

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**THAÍS BASTOS MIRANDA**

**NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI/NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE  
CÁLCIO: PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E DE SUPERFÍCIE**

**BELO HORIZONTE – MG**

**2019**

**THAÍS BASTOS MIRANDA**

**NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI/NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE  
CÁLCIO: PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS E DE SUPERFÍCIE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Energia e Materiais.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

BELO HORIZONTE – MG

2019

M672n	<p>Miranda, Thaís Bastos. Nanocompósitos de epóxi/nanopartículas de carbonato de cálcio [recurso eletrônico] : propriedades termomecânicas e de superfície / Thaís Bastos Miranda. - 2019. 1 recurso online (107 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Glaura Goulart Silva.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 98-107.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Carbonato de cálcio - Teses. 3. Compósitos - Teses. 4. Nanopartículas - Teses. 5. Resinas epóxi - Teses. I. Silva, Glaura Goulart. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“NANOCOMPÓSITOS DE ÉPOXI/NANOPARTÍCULAS  
DE CARBONATO DE CÁLCIO: PROPRIEDADES  
TERMOMÉCANICAS E DE SUPERFÍCIE”**

**Thaís Bastos Miranda**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

262ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 1º DE JULHO DE 2019 POR:

Prof. Dr. Hélio Ribeiro  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Vinícius Caliman  
DQ/UFMG

Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard  
DEMC/UFMG

Profa. Dra. Glaura Goulart Silva  
Orientadora - DQ/UFMG

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Lúcio e Telma, que sempre me apoiaram e incentivaram a buscar novas conquistas. A toda minha família pela assistência e torcida, em especial às minhas irmãs Bianca e Letícia, à minha tia Márcia e ao meu namorado Rodrigo.

À Professora Dra. Glaura Goulart Silva pela orientação, contribuição e aprendizado.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela oportunidade de produção desse trabalho de pesquisa na área de materiais e energia e ao Departamento de Química (DQ) pela infraestrutura e realização de análises de caracterização.

Ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano/UFMG) e a todos do grupo pelo auxílio, cooperação e amizade. Em especial, ao Felipe Ferreira pela assistência nos laboratórios e colaboração no trabalho de pesquisa, ao Felipe Medeiros, à Leice Amurin, à Milene Luciano e ao Carlos Viana pela presteza e disponibilidade para realizarem as análises de caracterização.

Ao Professor Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva e equipe pela disponibilização do Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a realização do trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de microscopia, medidas de nanoindentação e análises de rugosidade.

À CAPES, CNPq, Fapemig e Petrobras pelo suporte financeiro à pesquisa e à infraestrutura das instituições.

## RESUMO

A demanda contínua por materiais de alto desempenho incentiva as inovações na produção de materiais multifuncionais, como os nanocompósitos. Nesse contexto, a adição de carbonato de cálcio à resina epóxi pode reduzir os custos de produção e melhorar a performance do polímero. A metodologia desse trabalho, portanto, consistiu em sintetizar nanopartículas de carbonato de cálcio através do método mecanoquímico e produzir compósitos epóxi/nano  $\text{CaCO}_3$  que apresentassem ganhos em propriedades térmicas, mecânicas e de superfície em relação ao epóxi puro. Nanopartículas de carbonato de cálcio com a fase calcita e tamanho nanométrico foram sintetizadas com sucesso através do método mecanoquímico utilizando um moinho de baixa energia (100 rpm). A incorporação das nanopartículas de carbonato de cálcio nas concentrações mássicas de 1%, 2,5%, 3% e 5% à resina epóxi DGEBA resultou em compósitos termicamente estáveis. Os compósitos epóxi/2,5% e epóxi/3% de nano-carbonato de cálcio apresentaram um aumento de 12°C e 14°C na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), respectivamente. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença de estruturas hierárquicas de agregados estendidos de tamanho micrométrico de partículas nanométricas de carbonato de cálcio distribuídas homoganeamente na matriz do polímero. Essa morfologia justifica o aumento da hidrofobicidade, assim como os ganhos nos módulos de elasticidade, que foram superiores a 59% em relação ao epóxi puro, segundo as medidas por nanoindentação.

**Palavras-chave:** nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ ; epóxi; compósitos; estrutura hierárquica; método mecanoquímico.

## ABSTRACT

Continuous demand for highly efficient materials encourages innovations on nanotechnology and nanocomposites manufacturing. The addition of calcium carbonate to epoxy resin may reduce production costs and improve the polymer's performance. Therefore, in this study, calcium carbonate nanoparticles were synthesized by mechanochemical processing and epoxy/nano CaCO<sub>3</sub> composites were produced aiming to obtain materials with enhanced thermomechanical and surface properties with respect to the neat epoxy. Calcium carbonate nanoparticles of calcite structure and nanometric size were successfully synthesized by mechanochemical processing using low energy mill (100 rpm). The incorporation of calcium carbonate nanoparticles at concentrations of 1, 2.5, 3 and 5 wt.% to epoxy resin DGEBA resulted in thermally stable composites. Epoxy/2.5 wt.% and epoxy/3 wt.% composites displayed an increase of 12°C and 14°C in glass transition temperature (T<sub>g</sub>), respectively. Scanning electron microscopy images of composites revealed a hierarchical structure of micrometric sized extended aggregates of nanometric calcium carbonate particles homogeneously distributed in the polymer matrix. This morphology explains the increase in hydrophobicity, as well as gains in Young's moduli, which were greater than 59% with respect to the neat epoxy as measured by Nanoindentation.

**Keywords:** CaCO<sub>3</sub> nanoparticles; epoxy; composites; hierarchical structure; mechanochemical processing.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Gráfico referente ao mercado global de nanotecnologia de 2010 até 2020. .....	19
<b>Figura 2</b> - Patentes de nanotecnologia depositadas no mundo sob o PCT (Patent Co-operation Treaty) no mundo entre 1999 e 2017. ....	20
<b>Figura 3</b> - Morfologias típicas dos diferentes polimorfos do $\text{CaCO}_3$ : (a) calcita romboédrica, (b) vaterita esférica, (c) aragonita em forma de bastão e (d) sementes de carbonato de cálcio amorfo. ....	21
<b>Figura 4</b> - Ilustração esquemática: (a) de um moinho de bolas e (b) da colisão bola-pó-bola. ....	24
<b>Figura 5</b> - Deformações presentes durante uma moagem no moinho de bolas. ....	24
<b>Figura 6</b> - Refinamento microestrutural das partículas dos reagentes. ....	25
<b>Figura 7</b> - Subproduto da reação funciona como uma matriz mantendo as nanopartículas dispersas. ....	25
<b>Figura 8</b> - (a) Difração de raios-X do produto da reação apresentada na Equação 7 e (b) imagem de MET das nanopartículas de $\text{SnO}_2$ após o tratamento térmico a $400^\circ\text{C}$ e remoção do $\text{CaCl}_2$ . ....	26
<b>Figura 9</b> - (a) Monocamada de nanopartículas de CdS. A região se deteriorou muito rapidamente com a exposição ao feixe de elétrons. (b) Distribuição de tamanho de nanopartículas de CdS. ....	27
<b>Figura 10</b> - Imagens de MET: (a) mapeamento de níquel em uma partícula após a moagem (níquel em verde e NaCl em azul) e (b) nanopartículas de níquel. ....	27
<b>Figura 11</b> - Esquema da reação de epoxidação e formação da resina epóxi DGEBA. ....	28
<b>Figura 12</b> - Reticulação da resina epóxi DGEBA pela trietilenotetramina (TETA). ...	29
<b>Figura 13</b> - Aplicações das resinas epóxi no mundo em 2017. ....	30
<b>Figura 14</b> - Estrutura química do estearato de sódio. ....	34
<b>Figura 15</b> - Moinho de alta energia PULVERISETTE 7: (a) fechado e (b) aberto com o jarro de alumina. ....	35
<b>Figura 16</b> - Moinho de alta energia SPEX: (a) fechado e (b) aberto com o jarro de carbeto de tungstênio. ....	36
<b>Figura 17</b> - Moinho U.S. STONEWARE JAR MILL 764AVM. ....	36



<b>Figura 18</b> - Esquema com as etapas do processo de síntese das nanopartículas de $\text{CaCO}_3$ .....	37
<b>Figura 19</b> - Processamento da resina epóxi e das nanopartículas de $\text{CaCO}_3$ no moinho de três rolos Exakt 80E. ....	43
<b>Figura 20</b> - Nanocompósitos com as nanopartículas comerciais (NPCC-602) e nanopartículas sintetizadas (CT).....	44
<b>Figura 21</b> - Difratoograma de raios-X: (a) NPCC, (b) P7-1, (c) P7-2 e (d) NaCl. ....	48
<b>Figura 22</b> - Difratoograma de raios-X: (a) NPCC, (b) P7-3, (c) $\text{K}_2\text{CO}_3$ , (d) $\text{CaCl}_2$ e (e) KCl. ....	49
<b>Figura 23</b> - Difratoograma de raios-X: (a) NPCC, (b) CT, (c) NaCl.....	49
<b>Figura 24</b> - Espectro na região do infravermelho: (a) NPCC, (b) P7-1, (c) P7-2 e (d) P7-3. ....	50
<b>Figura 25</b> - Espectro na região do infravermelho: (a) NPCC, (b) CT.....	51
<b>Figura 26</b> - Curvas termogravimétricas TG/DTG para as nanopartículas comerciais (NPCC).....	52
<b>Figura 27</b> - Curvas termogravimétricas TG/DTG para P7-1, P7-2 e P7-3. ....	53
<b>Figura 28</b> - Curvas termogravimétricas TG/DTG para CT em comparação com NPCC. ....	54
<b>Figura 29</b> - Imagens de MEV de nanopartículas de $\text{CaCO}_3$ comerciais – NPCC – com escala de (a) 2 $\mu\text{m}$ e (b) 500 nm. ....	55
<b>Figura 30</b> - <b>Espectro</b> EDS das nanopartículas de carbonato de cálcio comerciais (NPCC).....	55
<b>Figura 31</b> - Imagens de MEV das amostras P7-1 (a, b), P7-2 (c, d) e P7-3 (e, f). ....	56
<b>Figura 32</b> - Espectro EDS das amostras (a) P7-1, (b) P7-2 e (c) P7-3.....	57
<b>Figura 33</b> - Imagens de MEV das amostras CT com escala de (a) 1 $\mu\text{m}$ e (b) 500 nm. ....	57
<b>Figura 34</b> - Espectro EDS da amostra CT. ....	58
<b>Figura 35</b> - Imagens de MET das nanopartículas comerciais (NPCC). ....	60
<b>Figura 36</b> - Imagens de MET das nanopartículas sintetizadas (CT).....	60
<b>Figura 37</b> - Curvas de distribuição de tamanho DLS para as amostras NPCC e CT. ....	61
<b>Figura 38</b> - Curvas termogravimétricas TG dos nanocompósitos NPCC em comparação com o polímero epóxi puro. ....	63

<b>Figura 39</b> - Curvas termogravimétricas DTG dos nanocompósitos NPCC em comparação com o polímero epóxi puro. ....	64
<b>Figura 40</b> - Curvas termogravimétricas TG dos nanocompósitos CT em comparação com o polímero epóxi puro. ....	64
<b>Figura 41</b> - Curvas termogravimétricas DTG dos nanocompósitos CT em comparação com o polímero epóxi puro. ....	65
<b>Figura 42</b> - Curvas termogravimétricas TG/DTG dos nanocompósitos epóxi com diferentes concentrações de NPCC e CT. ....	66
<b>Figura 43</b> - Curvas DSC da primeira rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% NPCC, (c) 2,5% NPCC, (d) 3% NPCC e (e) 5% NPCC. ....	67
<b>Figura 44</b> - Curvas DSC da segunda rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% NPCC, (c) 2,5% NPCC, (d) 3% NPCC e (e) 5% NPCC. ....	68
<b>Figura 45</b> - Curvas DSC da primeira rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% CT, (c) 2,5% CT, (d) 3% CT e (e) 5% CT. ....	68
<b>Figura 46</b> - Curvas DSC da segunda rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% CT, (c) 2,5% CT, (d) 3% CT e (e) 5% CT. ....	69
<b>Figura 47</b> - Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos com NPCC e do polímero epóxi puro. ....	70
<b>Figura 48</b> - Curvas $\tan \delta$ em função da temperatura a 1 Hz dos nanocompósitos com NPCC e do polímero epóxi puro. ....	70
<b>Figura 49</b> - Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos com CT e do polímero epóxi puro. ....	71
<b>Figura 50</b> - Curvas $\tan \delta$ em função da temperatura a 1 Hz dos nanocompósitos com CT e do polímero epóxi puro. ....	71
<b>Figura 51</b> - Imagem de MEV do polímero epóxi puro com escala de 200 $\mu\text{m}$ . ....	74
<b>Figura 52</b> - Imagens de MEV com escala de 200 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC. ....	75
<b>Figura 53</b> - Imagens de MEV com escala de 200 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT. ....	75
<b>Figura 54</b> - Imagens de MEV com escala de 30 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC. ....	76

<b>Figura 55</b> - Imagens de MEV com escala de 30 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT. ....	76
<b>Figura 56</b> - Imagens de MEV com escala de 5 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC. ....	77
<b>Figura 57</b> - Imagens de MEV com escala de 1 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC. ....	78
<b>Figura 58</b> - Imagens de MEV com escala de 5 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT. ....	79
<b>Figura 59</b> - Imagens de MEV com escala de 1 $\mu\text{m}$ do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT. ....	80
<b>Figura 60</b> - Imagens de AFM: (a) região nanoindentada apresentando alguns pontos em regiões com arranhões do compósito e (b) marca impressa no compósito pelo nanoindentador. ....	81
<b>Figura 61</b> - Curvas de tensão-deformação: (a) epóxi puro e os nanocompósitos com nanopartículas comerciais (NPCC) e (b) epóxi puro e os nanocompósitos com nanopartículas sintetizadas (CT). ....	81
<b>Figura 62</b> - Módulo de elasticidade dos nanocompósitos e do epóxi puro. ....	82
<b>Figura 63</b> - Profundidade máxima indentada pelo nanoindentador nos nanocompósitos e no epóxi puro. ....	83
<b>Figura 64</b> - Dureza dos nanocompósitos e do epóxi puro. ....	84
<b>Figura 65</b> - Definição do parâmetro skewness e a curva de distribuição de amplitude. ....	86
<b>Figura 66</b> - Definição do parâmetro kurtosis. ....	86
<b>Figura 67</b> - Rugosidade média quadrática em função da concentração de $\text{CaCO}_3$ nos compósitos. ....	87
<b>Figura 68</b> - Perfil de rugosidade do epóxi puro. ....	88
<b>Figura 69</b> - Perfis de rugosidade: (a) nanocompósito 1% NPCC, (b) nanocompósito 2,5% NPCC, (c) nanocompósito 3% NPCC e (d) nanocompósito 5% NPCC. ....	88

<b>Figura 70</b> - Perfis de rugosidade: (a) nanocompósito 1% CT, (b) nanocompósito 2,5% CT, (c) nanocompósito 3% CT e (d) nanocompósito 5% CT.....	89
<b>Figura 71</b> - Ângulo de contato em função da concentração de CaCO <sub>3</sub> nos compósitos. ....	91
<b>Figura 72</b> - Ângulo de contato para o epóxi puro.....	92
<b>Figura 73</b> - Ângulo de contato para os nanocompósitos NPCC. ....	92
<b>Figura 74</b> - Ângulo de contato para os nanocompósitos CT.....	92
<b>Figura 75</b> - Ângulo de contato e rugosidade em função da concentração de nanopartículas comerciais (NPCC) nos compósitos. ....	93
<b>Figura 76</b> - Ângulo de contato e rugosidade em função da concentração de nanopartículas sintetizadas (CT) nos compósitos. ....	93
<b>Figura 77</b> - Superfície hidrofóbica onde o líquido não preenche necessariamente os sulcos da superfície e gota repousa sobre um compósito de sólido e ar. ....	94

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> – Características do nano-carbonato de cálcio comercial – NPCC-602.....	34
<b>Tabela 2</b> – Amostras sintetizadas pelo método mecanoquímico e parâmetros avaliados. ....	38
<b>Tabela 3</b> – Quantidades em massa dos reagentes para sintetizar as amostras através do método mecanoquímico. ....	39
<b>Tabela 4</b> – Resultados das perdas de massa das nanopartículas até 800°C.....	54
<b>Tabela 5</b> – Resultados da análise de DLS.....	61
<b>Tabela 6</b> – Resultados das perdas de massa dos nanocompósitos e do epóxi puro até 800°C. ....	62
<b>Tabela 7</b> – Fatores de estabilidade térmica dos nanocompósitos e do epóxi puro...	63
<b>Tabela 8</b> – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função de diferentes temperaturas para os nanocompósitos e o epóxi puro.....	72
<b>Tabela 9</b> – Transição vítrea dos nanocompósitos e do epóxi puro. ....	72
<b>Tabela 10</b> – Resultados da nanoindentação dos nanocompósitos e do epóxi puro.	82
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros de rugosidade dos nanocompósitos e do epóxi puro.....	87
<b>Tabela 12</b> – Ângulo de contato, rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) e frações sólida e do ar em contato com o líquido para os compósitos. ....	95

## LISTA DE SIGLAS

- AFM – Microscopia de força atômica (atomic force microscopy).
- BH-TEC – Parque Tecnológico de Belo Horizonte.
- CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno.
- DGEBA – Diglicidil éter de bisfenol A.
- DLS – Espalhamento dinâmico de luz (dynamic light scattering).
- DMA – Análise dinâmico-mecânica (dynamic mechanical analyzer).
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial (differential scanning calorimetry).
- DTG – Derivada da termogravimetria.
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva (energy-dispersive X-ray spectroscopy).
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho (Fourier-transform infrared spectroscopy).
- GCC – Carbonato de cálcio mineral (ground calcium carbonate).
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão.
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
- NPCC – Nano-carbonato de cálcio precipitado (nano precipitated calcium carbonate).
- NTC – Nanotubos de carbono.
- PCC – Carbonato de cálcio precipitado (precipitated calcium carbonate).
- PDI – Índice de polidispersividade (polydispersity index).
- TETA – Trietilenotetramina.
- TDI – Temperatura de degradação inicial.
- TG – Termogravimetria.
- Tg – Transição vítrea.
- UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$  – Número natural.

$\lambda$  – Comprimento de onda.

$d_{hkl}$  – Espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva.

$hkl$  – Índices de Miller.

$\theta$  – Ângulo de Bragg.

$T_{m\acute{a}x}$  – Temperatura na taxa máxima de degradação do material.

$T_{50\%}$  – Temperatura em que 50% em peso do material foi degradado.

$E'$  – Módulo de armazenamento.

$H$  – Dureza.

$P_{m\acute{a}x}$  – Carga máxima de penetração do nanoindentador.

$A$  – Área da impressão residual plástica.

$R_a$  – Rugosidade média.

$R_q$  – Rugosidade media quadrática.

$N$  – Número de medidas de rugosidade.

$d_j$  – Desvio do perfil médio da superfície

$S_{SK}$  – *Skewness* (assimetria).

$R_{KU}$  – *Kurtosis* (fator de achatamento).

$\theta_E$  – Ângulo de contato entre a água e a superfície do substrato.

$\gamma_{SL}$  – Energia superficial entre a fase sólida e a fase líquida.

$\gamma_{SV}$  – Energia superficial entre a fase sólida e a fase vapor.

$\gamma$  – Energia superficial entre a fase líquida e a fase vapor.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1. NANOTECNOLOGIA.....	19
2.2. CARBONATO DE CÁLCIO .....	20
2.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO ATRAVÉS DO MÉTODO MECANOQUÍMICO .....	23
2.4. EPÓXI .....	28
2.5. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	31
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	33
3.1. OBJETIVOS GERAIS.....	33
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	34
4.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO .....	34
4.1.1. <b>Materiais</b> .....	34
4.1.2. <b>Método de síntese das nanopartículas de carbonato de cálcio</b> .....	35
4.1.3. <b>Caracterização das nanopartículas de carbonato de cálcio</b> .....	39
4.2. ELABORAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE CaCO <sub>3</sub> EM MATRIZ EPÓXI....	42
4.2.1. <b>Materiais</b> .....	42
4.2.2. <b>Método de produção dos nanocompósitos</b> .....	42
4.2.3. <b>Caracterização dos nanocompósitos epóxi/nanopartículas de CaCO<sub>3</sub></b> ....	44
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
5.1. NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO .....	47
5.1.1. <b>Difração de Raios-X</b> .....	47
5.1.2. <b>Espectroscopia na Região do Infravermelho</b> .....	50
5.1.3. <b>Análise Termogravimétrica</b> .....	52
5.1.4. <b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	55
5.1.5. <b>Microscopia Eletrônica de Transmissão</b> .....	59
5.1.6. <b>Espalhamento Dinâmico de Luz</b> .....	61
5.2. NANOCOMPÓSITOS DE CaCO <sub>3</sub> EM MATRIZ EPÓXI .....	62
5.2.1. <b>Análise Termogravimétrica</b> .....	62
5.2.2. <b>Calorimetria Exploratória Diferencial</b> .....	67
5.2.3. <b>Análise Dinâmico-Mecânica</b> .....	69



<b>5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>73</b>
<b>5.2.5. Nanoindentação .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2.6. Rugosidade .....</b>	<b>85</b>
<b>5.2.7. Molhabilidade (ângulo de contato) .....</b>	<b>90</b>
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>96</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>98</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Existe uma demanda crescente na sociedade por materiais mais eficientes, com desempenho elevado, vida útil prolongada, custo reduzido e cujos processos de síntese sejam cada vez mais ecologicamente conscientes. Isso impulsiona as constantes inovações na área de nanomateriais, que refletem em um crescimento do mercado nacional e global de nanotecnologia.

Os nanomateriais têm sido amplamente aplicados em materiais poliméricos, com o intuito de conjugar as melhores características da carga e da matriz e de produzir novos materiais multifuncionais com propriedades singulares.

O epóxi é um polímero termorrígido que possui uma boa aderência, estabilidade dimensional, resistência mecânica, química e à corrosão, assim como uma boa processabilidade (PETRIE, 2006). Esse material é muito versátil e empregado na produção de diversos compósitos de engenharia, uma vez que diferentes formulações resultam em múltiplos tipos de epóxi com características particulares (PASCAULT e WILLIAMS, 2010).

As nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) possuem custo baixo, grande área superficial e baixa razão de aspecto (HE *et al.*, 2013). Elas são comumente utilizadas como carga, extensor ou pigmento para papel, tinta, borracha e plásticos em várias indústrias (TSUZUKI, PETHICK e MCCORMICK, 2000; SARGHEINI, ATAIE e SALILI, 2011).

Dessa forma, a incorporação do nano-carbonato de cálcio à resina epóxi pode resultar em uma melhora na performance do polímero dependendo da forma, do tamanho, das características de superfície e do grau de dispersão das nanocargas (CHAN, WU, *et al.*, 2002).

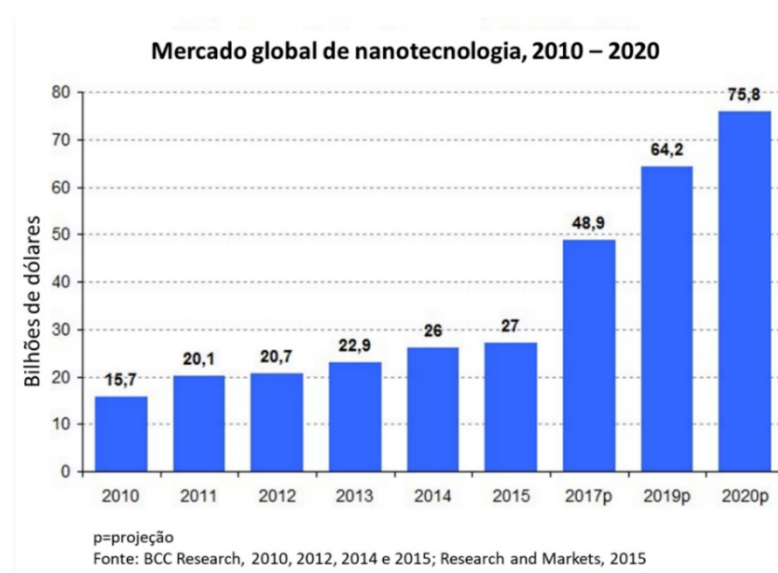
Sob essa perspectiva, o presente trabalho descreve a síntese de nanopartículas de carbonato de cálcio através do método mecanoquímico e a produção de compósitos epóxi/nano-carbonato de cálcio a partir do processamento e dispersão no moinho de três rolos sem a adição de solventes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia pode ser definida como a manipulação controlada de átomos, moléculas e materiais para formar estruturas com, no mínimo, uma dimensão inferior à 100 nm. Nanomateriais com estruturas bastante diversas e, com comportamentos inusitados podem ser encontrados neste campo tecnológico (OECD, 2016). Por consequência, a nanotecnologia vem despertando interesse e atraindo investimentos público e privado.

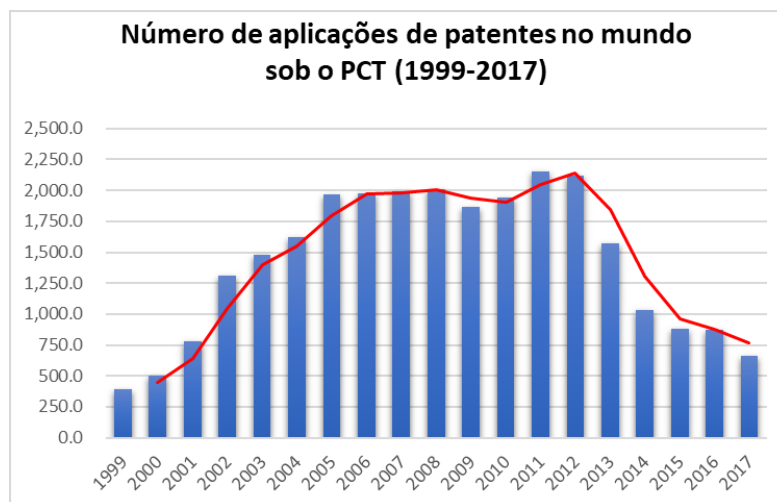
Segundo a BCC Research (2016), o mercado global de nanotecnologia deve atingir US\$ 76 bilhões até 2020, indicando uma taxa média de crescimento anual de 23% desde 2015. Os maiores contribuintes para esse crescimento significativo são os nanomateriais, que em 2015 foram responsáveis por 73% do setor e poderão estender sua participação a 82% até 2019 (Figura 1) (MCWILLIAMS, 2016). No cenário brasileiro, o mercado de nanotecnologia movimentou cerca de US\$ 50 milhões em 2014 e conforme a Pesquisa de Inovação Tecnológica do IBGE do mesmo ano, 975 empresas empregaram nanotecnologia em suas atividades, sendo que somente 16,3% delas investiram em pesquisa e desenvolvimento (IBGE, 2014).



**Figura 1** - Gráfico referente ao mercado global de nanotecnologia de 2010 até 2020.  
 Fonte: BCC Research. MCWILLIAMS, 2016.

A relevância dos nanomateriais também é evidenciada através do número de patentes depositadas ao longo dos últimos anos (Figura 2). Apesar desse número

diminuir desde 2013, a tecnologia produzida é extremamente relevante para a economia, principalmente de países em desenvolvimento, pois ela confere competitividade tecnológica e econômica.



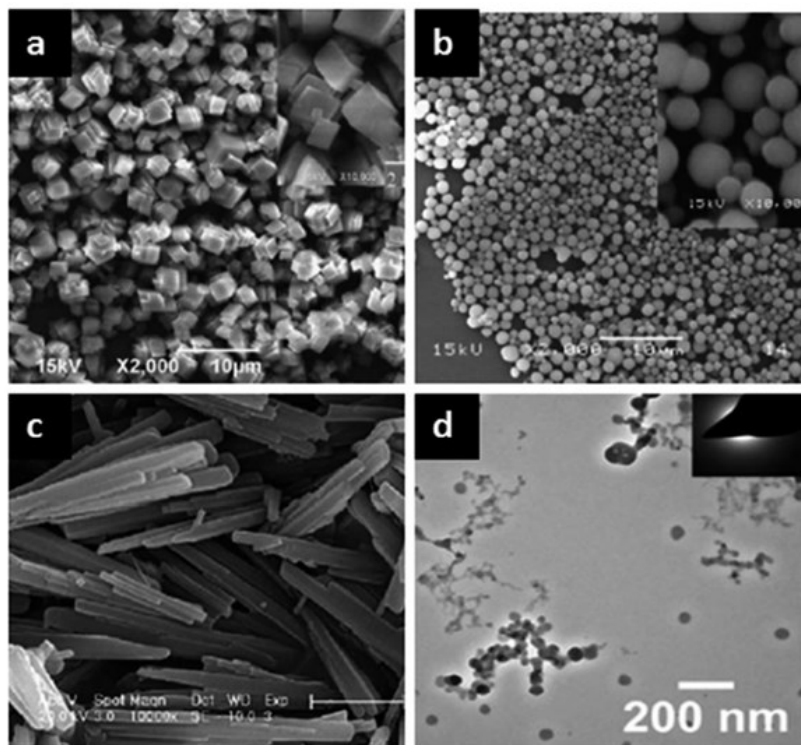
**Figura 2** - Patentes de nanotecnologia depositadas no mundo sob o PCT (*Patent Co-operation Treaty*) no mundo entre 1999 e 2017.  
Fonte: OECD, 2019.

## 2.2. CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) corresponde a 4% da crosta terrestre, sendo, portanto, um material abundante e barato. Além disso, ele é biocompatível, monocristalino, inodoro e praticamente insolúvel em água (THRIVENI *et al.*, 2016; LIN e CHAN, 2012).

Esse composto inorgânico apresenta diferentes polimorfos cristalinos anidros: calcita, quando seus cristais apresentam a forma romboédrica ou trigonal; aragonita, quando eles têm a forma ortorrômbica; e vaterita, quando a cristalização ocorre segundo o sistema hexagonal (TANG, YU e ZHAO, 2009). Esse polimorfismo (Figura 3) confere diferenças em solubilidade, processabilidade e estabilidade físico-química. A calcita é termodinamicamente a morfologia mais estável, enquanto a aragonita é metaestável e transita irreversivelmente em calcita a  $400^\circ\text{C}$  e, a vaterita, morfologia menos prevalente também metaestável, se transforma em calcita e aragonita sob condições geológicas (CHONG e SHEIKHOESLAMI, 2001).

O carbonato de cálcio também pode ser encontrado em sua forma amorfa ou hidratada, como, por exemplo, carbonato de cálcio monohidratado ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e carbonato de cálcio hexahidratado ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (TANG, YU e ZHAO, 2009).



**Figura 3** - Morfologias típicas dos diferentes polimorfos do  $\text{CaCO}_3$ : (a) calcita romboédrica, (b) vaterita esférica, (c) aragonita em forma de bastão e (d) sementes de carbonato de cálcio amorfo. Fonte: BOYJOO, PAREEK e LIU, 2014.

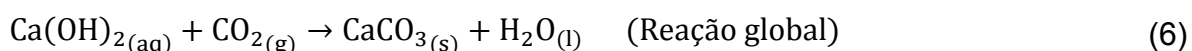
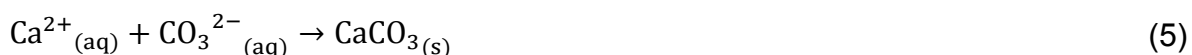
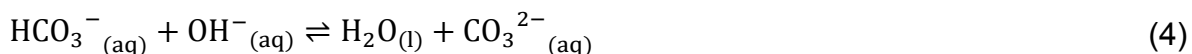
O carbonato de cálcio pode ser utilizado como carga, extensor, pigmento e antiácido em diversas indústrias (indústria de papel e celulose, tintas, plásticos, borrachas, lubrificantes, cosméticos, têxtil, farmacêutica e alimentícia), dependendo da sua pureza, opacidade, grau de brancura, morfologia, reologia, área superficial específica, distribuição granulométrica e capacidade de adsorção (ALTINER, 2018; ALDEA *et al.*, 2016).

Frequentemente encontrado em jazidas de calcário, dolomita e mármore, o carbonato de cálcio mineral (GCC) apresenta partículas com granulometria superior a 1 micrômetro, pureza química entre 80 a 99% e impurezas como óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (DENHOLM, WILLIAMS e HARDY, 2003; MINERALS TECHNOLOGIES, 2018). Em razão dessas características menos específicas de pureza, tamanho e morfologia, a maioria das indústrias emprega o carbonato de cálcio precipitado (PCC), porque esse material pode ser sintetizado controlando-se as suas propriedades para atender às necessidades da aplicação.

O desenvolvimento e a otimização de processos de produção do carbonato de cálcio precipitado ampliaram as suas aplicações, principalmente, na produção de compósitos, uma vez que esse material pode ser obtido com alta pureza química e uma faixa granulométrica entre 0,02 a 2 micrômetros (LIN e CHAN, 2012).

O carbonato de cálcio precipitado pode ser sintetizado através de diferentes rotas, sendo o método de carbonatação o mais usado comercialmente por empregar uma matéria-prima barata: o calcário comercial. O calcário cominuído é queimado em um forno de cal a cerca de 1000°C, onde se decompõe em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A hidratação controlada da cal gera uma polpa de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) concentrada, que reage com o dióxido de carbono borbulhado nessa suspensão, formando um sistema gás - líquido - sólido (ALDEA *et al.*, 2016; TEIR, ELONEVA e ZEVENHOVEN, 2005).

A reação de carbonatação está descrita nas Equações 1 a 6.



Segundo ALTINER (2018), ALDEA *et al.* (2016) e EGUCHI *et al.* (2011), existem diversos parâmetros que influenciam a reação de carbonatação e a produção do carbonato de cálcio precipitado como a concentração dos reagentes, razão entre os íons Ca<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, pH, temperatura, tempo de residência, fluxo volumétrico de líquido ou gás e velocidade de agitação. Esses dois últimos fatores são determinantes na transferência de massa gás - líquido e, conseqüentemente, na velocidade da reação, pois a dissolução do dióxido de carbono (Equação 2) é a etapa mais lenta.

Como a baixa dissolução de CO<sub>2</sub> gera baixos rendimentos do processo de produção de micro e nanopartículas de CaCO<sub>3</sub>, utiliza-se preferencialmente reatores cujos layouts otimizam o contato íntimo entre líquido e gás. Essa

otimização pode ocorrer através da presença de microborbulhadores como pedra difusora, placa com orifício múltiplo, membranas, sonda ultrassônica, aspersor de formato radial, circuladores de alto cisalhamento, entre outros (ALTINER, 2018).

Além disso, a utilização de aditivos orgânicos durante a reação de carbonatação pode limitar ou direcionar o crescimento dos grãos, influenciando diretamente no tamanho médio das partículas e em suas morfologias (BOYJOO, PAREEK e LIU, 2014).

