

• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Influência do teor de grafeno nas propriedades do polipropileno isotático

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Influence of graphene content on the properties of isotactic polypropylene

Autor

Rita Isabel Sousa e Silva

Orientador

Maria Teresa Freire Vieira

Júri

Presidente	Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Orientador	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Coimbra, maio, 2017

I am enough of an artist to draw freely upon my imagination. Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited. Imagination encircles the world.

Einstein Viereck interview, 1929.

Aos meus pais.

Agradecimentos

A realização da presente dissertação de mestrado apenas foi possível com o apoio de certas pessoas que merecem o meu sentido reconhecimento, obrigada a todas elas.

Em primeiro lugar à Professora Doutora Teresa Vieira pela oportunidade, disponibilidade e estímulo em todo o desenvolvimento do meu trabalho, pela orientação e dedicação ao longo de toda a dissertação.

Ao Professor Doutor António Pontes e à Engenheira Andreia Vilela do PIEP pela receptividade, assim como ao Engenheiro Rúben Santos da FEUP pela constante disponibilidade.

Aos meus colegas do Laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica e do Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais do IPN por me fazerem questionar e principalmente pela boa companhia, bom ambiente, companheirismo e entajuda.

Aos meus amigos, aos que trouxe e levarei sempre comigo e aos que Coimbra me deu, por todas as vivências e partilhas, pela preocupação e motivação e por conseguirem sempre encurtar as distâncias, eles sabem quem são.

Aos meus pais, porque sem eles nada seria possível, por me apoiarem em todas as decisões e motivarem a cada passo. Obrigada por acreditarem.

À Rafaela, ao Camilo e à Dalila por serem o meu lar mesmo fora de casa obrigada pela paciência e ajuda incansável.

Ao Marcos, pela constante persistência, força, motivação e por me mostrar sempre o melhor de mim e nunca me deixar desistir.

Resumo

Este trabalho de investigação tem como principal objetivo contribuir para a produção e caracterização de nanocompósitos constituídos por polipropileno isotático e grafeno multicamada (iPP/MLG). O grafeno e seus derivados apresentam inúmeras aplicações nas mais variadas áreas, em particular na engenharia. Grande parte dos resíduos provenientes da indústria dos moldes são elétrodos de grafite, e é a partir deles que se pretende futuramente obter derivados de carbono, com características próximas das do grafeno, de modo a obter um compósito económico com propriedades desejáveis para um melhor desempenho, contribuindo para uma economia circular. Após este estudo base o objetivo é dar uma nova vida à grafite disponível nos elétrodos usados na maquinagem por eletroerosão (EDM), que geralmente são depositados em aterro.

A obtenção dos nanocompósitos iPP/MLG passou por três etapas (P1, P2, P3) onde se variaram os teores de reforço usado, as condições de processamento e o tipo de caracterização. A mistura foi realizada no estado líquido, o teor de MLG variou entre 0 e 4,6%(m/m) e sujeita a moldação por injeção.

A viscosidade aparente diminui até um valor em função do teor de MLG (1,2% (m/m)). Quanto às propriedades mecânicas do conjunto P3, que apresenta condições de injeção melhoradas, o módulo de elasticidade (à flexão e à tração) dos provetes sem reforço apresentou valores esperados mas a adição de MLG não contribuiu positivamente para esta propriedade. Com apenas 0,5% (m/m) de reforço o módulo de elasticidade diminui para 54% isto pode ser justificado pelo facto de a adição de MLG alterar as propriedades reológicas do material. A resistência à tração apresentou valores baixos contrariamente ao que era esperado, a tensão de rutura revelou valores ligeiramente superiores para os compósitos e desvios padrão significativos evidenciando uma baixa homogeneidade e finalmente o alongamento à rutura, como era de esperar, diminuiu significativamente com a adição de MLG passando de um alongamento de ~200% para 10%. A avaliação da porosidade veio sustentar a razão do comportamento dos materiais quanto as suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Grafeno multicamadas (MLG); Polipropileno; Nanocompósitos poliméricos; Propriedades mecânicas; Viscosidade aparente; Porosidade.

Abstract

The main objective of this research is the production and characterization of nanocomposites composed by isotactic polypropylene and multilayer graphene (iPP/MLG). Graphene and its derivatives have countless applications in various areas, particularly engineering. Much of the graphite residues come from mold industry, and it is intended to get, in the near future, carbon-based nanoparticles out of these residues, with characteristics close to graphene, in order to get an economic composite with desirable properties for better performance, contributing to circular economy. The goal, after this base study is to give new life to the graphite electrodes that would be deposited in landfills.

The final iPP/MLG nanocomposites were produced in three stages (P1, P2, P3), where it was varied the content of reinforcement material, processing parameters and characterization conditions. The composites were produced from melt blending, the MLG content ranged from 0 wt% to 4,6 wt% and directed to injection molding.

The apparent viscosity decreases in function of the MLG content (1.2 wt%). As to mechanical properties of the set P3, which has the injection conditions improved, the modulus of elasticity (in flexion and traction) of de PP without reinforcement presents values considered appropriate, and the addition of MLG did not contribute positively to this property. With only 0,5 wt% of reinforcement decreases the modulus of elasticity to 54% this can be justified by the fact that the addition of MLG changes the rheological properties of the material. The tensile strength presented low values contrary to what was expected, the rupture tension presented values slightly higher for the composites and significant standard deviations evidencing a low homogeneity and finally the elongation to rupture, as expected, decreased significantly with the addition of MLG from an elongation of ~ 200% to 10%. The porosity evaluation came to support the behavior of the materials as to their mechanical properties.

Keywords Graphene multilayers; Polypropylene; Polymeric nanocomposites; Mechanical properties; Viscosity, Porosity.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Simbologia e Siglas	viii
Simbologia.....	viii
Siglas	ix
Introdução.....	1
1. Estado da arte.....	3
1.1. O grafeno e outros alótropos de carbono	3
1.1.1. Família do grafeno.....	4
1.1.2. Produção	5
1.1.3. Propriedades e aplicações.....	7
1.2. Os polímeros e o PP.....	8
1.2.1. Propriedades e aplicações do PP isotático.....	8
1.3. Os nanocompósitos poliméricos	9
1.3.1. Estudos realizados	11
2. Materiais equipamentos e técnicas experimentais.....	17
2.1. Matéria-prima	17
2.1.1. Grafeno multicamadas.....	17
2.1.2. Polipropileno isotático Repsol ISPLEN	18
2.2. Preparação dos provetes.....	20
2.2.1. Mistura.....	20
2.2.2. Granulação.....	21
2.2.3. Injeção	22
2.3. Caracterização dos provetes.....	24
2.3.1. Viscosidade aparente	24
2.3.2. Ensaio mecânicos	26
2.3.3. Porosidade	29
3. Resultados e discussão	30
3.1. Viscosidade aparente	30
3.2. Módulo de elasticidade	31
3.2.1. À tração.....	31
3.2.2. À flexão	33
3.3. Limite de resistência à tração (LRT)	36
3.4. Tensão de Rotura	37
3.5. Alongamento na rotura	39
3.6. Porosidade.....	41
Conclusões.....	43
Sugestões para trabalhos Futuros	45
Bibliografia.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Grafeno e suas diversas formas: Grafite (esquerda), Fulerenos (canto superior direito) e Nanotubo de carbono (canto inferior direito) [3].....	3
Figura 1.2 – Esquema dos variados métodos de obtenção/produção de grafeno [7-9].	6
Figura 1.3 – Esquema com breve explicação das diferentes quebras de ligações presentes na exfoliação mecânica da grafite [14].....	7
Figura 1.4 – Marca de reciclagem presente nos materiais de PP [18].....	8
Figura 1.5 – Representação da estrutura molecular (conformação zig-zague planar) do PP isotático [19].....	9
Figura 1.6 – Esquema representativo da produção de nanocompósitos de PP/grafeno recorrendo a revestimento com latex de PP [26].....	12
Figura 1.7 – Esquema do processo de microencapsulação do PP granulado com GNS [27].	13
Figura 2.1 –MLG (SEM).	18
Figura 2.2 – PP usado na produção dos nanocompósitos (REPSOL ISPLEN® PP099K2M).	19
Figura 2.3 – Equipamento <i>Brabender Plastograph</i> usado para realizar as misturas de iPP/MLG.	20
Figura 2.4 – Granuladora de laboratório <i>Hellweg Maschinenbau</i>	21
Figura 2.5 – Equipamento <i>Babyplast</i> utilizado para a injeção de provetes P1.....	22
Figura 2.6 – Equipamento <i>DEMAG D100 NCIII</i> utilizado para injeção de provetes P2. ...	22
Figura 2.7 – Equipamento <i>ARBURG ALLROUNDER 270C GOLDEN</i> usado para injeção de provetes P3.	22
Figura 2.8 – Zona moldante de provetes de tração.....	23
Figura 2.9 – Zona moldante de provetes de flexão	23
Figura 2.10 – Extrusora <i>Brabender</i>	24
Figura 2.11 –Equipamento usado para ensaios de tração no PIEP.....	27
Figura 2.12 – Equipamento usado para ensaios de tração na FEUP (Shimadzu).....	27
Figura 2.13 – Provette de tração e respetivo corte (é considerada a área da secção transversal)	27
Figura 2.14 – <i>Shimadzu</i> – Equipamento usado para ensaios de flexão no DEM/FCTUC. .	28
Figura 3.1 – Impacto dos diferentes teores de MLG na viscosidade do PP/MLG.	30
Figura 3.2 – Impacto dos diferentes teores de MLG no módulo de elasticidade à tração dos provetes P1.	31

Figura 3.3 – Influência dos teores de MLG no módulo de elasticidade à tração de P3.	32
Figura 3.4 – Impacto dos diferentes teores de MLG no módulo de elasticidade à flexão dos provetes P2.	33
Figura 3.5 – Influência da temperatura no módulo de elasticidade à flexão dos provetes de PP puro.	34
Figura 3.6 – Influência dos diferentes teores de MLG no módulo de elasticidade à flexão de P3.	35
Figura 3.7 – Influência do teor de MLG no LRT de P1.	36
Figura 3.8 – Influência dos diferentes teores de MLG no LRT dos provetes P3.	36
Figura 3.9 – Influência do teor de MLG na tensão de rotura dos provetes P1.	37
Figura 3.10 – Influência de MLG na tensão de rotura dos provetes P3.	38
Figura 3.11 – Influência do teor de MLG no alongamento à rotura dos provetes P1.	39
Figura 3.12 – Influência do teor de MLG no alongamento na rotura dos provetes P3.	40
Figura 3.13 – Módulos de elasticidade à tração e à flexão dos provetes de iPP do conjunto P3.	41
Figura 3.14 – Relação entre o Módulo de elasticidade e a Porosidade dos provetes de iPP do conjunto P3. (círculos – tração; triângulos – flexão).....	42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades do grafeno [16, 10, 17].....	8
Tabela 1.2 – Propriedades do PP [21].	9
Tabela 1.3 – Potenciais melhoramentos de propriedades de compósitos de matriz polimérica reforçados com grafeno [5].	10
Tabela 1.4 – Resumo dos estudos realizados relativo aos valores médios de propriedades como módulo de elasticidade, tensão de rotura e alongamento em função da percentagem de reforço presente no compósito (azul – valores de PP puro; negrito – teor de reforço mais relevante).	15
Tabela 1.5 – Resumo dos estudos realizados relativo aos valores médios das propriedades como tensão limite de elasticidade, condutividade elétrica e resistência à flexão em função da percentagem de reforço presente no compósito (azul – valores de PP puro; negrito – teor de reforço mais relevante).	16
Tabela 2.1 – Especificações do MLG.....	17
Tabela 2.2 – Propriedades físicas, reológicas e mecânicas do iPP REPSOL ISPLEN® PP099K2M	19
Tabela 2.3 – Percentagens (m/m) e condições de mistura.....	21
Tabela 2.4 – Condições de injeção, temperatura e pressão e zonas moldantes usadas em cada fase.	23
Tabela 2.5 – Condições do processamento das misturas na extrusora.	25
Tabela 2.6 – Equipamentos e condições de ensaios de tração.....	27
Tabela 2.7 – Equipamentos usados nos ensaios de flexão e respetivas condições de ensaio.	29
Tabela 3.1 – Porosidade versus módulo de elasticidade à tração e flexão.	42

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

P – Pressão (Pa)

v – Velocidade (mm/min)

n – Velocidade da rotação (rpm)

η_a – Viscosidade aparente (Pa·s)

τ – Tensão de corte (Pa)

$\dot{\gamma}$ – Taxa de deformação (s^{-1})

Q – Caudal volúmico (cm^3/s)

l – Comprimento (cm)

r – Raio (cm)

ρ – Densidade (g/cm^3)

F_P – Massa presente no êmbolo do equipamento que testa o índice de fluidez (g)

F – Força aplicada (N)

k – Constante elástica (N/m)

Δl – Deformação (m)

σ – Tensão (Pa)

σ^r – Tensão de rotura (Pa)

E – Módulo de Young/Elasticidade (MPa)

ε – Deformação específica

L – Distância entre amarras/apoios (mm)

d – Espessura (mm)

b – Largura (mm)

Siglas

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

EG – *Exfoliated Graphene*

FLG – *Few-layer Graphene*

G – *Graphene*

GNP – *Graphene nanoplatelets*

GNS – *Graphene nanosheets*

GO – *Graphene oxide*

MLG – *Multilayer Graphene*

PP – *Polypropylene*

iPP – *isotactic Polypropylene*

SEM – *Scanning Electron Microscope*

TEM – *Transmission Electron Microscopy*

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

XRD – *X-ray Diffraction*

FI – Índice de fluidez

NA – Não Aplicável

PIEP – Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros

DEM/FCTUC – Departamento de Engenharia Mecânica/Faculdade de Ciências e Tecnologias a Universidade de Coimbra

FEUP – Faculdade de Engenharia do Porto

LRT – Limite de Resistência à Tração

INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população, aumenta a necessidade de produção e criação de novos produtos o que gera automaticamente maior quantidade de resíduos. Assim, vários setores e em particular a indústria deparam-se com problemas económicos e ambientais que necessitam de uma solução urgente. Tentando sobreviver à intensa competitividade económica que se faz sentir, a criação de caminhos alternativos torna-se difícil o que leva ao encerramento de muitas empresas. Hoje em dia os recursos são cada vez mais escassos sendo difícil conseguir satisfazer as necessidades da humanidade. Esta procura excessiva de matéria-prima na natureza provoca impactes ambientais, alguns deles irreversíveis. Para solucionar estes problemas as empresas têm procurado recorrer a políticas mais sustentáveis, aparecendo assim conceitos como economia circular. Esta ideia propõe que a matéria-prima que é extraída e processada se mantenha em circulação. Os resíduos que antes eram direcionados para aterro tomam um novo rumo e voltam a entrar na cadeia produtiva, sendo reaproveitados através da sua reutilização, reciclagem ou valorização energética, nunca perdendo assim totalmente o seu valor. A adoção deste tipo de práticas por parte da indústria levará a uma redução da exploração abusiva que o nosso planeta tem sofrido nas mãos do Homem.

