



# **Estudo da Variação das Propriedades Termomecânicas de Polímeros Reforçados com Cargas Recicláveis**

Mestrado em Engenharia Automóvel

Nuno Filipe Sampaio Duarte Cardoso

Leiria, junho de 2024



# **Estudo da Variação das Propriedades Termomecânicas de Polímeros Reforçados com Cargas Recicláveis**

Mestrado em Engenharia Automóvel

Nuno Filipe Sampaio Duarte Cardoso

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Doutora Maria Leopoldina Mendes Ribeiro de Sousa Alves e do Professor Doutor Pedro Miguel Gonçalves Martinho, Professores da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Leiria, junho de 2024

## **Originalidade e Direitos de Autor**

A presente dissertação é original, elaborada unicamente para obtenção do grau de mestre em engenharia automóvel concedido pelo instituto politécnico de Leiria tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para a elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionado o Autor e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual a mesma foi realizada, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia Automóvel, no ano letivo 2023/24, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos.

## **Agradecimentos**

A presente dissertação de mestrado foi concluída com o apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Maria Leopoldina Mendes Ribeiro de Sousa Alves e do Professor Doutor Pedro Miguel Gonçalves Martinho, não esquecendo também o Professor Doutor Pedro Manuel da Conceição Custódio, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientaram neste trabalho.

Por último, quero agradecer à minha família e amigos pelo apoio que me deram, ao longo da elaboração deste trabalho.

## Resumo

Nesta dissertação, o foco são os materiais sustentáveis ou biodegradáveis, materiais estes utilizados na indústria automível e que podem ser usados como substitutos totais ou parciais. O conceito de material sustentável, por sua vez, significa um material que pode ser obtido por métodos que não utilizam combustíveis fósseis ou métodos que evitam a emissão de substâncias poluentes. Para tal, é essencial que os materiais indicados como possíveis substitutos dos existentes mantenham ou melhorem as suas propriedades mecânicas em função da aplicação do componente.

Os temas da sustentabilidade, cujo conceito está associado à capacidade de satisfazer as nossas necessidades no presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades - e da economia circular - baseado na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia, são, atualmente, muito pertinentes. Substituir o conceito de fim de vida da economia linear por novos fluxos circulares de reutilização, restauração e renovação num processo integrado, conceitos que foram tidos em consideração uma vez que esta dissertação aborda o efeito de cargas sustentáveis em materiais poliméricos para moldação por injeção.

O objetivo deste trabalho é compreender e analisar o impacto de materiais biodegradáveis e sustentáveis, como grafite, argila e ácido poliláctico (PLA), no comportamento mecânico de compósitos com polipropileno e poliestireno, quando incorporados em proporções variando de 3% a 15%. O procedimento consistiu em misturar diferentes percentagens de cargas com cada polímero de base para transformar no provete padrão definido, utilizando uma máquina de injeção, para depois verificar o efeito dessas partículas nas propriedades com a execução de ensaios mecânicos e térmicos. Em termos de ensaios mecânicos, foram realizados ensaios de tração, flexão e dureza, em relação aos ensaios térmicos, foram realizados os de índice de fluidez, calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e densidade.

Palavras-chave: moldação por injeção, cargas recicláveis, polímeros.

## Abstract

In this dissertation, the focus is on sustainable or biodegradable materials, which are used in the automotive industry and can be used as total or partial substitutes. The concept of sustainable material, in turn, means a material that can be obtained by methods that do not use fossil fuels or methods that avoid the emission of polluting substances. A biodegradable material is one that at the end of its useful life degrades naturally, or with some accelerator, without affecting any ecosystem or system. To this end, it is essential that the materials indicated as possible substitutes for existing materials maintain or improve their mechanical properties depending on the application of the component.

The themes of sustainability - the concept of which is associated with the ability to meet our needs in the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs - and the circular economy - based on the reduction, reuse, recovery and recycling of materials and energy - are currently very relevant. Replacing the end-of-life concept of the linear economy with new circular flows of reuse, restoration and renewal in an integrated process, concepts that have been taken into consideration since this dissertation addresses the effect of sustainable fillers in polymeric materials for injection moulding.

The aim of this work is to understand and analyse the impact of biodegradable and sustainable materials such as graphite, clay and polylactic acid (PLA) on the mechanical behaviour of composites with polypropylene and polystyrene, when incorporated in proportions ranging from 3% to 15%. The procedure consisted of mixing different percentages of fillers with each base polymer to transform into the defined standard specimen, using an injection moulding machine, and then checking the effect of these particles on the properties by carrying out mechanical and thermal tests. In terms of mechanical tests, tensile, flexural and Shore hardness tests were carried out on the materials used in the study, as well as thermal tests of fluidity index, differential scanning calorimetry (DSC) and density.

Keywords: injection moulding, recyclable fillers, polymers

# Índice

<b>Originalidade e Direitos de Autor .....</b>	<b>1</b>
<b>Agradecimentos .....</b>	<b>2</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>4</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>7</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>10</b>
<b>Lista de Siglas e Acrónimos .....</b>	<b>11</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Enquadramento .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>14</b>
<b>1.3. Estrutura .....</b>	<b>15</b>
<b>2. Estado de arte .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Polímeros e a sua classificação .....</b>	<b>16</b>
2.1.1. Compósitos de matriz polimérica.....	19
<b>2.2. Processo de moldação por injeção.....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Máquina de injeção para a indústria do plástico.....	22
2.2.2. Variáveis e parâmetros do processo de injeção .....	24
<b>2.3. Estudos de polímeros com cargas .....</b>	<b>26</b>
<b>3. Materiais e métodos.....</b>	<b>34</b>
3.1.1. Parâmetros de injeção .....	37
<b>3.2. Materiais.....</b>	<b>37</b>
3.2.1. Polipropileno .....	37
3.2.2. Poliestireno .....	38
3.2.3. Argila .....	38
3.2.4. Grafite.....	39
3.2.5. Ácido Polilático .....	40
<b>3.3. Métodos .....</b>	<b>40</b>
3.3.1. Ensaio DSC .....	41
3.3.2. Ensaio de Densidade.....	42

3.3.3.	Ensaio de Índice de Fluidiez .....	43
3.3.4.	Ensaio de Dureza.....	44
3.3.5.	Ensaio de Tração .....	44
3.3.6.	Ensaio de Flexão .....	47
<b>4.</b>	<b>Resultados dos trabalhos experimentais .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.</b>	<b>Testes DSC .....</b>	<b>50</b>
4.1.1.	Polipropileno .....	50
4.1.2.	Poliestireno.....	52
<b>4.2.</b>	<b>Ensaio de densidade .....</b>	<b>54</b>
4.2.1.	Polipropileno .....	54
4.2.2.	Poliestireno.....	55
<b>4.3.</b>	<b>Índice de Fluidiez.....</b>	<b>56</b>
4.3.1.	Polipropileno .....	56
4.3.2.	Poliestireno.....	57
<b>4.4.</b>	<b>Dureza .....</b>	<b>59</b>
4.4.1.	Polipropileno .....	59
4.4.2.	Poliestireno.....	60
<b>4.5.</b>	<b>Ensaio de tração .....</b>	<b>62</b>
4.5.1.	Polipropileno .....	62
4.5.2.	Poliestireno.....	64
<b>4.6.</b>	<b>Ensaio de flexão .....</b>	<b>67</b>
4.6.1.	Polipropileno .....	67
4.6.2.	Poliestireno.....	69
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>74</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>76</b>