Apesar da produção comercial de carbonato de cálcio precipitado priorizar o método de carbonatação, a necessidade de controlar diversas variáveis de processo dificulta a performance de uma reação homogênea, gerando partículas aglomeradas com uma grande variedade de estruturas cristalinas e morfologias (ALDEA *et al.*, 2016; BOYJOO, PAREEK e LIU, 2014; EGUCHI *et al.*, 2011; TSUZUKI e MCCORMICK, 2004).

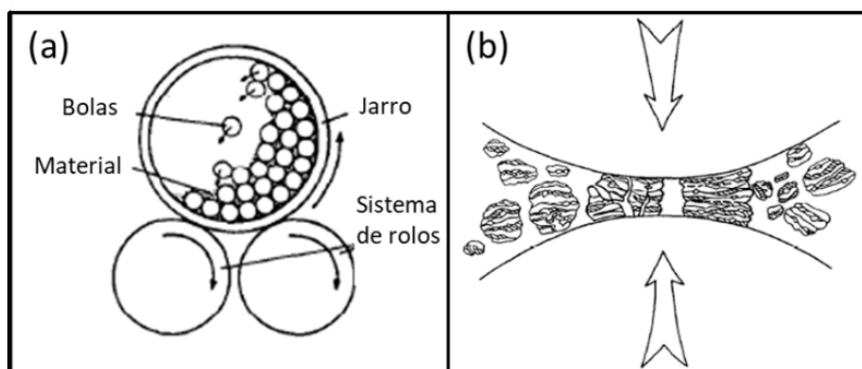
Isso impulsiona a pesquisa de outras rotas de síntese para a produção de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , como o método mecanoquímico. Ele permite que as reações químicas ocorram em um ambiente uniforme em escala nanométrica, produzindo partículas com estrutura e morfologia regulares e uma estreita distribuição granulométrica, utilizando um número menor de parâmetros. (TSUZUKI e MCCORMICK, 2004).

### 2.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO ATRAVÉS DO MÉTODO MECANOQUÍMICO

O termo mecanoquímica foi introduzido por Wilhelm Ostwald (1911) e refere-se às reações químicas envolvendo reagentes no estado sólido e iniciadas mecanicamente. Em outras palavras, a mecanoquímica estuda a correlação entre as formas de energia mecânica e química. (BOLDYREV, 2006).

O método mecanoquímico permite a ativação mecânica de reações químicas em estado sólido através da transferência de energia dos eventos de colisão dos corpos moedores (MCCORMICK, 1995). Logo, o moinho de bolas exerce a função de um reator químico (Figura 4) (PEI *et al.*, 2017), cujos parâmetros de processamento incluem a energia transferida ao sistema, a frequência das colisões, o tamanho do meio de moagem (razão mássica entre o conjunto de esferas e os reagentes em pó),

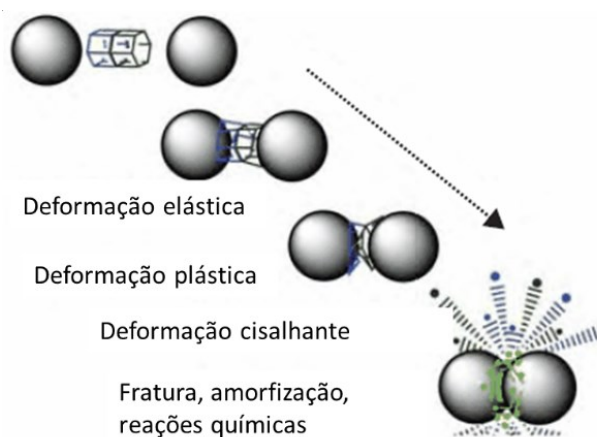
a termodinâmica da reação de deslocamento e o tempo de processamento (MCCORMICK *et al.*, 2001).



**Figura 4** - Ilustração esquemática: (a) de um moinho de bolas e (b) da colisão bola-pó-bola.  
Fonte: KOCH e WHITTENBERGER, 1996.

A energia transferida depende da velocidade de rotação e do tipo de moinho e, juntamente com a frequência das colisões, influencia diretamente no tempo de moagem e nas temperaturas locais dentro do jarro do moinho. A temperatura local após a colisão de uma esfera é alta, podendo chegar próximo das temperaturas de fusão dos reagentes. Isso auxilia no aumento da cinética da reação química e, conseqüentemente, viabiliza que o processo se complete a uma temperatura próxima da temperatura ambiente. Portanto, quanto mais energética for a moagem, mais rápida a reação se processa (MCCORMICK *et al.*, 2001; KOCH e WHITTENBERGER, 1996).

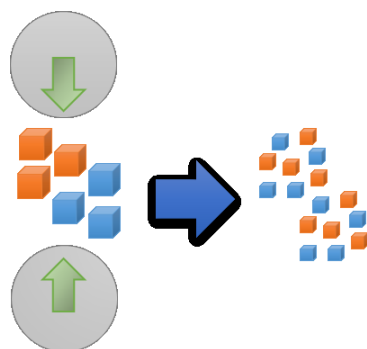
Durante o processo de moagem, ocorre continuamente deformação plástica, fratura e regeneração das partículas através das colisões com os corpos moedores (Figura 5), gerando alterações de composição e rápido refinamento microestrutural (TSUZUKI, PETHICK e MCCORMICK, 2000).



**Figura 5** - Deformações presentes durante uma moagem no moinho de bolas.  
Fonte: KOCH e WHITTENBERGER, 1996.

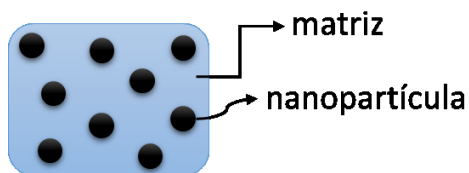


Esse refinamento microestrutural (Figura 6) se traduz na fragmentação e redução granulométrica das partículas dos reagentes. Nesse estágio, a exposição de uma grande área superficial das partículas permite que as reações químicas ocorram nas suas interfaces (TSUZUKI e MCCORMICK, 2004), gerando produtos na escala nanométrica (MCCORMICK *et al.*, 2001).



**Figura 6** - Refinamento microestrutural das partículas dos reagentes.

Para evitar um alto grau de aglomeração do produto desejado é necessário que a reação química seja de deslocamento, com o objetivo de gerar um subproduto que auxilie na separação das partículas durante o estágio de crescimento dos grãos. É preferível que esse subproduto consista em uma matriz salina, por exemplo de NaCl, KCl ou CaCl<sub>2</sub>, que possa ser removida facilmente por dissolução seletiva ou sublimação. Além disso, a fração volumétrica das partículas de interesse no produto final da moagem deve ser inferior a 10% para garantir que a matriz de sal funcione como uma barreira sólida, impedindo a percolação das partículas e mantendo-as dispersas (Figura 7) (PEI *et al.*, 2017; TSUZUKI, PETHICK e MCCORMICK, 2000).

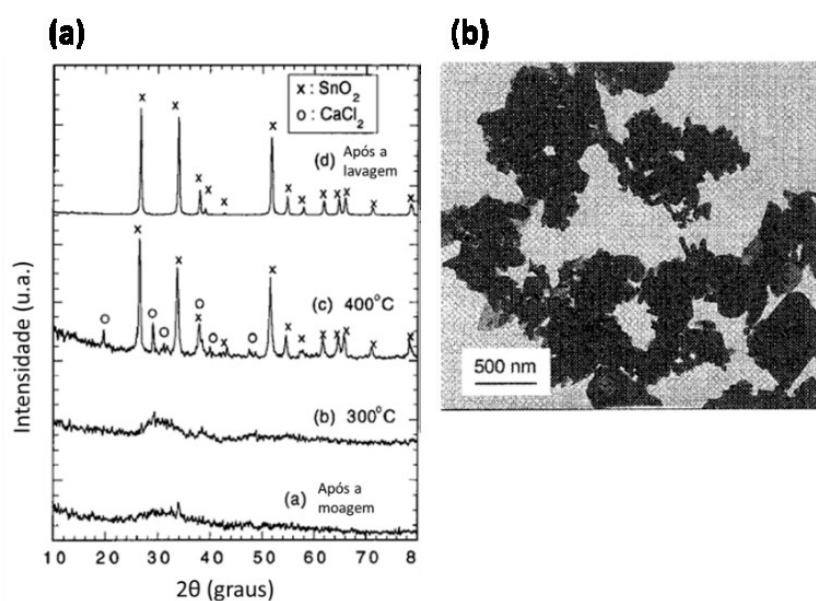
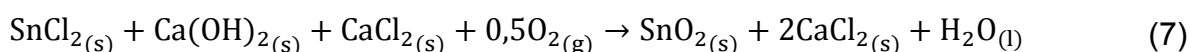


**Figura 7** - Subproduto da reação funciona como uma matriz mantendo as nanopartículas dispersas.

Os trabalhos que abordam o método mecanoquímico utilizam fração volumétrica ao invés de fração mássica como um parâmetro do processo, porque as quantidades dos reagentes e dos corpos moedores são definidas com base no volume do jarro do moinho.

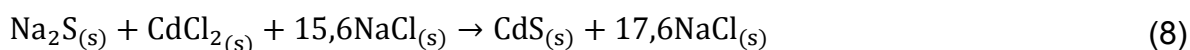
O método mecanoquímico permite a síntese de uma ampla gama de nanopartículas incluindo metais, óxidos metálicos binários e terciários, sulfetos, nitretos, carbonatos e pontos quânticos de semicondutores II - VI (PEI *et al.*, 2017).

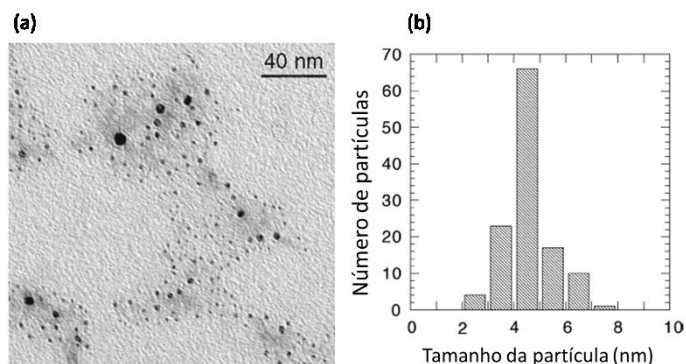
Segundo TSUZUKI e MCCORMICK (2000), nanopartículas de SnO<sub>2</sub> (Figura 8) podem ser sintetizadas através da reação apresentada na Equação 7 e subsequente tratamento térmico, gerando agregados com aproximadamente 400 nm. A adição do diluente CaCl<sub>2</sub> aos reagentes para diminuir a fração volumétrica de SnO<sub>2</sub> de 29 para 9% no produto final da moagem resultou em nanopartículas mais separadas e com diâmetro médio de 60 nm.



**Figura 8** - (a) Difração de raios-X do produto da reação apresentada na Equação 7 e (b) imagem de MET das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> após o tratamento térmico a 400°C e remoção do CaCl<sub>2</sub>.  
Fonte: TSUZUKI e MCCORMICK, 2000.

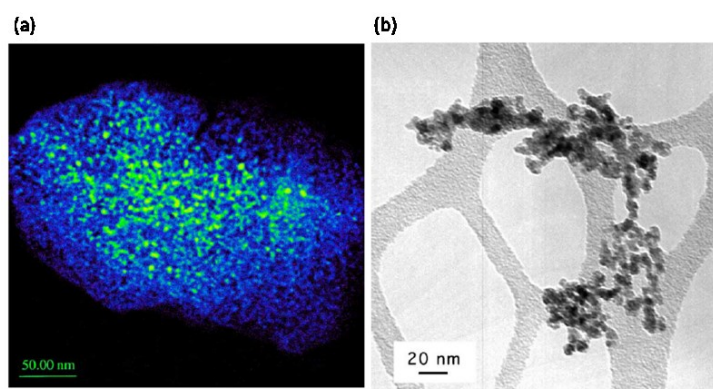
NAKASHIMA, TSUZUKI e JOHNSONA (1999) também produziram nanopartículas de CdS (Figura 9), que é um semicondutor II - VI com um *bandgap* direto de 2,4 eV a partir do método mecanoquímico (Equação 8), controlando o tamanho das partículas ao se variar o tamanho do meio de moagem (razão mássica bola:pó).





**Figura 9** - (a) Monocamada de nanopartículas de CdS. A região se deteriorou muito rapidamente com a exposição ao feixe de elétrons. (b) Distribuição de tamanho de nanopartículas de CdS. Fonte: NAKASHIMA, TSUZUKI e JOHNSON, 1999 e TSUZUKI e MCCORMICK, 2004.

Muitas reações de oxidação-redução são extremamente exotérmicas quando produzem nanopartículas de metais. Um exemplo é a produção de partículas ultrafinas de níquel (Figura 10) segundo a Equação 9, que tem uma variação de entalpia de  $-507 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e ocorre de forma combustiva após um tempo crítico de ignição, tornando-se necessário avaliar a energia envolvida no processo para evitar acidentes (TSUZUKI e MCCORMICK, 2004).



**Figura 10** - Imagens de MET: (a) mapeamento de níquel em uma partícula após a moagem (níquel em verde e NaCl em azul) e (b) nanopartículas de níquel. Fonte: TSUZUKI e MCCORMICK, 2004.

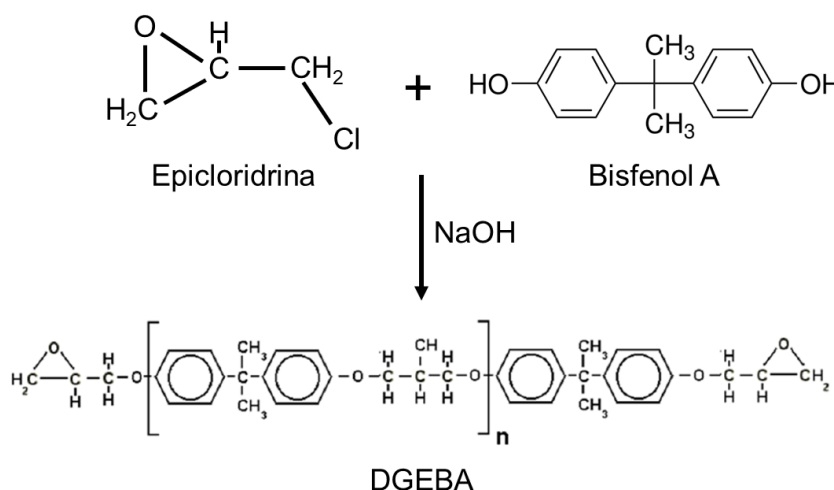
Dessa forma, para essas reações combustivas é importante a seleção adequada dos parâmetros de moagem para reduzir a energia de colisão e, conseqüentemente, as temperaturas locais dentro do sistema. Isso pode ser feito realizando a moagem em uma atmosfera inerte (atmosfera de argônio) ou por meio da adição de diluentes inertes como o subproduto da reação, por exemplo (TSUZUKI e MCCORMICK, 2004).

O método mecanoquímico possui potencial para produção em larga escala devido à alta eficiência, baixo custo e fácil remoção do subproduto (ACHIMOVÍČOVÁ *et al.*, 2008; TSUZUKI, PETHICK e MCCORMICK, 2000).

Além disso, a síntese de nanopartículas de carbonato de cálcio através do método mecanoquímico é muito interessante, porque ela pode ser considerada como uma tecnologia *green chemistry*, ou de menor impacto ambiental, à medida que limita ou elimina o uso e a geração de substâncias e/ou solventes tóxicos ou perigosos, buscando aplicar fontes alternativas de energia (SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, CHARMAS e WANIAK-NOWICKA, 2017).

## 2.4. EPÓXI

As resinas epóxi são caracterizadas pela presença de dois ou mais grupos funcionais epóxido ou oxirano, que são anéis C-O-C rígidos em sua estrutura, que podem sofrer reações de adição e polimerização. A resina epóxi mais utilizada é a diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) produzida a partir da reação de epoxidação entre epicloridrina e bisfenol A em meio alcalino (Figura 11) (PETRIE, 2006).

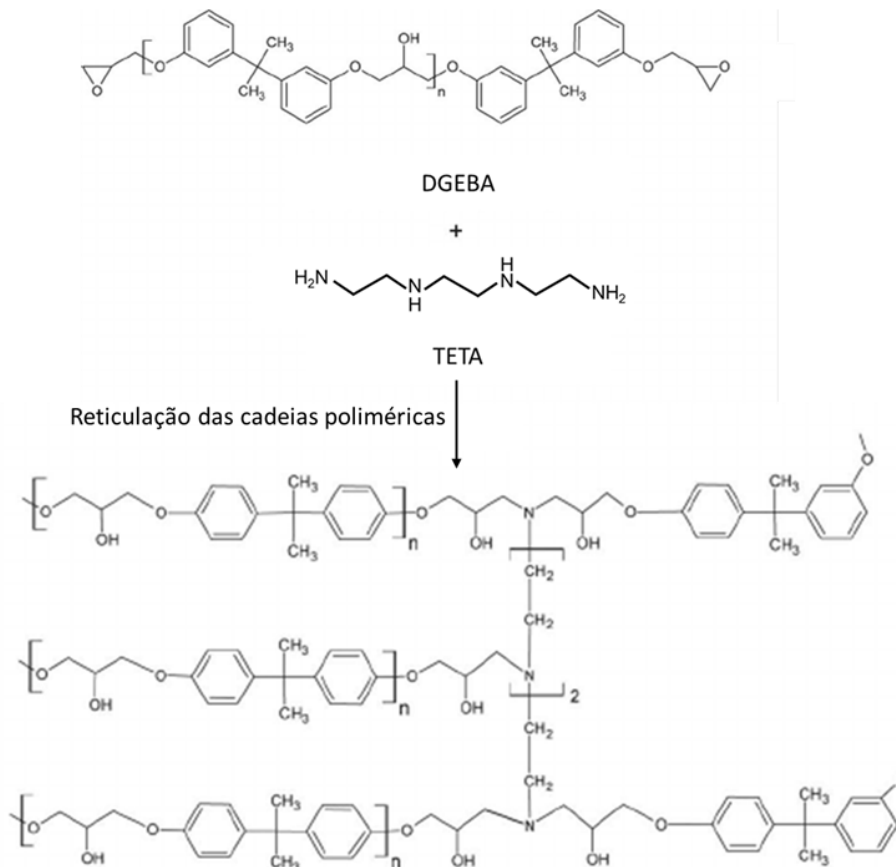


**Figura 11** - Esquema da reação de epoxidação e formação da resina epóxi DGEBA.

O anel epóxi é bem reativo e por isso existem vários agentes de cura capazes de reticular as cadeias poliméricas da resina epóxi DGEBA, originando diferentes polímeros epóxi com características singulares. Os agentes de cura podem ser aminas, fenóis, mercaptanas, isocianatos e ácidos e as suas reatividades aumentam

com o seu caráter nucleofílico. A seleção do agente de cura é determinante para a definição dos parâmetros de formulação do polímero. As aminas alifáticas, por exemplo, como a trietilenotetramina (TETA), permitem que a reação de reticulação ocorra a baixas temperaturas, enquanto quando as aminas aromáticas são utilizadas o processo de cura exige temperaturas mais elevadas (PASCAULT e WILLIAMS, 2010).

O processo de reticulação consiste na abertura do anel do grupo epóxi pelo agente de cura (funcionalidade maior que dois) repetidamente, promovendo a formação de ligações químicas cruzadas e o crescimento da cadeia polimérica (Figura 12) que é rapidamente ramificada, gerando uma estrutura macromolecular. À medida que a estruturação da rede tridimensional aumenta, a densidade de reticulação também cresce e, conseqüentemente, a viscosidade do material aumenta, o que caracteriza um processo de gelificação, no qual o líquido viscoso (monômeros da resina epóxi) torna-se um gel elástico. As reações de poliadição são exotérmicas e esse processo irreversível resulta na formação de um polímero termorrígido (PASCAULT e WILLIAMS, 2010; PETRIE, 2006).



**Figura 12** - Reticulação da resina epóxi DGEBA pela trietilenotetramina (TETA).

Os principais parâmetros de formulação do polímero epóxi são a relação resina e agente de cura, o programa de cura, necessário para garantir a conversão máxima da reação de reticulação e o tempo de manipulação, que deve ser suficiente para a aplicação adequada do material. O tempo de manipulação corresponde ao intervalo no qual o sistema epóxido encontra-se com a estrutura de gel, antes de se solidificar completamente (GARCIA, MIGUEZ e SOARES, 2005; PASCAULT e WILLIAMS, 2010).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura na qual o polímero passa de um estado vítreo para um estado elastomérico, pode sofrer alterações dependendo da reação de reticulação e do programa de cura do polímero. Esse parâmetro é importante, pois define o limite máximo de temperatura que o material suporta sem comprometer a sua integridade estrutural. Assim, as temperaturas de trabalho do epóxi costumam ficar de 20 a 30°C abaixo da  $T_g$  para viabilizar condições adequadas de segurança (SILVA, 2014).

Em geral, os polímeros formados pelo sistema DGEBA e amina alifática apresentam boa aderência e estabilidade dimensional, boa resistência mecânica, química e à corrosão, durabilidade, boa fluidez e, conseqüentemente, fácil processabilidade (PETRIE, 2006; SILVA, 2014).

Os sistemas baseados em polímero epóxi encontram diversas aplicações (Figura 13) na indústria de petróleo e gás, construção, automotiva, aeroespacial, artigos esportivos e elétrico/eletrônica como adesivos estruturais, revestimentos de superfície, compósitos de engenharia, entre outros (PASCAULT e WILLIAMS, 2010).



**Figura 13** - Aplicações das resinas epóxi no mundo em 2017.  
Fonte: (GRAND VIEW RESEARCH, 2018).

## 2.5. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos são materiais multifásicos, onde um dos componentes possui pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e se encontra disperso na matriz polimérica. A combinação de materiais com propriedades físico-químicas diferentes viabiliza a elaboração de produtos com características singulares, que não seriam alcançadas pelos constituintes individualmente e que podem resultar em melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e de superfície do sistema (ASKELAND e PHULÉ, 2011).

A adição de cargas às matrizes poliméricas era inicialmente realizada para reduzir o custo do polímero, mas com o avanço das pesquisas e do desenvolvimento tecnológico, elas passaram a desempenhar papel fundamental para melhorar o desempenho do produto final. Atualmente, o destaque das nanocargas é significativo, e podem inclusive compor novas estruturas híbridas, quando associadas a outro material nanométrico ou micrométrico. DI *et al.* (2016), por exemplo, prepararam um revestimento de epóxi preenchido com híbridos de óxido de grafeno e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que apresentaram maior resistência à corrosão em comparação com o nanocompósito epóxi/óxido de grafeno.

Entretanto, ainda existem diversos desafios na produção de nanocompósitos simples com apenas dois componentes. O maior e principal desses desafios é garantir a transferência das propriedades da nanocarga para a matriz polimérica sem afetar negativamente algum parâmetro de performance do polímero. Isso está diretamente relacionado com a dispersão das partículas na matriz e as interações interfaciais estabelecidas entre essas duas fases distintas. Sendo assim, a caracterização das nanocargas em relação ao tamanho, forma, razão de aspecto, propriedades de superfície e grau de dispersão é essencial para a compreensão das interações interfaciais entre as fases e, conseqüentemente, do desempenho do produto final (CHAN *et al.*, 2002).

As nanopartículas de carbonato de cálcio são comercialmente baratas, se comparadas com outras nanopartículas, e aplicadas como carga em diversos polímeros. Além disso, o fato de as nanopartículas de carbonato de cálcio apresentarem baixa razão de aspecto e uma grande área superficial pode resultar em uma interação interfacial forte entre a fase dispersa e a matriz polimérica (HE *et al.*, 2013).

Os trabalhos precedentes abordam com mais frequência as propriedades mecânicas do compósito epóxi/nanopartículas de carbonato de cálcio. JAIN, NARULA e CHOUDHARY (2009) produziram um nanocompósito epóxi com 4% em massa de nano  $\text{CaCO}_3$  que resultou em um aumento na rigidez, dureza e temperatura máxima de trabalho comparado com o epóxi puro. LI *et al.* (2005) obtiveram resultados experimentais que indicaram um aumento na resistência ao impacto do nanocompósito epóxi/nano  $\text{CaCO}_3$  quando a concentração de nanocarga é inferior a 6% em massa. HE *et al.* (2011) reportaram que a adição de pequenas concentrações mássicas de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  (2 a 6%) na resina epóxi usada como revestimento de fibras de carbono proporcionaram um aumento na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Em um estudo posterior, HE *et al.* (2013) relataram um aumento de 13,5% na resistência à compressão e 6,1% no módulo de elasticidade para o nanocompósito 4% m/m nano  $\text{CaCO}_3$ /epóxi/fibras de carbono.

Em razão do enfoque nas características mecânicas dos compósitos, este trabalho buscou complementar os estudos mecânicos avaliando também as propriedades de superfície dos materiais. Muitos artigos e trabalhos científicos analisam a superfície do compósito epóxi/nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  enquanto revestimento aplicado sobre um substrato. Porém, o estudo do nanocompósito individualmente sem a influência do substrato é relevante, porque permite compreender as interações interfaciais e o grau de polidispersividade das nanocargas na matriz e, conseqüentemente, as propriedades e o desempenho iniciais e isolados desse material.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVOS GERAIS

Produção de um nanocompósito constituído pela matriz polimérica epóxi e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e caracterização de suas propriedades termomecânicas e de superfície.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) pelo método mecanoquímico.
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas por análises de raios-X, FTIR, TG, MEV, MET e DLS, e, compará-las com nanopartículas de origem comercial.
- Produzir dois grupos de nanocompósitos formados pelo polímero epóxi e diferentes concentrações em massa de nanopartículas de carbonato de cálcio sintetizadas e de origem comercial.
- Caracterizar os nanocompósitos com nano-carbonato de cálcio sintetizado e nano-carbonato comercial a partir de análises de TG, DSC, DMA, MEV, nanoindentação, rugosidade e molhabilidade (ângulo de contato) para avaliar suas propriedades termomecânicas e de superfície em relação ao polímero epóxi puro.

## 4. METODOLOGIA

O trabalho consistiu em duas etapas: síntese de nanopartículas de carbonato de cálcio e produção dos nanocompósitos epóxi/nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ .

### 4.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO

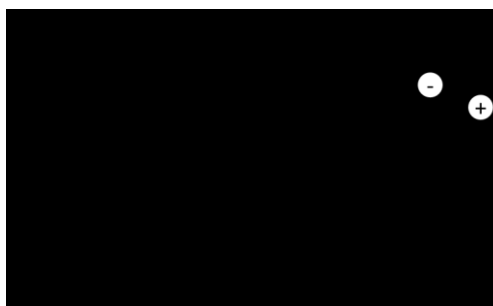
#### 4.1.1. Materiais

Os reagentes precursores da síntese de nanopartículas pelo método mecanoquímico, cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) foram comprados da Synth com pureza superior a 98% e utilizados sem qualquer modificação. Nanopartículas de carbonato de cálcio precipitado (NPCC) comercial, designado NPCC-602, foram fornecidas pela NanoMaterials Technology Co., Ltd. (China), representada no Brasil pela Lagos Indústria Química LTDA. De acordo com o fornecedor, a superfície das nanopartículas sofreram modificação com estearato de sódio ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NaO}_2$ ) (Figura 14).

**Tabela 1** – Características do nano-carbonato de cálcio comercial – NPCC-602.

Propriedades	Unidade	Resultado
Teor de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ )	%	95,04
Teor de carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ )	%	0,15
Tamanho médio das partículas	nm	60
Forma da partícula	-	Cúbica
Alvura	%	97

Fonte: Lagos Indústria Química LTDA, (2018).

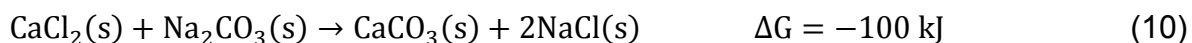


**Figura 14** - Estrutura química do estearato de sódio.

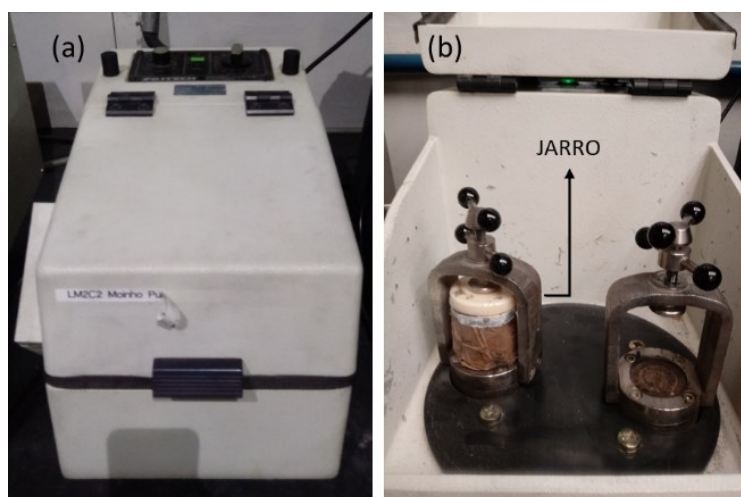
A amostra NPCC-602 será utilizada para a caracterização comparativa das nanopartículas obtidas a partir da síntese pelo método mecanoquímico e também será empregada em diferentes concentrações para a produção de nanocompósitos.

#### 4.1.2. Método de síntese das nanopartículas de carbonato de cálcio

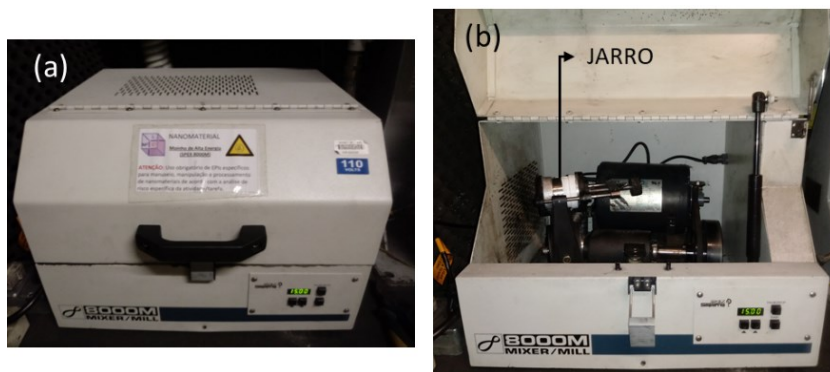
Segundo TSUZUKI, PETHICK e MCCORMICK (2000), a reação de síntese de carbonato de cálcio no estado sólido pode ser induzida mecanicamente a partir de seus reagentes precursores em um processo de moagem de alta energia, porque sua reação é termodinamicamente favorecida conforme a Equação 10.



Com o objetivo de estudar o método mecanoquímico, utilizou-se dois moinhos de alta energia, PULVERISETTE 7 (Fritsch) e SPEX 8000 M MIXER/MILL (Spex) (Figuras 15 e 16), do Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em colaboração com o Professor Doutor Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva.



**Figura 15** - Moinho de alta energia PULVERISETTE 7: (a) fechado e (b) aberto com o jarro de alumina.



**Figura 16** - Moinho de alta energia SPEX: (a) fechado e (b) aberto com o jarro de carbeto de tungstênio.

O PULVERISETTE 7 (Fritsch) possui jarro de alumina de 50 cm<sup>3</sup> e velocidade de rotação em torno de 600 rpm, enquanto o SPEX 8000 M (Spex) tem jarro de carbeto de tungstênio de 45 cm<sup>3</sup> e opera a 800 rpm.

Além dos moinhos de alta energia também foi utilizado o moinho U.S. STONEWARE JAR MILL 764AVM (Figura 17) do laboratório de Cimento do grupo CTNano (BH-TEC), que possui uma capacidade de produção maior, com um jarro de aço carbono de 820 cm<sup>3</sup>, porém uma velocidade de rotação significativamente menor, limitada a 100 rpm. A intenção ao se utilizar um moinho comum foi avaliar se somente a moagem de alta energia é capaz de fornecer a energia necessária para a progressão da reação química e tentar produzir um volume maior de material.



**Figura 17** - Moinho U.S. STONEWARE JAR MILL 764AVM.

De acordo com TSUZUKI e MCCORMICK (2004), pode-se obter nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> com morfologia uniforme ao evitar a combustão durante a moagem, reduzir a fração volumétrica da fase de CaCO<sub>3</sub> e controlar as condições de moagem como o tamanho dos corpos moedores e o tempo de residência do material no moinho.

A fração volumétrica de carbonato de cálcio pode ser reduzida adicionando o subproduto da reação apresentada na Equação 10, cloreto de sódio, aos reagentes. Existem vários estudos que abordam a influência do diluente nas características das nanopartículas sintetizadas pelo método mecanoquímico, relatando, principalmente, a redução no tamanho das nanopartículas. SARGHEINI, ATAIE e SALILI (2011) produziram nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  com características melhores utilizando o cloreto de sódio (NaCl) como matriz em comparação com o cloreto de potássio (KCl). ACHIMOVIČOVÁ *et al.* (2008) avaliaram a influência das matrizes orgânica ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) e inorgânica (NaCl) nas propriedades físico-químicas das nanopartículas de sulfeto de chumbo (II) ( $\text{PbS}$ ) e concluíram que a presença do diluente gera partículas pelo menos 2,5 vezes menores.

A produção de nanopartículas de carbonato de cálcio foi realizada em cinco etapas: secagem dos reagentes, moagem, tratamento térmico, remoção da matriz de sal por meio de lavagens e secagem do produto final (Figura 18).



**Figura 18** - Esquema com as etapas do processo de síntese das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ .

A primeira etapa do processo de síntese pelo método mecanoquímico consistiu na secagem dos reagentes, cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), cloreto de sódio (NaCl), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e cloreto de potássio (KCl) a  $180^\circ\text{C}$  por 8 horas para remover a umidade.

Em seguida, a mistura dos materiais precursores na proporção desejada (apresentada nas Tabelas 2 e 3) foi fechada nos jarros, juntamente com os corpos moedores. Para os moinhos de alta energia (PULVERISETTE 7 e SPEX 8000 M), o processo de adição da carga de reagentes e corpos moedores no jarro foi realizado em uma câmara seca com uma atmosfera inerte, ou seja, pobre em oxigênio e rica em argônio, a fim de evitar uma combustão no sistema fechado, que poderia decorrer de uma faísca gerada a partir do impacto dos corpos moedores com o pó fino. Enquanto para o moinho comum, U.S. STONEWARE, os materiais foram selados com atmosfera ambiente. As esferas utilizadas no PULVERISETTE 7 e no SPEX 8000 M eram de alumina com diâmetro de 12,7 mm e de aço com diâmetro de 20 mm, respectivamente. Nesses sistemas de alta energia, a razão mássica bola/reagentes em pó foi de 10:1, parâmetro este requerido para determinar a massa de reagentes

ao se fixar o valor de 10 ou 5% de fração volumétrica de  $\text{CaCO}_3$  ao final do processo de moagem. Já, para o moinho U.S. STONEWARE, utilizou-se uma combinação de esferas de aço de diferentes diâmetros: 7 mm, 12 mm e 21 mm. No sistema de moagem comum, os volumes ocupados pelas esferas e pelos reagentes correspondem a 30% e 20%, respectivamente, do volume total do jarro. Durante a segunda etapa, o tempo de residência dos pós secos na etapa de moagem foram de 4 e 24 horas para os moinhos de alta energia e o moinho do grupo CTNano (BH-TEC), respectivamente. O tempo de residência maior para o moinho comum se fez necessário para compensar a baixa velocidade de rotação do equipamento e permitir que a energia mecânica necessária para ativar a reação química fosse transferida para o sistema. A cinética da reação depende da energia envolvida nas colisões dos corpos moedores e os tempos para atingir a mesma microestrutura são diferentes para moinhos de baixa e alta energia (KOCH e WHITTENBERGER, 1996; KOCH, 2003).