Numa perspetiva sustentável, quando se fala em resíduos, o primeiro pensamento que ocorre é encontrar alternativas à deposição/eliminação destes materiais de modo a fechar o ciclo, e se possível se ter um reaproveitamento sustentável a todos os níveis.

O objetivo da dissertação é criar uma base de comparação que não só funcione como comparação entre o papel de uma nova matéria-prima comercial, como o grafeno multicamadas (MLG), na qualidade de nanocompósitos poliméricos constituídos por polipropileno reforçado, mas também como metodologia de mistura, para futuros estudos MLGs resultantes de elétrodos de grafite.

A indústria metalomecânica consome mensalmente inúmeros elétrodos de grafite usados no processo de maquinagem por eletroerosão. Estas ferramentas sofrem um desgaste inevitável ao longo da maquinagem de moldes metálicos e ao perder a sua utilidade são encaminhadas para aterro. Atualmente já se contam com mais de 100 toneladas de elétrodos depositados em aterros.

A seleção do polipropileno (PP) resultou de ser um dos plásticos mais presentes em diferentes aplicações, onde a melhoria das suas propriedades poderia alargar a sua aplicação, aumentar o seu tempo de vida ou diminuir o seu consumo pela redução dimensional.

Em conclusão, a avaliação das propriedades mecânicas de um nanocompósito, constituído por PP (não reciclado) de elevada viscosidade, reforçado com diferentes percentagens de grafeno comercial, será o alvo do presente estudo.

A dissertação está dividida em três capítulos. No primeiro é apresentado o estado da arte, em que são relatadas as propriedades e aplicações do grafeno e variantes, e da matriz polimérica. Também é apresentada uma revisão sobre métodos de produção de compósitos poliméricos reforçados com grafeno. No segundo capítulo, é descrita a origem da matéria-prima, suas propriedades e aplicações e é feita uma descrição pormenorizada dos equipamentos e técnicas utilizadas para a produção e avaliação dos nanocompósitos. Por fim, no terceiro capítulo, são apresentados os principais resultados assim como a sua discussão. Após, este capítulo, são explicitadas as principais conclusões da dissertação.

1. ESTADO DA ARTE

1.1. O grafeno e outros alótropos de carbono

O carbono apresenta-se na natureza sob várias formas, sendo a grafite (folhas de grafeno empilhadas unidas por ligações secundárias – forças de van der Waals), sendo esta a sua forma mais comum. Na última década os materiais bidimensionais (2D) têm suscitado muito interesse por parte dos investigadores nomeadamente o grafeno.

O grafeno é um alótropo do carbono que apesar de ter sido apenas isolado em 2004, teoricamente é um material conhecido na comunidade científica há mais tempo, pois é a base para outras formas de carbono (Figura 1.1) [1-3]. O carbono pode então organizar-se sob as seguintes formas:

- Grafeno – é uma camada bidimensional (2D) de átomos de carbono que se dispõe numa rede cristalina hexagonal (como os alvéolos das abelhas), os átomos estão afastados 0,142 nm e ligados por fortes ligações sp^2 ;
- Nanotubo – é uma folha de grafeno enrolada (1D) sobre o próprio eixo;
- Fulereo – é uma forma esférica (0D) e pode ser conformado a partir de uma folha de grafeno;
- Grafite – apresenta as mais variadas formas e consistem em folhas de grafeno empilhadas;
- Diamante - é formado a altas pressões e é o estado metaestável do carbono.

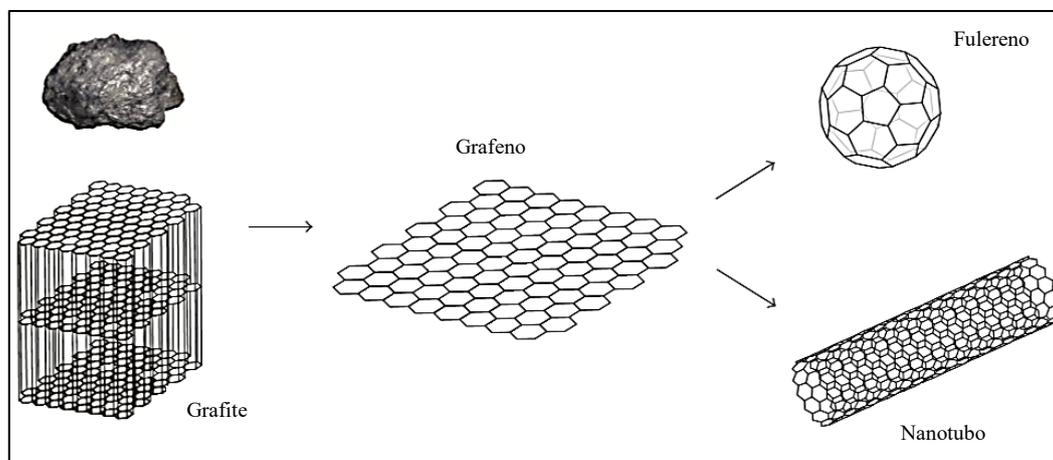


Figura 1.1 – Grafeno e suas diversas formas: Grafite (esquerda), Fulereo (canto superior direito) e Nanotubo de carbono (canto inferior direito) [3].

Em outubro de 2004, Konstantine S. Novoselov, Andre K. Geim e os seus colaboradores, conseguiram pela primeira vez isolar o grafeno. Produziram, identificaram e caracterizaram com sucesso este material que continha características muito promissoras relativamente a um leque alargado de opções de utilização. Estes dois cientistas contribuíram de forma decisiva para o desenvolvimento do grafeno e por isso foram premiados em 2010 com o Nobel da Física [1, 3].

O grafeno tem gerado cada vez mais interesse na comunidade científica e o investimento feito na investigação deste material, nos últimos anos, chegou a mais de 300 milhões de euros por parte do Reino Unido e a União Europeia já despendeu mil milhões de euros. Prevê-se que o interesse e investimento neste nanomaterial continue a crescer devido às propriedades que a ele estão associadas [4]. De notar que no ano 2013 houve mais de 16 000 publicações relacionadas com o grafeno [5].

1.1.1. Família do grafeno

Os materiais bidimensionais à base de carbono têm despertado cada vez mais interesse nas mais variadas áreas, mas a nomenclatura aplicada nem sempre é a mais correta. A família do grafeno é vasta e há muitos materiais que são chamados de grafeno, mas apresentam propriedades diferentes que variam de acordo com o número de camadas e dimensão.

Existem muitas contradições por parte dos investigadores e por isso foi sugerida, em 2013, uma lista que funciona como guia para que investigadores na área possam nomear mais corretamente os materiais bidimensionais à base de carbono [6]:

- **Grafeno** – folha monoatômica com arranjo hexagonal cujas ligações atômicas presentes são do tipo sp^2 que não é parte integrante de um material à base de carbono, pode encontrar-se em forma livre em suspensão ou depositado num substrato e as suas dimensões laterais podem variar entre o nanómetro até ao micrómetro.
- **Camada de grafeno** – folha com espessura monoatômica e com arranjo hexagonal, onde os átomos apresentam entre si ligações sp^2 , pode ser uma fração de um material que pode ser tridimensional (grafite).

- **Bicamada de grafeno** – folha bidimensional que pode estar sob a forma de filmes, flocos ou depositada num substrato, contendo uma ou duas camadas de grafeno bem definidas, com dimensões laterais alargadas.
- **Algumas camadas de grafeno (FLG)** – um subconjunto de camadas de grafeno, contendo entre 2 a 5 camadas de grafeno.
- **Multicamadas de grafeno (MLG)** – folha bidimensional que pode estar sob a forma de filmes, flocos ou depositada num substrato, contendo um número de camadas de grafeno, entre 2 e 10, bem definidas e contáveis, com dimensões laterais alargadas.
- **Óxido de grafeno (GO)** – grafeno modificado quimicamente, preparado por oxidação e exfoliação acompanhada por modificação oxidativa. É um material com um elevado teor em oxigénio, caracterizado tipicamente por razões atómicas C/O menores que 3 e próximas de 2.

Nomenclatura a evitar:

- **Nanofolha de grafeno (GNS)** – não é parte integrante de um material. Está livremente suspensa ou ligada a um substrato com dimensão inferior a 100 nm. Esta nomenclatura apesar de muito comum não é a mais correta, pois o uso de “nano” como prefixo é desnecessário visto que todas as amostras de grafeno estão nesta escala, deve-se sim optar por mencionar a sua dimensão lateral (<100 nm).
- **Nanoplaças de grafeno ou nanoplaquetas de grafeno (GNP)** – estes termos são usados na identificação de alguns produtos industriais com dimensão lateral de microescala, mas não é recomendado na nomenclatura. O "grafeno" não necessita do prefixo "nano" para indicar que é fino e, em vez disso, deve ser explicitada a sua dimensão lateral.

1.1.2. Produção

Apesar de mostrar propriedades muito competitivas comparativamente com outros materiais e de ser um material muito abundante na natureza na forma de grafite, a obtenção do grafeno puro pode implicar elevados custos económicos e ambientais.

Existem dois grandes grupos, *top-down* e *bottom-up* (Figura 1.2) em que se dividem os processos de obtenção/produção do grafeno [7].

Métodos de síntese	Top-down	Exfoliação mecânica
	Tem como base a quebra de ligações van der Waals interplanares da grafite	Exfoliação química
		Síntese química
		Bottom-up
	Consiste crescimento de grafeno através da união de unidades estruturais básicas	Pirólise
		Crescimento epitaxial
Deposição química em fase de vapor (CVD)		
Outros métodos		

Figura 1.2 – Esquema dos variados métodos de obtenção/produção de grafeno [7-9].

Os métodos utilizados que promovem o crescimento de grafeno (*bottom-up*) requerem um investimento elevado apesar de se conseguir um produto de alta qualidade. Os métodos químicos (*top-down*) tornam-se assim mais atrativos do ponto de vista económico. Possibilitam a produção em massa, mas exigem um controlo rigoroso das condições de processamento. A libertação de CO₂ e a formação de defeitos de rede são impossíveis de evitar [3], e por isso do ponto de vista ambiental é preferível recorrer a métodos mais limpos, como a exfoliação mecânica, mesmo que isso implique uma menor qualidade do grafeno obtido.

- **A exfoliação mecânica**

Através do método *top-down*, o grafeno exfoliado (EG) é obtido pela decomposição da grafite. O ideal é o grafeno poder ser retirado placa a placa. A força exercida com o objetivo de separar as placas deve ser superior à resultante das forças van der Waals que as ligam. Na maioria dos estudos é relatado que as únicas forças que mantêm as folhas de grafeno unidas entre si são as forças van der Waals [7, 9-12], mas noutros mencionam que existe uma fraca ligação metálica com força semelhante às ligações van der Waals, isto pode fazer com que a resultante das forças ligantes das camadas de grafeno duplique [13]. Esta técnica é uma boa opção quando queremos evitar o uso de químicos e de emissões gasosas, e é relativamente acessível quando comparada com as opções.

Na exfoliação mecânica verificam-se três formas de quebrar ligações que diferem apenas na orientação das forças aplicadas (Figura 1.3). Neste método, a obtenção de grafeno pode ocorrer através da aplicação de força normal e/ou força de corte, uma destas forças está obrigatoriamente presente. A fragmentação é uma terceira forma quebrar ligações que apresenta efeitos negativos. Pode reduzir o tamanho lateral do grafeno assim como criar defeitos na estrutura cristalina e isto não é desejável para placas grandes [14]. Com a melhoria destas técnicas é possível a produção de grafeno de alta qualidade.

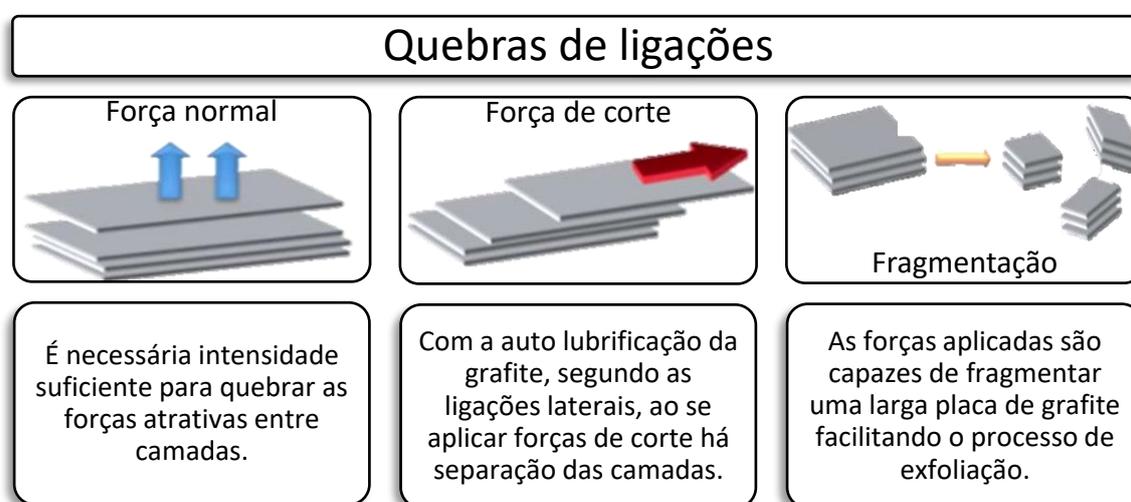


Figura 1.3 – Esquema com breve explicação das diferentes quebras de ligações presentes na exfoliação mecânica da grafite [14].

1.1.3. Propriedades e aplicações

O grafeno apresenta características pouco habituais de encontrar num único material como a flexibilidade, a transparência e a excelente condutibilidade térmica. Apresenta a estrutura mais fina até hoje conhecida e propriedades mecânicas notáveis. É 100 vezes mais forte que o aço, apresentando um elevado módulo de Young, que ultrapassa o dos aços. A sua condutividade térmica chega a ser 10 vezes superior à do cobre tal como condutividade elétrica (grafeno $\sigma^1=0,96 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; cobre $\sigma=0,60 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Com tais características este produto tem provocado muito interesse em diversas áreas de aplicação, desde a energia, eletrónica, aeroespacial, aeronáutica, automóvel até medicina, entre outras [1-3, 7, 15].

¹ Sigma (σ) representativo da condutividade elétrica e não da tensão uniaxial referida nas Siglas.

Tabela 1.1 – Propriedades do grafeno [16, 10, 17].

Propriedades	Valores	Unidades
Módulo de Young	1	TPa
Resistência à tração	130	GPa
Condutividade elétrica	10^6	S/cm
Mobilidade de eletrões	$2,5 \times 10^5$	$\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
Condutividade térmica	>3000	W/(m·K)
Absorção ótica	2,3	%

1.2. Os polímeros e o PP

O polipropileno faz parte da família dos polímeros plásticos sintéticos e é considerado um termoplástico (é flexível a altas temperaturas podendo adotar diferentes formas), apresenta uma variedade de aplicações e propriedades. É considerado reciclável e isso encontra-se sinalizado em todos os produtos feitos neste material. Apresentam um símbolo triangular, com o número 05 no centro e “PP” em baixo (Figura 1.4) [18].



Figura 1.4 – Marca de reciclagem presente nos materiais de PP [18].