## Lista de Figuras

Figura 1 – Classificação de polímeros.....	17
Figura 2 - Ciclo de moldação por injeção [24].....	21
Figura 3 - Fecho do molde e injeção de material [6].....	21
Figura 4 - Pressurização [6].....	21
Figura 5 - Plasticização e arrefecimento [6].....	22
Figura 6 - Abertura e extração da peça [6].....	22
Figura 7 - Processo de moldação por injeção [3].....	23
Figura 8 - Máquina de injeção INAUTOM D80.....	23
Figura 9 - Fluxograma do trabalho experimental.....	35
Figura 10 - Molde - Zonas moldantes.....	36
Figura 11 - Provetes de PP virgem.....	36
Figura 12 – Estrutura química do PP.....	38
Figura 13 – Estrutura química do PS.....	38
Figura 14 - Argila no interior da estufa.....	39
Figura 15 - PP com carga de grafite [8].....	39
Figura 16 - Estrutura molecular do PLA.....	40
Figura 17 - PP com carga de argila.....	41
Figura 18 – Equipamento utilizado nos ensaios de DSC: a) cadinho para colocação da amostra; b) Equipamento DSC 131 da SETARAM.....	41
Figura 19 - Balança para ensaio de densidade.....	42
Figura 20 – Plastómetro de Extrusão - Equipamento de medição do índice de fluidez.....	43
Figura 21 – Plastómetro de extrusão [32].....	43
Figura 22 – Equipamento de medição de dureza Shore D.....	44
Figura 23 – Sistema de amarração da máquina de ensaios mecânicos Zwick Z100.....	45
Figura 24 - Esquema do ensaio de tração uniaxial [29].....	46
Figura 25 - Ensaio de flexão.....	47
Figura 26 – Demonstração ensaio de flexão.....	48

Figura 27 – Ensaio DSC do PP com argila .....	51
Figura 28 – Ensaio DSC do PP com grafite .....	51
Figura 29 – Ensaio DSC do PP com PLA .....	52
Figura 30 – Ensaio DSC do PS com argila .....	53
Figura 31 – Ensaio DSC do PS com grafite .....	53
Figura 32 – Ensaio DSC do PS com PLA .....	54
Figura 33 – Densidade PP .....	55
Figura 34 – Densidade PS .....	56
Figura 35 – Índice de fluidez do PP .....	56
Figura 36 - Média do índice de fluidez do PP .....	57
Figura 37 – Desvio padrão do índice de fluidez do PP .....	57
Figura 38 - Índice de fluidez do PS .....	58
Figura 39 - Média do índice de fluidez do PS .....	58
Figura 40 - Desvio padrão do índice de fluidez do PS .....	59
Figura 41 - Média da dureza Shore D do PP .....	60
Figura 42 - Desvio padrão da dureza Shore D do PP .....	60
Figura 43 - Média da dureza Shore D do PS .....	61
Figura 44 - Desvio padrão da dureza Shore D do PS .....	61
Figura 45 - Ensaio de tração do PP com Argila – Tensão – Deformação .....	62
Figura 46 - Ensaio de tração do PP com Grafite – Tensão – Deformação .....	63
Figura 47 - Ensaio de tração do PP com PLA – Tensão – Deformação .....	63
Figura 48 - Ensaio de tração do PP – Força máxima [N] .....	64
Figura 49 - Ensaio de tração do PS com Argila – Tensão - Deformação .....	65
Figura 50 - Ensaio de tração do PS com Grafite – Tensão – Deformação .....	65
Figura 51 – Ensaio de tração do PS com PLA – Tensão – Deformação .....	66
Figura 52 - Ensaio de tração do PP – Força máxima [N] .....	67
Figura 53 – Ensaio de flexão do PP com Argila .....	68
Figura 54 – Ensaio de flexão do PP com Grafite .....	68
Figura 55 – Ensaio de flexão do PP com PLA .....	69

Figura 56 – Ensaio de flexão do PS com Argila.....	70
Figura 57 – Ensaio de flexão do PS com Grafite.....	70
Figura 58 – Ensaio de flexão do PS com PLA .....	71

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais aplicações por tipo de polímero.....	18
Tabela 2 - Efeitos de aditivos nas propriedades do polímero [7] .....	19
Tabela 3 - Matrizes e cargas [8] .....	34
Tabela 4 - Parâmetros de injeção .....	37

## Lista de Siglas e Acrónimos

ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
PLA	Ácido poliláctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DMA	Análise mecânica dinâmica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
E	Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young
F	Força
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
m	massa
MFI	<i>Melt Flow Index</i>
P	Pressão
P.V.T.	Pressão Volume específico Temperatura
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

O nosso planeta tem enfrentado uma dependência energética crescente que tem incentivado à incorporação de materiais sustentáveis, bem como de sistemas mecânicos inteligentes na produção de máquinas e equipamentos. Com base neste facto, os materiais compósitos têm sido utilizados de forma significativa devido à sua massa volúmica reduzida e à sua capacidade de satisfazer as necessidades atuais [1].

A indústria automóvel recorre, entre outros, em grande parte a materiais plásticos para a produção de veículos devido à abundância e à facilidade de manuseamento e moldação/manipulação dos componentes fabricados neste tipo de material. Cerca de 15 a 20% do peso de um veículo é plástico e estima-se que continue a subir, atingindo 30% em 2030. Dessa quantidade, os materiais mais usados são o polipropileno e o poliestireno.

Na produção atual de um veículo, os fabricantes não só incorporam materiais que provém da reciclagem de outros veículos como também aumentam a quantidade de material reciclável e, conseqüentemente, a facilidade de ser reciclado. No entanto, a maior parte deste material é metal - cerca de 70% do peso do veículo.

Atualmente, o foco dos produtores de automóveis não se centra exclusivamente na inovação, segurança e prazer de condução, mas também na sustentabilidade. Mesmo sendo um assunto regulado e com diretrizes definidas, a diferenciação entre os diversos materiais e componentes, os seus constituintes e a pegada ecológica que deixam aquando da sua produção, uso e fim de vida não tem sido reduzida.

Um material compósito é tipicamente descrito como uma combinação de dois ou mais materiais diferentes que apresentam uma interface comum. Esta associação permite obter um componente final cujo desempenho mecânico e propriedades físicas são superiores às dos seus constituintes. Devido à ausência de capacidade de apresentar por si só (como produtos finais) um comportamento tão superior, esses constituintes são então combinados [1].

Este exemplo denota que o conceito de material compósito, definido pela combinação e aproveitamento das propriedades únicas de cada constituinte, não foi criado pelo Homem e que os compósitos são o futuro da área dos materiais. No entanto, durante o último meio século, esta área foi fortemente desenvolvida permitindo o desenvolvimento da ciência e tecnologia aliadas aos materiais compósitos, que começaram a ser cada vez mais utilizados, por exemplo, por engenheiros nos seus variados projetos [1].

Este grupo de materiais está, de facto, presente na grande maioria das aplicações comerciais dos compósitos [2], razão pela qual ainda se está a realizar muita investigação e desenvolvimento acerca dos mesmos.

Entre os dois tipos diferentes de compósitos poliméricos, os termoendurecíveis dominam a indústria dos compósitos, sendo os mais utilizados na maioria das aplicações industriais. No entanto, começaram a ser substituídos pelos termoplásticos, cujo estudo e aplicações têm vindo a aumentar. Esta substituição deveu-se às características dos compósitos termoplásticos, que podem oferecer, por exemplo, maior tenacidade, maior tolerância ao dano, durabilidade e melhor resistência à corrosão [1, 2, 3].

Por outro lado, por terem baixo custo de aquisição e armazenamento, por serem reprocessáveis (ou seja, recicláveis primariamente) e por contribuírem para a eliminação das emissões de estireno (proporcionando ambientes de trabalho mais limpos e maior capacidade de resistência à corrosão), estes materiais têm-se revelado mais vantajosos [1, 2, 3]. Para além disso, permitem uma maior produtividade industrial, uma vez que apresentam tempos de ciclo de processamento curtos [4].

A importância dos plásticos deve-se ao facto de que, com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, etc., hoje são substituídos por diversos tipos de plásticos. Os plásticos, devido à sua versatilidade de conformação, menor peso, maior facilidade de manuseamento, menores custos de produção, entre outros aspetos, cumprem de forma mais eficaz os requisitos pretendidos para os produtos.

A utilização dos plásticos, quer em novas aplicações, quer como substituto dos materiais tradicionais (metais, madeira, vidro), tem refletido um aumento significativo nos últimos anos. As atuais sociedades desenvolvidas já não são capazes de subsistir sem a utilização dos plásticos, sendo inúmeras as situações em que se evidencia a utilização deste material. Atualmente, existem mais de mil tipos de plásticos diferentes que se utilizam para os mais variados fins, como para a produção de fibras e novos materiais para a indústria têxtil, para a construção de materiais de construção civil com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais, para a indústria dos transportes, da qual se destaca a indústria automóvel, na indústria farmacêutica, para a produção de embalagens, eletrodomésticos, etc.