A terceira etapa foi um tratamento térmico realizado a  $350^\circ\text{C}$  por 1 hora em uma mufla com o objetivo de melhorar a cristalinidade do produto da moagem.

Posteriormente, o material em pó foi lavado com água destilada em um banho ultrassônico por 30 minutos e filtrado a vácuo utilizando uma membrana da Merck com poros de  $0,4\ \mu\text{m}$  para remover a matriz de sal ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{KCl}$ ), que tem a função de dispersar as nanopartículas.

Finalmente, o material retido na membrana foi seco a  $60^\circ\text{C}$  por 12 horas e o  $\text{CaCO}_3$  em pó foi obtido.

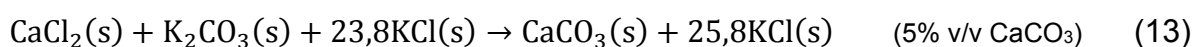
A Tabela 2 descreve todas as amostras sintetizadas pelo método mecanoquímico.

**Tabela 2** – Amostras sintetizadas pelo método mecanoquímico e parâmetros avaliados.

Amostra	% $\text{CaCO}_3$ vol.	Moinho	Matriz de sal
P7-1	10%	PULVERISETTE 7	$\text{NaCl}$
P7-2	5%	PULVERISETTE 7	$\text{NaCl}$
P7-3	5%	PULVERISETTE 7	$\text{KCl}$
S-1	10%	SPEX 8000 M	$\text{NaCl}$
S-2	5%	SPEX 8000 M	$\text{NaCl}$
S-3	5%	SPEX 8000 M	$\text{KCl}$
CT*	10%	U.S. STONEWARE	$\text{NaCl}$

\* Os parâmetros para CT foram definidos após a avaliação da moagem de alta energia e, por isso, utilizou-se 10% vol.  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{NaCl}$  como diluente.

As amostras com 10% de fração volumétrica de  $\text{CaCO}_3$  que utilizam  $\text{NaCl}$  como matriz de sal seguem a Equação 11, enquanto as amostras com 5% em volume de  $\text{CaCO}_3$  seguem as Equações 12 e 13 quando as matrizes são  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ , respectivamente. A Tabela 3 apresenta as quantidades em massa dos reagentes que passaram pelo processo mecanoquímico de acordo com a estequiometria das Equações 11, 12 e 13.



**Tabela 3** – Quantidades em massa dos reagentes para sintetizar as amostras através do método mecanoquímico.

Amostra	$\text{CaCl}_2$ (g)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)	$\text{NaCl}$ (g)	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (g)	$\text{KCl}$ (g)
P7-1	0,67	0,64	3,64	-	-
P7-2	0,34	0,33	4,28	-	-
P7-3	0,27	-	-	0,34	4,33
S-1	0,43	0,41	2,35	-	-
S-2	0,44	0,42	5,55	-	-
S-3	0,35	-	-	0,44	5,62
CT	44,39	42,40	240,79	-	-

Alguns parâmetros da síntese das nanopartículas pelo método mecanoquímico, tais como a fração volumétrica desejada do carbonato de cálcio no produto final da moagem (%  $\text{CaCO}_3$  vol.), a velocidade de rotação devido ao tipo de moinho utilizado e a influência da matriz de sal solúvel (dilúente adicionado em excesso) no processo de dispersão puderam ser avaliadas.

#### 4.1.3. Caracterização das nanopartículas de carbonato de cálcio

##### 4.1.3.1. Difração de Raios-X

A composição de fases das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  foram avaliadas por meio da difração de raios-X, descrita pela lei de Bragg (Equação 14), utilizando o aparelho da SHIMADZU, modelo XRD-7000 com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ ),

com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de 4°/min no intervalo de  $2\theta$  entre 10 a 70°.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (14)$$

Onde  $n$  é um número natural,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva,  $hkl$  são os índices de Miller e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe incidido).

#### 4.1.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

As bandas vibracionais correspondentes às ligações presentes nas nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  foram identificadas utilizando o espectrômetro Spotlight 400N FT-NIR Imaging System em um intervalo de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  no modo ATR com resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.3.3. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q5000-IR, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 25 e 800°C e com taxa de aquecimento de 10°C $\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises foram executadas em replicatas para reduzir os efeitos de flutuações das medidas sobre os resultados.

#### 4.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento Quanta 200, modelo FEG-FEI 200 no Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons com tensão de aceleração entre 5 e 30 kV. Foram realizadas dispersões das nanopartículas em etanol por 10 minutos em um banho



ultrassônico. A amostra CT também foi dispersa em etanol por 30 minutos em banho ultrassônico e depositada em uma grade de transmissão feita de cobre com orifícios de 400 mesh, revestido com uma camada de carbono do tipo *holey carbon*, da marca EMS.

#### 4.1.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise foi realizada utilizando um microscópio FEI Tecnai G2, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons de 200 kV. As amostras das nanopartículas de origem comercial e sintetizadas CT foram dispersas em etanol e colocadas em ultrassom por 10 minutos. Em seguida, foram depositadas 4 gotas da dispersão diretamente em uma grade de cobre com orifícios de 400 mesh, revestido com uma camada de carbono do tipo *holey carbon*, da marca EMS.

#### 4.1.3.6. Espalhamento Dinâmico de Luz

Os diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas de carbonato de cálcio de origem comercial e sintetizadas CT foram examinados por espalhamento dinâmico de luz laser (DLS) no analisador de partículas Litesizer 500 da Anton Paar. As nanopartículas foram suspensas em etanol com uma concentração de 100 ppm, dispersas durante 15 minutos em um ultrassom e vertidas em uma cubeta de quartzo. As medidas foram realizadas em replicatas a 25°C, utilizando o laser com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 660 nm. Neste comprimento de onda, o índice de refração e a absorbância (espectroscopia no UV visível) do carbonato de cálcio são 1,6543 e 0, respectivamente (GHOSH, 1999; ABOUTALEB e MOHAMMAD, 2013; TAO *et al.*, 2015).

## 4.2. ELABORAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE $\text{CaCO}_3$ EM MATRIZ EPÓXI

### 4.2.1. Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se a resina epóxi MC 130 e o endurecedor FD 129 (trietilenotetramina) da EpoxyFiber. Este endurecedor permite uma cura rápida a temperatura ambiente e os insumos foram caracterizados por SILVA *et al.* (2014) e CASTRO (2017).

Além disso, também foram utilizadas as nanopartículas sintetizadas CT, que apresentaram características mais interessantes como morfologia mais uniforme e menor tamanho médio das partículas, e as nanopartículas de origem comercial, NPCC-602, a título de comparação. A caracterização comparativa das nanopartículas sintetizadas e comerciais estão descritas e discutidas no tópico 5.1. deste trabalho.

### 4.2.2. Método de produção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos de  $\text{CaCO}_3$  em matriz epóxi foram preparados utilizando-se diferentes concentrações do nanomaterial NPCC-602 ou CT: 1%, 2,5%, 3% e 5% em massa. Essas concentrações foram estabelecidas considerando-se a baixa razão de aspecto da nanocarga e com base em trabalhos antecedentes que mostram que o desempenho dos materiais poliméricos pode ser aprimorado com a introdução de pequenas quantidades de carga (< 5% em peso) sem prejudicar a processabilidade dos compósitos (BIKIARIS, 2011; HE *et al.*, 2011). Além dos nanocompósitos também foi produzido um material de referência que consiste no polímero epóxi puro. A resina epóxi pura foi processada com os mesmos parâmetros utilizados na preparação dos nanocompósitos.

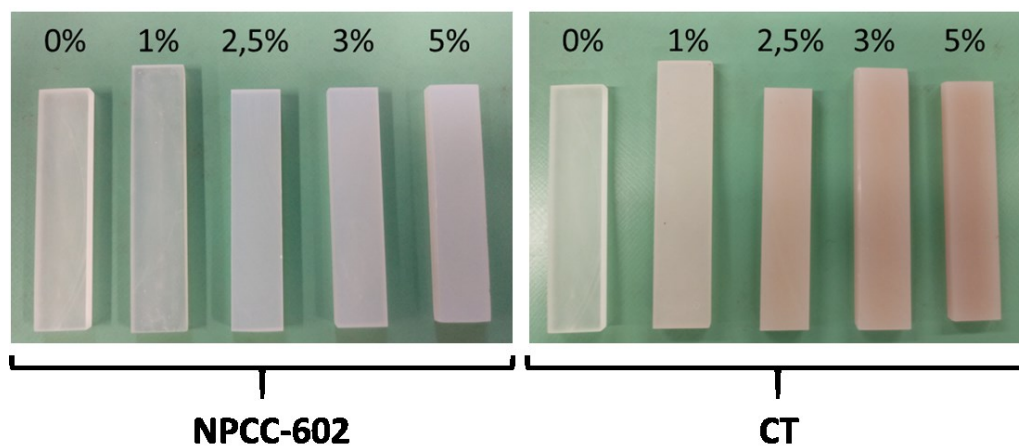
Primeiramente, pesou-se a quantidade da resina epóxi (precursor fluido para a formação do polímero epóxi) a ser utilizada. A massa da resina epóxi foi utilizada como base de cálculo para a determinação das massas de nano-carbonato de cálcio em pó que seriam adicionadas para obter as concentrações de 0%, 1%, 2,5%, 3% e 5% em massa de nanocarga no material final. Em seguida, misturou-se fisicamente a resina e as nanopartículas com uma espátula. Posteriormente,

realizou-se o processamento do conjunto em um moinho de três rolos Exakt 80E (Figura 19) com rotação do terceiro rolo de 150 rpm, afim de dispersar as nanocargas na resina epóxi. A primeira passagem do material pelo moinho de três rolos foi realizada com um *gap* (distância) de 100  $\mu\text{m}$  entre o primeiro e segundo rolo e de 50  $\mu\text{m}$  entre o segundo e terceiro rolo para homogeneizar a mistura e quebrar os aglomerados de nanopartículas de maior dimensão. O material passou pelos rolos mais oito vezes com *gap* de 10  $\mu\text{m}$  entre o primeiro e o segundo rolo e de 5  $\mu\text{m}$  entre o segundo e o terceiro rolo, resultando em um fluido homogêneo. Esta metodologia de processamento no moinho de três rolos foi otimizada por nosso grupo para a produção de nanocompósitos epóxi com nanotubos de carbono (NTC) (SILVA *et al.*, 2014). Utilizando uma bomba de vácuo, efetuou-se a degaseificação da resina epóxi durante 2 horas (CASTRO, 2017). Por fim, adicionou-se o agente de cura trietilenotetramina (TETA) com uma razão mássica de 14 gramas de endurecedor para 100 gramas de resina, razão também já otimizada por nosso grupo para epóxi/NTC, homogeneizando bem o sistema. A preparação dos corpos de prova com diferentes tamanhos foi realizada vertendo a mistura homogênea em um molde de silicone, que ficou curando em temperatura ambiente por 24 horas. Depois os corpos de prova foram desenformados e submetidos a um tratamento de pós-cura isotérmica à 100°C por 2 horas. O acabamento dos corpos de prova foi realizado usando uma politriz.



**Figura 19** - Processamento da resina epóxi e das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  no moinho de três rolos Exakt 80E.

A Figura 20 apresenta os materiais obtidos ao final do processo de produção dos nanocompósitos. A única diferença visível entre os compósitos é a coloração, reflexo da diferença de alvura do material comercial e das nanopartículas sintetizadas pelo método mecanoquímico.



**Figura 20** - Nanocompósitos com as nanopartículas comerciais (NPCC-602) e nanopartículas sintetizadas (CT).

### 4.2.3. Caracterização dos nanocompósitos epóxi/nanopartículas de $\text{CaCO}_3$

#### 4.2.3.1. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em replicatas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q5000-IR, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  entre  $25$  e  $800^\circ\text{C}$  e com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial dos nanocompósitos foi realizada em replicata em um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, sob atmosfera de gás hélio, com duas rampas de aquecimento: a primeira de  $30$  a  $160^\circ\text{C}$  e a segunda de  $0$  a  $200^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A etapa de resfriamento também foi realizada com taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.3.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

O comportamento mecânico em função da temperatura dos nanocompósitos pôde ser avaliado utilizando o analisador dinâmico-mecânico DMA 242 E Artemis da NETZSCH por meio do ensaio de flexão em três pontos com frequência de 1 Hz, sob atmosfera de nitrogênio. Foram realizadas duas rampas de aquecimento: a primeira de 25 a 160°C com taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, seguida de um resfriamento até 0°C com taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, e, a segunda de 0 a 200°C com taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. A análise foi realizada em replicata para verificar a reprodutibilidade dos dados. Especificamente para essa análise, os corpos de prova foram preparados com as dimensões de 50 mm x 11,5 mm x 4,5 mm.

#### 4.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento Quanta 200, modelo FEG-FEI 200 no Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons com tensão de aceleração entre 5 e 30 kV. As imagens dos nanocompósitos foram realizadas nas regiões de fratura, obtidas a partir da quebra do material com um martelo à temperatura ambiente. As amostras foram preparadas com uma deposição de carbono puro com 15 nm de espessura, para torná-las condutoras.

#### 4.2.3.5. Nanoindentação

A nanoindentação foi realizada utilizando o Microscópio de Força Atômica MFP- 3D- AS ASYLUM RESEARCH com uma ponta de diamante Berkovich a temperatura ambiente. Os nanocompósitos foram submetidos à um polimento fino e, posteriormente, afixados em uma resina para se obter um material com superfície uniforme. A varredura foi realizada em uma área de 50 µm x 50 µm, totalizando 36 pontos, a uma velocidade de 5 µm.s<sup>-1</sup>. O procedimento consistiu em realizar um carregamento de 1 mN de força durante 10 segundos, mantendo essa força constante por 10 segundos, seguido pelo descarregamento também durante 10 segundos.

#### 4.2.3.6. Rugosidade

Os parâmetros de rugosidade foram calculados a partir de imagens de AFM geradas no Microscópio de Força Atômica MFP- 3D- AS ASYLUM RESEARCH. As amostras foram afixadas em uma lâmina para microscópio e o resultado corresponde à média de medidas realizadas em uma área de varredura de  $4 \mu\text{m}^2$ .

#### 4.2.3.7. Molhabilidade (ângulo de contato)

A molhabilidade da superfície dos nanocompósitos e do epóxi puro foram analisadas através de medidas de ângulo de contato de uma gota séssil depositada com volume de  $2,5 \mu\text{L}$  a  $20^\circ\text{C}$ . O medidor de ângulo de contato utilizado foi o goniômetro da Tantey, modelo Krüss. Os valores de ângulo de contato são o resultado de uma média de 10 medidas realizadas em 5 pontos diferentes dos materiais após 5 minutos da deposição da gota de água sob às suas superfícies.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO

A moagem de alta energia realizada nos moinhos PULVERISETTE 7 e SPEX 8000 M produziu uma pequena quantidade de material, que não foi suficiente para a sua incorporação na resina epóxi e produção de compósitos. Além disso, as características e a qualidade do material não atenderam às expectativas para justificar uma nova síntese e a sua posterior aplicação. Por isso, a caracterização desses materiais foi condensada e a discussão será feita apenas para as amostras do PULVERISETTE 7.

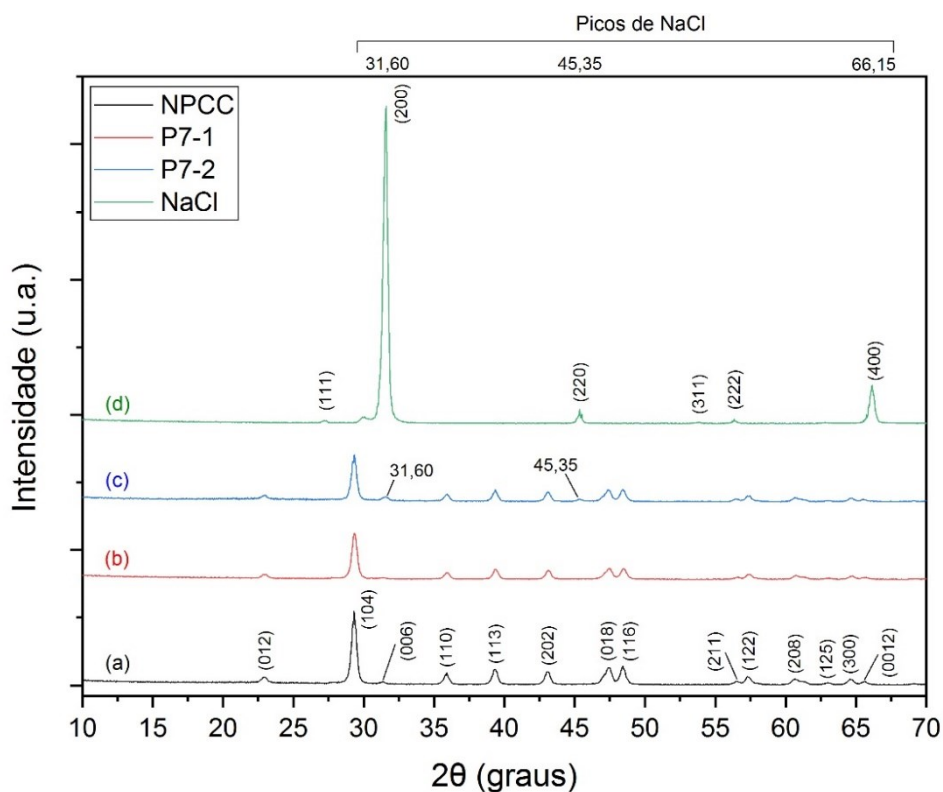
Por outro lado, a síntese no moinho de baixa energia (U.S. STONEWARE JAR MILL 764AVM) produziu uma quantidade em massa maior de partículas de carbonato de cálcio com tamanho nanométrico, fase calcita e morfologia mais uniforme. O método mecanoquímico demonstrou ser eficiente e proporcionou um rendimento de aproximadamente 84% ao final do processo de síntese das nanopartículas CT.

#### 5.1.1. Difração de Raios-X

A Figura 21 apresenta os padrões da difração de raios-X para as amostras P7-1 (10% vol.  $\text{CaCO}_3$ ) e P7-2 (5% vol.  $\text{CaCO}_3$ ) que foram preparadas no moinho de alta energia PULVERISETTE 7, bem como os padrões para as nanopartículas comerciais (NPCC) e o diluente NaCl.

O difratograma de difração de raios-X exibido pela amostra NPCC corresponde ao da calcita romboédrica, evidenciado em  $2\theta$  igual a  $22,95^\circ$ ,  $29,30^\circ$ ,  $31,95^\circ$ ,  $35,90^\circ$  e  $39,35^\circ$ , cujos planos cristalográficos de acordo com os índices de Miller são 012, 104, 006, 110 e 113 (WU *et al.*, 2007). Nenhum pico de difração característico foi identificado para o estearato de sódio, assim como relatado em TRAN *et al.* (2010).

A amostra P7-1 possui um difratograma semelhante ao da calcita, enquanto P7-2, além de mostrar a formação dos cristais de  $\text{CaCO}_3$ , também apresenta picos de difração indicando a presença de NaCl em  $2\theta$  igual a  $31,60^\circ$  e  $45,35^\circ$ . Dessa forma, a etapa de lavagem não foi suficiente para a completa remoção da matriz de sal da amostra P7-2 (5% vol.  $\text{CaCO}_3$ ).



**Figura 21** - Difratoograma de raios-X: (a) NPCC, (b) P7-1, (c) P7-2 e (d) NaCl.

A Figura 22 mostra os difratogramas de difração de raios-X para a amostra P7-3 (5% vol.  $\text{CaCO}_3$ ), nanopartículas comerciais (NPCC), os seus materiais precursores ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$ ) e a matriz KCl. O único pico mais característico que indica a presença de cristais de carbonato de cálcio na amostra P7-3 se encontra em  $2\theta$  igual a  $29,30^\circ$  e possui uma intensidade baixa. Além disso, essa amostra tem diversos picos correspondentes à mistura dos reagentes e do diluente KCl, o que evidencia que a reação não foi concluída. A reação pode não ter se completado devido a problemas na etapa de moagem que não permitiram uma interação eficiente entre as partículas de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$ .

A Figura 23 apresenta os padrões de difração de raios-X da amostra CT sintetizada no moinho de baixa energia, que possui picos característicos da calcita romboédrica assim como a amostra NPCC e nenhum pico referente à matriz de sal, garantindo um material com uma pureza próxima daquela encontrada nas nanopartículas comerciais.



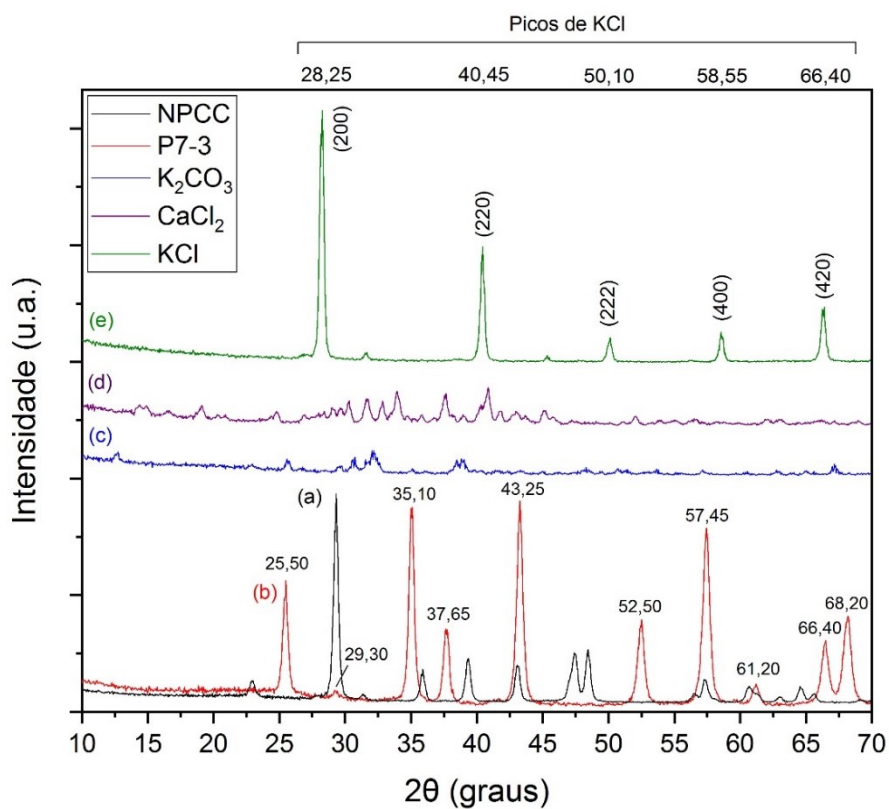


Figura 22 - Difratoograma de raios-X: (a) NPCC, (b) P7-3, (c)  $K_2CO_3$ , (d)  $CaCl_2$  e (e) KCl.

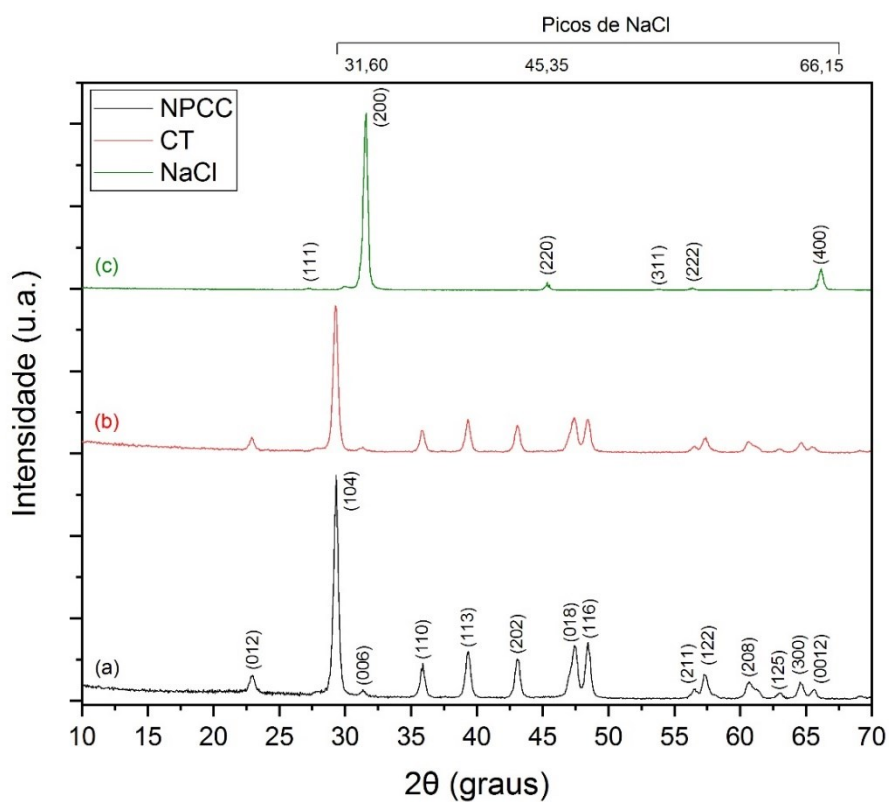


Figura 23 - Difratoograma de raios-X: (a) NPCC, (b) CT, (c) NaCl.

### 5.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para as amostras sintetizadas no moinho de alta energia PULVERISETTE 7 estão apresentados na Figura 24, juntamente com a referência das nanopartículas comerciais (NPCC).

As bandas de transmitância características da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) são devido às vibrações das ligações O-C-O em  $713 \text{ cm}^{-1}$  (deformação ou flexão fora do plano),  $873 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico) e  $1405 \text{ cm}^{-1}$  (deformação ou flexão no plano). A combinação dessas bandas origina outras mais fracas em  $1795 \text{ cm}^{-1}$  e  $2514 \text{ cm}^{-1}$  (AL-HOSNEY e GRASSIAN, 2005; ANDERSEN e BREČEVIĆ, 1991). As frequências das bandas vibracionais da amostra NPCC estão coerentes com os dados da literatura, apresentando também um pico em  $1583 \text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação C=O de sais carboxilatos, e duas outras bandas em  $2850 \text{ cm}^{-1}$  e  $2918 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem à vibração das ligações C-H do revestimento orgânico estearato de sódio (Figura 14) (BARHOUM *et al.*, 2014).

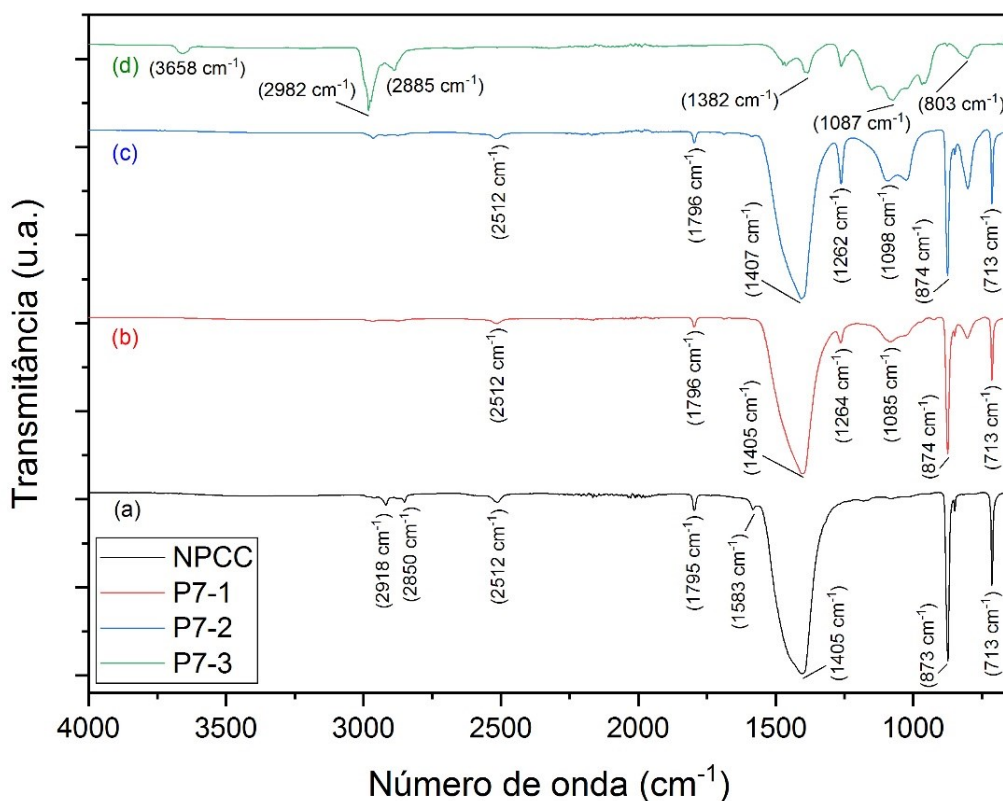
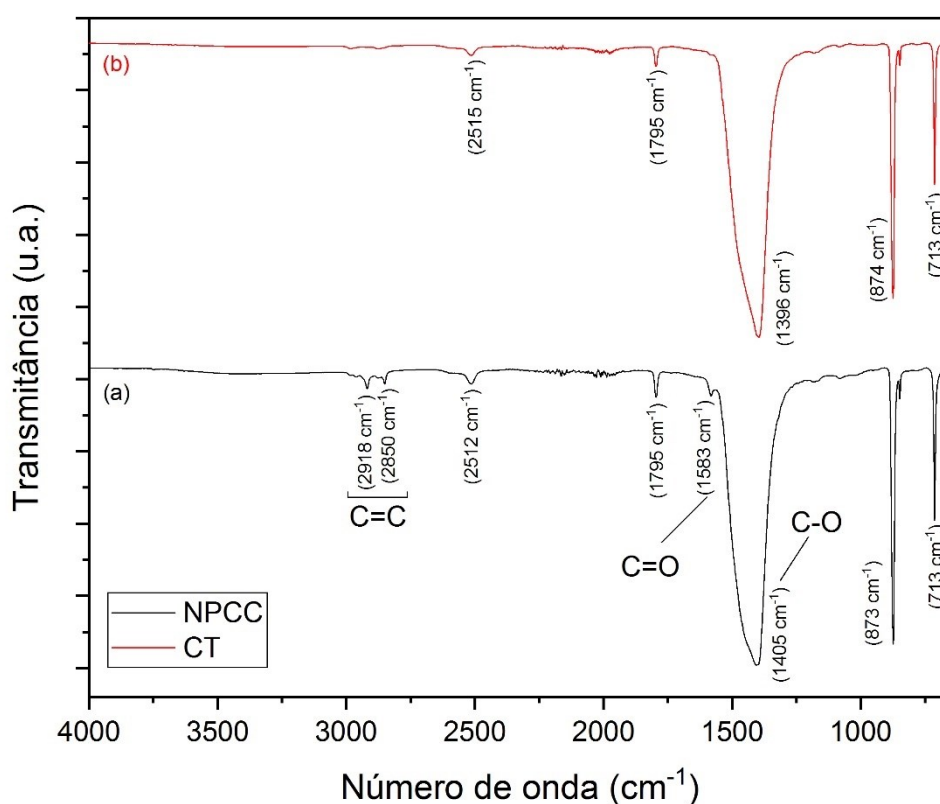


Figura 24 - Espectro na região do infravermelho: (a) NPCC, (b) P7-1, (c) P7-2 e (d) P7-3.

Apesar das amostras P7-1 e P7-2 apresentarem bandas de transmitância características da calcita, assim como as nanopartículas comerciais, elas também possuem outras bandas em  $1085\text{ cm}^{-1}$  e  $1262\text{ cm}^{-1}$ , que aparentam ser decorrentes da presença de fases como aragonita e o diluente NaCl (ANDERSEN e BREČEVIĆ, 1991). Como identificado anteriormente pela difração de raios-X (Figura 22-b), a amostra P7-3 apresentou padrões de um sistema intermediário de moagem, em que os reagentes e o diluente KCl também estão presentes. Isso está condizente com o espectro na região do infravermelho, que exibe, por exemplo, bandas em  $803\text{ cm}^{-1}$ ,  $1087\text{ cm}^{-1}$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$ ,  $2885\text{ cm}^{-1}$ ,  $2982\text{ cm}^{-1}$  e  $3658\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 25 exibe os espectros na região do infravermelho para a amostra CT sintetizada no moinho de baixa energia, que apresentou um espectro semelhante ao das nanopartículas comerciais, confirmando a formação da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Essa amostra demonstrou ter características melhores e mais similares às nanopartículas comerciais (NPCC), não apresentando umidade (AL-HOSNEY e GRASSIAN, 2005).