É resistente a produtos químicos e às subidas de temperatura, é permeável à humidade e a alguns tipos de gordura. A sua utilização é mais comum é em embalagens alimentares (massas, bolachas, iogurtes, manteiga) e utilidades domésticas, sendo usado também para o fabrico de seringas descartáveis, acessórios médico-cirúrgicos, fibras, fios têxteis e em diversos instrumentos de engenharia [19, 20].

1.2.1. Propriedades e aplicações do PP isotático

O polipropileno isotático (iPP) é um plástico semicristalino e apresenta uma cadeia formada por monómeros de propeno, $(-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-)_n$, em que todos os substituintes de metilo (CH_3) se encontram do mesmo lado (Figura 1.5).

Este tipo específico de PP é um plástico muito importante na engenharia e é usado em diversas áreas (móveis, brinquedos e peças para indústria automóvel). O Homem, atualmente, faz uso diário de produtos em iPP e procura desenvolver novos produtos à base deste polímero e procura atender aos requisitos atuais de materiais com melhores propriedades ambientais, mecânicas, térmicas e óticas [19, 20].

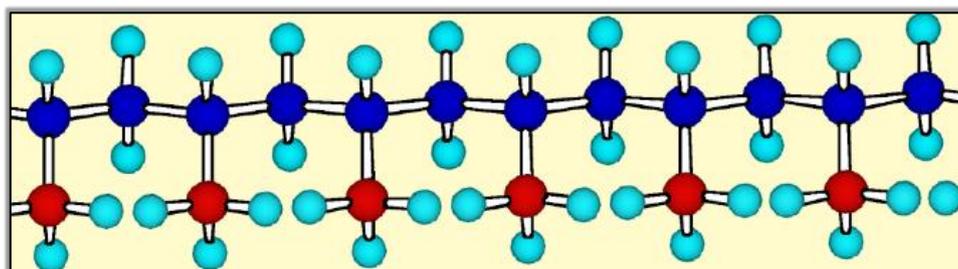


Figura 1.5 – Representação da estrutura molecular (conformação zigzague planar) do PP isotático [19].

Tabela 1.2 – Propriedades do PP [21].

Propriedades	Valores	Unidades
Densidade	900 - 909	Kg/m ³
Módulo de Young	1,6 – 1,78	GPa
Resistência à tração	36,2 – 49	MPa
Condutividade elétrica	0,001689 – 0,015836	S/(cm)
Condutividade térmica	0,25	W/(mK)
Ponto de fusão	165	°C

1.3. Os nanocompósitos poliméricos

Uma nova forma de ver os compósitos apareceu quando o grupo de investigadores da Toyota descobriu os nanocompósitos. Isto abriu novos horizontes para a ciência que, de uma forma geral, começou a estudar novas possibilidades relativamente aos materiais [5]. Assim, aparece o interesse em desenvolver materiais compostos por polímeros reforçados com nanomateriais inorgânicos devido às propriedades e potenciais aplicações que apresentam, especialmente para a indústria médica, eletrónica, aeroespacial, automóvel e de construção. Inicialmente esta área centrou-se mais nos reforços à base de minerais, mas como se pretendia desenvolver a condutibilidade térmica e elétrica destes materiais, começou a desenvolver-se nanocompósitos com reforço à base de carbono (grafite esfoliada, nanotubos e fulerenos).

Os nanotubos, apesar de apresentarem as características pretendidas, em geral exigem um elevado investimento para a sua produção, mas como disse Nicholas A. Kotov “*When carbon just won’t do but nanotubes are too expensive where can a cost-conscious materials go to find a practical conductive composite? The answer could lie with graphene sheets*” [7].

O grafeno apresenta melhores propriedades mecânicas e de condução térmica/elétrica relativamente às do polímero. Ao reforçar o PP com este material é esperado obter-se um material com melhores propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, possibilitando a sua utilidade para as mais variadas áreas. Por exemplo, esta nova gama de materiais, como apresenta um peso reduzido, ao ser aplicada em veículos, promove a redução do consumo de combustível. Quanto à condutibilidade térmica, estes materiais podem funcionar como revestimento de baterias melhorando a dissipação de calor, promovendo o aumento do seu tempo de vida.

As propriedades que a adição de grafeno gera nos nanocompósitos, sem alterar significativamente algumas das propriedades importantes do PP, tornam este nanomaterial numa alternativa atraente a outros materiais que podem ser usados como reforço de polímeros [22].

Tabela 1.3 – Potenciais melhoramentos de propriedades de compósitos de matriz polimérica reforçados com grafeno [5].

Propriedades melhoradas do compósito	Aplicação
Propriedades mecânicas	Automóvel, aeroespacial, aeronáutica, militar, aplicações estruturais, materiais desportivos
Condutividade elétrica	Indústria eletrónica em geral, maquinaria por descarga elétrica
Condutividade térmica	Dissipação de calor em dispositivos eletrónicos. Alternativa aos metais em que se requer baixa densidade e resistência à corrosão
Permeabilidade a gases	Barreira a gases em embalagens e depósitos
Área de superfície	Catálise

As técnicas existentes para a obtenção de nanocompósitos poliméricos são muito variadas, no entanto há três que se destacam. A primeira é denominada polimerização *in situ* em que o monómero é polimerizado e as cadeias crescem entre os espaços das camadas do nanomaterial obtendo-se uma boa dispersão do reforço na matriz. Uma segunda forma de síntese consiste na dissolução do polímero juntamente com o reforço num solvente, e através de ultrassons ou de agitação magnética é obtida a dispersão da nanofase. De seguida o solvente é removido por evaporação. Esta alternativa apresenta a vantagem de permitir uma boa mobilidade das cadeias poliméricas que conduz a uma integração mais estável do reforço após a precipitação. O terceiro método é o mais requerido porque é dos mais económicos. A obtenção do compósito é conseguida através de uma extrusora ou misturadora, onde é aumentada a temperatura da mistura de nanopartículas com o polímero, até atingir a fusão, sendo assim possível uma dispersão homogénea do reforço na matriz [5, 23].

1.3.1. Estudos realizados

Ao longo dos últimos anos foram realizados inúmeros estudos sobre nanocompósitos poliméricos reforçados com grafeno. Alguns desses estudos com técnicas diferenciadas de produção e avaliação destes materiais foram selecionados, assim como os resultados mais relevantes. Como foi mencionado no ponto 1.1.1, é de referir que alguns autores não usam a nomenclatura mais correta, tornando difícil saber exatamente qual o reforço usado nos nanocompósitos. No final deste subcapítulo nas Tabelas 1.4 e 1.5 estão compilados os resultados de cada autor relativos às propriedades estudadas.

Alguns autores optaram por utilizar a polimerização *in situ* para a produção de nanocompósitos de PP/GO [24] e iPP/GNS [25], onde utilizaram diferentes tipos de catalisadores. Técnicas como Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Difração Raios X (XRD) mostraram que ocorria uma boa dispersão do reforço na matriz polimérica.

Na mistura PP/GO a condutividade elétrica (0,312 S/m) é elevada quando o reforço de GO atinge valores de 4,9% (m/m) [24]. Nos nanocompósitos de iPP/GNS foram constatadas melhorias nas propriedades térmicas, proporcionadas pela presença de GNS, avaliadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e por análise termogravimétrica (TGA). Quanto às propriedades mecânicas, o módulo de Young aumentou (até 50%) com a presença do nanoreforços, assim como a resistência à tração, mas o alongamento à rotura diminuiu. Os nanocompósitos apresentaram relativamente ao iPP uma estabilidade dimensional superior e uma menor deformabilidade. Quanto às medições de impedância, estas mostraram que a condutividade elétrica aumentou num fator de 10^8 , sendo que o iPP, que era um isolante, passou a semicondutor [25].

Pingan Song et al. [26] recorreram a uma técnica menos usual para a produção de nanocompósitos constituídos por PP/G. Numa primeira fase utilizaram látex de PP para revestimento do grafeno, depois de revestido o grafeno foi misturado com o PP por fusão de modo a sintetizar os nanocompósitos (Figura 1.6). Com o estudo das propriedades dos nanocompósitos verificaram que o limite de elasticidade tal como o módulo de Young aumentaram relativamente ao PP. A temperatura de transição vítrea do PP aumentou aproximadamente $2,5^{\circ}\text{C}$ apenas com a adição de 0,1025% (m/m) de grafeno. A temperatura de degradação do PP aumentou em 26°C com a adição de apenas 1,05% (m/m) de grafeno [26].

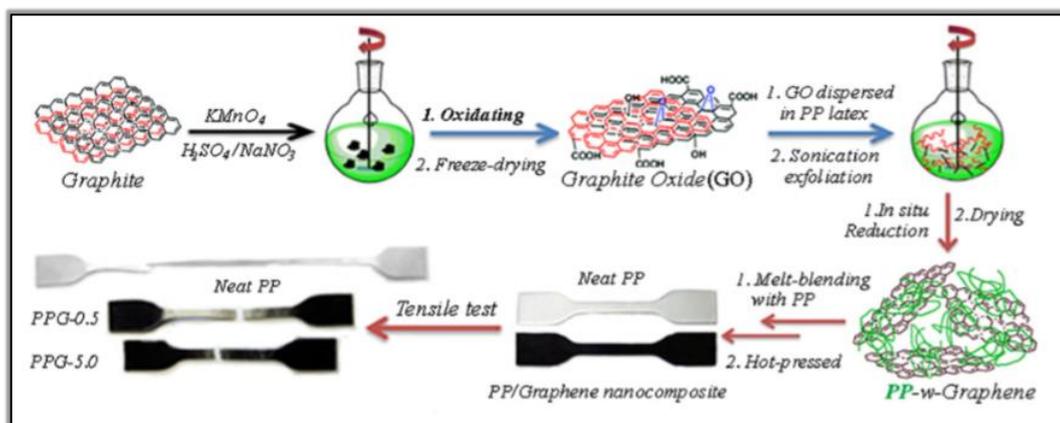


Figura 1.6 – Esquema representativo da produção de nanocompósitos de PP/grafeno recorrendo a revestimento com látex de PP [26].

Outro método, menos frequente, é a microencapsulação, este foi usado por P. Hsu et al. [27] para preparar PP/GNS. O nanomaterial atua como uma cápsula do PP granulado (Figura 1.7) e posteriormente os compósitos são produzidos através de moldação por injeção. Foram testadas as propriedades mecânicas (tração, flexão e resistência ao impacto) de compósitos com diferentes teores de GNS. Os resultados revelam a ocorrência de um aumento da resistência à tração e à flexão. A energia de impacto também assumiu valores mais elevados devido à presença de GNS. Na determinação da energia de impacto, o compósito PP/GNS exibiu um valor máximo de 861,39 J/m, quando o teor de GNS era de 0,2% (m/m), o que significa um aumento de cerca de 40% [27].

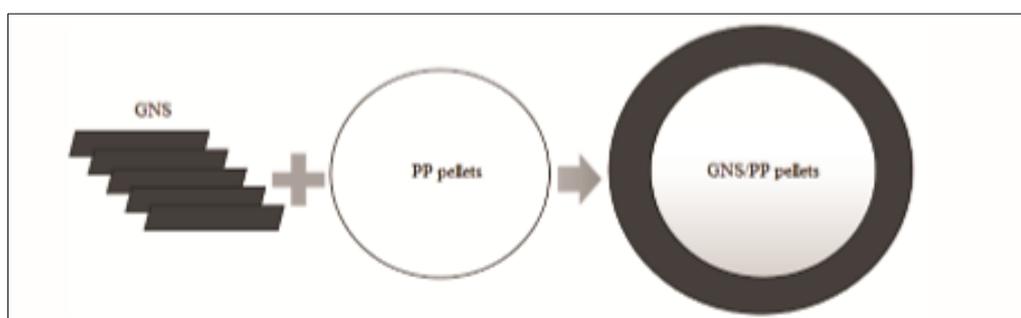


Figura 1.7 – Esquema do processo de microencapsulação do PP granulado com GNS [27].

A produção de nanocompósitos pode também ser realizada com métodos mais comuns, como o uso de uma extrusora para a fase de mistura e um processo de compressão a quente para a fase de moldagem. Com esta sequência foram produzidos compósitos de PP/GNS [28] e de PP/EG [29].

A adição de GNS como agentes de nanoreforço variou entre 0,2% e 3% (m/m). A sua dispersão na matriz foi caracterizada por SEM e XRD, mostrando uma boa dispersão, mas com a presença de alguns aglomerados. A presença e o aumento do teor de GNS melhorou as propriedades mecânicas e térmicas do polímero. Também aumentaram as temperaturas de transição vítrea e de fusão. No que respeita às propriedades mecânicas, a adição de reforço no PP fez aumentar o módulo de Young e a resistência à tração. Contrariamente a estas propriedades o alongamento na rotura diminuiu com poucas quantidades GNS [28].

Nos nanocompósitos de PP/EG as imagens SEM e os dados de XRD demonstram que as nanoplaquetas de EG se encontram bem dispersas na matriz PP para compósitos com teores inferiores a 1% (m/m) de EG. A resistividade elétrica dos nanocompósitos diminuiu significativamente. Quanto aos valores do módulo de Young e da resistência à rotura aumentaram [29].

A linha de produção de compósitos de PP preenchidos por GNP que Ji-Zhao Liang et al. utilizaram passou por uma extrusora na fase de mistura e uma injetora para a produção dos provetes. Foram usados três tipos de GNP (com diferentes tamanhos e de três diferentes produtoras de grafeno (GNP_a; GNP_b; GNP_c), não especificadas) de modo a obterem e caracterizarem três tipos de nanocompósitos. Houve uma ligeira diferença de comportamento mecânico entre os diferentes tipos de compósitos, mas com o aumento do teor de grafeno na matriz de PP os valores das propriedades estudadas variaram de forma semelhante. Os valores do módulo de Young dos compósitos aumentaram, assim como os de resistência à tração e de rotura, enquanto os valores de alongamento diminuíram com o aumento da fração mássica dos GNP [30].

Siti R. Ahmad et al.[31] optaram por preparar nanocompósitos de PP/GNP, com diferentes quantidades e tipos de GNP e tamanhos (5, 15 e 25 μ m)), usando uma misturadora para a criação do compósito e posteriormente de uma injetora de modo a conferir a forma que se pretende. Com a presença GNP a matriz de PP aumentou o valor do módulo de Young enquanto a resistência à tração diminuiu, assim como o alongamento de rotura [31].

Tabela 1.4 – Resumo dos estudos realizados relativo aos valores médios de propriedades como módulo de elasticidade, tensão de rotura e alongamento em função da percentagem de reforço presente no compósito (azul – valores de PP puro; negrito – teor de reforço mais relevante).