Estudos no processo de reciclagem de polímeros vêm sendo realizados em várias Universidades, Institutos de Pesquisas e empresas do mundo, constatando que o polímero processado uma vez pode apresentar alterações em suas propriedades, causadas por mudanças químicas, tais como a degradação térmica e a oxidação devido ao ciclo de aquecimento. A forma mais comum para a reciclagem dos plásticos é a reciclagem mecânica, que consiste na reutilização de resíduos para obtenção de outro artefacto plástico, por meio de reprocessamento em equipamentos industriais de transformação de plásticos [5].

## 1.2. Objetivos

O objetivo fundamental do presente trabalho é produzir e caracterizar materiais plásticos reforçados com cargas recicláveis ou biodegradáveis.

Este trabalho de investigação visa contribuir para a resolução do problema do excesso de plástico nos resíduos mundiais, propondo uma alternativa de introdução de cargas recicláveis ou biodegradáveis em matrizes poliméricas como o polipropileno e o poliestireno.

O principal objetivo deste estudo centra-se na caracterização destes materiais, muito utilizados no fabrico de componentes automóveis, quando processados através do processo de moldação por injeção [6].

Como tal, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar dois materiais plásticos (polipropileno e poliestireno) e a influência de três cargas recicláveis ou biodegradáveis (Argila, Grafite e PLA) para o uso em injeção de termoplásticos reforçados;
- Definir e caracterizar o termoplástico a usar como matriz (polipropileno e poliestireno) do material plástico;
- Definir e caracterizar os materiais a usar como cargas (Argila, Grafite e PLA) do material plástico;
- Produzir de provetes através do processo de injeção;
- Testar mecanica e termicamente os provetes produzidos através de ensaios de tração e flexão, calorimetria diferencial de varrimento, densidade, dureza e índice de fluidez;
- Analisar a influência da utilização das diferentes cargas, nas propriedades termomecânicas da matriz.

O trabalho desenvolvido no presente relatório pretende dar seguimento a um estudo prévio, que foi realizado com o intuito de averiguar e concluir, se os materiais estudados podem ser usados em diversas aplicações, nomeadamente da indústria automóvel.

Assim, com o objetivo de ampliar a sua utilização, é necessário estudar como podem ser fabricados, bem como conhecer as suas propriedades mecânicas e térmicas finais [3].

Este tema considera-se pertinente dada a atual relevância da sustentabilidade com foco principal na indústria automóvel. A utilização de materiais recicláveis tem também impacto noutros fatores inerentes ao fabrico de componentes, como o custo de produção. Como tal, o interesse em investimento, por parte dos produtores na utilização de materiais que consigam cumprir a legislação imposta, mas mantendo-se competitivos no mercado, é

elevada. Tal facto propiciou o desenvolvimento deste trabalho, como continuidade e aprofundamento específico sobre duas matrizes, o polipropileno e o poliestireno com três cargas – argila, grafite e PLA.

### **1.3. Estrutura**

Este relatório está organizado em cinco capítulos principais que descrevem o estudo realizado nesta dissertação, centrado no estudo das propriedades térmicas e mecânicas de polímeros reforçados com cargas recicláveis.

O primeiro capítulo introduz o tema e apresenta os principais objetivos do trabalho bem como a sua estrutura.

No segundo capítulo é apresentado o estado da arte relativo ao processamento de materiais termoplásticos (e compósitos de matriz polimérica) ostentando revisão bibliográfica sobre a máquina de injeção em geral, considerações a ter em linha de conta num projeto de moldes em relação à máquina com o material a ser processado, parâmetros de injeção, parâmetros e características do material a processar e tempos de uma máquina de injeção, aos temas abordados no decorrer deste documento, tais como materiais poliméricos biodegradáveis e respetivas cargas recicláveis, meios e métodos utilizados. Assim como é feita a caracterização dos polímeros, compósitos de matriz polimérica e principais reforços existentes para a formação destes compósitos.

No capítulo três foram identificadas as matérias-primas (matriz e carga) aplicadas na produção bem como as suas principais propriedades.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos e realizada uma discussão e comparação dos mesmos. É apresentado o trabalho experimental realizado, desde a preparação dos materiais, a injeção dos provetes e por fim os ensaios termomecânicos realizados.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões adquiridas com a elaboração deste projeto, assim como a envolvente do projeto na composição de trabalhos futuros.

## 2. Estado de arte

Neste capítulo serão analisados os conteúdos técnicos relativamente aos polímeros, ao processo de injeção de polímeros e os parâmetros relacionados. Este processo permite a produção de uma vasta gama de produtos plásticos, devido à sua capacidade de produção de peças com formas e geometrias complexas, elevada precisão dimensional, bom acabamento superficial e boas características mecânicas. Aplicações para fins estruturais, estéticos ou com o propósito de substituir produtos de outro tipo de materiais, aliando todas estas vantagens a curtos ciclos de produção [4].

### 2.1. Polímeros e a sua classificação

Atualmente, os polímeros são vistos como substitutos de materiais tradicionais, no entanto, estão a ficar tão insubstituíveis como os próprios materiais tradicionais, pois detêm uma grande versatilidade e alta capacidade de adaptação às próprias propriedades, tal não se verifica em grande parte dos outros materiais, permitindo assim solucionar problemas que outros materiais não conseguem resolver [4].

Os plásticos são materiais poliméricos compostos por moléculas de grande dimensão que incluem os polímeros obtidos por síntese, as borrachas sintéticas e os plásticos obtidos por modificação de polímeros naturais. Os termoplásticos, os termoendurecíveis e os elastómeros são três grupos de materiais poliméricos com elevada importância industrial. Dependendo do modo como estão ligados química e estruturalmente, a forma como reagem ao calor, os polímeros sintéticos podem ser divididos em três classes: elastómeros, termoplásticos e termoendurecíveis [6].

A figura 1 mostra uma das classificações e tipos de polímeros estando eles divididos entre três grandes grupos: naturais, sintéticos e semi-sintéticos.

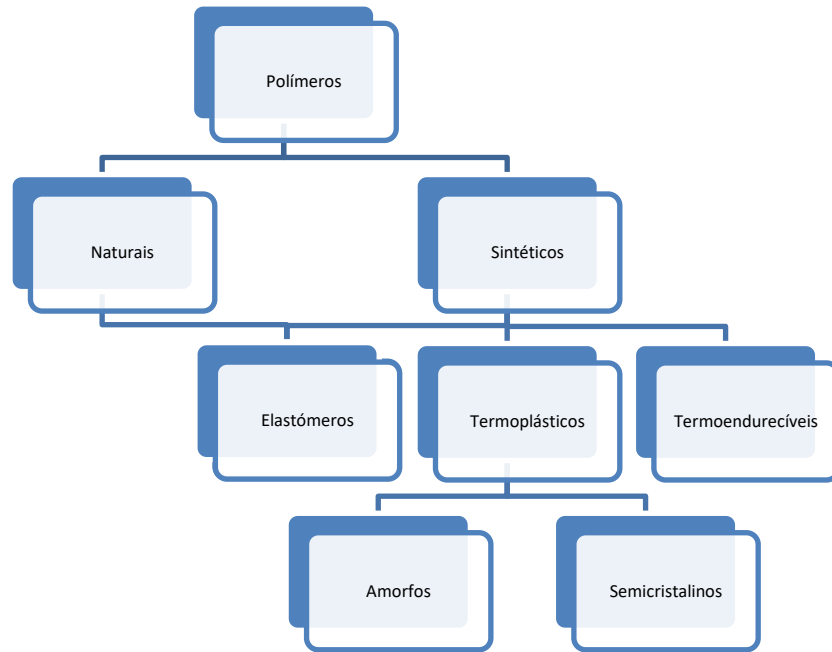


Figura 1 – Classificação de polímeros

Polímeros naturais – obtidos diretamente da natureza; são exemplos de polímeros naturais, o látex, a borracha, os polissacarídeos (amido, celulose e glicogênio) e as proteínas [7].