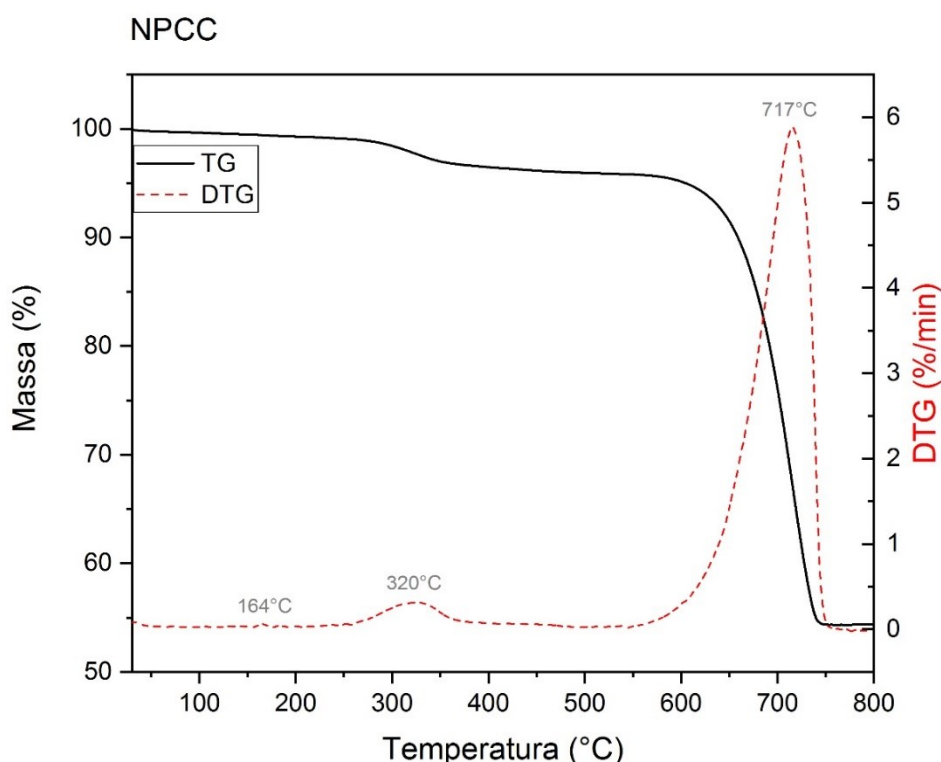


**Figura 25** - Espectro na região do infravermelho: (a) NPCC, (b) CT.

### 5.1.3. Análise Termogravimétrica

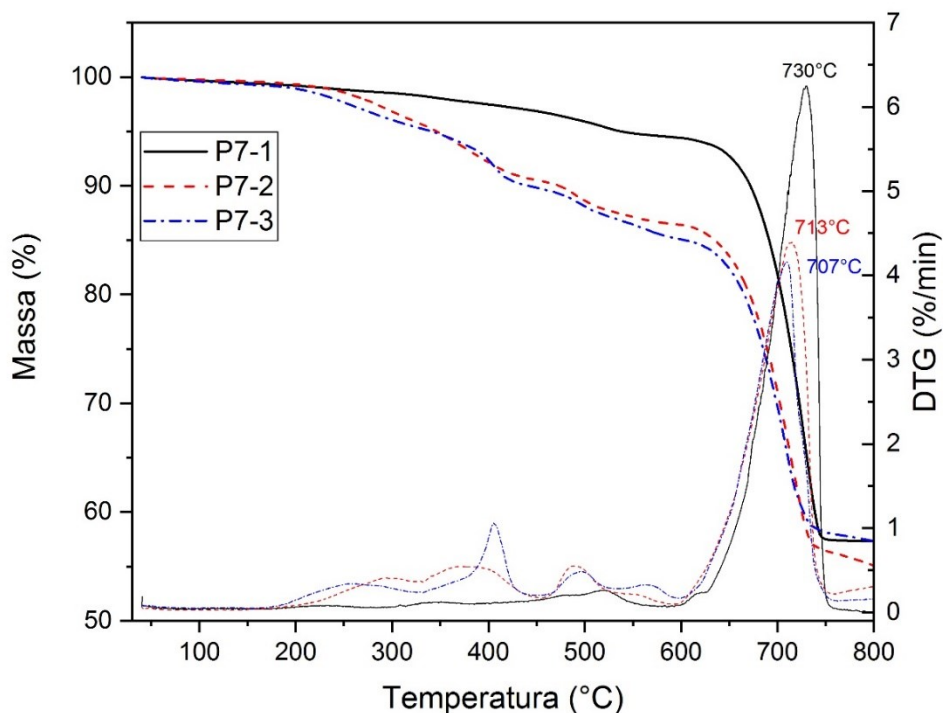
A Figura 26 apresenta a curva termogravimétrica e sua derivada para as nanopartículas comerciais (NPCC) em atmosfera de nitrogênio. A partir da DTG é possível identificar três picos que indicam as temperaturas máximas nas quais ocorre uma etapa de perda de massa do material. A primeira a 164°C indica a perda de água, a segunda a 320°C corresponde a decomposição do estearato de sódio, que se encontra adsorvido na superfície das nanopartículas e, a terceira a 717°C, representa a decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Segundo ATTA *et al.*, 2016, o carbonato de cálcio perde massa em dois estágios durante a análise de termogravimetria. O primeiro é referente a perda de água e o segundo corresponde a sua decomposição. Dessa forma, confirma-se que a perda de massa de 4,14% que ocorre em 320°C é decorrente da decomposição do revestimento orgânico.



**Figura 26** - Curvas termogravimétricas TG/DTG para as nanopartículas comerciais (NPCC).

A Figura 27 mostra as curvas termogravimétricas e suas derivadas para as amostras sintetizadas no moinho de alta energia PULVERISETTE 7.



**Figura 27** - Curvas termogravimétricas TG/DTG para P7-1, P7-2 e P7-3.

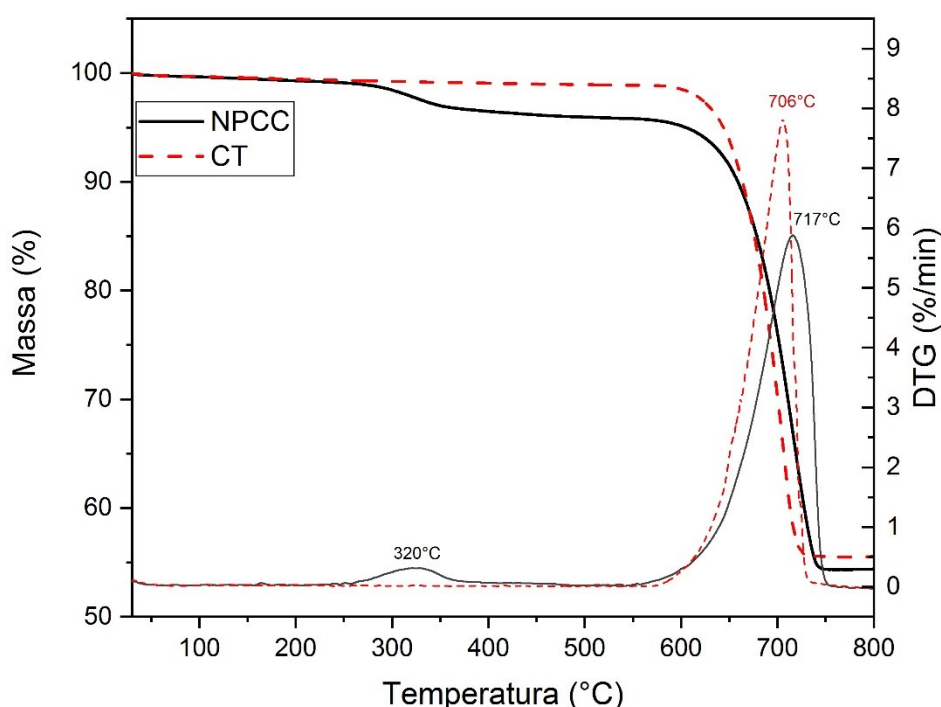
Apesar de exibirem temperaturas de decomposição próximas às das nanopartículas comerciais, elas possuem diferentes etapas de perda de massa numa faixa de temperatura entre 200 e 600°C, indicando uma pureza inferior às das NPCC ou de um carbonato de cálcio puro, por exemplo. Isso está de acordo com os resultados das análises de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho, que mostram que as amostras não são constituídas por apenas calcita como o desejado.

A partir da caracterização das amostras sintetizadas pelo método mecanoquímico no moinho de alta energia, concluiu-se que os materiais com 10% em volume de  $\text{CaCO}_3$  originaram nanopartículas com menos impurezas do que aqueles com 5% em volume de  $\text{CaCO}_3$ . Provavelmente, um volume muito grande do diluente dificulta a interação entre as partículas dos reagentes, que ficam mais dispersos e mais distantes, dificultando fisicamente que a reação ocorra.

Além disso, materiais sintetizados utilizando o carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) como precursor e o cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) como matriz para dispersar as nanopartículas tiveram perdas de massa ainda mais significativas entre 200 e 600°C, caracterizando materiais com menor pureza e menor estabilidade térmica do que aqueles materiais

produzidos utilizando o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). Dessa forma, a matriz de  $\text{NaCl}$  proporciona a formação de um  $\text{CaCO}_3$  mais puro e permite uma lavagem mais eficiente para a remoção das substâncias que acompanham o produto desejado, quando comparado ao  $\text{KCl}$ .

O paralelo entre as análises termogravimétricas da amostra CT e as nanopartículas comerciais (NPCC) revela que a perda de água é insignificante e quase não aparece na Figura 28. Além disso, a amostra CT não apresenta nenhuma perda de massa abaixo de  $700^\circ\text{C}$  porque não possui nenhum revestimento orgânico.



**Figura 28** - Curvas termogravimétricas TG/DTG para CT em comparação com NPCC.

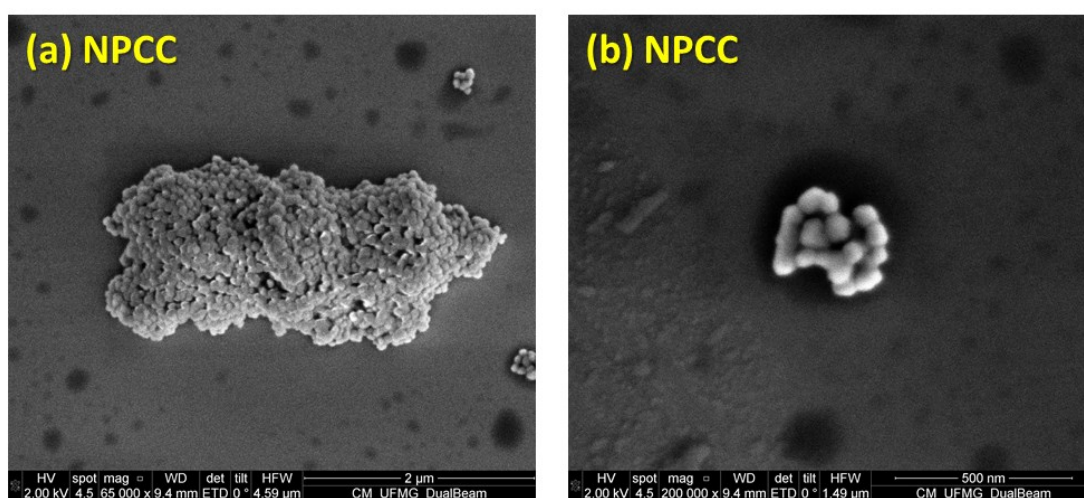
A Tabela 4 resume os resultados da análise termogravimétrica para as nanopartículas sintetizadas em comparação com as comerciais (NPCC).

**Tabela 4** – Resultados das perdas de massa das nanopartículas até  $800^\circ\text{C}$ .

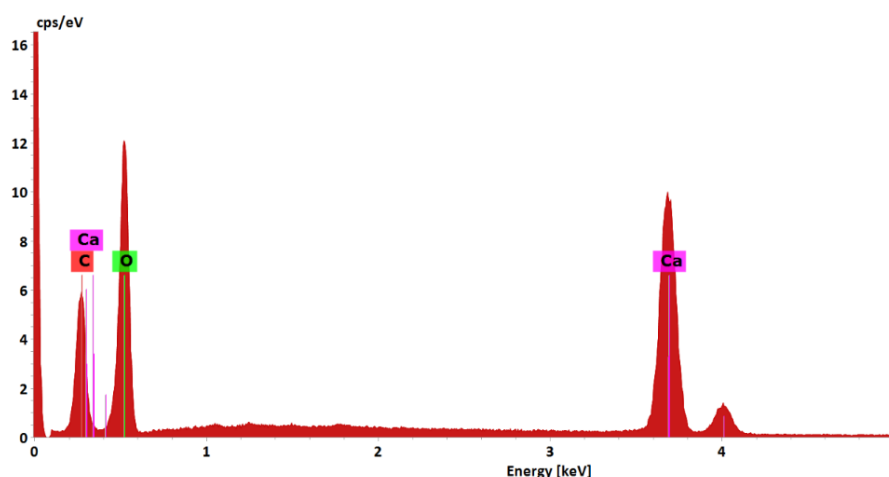
Amostra	T < $200^\circ\text{C}$ (%)	200 – $600^\circ\text{C}$ (%)	600 – $800^\circ\text{C}$ (%)	Resíduo (%)
NPCC	0,7	4,1	40,8	54,4
P7-1	0,8	4,8	37,1	57,3
P7-2	0,6	12,9	31,3	55,1
P7-3	1,0	13,9	27,7	57,3
CT	0,6	0,9	43,0	55,5

### 5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das nanopartículas comerciais (NPCC) (Figura 29) mostram que as estruturas com dimensões nanométricas de carbonato de cálcio encontram-se em aglomerados de diferentes tamanhos (desde 5  $\mu\text{m}$  até 400 nm). Isso retrata como as nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  tendem a formar aglomerações, devido à sua alta energia superficial, mesmo quando revestidas com uma cadeia orgânica cuja a função é mantê-las dispersas. A Figura 30 apresenta o espectro EDS para NPCC, na qual se encontram apenas os elementos que constituem o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).



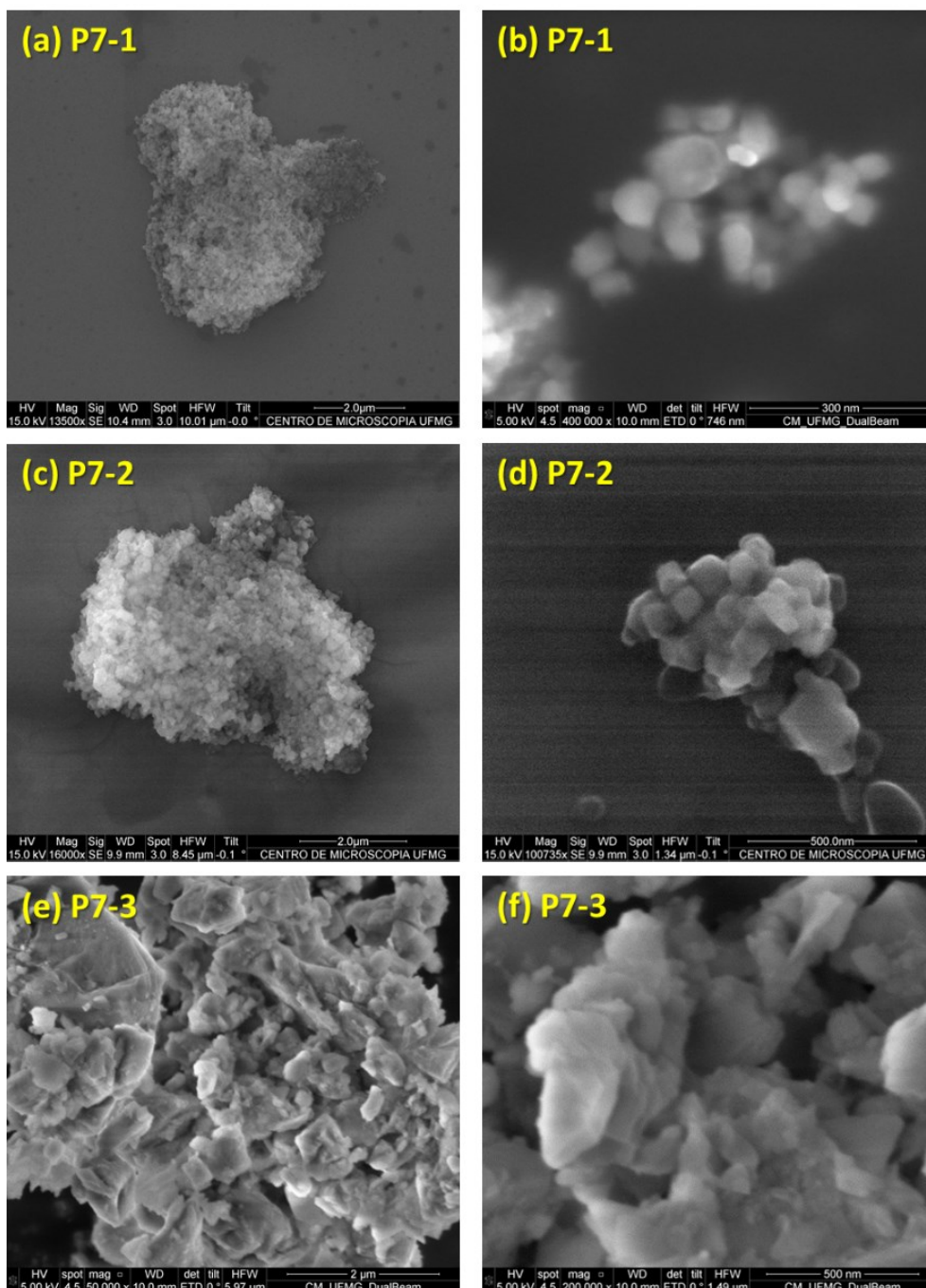
**Figura 29** - Imagens de MEV de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  comerciais – NPCC – com escala de (a) 2  $\mu\text{m}$  e (b) 500 nm.



**Figura 30** - Espectro EDS das nanopartículas de carbonato de cálcio comerciais (NPCC).

A partir da Figura 31 também se observa a formação de aglomerados das nanopartículas sintetizadas em um moinho de alta energia. As imagens de P7-3 mostram partículas grandes, da ordem de microns, e com uma morfologia visualmente

bem diferente do aspecto cuboide presente nas nanopartículas das outras amostras. Essas micrografias condizem com as caracterizações predecessoras que apontam uma pequena presença de calcita juntamente com outras substâncias, que caracterizam um sistema intermediário de moagem, no qual a reação induzida mecanicamente não se concluiu.

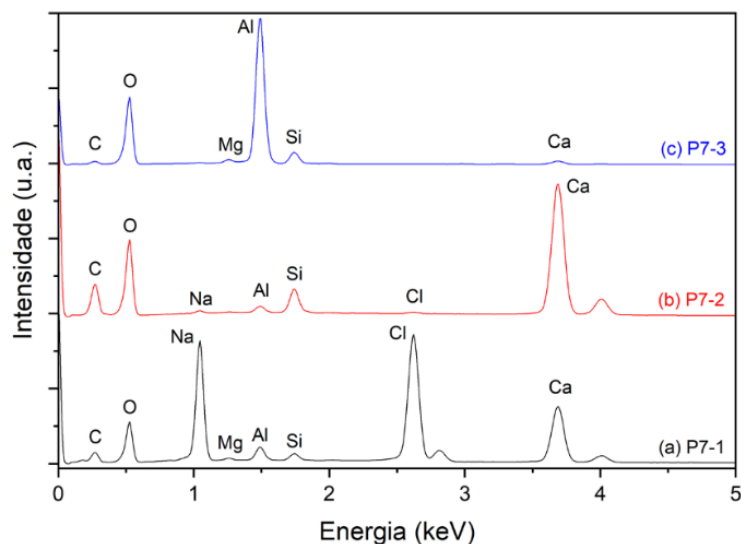


**Figura 31** - Imagens de MEV das amostras P7-1 (a, b), P7-2 (c, d) e P7-3 (e, f).

Os espectros EDS (Figura 32) para as amostras sintetizadas nos moinhos de alta energia indicam a presença do alumínio, elemento constituinte do jarro e dos corpos

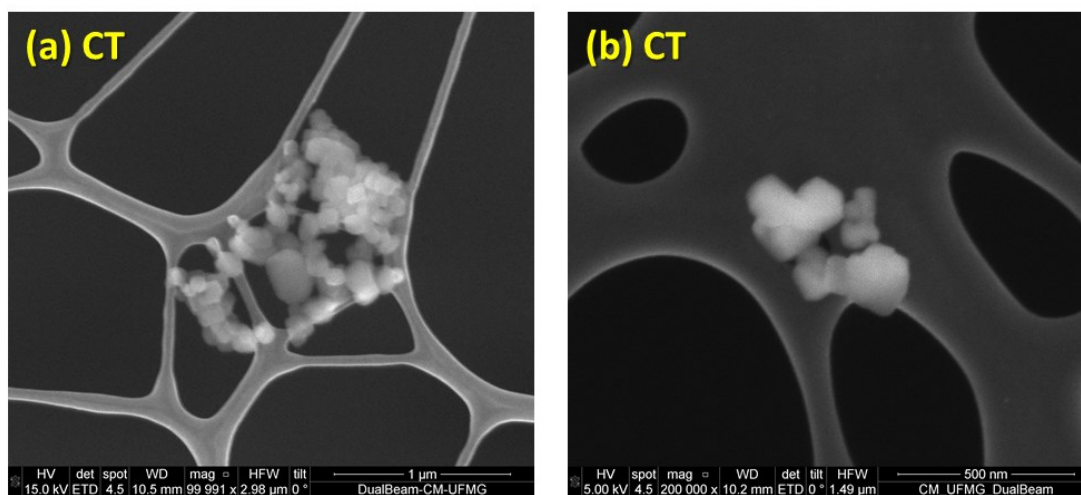


moedores do PULVERISETTE 7. Entretanto, como o EDS é uma medida local, não se pode avaliar a extensão da contaminação por esse metal ou pelos elementos cloro e potássio, provenientes das matrizes de sal.



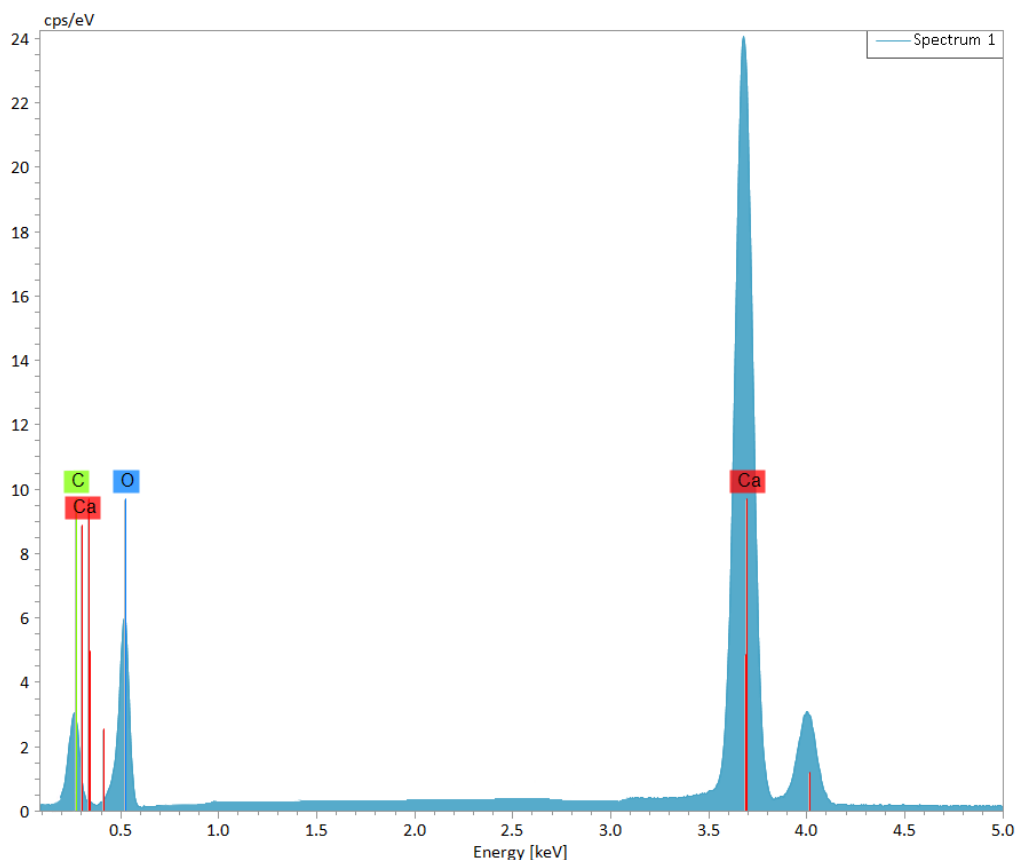
**Figura 32** - Espectro EDS das amostras (a) P7-1, (b) P7-2 e (c) P7-3.

De acordo com os resultados das caracterizações anteriores e as micrografias de CT (Figura 33), conclui-se que o moinho U.S STONEWARE, com velocidade de rotação de 100 rpm, conseguiu transmitir energia suficiente para a síntese de carbonato de cálcio. As nanopartículas CT são visualmente mais parecidas com as nanopartículas NPCC (Figura 29) do que o restante dos materiais sintetizados no moinho de alta energia. Entretanto, elas aparentaram ter uma menor homogeneidade na forma e no tamanho em relação às nanopartículas comerciais, conforme será confirmado pelas imagens de MET a seguir.



**Figura 33** - Imagens de MEV das amostras CT com escala de (a) 1  $\mu\text{m}$  e (b) 500 nm.

A Figura 34 apresenta o espectro EDS de uma das medidas da amostra CT, sendo, portanto, o representativo de toda amostra e revela picos com alta intensidade para cálcio, oxigênio e carbono, indicando que a medida foi realizada sobre as partículas de carbonato de cálcio.



**Figura 34** - Espectro EDS da amostra CT.

As nanopartículas CT foram selecionadas, juntamente com as nanopartículas comerciais (NPCC), para serem incorporadas à resina epóxi e constituir o nanocompósito epóxi/nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , uma vez que elas apresentaram uma qualidade mais similar à da referência e por poderem ser produzidas em uma maior quantidade nas condições atuais de infraestrutura do grupo de pesquisa.

Com relação aos parâmetros da síntese das nanopartículas pelo método mecanoquímico, concluiu-se que a fração volumétrica de  $\text{CaCO}_3$  no produto final da moagem (% vol.  $\text{CaCO}_3$ ) não pareceu produzir nanopartículas menores ou mais dispersas, uma vez que as imagens de MEV revelaram a formação de aglomerados dessas partículas. Em todo caso, essa fração volumétrica deve ser significativamente menor que a fração dos coprodutos para evitar o crescimento dos grãos das partículas de carbonato de cálcio.

A influência da matriz de sal que dispersa as nanopartículas aparenta ser importante, na medida que a síntese utilizando o cloreto de potássio (KCl) não produziu cristais de  $\text{CaCO}_3$ , mas um sistema intermediário da reação química, no qual o refinamento microestrutural não foi alcançado como indicam as partículas com granulometria micrométrica.

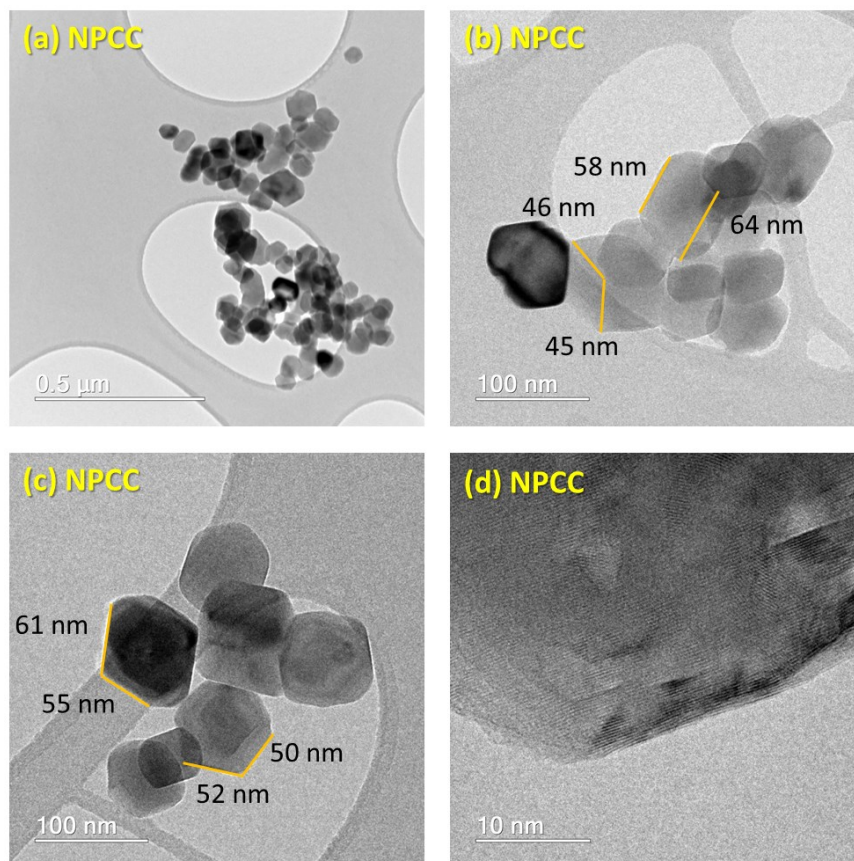
E, por fim, a velocidade de moagem é um parâmetro importante na formação das partículas de  $\text{CaCO}_3$ , pois está correlacionada diretamente na energia transferida para a reação química. Porém, a síntese no moinho comum U.S. STONEWARE (CTNano) pareceu demonstrar que essa velocidade poderia ser compensada aumentando-se o tempo de moagem.

A partir da seleção das nanopartículas sintetizadas CT e das nanopartículas comerciais NPCC, a caracterização comparativa pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz foram realizadas apenas para essas duas amostras que iriam ser futuramente aplicadas à resina epóxi para produzir os nanocompósitos epóxi/nano-carbonato de cálcio.

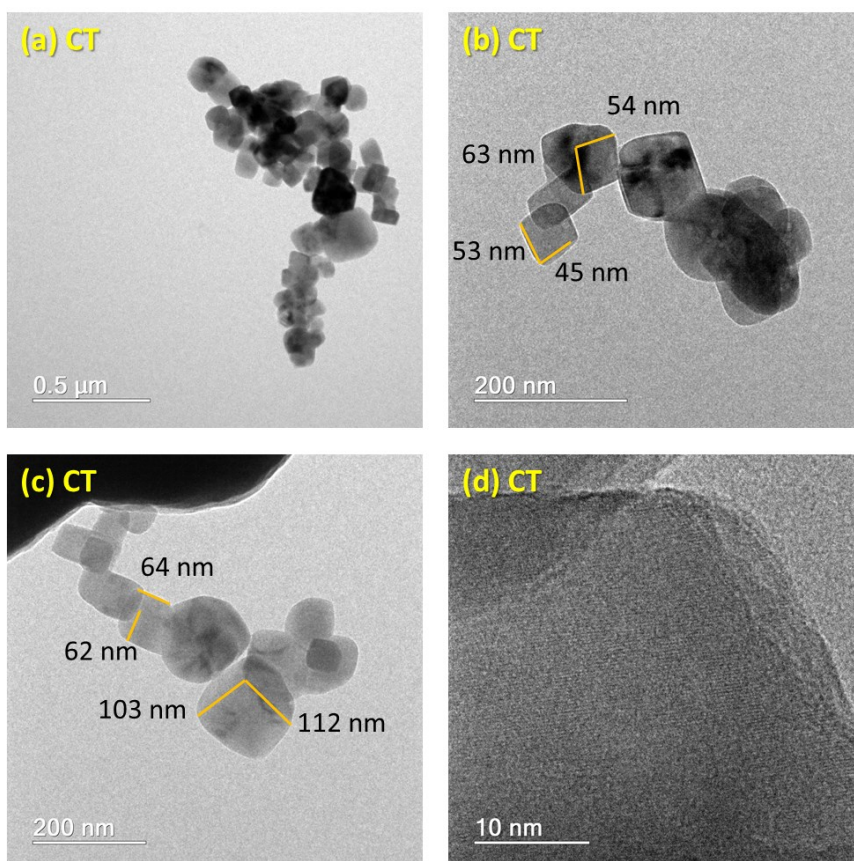
#### **5.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

As micrografias para NPCC e CT (Figuras 35 e 36) revelaram as morfologias cuboides das nanopartículas de carbonato de cálcio. Utilizando o software *ImageJ* foi possível medir algumas arestas dessas partículas que revelam uma distribuição de tamanho entre 50 e 120 nm, aproximadamente. Novamente, as nanopartículas formam aglomerados que podem chegar à 1 micrômetro de dimensão devido à alta energia superficial de suas partículas (NANDA *et al.*, 2003; ZARE, 2016).

Além disso, as nanopartículas comerciais (NPCC) aparentam ter uma melhor homogeneidade no tamanho das partículas em comparação à CT, que pode ser consequência da presença do tratamento da superfície de NPCC com estearato de sódio.



**Figura 35** - Imagens de MET das nanopartículas comerciais (NPCC).



**Figura 36** - Imagens de MET das nanopartículas sintetizadas (CT).

### 5.1.6. Espalhamento Dinâmico de Luz

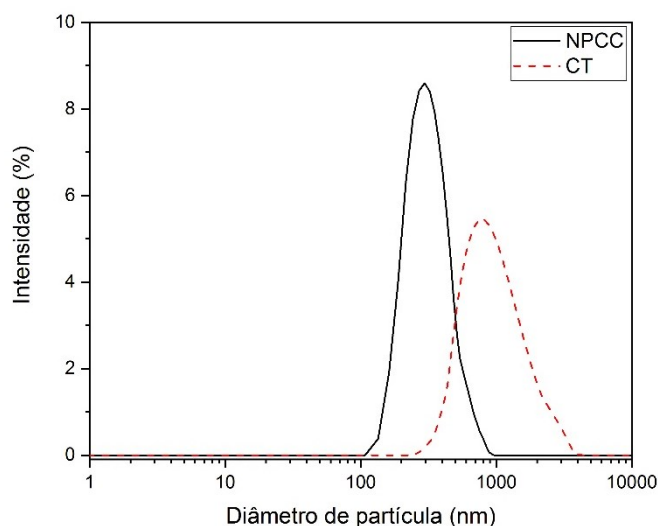
A análise de DLS permitiu avaliar o tamanho das agregações das nanopartículas e o índice de polidispersividade (PDI) para as amostras NPCC e CT (Figura 37) em etanol. Os resultados consistem na média das replicatas realizadas (Tabela 5).

As nanopartículas formam aglomerações com diâmetros maiores para CT em relação à NPCC, porque o revestimento orgânico de estearato de sódio diminui a energia superficial das partículas comerciais e, conseqüentemente, reduz o tamanho médio dos aglomerados. Os valores dos índices de polidispersividade confirmam que o tamanho das aglomerações é mais homogêneo para NPCC do que para CT, como previsto a partir das micrografias da microscopia eletrônica de transmissão.

Entretanto, os resultados revelam uma distribuição de diâmetro satisfatoriamente estreita para CT, apesar da agregação das nanopartículas em suspensão. As nanopartículas CT apresentaram um PDI mais estreito do que as nanopartículas sintetizadas pelo método de carbonatação por ATTA *et al.* (2016). Além disso, SARGHEINI *et al.* (2011) também produziram nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  através do método mecanoquímico e relataram um diâmetro médio de aglomerado, superior ao obtido, de 12,7  $\mu\text{m}$  de acordo com a análise de DLS.

**Tabela 5** – Resultados da análise de DLS.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Índice de polidispersividade (%)
NPCC	325,9 ± 24,9	18,4 ± 7,4
CT	1065,0 ± 165,3	24,2 ± 1,5



**Figura 37** - Curvas de distribuição de tamanho DLS para as amostras NPCC e CT.

## 5.2. NANOCOMPÓSITOS DE CaCO<sub>3</sub> EM MATRIZ EPÓXI

Foram produzidos dois grupos de nanocompósitos com diferentes concentrações mássicas de nanocarga (1%, 2,5%, 3% e 5%). O primeiro utilizando as nanopartículas comerciais (NPCC) e o segundo utilizando as nanopartículas sintetizadas pelo processo mecanoquímico (CT).