Tipo de reforço	Módulo de Young (MPa)	% (m/m) de reforço	Tensão de rotura (MPa)	% (m/m) de reforço	Alongamento (%)	% (m/m) de reforço	Fonte
GNS	1280	0,0	22	0,0	2,9	0,0	[25]
	1920 (↑50%)*	17,4	27,0 (↑25%)*	4,8	0,90	17,4	
	1400 (↑9%)*	0,9	23,0 (↑4%)*	0,9	2,50	0,9	
	1350 (↑5%)*	0,5	22,5 (↑2%)*	0,5	2,52	0,5	
G	1020	0,0	24	0,0	112	0,0	[26]
	1760 (↑74%)*	1,0	37 (↑54%)*	1,0	130	1,0	
	1150 (↑47%)*	0,5	36 (↑50%)* ^v	0,5	330	0,5	
GNS			27,29	0,0			[27]
			29,54 (↑8%)*	0,2			
			28,60 (↑5%)*	0,8			
GNS	1154	0,0	33,98	0,0	279,91	0,0	[28]
	2315 (↑100%)*	3,0	61,57 (↑81%)*	3,0	19,09	3,0	
	1785 (↑55%)*	1,0	43,93 (↑29%)*	1,0	27,49	1,0	
	1577 (↑37%)*	0,5	38,81 (↑14%)*	0,5	28,34	0,5	
EG			20,2	0,0			[29]
			29,0 (↑44%)*	10,0			
			16,3 (↓19%)*	1,0			
			15,7 (↓22%)*	0,5			
GNP	1250	0,0	26	0,0	26	0,0	[30]
	2500 (↑100%)*	0,5^{II}	28 (↑33%)*	0,5 ^{II}	13	0,5^{II}	
	2250 (↑80%)*	0,5 ^{III}	26	0,5 ^{III}	11	0,5 ^{III}	
	1800 (↑44%)*	0,5 ^{IV}	28 (↑33%)*	0,5 ^{IV}	11	0,5 ^{IV}	
GNP	1350	0	33,2	0	250,0	0	[31]
	2500	5^V	27,9	5 ^V	8,0	5 ^V	
	2250	5 ^{VI}	28,1	5 ^{VI}	7,1	5 ^{VI}	
	2000	5 ^{VII}	28,5	5 ^{VII}	5,7	5^{VII}	
	1800	1^V	31,2	1 ^V	13,2	1 ^V	
	1700	1 ^{VI}	31,4	1 ^{VI}	12,0	1 ^{VI}	
	1550	1 ^{VII}	31,6	1^{VII}	9,2	1 ^{VII}	

* Aumento do valor em relação ao polímero puro.

^{II} GNP_a

^{III} GNP_b

^{IV} GNP_c

^{VV} GNP com diâmetro de 25µm.

^{VI} GNP com diâmetro de 15µm.

^{VII} GNP com diâmetro de 5µm

Tabela 1.5 – Resumo dos estudos realizados relativo aos valores médios das propriedades como tensão limite de elasticidade, condutividade elétrica e resistência à flexão em função da percentagem de reforço presente no compósito (azul – valores de PP puro; negrito – teor de reforço mais relevante).

Tipo de reforço	Limite de elasticidade (0,2%) (MPa)	% (m/m) de reforço	Condutividade elétrica (S/m)	% (m/m) de reforço	Resistência à flexão (MPa)	% (m/m) de reforço	Fonte
GNS			1,5*10 ⁻¹³ 3,4*10 ⁻⁵ 4,6*10 ⁻¹³	0,0 17,4 0,9			[25]
G	22 38 (↑75%)* 36 (↑50%)*	0,0 1,0 0,5	3,2*10 ⁻¹³ 1,8*10 ⁻⁴ 2,7*10 ⁻⁹ 3,6*10 ⁻¹⁰	0,0 5,0 1,0 0,5			[26]
GNS	23,18 24,91 (↑7%)* 24,14 (↑4%)*	0,0 0,2 0,8			21,5 25,47 24,9	0,0 0,4 0,8	[27]
EG	16,3 29,0 (↑78%)* 19,7 (↑21%)* 19,3 (↑18%)*	0,0 10,0 1,0 0,5	10 ⁻¹⁴ 10 ⁻⁴ ≈ 10 ⁻⁵ 10 ⁻¹⁴ 10 ⁻¹⁴	0,0 3,0→5,0 1,0 0,5			[29]
GNP	31,5 32,0 (↑2%)* 32,0 (↑2%)* 32,0 (↑2%)*	0,0 0,5 ^{II} 0,5 ^{III} 0,5 ^{IV}					[30]

* Aumento do valor em relação ao polímero puro.

2. MATERIAIS EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. Matéria-prima

Os materiais usados para a produção dos nanocompósitos foram o grafeno multicamadas (MLG) e polipropileno isotático, que funcionam como reforço e matriz respetivamente. Neste subcapítulo serão mencionadas todas as características destes componentes.

2.1.1. Grafeno multicamadas

Para o presente estudo foi usado grafeno multicamadas adquirido à *Graphene Supermarket*, uma empresa sediada em Nova Iorque e que se foca no fornecimento de produtos laboratoriais a grupos interessados em trabalhar com grafeno.

A denominação comercial do pó usado é *Graphene Nanopowder – Multilayer Flakes: AO-4*, para simplificar foi-lhe atribuída a sigla MLG. Através da sua nomenclatura pode-se afirmar que o número de camadas que este produto apresentava era de 3 a 10, as restantes especificações estão apresentadas na Tabela 2.1. Na Figura 2.1 é possível visualizar algumas das camadas.

Tabela 2.1 – Especificações do MLG.

Cor	Preto
Espessura média dos flocos	60 nm
Tamanho (lateral) médio da partícula	~ 3 a 7 μm
Área superficial específica	< 15 m^2/g
Pureza	98,5%

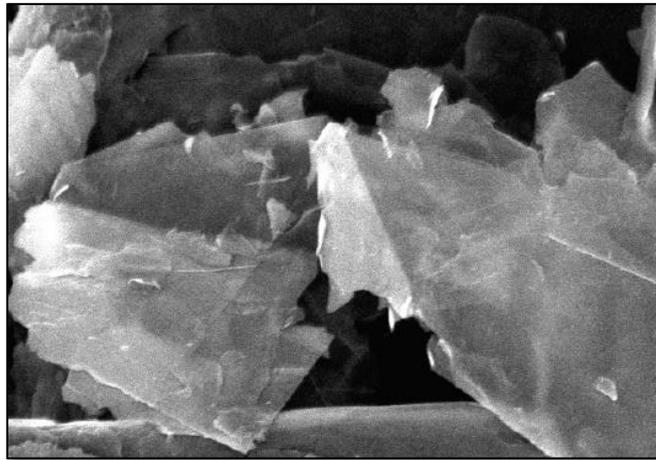


Figura 2.1 –MLG (SEM).

Aplicações comuns do MLG:

- Materiais compósitos de polímero/grafeno;
- Compósitos com condução elétrica e térmica;
- Revestimentos condutores;
- Indústria aeroespacial;
- Retardadores de fogo;
- Suporte para catalisadores metálicos;
- Materiais de baixa permeabilidade;
- Filmes de dissipação electrostática (ESD);
- Sensores biológicos e químicos;
- Materiais multifuncionais baseados em grafeno;
- Pesquisa sobre grafeno.

2.1.2. Polipropileno isotático Repsol ISPLEN

O polipropileno é dos plásticos mais usados tanto em produtos domésticos como de engenharia. Apresenta grande versatilidade e por isso pode ser alterado (através de aditivos) de forma a modificar as suas propriedades conforme o seu destino final.

O PP usado na produção dos nanocompósitos foi o REPSOL ISPLEN[®] PP099K2M, um polipropileno isotático (iPP) de cor esbranquiçada (Figura 2.2) e com alto índice de fluidez (55 g/10min). Este homopolímero é geralmente encaminhado para moldagem por injeção de peças com paredes finas. Apresenta-se em grãos e é caracterizado por uma boa capacidade de processamento que permite o preenchimento rápido e fácil dos moldes e ciclos curtos. Devido à sua configuração cristalina ele apresenta uma elevada rigidez e uma baixa tendência de deformação. Os produtos constituídos com este iPP granulado têm uma elevada resistência química e são de fácil decoração admitindo diversos sistemas de coloração.



Figura 2.2 – PP usado na produção dos nanocompósitos (REPSOL ISPLEN[®] PP099K2M).

É um composto antiestático e por isso evita a acumulação de pó durante o armazenamento das peças e favorece o processamento do material especialmente na expulsão das peças do molde. Em geral, é usado para embalagens rígidas, mas com espessura muito fina, parafusos e rolhas/tampas de todos os tipos.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas, reológicas e mecânicas do iPP REPSOL ISPLEN[®] PP099K2M

Índice de fluidez (230°C/2,16kg)	55 g/10min
Densidade a 23°C	905 kg/m ³
Módulo de Young à flexão	1800 MPa
Temperaturas de fusão recomendadas ^I	190 – 250°C

O tipo de iPP selecionado permite evidenciar o papel da adição de MLG, uma vez que as propriedades mecânicas a ele associadas são mais reduzidas do que noutras variantes deste polímero.com menor índice de fluidez.

^IAs temperaturas de fusão são recomendadas, as condições ótimas de processamento devem ser definidas para cada linha de produção.

2.2. Preparação dos provetes

Neste ponto são especificados todos os equipamentos usados para a preparação dos nanocompósitos. Foram produzidos nanocompósitos em três fases (P1, P2, P3) que diferem desde a percentagem de MLG presente, até às condições de processamento em cada fase.

2.2.1. Mistura

Em primeiro lugar realizaram-se as misturas de polipropileno (matriz) com o MLG (reforço) por um processo de fusão. Foi usada misturadora *Brabender Plastograph* (Figura 2.3) com apoio do software *WinMix*. Efetuaram-se várias misturas com diferentes teores de MLG desde 0% e os 4,6% (m/m). Dado que a câmara da misturadora apresenta uma área pequena foram necessárias várias misturas com as mesmas percentagens de modo a obter material suficiente para injetar numa fase posterior.

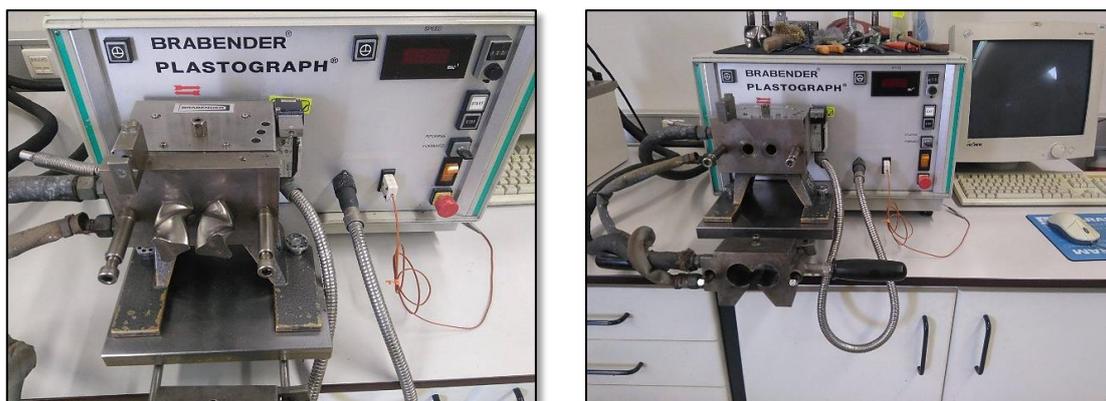


Figura 2.3 – Equipamento *Brabender Plastograph* usado para realizar as misturas de IPP/MLG.

As percentagens de MLG escolhidas, referidas na Tabela 2.3, numa primeira fase (P1) foram definidas quanto à sua fração volúmica (0; 0,2; 0,5; 2 % (v/v), 0; 0,6; 1,2; 4,6 % (m/m)). Assim foi possível avaliar o comportamento do compósito quando a percentagem volúmica de MLG adicionada varia (fração volúmica pois a base de cálculo foi o volume da câmara da mistura). Dado que maioria dos autores trabalha com fração mássica decidiu-se, posteriormente (P2 e P3), trabalhar também com esse tipo de valores. Assim em P2 e P3 foram seleccionadas percentagens conforme o teor em massa de MLG, que variou entre 0 e 1% (m/m).

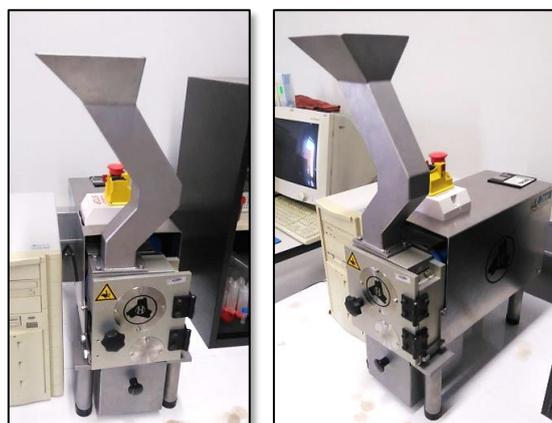
As condições de mistura (Tabela 2.3) foram diferentes nas várias fases. Em P1 e P2 foram definidas uma velocidade de rotação (n) de 30 rpm, uma temperatura (T) que variou entre 180 e 190°C e um tempo (t) de mistura de 30 min. Em P3 optou-se por temperaturas e rotações superiores e um tempo de processamento menor de modo produzir mais quantidade de compósito em menos tempo. Em ambos os casos, o binário atingiu um valor constante, o que indica que a força necessária para as pás manterem a rotação definida é constante.

Tabela 2.3 – Percentagens (m/m) e condições de mistura

Conjunto/Fase	MLG [% (m/m)]	PP [% (m/m)]	Mistura
P1	0,0	100,0	$n = 30$ rpm $t = 30$ min $T = 180-190^{\circ}\text{C}$
	0,6	99,4	
	1,2	98,8	
	4,6	95,4	
P2	0,0	100,0	$n = 30$ rpm $t = 30$ min $T = 180-190^{\circ}\text{C}$
	0,5	99,5	
	1,0	99,0	
P3	0,0	100	$n = 60$ rpm $t = 15$ min $T = 190-200^{\circ}\text{C}$
	0,5	99,5	
	1,0	99,0	

2.2.2. Granulação

As misturas depois de serem retiradas da misturadora passaram ao estado sólido quase instantaneamente, com formato aleatório. Para reduzir e homogeneizar o seu tamanho foi usada uma granuladora (Figura 2.4). Todas as misturas (P1, P2 e P3) foram granuladas por este processo.

Figura 2.4 – Granuladora de laboratório *Hellweg Maschinenbau*.

2.2.3. Injeção

O processo de moldação utilizado foi por injeção. Os nanocompósitos de iPP/MLG passaram por uma injetora com zonas moldantes com forma de provetes para os ensaios mecânicos. Nesta fase foram usadas três tipos de injetoras, uma *babyplast* (Figura 2.5), uma *Demag D100 NCIII* (Figura 2.6) e uma *Arburg Allrounder 270C Golden* (Figura 2.7), as temperaturas e pressões de injeção estão referidas na Tabela 2.4, onde estão também as condições a que os conjuntos P2 e P3 foram tratados (estufados) antes de ser injetados, o conjunto P1 não passou por esta fase.



Figura 2.5 – Equipamento *Babyplast* utilizado para a injeção de provetes P1.



Figura 2.6 – Equipamento *DEMAG D100 NCIII* utilizado para injeção de provetes P2.



Figura 2.7 – Equipamento *ARBURG ALLROUNDER 270C GOLDEN* usado para injeção de provetes P3.