Elastômeros – são materiais com a capacidade de se estenderem e recuperarem a forma. [8]. Podem ter origem natural ou sintética e possuem um elevado grau de elasticidade, ou seja, quando submetidos a uma tensão deformam-se, mas é reversível. Estes possuem uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si o que lhes confere uma grande flexibilidade [7].

Polímeros sintéticos – produzidos por ação do Homem através de processos de transformação. Estes podem ser divididos em elastômeros, termoplásticos ou termoendurecíveis [7].

Termoplásticos – amolecem quando aquecidos e endurecem quando arrefecidos; apresentam diferentes graus de ductilidade; não suportam temperaturas elevadas; podem ser aquecidos e reformados várias vezes sem que ocorra alteração significativa das suas propriedades; podem ser reciclados, embora um número limitado de vezes, pois existe degradação durante o processo de reaquecimento no entanto permite que seja possível realizar a reciclagem de restos termoplásticos, como os gitos e os canais frios ou de alimentação, resultantes da moldação por injeção [6, 9 e 10].

Termoendurecíveis – assumem a sua forma definitiva quando processados, ou seja, tornam-se permanentemente rígidos após o ciclo inicial aquecimento-arrefecimento; são frágeis; não podem ser reciclados; suportam temperaturas elevadas; possuem uma elevada rigidez, resistência mecânica e química; elevada estabilidade dimensional e térmica; resistência à fluência e à deformação sob carga; baixo peso e durabilidade [7].

Amorfos – possuem uma cor translúcida; pouca resistência química; baixa contração volúmica no molde; baixa resistência; alta viscosidade do fundido e baixa resistência ao calor.

Semicristalinos – são cadeias de polímeros que não possuem grupos moleculares volumosos, ramificações em cadeia ou ligações cruzadas. Podem ser albergados numa treliça regular bem ordenada (cristal de polímero) quando os polímeros fundidos são arrefecidos abaixo da temperatura de fusão. Possuem uma cor translúcida ou opaca, excelente resistência química, elevada contração volúmica na plasticização, elevada resistência, baixa viscosidade do fundido, maior resistência ao calor. A tabela 1 apresenta propriedades de alguns polímeros amorfos e semicristalinos.

Tabela 1 – Principais aplicações por tipo de polímero

PMMA Polimetilmetacrilato	Vidros sintéticos anti-vandalismo, sinalizadores de tráfego, claraboias e banheiras, faróis e farolins.
PC Policarbonato	Janelas e óculos de segurança, carcaças para ferramentas, computadores, impressoras, frascos e aquários.
ABS Acrilonitrila butadieno estireno	Painéis de instrumentos e consolas, grelhas de radiadores, portas extrudidas e termoenformadas de eletrodomésticos, pequenos aparelhos domésticos e caixas de computadores.
PA Poliamidas	Parafusos, porcas, buchas, acessórios para portas e janelas.
PTFE Politetrafluoretileno	Fita adesiva antiaderente, rolamentos e vedantes
Polisulfonas	Membranas (Filtros e microfiltros): o material pode ser poroso, componentes resistentes à corrosão, tubagens, bombas, componentes de faróis, instrumentos médicos.
PEEK Poli(éter-éter- cetona)	Anéis de vedação, vedações, porcas, parafusos, filmes, capacitores, isoladores, saída, conectores, teclados, caixas, engrenagens e rolamentos.
PE Polietileno	Revestimento de fios elétricos, tubagens flexíveis e filmes.
PP Polipropileno	Produção de fibras, cordas, recipientes para líquidos, tubagens, tubos de refrigeração, tampas de refrigeração, pedais de aceleradores, carcaças de motores, coberturas de cabos, depósitos de água, embalagens alimentares [11].
PS Poliestireno	Espumas para embalagens, componentes elétricos e painéis.
PVC Policloreto de vinilo	Garrafas, encapsulamento elétrico, tubagens e acessórios vários, válvulas e brinquedos.
PET Politereftalato de etileno	Garrafas, recipientes, fibras.

Os polímeros termoplásticos exibem um comportamento intermédio entre o de um sólido elástico, segundo a lei de Hooke, e de um líquido viscoso segundo a lei de Newton. Assim,

apresentam frequentemente contribuição de ambos os tipos de comportamento e a predominância de caráter viscoso ou elástico dá resposta a uma solicitação mecânica que depende essencialmente da escala de tempo da experiência [4, 6, 7 e 11]:

- A aplicação de uma tensão durante um intervalo de tempo longo naturalmente provocará um escoamento viscoso, ocorrendo uma deformação permanente no polímero;
- A aplicação de uma deformação muito rápida não dá tempo às moléculas do polímero, longas e entrelaçadas, de se ajustarem à deformação aplicada, resultando numa resposta elástica.

As propriedades mecânicas dos sólidos elásticos podem ser descritas pela Lei de Hooke conforme, onde ao ser aplicada uma tensão ao material, observa-se uma deformação  $\varepsilon$  que lhe é proporcional, sendo a tensão independente da velocidade de deformação. Quando a tensão  $\sigma$  é retirada, o corpo recupera completa e instantaneamente a sua forma inicial, e em que  $E$  é o Módulo de Young, ou Módulo de Elasticidade e  $\varepsilon$  a deformação [6].

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (1)$$

### 2.1.1. Compósitos de matriz polimérica

Os compósitos poliméricos são materiais que incorporam certas cargas de reforço numa matriz polimérica para melhorar ou obter determinadas propriedades. Para auferir maior rigidez no compósito, incorpora-se materiais com baixa proporção de aspeto, como cristais únicos ou filamentos, argila, talco ou mica do tipo flocos. Por outro lado, reforços maiores na relação de aspeto, como fibras ou filamentos de vidro, carbono-grafite, aramida e boro, aumentam a resistência à tração e a rigidez [7, 12].

#### Aditivos

Geralmente usados para conferir propriedades específicas, nomeadamente propriedades físicas, mecânicas e térmicas às matrizes poliméricas. A tabela 3 mostra uma variedade de aditivos e os respetivos efeitos nas propriedades do polímero [4, 11].

Tabela 2 - Efeitos de aditivos nas propriedades do polímero [7]

Aditivos/Cargas/Reforços	Materiais comuns	Efeitos nas propriedades dos polímeros
Fibras de reforço	Boro, carbono, minerais fibrosos, vidro e kevlar.	Aumento da resistência à tensão, aumento do módulo à flexão, aumento da temperatura de deflexão de calor e maior resistência à contração e empeno.
Cargas condutivas	Pós de alumínio, fibras de carbono e grafite.	Aumentam a condutividade elétrica e térmica.
Agentes de ligação	Silanos e titanatos.	Melhoram a ligação entre a matriz polimérica e as fibras.

Retardantes de fogo	Cloro, bromo, fosforo e sais metálicos.	Reduz a ocorrência e a propagação da combustão.
Cargas de extensão	Carbonato de cálcio sílica e argila.	Redução no custo do material.
Plastificantes	Líquidos monoméricos e materiais de baixo peso molecular.	Melhoram as propriedades do fluxo do fundido.
Corantes e pigmentos	Óxidos de metais, cromados e carbonos negros.	Fornece rápida coloração, proteção contra a degradação térmica ou por raios UV.
Agentes de sopro	Gás e azo-composto.	Geração de uma forma celular para obter um material de baixa densidade.

## 2.2. Processo de moldação por injeção

O processamento de materiais plásticos através do processo de moldação por injeção é uma área tecnológica de grande importância para o fabrico de componentes plásticos e de peças técnicas para diversas indústrias. As peças plásticas processadas por moldação por injeção, com geometrias simples ou complexas, podem ser obtidas a partir de um único material termoplástico, ou da combinação de vários materiais, nomeadamente com recurso a reforços e/ou cargas substituintes de volume [4].

Este tópico é importante de mencionar visto que os provetes utilizados foram obtidos através do processo de moldação por injeção. A injeção dos provetes foi efetuada no Laboratório de Tecnologia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Politécnico de Leiria.