### 5.2.1. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica de um polímero pode ser afetada positivamente ou negativamente pela adição de nanopartículas à sua matriz (BIKIARIS, 2011). Existem artigos que relatam desde pequenos a significativos ganhos térmicos, dentre eles JIN e PARK (2009), HE *et al.* (2011) e SHIMPI e MISHRA (2012), como também, trabalhos que sugerem a aceleração da decomposição térmica do material, a exemplo de JAIN, NARULA e CHOUDHARY (2009) e CAMINO *et al.* (2005).

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polímero epóxi puro. As Figuras 38 a 41 apresentam as curvas TG e DTG para cada um dos sistemas de nanocompósitos, cujas perdas de massa e fatores de estabilidade térmica foram resumidas nas Tabelas 6 e 7.

**Tabela 6** – Resultados das perdas de massa dos nanocompósitos e do epóxi puro até 800°C.

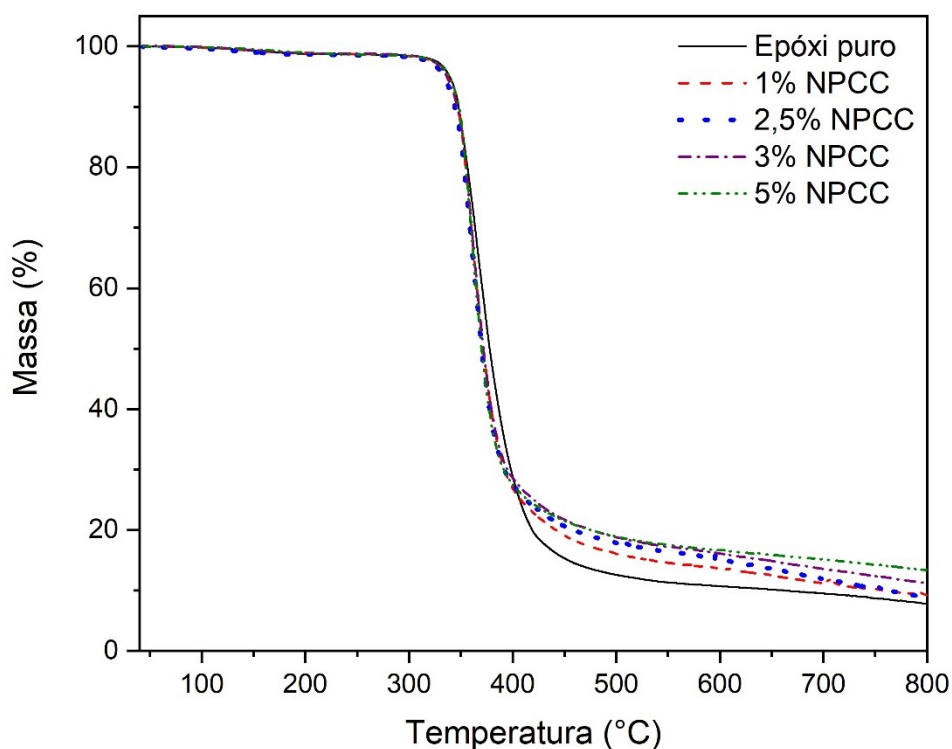
Amostra	T < 200°C (%)	200 – 800°C (%)	Resíduo (%)
Epóxi puro	1,2	91,0	7,8
1% NPCC	1,1	89,7	9,2
2,5% NPCC	1,3	89,8	8,9
3% NPCC	1,1	87,7	11,2
5% NPCC	1,0	85,6	13,4
1% CT	1,1	89,4	9,5
2,5% CT	0,7	88,6	10,7
3% CT	0,8	89,2	10,0
5% CT	1,1	89,7	9,2

Os fatores de estabilidade térmica incluem a temperatura de decomposição inicial (TDI), determinada a partir da interseção das duas tangentes no primeiro ponto de inflexão, temperatura de decomposição ( $T_{máx}$ ), definida como a temperatura na taxa

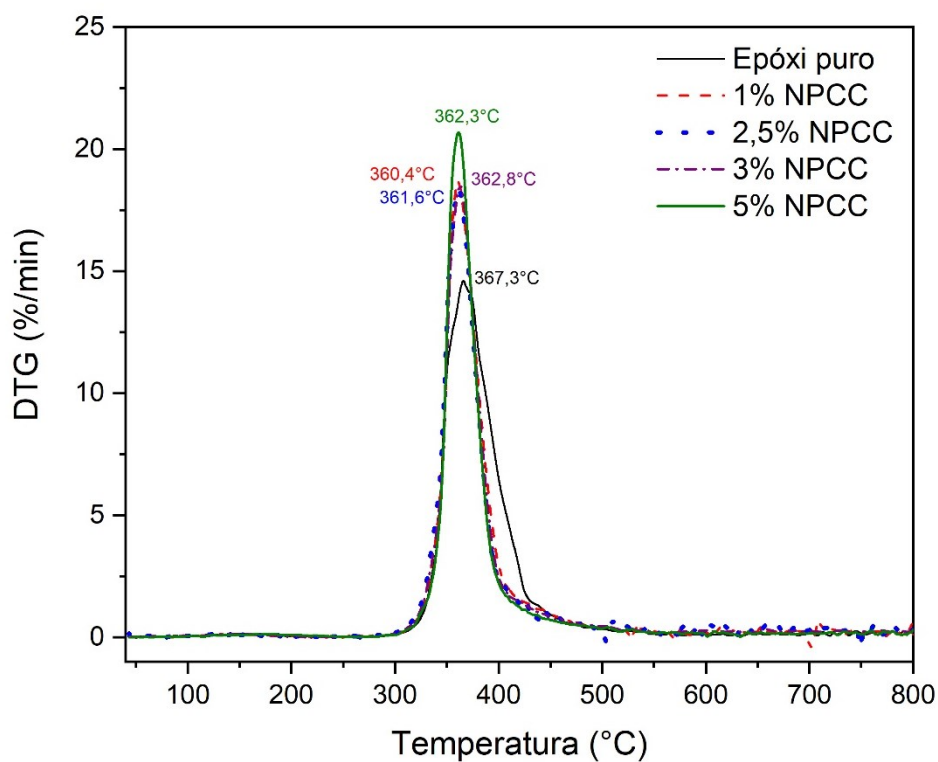
máxima de degradação do material e o ponto de desestabilização estrutural do sistema ( $T_{50\%}$ ), determinado na temperatura em que 50% em massa do material foi degradado (HE *et al.*, 2011).

**Tabela 7** – Fatores de estabilidade térmica dos nanocompósitos e do epóxi puro.

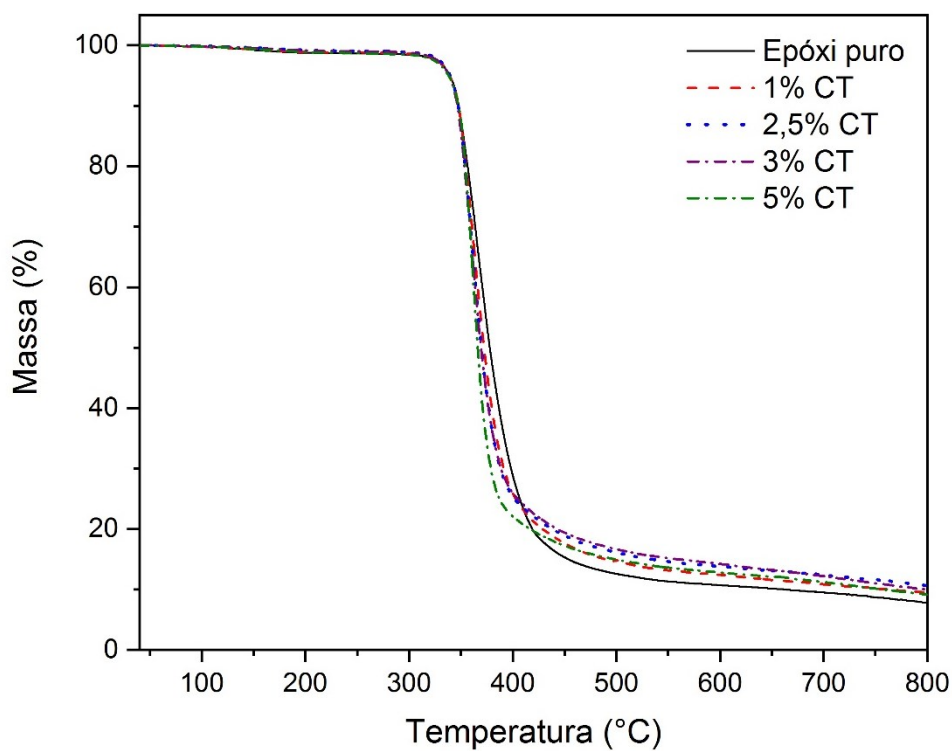
Amostra	TID (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
Epóxi puro	338,2 ± 0,1	367,3 ± 2,6	377,3 ± 1,0
1% NPCC	342,8 ± 0,8	360,4 ± 1,0	371,7 ± 1,2
2,5% NPCC	341,4 ± 1,0	361,6 ± 1,6	370,3 ± 0,4
3% NPCC	346,2 ± 0,6	362,8 ± 1,5	371,9 ± 0,5
5% NPCC	344,4 ± 1,0	362,3 ± 0,8	370,1 ± 0,6
1% CT	339,8 ± 1,2	362,5 ± 2,6	371,5 ± 1,0
2,5% CT	342,9 ± 1,5	360,5 ± 0,3	370,2 ± 0,4
3% CT	341,8 ± 0,5	359,0 ± 1,7	370,2 ± 0,9
5% CT	346,6 ± 0,7	361,2 ± 1,4	366,1 ± 0,1



**Figura 38** - Curvas termogravimétricas TG dos nanocompósitos NPCC em comparação com o polímero epóxi puro.

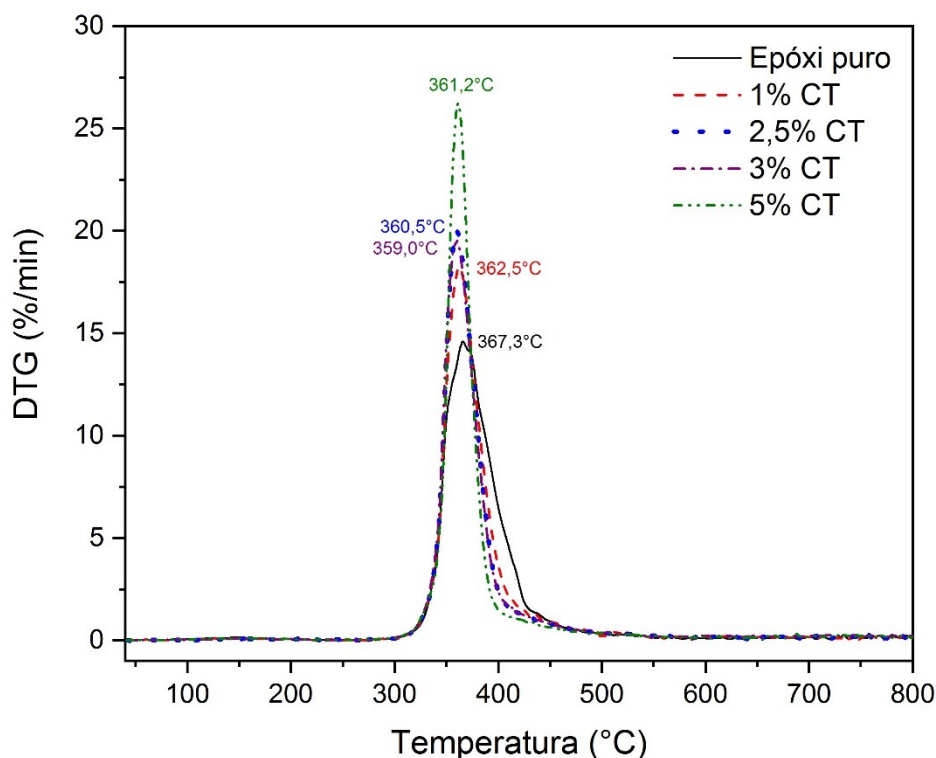


**Figura 39** - Curvas termogravimétricas DTG dos nanocompósitos NPCC em comparação com o polímero epóxi puro.



**Figura 40** - Curvas termogravimétricas TG dos nanocompósitos CT em comparação com o polímero epóxi puro.





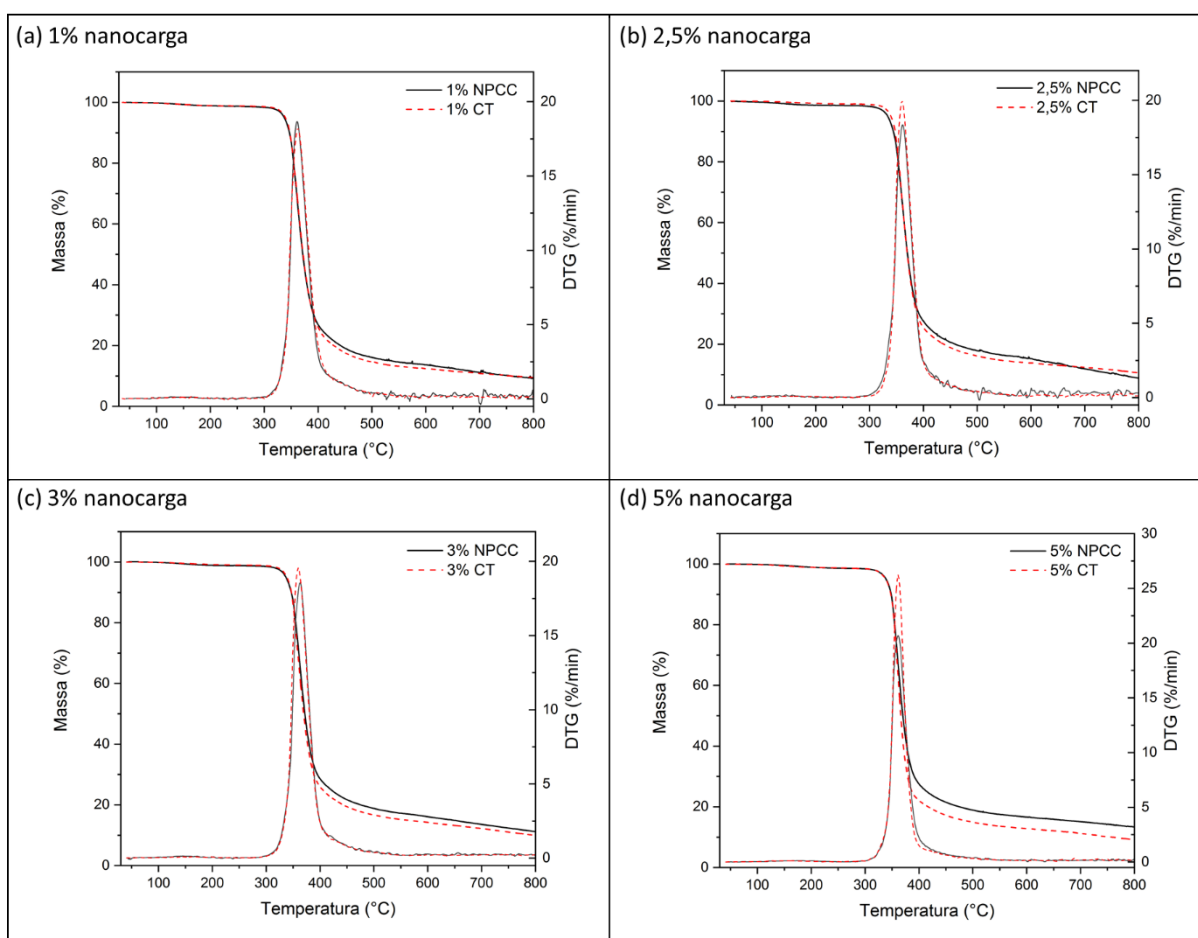
**Figura 41** - Curvas termogravimétricas DTG dos nanocompósitos CT em comparação com o polímero epóxi puro.

A decomposição térmica dos nanocompósitos e do epóxi puro ocorre em uma única etapa em uma atmosfera não oxidante. A perda de massa está relacionada com a eliminação de água intramolecular presente na estrutura da resina, resultando na formação de insaturações (ligações C=C). As ligações C-O na posição beta em relação a essas insaturações tornam-se termicamente mais fracas e, conseqüentemente, quebram produzindo fragmentos menores que volatilizam até 350°C. Em seguida, ocorrem rearranjos, como ciclizações, que geram estruturas mais estáveis que se decompõem devido à quebra generalizada das ligações químicas das cadeias epóxi, incluindo as ligações C-fenil dos grupos do bisfenol-A, consumindo praticamente todo o material (BIKIARIS, 2011; CAMINO *et al.*, 2005; SILVA, 2014).

A adição das nanocargas comerciais ou sintetizadas pelo método mecanoquímico proporcionaram um aumento pequeno de 0,5 a 2,5% na temperatura inicial de degradação (TID) do compósito. Assim, pressupõe-se que as nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> estão aderidas ao epóxi de tal forma que as interações de interface restringiram levemente a mobilidade térmica das cadeias poliméricas e não fragilizaram a estabilidade estrutural e térmica do polímero.

Apesar do aumento da estabilidade inicial dos nanocompósitos, as curvas termogravimétricas mostram temperaturas de decomposição ( $T_{máx}$ ) mais baixas (357 – 365°C) do que para o polímero puro (367°C). Isso ocorre porque a decomposição térmica é acelerada pela atividade catalítica das nanopartículas de carbonato de cálcio (CAMINO *et al.*, 2005). Esse fenômeno acaba refletindo em pontos de desestabilização estrutural do sistema ( $T_{50\%}$ ) em temperaturas mais baixas para os nanocompósitos.

Portanto, a estabilidade térmica do nanocompósito é resultado do balanço entre as interações presentes entre as cadeias poliméricas e as interações estabelecidas entre as nanocargas de  $\text{CaCO}_3$  e o epóxi, que ocorrem por meio de ligações de hidrogênio entre o C=O e O-H das cadeias poliméricas (SHI *et al.*, 2006). Com o aumento da temperatura, as interações entre as nanocargas e o polímero enfraquecem, permitindo a mobilidade das cadeias poliméricas e a desestruturação do material.

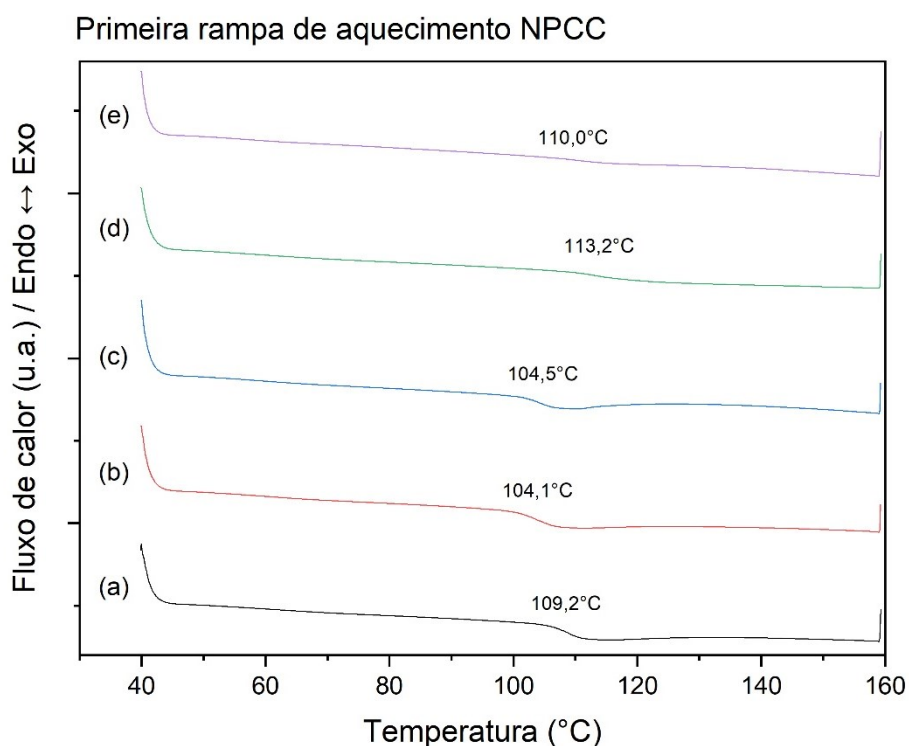


**Figura 42** - Curvas termogravimétricas TG/DTG dos nanocompósitos epóxi com diferentes concentrações de NPCC e CT.

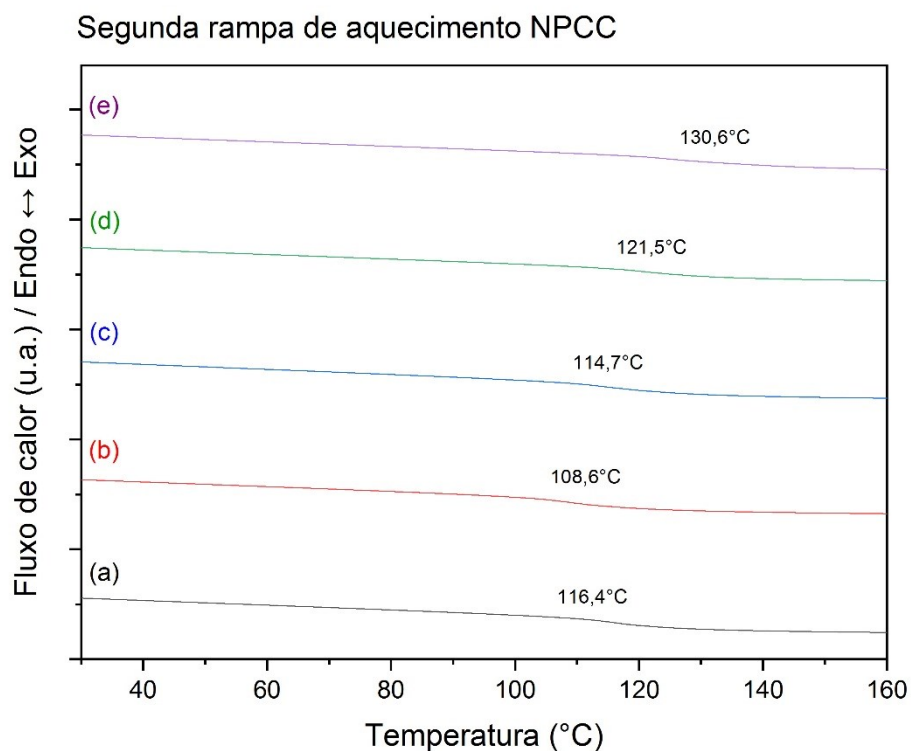
As diferenças entre as propriedades térmicas dos nanocompósitos NPCC e CT com a mesma concentração de nanocarga são de menos de 5°C, indicando que o conjunto epóxi e nanopartículas CT tem uma interação semelhante ao conjunto epóxi e NPCC. Porém, com o aumento da concentração mássica de CaCO<sub>3</sub>, essas diferenças se acentuam como mostram as curvas termogravimétricas da Figura 42. Isso já era esperado em razão das características diferentes de superfície, morfologia e tamanho das nanopartículas comerciais (NPCC) frente às nanopartículas sintetizadas (CT).

### 5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

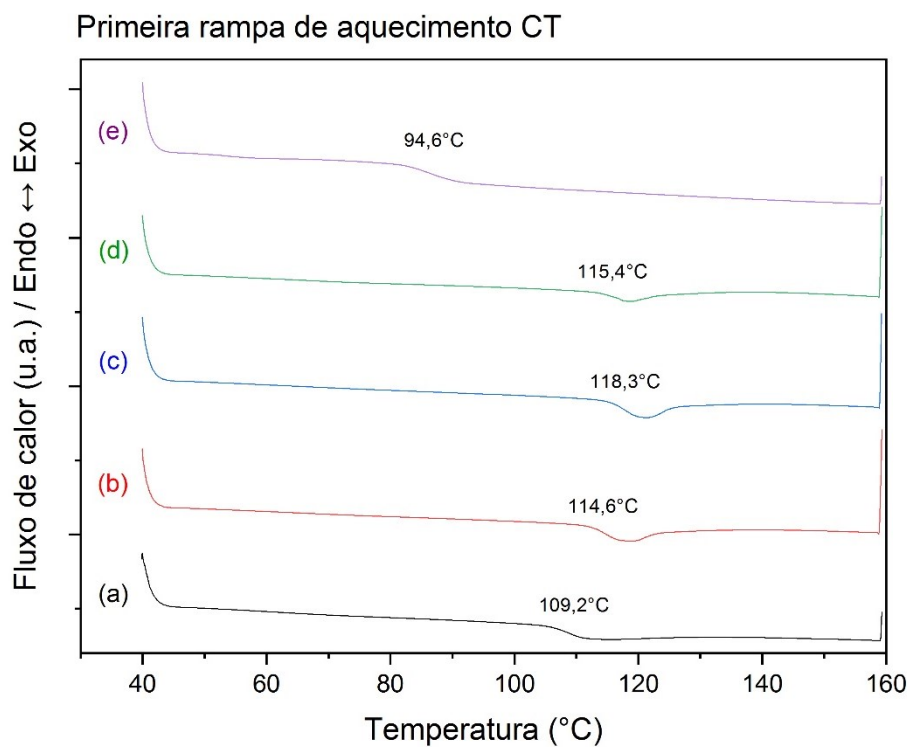
A curva da DSC de primeiro aquecimento (Figuras 43 e 45) não apresentam nenhuma transição exotérmica, indicando que todos os materiais estavam completamente curados. As transições vítreas dos materiais tornam-se mais suaves e ocorrem em temperaturas mais elevadas na segunda corrida de aquecimento (Figuras 44 e 46) em comparação com a primeira. Isso significa que as ligações cruzadas foram melhor definidas e a estrutura vítrea é observada até temperaturas mais altas.



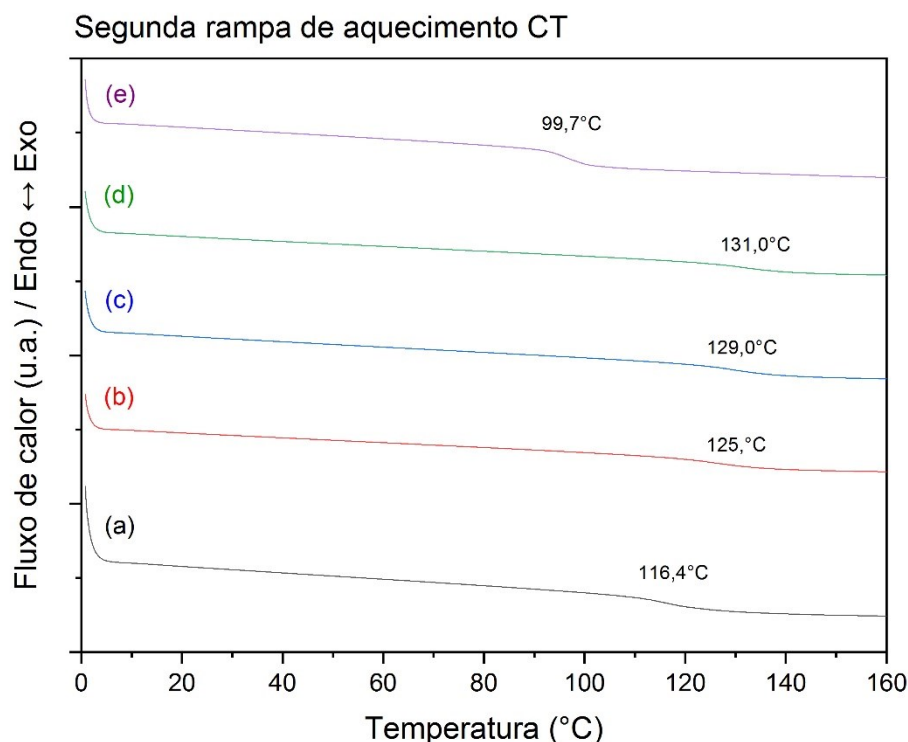
**Figura 43** - Curvas DSC da primeira rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% NPCC, (c) 2,5% NPCC, (d) 3% NPCC e (e) 5% NPCC.



**Figura 44** - Curvas DSC da segunda rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% NPCC, (c) 2,5% NPCC, (d) 3% NPCC e (e) 5% NPCC.



**Figura 45** - Curvas DSC da primeira rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% CT, (c) 2,5% CT, (d) 3% CT e (e) 5% CT.

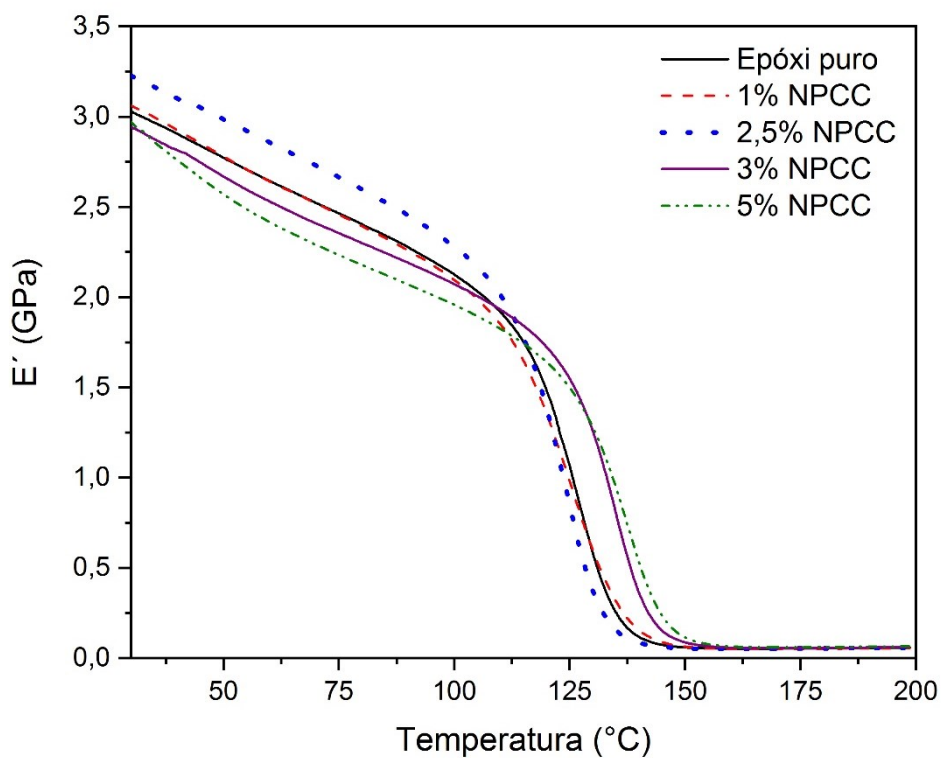


**Figura 46** - Curvas DSC da segunda rampa de aquecimento: (a) epóxi puro, (b) 1% CT, (c) 2,5% CT, (d) 3% CT e (e) 5% CT.

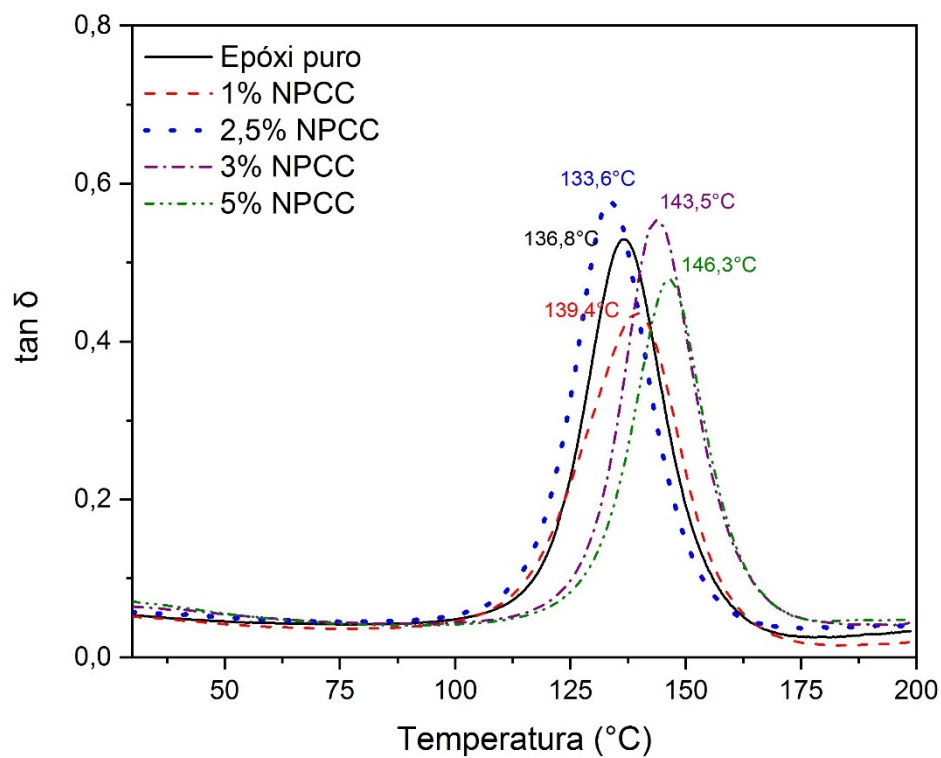
Como as transições vítreas na DSC ocorrem em faixa larga de temperatura e com baixa variação de capacidade calorífica, optou-se por determiná-la e comparar com os resultados da análise dinâmico-mecânica apresentados no tópico seguinte e que correspondem à segunda etapa de aquecimento, na qual elimina-se o histórico térmico do material (METTLER TOLEDO, 2013).