A máquina *Arburg* (Figura 2.7) usa uma técnica de injeção particular. Além do molde ter escape de gases, o equipamento apresenta duas fases de injeção, em que na primeira a “força de fecho” da máquina é de 40 toneladas e na segunda é de 20 toneladas, esta função complementa o escape de gases, tornando o processo mais eficaz.

Tabela 2.4 – Condições de injeção, temperatura e pressão e zonas moldantes usadas em cada fase.

Conjunto/Fase	Estufa	Injeção	Zona Moldante
P1	NA (Não Aplicável)	<i>Babyplast</i> – Figura 2.5 $T = 205^{\circ}\text{C}$ $P = 7 \text{ MPa}$	Tração – Figura 2.8
P2	$t = 30\text{min}$ $T = 65\text{-}70^{\circ}\text{C}$	<i>DEMAG</i> – Figura 2.6 $T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 1,4 \text{ MPa}$	Flexão – Figura 2.9
P3	$t = 17\text{h}$ $T = 70^{\circ}\text{C}$	<i>ARBURG</i> – Figura 2.7 $T = 200^{\circ}\text{C}$ $P = 15 \text{ MPa}$	Tração – Figura 2.8 (mais pequeno) Flexão – Figura 2.9

Na fase P2 foram também injetados provetes de iPP puro variando apenas a temperatura de injeção (190, 200, 220, 235, 250°C) de modo a avaliar o comportamento do polipropileno sem qualquer aditivo.

Na injeção foi usado o mesmo molde variando apenas a sua zona moldante. Para os ensaios de tração pretendia-se uma forma em altere (Figura 2.8) e para os ensaios de flexão a injeção foi feita numa zona moldante em forma de paralelepípedo (Figura 2.9).



Figura 2.8 – Zona moldante de provetes de tração



Figura 2.9 – Zona moldante de provetes de flexão

2.3. Caracterização dos provetes

Neste capítulo são mencionadas todas as técnicas e equipamentos usados para a caracterização reológica, física e mecânica dos materiais em estudo.

2.3.1. Viscosidade aparente

As misturas do fase P1 passaram por uma extrusora da marca *Brabender* OHG Duisburg (Figura 2.10) com intuito de calcular a sua viscosidade aparente (η_a). Esta é uma propriedade reológica dos fluidos não newtonianos, como o iPP. Estes fluidos apresentam um comportamento particular, a sua tensão de corte (τ) não é diretamente proporcional à taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), logo não têm uma viscosidade bem definida, e por isso é utilizado o termo viscosidade aparente (2.1).

$$\tau = \eta_a \cdot \dot{\gamma}$$

(2.1)



Figura 2.10 – Extrusora *Brabender*

Para a medição da viscosidade os nanocompósitos passaram pela extrusora e foram retiradas 3 amostras através de uma fieira. Registaram-se as pressões a que cada mistura saiu e as amostras foram pesadas, sendo posteriormente calculada a viscosidade aparente pela equação (2.2), onde ΔP é a variação da pressão entre o interior da fieira e o exterior (pressão atmosférica) (Pa), Q o caudal o volúmico (cm³/s), r é o raio da fieira (cm) e l o comprimento (cm) [32]. Todas as condições deste procedimento estão apresentadas na Tabela 2.5.

$$\eta_a = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot Q} \quad (2.2)$$

Tabela 2.5 – Condições do processamento das misturas na extrusora.

Conjunto/Fase	Extrusão		
P1	$T_1 = 155^\circ\text{C}$ $T_2 = 175^\circ\text{C}$ $T_3 = 185^\circ\text{C}$ $T_4 = 200^\circ\text{C}$	$n = 10 \text{ rpm}$ $t = 10 \text{ seg}$	Fieira $l = 5 \text{ cm}$ $r = 0,1 \text{ cm}$
P2		NA	
P3		NA	

A extrusão foi apenas aplicada na fase P1 pois este processo sujeita o material à fusão e isto pode alterar as suas propriedades.

Quanto ao iPP, este não passou pela extrusora pelo que a viscosidade aparente não foi calculada da mesma forma, mas sim utilizando o seu índice de fluidez [FI (g/10min)]. Este parâmetro foi obtido pela norma ISO 1133 cujo valor é referido no ponto 2.1.2. Para a determinação da viscosidade aparente recorreu-se à equação (2.3) onde ρ é a densidade (g/cm³) e F_P o massa no embolo (g) [33].

$$\eta_a \cong \frac{4,86 \cdot \rho \cdot F_P}{FI} \quad (2.3)$$

De notar que os aparelhos e as condições às quais foram calculadas as viscosidades aparentes, do iPP e dos compósitos, foram diferentes e por isso poderão existir erros nos valores.

2.3.2. Ensaio mecânicos

2.3.2.1. Ensaio de Tração

O ensaio de tração é usado para estudar o comportamento de um material quando este é submetido à ação de uma carga uniaxial. Os corpos sofrem uma deformação elástica seguida de uma deformação plástica, alongando-se até ao momento da rotura. Estes materiais obedecem à lei de Hooke (2.4), em que a deformação é proporcional à força aplicada. O gráfico criado ao longo do ensaio de tração relaciona a força [F (N)] com o deslocamento [Δl (m)] em que k é uma constante elástica (N/m).

$$F = k \cdot \Delta l \quad (2.4)$$

A partir do diagrama criado é possível obter um gráfico de tensão [σ (MPa)] – deformação [ε (%)]. O comportamento linear mostrado no início do diagrama indica que a tensão é proporcional ao alongamento (2.5).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.5)$$

Através das curvas de tensão em função da deformação é possível determinar:

- Módulo de Young – E (Pa);
- Tensão de rotura – σ^r (Pa);
- Limite de resistência à tração (tensão máxima) – LRT (Pa);
- Deformação específica (alongamento) – ε (%).

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma EN ISO 527 [34]. É importante referir que as dimensões dos provetes tracionados não são iguais às dimensões que a norma apresenta, pelo facto de serem usados moldes de injeção já existentes, este fator pode pôr em causa a fiabilidade dos resultados.

Os equipamentos usados no PIEP (Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros) (Figura 2.11) e na FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) (

Figura 2.12) são da marca *Shimadzu* e o programa utilizado foi o *Trapezium*. Os valores de deformação foram avaliados através de vídeo-extensómetro, esta técnica tem um nível de precisão elevado durante a aquisição de informação ao longo do ensaio.

Os ensaios foram todos realizados nas condições referidas na Tabela 2.6.



Figura 2.11 – Equipamento usado para ensaios de tração no PIEP



Figura 2.12 – Equipamento usado para ensaios de tração na FEUP (Shimadzu).

Tabela 2.6 – Equipamentos e condições de ensaios de tração.

Conjunto/Fase	Máquina de Tração	Área da secção transversal ao corte (Figura 3.13)	Condições do ensaio
P1	PIEP – Figura 2.11	6,9 mm ²	$F = 1 \text{ kN}$ $v = 5 \text{ mm/min}$ $L = 10 \text{ mm}$
P2	NA	NA	NA
P3	FEUP – Figura 2.12	5,6 mm ²	$F = 5 \text{ kN}$ $v = 5 \text{ mm/min}$ $L = 7 \text{ mm}$

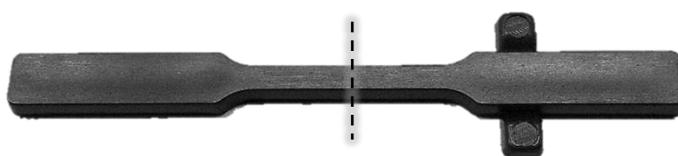


Figura 2.13 – Provete de tração e respetivo corte (é considerada a área da secção transversal)

2.3.2.1. Ensaio de flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos. Neste estudo foram feitos ensaios de flexão em três pontos.

Ao longo do ensaio são aplicadas forças normais e tangenciais na secção transversal do corpo de prova, gerando um complexo estado de tensões no seu interior. A rotura do corpo dá-se por tração e é iniciada na zona inferior.

Tal como nos ensaios de tração também é gerado um gráfico que relaciona a força [F (N)] com o deslocamento [Δl (mm)].

Os ensaios realizaram-se de acordo com a norma EN ISO 178 [35]. Relativamente à norma as dimensões dos provetes variam porque as zonas moldantes usadas já existiam. Mesmo não sendo variações elevadas este fator pode pôr em causa a confiança dos resultados.

O equipamento utilizado no DEM/FCTUC (Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra) (Figura 2.14) para os ensaios de flexão é da marca *Shimadzu* acompanhado pelo programa *Trapezium*.



Figura 2.14 – *Shimadzu* – Equipamento usado para ensaios de flexão no DEM/FCTUC.

Tabela 2.7 – Equipamentos usados nos ensaios de flexão e respetivas condições de ensaio.

Conjunto/Fase	Ensaio de Flexão	Medidas dos provetes de flexão	Condições do ensaio
P1	NA	NA	NA
P2	DEM/FCTUC	$L = 42 \text{ mm}$ $d = 2,36 \text{ mm}$	$F = 5 \text{ kN}$ $V = 5 \text{ mm/min}$
P3	DEM/FCTUC	$b = 4,34 \text{ mm}$ $l = 54,28 \text{ mm}$	$F = 5 \text{ kN}$ $V = 5 \text{ mm/min}$

2.3.3. Porosidade

A porosidade de alguns provetes foi avaliada através de porosimetria por inclusão de mercúrio. Esta é uma técnica que permite quantificar a percentagem e a distribuição de poros abertos existentes numa determinada amostra sólida. É uma técnica que se baseia em fenómenos de capilaridade a pressões controladas, em que o poro é considerado como um capilar. É necessária uma determinada pressão para que a intrusão de mercúrio nos poros presentes.

Como os valores de módulo de elasticidade medidos não estavam de acordo com o esperado, decidiu-se avaliar então a porosidade, podendo ser este um fator determinante no desempenho mecânico do polímero. Foi então avaliada a porosidade dos provetes que mostraram maior e menor módulos de elasticidade à flexão e à tração.

Para a realização dos ensaios de porosidade os provetes foram introduzidos em azoto líquido, para partirem facilmente de modo a expor o seu interior, e assim se proceder à avaliação da porosidade fechada. Foi usado um porosímetro de mercúrio da marca *Micromeritics*, modelo *Autopore IV 9500* e o ensaio seguiu os requisitos expressos na norma ISO 15901-1:2005 *Evaluation of pore size distribution and porosimetry of solid materials by Mercury porosimetry and gas adsorption – Part1: Mercury porosimetry*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Viscosidade aparente

A viscosidade aparente foi apenas calculada para os provetes P1. O reforço de MLG variou entre 0% e 4,6% (m/m), o que fez variar a viscosidade aparente do material (Figura 3.1).

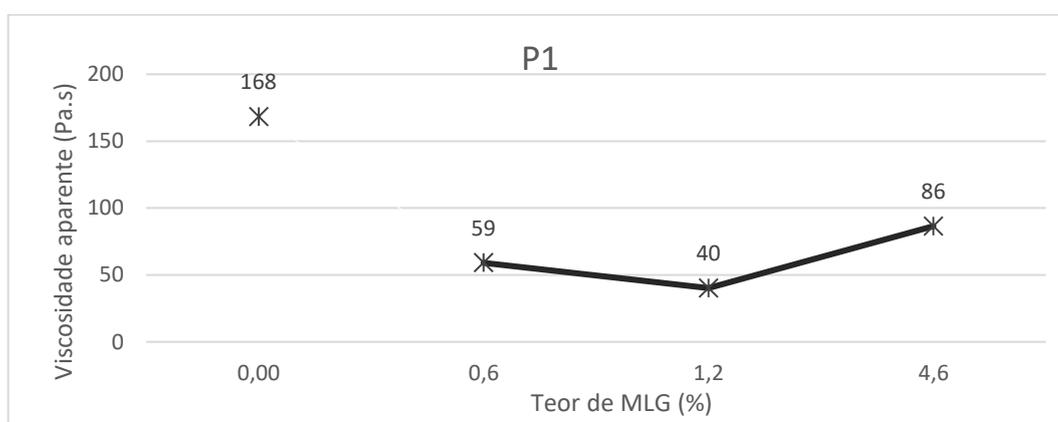


Figura 3.1 – Impacto dos diferentes teores de MLG na viscosidade do PP/MLG.

Analisando os valores obtidos, o iPP apresenta uma viscosidade aparente de aproximadamente 168 Pa·s, valor demasiado alto tendo em consideração o seu índice de fluidez (55g/10min). Com a adição de apenas 0,6% (m/m) de MLG, o valor da viscosidade aparente diminui para os 59 Pa·s e com 1,2% (m/m) de reforço atinge os 40 Pa·s. Quando é adicionado 4,6% de reforço o valor da viscosidade aparente aumenta até aos 86 Pa·s. No entanto, os valores de todos os nanocompósitos relativos a esta característica reológica são inferiores ao valor do iPP sem adições.

O MLG quando adicionado ao iPP deve funcionar como agente lubrificante deste material. Se tal se verificar o compósito irá apresentar uma fluidez maior, que é inversamente proporcional à viscosidade, Figura 3.1. A partir de um certo teor de reforço este passa ter o efeito contrário, voltando a aumentar a viscosidade aparente.

O iPP e os compósitos foram testados em condições diferentes, como já foi mencionado no ponto 2.3.1, isto significa que os valores podem não ser exatos e por isso devem ser confirmados, fazendo testes de fluidez nas mesmas condições para todos os materiais.

3.2. Módulo de elasticidade

3.2.1. À tração

Os ensaios de tração permitiram avaliar o módulo de elasticidade ou de Young (E) dos materiais em estudo. Os conjuntos de provetes testados foram o P1 e o P3, onde a principal diferença entre eles são as condições de mistura e de injeção.

No P1 avaliou-se o E do polímero e dos nanocompósitos com teores de MLG de 0,6; 1,2 e 4,6 (m/m).

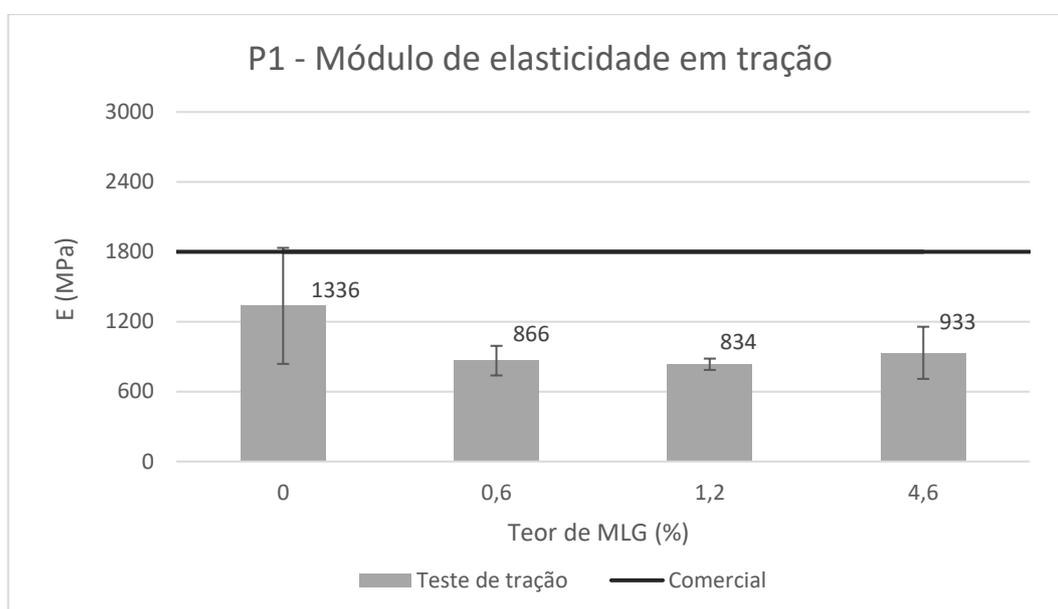


Figura 3.2 – Impacto dos diferentes teores de MLG no módulo de elasticidade à tração dos provetes P1.