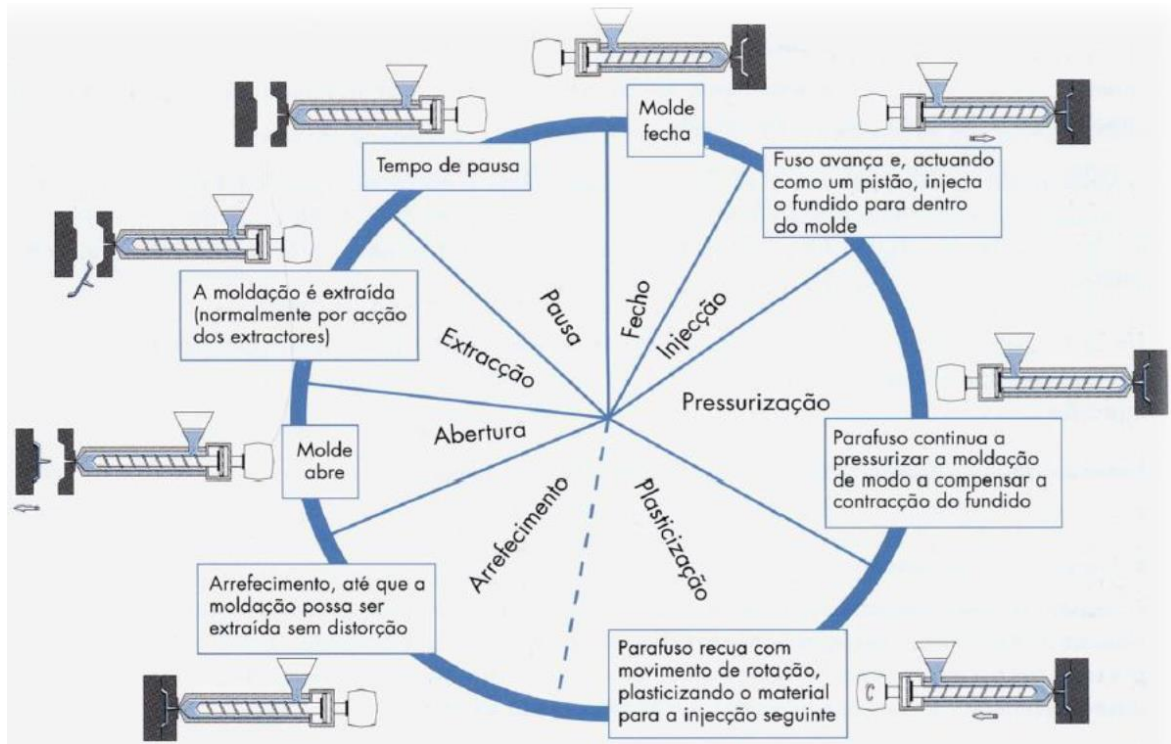


Figura 2 - Ciclo de moldação por injeção [13]

De seguida enumeram-se as etapas do ciclo de moldação por injeção:

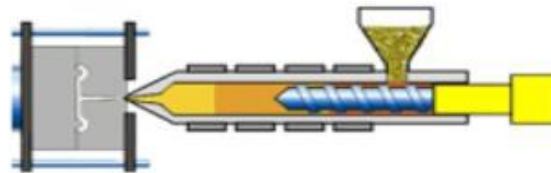


Figura 3 - Fecho do molde e injeção de material [3]

Fecho do molde e injeção do plástico – o fusão empurra o material fundido para o molde e o ar é expelido por um sistema de fuga de gases conforme o projeto do molde elaborado [4].

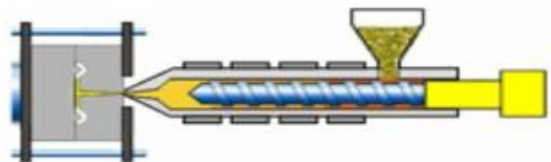


Figura 4 - Pressurização [3]

Pressurização – após as cavidades estarem cheias e com o fusão a manter a pressão, ou seja, a segunda pressão ou pressão de compactação com o objetivo de compensar vazios ou falta de material e contrações do material [4].

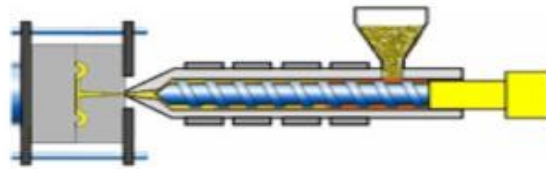


Figura 5 - Plasticização e arrefecimento [3]

Plasticização e arrefecimento – com o canal solidificado, não é possível introduzir mais material, então o fuso começa a rodar e a recuar em sentido oposto para plasticizar a quantidade de material plástico necessária para produzir a moldação seguinte. À medida que o fuso roda, o material homogeneiza e funde para o próximo ciclo [4].

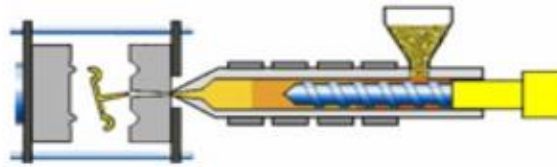


Figura 6 - Abertura e extração da peça [3]

Abertura e extração da peça – o molde abre e com auxílio de extratores a peça é extraída. Após a extração da peça e um eventual período de pausa, o molde fecha e inicia-se um novo ciclo de injeção [4, 14].

### 2.2.1. Máquina de injeção para a indústria do plástico

A máquina de injeção de fusão consiste numa estrutura rígida que, de um lado, suporta o mecanismo de abertura e aperto do molde, e do outro, um cilindro aquecido que no seu interior existe um fuso onde o material é fundido [4].

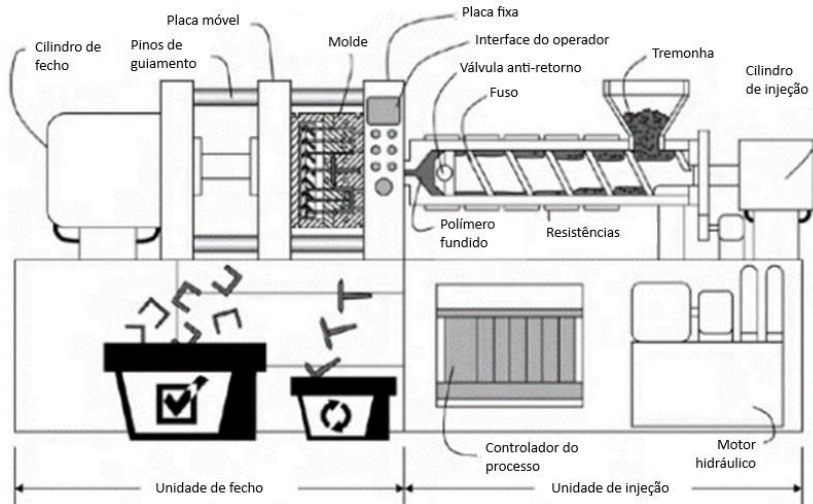


Figura 7 - Processo de moldação por injeção [15]



Figura 8 - Máquina de injeção INAUTOM D80

Entre os componentes que constituem uma máquina de injeção podem ser destacados os seguintes:

Unidade de injeção – faz o transporte, aquecimento, fusão e homogeneização do material desde a base da tremonha até ao bico de injeção. Realiza também a chamada segunda injeção ou compactação, na fase de pressurização do ciclo.

Unidade de fecho – permite a fixação do molde e a movimentação do lado móvel do molde, mantendo o molde fechado durante as fases de injeção e compactação. Tem integrado os dispositivos necessários à extração das peças moldadas em sintonia, geralmente com o lado móvel do molde.

Unidade de potência – gera a energia necessária aos diversos atuadores da máquina. Normalmente trata-se de um sistema electro-hidráulico, onde é acionada uma bomba por meio de um motor elétrico.

Unidade de controlo – é a interface entre o operador e a máquina de injeção, permite a introdução e seleção dos parâmetros de injeção garantindo a monitorização e controlo das diversas variáveis do processo dando consistência e repetibilidade na produção do produto.