### 5.2.3. Análise Dinâmico-Mecânica

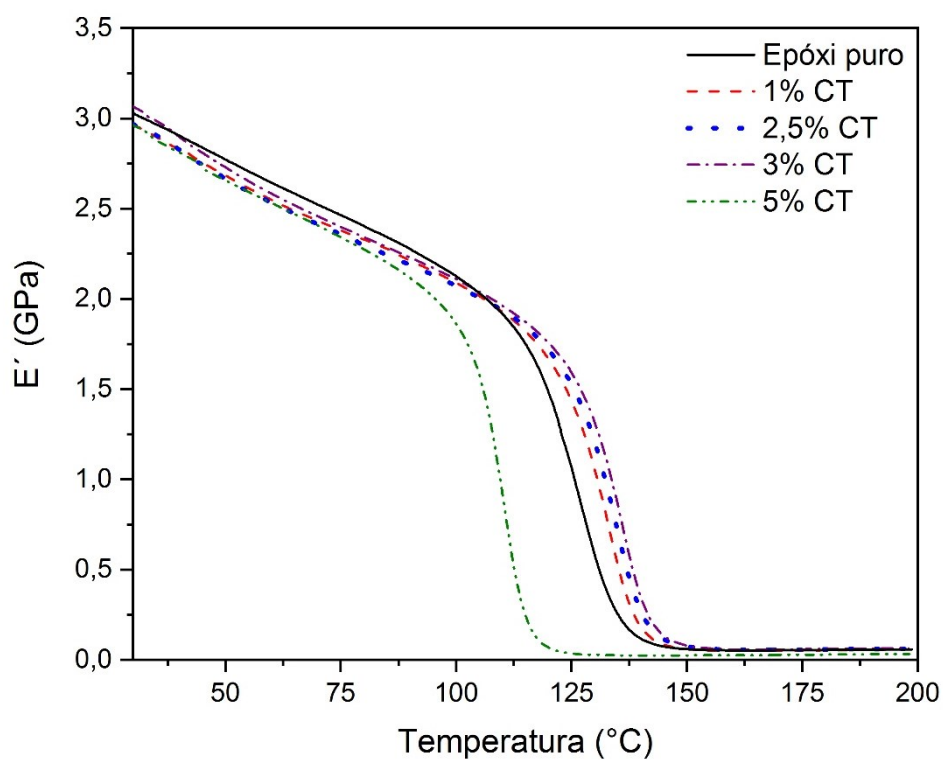
A análise dinâmico-mecânica permite o estudo de propriedades viscoelásticas dos polímeros em função da temperatura ou do tempo ao se aplicar uma força oscilatória na amostra (LORANDI, CIOFFI e ORNAGHI JR., 2016). Os principais parâmetros viscoelásticos, módulo de armazenamento ( $E'$ ) e razão entre os módulos de perda ( $E''$ ) e módulo de armazenamento ( $E'$ ), denominada de  $\tan \delta$ , foram obtidos a partir de uma média das replicatas e apresentados nas Figuras 47 a 50 para as diferentes concentrações de NPCC e CT.



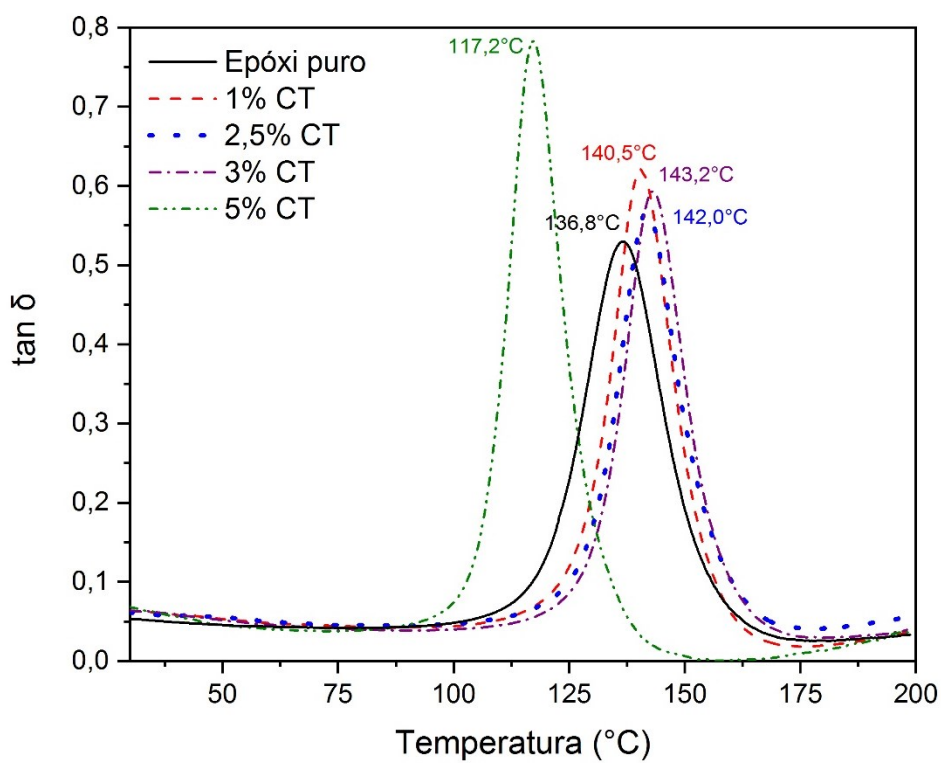
**Figura 47** - Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos com NPCC e do polímero epóxi puro.



**Figura 48** - Curvas  $\tan \delta$  em função da temperatura a 1 Hz dos nanocompósitos com NPCC e do polímero epóxi puro.



**Figura 49** - Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos com CT e do polímero epóxi puro.



**Figura 50** - Curvas tan δ em função da temperatura a 1 Hz dos nanocompósitos com CT e do polímero epóxi puro.

A Tabela 8 apresenta os valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) nas temperaturas de 30°C, 100°C e 125°C, enquanto a Tabela 9 exhibe as temperaturas das transições vítreas obtidas através das análises de DMA e DSC.

**Tabela 8** – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função de diferentes temperaturas para os nanocompósitos e o epóxi puro.

<b>Amostra</b>	<b><math>E'</math> (GPa) a 30°C</b>	<b><math>E'</math> (GPa) a 100°C</b>	<b><math>E'</math> (GPa) a 125°C</b>
Epóxi puro	3,03 ± 0,09	2,13 ± 0,07	1,10 ± 0,17
1% NPCC	3,06 ± 0,11	2,10 ± 0,08	0,98 ± 0,15
2,5% NPCC	3,22 ± 0,06	2,28 ± 0,02	0,85 ± 0,18
3% NPCC	2,94 ± 0,03	2,07 ± 0,04	1,55 ± 0,02
5% NPCC	2,97 ± 0,07	1,96 ± 0,07	1,50 ± 0,09
1% CT	2,97 ± 0,05	2,09 ± 0,04	1,45 ± 0,03
2,5% CT	2,97 ± 0,08	2,08 ± 0,07	1,54 ± 0,08
3% CT	3,07 ± 0,09	2,11 ± 0,03	1,60 ± 0,01
5% CT	2,97 ± 0,10	1,87 ± 0,06	0,04 ± 0,01

**Tabela 9** – Transição vítrea dos nanocompósitos e do epóxi puro.

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C) obtida pela análise de DMA</b>	<b>Tg (°C) obtida pela análise de DSC</b>
Epóxi puro	136,8 ± 0,2	116,4 ± 0,1
1% NPCC	139,4 ± 0,2	108,6 ± 1,6
2,5% NPCC	133,6 ± 0,2	114,7 ± 0,4
3% NPCC	143,5 ± 0,2	121,5 ± 0,7
5% NPCC	146,3 ± 0,2	131,0 ± 8,4
1% CT	140,5 ± 0,2	125,2 ± 0,8
2,5% CT	142,0 ± 0,2	129,0 ± 0,9
3% CT	143,2 ± 0,2	131,0 ± 0,3
5% CT	117,2 ± 0,2	99,7 ± 4,4

A adição de nanopartículas de carbonato de cálcio, NPCC ou CT, na matriz polimérica gera alterações locais que podem dificultar a manutenção das ligações secundárias já estabelecidas entre as cadeias poliméricas durante o processo de flexão. Dessa forma, os módulos de armazenamento ( $E'$ ) podem ser maiores ou menores do que o valor do epóxi puro dependendo da estabilização da estrutura, que é afetada pela presença das nanopartículas e seus aglomerados, mas que por outro lado funcionam como reforço mecânico. Com o aumento da temperatura, a força



requerida para gerar a deformação diminui, reduzindo os valores de módulo de armazenamento.

A temperatura da transição vítrea obtida a partir da análise DMA aumentou em relação ao epóxi puro para todos os nanocompósitos, exceto para 2,5% NPCC e 5% CT. Os resultados da Tg mostram que a incorporação das nanopartículas de carbonato de cálcio reforçou a matriz e as interações da interface entre a nanocarga e o polímero restringiram a mobilidade térmica dos segmentos da cadeia (JAIN, NARULA e CHOUDHARY, 2009; HE *et al.*, 2011; JIN e PARK, 2009).

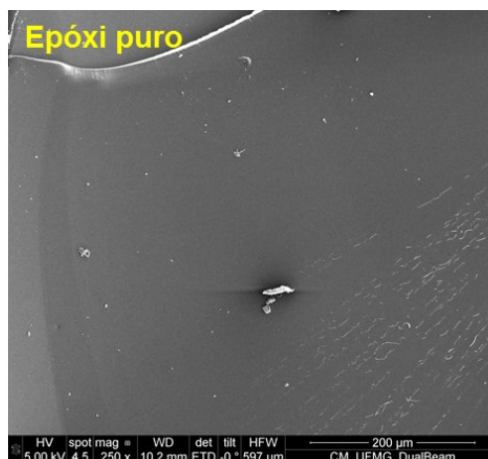
No caso do nanocompósito 2,5% NPCC, como o material 3% NPCC apresentou ganhos na Tg, deve-se buscar confirmar este resultado com mais experimentos, que incluem a produção de um novo conjunto de compósitos. Com relação ao nanocompósito 5% CT, uma combinação de fatores pode ser considerada para justificar a diminuição da Tg para o compósito: i) agregação de nanopartículas que deixam de fazer contato com as cadeias de epóxi; ii) agregados aumentando a viscosidade do sistema e impedindo a mistura eficiente do endurecedor com a resina; e iii) agregados levando a uma superfície que atua impedindo a completa reticulação das cadeias de epóxi (PUTZ *et al.*, 2008).

Os ganhos na temperatura de transição vítrea são significativos. Os compósitos 1% CT e 3% CT apresentaram um aumento de 9°C e 15°C na Tg, respectivamente, enquanto SHI *et al.* (2006) relatou um acréscimo de 5°C para um compósito com 15% em massa de nano-carbonato de cálcio.

Os resultados mostram que não há diferenças significativas entre os desempenhos dos compósitos produzidos com nanopartículas comerciais (NPCC) e aqueles que utilizam as nanopartículas sintetizadas (CT), exceto para 2,5% NPCC e 5% CT. As suas características de aglomerações e adesão de nanocargas à matriz serão avaliadas a seguir.

#### **5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A micrografia de superfície em uma região de fratura do epóxi puro apresentada na Figura 51 permite a visualização de uma matriz polimérica limpa, sem a presença de qualquer partícula ou outro corpo estranho no polímero epóxico.



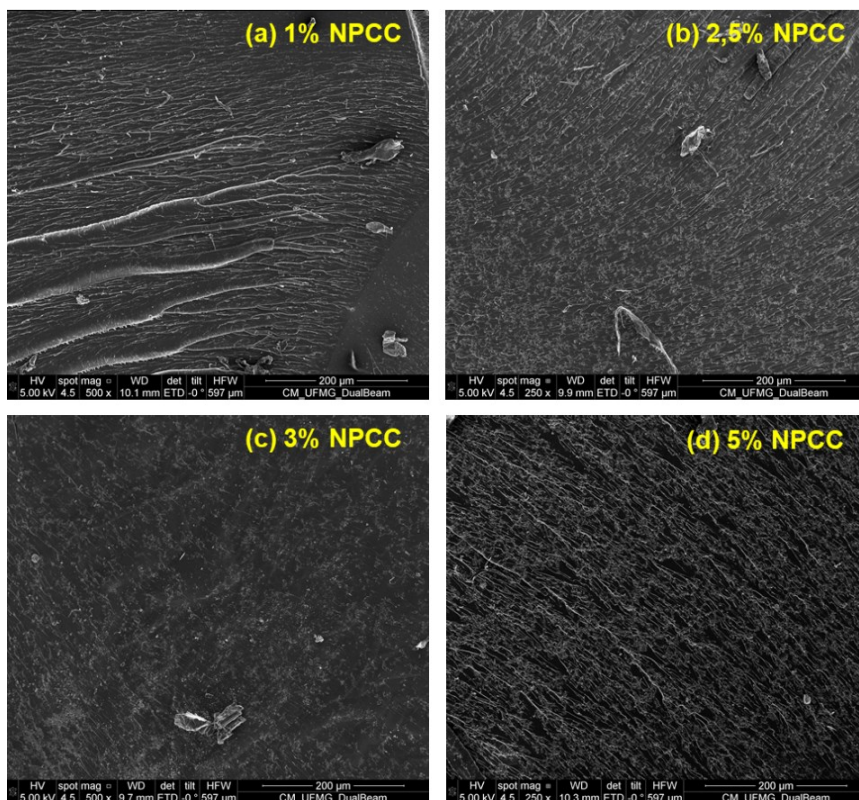
**Figura 51** - Imagem de MEV do polímero epóxi puro com escala de 200 µm.

As micrografias dos nanocompósitos também foram realizadas na superfície de regiões de fratura e as Figuras 52 a 59 permitem visualizar suas microestruturas em diferentes escalas: 200 µm, 30 µm, 5 µm e 1 µm.

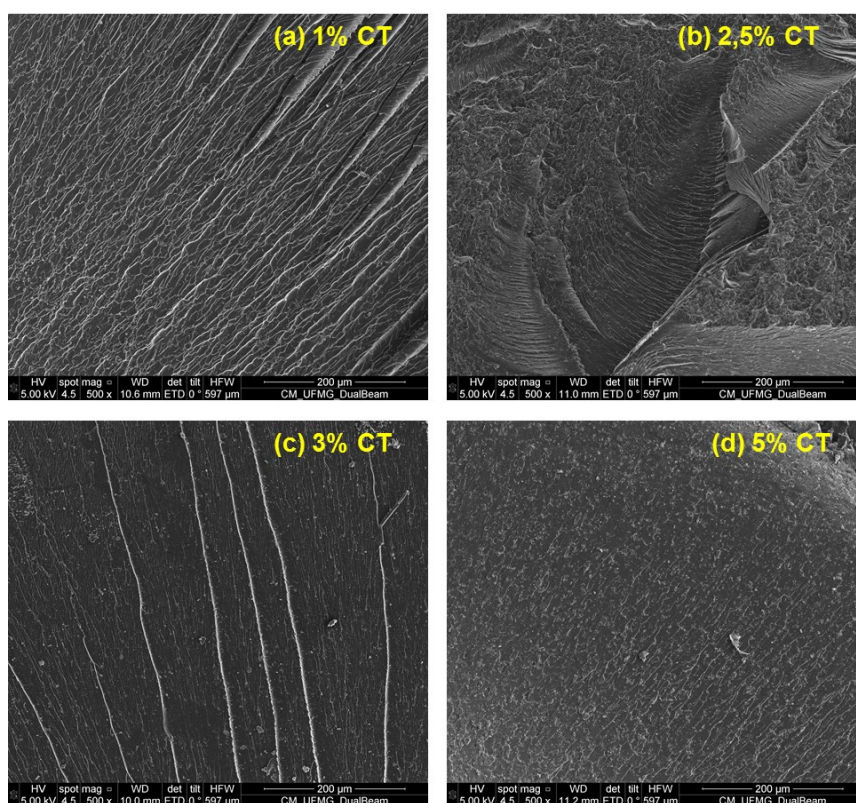
Apesar de visualmente todos os nanocompósitos NPCC (Figuras 52 e 54) e CT (Figuras 53 e 55) apresentarem uma distribuição uniforme da nanocarga na matriz polimérica, os resultados das análises termodinâmicas apontaram que essa dispersão realizada no moinho de três rolos não resultou em um material homogeneamente disperso para todos os materiais, a exemplo de 5% CT. Em todo caso, os problemas de dispersão não geraram diferenças grandes entre o desempenho termomecânico dos materiais, o que corrobora a dificuldade de visualizar essas distinções em uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura.

O formato estendido e o direcionamento dos aglomerados são consequência do cisalhamento durante o processamento no moinho de três rolos. Além disso, os aglomerados de nano-carbonato de cálcio são formados devido à alta energia superficial de suas partículas (NANDA *et al.*, 2003; ZARE, 2016) mesmo em solução, como demonstrado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e análise de espalhamento dinâmico de luz.

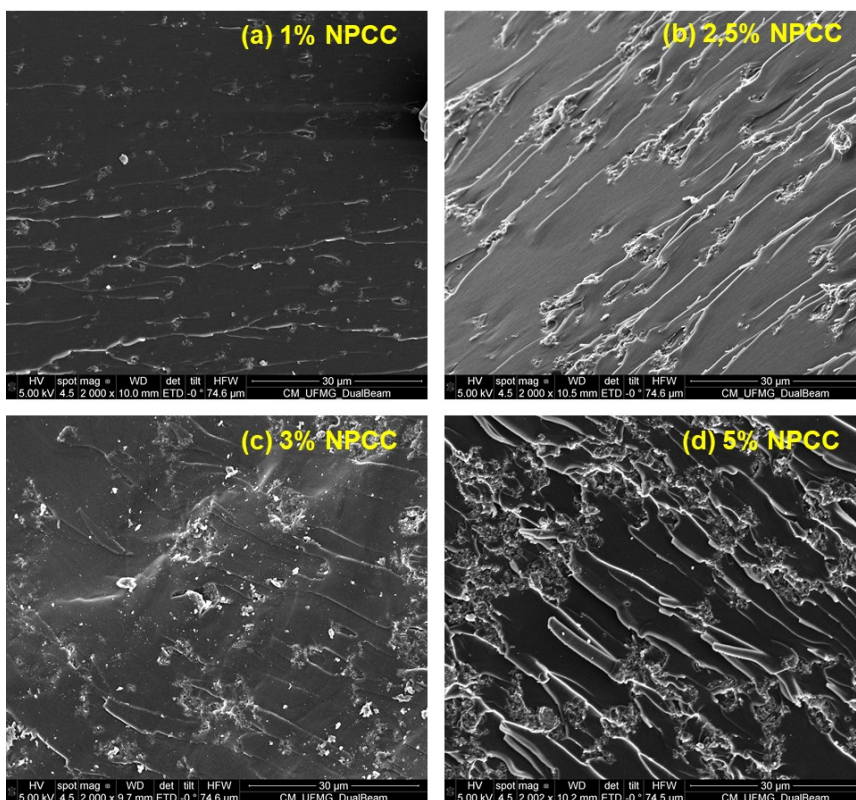
O aumento da concentração mássica de NPCC proporciona uma saturação de aglomerações de  $\text{CaCO}_3$  na matriz polimérica, de tal modo que ocorre a união de agregados de nanocarga quando a sua concentração chega a 5% em massa (Figura 54-d).



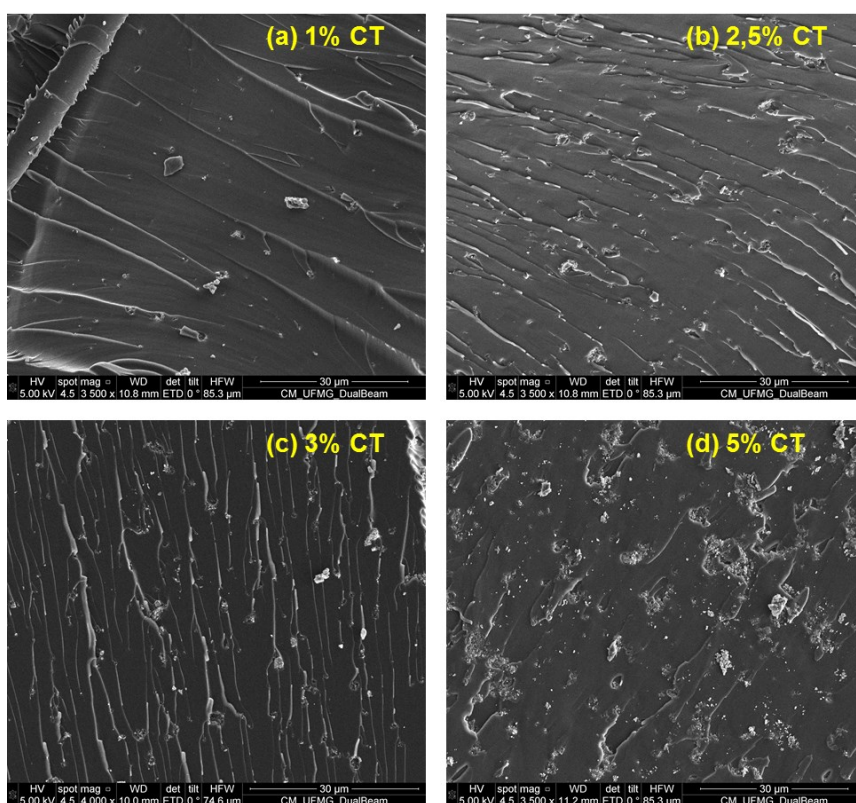
**Figura 52** - Imagens de MEV com escala de 200  $\mu\text{m}$  do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC.



**Figura 53** - Imagens de MEV com escala de 200  $\mu\text{m}$  do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT.

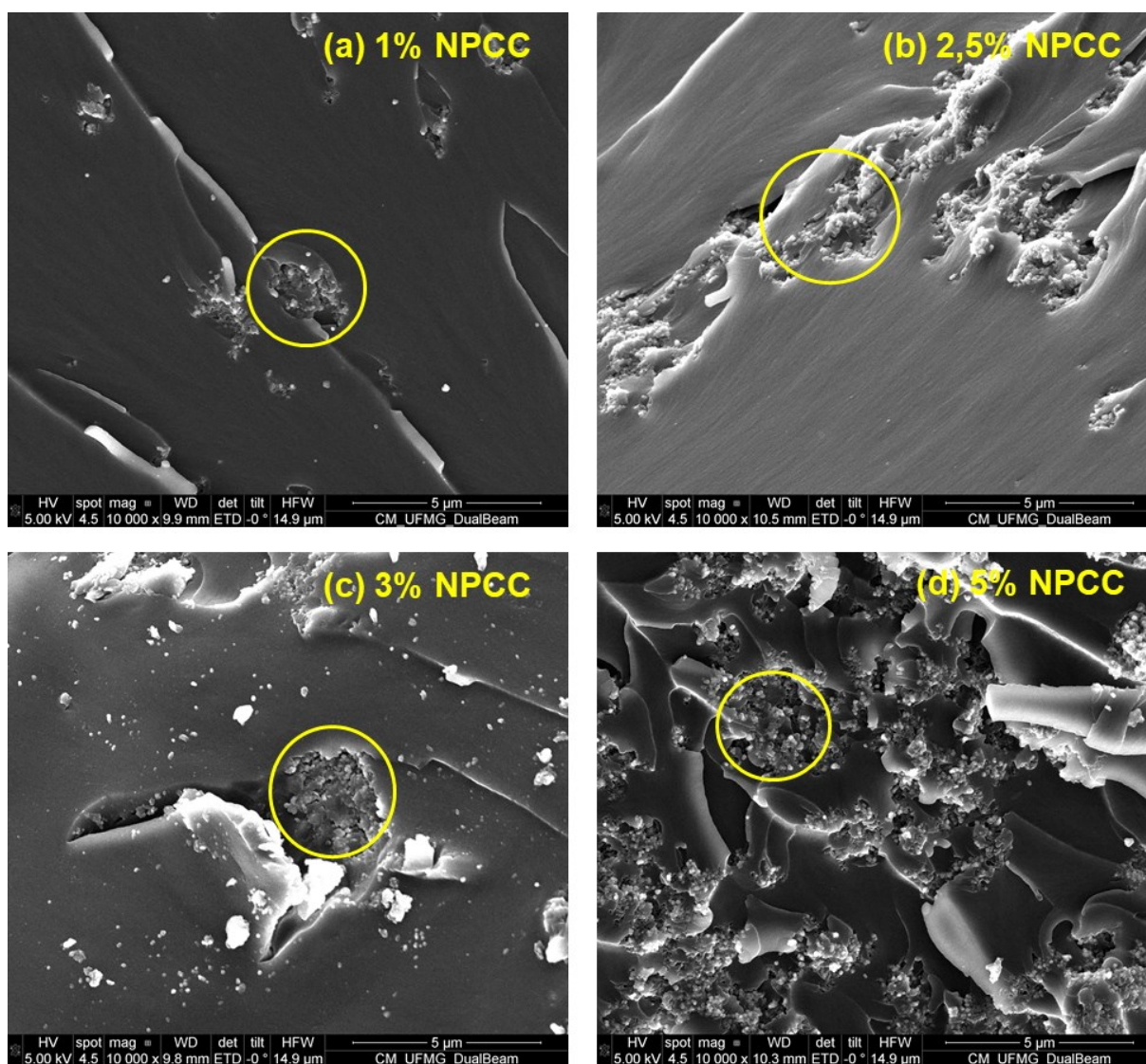


**Figura 54** - Imagens de MEV com escala de 30  $\mu\text{m}$  do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC.

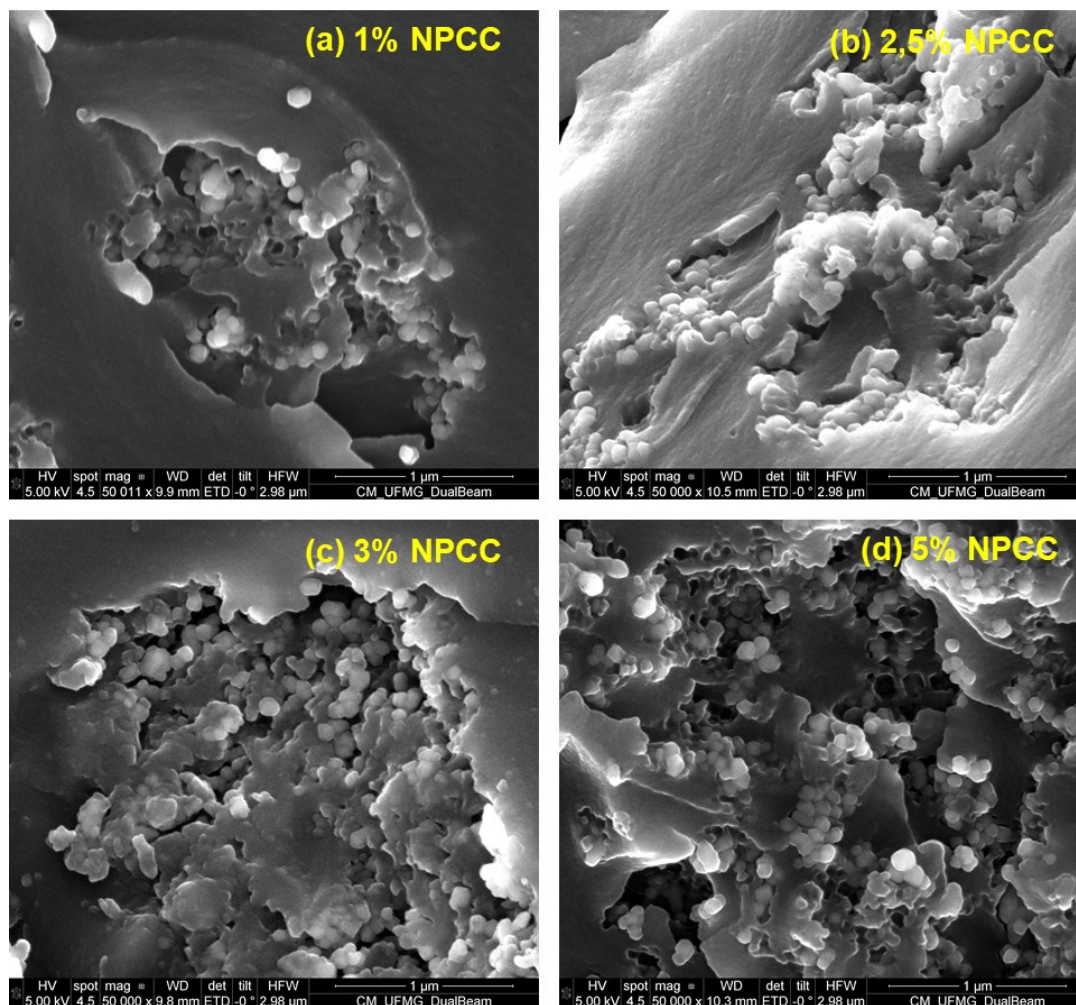


**Figura 55** - Imagens de MEV com escala de 30  $\mu\text{m}$  do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT.

As estruturas destacadas nas Figuras 56 e 58 são aglomerações de nanopartículas NPCC e CT, respectivamente, que podem ser observadas com mais detalhes nas Figuras 57 e 59. A partir das micrografias pode-se concluir que os compósitos são constituídos por uma estrutura hierárquica de agregados estendidos de tamanho micrométrico de partículas nanométricas de  $\text{CaCO}_3$  dispersos na matriz epóxi.



**Figura 56** - Imagens de MEV com escala de 5 μm do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC.

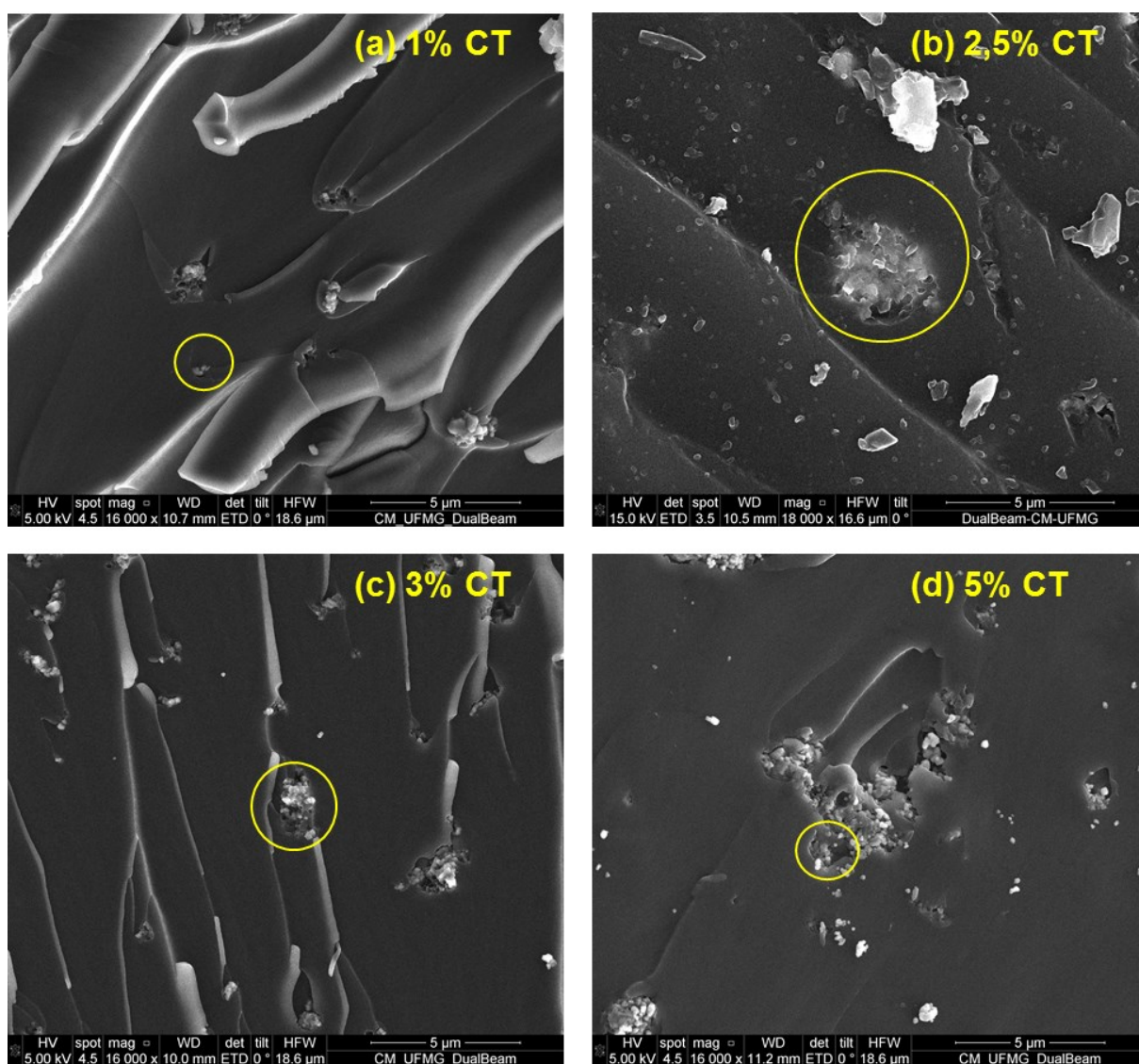


**Figura 57** - Imagens de MEV com escala de 1 µm do (a) nanocompósito com 1% de NPCC, (b) nanocompósito com 2,5% de NPCC, (c) nanocompósito com 3% de NPCC e (d) nanocompósito com 5% de NPCC.

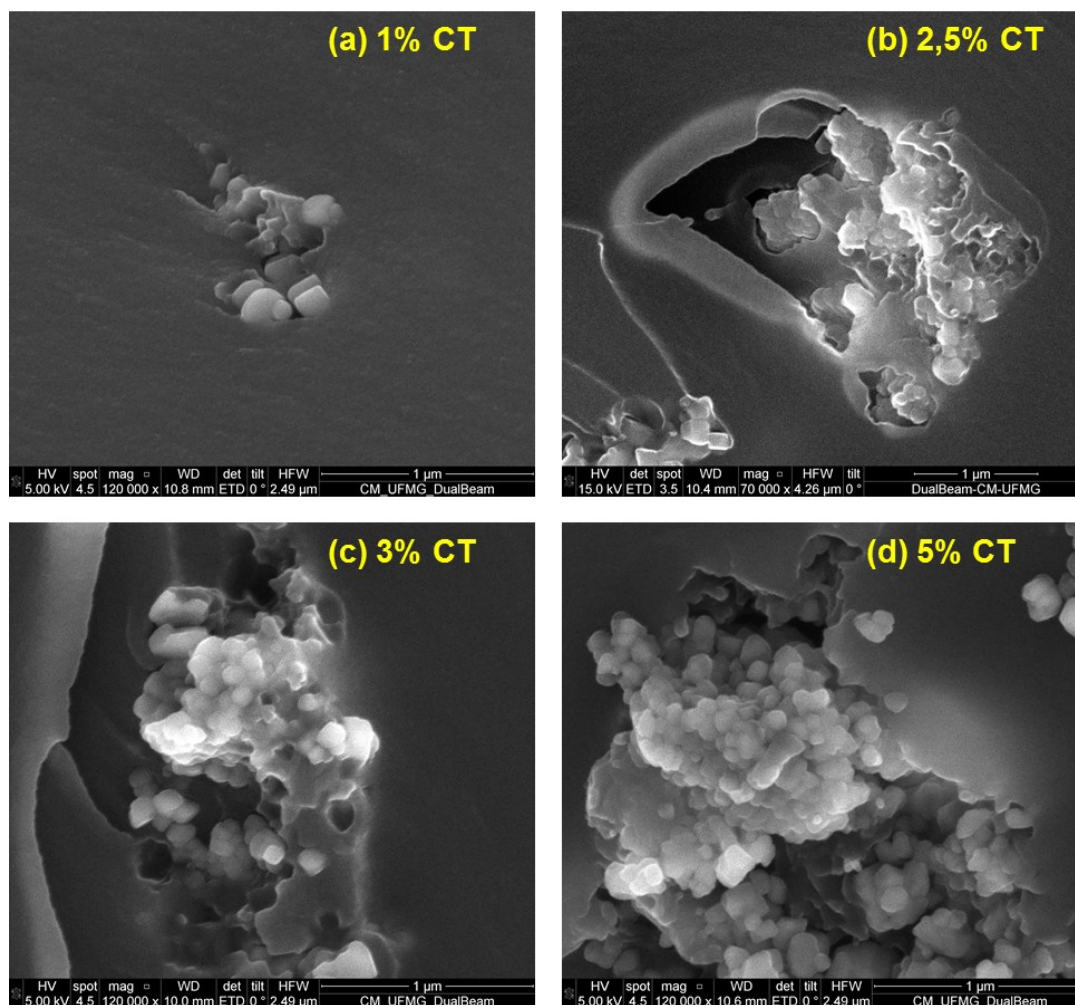
Além disso, a Figura 57 mostra que os aglomerados estão incrustados no polímero, o que indica uma boa interação entre a nanocarga comercial (NPCC) e o polímero epóxi. Supõe-se que essa adesão das nanopartículas NPCC à matriz polimérica seja superior àquela encontrada nos nanocompósitos CT, devido a interação entre a cadeia carbônica do estearato de sódio (ligações  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) com as cadeias poliméricas (RAHMANI, GHASEMIA e PAYGANEH, 2014).