O valor máximo de E é atingido pelo iPP que apresenta em média o valor de 1336 MPa. A adição de 0,6% (m/m) de MLG diminui esta propriedade intrínseca até 866 MPa, a acrescimo de 1,2% (m/m) de reforço resultou num ligeiro decréscimo assumido o valor médio de 834 MPa de módulo. Após a adição de 4,6% (m/m) o módulo de elasticidade aumenta e apresenta como valor médio 933 MPa.

A partir do gráfico obtido para os provetes P1, relativo aos valores de módulo de elasticidade adquiridos por ensaios de tração, pode retirar-se duas principais ilações. A primeira é que a média do módulo de elasticidade do iPP não atinge o valor comercial de 1800 MPa, e a segunda é que, contrariamente ao que se esperava, a adição de MLG diminuiu esta propriedade.

Nesta fase as condições de injeção não foram as mais apropriadas, os provetes apresentavam algumas imperfeições visíveis fazendo com que o módulo de elasticidade do iPP não atingisse o valor comercial.

Em relação aos módulos de elasticidade dos nanocompósitos a sua diminuição inesperada pode ser justificada pelo facto da adição do MLG levar a um aumento da fluidez do polímero. O compósito ao ser injetado às mesmas condições que o iPP tem um comportamento distinto e possivelmente apresenta maior quantidade de defeitos. O comportamento módulo de elasticidade dos compósitos é semelhante ao seu comportamento em relação à viscosidade.

Para P3 os teores de MLG assumiram os valores de 0, 0,5 e 1% (m/m) e o módulo de elasticidade, que possui para a matriz um valor médio semelhante ao indicado pelo fornecedor, embora com uma variação extraordinariamente significativa, apresenta com a adição de reforço uma tendência análoga à observada para P1 (Figura 3.3).

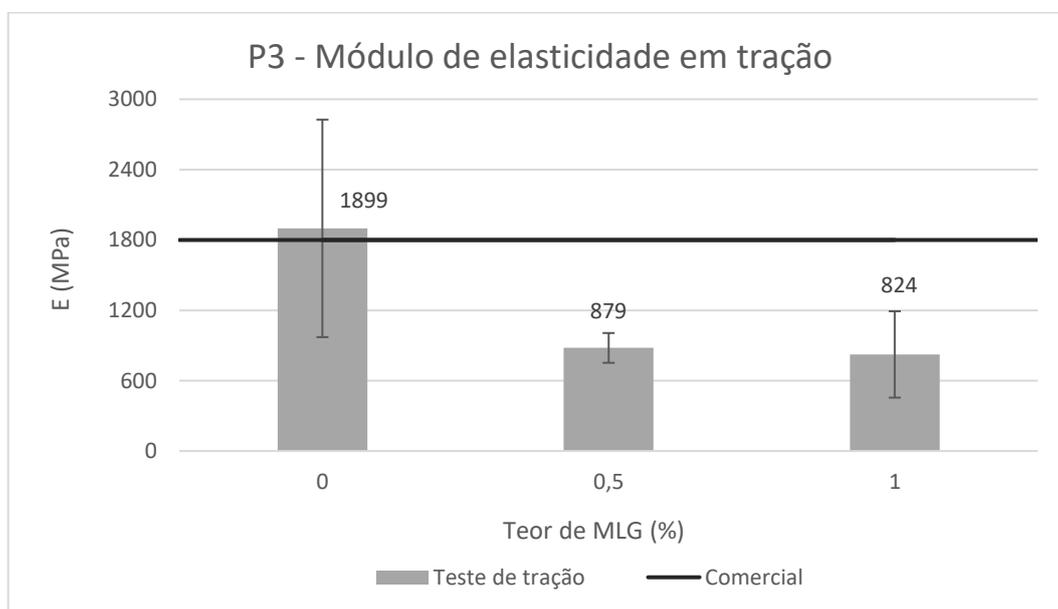


Figura 3.3 – Influência dos teores de MLG no módulo de elasticidade à tração de P3.

O valor do módulo de elasticidade no iPP tal qual pode ser justificado pelo facto de a temperatura usada na injeção ter sido ligeiramente inferior à dos provetes P1, mas o fator mais relevante para esta diferença de valores está associado ao facto do equipamento usado em P3 apresentar um bom escape de gases, enquanto em P1 o equipamento e o molde não apresentavam esta capacidade.

O comportamento dos compósitos não teve grandes alterações de P1 para P3 porque o comportamento do material ao ser injetado é diferente, como já foi referido na fase anterior.

3.2.2. À flexão

Assim como os ensaios de tração também os ensaios de flexão permitiram avaliar o módulo de elasticidade dos materiais em estudo, contribuindo para minimizar a influência de defeitos na medida da propriedade. Os conjuntos de provetes testados foram os designados por P2 e o P3, onde as principais diferenças centram-se nas condições de mistura e de injeção. As percentagens de MLG adicionadas ao iPP foram 0,5 e 1% (m/m).

Os provetes designados por P2 apenas foram testados à flexão. De notar que o valor do módulo fornecido com o polímero diz respeito ao módulo de elasticidade à flexão.

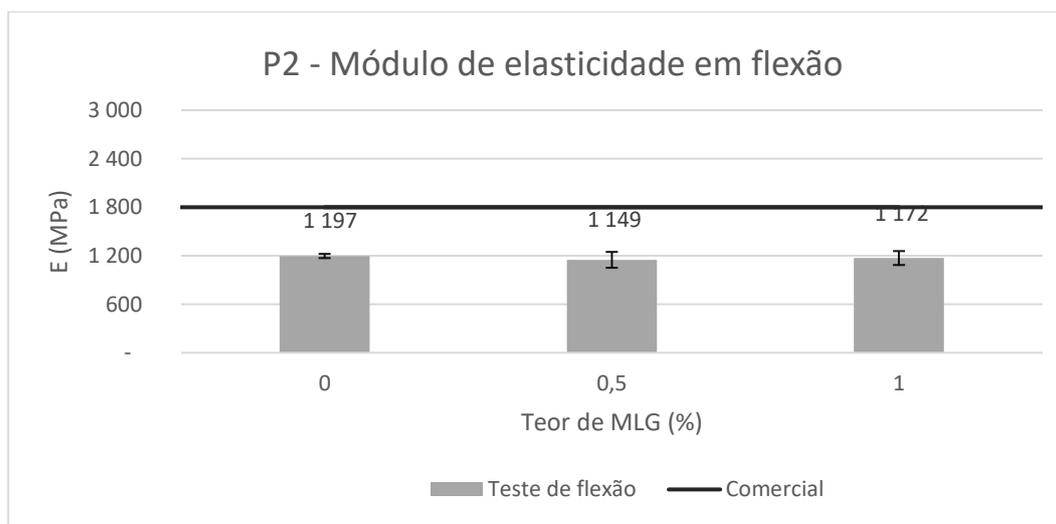


Figura 3.4 – Impacto dos diferentes teores de MLG no módulo de elasticidade à flexão dos provetes P2.

Os valores de módulo de elasticidade do iPP continuaram a ser inferiores ao indicado pelo fornecedor (1800 MPa) apresentando um valor médio de 1197 MPa. O valor de E parece não ser afetado significativamente pela presença de MLG. A adição de 0,5% (m/m) de MLG conduziu a um módulo de elasticidade médio de 1149 MPa, pela adição de 1% (m/m) de reforço o valor desta propriedade foi de 1172 MPa. Considerando os desvios padrão não há variação do módulo de elasticidade com a adição de reforço. Estes valores podem ser justificados pelo facto da injeção ainda não apresentar parâmetros otimizados e por misturas ainda com necessidade de serem melhoradas quer pelo processo de mistura quer pela funcionalização dos MLGs.

Para uma avaliação mais concreta de como a injeção influencia o desempenho dos materiais testados decidiu-se avaliar o comportamento do iPP quando injetado a diferentes temperaturas. Os valores de módulo de elasticidade relativos a ensaios de flexão, em que apenas as temperaturas de injeção dos provetes variaram entre 190, 200, 220, 235 e 250°C, mostraram alguma alteração do módulo de elasticidade, com uma ligeira tendência para diminuir com o aumento de temperatura de injeção (Figura 3.5). Tal acontece porque quanto mais elevada é a temperatura mais fluido fica o material e por isso é mais difícil alcançar pressões ideais de injeção. Desta forma as temperaturas de injeção devem ser menores para que o material atinja uma viscosidade que permita à injetora trabalhar a pressões mais elevadas. Encontrando a pressão ideal, o material ao ser injetado irá apresentar menor quantidade de poros e por isso menos imperfeições, o que conduz a um melhor desempenho. Visto que os compósitos apresentam diferenças na fluidez deveriam ser injetados em condições diferentes das usadas no iPP.

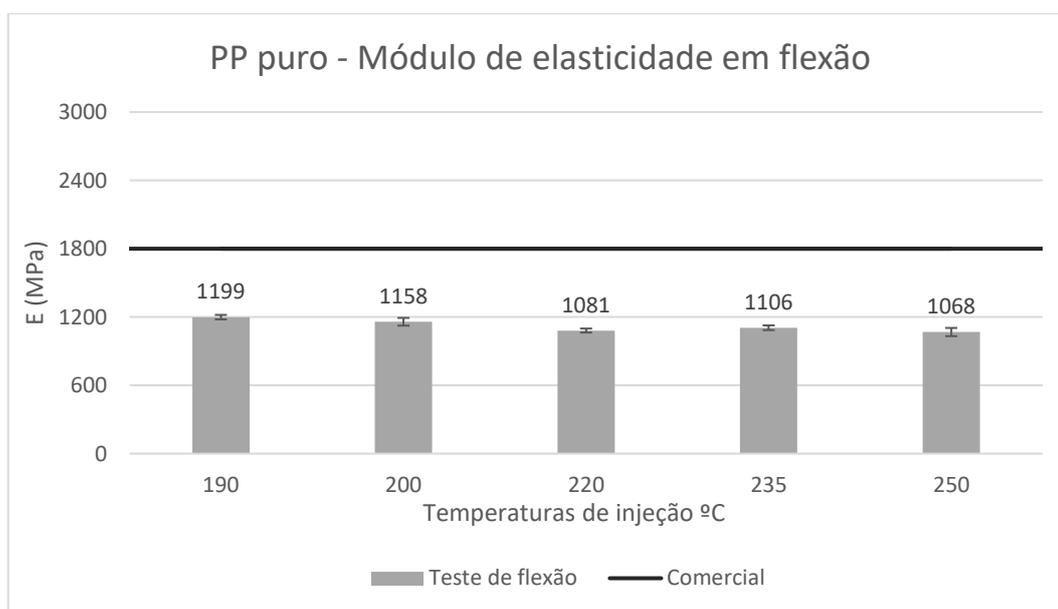


Figura 3.5 – Influência da temperatura no módulo de elasticidade à flexão dos provetes de PP puro.

Com intuito de otimizar as condições de produção dos compósitos realizou-se novamente uma avaliação do desempenho quando os provetes são submetidos à flexão na terceira fase (P3). Na Figura 3.6 estão apresentados os valores de módulo de elasticidade calculados.

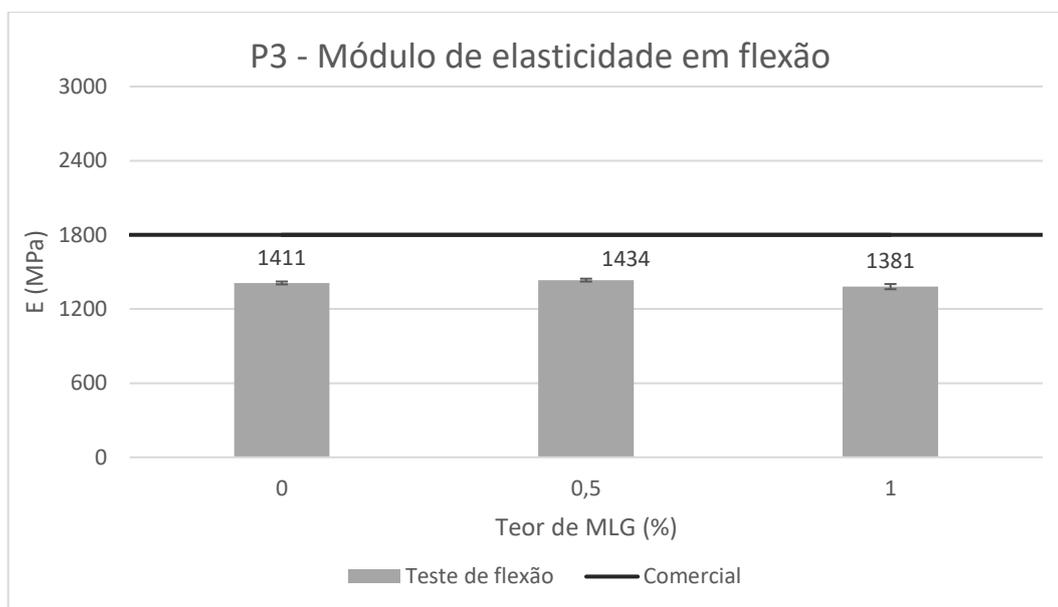


Figura 3.6 – Influência dos diferentes teores de MLG no módulo de elasticidade à flexão de P3.

O E do iPP volta a não atingir o valor comercial (1800 MPa) assumindo apenas o valor de 1411 MPa. O nanocompósito com 0,5% (m/m) de MLG apresentou valores de módulo de elasticidade de 1434 MPa, ligeiramente superiores aos de iPP puro, enquanto os compósitos com 1% (m/m) de reforço apresentam valores de E mais baixos, com um valor médio de 1381 MPa. Visto que, considerando o desvio padrão, estas variações são inexistentes, ainda existem outros parâmetros de processamento que devem ser avaliados e melhorados relativamente ao iPP puro e aos compósitos.

Nesta fase todos os materiais apresentaram um melhor comportamento no que concerne o módulo de elasticidade quando comparados com a fase P2.

3.3. Limite de resistência à tração (LRT)

Para a obtenção dos valores de limite de resistência à tração apenas foi necessário encontrar o máximo de tensão a que o material resistiu durante os ensaios de tração.

No caso dos provetes P1 os limites de resistência à tração estão indicados na Figura 3.7.