Molde – o processo de moldação por injeção implica a existência de um molde que é uma ferramenta que define a geometria do produto final. É constituído, geralmente, por duas partes que são mantidas fechadas durante os períodos de injeção e subsequente arrefecimento, abrindo posteriormente na altura da ejeção da peça moldada.

### **2.2.2. Variáveis e parâmetros do processo de injeção**

Perfil de temperaturas no cilindro – a temperatura do material ao longo do cilindro da máquina de injeção é dado em função da potência calorífica debitada pelas resistências de aquecimento, pelo calor gerado na dissipação viscosa do material, devido ao atrito desencadeado pelas cadeias moleculares do polímero e entre o polímero e as paredes do cilindro/parafuso da máquina de injeção. O perfil de temperaturas é aplicado em função do material utilizado, da geometria do fuso e do tipo de molde.

Temperatura de injeção – é a temperatura do material a injetar no início do processo de injeção [11].

Temperatura do molde – é o parâmetro elementar para o processo que determina as principais propriedades da peça moldada, uma vez que condiciona fortemente o desenvolvimento estrutural do polímero durante a fase de arrefecimento. O tempo de arrefecimento é uma variável que assegura a qualidade estética e estrutural da peça. É definida nos sistemas de termorregulação de temperatura e corresponde à temperatura que se pretende ter no molde durante o processo de moldação por injeção [11].

Velocidade de injeção – é a velocidade que está inerente ao avanço do fuso durante a fase de enchimento do molde correspondendo, assim, ao caudal com que o material já fluido é injetado. Velocidades de injeção elevadas são necessárias para assegurar uma baixa viscosidade do fundido, minimizar perdas de calor durante o enchimento e garantir uma elevada dissipação viscosa durante o escoamento. No entanto velocidades muito elevadas na frente de fluido podem resultar em defeitos de moldação nas peças moldadas [11].

Pressão de injeção – é a pressão máxima que aumenta na fase de enchimento, resultante do esforço necessário para garantir o enchimento de um determinado material num molde, para um artigo de determinada configuração geométrica e à velocidade designada pelo operador da máquina de injeção. É a pressão exercida pelo fuso da máquina de injeção sobre o material a injetar, durante a fase de injeção [11]. É importante distinguir a pressão de ajuste (a pressão de injeção que é regulada pelo operador) e a pressão máxima de injeção (pressão efetiva

atingida até à mudança para a fase de pressurização). Ao referir um valor de pressão no processo de injeção tem de estar em linha de conta o seu verdadeiro significado físico, pois nas máquinas hidráulicas o operador ajusta o valor da pressão de óleo e quando se está a fazer referência à pressão de injeção, esta está diretamente associada ao valor da pressão no cilindro de injeção responsável pelo movimento do fuso. A pressão de injeção empurra o material polimérico fundido para o interior da cavidade do molde durante enchimento e compactação. A pressão máxima está situada no ponto de injeção. No processo de moldação por injeção, existem vários fatores que afetam a pressão de injeção, especialmente a geometria da peça, o sistema de alimentação, as condições de processamento, o tipo de material, entre outros [4, 11 e 14].

Taxa de enchimento do molde – fator que mais contribui para os níveis de pressão necessários para encher a cavidade do molde. A pressão necessária para empurrar o polímero fundido é diretamente proporcional à velocidade local do polímero. [4].

Pressão de manutenção, segunda pressão ou pressão de compactação – pressão aplicada após o enchimento das zonas moldantes. Esta pressão tem como finalidade compensar a contração do material com o arrefecimento. Variável corresponde à pressão aplicada após a fase de enchimento estar final com intuito de compensar a contração volumétrica que o material sofre durante o arrefecimento (figura 8). Pressão aplicada após o enchimento da impressão. Esta pressão tem como finalidade compensar a contração do material com o arrefecimento [11].

Tempo de manutenção, pressurização ou compactação – é o tempo estimado para o fuso exercer a pressão de compactação, sendo este tempo empregue após verificado o arrefecimento do ataque, ou seja, a partir do instante em que deixa de existir um fluxo de material contínuo no ataque à peça. Tempo durante o qual o fuso faz pressão no material injetado, e que corresponde ao período de solidificação do ataque [11].

Tempo de arrefecimento – o arrefecimento da peça moldada é iniciado quando o polímero a ser injetado entra em contacto com as paredes do molde, mas, o tempo de arrefecimento acontece após a fase de pressurização sendo o período estimado em que no molde passa o fluido de refrigeração a uma temperatura mais baixa que a do molde e que permite uma adequada extração da peça. Tempo necessário para arrefecer o material injetado até que seja possível proceder à extração da peça sem a deformar [4, 11].

Força de fecho – consiste no esforço desenvolvido pela unidade de fecho da máquina injetora para suportar a união da parte fixa com a parte móvel do molde durante o processo. A força de fecho opõe-se às pressões exercidas no eixo axial da máquina de injeção durante a fase de pressurização e adiante todo o processo de injeção. Se a capacidade da unidade de fecho da máquina for inferior à exercida pelo polímero, o molde terá tendência a abrir e a ocorrer a formação de rebarba. No normal estado de funcionamento as máquinas de injeção são ajustadas de modo a exercer uma força de fecho 20% superior à requerida para uma

determinada peça a moldar. A utilização de forças de fecho elevadas ao requisitado, origina não só desperdício energético, mas também pode danificar o molde.

Tempo de ciclo – tempo total do processo produtivo de uma peça plástica, onde é exatamente o resultado da soma dos seguintes tempos inerentes ao processo de plasticização: tempo de fecho, tempo de injeção, tempo de injeção de compactação, tempo de arrefecimento, tempo de abertura do molde e o tempo do molde aberto. Quando não se inclui o tempo de extração da peça no tempo de abertura de molde, é necessário adicionar esta variável ao somatório do tempo de ciclo [4].

### **2.3. Estudos de polímeros com cargas**

Burmistr et al. [16] efetuaram um estudo comparativo de propriedades mecânicas, tais como a resistência à tração, o módulo de Young e o alongamento na rotura (%) para matrizes de polipropileno, poliestireno e poliamida reforçadas com argila [17]. A adição de argila aumenta a temperatura de cristalização do polipropileno [16].

Em todas as curvas obtidas através do ensaio DSC verificou-se que a temperatura de fusão não apresenta alterações significativas com ou sem a presença de argila quando comparadas ao polipropileno. Analisando a temperatura de cristalização do polipropileno e comparando com as formulações de 1 e 4% houve um aumento, mostrando que a temperatura de cristalização não sofreu variações significativas. Foi possível observar que não houve variação significativa também na temperatura de cristalização, quando adicionada argila para todas as formulações citadas anteriormente, sendo primária ou reprocessada. Analisando o grau de cristalinidade do polipropileno, a amostra com 1% de argila apresentou uma diminuição na cristalinidade, no entanto, quando adicionado 2%, a cristalinidade aumentou em relação ao polipropileno. O melhor resultado obtido de cristalinidade foi de polipropileno com 5% de argila. A amostra contendo 7% de argila possui uma cristalinidade superior ao polipropileno, porém menor que a amostra contendo 5% [18].

Em relação às formulações reprocessadas de polipropileno, com 1 e 5%, o grau de cristalinidade foi sempre diminuindo. Os valores obtidos são superiores às suas formas primárias e também em relação ao polipropileno. Para as duas formulações de polipropileno com 7% e polipropileno reciclado o grau de cristalinidade foi inferior em relação ao polipropileno [11 e 18].

As análises térmicas, através do ensaio DSC, indicaram um aumento na estabilidade térmica do material e um aumento no grau de cristalização para maioria das combinações que contém argila. Como melhor resultado obtido analisando as propriedades de todas as formulações, o polipropileno com 2% de argila, apresentou um aumento no grau de cristalinidade e na sua temperatura de fusão. A partir do ensaio DSC, a cristalização aumentou com o aumento da percentagem de grafite [10].

Foram escolhidos três pesos moleculares diferentes de amostras de polipropileno e foram adicionadas argilas em concentrações de 1 e 3% [16]. Os resultados mostram que a

viscosidade de fusão de todas as séries de polímeros polipropileno (polipropileno de baixo, médio e elevado peso molecular) é quase constante. A adição de argila aumenta a viscosidade de fusão do polímero [16].