Por outro lado, o aumento da concentração de CT nos compósitos é visível através do aumento no número e tamanho dos aglomerados, mas, aparentemente, essas aglomerações não formaram um contínuo em 5% CT da mesma maneira que em 5% NPCC. Dessa forma, embora os aglomerados de CT também tenham certa adesão à matriz polimérica, mesmo sem tratamento em suas superfícies, como sugere a Figura 59, a dispersão de NPCC é mais fácil devido à presença do revestimento

orgânico. Essa diferença pode ser observada na maior temperatura de transição vítrea para o compósito com nanocargas comerciais: 146,3°C para 5% NPCC e 117,2°C para 5% CT. Logo, o aumento da massa e volume dos aglomerados a serem dispersos pode ser correlacionado a essa maior dificuldade em dispersar as nanopartículas sintetizadas, como exemplificado pelo nanocompósito 5% CT, no qual a adesão das nanocargas na matriz é relativamente menor. Entretanto, é necessário destacar que essa menor adesão das nanopartículas ao polímero não comprometeu a estabilidade térmica inicial do material.



**Figura 58** - Imagens de MEV com escala de 5 µm do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT.



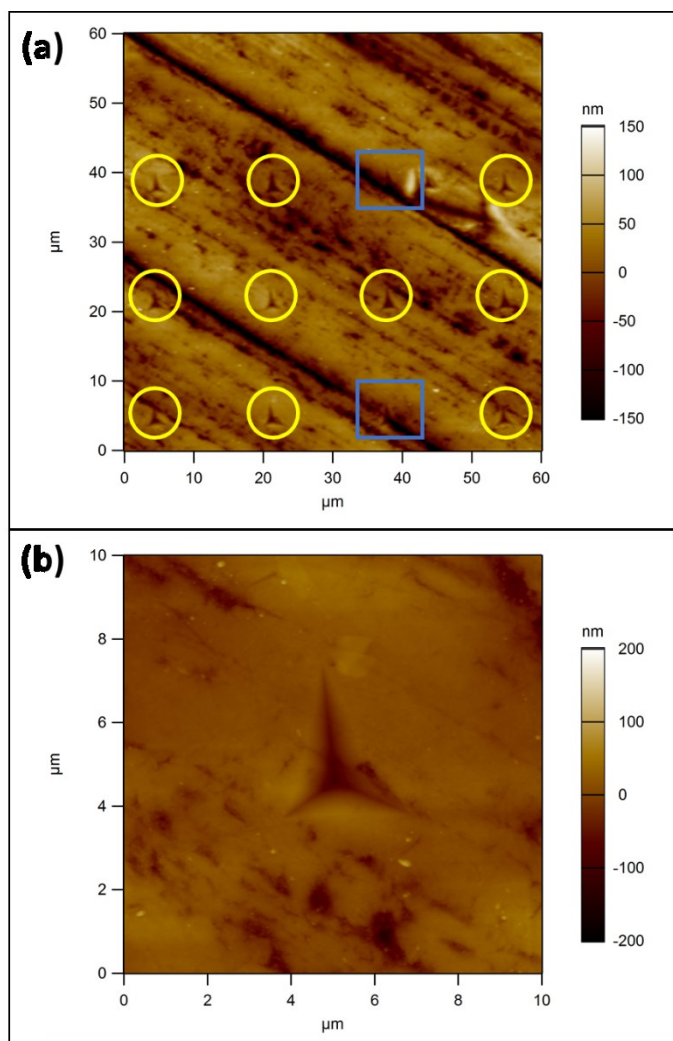
**Figura 59** - Imagens de MEV com escala de 1 µm do (a) nanocompósito com 1% de CT, (b) nanocompósito com 2,5% de CT, (c) nanocompósito com 3% de CT e (d) nanocompósito com 5% de CT.

### 5.2.5. Nanoindentação

A partir da técnica de nanoindentação, foi possível avaliar propriedades elásticas e plásticas dos nanocompósitos e do epóxi puro em uma escala de força muito pequena (1 mN).

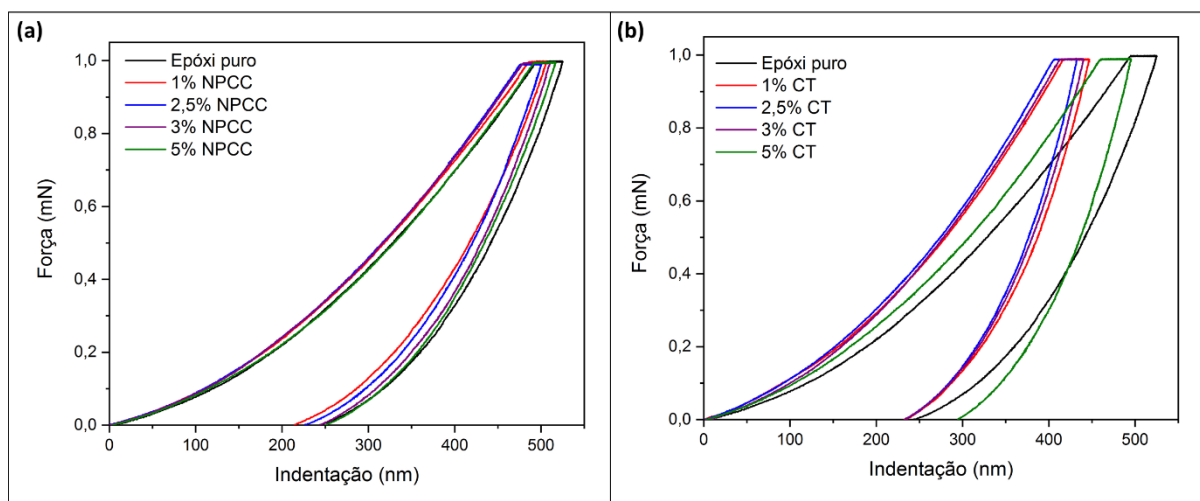
A Figura 60 apresenta uma imagem de AFM de uma região de um dos nanocompósitos com várias nanoindentações. As nanoindentações identificadas com quadrados azuis precisaram ser desconsideradas, porque estão em uma região com arranhões profundos do compósito. Esses arranhões podem ser decorrentes da preparação da amostra para a análise de nanoindentação. Dessa forma, os parâmetros de nanoindentação foram calculados a partir de uma média considerando 20 pontos dos 36 pontos nanoindentados a fim de obter resultados mais confiáveis.





**Figura 60** - Imagens de AFM: (a) região nanoindentada apresentando alguns pontos em regiões com arranhões do compósito e (b) marca impressa no compósito pelo nanoindentador.

A Figura 61 apresenta as curvas de tensão-deformação típicas para o epóxi puro e os compósitos.

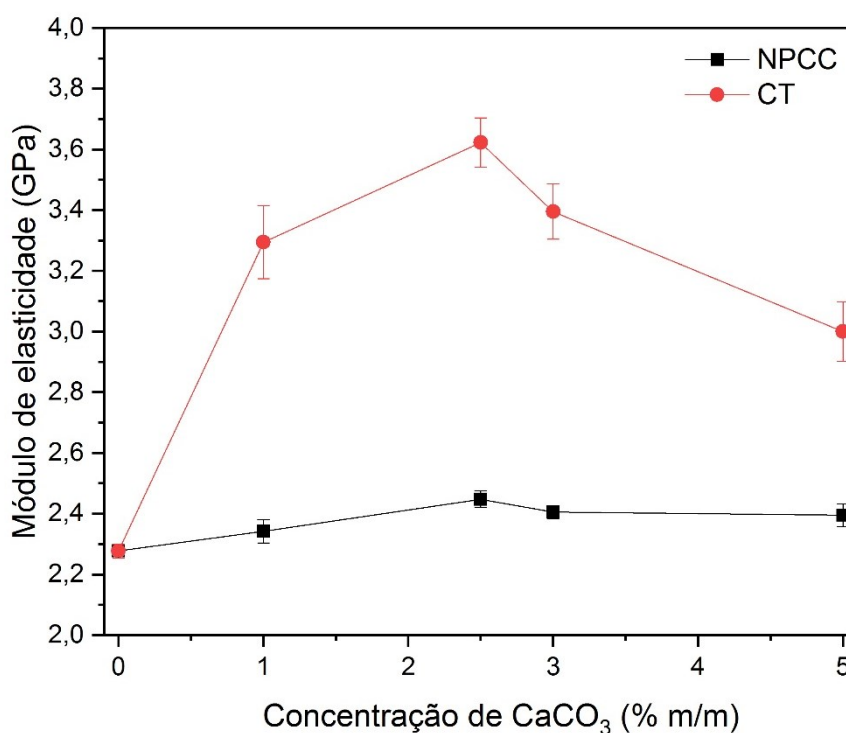


**Figura 61** - Curvas de tensão-deformação: (a) epóxi puro e os nanocompósitos com nanopartículas comerciais (NPCC) e (b) epóxi puro e os nanocompósitos com nanopartículas sintetizadas (CT).

Os resultados de módulo de elasticidade (Figura 62), profundidade máxima nanoindentada (Figura 63) e dureza (Figura 64) estão resumidos na Tabela 10. O módulo de elasticidade pode ser estimado a partir da análise da recuperação elástica durante o descarregamento da força aplicada. A profundidade máxima nanoindentada corresponde a distância máxima que a ponta do nanoindentador conseguiu indentar o material. E, a dureza é definida como a razão entre a carga máxima de penetração do nanoindentador e a área da impressão residual plástica (OLIVER e PHARR, 1992).

**Tabela 10** – Resultados da nanoindentação dos nanocompósitos e do epóxi puro.

Amostra	Módulo de elasticidade (GPa)	Profundidade máxima nanoindentada (nm)	Dureza (GPa)
Epóxi puro	2,28 ± 0,02	525 ± 5	0,26 ± 0,01
1% NPCC	2,34 ± 0,04	506 ± 10	0,29 ± 0,02
2,5% NPCC	2,45 ± 0,03	500 ± 8	0,29 ± 0,02
3% NPCC	2,40 ± 0,02	510 ± 7	0,27 ± 0,01
5% NPCC	2,40 ± 0,04	517 ± 10	0,26 ± 0,02
1% CT	3,29 ± 0,12	447 ± 13	0,34 ± 0,03
2,5% CT2	3,62 ± 0,08	432 ± 11	0,35 ± 0,03
3% CT	3,40 ± 0,09	440 ± 9	0,35 ± 0,02
5% CT	3,00 ± 0,10	500 ± 14	0,25 ± 0,02

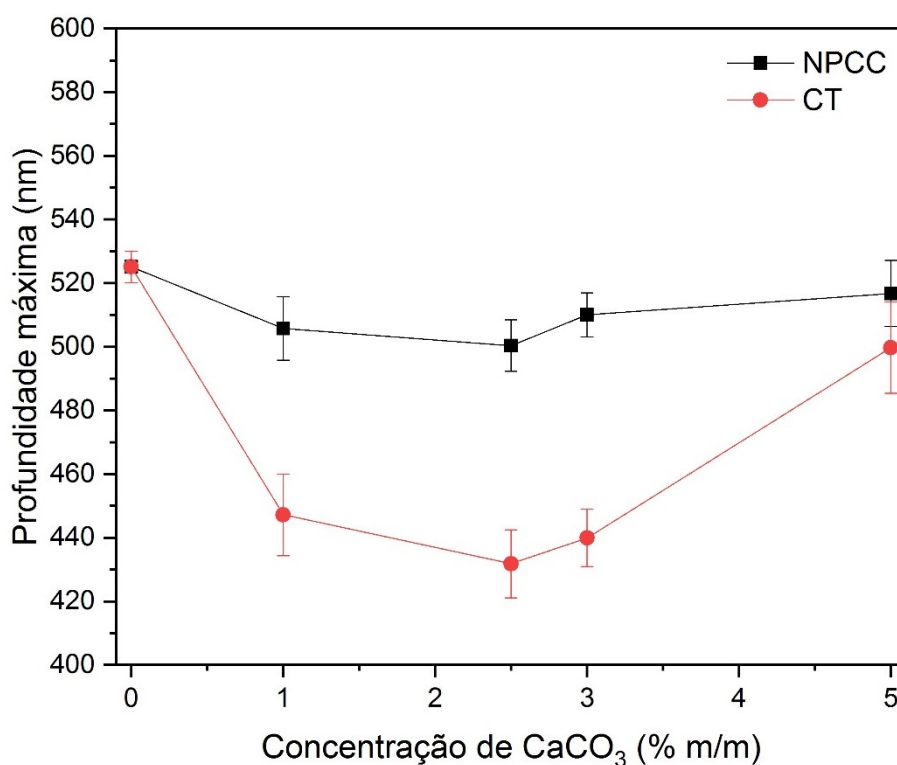


**Figura 62** - Módulo de elasticidade dos nanocompósitos e do epóxi puro.

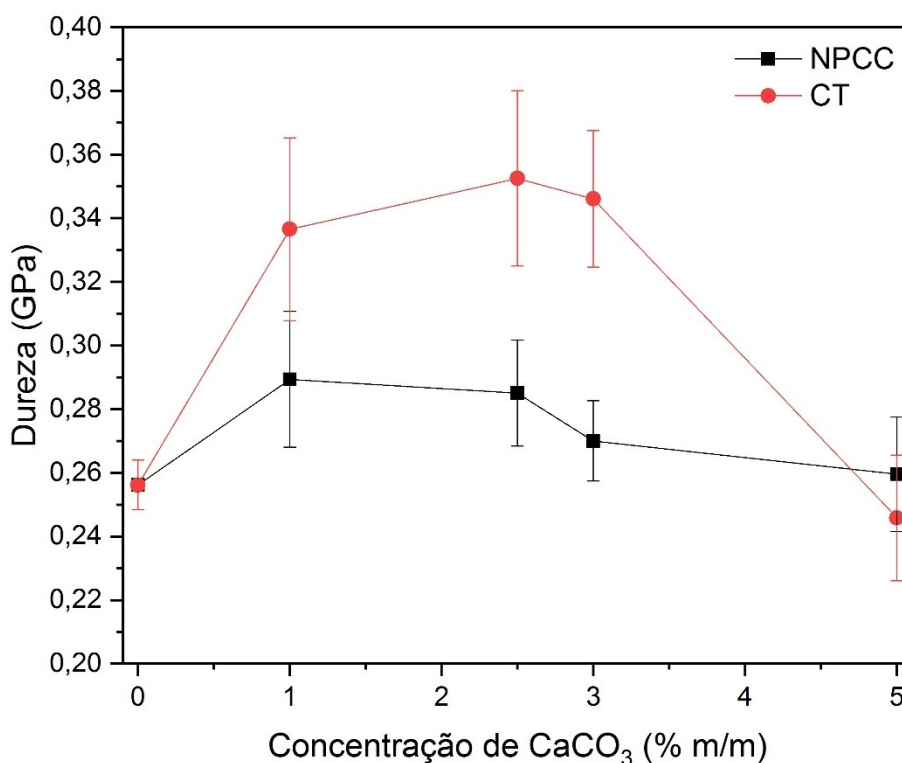
Os nanocompósitos CT exibiram módulos de elasticidade mais elevados em comparação com os nanocompósitos NPCC, que apresentaram valores próximos ao do epóxi puro. A nanoindentação avalia propriedades de superfície de até 1  $\mu\text{m}$  de profundidade (LOPES *et al.*, 2014) e as nanopartículas CT geraram um aumento de rigidez, porque elas não possuem uma interface flexível com a matriz. Entretanto, o tratamento da superfície das nanopartículas NPCC permitiu uma melhor dispersão das nanopartículas no volume do compósito, proporcionando uma superfície mais homogênea e sem muitos pontos com concentração de nano-carbonato de cálcio. Dessa forma, as medidas dos compósitos NPCC durante a indentação apresentaram resultados mais próximos aos da matriz epóxídica.

Além disso, observa-se que os compósitos CT possuem desvios maiores nos valores de módulo de elasticidade, indicando que a distribuição das estruturas micrométricas constituídas de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  gerou regiões com resposta mecânica diferente na escala nanométrica na superfície.

A profundidade máxima que a ponta do nanoindentador consegue deslocar a matriz é menor quanto maior for a rigidez do material, como exhibe a Figura 63.



**Figura 63** - Profundidade máxima indentada pelo nanoindentador nos nanocompósitos e no epóxi puro.



**Figura 64** - Dureza dos nanocompósitos e do epóxi puro.

A dureza dos compósitos CT (Figura 64) aparenta ser maior em comparação com os compósitos NPCC, exceto para 5% CT. Deve-se ressaltar, entretanto, que essa análise deve ser cuidadosa pois os desvios nos valores de dureza podem tornar os resultados muito próximos entre os dois grupos de compósitos. O compósito 5% CT apresentou problemas de dispersão e por isso a sua superfície não exibiu o mesmo desempenho que o grupo de compósitos com nanopartículas sintetizadas (CT).

Como a força aplicada e os tempos de carga e descarga dessa força foram os mesmos para todos os materiais, pode-se concluir que aqueles que apresentaram maior dureza tiveram uma área da impressão residual plástica menor, conforme a Equação 15 (OLIVER e PHARR, 1992).

$$H = P_{\text{máx}}/A \quad (15)$$

De modo geral, a introdução de nanopartículas CT na matriz epóxi proporcionou um aumento do módulo de elasticidade e da dureza do material, caracterizando a transferência de rigidez e dureza do carbonato de cálcio para o polímero.

O compósito 2,5% NPCC teve o melhor resultado do seu grupo com um aumento de 7% e 11% no módulo de elasticidade e na dureza, respectivamente. Porém, a mesma concentração de nanopartículas CT geraram o compósito 2,5% CT com ganhos significativamente maiores, 59% e 38% no módulo de elasticidade e na dureza, respectivamente.

Os valores obtidos de módulo de elasticidade e dureza para o epóxi puro são condizentes com os resultados apresentados por NEVES (2017) de  $2,52 \pm 0,08$  GPa e  $0,26 \pm 0,03$  GPa, respectivamente. A princípio, não foram encontrados trabalhos científicos que abordassem a análise de nanoindentação para compósitos constituídos por epóxi e carbonato de cálcio.

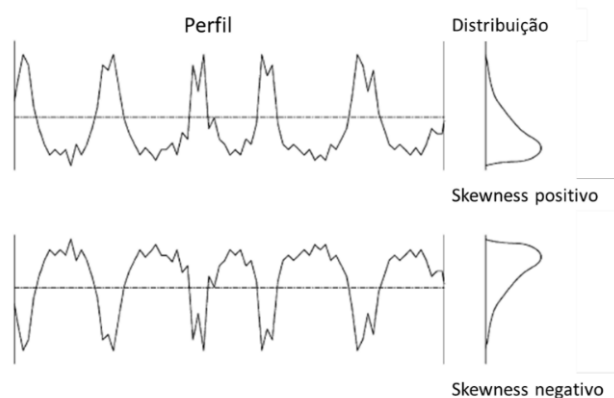
### 5.2.6. Rugosidade

A avaliação da rugosidade de uma superfície pode ser feita a partir de alguns parâmetros como rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade média quadrática ( $R_q$ ), *skewness* (assimetria) e *kurtosis* (fator de achatamento).

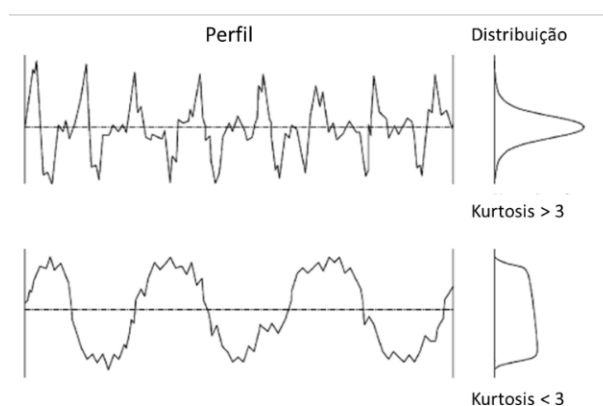
A rugosidade média ( $R_a$ ) equivale à média aritmética dos desvios absolutos do perfil efetivo em relação à linha média. Já a rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) corresponde ao desvio quadrático médio em relação ao perfil médio da superfície dos nanocompósitos e do epóxi puro.

O parâmetro adimensional *skewness* (assimetria) mede a assimetria da distribuição de alturas, ou seja, ele avalia a tendência que a imagem de AFM possui para a formação de picos ou vales. Como os valores podem ser positivos ou negativos, eles indicam a presença de valores de altura tanto abaixo quanto acima da média (Figura 65).

Outro parâmetro adimensional utilizado para ampliar a descrição da superfície é o *kurtosis* (fator de achatamento) (Figura 66) que mede a largura da distribuição de alturas em relação à média (EATON e WEST, 2010). Em outras palavras, ele avalia o fator de achatamento do perfil da superfície.



**Figura 65** - Definição do parâmetro *skewness* e a curva de distribuição de amplitude.  
Fonte: GADELMAWLA *et al.*, 2002.



**Figura 66** - Definição do parâmetro *kurtosis*.  
Fonte: GADELMAWLA *et al.*, 2002.

Esses parâmetros de rugosidade são calculados estatisticamente pelas Equações 16, 17, 18 e 19, onde  $d_j$  é o desvio do perfil médio da superfície (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |d_j| \quad (\text{Rugosidade média}) \quad (16)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N d_j^2} \quad (\text{Rugosidade média quadrática}) \quad (17)$$

$$S_{SK} = \frac{1}{R_q^3} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |d_j|^3 \quad (\text{skewness - assimetria}) \quad (18)$$

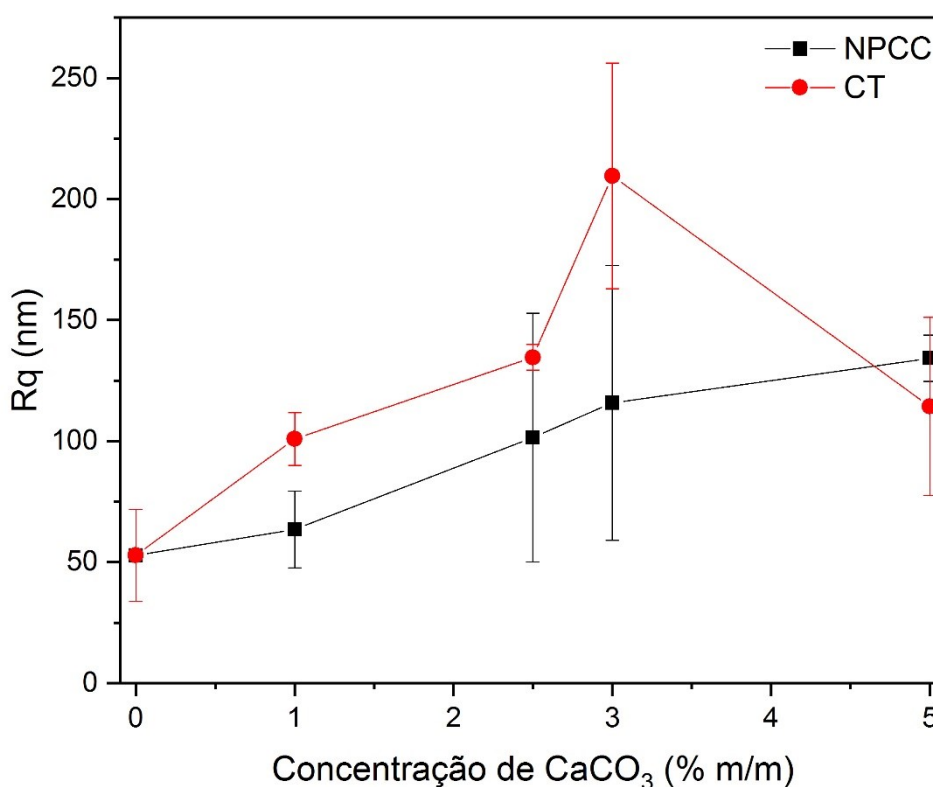
$$R_{KU} = \frac{1}{R_q^4} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |d_j|^4 \quad (\text{kurtosis - fator de achatamento}) \quad (19)$$

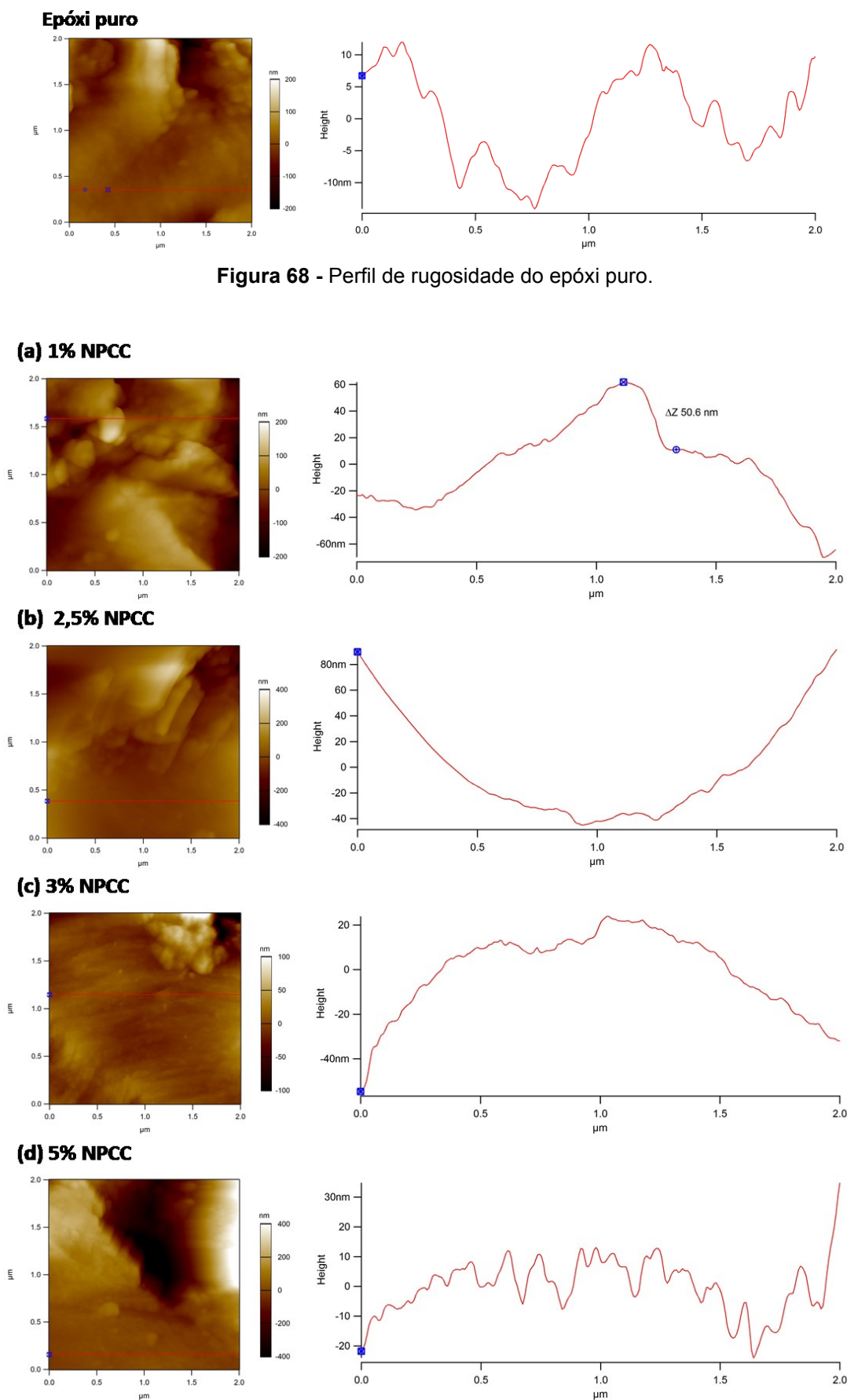
A Tabela 11 exibe os valores da rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade média quadrática ( $R_q$ ), *skewness* (assimetria) e *kurtosis* (fator de achatamento).

**Tabela 11** – Parâmetros de rugosidade dos nanocompósitos e do epóxi puro.

Amostra	Ra (nm)	Rq (nm)	Skewness	Kurtosis
Epóxi puro	42,0 ± 17,0	52,8 ± 19,0	-0,4 ± 0,2	0,9 ± 1,1
1% NPCC	50,7 ± 11,3	63,5 ± 15,9	-0,1 ± 0,2	0,1 ± 0,4
2,5% NPCC	79,1 ± 46,6	101,5 ± 51,4	-0,1 ± 0,2	0,5 ± 1,5
3% NPCC	89,2 ± 41,5	115,8 ± 56,8	-0,1 ± 0,8	1,2 ± 0,8
5% NPCC	102,9 ± 9,0	134,3 ± 9,6	-0,2 ± 0,4	1,0 ± 1,2
1% CT	76,8 ± 6,6	100,9 ± 10,9	-0,2 ± 0,4	1,1 ± 1,4
2,5% CT	104,9 ± 13,5	134,6 ± 5,3	-0,2 ± 0,1	0,6 ± 1,1
3% CT	159,2 ± 59,8	209,6 ± 46,6	-0,1 ± 0,5	1,5 ± 3,3
5% CT	88,2 ± 23,8	114,3 ± 36,8	-0,4 ± 0,6	0,5 ± 1,7

A Figura 67 apresenta a rugosidade média quadrática (Rq) em função da concentração mássica de CaCO<sub>3</sub> nos compósitos e as Figuras 68 a 70 mostram os perfis de rugosidade para o epóxi puro e os nanocompósitos.

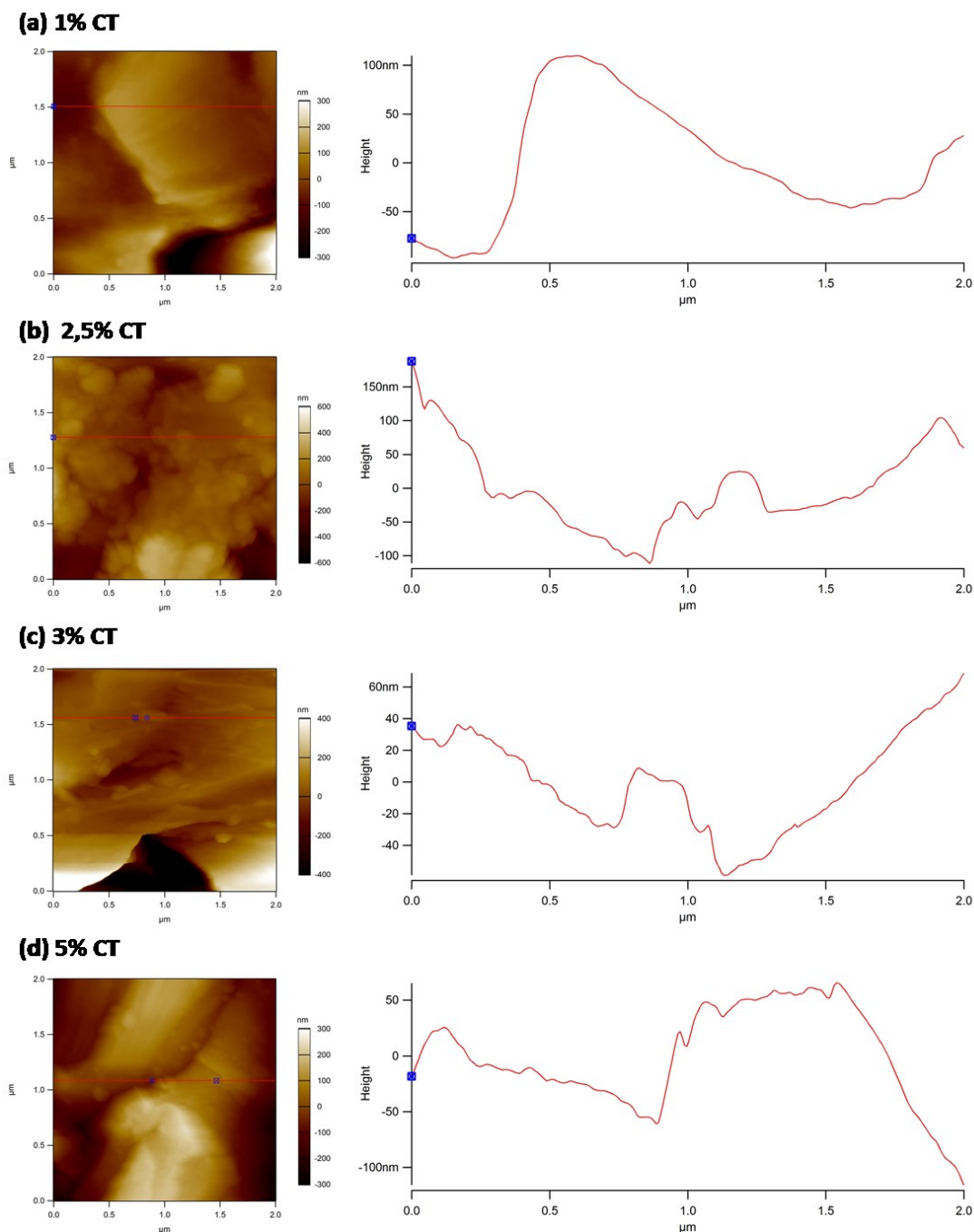
**Figura 67** - Rugosidade média quadrática em função da concentração de CaCO<sub>3</sub> nos compósitos.



**Figura 69** - Perfis de rugosidade: (a) nanocompósito 1% NPCC, (b) nanocompósito 2,5% NPCC, (c) nanocompósito 3% NPCC e (d) nanocompósito 5% NPCC.

**Figura 68** - Perfil de rugosidade do epóxi puro.





**Figura 70** - Perfis de rugosidade: (a) nanocompósito 1% CT, (b) nanocompósito 2,5% CT, (c) nanocompósito 3% CT e (d) nanocompósito 5% CT.