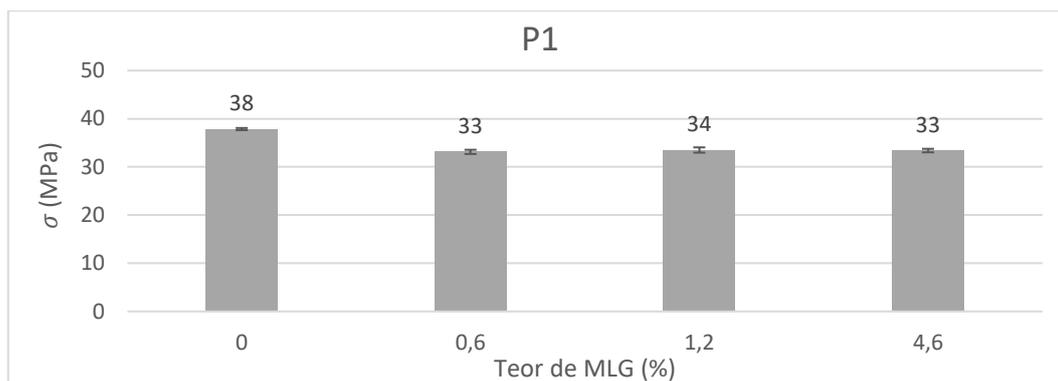


Figura 3.7 – Influência do teor de MLG no LRT de P1.

De todos os materiais em estudo o que apresentou valores mais elevados de LRT em P1 foi o iPP (38 MPa). Os compósitos revelaram valores muito semelhantes de limite de resistência à tração que variaram entre 33 e 34 MPa.

Para P3 os valores de LRT (Figura 3.8) para iPP sem adições continuam ser mais elevados, com um valor médio de 32 MPa, do que os nanocompósitos (com teores de 0,5 e 1% (m/m)) que são idênticos e apresentam um valor médio de 29 MPa.

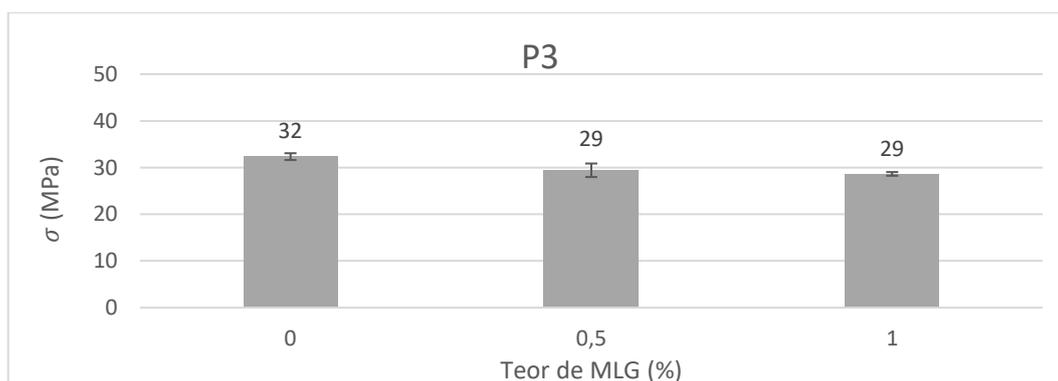


Figura 3.8 – Influência dos diferentes teores de MLG no LRT dos provetes P3.

Comparando P1 e P3 com o PP puro, este é o que apresenta o valor mais elevado de LRT, sendo a discrepância entre todos os materiais pouco acentuada. Em geral, o limite de resistência à tração dos provetes P1 apresenta um valor médio superior ao dos provetes P3.

3.4. Tensão de Ruptura

A tensão de ruptura representa a força por unidade de área alcançada no momento em que o material atinge a ruptura.

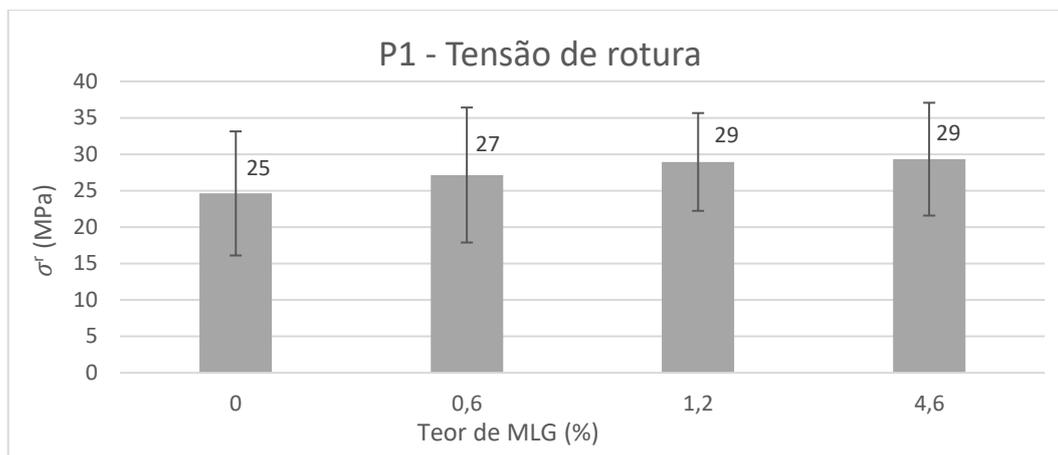


Figura 3.9 – Influência do teor de MLG na tensão de ruptura dos provetes P1.

Ao analisar os valores medidos referentes à tensão de ruptura do conjunto P1, o iPP é o material que apresenta o valor médio mais baixo (25 MPa). Esta propriedade aumenta em média ligeiramente com apenas adição de 0,6% (m/m) de reforço de MLG assumindo o valor de 27 MPa, e de 29 MPa para 1,2 e 4,6% (m/m) de reforço respetivamente. No entanto, é de notar os extremamente elevados desvios padrão. Esta dispersão de valores pode dever-se ao facto de neste primeiro lote (P1) existirem na produção dos provetes erros por colmatar e por isso não apresentarem uniformidade entre eles.

A tensão de ruptura era uma propriedade que era expectável aumentar com a adição de MLG à matriz de iPP. No entanto, é de realçar que a melhoria significativa desta propriedade pela adição de reforços de alótropos de carbono MLG implica a existência de uma boa relação entre a interface PP/MLG. O aumento observado no presente estudo não permite concluir que haja uma interface perfeita entre matriz e polímero.

Os provetes P3 constituídos apenas por iPP, não estão representados na Figura 3.10, tal não aconteceu porque o iPP apresenta um alongamento muito elevado o que tornou o tempo de aquisição de dados insustentável. Por isso são apenas apresentados valores de tensão de rotura relativos aos compósitos.

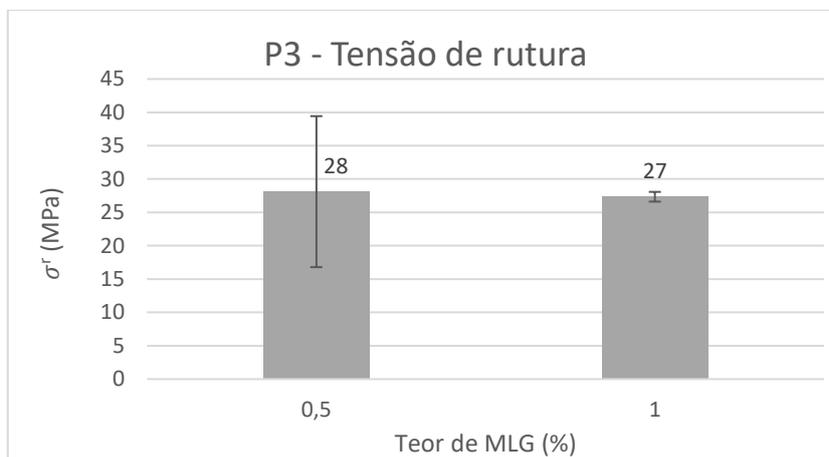


Figura 3.10 – Influência de MLG na tensão de rotura dos provetes P3.

Avaliando apenas o desempenho dos compósitos, ambas as tensões de rotura médias continuam próximas dos valores observados em P1. Quando o teor de MLG é de 0,5% a tensão de rotura é de 28 MPa e o desvio padrão é considerável, enquanto os compósitos com 1% de MLG tem uma tensão de rotura de 27 MPa e um desvio padrão muito mais reduzido. Tal poderá ser indicativo de uma maior homogeneidade da mistura matriz MLG.

De notar que nesta fase os provetes de iPP atingiram a rotura com uma deformação plástica muito grande. Em P1 os provetes de iPP chegaram à rotura rapidamente, o que é justificado pela presença de imperfeições visíveis a olho nu, relacionadas com o processamento.

3.5. Alongamento na rotura

Este parâmetro indica, em termos percentuais, o ponto máximo de alongamento que o material atinge quando é tracionado.

Na fase P1 foram registados os valores de alongamento de todos os materiais em estudo (Figura 3.11).

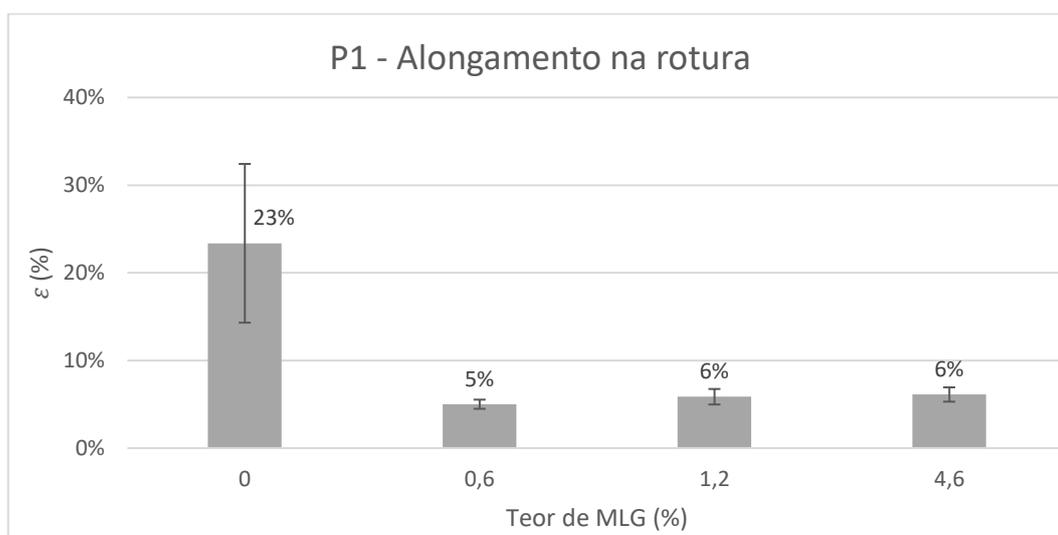


Figura 3.11 – Influência do teor de MLG no alongamento à rotura dos provetes P1.

O alongamento à rotura de P1 para os provetes sem adição de MLG revela valores demasiado baixos, cerca de 23% comparativamente com o esperado ($\cong 100\%$) e com uma dispersão demasiado elevada, mostrando a existência de fortes heterogeneidades, resultantes, como nos casos anteriores, de condições inadequadas de injeção.

Em relação aos compósitos era previsível um alongamento reduzido em comparação com o da matriz. Entre eles houve uma variação mínima de alongamento que variou apenas entre os 5 e 6%. Apesar desta variação ser pequena, há uma tendência para um ligeiro aumento do alongamento, quando os nanocompósitos apresentam teores de 1,2 e 4,6% (m/m) de reforço.

A redução do alongamento é algo que se prevê num polímero reforçado e ao existir uma boa ligação da interface iPP/MLG, há uma melhor eficiência na transferência de tensões que restringe o movimento das cadeias do polímero.

Tal como no ponto 3.4, os provetes de iPP em P3 não estão representados os valores de alongamento a eles referentes. Apenas um provete de PP foi testado e o seu alongamento foi da ordem de 200% (o provete não está referido no gráfico porque não foi possível guardar os dados por serem demasiado extensos). Por isso são somente referidos os valores de alongamento dos nanocompósitos.

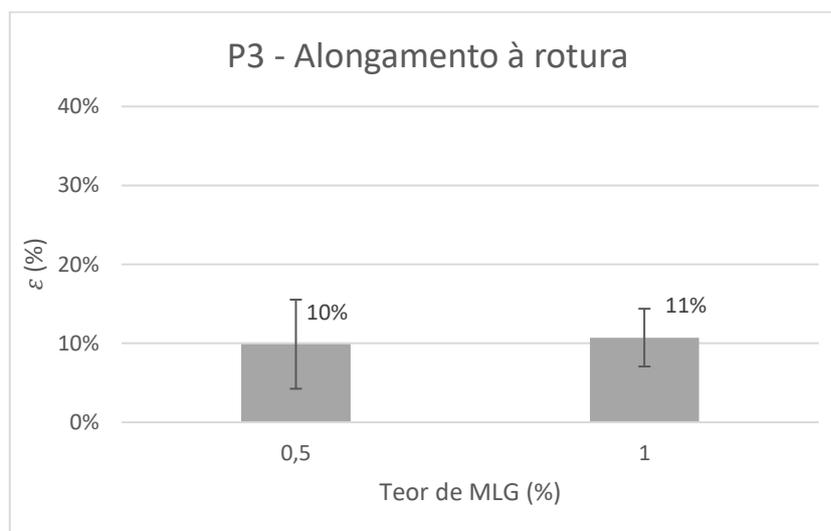


Figura 3.12 – Influência do teor de MLG no alongamento na rotura dos provetes P3.

Os compósitos com teores de 0,5 (m/m) de MLG apresentaram um alongamento de 10% e os compósitos com 1% (m/m) de reforço de 11%, similar ao que ocorreu no caso dos provetes P1.

Em P3, tal como em P1, os provetes quando apresentam maior teor em MLG revelam um ligeiro aumento do alongamento. Numa avaliação geral houve um aumento notório no alongamento na rotura dos provetes P3 quando comparados com P1. Novamente o facto de a quantidade de defeitos serem menor neste último conjunto pode justificar o incremento observado.

3.6. Porosidade

Após realizados os ensaios de tração e flexão dado em particular os valores dos módulos de elasticidade dos provetes formados por iPP puro serem inferiores aos indicados pelo fornecedor decidiu-se fazer uma análise da porosímetria aos provetes que tiveram melhor e pior desempenho tanto à tração como à flexão (Figura 3.13)

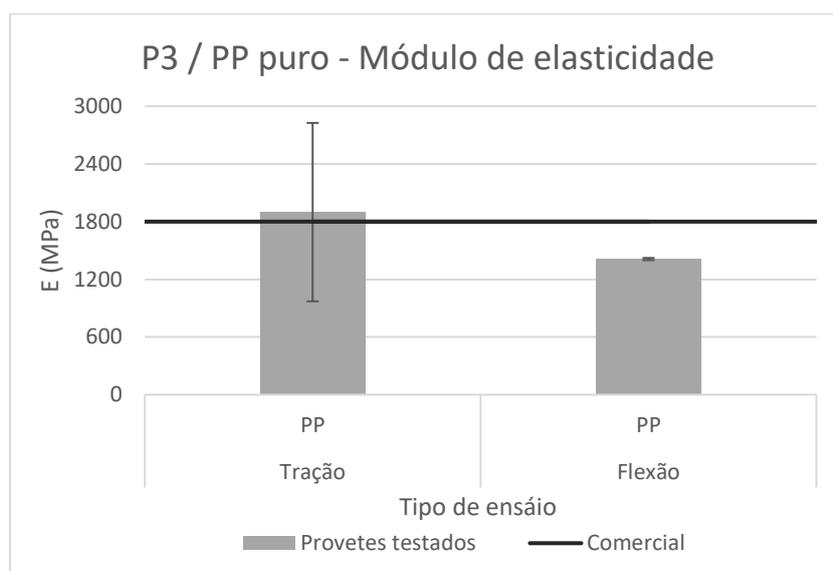


Figura 3.13 – Módulos de elasticidade à tração e à flexão dos provetes de iPP do conjunto P3.