Foram usados dois polipropilenos, um com índice de fluidez de 3 g/10min e o segundo com 23 g/10min. Para todos os compósitos estudados neste trabalho o polipropileno com 3 g/10min apresenta uma dureza ligeiramente maior em comparação com o polipropileno com 23 g/10min. O polipropileno com menor índice de fluidez, em comparação com o polipropileno com 23 g/10min, pode obter um maior aumento na dureza com a adição de carga. O aumento da dureza é mais evidente com a adição de cargas. Para uma carga de 5%, a grafite obteve um maior aumento de dureza [18].

A partir dos ensaios de tração dos dois polipropilenos diferentes, observa-se que o polipropileno com 3 g/10min tem um módulo de tração e tensão de rotura mais elevados em comparação com o polipropileno com 23 g/10min, no entanto, este tem uma tensão de rotura mais elevada em comparação com o polipropileno com 3 g/10min. Embora o polipropileno com 3 g/10min tenha uma tensão mais elevada do que o polipropileno com 23 g/10min, o polipropileno com 23 g/10min tem uma tensão de fratura mais elevada [18]. Os compósitos polipropileno com 23 g/10min + grafite têm um aumento ligeiramente superior no módulo de elasticidade médio em comparação com polipropileno com 3 g/10min + grafite, e as diferenças são mais pronunciadas a 5% de grafite. A 5% de grafite, polipropileno com 23 g/10min + 5 grafite aumenta até 22%. No entanto, a tensão de rotura do polipropileno com 23 g/10min + 5 grafite aumenta até 10%. A aglomeração ou agregação de nano cargas é responsável pela queda do módulo de tração e/ou tensão de rotura [19]. O polipropileno com um índice de fluidez mais alto pode levar a uma melhor dispersão das cargas [19]. A grafite proporcionou um melhor desempenho no módulo de tração e na tensão de rotura para cargas de até 5% para ambos os polipropilenos. Uma área de superfície específica mais elevada do grafite do que a das outras cargas é responsável por este fenómeno [18].

A tensão de rotura do polipropileno com 23 g/10min + grafite desce ligeiramente enquanto os compósitos polipropileno com 23 g/10min + grafite mostram alguns aumentos em comparação com o polipropileno com 3 g/10min. A tensão de rotura polipropileno com 23 g/10min + grafite aumentou para 576% de 553% a 5% de carga de grafite; entretanto, polipropileno com 3 g/10min + grafite caiu de 845% para 520% a 5% de carga de grafite [18].

Foram escolhidos três pesos moleculares diferentes de amostras de polipropileno e foram adicionadas argilas com concentrações entre 1 e 3%. Os ensaios de tração mostram que o comportamento das séries de polipropileno sob carga são diferentes umas das outras. O polipropileno com o peso molecular mais elevado apresenta uma tensão de rotura superior à das outras séries de polipropileno, enquanto apresenta o módulo mais baixo do que as outras séries de polipropileno. Este resultado mostra que a adição de argila ao polipropileno melhora o módulo de tração, a resistência e a tensão de rotura em todas as séries de polipropileno [16].

Analisando os resultados da resistência à tração, do módulo de Young e do alongamento na rotura para as formulações de polipropileno virgem com 1, 2, 5 e 7 % de argila comparando-os com os resultados do polipropileno, nota-se que houve uma tendência à redução de todas estas propriedades mecânicas com o aumento da quantidade de argila. Ao avaliar o efeito da reciclagem para as amostras contendo argila 1, 5 e 7%, nota-se um pequeno aumento da resistência à tração, módulo de Young e alongamento na rotura para as formulações contendo 5 e 7% de argila em relação às suas formas primárias, ou seja, antes de serem submetidas a um ciclo de reciclagem. Para a amostra com 1% de argila, comparando-se as propriedades mecânicas antes e após um ciclo de reciclagem, observa-se que praticamente não houve influência da reciclagem sobre a resistência à tração e sobre o módulo de Young. Contudo, ao analisar o alongamento na rotura, verifica-se uma redução de cerca de 30% após a amostra ter sido submetida a um ciclo de reciclagem. Quando as propriedades mecânicas das amostras recicladas uma vez são comparadas entre elas, percebe-se que o aumento da quantidade de argila incorporada levou a uma pequena redução da resistência à tração, do módulo de Young e do alongamento na rotura, assim como verificado para as amostras contendo argila que não foram submetidas ao processo de reciclagem [18].

Foi preparada uma série de compósitos de polipropileno com carga de grafite (10, 30 e 50%) para investigar as relações entre as combinações de polipropileno e grafite. Os resultados dos ensaios de tração mostram que os valores de tração diminuíram com o aumento da grafite [10]. A adição de grafite aumenta o módulo de elasticidade e a densidade, ao passo que diminui a resistência máxima à tração, a resistência à tração até à fratura e a tensão de tração até à fratura. Verificou-se que a densidade dos materiais aumentou com o teor de grafite. Os resultados mostraram que quase existe uma relação linear entre as propriedades mecânicas e a percentagem de peso da grafite. As experiências mostram claramente que os valores de tração e densidade são influenciados principalmente pela proporção de cargas de grafite [30].

A grafite pode ser adicionada aos polímeros até 30~50% para aumentar o módulo elástico e a densidade. Com o aumento da quantidade de grafite adicionada ao polipropileno, verifica-se uma diminuição dos valores de alongamento na rotura [10].

Relativamente aos ensaios de flexão, observou-se uma melhoria no módulo de flexão e na resistência à flexão para ambos os polipropilenos com o aumento da carga. No entanto, os compósitos polipropileno com 23 g/10min exibem maiores melhorias nas propriedades quando comparados com os compósitos polipropileno com 3 g/10min. Os compósitos polipropileno com 23 g/10min + grafite exibem uma melhoria maior no valor do módulo de flexão e no valor da resistência à flexão quando comparados aos compósitos polipropileno com 3 g/10min + grafite [18].

O polipropileno com 20% de grafite, entre os 155 e 188°C na fase de aquecimento, teve um pico na absorção de energia pelo material, este pico diz respeito a um pico endotérmico e é correspondente ao ponto de fusão do material, onde a temperatura de fusão é de 178,54°C. Na fase de arrefecimento, constata-se um pico de energia libertada pela amostra, que

corresponde a um pico exotérmico referente à temperatura de recristalização do material, que no material em estudo regista-se nos 121°C de temperatura de cristalização.

O mesmo material, mas num segundo ensaio, entre os 160 e 185°C na fase de aquecimento, observamos um pico na absorção de energia pelo material, este pico diz respeito a um pico endotérmico e é correspondente ao ponto de fusão do material, onde a temperatura de fusão é de 177,70°C. Na fase de arrefecimento, constata-se um pico de energia libertada pela amostra, que corresponde a um pico exotérmico referente à temperatura de recristalização do material, que no material em estudo regista-se nos 120,69°C de temperatura de cristalização.

Nos resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento do polipropileno virgem é possível identificar a temperatura de fusão do material (177,88°C), com uma taxa de absorção de energia de cerca de 23mW. Já no arrefecimento podemos ver o pico de degradação do material na zona dos 100°C [11].

O polipropileno com 3% de argila apresenta uma temperatura de fusão de 196,2°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 21 mW, enquanto o polipropileno com 5% de argila apresenta uma temperatura de fusão de 176,73°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 24 mW. Já o polipropileno com 7% de argila apresenta uma temperatura de fusão de 169,96°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 27 mW. É possível verificar que o aumento da percentagem de argila conduz a uma diminuição na temperatura de fusão do material e a uma maior capacidade de absorção de energia. De notar ainda que a temperatura de fusão no caso do polipropileno com 7% de argila é menor do que a temperatura de fusão do polipropileno virgem [11].

O polipropileno com 5% de grafite apresenta uma temperatura de fusão de 182,81°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 27mW, enquanto o polipropileno com 10% de grafite apresenta uma temperatura de fusão de 177,56°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 26 mW. Já o polipropileno com 15% de grafite apresenta uma temperatura de fusão de 179,75°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 35mW. É possível verificar que o aumento da percentagem de argila conduz a uma diminuição na temperatura de fusão do material e a uma maior capacidade de absorção de energia. De notar ainda que a temperatura de fusão no caso do polipropileno com 7% de argila é menor do que a temperatura de fusão do polipropileno virgem [11].

