, 2009.

16. GHARI, H.S.; ARANI, A.J. Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties. **Applied Clay Science**, v.119, Part 2, p.348-357, 2015.
17. GRIZZO, L.; HAGE JUNIOR, E.; LAURINI, R. Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para a fabricação de moldados. **Polímeros**, v.21, p.369-375, 2011.
18. IOZZI, M.; MARTINS, M.; MATTOSO, L. Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.2, p.93-98, 2004.
19. JAZI, S.; BAGHERI, R.; ESFAHANY, M. The effect of surface modification of (micro/nano)-calcium carbonate particles at various ratios on mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, p.451-460, 2015.
20. JAZI, S.; BAGHERI, R.; ESFAHANY, M. Investigation of the addition of nano-CaCo₃ at dry mixing or onset of fusion on the dispersion, torque, and mechanical properties of compounded PVC. **Journal of Vinyl Technology**, v.18, p.153-160, 2012.
21. JORDAN, J.; JACOB, K.I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M.A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocompósitos - a review, **Materials Science and Engineering**, v.393, p. 1-11, 2005.
22. KEMAL, A. W., BURFORD, R., VODENITCHAROVA T., HOFFMAN M. **Toughening of Unmodified Polyvinylchloride Through the Addition of Nanoparticulate Calcium Carbonate and Titanate Coupling Agent**. School of Materials Science and Engineering, Faculty of Science, University of New South Wales, Sydney, 2012.
23. MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

24. MAULER, R.; OLIVEIRA, R.; SALLES, C. Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.20, n.1, p.46-50, 2010.
25. NUNES, L.R.; RODOLFO JUNIOR, A.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2 ed. São Paulo: Braskem, 2006.
26. OLIVEIRA, A.; CASTRO, L.; JUNG, M.; PESSAN, L. Influência da modificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de blendas de poliamida 6/acrilonitrila-EPDM-estireno. **Polímeros** v.25 n.2, p. 218-228, 2015.
27. PATIL, C. B.; KAPADI, U. R.; HUNDIWALE, D. G.; MAHULIKAR, P. P.; Preparation and characterization of poly(vinyl chloride) calcium carbonate nanocomposites via melt intercalation. **Journal of Materials Science**. v.44, p.3118–3124. 2009.
28. PESSAN, L.A., SOUZA, M.A., RODOLFO JUNIOR, A. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.4, p.257-262, 2006.
29. PEZZIN, A. P. T. **Obtenção e caracterização de blendas de poli(p-dionanona) / poli(L-ácido láctico) (PDD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco bioreabsorvível**. Tese de doutorado na faculdade em engenharia mecânica. UNICAMP, São Paulo, 2001.
30. PEZZIN, S.H; SILVA, D.; SANTOS, W. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Revista Matéria**, v.18, n.2, p.1260-1272, 2013.
31. POVEDA, P.S.; SILVA, L.A. **O uso de nanocarbonato de cálcio como extensor de pigmento branco a base de dióxido de titânio aplicado em polietileno**. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, SP – 16 a 20 de outubro de 2011.

32. QUAN, Y.; YANG, M.; YAN, Q.; LIU, D.; JIN, R. Effects of the reinforcement and toughening of acrylate resin/CaCO₃ nanoparticles on rigid poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v.103, p.3940–3949, 2007.
33. SAHEBIAN, S.; ZEBARJAD, S.M.; SAJJADI, S.A. Nanocomposites role of surface active agent on dimensional stability of HDPE/CaCO₃ nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.23, p.583-596, 2010.
34. SCHMIDT, D.; SHAH, D.; GIANNELIS, E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. **Journal Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.6, n.3, p. 205-212, 2002.
35. SILVA, L. **Compósitos avançados epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono**. Pós-graduação em engenharia de minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2011.
36. SMITH, W.F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. São Paulo: Editora AMGH, 2012.
37. SUN, S., LI, C., ZHANG, L., Interfacial structures and mechanical properties of PVC composites reinforced by CaCO₃ with different particle sizes and surface treatments. **Polymer International**. v.55, p.158-164, 2005.
38. TUEN, B. S., HASSAN, A., BAKAR, A. Thermal properties and processability of talc- and calcium carbonate-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites. **Journal of Vinyl technology**. v.18, p. 87-94, 2012.
39. TURHAN, Y., DOĞAN, M., ALKAN, M. Characterization and Some Properties of Poly(vinyl chloride)/Sepiolite Nanocomposites. **Advances in Polymer Technology**. v.32, p. E65-E82, 2013.
40. VOSSSEN, C.A. **Nanocompósitos de ABS / PA e argilas organofílicas**. Dissertação de Mestrado em engenharia de materiais, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

41. WANG, Q.; ZHANG, X.; DONG, W.; GUI, H.; GAO, J.; LAI, J.; LIU, Y.; HUANG, F.; SONG, Z.; QIAO, J. Novel rigid poly(vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-sized calcium carbonate. **Materials Letters**, v.61, n.4-5, p.1174-1177, 2007.
42. WU, DEZHEN. WANG, XIAODONG. SONG, YONGZHI. JIN, RIGUANG. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology. **Journal of Applied Polymer Science**, v.92, p.2714–2723, 2004.
43. XIONG, Y., CHEN, G., GUO, S. The Preparation of Core-Shell CaCO₃ Particles and Its Effect on Mechanical Property of PVC Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p.1084–1091, 2006.

AUTORIZAÇÃO

Nome do autor: Katlen Priscila Schlickmann

RG: 5288936-0

Título da Dissertação: Efeito da Incorporação de Micro e Nanopartículas de Carbonato de Cálcio em Matriz de Poli (Cloro de Vinila) visando a Aplicação Industrial

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 11 de julho de 2018.



Assinatura do aluno