Nos provetes tracionados o valor de módulo de elasticidade máximo chegou a atingir valores muito acima do valor comercial (1800 MPa), enquanto o valor mais baixo foi da ordem do GPa. Na flexão a variação entre os valores extremos do módulo de elasticidade não foi tão grande e em nenhum atingiu o valor indicado pelo fornecedor.

Por se tratarem de ensaios mecânicos distintos a análise devia ser feita separadamente. Foram testados 8 provetes em ensaios de tração e 20 provetes em ensaios de flexão, nas condições padrão.

Apesar da média de valores do módulo de elasticidade à tração serem superiores aos da flexão também o seu desvio padrão é muito mais elevado. Os provetes de flexão apresentam um módulo de elasticidade mais baixo, e apesar de ter sido testado um maior número de provetes, o desvio padrão é reduzido, tal pode resultar de o ensaio integrar um volume mais reduzido sujeito à carga máxima.

Os valores da porosimetria medidos estão relacionados diretamente com os valores dos módulos de elasticidade e evidenciam claramente que o valor desta propriedade depende mais do tipo de ensaio do que da porosidade.

Tabela 3.1 – Porosidade versus módulo de elasticidade à tração e flexão.

Ensaio	Provetes P3	Módulo de elasticidade (MPa)	Porosidade (%)
Tração	iPP - 4	Máximo	0,59
	iPP - 5	Mínimo	5,19
Flexão	iPP - 3	Máximo	3,76
	iPP - 20	Mínimo	5,63

Da Figura 3.14 é possível inferir a relação entre os módulos de elasticidade atingidos e a porosidade dos provetes, e a importância da porosidade no tipo de ensaio selecionado para avaliação das propriedades mecânicas.

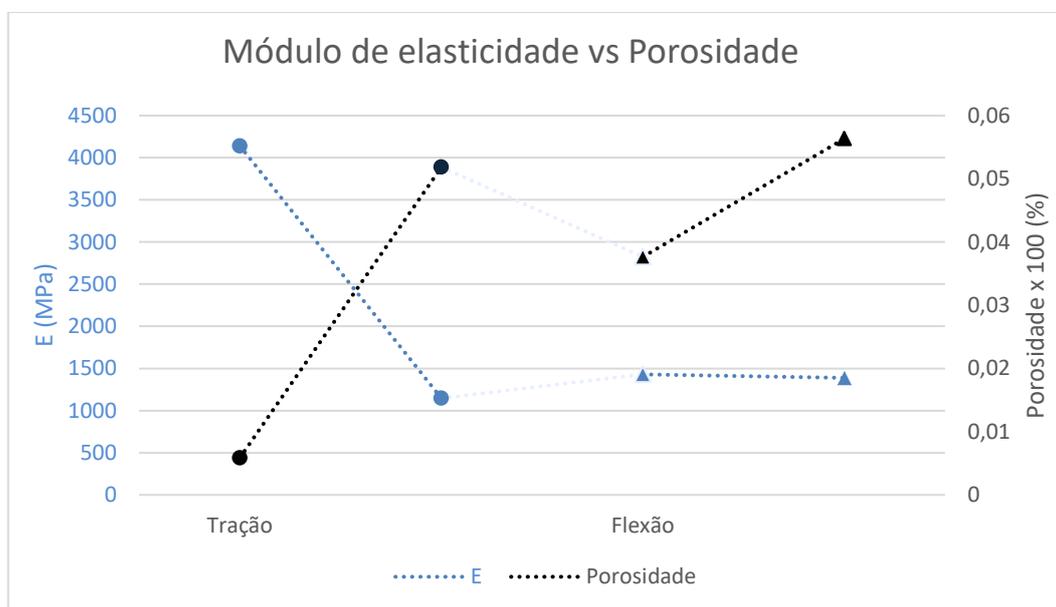


Figura 3.14 – Relação entre o Módulo de elasticidade e a Porosidade dos provetes de iPP do conjunto P3. (círculos – tração; triângulos – flexão)

CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi analisar a influência do teor de grafeno nas propriedades mecânicas do polipropileno isotático, de modo a otimizar as condições de mistura e processamento dos nanocompósitos. Como matéria prima foram usados polipropileno isotático (iPP - REPSOL ISPLEN PP099K2M) com uma baixa viscosidade (condição desfavorável) e grafeno multicamada (MLG) comercial, como reforço.

O estudo assumiu três tipos abordagem (P1, P2, P3) onde foram produzidos nanocompósitos em diferentes condições. Em P1 o teor de MLG variou entre 0, 0,6, 1,2 e 4,6% (m/m), e foi avaliada a viscosidade aparente e as propriedades mecânicas cruciais para avaliação do seu desempenho estrutural - o módulo de elasticidade à tração, limite de resistência à tração, tensão de rotura e alongamento à rotura. No caso dos provetes P2 os teores de MLG foram 0,5 e 1% (m/m) e foi avaliado o módulo de elasticidade à flexão. Finalmente os provetes P3, que apresentavam teores de MLG similares aos de P2, foram avaliados quanto às propriedades medidas em P1 e P2.

As conclusões preliminares que podem ser inferidas dizem respeito à viscosidade aparente que parece diminuir até a um valor mínimo função do teor de MLG. Na verdade, tal pode ter origem no facto do MLG funcionar como lubrificante quando adicionado ao iPP em teores reduzidos (1,2% (m/m)).

No que concerne as propriedades mecânicas intrínsecas, como o módulo de elasticidade, a condição P3 sem adição de reforços conduziu quer à tração quer à flexão a valores considerados adequados com os indicados na literatura, pois as condições de injeção definidas estiveram mais próximas das desejáveis. A adição de MLG não contribuiu de forma positiva para o módulo de elasticidade, que com a adição de apenas 0,5% (m/m) de MLG teve um decréscimo de 54%. Isto pode ser justificado pelo facto de, como foi referido no parágrafo anterior, a adição de MLG alterar drasticamente as propriedades reológicas do iPP (PP selecionado tem uma fluidez elevada) e consequentemente obrigar à modificação das condições de injeção. Em suma, as condições de injeção do iPP e dos compósitos devem ser definidas separadamente, em particular quando iPP tenha uma fluidez muito significativa e o papel do MLG ser muito importante nesta característica.

No que diz respeito à resistência à tração os valores de P3 são ligeiramente mais baixos, contrariamente ao que se esperava devido ao melhoramento das condições da injeção. A tensão de rotura é a propriedade que apresenta desvios padrão significativos, evidenciando a pouca uniformidade dos provetes. A adição de MLG aumenta se bem que muito ligeiramente os valores desta propriedade. Por fim, no alongamento à rotura os valores atingidos foram os espectáveis, principalmente em P3. Os provetes de iPP atingiram valores elevados ($\cong 200\%$), resultados esses que vão ao encontro dos valores associados a este tipo de material. A adição de MLG reduziu significativamente o alongamento dos provetes, passando a um alongamento de 10% com apenas a adição de 0,5% (m/m) de MLG.

A avaliação da porosidade dos provetes P3 formados por iPP veio sustentar a razão do comportamento dos materiais estudados quanto as suas propriedades mecânicas. Quanto menor a porosidade dos provetes maior o seu módulo de elasticidade, tanto mais evidente quanto o tipo de ensaio selecionado for o de tração. Estes defeitos demonstram ter elevada influência no desempenho mecânico do material e por isso devem ser reduzidos ao máximo.

Por fim é de salientar que o comportamento do iPP com a adição de MLG não proporcionou melhoramento no desempenho mecânico como seria expectável. Tal pode ser atribuído a uma necessidade de uma maior acuidade no processo de injeção, mas pode não se limitar ao processamento. Em consequência, deve ser tomada em consideração a necessidade de uma análise detalhada quer da homogeneidade de distribuição do reforço, quer da necessidade de promover a adesão entre a matriz e o reforço.

O padrão que este estudo pretendia ser para os nanocompósitos resultantes do uso de reforços provenientes da recuperação de resíduos de elétrodos de grafite pré-tratados com objetivo de se assemelharem aos MLGs comerciais, criando compósitos que apresentem a mesma utilidade mas a custos muito reduzidos, ainda necessita de ser ajustado, quer pela seleção de um iPP com diferentes índices de fluidez do selecionado neste trabalho, mas também por recurso a técnicas avançadas de caracterização avaliar da eficácia do processo de mistura matriz/reforço.

Sugestões para trabalhos Futuros

Avaliar as propriedades reológicas, mais especificamente a viscosidade aparente de todos os materiais (iPP puro e compósitos com diferentes teores de grafeno) nas mesmas condições de forma a inferir com certeza de que modo a adição de MLG influencia a fluidez do iPP.

Analisar a dispersão MLG em diferentes tipos de iPP e otimizar a sua homogeneidade e interação reforço/matriz.

Otimizar separadamente o processo de injeção do iPP e dos nanocompósitos, visto tratarem-se de materiais diferentes que se comportam de forma distinta.

Avaliar a condutividade térmica e elétrica dos compósitos iPP/MLG, dado que o grafeno apresenta valores elevados de condutividade, podendo tornar o polímero num semiconductor.

Evidenciar as diferenças entre as propriedades resultantes de nanoreforços comerciais e as que advêm da reciclagem de eléctrodos de grafite proveniente da indústria dos moldes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] The Royal Swedish Academy of Sciences, “Graphene: Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010,” vol. 50005, pp. 1-10, 2010.
- [2] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson e C. E. Banks, “A decade of graphene research: production, applications and outlook,” vol. 17, nº 9, pp. 426-432, 2014.
- [3] M. Skoda, I. Dudek, A. Jarosz e D. Szukiewicz, “Graphene: One Material, Many Possibilities—Application Difficulties in Biological Systems,” *Nanomaterials*, vol. 2014, pp. 1-11, 2014.
- [4] D. Global, “Graphene: resarsh now, reap next decade,” 2016.
- [5] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. a. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, C. W. J. Beenakker, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J. H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. v. Wees, H. v. d. Zant, L. Occhipinti, A. D. Matteo, I. a. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander e J. Kinaret, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, vol. 7, nº 11, pp. 4598-4810, 2014.
- [6] A. Bianco, H. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R.-. Park, J.-. M. D. Tascon e J. Zhang, “All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials,” *Carbon*, vol. 65, pp. 1-6, 2013.
- [7] N. Inc., *Graphene Synthesis and Applications*, 2015.
- [8] C. Azevedo, “A moagem e a produção de derivados de grafite a partir de elétrodos, para aplicações em Engenharia Mecânica,” 2016.
- [9] A. K. Geim e K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature*, vol. 6, pp. 183-190, 2007.
- [10] C. Soldano, A. Mahmood e E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon*, vol. 48, nº 8, pp. 2127-2150, 2010.
- [11] A. C. Ferrari e D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-245, 2013.
- [12] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina e Y. S. Kang, “Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, pp. 52-71, 2010.
- [13] F. Rozploch, J. Patyk e J. Strankowski, “Graphenes Bonding Forces in Graphite,” *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 112, nº 3, pp. 557-562, 2007.
- [14] M. Yi e Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 11700-11715, 2015.

- [15] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, E. J. Z. K. M. Kohlhas, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen e R. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [16] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts e R. S. Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 3906-3924, 2010.
- [17] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects," *Science*, vol. 324, pp. 1530-1534, 2009.
- [18] *Polypropylene (PP)*, disponível na base de dados CESEduPak 2014.
- [19] P. C. Painter e M. M. Coleman, *Essentials of Polymer Science and Engineering*, Destech Publications, Inc., 2009.
- [20] D. v. d. Meer, "Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene," 2003.
- [21] *PP (homopolymer, clarified/nucleated)*, disponível na base de dados CESEduPak 2014.
- [22] A. P. Bafana, X. Yan, X. Wei, M. Patel, Z. Guo, S. Wei e E. K. Wujcik, "Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets," *Composites Part B*, vol. 109, pp. 101-107, 2016.
- [23] M. Bhattacharya, "Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers," *Materials*, vol. 9, 2016.
- [24] Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Ni, Z. Yu e J. Dong, "Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization," *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 13, pp. 4096-4102, 2010.
- [25] M. A. Milani, D. González, R. Quijada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada, D. Azambuja e G. B. Galland, "Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties," *Composites Science and Technology*, vol. 84, pp. 1-7, 2013.
- [26] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang e S. Fu, "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties," *Polymer*, vol. 52, pp. 4001-4010, 2011.
- [27] P. Hsu, S. Chen e I. Tsai, "Mechanical Properties of Graphene Nanosheets/Polypropylene Composites," *AIP Conference Proceedings*, vol. 020045, 2015.
- [28] M. E. Achaby, F. E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. K. Qaiss, M. Bousmina e O. Fassi-Fehri, "Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing," *Polymer Composites*, vol. 33, n° 5, pp. 733-744, 2012.
- [29] J. E. An, G. W. Jeon e Y. G. Jeong, "Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Exfoliated Graphene," *Fibers and Polymers*, vol. 13, n° 4, pp. 507-514, 2012.
- [30] J. Z. Liang, Q. Du, G. C. P. Tsui e C. Y. Tang, "Tensile properties of graphene nanoplatelets reinforced polypropylene composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 95, pp. 166-171, 2016.
- [31] S. R. Ahmad, R. J. Young e I. A. Kinloch, "Raman Spectra and Mechanical Properties of Graphene/Polypropylene Nanocomposites," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 6, n° 1, 2015.

-
- [32] S. I. Rubinow, *Mathematical problems in the biological sciences*, Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1973, p. 6.
- [33] C. Rawendaal, *Polymer Extrusion*, 5 ed., Munich: Carl Hanser Verlag, 2014, p. 224.
- [34] *English version of DIN EN ISO 527-2: Determination of tensile properties of plastics*, July 1996.
- [35] *English version of DIN EN ISO 178, Plastics-Determination of flexural properties*, June 2003.
- [36] N. S. M. I. M. N. Nicolas Westerhof, *Snapshots of Hemodynamics - An Aid for Clinical Research and Graduate Education*, 2 ed., US: Springer, 2010, pp. 9-14.
- [37] C.-L. Huang, C.-W. Lou, C.-F. Liu, C.-H. Huang, X.-M. Song e J.-H. Lin, "Polypropylene/Graphene and Polypropylene/Carbon Fiber Conductive Composites: Mechanical, Crystallization and Electromagnetic Properties," *Applied Sciences*, vol. 5, pp. 1196-1210, 2015.