Os parâmetros de rugosidade demonstram que as superfícies dos compósitos são mais rugosas do que a do epóxi puro. Além disso, a rugosidade média quadrática aumenta com o aumento da concentração mássica de carbonato de cálcio, sendo que o nanocompósito 3% CT possui um desvio muito grande, atípico na série de amostras. Esse compósito não possui valores de *kurtosis* (fator de achatamento) com módulo abaixo de 3, por isso, a curva de distribuição das suas alturas não é achatada e indica a presença de picos altos e vales profundos (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

A comparação dos resultados de rugosidade com os de outros trabalhos da literatura não foi realizada, porque não foram encontrados documentos que utilizassem a mesma metodologia de análise e nem os mesmos parâmetros estatísticos.

### 5.2.7. Molhabilidade (ângulo de contato)

A molhabilidade refere-se ao estudo de como um líquido se espalha quando depositado sobre a superfície de um substrato sólido (ou líquido). Existem dois regimes de molhabilidade: um no qual o líquido se espalha completamente formando um filme, devido à alta energia de superfície e, outro no qual a gota de líquido não se espalha, mas forma uma capa esférica sobre a superfície do substrato com um ângulo de contato  $\theta_E$  numa condição de equilíbrio (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2004).

A definição da característica hidrofílica ou hidrofóbica de uma superfície pode ser realizada utilizando a equação de Young (Equação 20), que descreve a molhabilidade de superfícies texturizadas ideais, ou seja, superfícies lisas e quimicamente homogêneas. Quando a superfície exibe características hidrofílicas ( $\theta_E < 90^\circ$ ), a energia superficial do sólido molhado é menor do que do sólido seco ( $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ ) e, no caso de superfícies hidrofóbicas ( $\theta_E > 90^\circ$ ), o contrário é válido ( $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$ ) (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2004).

$$\cos\theta_E = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (20)$$

Onde  $\theta_E$  é o ângulo de contato no equilíbrio,  $\gamma_{SV}$  é a energia superficial entre a fase sólida e a fase vapor,  $\gamma_{SL}$  é a energia superficial entre a fase sólida e a fase líquida e  $\gamma$  é a energia superficial entre a fase líquida e a fase vapor.

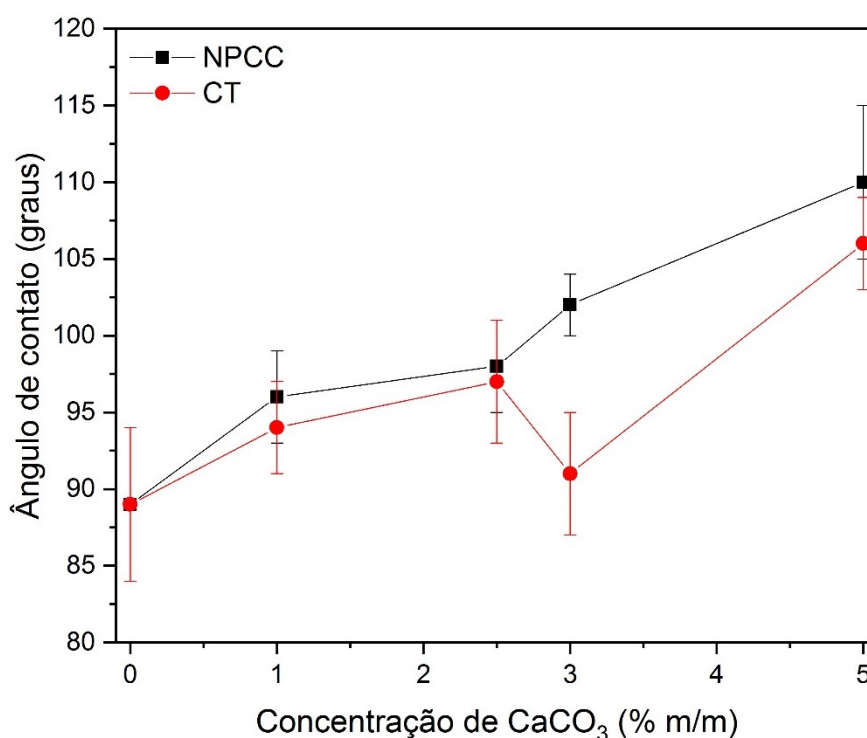
Os principais fatores que afetam a molhabilidade de uma superfície sólida quimicamente heterogênea, como no caso dos compósitos epóxi/nano-carbonato de cálcio, são a energia superficial e a rugosidade (MIWA *et al.*, 2000; LIU *et al.*, 2012). Assim, quando uma gotícula de água é depositada em uma superfície áspera, por exemplo, a combinação apropriada da textura da superfície e da energia superficial

pode fazer com que o líquido não penetre completamente na textura da superfície, permitindo a formação de bolsas de ar sob a gota (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2004; CHOI *et al.*, 2009). Como resultado, uma interface é formada entre sólido, líquido e ar.

A princípio, a composição química das superfícies dos compósitos é similar e formada pelas cadeias poliméricas do epóxi e aglomerados de nanopartículas comerciais (NPCC) ou sintetizadas (CT), mas efeitos de concentração crescente de nanocargas podem ser importantes.

URIBE *et al.* (2017) também sugeriram uma correlação entre a rugosidade e a molhabilidade da superfície de compósitos de epóxi. Eles relataram um ângulo de contato de  $78^\circ \pm 3^\circ$  para o polímero epóxi puro e de  $110^\circ \pm 3^\circ$  para o compósito com 5% em massa de PDMS (polidimetilsiloxano). Nesse trabalho, a rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) também foi determinada utilizando um microscópio de força atômica e a adição de PDMS resultou em um aumento na rugosidade de  $9 \pm 2$  nm para  $18 \pm 4$  nm. Como a variação de rugosidade foi pequena, tem-se indícios de que existe um efeito químico da carga sobre o ângulo de contato em compósitos.

A Figura 71 apresenta os resultados da média dos ângulos de contato de cada compósito e as Figuras 72, 73 e 74 exibem as imagens fotográficas de uma das dez medidas realizadas para cada um dos sistemas.



**Figura 71** - Ângulo de contato em função da concentração de CaCO<sub>3</sub> nos compósitos.

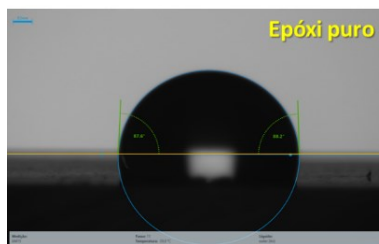


Figura 72 - Ângulo de contato para o epóxi puro.

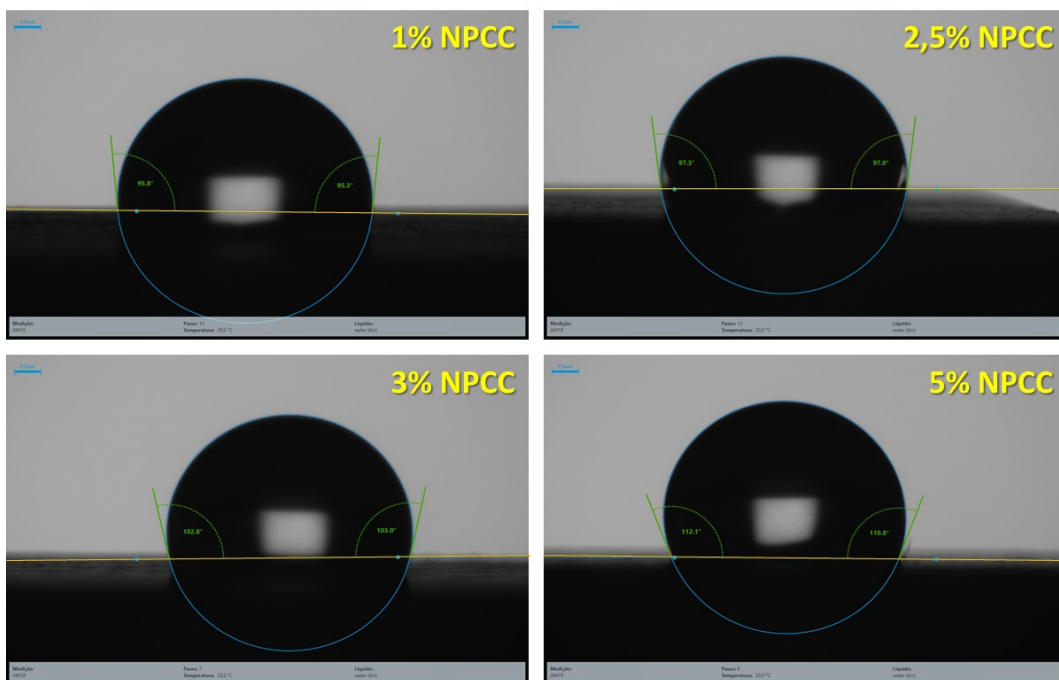


Figura 73 - Ângulo de contato para os nanocompósitos NPCC.

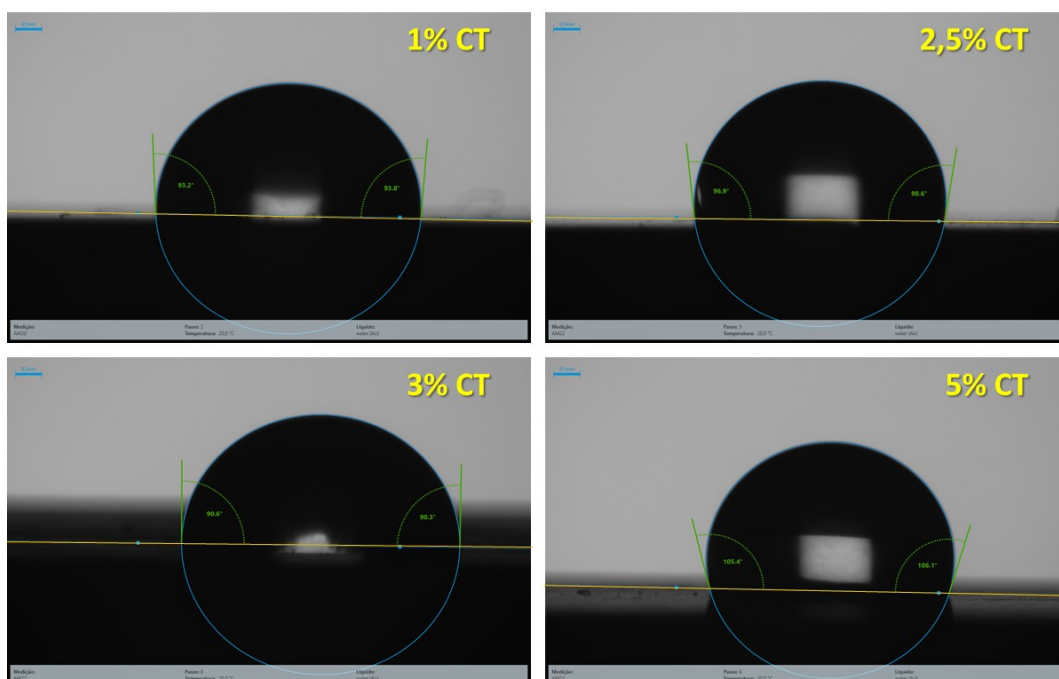
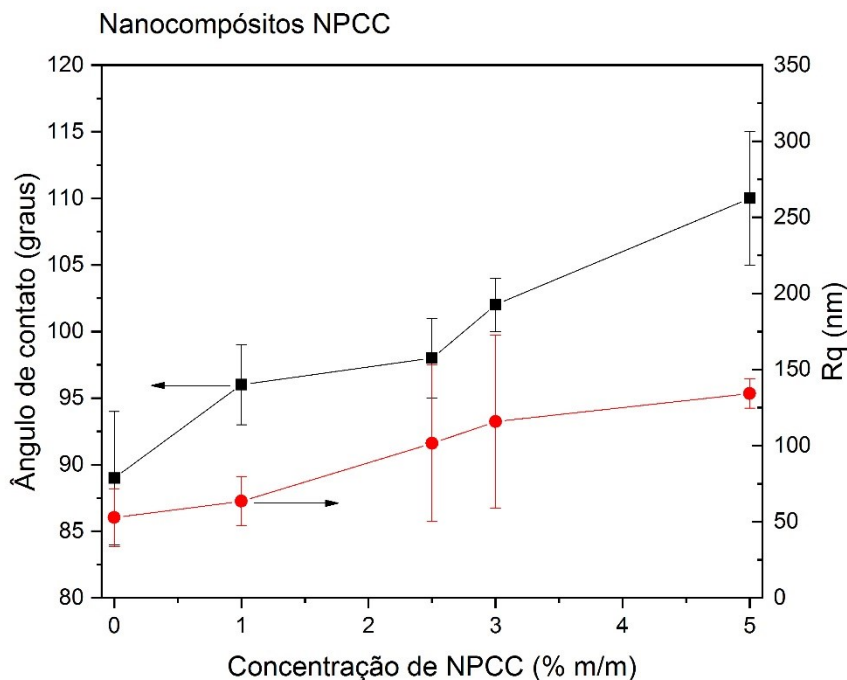
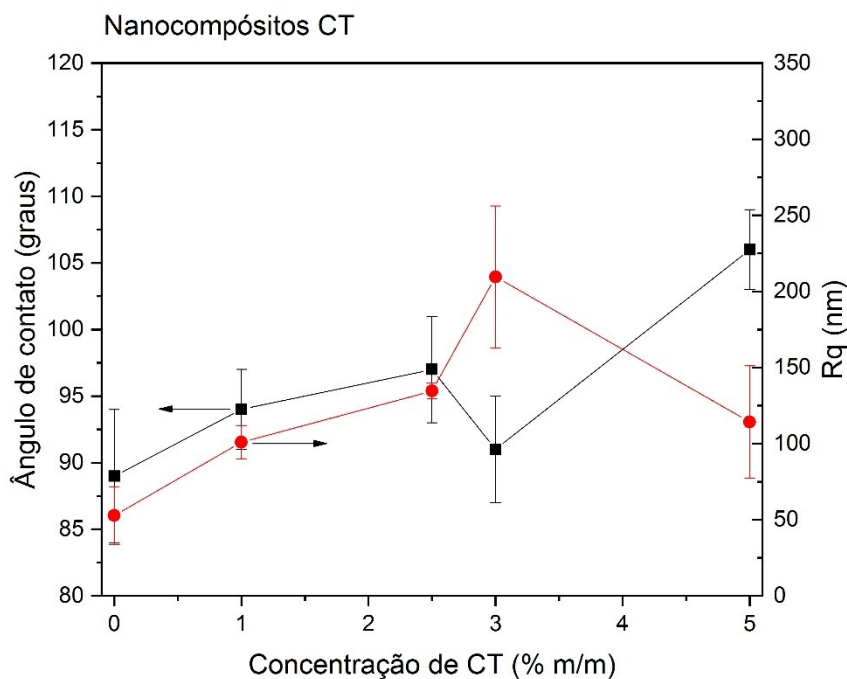


Figura 74 - Ângulo de contato para os nanocompósitos CT.

A correlação entre a concentração de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , o ângulo de contato e a rugosidade para os nanocompósitos NPCC e CT pode ser observada nas Figuras 75 e 76, respectivamente.



**Figura 75** - Ângulo de contato e rugosidade em função da concentração de nanopartículas comerciais (NPCC) nos compósitos.



**Figura 76** - Ângulo de contato e rugosidade em função da concentração de nanopartículas sintetizadas (CT) nos compósitos.

A adição de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  promoveu um aumento no ângulo de contato e na rugosidade dos compósitos em comparação ao epóxi puro. A exposição da estrutura hierárquica de agregados micrométricos de partículas nanométricas de  $\text{CaCO}_3$  junto às cadeias poliméricas aumentou a rugosidade superficial dos compósitos e contribuiu para o aumento do ângulo de contato. Embora a rugosidade pareça ser o principal fator que levou à diminuição da molhabilidade, houve um efeito químico que auxiliou a mudança da energia superficial, pois o ângulo de contato continuou aumentando apesar da redução da rugosidade do nanocompósito 2,5% CT para o nanocompósito 5% CT, por exemplo.

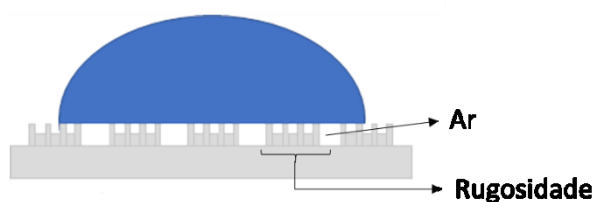
A equação de Cassie-Baxter (Equação 21) foi usada para avaliar a relação entre o ângulo de contato de uma gotícula de água na superfície do epóxi puro ( $\theta$ ) e o ângulo de contato formado em uma superfície heterogênea ( $\theta_r$ ) composta de sólido e ar, existente nos compósitos de epóxi/nano-carbonato de cálcio (ZHANG *et al.*, 2011; HU e DENG, 2010).

$$\cos\theta_r = f_1 \cdot \cos\theta - f_2 \quad (21)$$

Onde  $f_1$  e  $f_2$  são as frações da superfície sólida e do ar em contato com o líquido, respectivamente, e,  $f_1 + f_2 = 1$ .

O ângulo de contato de epóxi puro, que tem uma baixa energia superficial, é de  $89^\circ$ . A Tabela 12 mostra os resultados dos cálculos e o aumento da fração da interface do compósito ocupada pelo ar com o aumento do ângulo de contato, sugerindo que o ar fica preso entre o líquido e o sólido (Figura 77).

Portanto, alguns agregados de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  são benéficos para a formação de uma superfície mais hidrofóbica (ATTA *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011). Além disso, materiais com superfícies hidrofóbicas podem melhorar sua resistência à corrosão e, conseqüentemente, aumentar sua vida útil.



**Figura 77** - Superfície hidrofóbica onde o líquido não preenche necessariamente os sulcos da superfície e gota repousa sobre um compósito de sólido e ar.

**Tabela 12** – Ângulo de contato, rugosidade média quadrática (Rq) e frações sólida e do ar em contato com o líquido para os compósitos.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Rq (nm)	Fração do sólido em contato com o líquido (f <sub>1</sub> )	Fração do ar em contato com o líquido (f <sub>2</sub> )
Epóxi puro	89 ± 5	52,8 ± 19,0	-	-
1% NPCC	96 ± 3	63,5 ± 15,9	0,89	0,11
2,5% NPCC	98 ± 3	101,5 ± 51,4	0,84	0,16
3% NPCC	102 ± 2	115,8 ± 56,8	0,78	0,22
5% NPCC	110 ± 5	134,3 ± 9,6	0,64	0,36
1% CT	94 ± 3	100,9 ± 10,9	0,92	0,08
2,5% CT	97 ± 4	134,6 ± 5,3	0,87	0,13
3% CT	91 ± 4	209,6 ± 46,6	0,97	0,03
5% CT	106 ± 3	114,3 ± 36,8	0,71	0,29

TANG, *et al.* (2014) produziram compósitos epóxi/nano-carbonato de cálcio utilizando uma mistura de solventes (acetona e tolueno) e aplicaram os materiais como revestimento para avaliar a influência da concentração mássica de nanocarga na hidrofobicidade dos materiais. A superfície do epóxi puro exibiu um ângulo de contato de 84,4° e o aumento do teor de CaCO<sub>3</sub> até 4 vezes a massa de epóxi correspondeu a um aumento no ângulo de contato até 150°, que se manteve estável para materiais com razão mássica de 6:1 e 8:1 entre carga e polímero. Nesse estudo, os ângulos de contato são altos, mas a proporção de nanocarga é 4 a 8 vezes maior do que de matriz polimérica.

Portanto, a estrutura hierárquica das aglomerações micrométricas de nanopartículas aparenta ser responsável pelo aumento da rugosidade dos compósitos NPCC e CT. Além disso, a exposição dessas estruturas juntamente com o sistema polimérico, que possui uma energia superficial baixa promoveu uma diminuição da molhabilidade em comparação com o polímero epóxi puro.

## 6. CONCLUSÃO

O método mecanoquímico foi capaz de sintetizar partículas de carbonato de cálcio de tamanho nanométrico, com a fase calcita, morfologia cúbica e baixa polidispersividade utilizando um moinho de baixa energia (100 rpm). Como a conversão da reação depende da energia transferida dos eventos de colisão, o moinho de baixa energia exige mais energia e tempo de processamento do que os moinhos de alta energia para obter a mesma estrutura em escala nanométrica do  $\text{CaCO}_3$ . No entanto, a síntese mecanoquímica demonstrou ser relevante em razão das características competitivas do produto final (CT) com as das nanopartículas comerciais (NPCC) e dos poucos parâmetros do processo.

A adição das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  à resina epóxi não afetou a estabilidade térmica do polímero, pois não houve redução na temperatura inicial de degradação (TID). As nanocargas, porém, catalisaram a degradação dos compósitos, o que resultou em uma taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{máx}}$ ) a temperaturas mais baixas (357 – 365°C) em comparação com o epóxi puro (365 – 370°C).

A carga mineral restringiu levemente a mobilidade térmica das cadeias poliméricas, promovendo um aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos, exceto para 2,5% NPCC e 5% CT, tanto quando obtida da análise de DSC quanto da DMA. Considerando o desempenho termomecânico desses materiais, presume-se que o nanocompósito 5% CT apresenta uma dispersão inferior e uma baixa adesão das nanocargas à matriz polimérica em relação aos outros compósitos.

As micrografias de varredura não permitiram a visualização das diferenças de dispersão e adesão das nanocargas. Entretanto, elas revelaram a saturação da matriz pelas aglomerações de  $\text{CaCO}_3$  com o aumento do teor de carga. Além disso, supõe-se que a presença do revestimento orgânico nas nanopartículas comerciais (NPCC) favoreceu a adesão e a dispersão no polímero frente as nanopartículas sintetizadas (CT). Essa diferença se torna mais evidente quando o teor de  $\text{CaCO}_3$  é maior, como exemplificado pelo compósito 5% CT.

A nanoindentação foi utilizada para avaliar algumas propriedades mecânicas dos materiais, como o módulo de elasticidade e a dureza. Os compósitos CT apresentaram módulos de elasticidade mais elevados do que o epóxi puro e os compósitos NPCC, porque o tratamento da superfície das nanopartículas NPCC permitiram sua melhor dispersão no volume do compósito, proporcionando uma



superfície mais homogênea e sem muitos pontos com concentração de nano-carbonato de cálcio, diferentemente das nanopartículas CT, que promoveram um aumento de rigidez por não possuírem uma interface flexível com a matriz polimérica. Em geral, a introdução das nanocargas CT resultou em um aumento da dureza dos materiais, pois elas geraram regiões com resposta mecânica diferente daquela produzida pelo polímero.

O estudo da molhabilidade e o cálculo da rugosidade também foram realizados para avaliar as propriedades de superfície dos compósitos. A introdução de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  à resina epóxi alteraram as características de molhabilidade da superfície dos materiais, aumentando a hidrofobicidade em comparação com o epóxi puro. O efeito da rugosidade e o efeito químico decorrentes da presença das nanocargas promoveram o aumento dos ângulos de contato. Essa modificação pode aumentar a resistência química e à corrosão do epóxi e, conseqüentemente estender a sua durabilidade.

Portanto, esses ganhos de desempenho termomecânico e de propriedades de superfície como módulo de elasticidade, dureza e hidrofobicidade podem ser atribuídos a uma morfologia onde foi alcançada uma boa distribuição em toda a matriz dos pequenos agregados estendidos de tamanho micrométrico constituídos por partículas nanométricas de carbonato de cálcio.

Avalia-se que o processamento excessivo ou mais agressivo do polímero com as nanocargas, com o emprego de solventes, por exemplo, poderia resultar na degradação térmica ou estrutural do epóxi, assim como na perda de outras propriedades de superfície. Por isso, a dispersão realizada no moinho de três rolos foi otimizada visando uma perda mínima das características intrínsecas de cada um dos constituintes.

Em nossa comparação com outros autores, pode-se afirmar que os ganhos em propriedades termomecânicas e hidrofobicidade em epóxi com nano-carbonato de cálcio foram semelhantes, considerando metodologias similares de produção de compósitos, ou seja, métodos que envolvem a mistura física entre a resina polimérica e as nanocargas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUTALEB, G. J. G.; MOHAMMAD, I. Characterization of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by reverse microemulsion technique in different concentrations of surfactants. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 32, p. 27-35, 2013.

ACHIMOVIČOVÁ, M. et al. Influence of soluble salt matrix on mechanochemical preparation of PbS nanoparticles. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, n. 3, p. 216-220, 2008.

ALDEA, S. et al. Crystallization of nano-calcium carbonate: the influence of process parameters. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 88, n. 11, p. 1609-1616, 2016.

AL-HOSNEY, H. A.; GRASSIAN, V. H. Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: a transmission and ATR-FTIR study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 6, p. 1266-1276, 2005.

ALTINER, M. Influences of CO<sub>2</sub> bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 2, p. 209-214, 2018.

ANDERSEN, F. A.; BREČEVIĆ, L. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 45, n. 10, p. 1018-1024, 1991.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

ATTA, A. M. et al. Characterization of superhydrophobic epoxy coatings embedded by modified calcium carbonate nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 577-586, 2016.

BARHOUM, A. et al. Preparation and characterization of ultra-hydrophobic calcium carbonate nanoparticles. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 64, p. 1-6, 2014.

BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: an overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. **Thermochimica Acta**, v. 523, p. 25-45, 2011.

BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. **Russian Chemical Reviews**, v. 75, n. 3, p. 177-189, 2006.

BOYJOO, Y.; PAREEK, V. K.; LIU, J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 35, p. 14270-14288, 2014.

CALISTER JR., W. D.; RETHWISCH, S. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CAMINO, G. et al. Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 354-362, 2005.

CASTRO, V. G. D. **Estudo de Parâmetros de Dispersão Versus Preservação Estrutural de Nanotubos de Carbono Funcionalizados e sua Influência em Compósitos de Epóxi**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2017.

CHAN, C. M. et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 2981-2992, 2002.

CHOI, W. et al. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, p. 208-216, 2009.

CHONG, T. H.; SHEIKHOLESAMI, R. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 18, p. 5391-5400, 2001.

DE GENNES, P. G.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves**. Tradução de Axel Reisinger. 1. ed. New York: Springer, 2004.

DENHOLM, C. B.; WILLIAMS, H. L.; HARDY, R. E. **Narrow Size Distribution Ground Calcium Carbonate Compositions**. US 6592837B2, 2003.

DI, H. et al. Anchoring calcium carbonate on graphene oxide reinforced with anticorrosive properties of composite epoxy coatings. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 27, n. 7, p. 915-921, 2016.

EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. 1. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2010.

EGUCHI, K. et al. Formation and growth mechanism of calcium carbonate nanoparticles via a bubbling method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 3, p. 1-4, 2011.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.

GAFFET, E.; ABDELLAOUI, M.; MALHOUROUX-GAFFET, N. Formation of nanostructural materials induced by mechanical processing (overview). **Materials Transactions**, v. 36, n. 2, p. 198-209, 1995.

GARCIA, F. G.; MIGUEZ, E.; SOARES, B. G. Caracterização do sistema éter diglicidílico do bisfenol A / poliaminas alifáticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 261-267, 2005.

GHOSH, G. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals. **Optics Communications**, v. 163, p. 95-102, 1999.

GRAND VIEW RESEARCH. **Epichlorohydrin Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Water Treatment Chemicals, Epoxy Resins, Synthetic Glycerin, Pharmaceuticals), By Region, And Segment Forecasts, 2018 - 2030**. São Francisco, Califórnia, p. 222. 2018.

HE, H. et al. Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites. **Materials and Design**, v. 32, p. 4521–4527, 2011.

HE, H. et al. Compressive properties of nano-calcium carbonate/epoxy and its fibre composites. **Composites: Part B**, v. 45, p. 919-924, 2013.

HU, Z.; DENG, Y. Superhydrophobic surface fabricated from fatty acid-modified precipitated calcium carbonate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 5625-5630, 2010.

IBGE. Pesquisa de Inovação Tecnológica - Tabela 5928. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**, 2014. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5928>>. Acesso em: 27 set. 2018.

JAIN, R.; NARULA, A. K.; CHOUDHARY, V. Studies on epoxy/calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 4, p. 2161–2168, 2009.

JIN, F. L.; PARK, S. J. Thermal stability of trifunctional epoxy resins modified with nanosized calcium carbonate. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 334-338, 2009.

KOCH, C. C. Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 5, n. 2, p. 91-99, 2003.

KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. **Intermetallics**, v. 4, p. 339-355, 1996.

LI, L. et al. Study on mechanical property of epoxy composite filled with nano-sized calcium carbonate particles. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1297-1299, 2005.

LIN, Y.; CHAN, C. M. Calcium carbonate nanocomposites. In: GAO, F. **Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications**. 1. ed. Padstow: Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 55-90.

LIU, Y. et al. Reversible superhydrophobic–superhydrophilic transition of ZnO nanorod/epoxy composite films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 3959-3964, 2012.

LOPES, M. C. et al. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: thermomechanical properties and nanoindentation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, p. 41207 (1-8), 2014.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JR., H. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2016.

MCCORMICK, P. G. Application of mechanical alloying to chemical refining (overview). **Materials Transactions**, v. 36, n. 2, p. 161-169, 1995.

MCCORMICK, P. G. Mechanical alloying and mechanically induced chemical reactions. In: MCCORMICK, P. G. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Nedlands, Austrália: Elsevier Science B.V., v. 24, 1997. Cap. 160, p. 47-81.

MCCORMICK, P. G. et al. Nanopowders synthesized by mechanochemical processing. **Advanced Materials**, v. 13, n. 12-13, p. 1008-1010, 2001.

MCWILLIAMS, A. **The Maturing Nanotechnology Market: Products and Applications**. BCC Reaserch. Wellesley, Estados Unidos. 2016. (NAN031G).

METTLER TOLEDO. **Thermal Analysis of Polymers: Selected Applications**. Greifensee,: Mettler-Toledo AG, 2013.

MINERALS TECHNOLOGIES. Ground Calcium Carbonate (GCC) or Limestone. **Minerals Technologies Inc.**, 2018. Disponível em: <[https://www.mineralstech.com/business-segments/specialty-minerals/ground-calcium-carbonate-\(gcc\)>](https://www.mineralstech.com/business-segments/specialty-minerals/ground-calcium-carbonate-(gcc)>). Acesso em: 14 Outubro 2018.

MIWA, M. et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, v. 16, p. 5754-5760, 2000.

NAKASHIMA, P. N. H.; TSUZUKI, T.; JOHNSON, A. W. S. Particle size dependence of the volume plasmon energy in cadmium sulphide quantum dots by electron energy loss spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 1556-1559, 1999.

NANDA, K. K. et al. Higher surface energy of free nanoparticles. **Physical review letters**, v. 91, n. 10, p. 106102/1-106102/4, 2003.

NEVES, J. C. **Multifuncionalidade em compósitos poliméricos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz epóxi**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2017.

OECD. **OECD Science, Technology and Innovation Outlook 2016**. Paris. 2016.

OECD. Patents by technology. **OECD.Stat**, 2019. Disponível em: <[https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=PATS\\_IPC](https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=PATS_IPC)>. Acesso em: 05 Abril 2019.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

PARK, S. J.; JIN, F. L.; LEE, C. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins. **Materials Science and Engineering A**, v. 402, p. 335-340, 2005.

PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

PEI, L. et al. Synthesis of calcium chlorapatite nanoparticles and nanorods via a mechanically-induced solid-state displacement reaction and subsequent heat treatment. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 11410-11414, 2017.

PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

PUTZ, K. W. et al. Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, p. 6752-6756, 2008.

RAHMANI, M.; GHASEMIA, F. A.; PAYGANEH, G. Effect of surface modification of calcium carbonate nanoparticles on their dispersion in the polypropylene matrix using stearic acid. **Mechanics & Industry**, v. 15, n. 1, p. 63-67, 2014.

SARGHEINI, J.; ATAIE, A.; SALILI, S. M. . H. A. A. One-step facile synthesis of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles via mechano-chemical route. **Powder Technology**, v. 219, p. 72-77, 2011.

SHI, Q. et al. A novel epoxy resin/CaCO<sub>3</sub> nanocomposite and its mechanism of toughness improvement. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, p. 53-58, 2006.

SHIMPI, N. G.; MISHRA, S. Sonochemical synthesis of mineral nanoparticles and its applications in epoxy. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, p. 111–115, 2012.



SILVA, W. M. D. **Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: Preparação, Estudo da Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas**. 2014. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2014.

SILVA, W. M. D. et al. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1021-1027, 2014.

SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J.; CHARMAS, B.; WANIAK-NOWICKA, H. Hydrothermal and mechanochemical synthesis of crystalline  $\text{CaCO}_3$ . **Adsorption Science & Technology**, v. 35, n. 7-8, p. 668-676, 2017.

TANG, H.; YU, J.; ZHAO, X. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 4, p. 831-835, 2009.

TANG, X. et al. A facile procedure to fabricate nano calcium carbonate–polymer-based superhydrophobic surfaces. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 6, p. 2245-2249, 2014.

TAO, H.; HE, Y.; ZHAO, X. Preparation and characterization of calcium carbonate–titanium dioxide core–shell ( $\text{CaCO}_3@ \text{TiO}_2$ ) nanoparticles and application in the papermaking industry. **Powder Technology**, v. 283, p. 308-314, 2015.

TEIR, S.; ELONEVA, S.; ZEVENHOVEN, R. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 46, p. 2954-2979, 2005.

THRIVENI, T. et al. Synthesis of nano precipitated calcium carbonate by using a carbonation process through a closed loop reactor. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 68, n. 1, 2016.

TRAN, H. V. et al. Facile surface modification of nanoprecipitated calcium carbonate by adsorption of sodium stearate in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, n. 1, p. 95-103, 2010.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Synthesis of metal-oxide nanoparticles by mechanochemical processing. **Materials Science Forum**, v. 343-346, p. 383-388, 2000.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16, p. 5143-5146, 2004.

TSUZUKI, T.; PETHICK, K.; MCCORMICK, P. G. Synthesis of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by mechanochemical processing. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 2, n. 4, p. 375-380, 2000.

URIBE, A. R. et al. Functional PDMS enhanced strain at fracture and toughness of DGEBA epoxy resin. **European Polymer Journal**, v. 89, p. 101-118, 2017.

WEON, J. I. et al. Impact-toughening mechanisms of calcium carbonate-reinforced polypropylene nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 3070-3076, 2006.

WU, G. et al. Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method. **Powder Technology**, v. 172, p. 82-88, 2007.

YAN, Y. Y.; GAO, N.; BARTHLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, p. 80-105, 2011.

ZARE, Y. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. **Composites Part A**, v. 84, p. 158-164, 2016.

ZHANG, H. et al. A facile method to prepare superhydrophobic coatings by calcium carbonate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3089-3094, 2011.