O polipropileno com 10% de PLA apresenta uma temperatura de fusão de 178,93°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 45 mW, enquanto o polipropileno com 15% de PLA apresenta uma temperatura de fusão de 181,55°C e uma taxa de absorção de energia de cerca de 54 mW.

É possível concluir que com o aumento de PLA na mistura, as propriedades melhoram, ou seja, a temperatura de fusão e a taxa de absorção de energia aumentam comparativamente com os valores obtidos para o polipropileno virgem.

Numa análise mais global dos resultados obtidos nas diferentes composições de material em estudo material observa-se que o polipropileno com PLA apresenta uma temperatura de fusão um pouco superior e uma taxa de absorção de energia muito superior. A composição de PP com argila apresenta variações menos significativas, pois a sua temperatura de fusão mantém-se muito perto da temperatura de fusão do polipropileno virgem e a taxa de absorção de energia é superior à do polipropileno virgem, mas inferior à do polipropileno com as outras cargas [11].

Relativamente ao ensaio calorimetria diferencial de varrimento, todas as amostras mostraram um pico endotérmico devido à fusão do PP em torno de 160 °C. Além disso, no lado de baixa temperatura do pico endotérmico, a amostra não tratada mostrou uma curva DSC suave entre 110 e 125 °C, enquanto as amostras tratadas mostraram um pico minúsculo. As amostras tratadas mostraram picos endotérmicos minúsculos de várias dezenas de  $\mu\text{W}$  perto de suas temperaturas de tratamento térmico. Cada temperatura de tratamento térmico produziu uma estortura cristalina diferente. Os picos na figura são considerados os pontos de fusão dessas estorturas durante a medição de calorimetria [20].

A cristalização do polipropileno produziu um pico exotérmico em cada temperatura de manutenção. Quanto mais baixa for a temperatura de manutenção, mais acentuado será o pico e mais cedo ocorrerá o topo do pico. Quanto mais alta a temperatura de manutenção, mais largo é o pico e mais tarde ocorre o topo do pico. Isso ocorreu porque quanto mais alta a temperatura, maior a liberdade de movimento molecular, o que dificulta a cristalização e aumenta o tempo necessário para que a cristalização se complete. A relação entre a temperatura de cristalização e o tempo de cristalização pode ser investigada através destes resultados.

Os valores de dureza Shore D medidos no provete 1 foram 51, 55, 53, 53, 64, e 68 perfazendo uma média de 57 e no provete 2 foram 62, 64, 64, 62, 63, e 63 perfazendo uma média de 63. Relativamente aos valores obtidos no ensaio de dureza Shore D para os diversos materiais, a dureza do polipropileno virgem está ligeiramente acima dos 60. Verificou-se que com o aumento da % de argila, a dureza também aumenta. Já para a grafite e o polilático, a dureza manteve-se constante, para variações de 5, 10 e 15% e 10 e 15%, respetivamente [11].

Os resultados obtidos mostram que todas as misturas com cargas apresentam uma dureza superior à apresentada no polipropileno virgem e é também possível verificar que quanto maior é a percentagem de carga utilizada na mistura, maior é a dureza do material, sendo polipropileno com carga de 7% de argila o material que apresenta maior dureza [11].

Dos ensaios de tração realizados e das curvas típicas de tensão – extensão obtidas, é possível ver que o PLA é a carga que apresenta melhores resultados. Em relação ao módulo de elasticidade e à resistência à tração, pela análise dos resultados é possível afirmar que as incorporações de cargas no polipropileno virgem melhoram as propriedades face ao polipropileno virgem sem cargas. A incorporação de argila e PLA no polipropileno virgem permitem obter uma melhoria relativamente ao módulo de elasticidade. Destaca-se o

polipropileno + 15% de PLA o qual apresenta um módulo de elasticidade 65% mais elevado relativamente ao PP virgem. Os provetes de polipropileno com carga de argila são os que apresentam melhores resultados relativamente à resistência à tração [11].

Com uma carga de 3 a 7 % de argila numa matriz de polipropileno, os provetes obtidos foram sujeitos a testes de tração, flexão e permeabilidade. Mediante testes realizados conclui-se que a matriz de polipropileno com a carga de argila apresenta um aumento do seu módulo de Young de cerca de 30% e um comportamento dúctil [11].

Através do ensaio de flexão em 3 pontos e através do gráfico de força – deslocamento é possível ver que a grafite e a argila são as cargas que apresentam melhores resultados. Após a análise denota-se que com o aumento da percentagem de argila a força máxima também aumenta. Na grafite é visível que para 5% temos o maior valor de força máxima e que nos 10 e 15% o valor baixa para valores próximos ao polipropileno virgem. O PLA apresenta 10 valores de força máxima superiores ao polipropileno virgem e apresenta valores próximos entre o polipropileno com 10% de PLA e com 15% de PLA. O comportamento dos materiais à tensão é muito semelhante ao seu comportamento na força máxima necessária. Relativamente aos resultados relativos à força máxima aplicada e à tensão de flexão, o polipropileno com 5% de grafite e com 5 % e 7% de argila apresentam os valores mais elevados, tanto para a força máxima como para a tensão, comparativamente aos resultados obtidos para o polipropileno virgem [11].

Em misturas com uma matriz de polipropileno e poliestireno com carga de argila a 0, 1, 2 e 5% foram realizados ensaios mecânicos, mais propriamente, tração e flexão. Em relação ao polipropileno obtiveram se resultados em que a tensão de rotura (resistência à tração) tende a diminuir com 1 e 5%, mas a aumentar com 2%. Em relação ao alongamento até à rotura, aumentou sempre exceto com 5%. O modulo de Young foi sempre mais baixo quando adicionada carga de argila e o mais próximo ao material virgem foi com 2% [12, 21, 21].

Em relação ao poliestireno obtiveram se resultados em que a tensão de rotura (resistência à tração) aumentou com 1 e 2%, mas diminuiu com 5%. Em relação ao alongamento até à rotura, foi sempre superior ao material virgem exceto com 5%. O modulo de Young foi sempre mais baixo quando adicionada carga de argila exceto com 5% que quase duplicou face ao material virgem [12, 21, 22].

Em misturas de polipropileno com argila os autores do estudo, através de ensaios de tração, flexão e impacto concluíram que a resistência ao impacto reduz com o aumento percentagem de argila [11].

Os valores de tensão e alongamento no escoamento diminuíram com o aumento do teor da carga. Já a tensão na rotura aumentou com o aumento da carga. Em nenhum dos compósitos produzidos a carga atuou como possível agente de nucleação, não se observando alteração dos valores da temperatura de cristalização e da temperatura de fusão para qualquer teor de nano carga incorporada na matriz de polipropileno [23].

Para uma amostra com 1% de argila, comparando-se as propriedades mecânicas antes e após um ciclo de reciclagem, observa-se que praticamente não houve influência da reciclagem sobre a resistência à tração e sobre o módulo de Young [21].

Contudo, ao analisar o alongamento na rotura, verifica-se uma redução de cerca de 30% após a amostra ter sido submetida a um ciclo de reciclagem. Quando as propriedades mecânicas das amostras recicladas uma vez são comparadas entre elas, percebe-se que o aumento da quantidade de argila incorporada levou a uma pequena redução da resistência à tração, do módulo de Young e do alongamento na rotura. Foi possível observar que não houve variação significativa também na temperatura de cristalização, quando adicionada argila que seja primária ou reprocessada [21].

Após os testes à tração e de condutividade térmica de polipropileno com grafite, verificou-se um possível aumento da condutividade e uma melhoria constante do módulo de Young e da resistência à tração face ao material sem carga. Num outro estudo foram usados cerca de 2 a 10% de cargas de grafite e foi também possível verificar que existiram melhorias nos comportamentos de flexão, tração e condutividade elétrica nos materiais [11].

A resistência à tração e à flexão diminuíram com a incorporação de grafite no PP. No entanto, com teores mais elevados de grafite ambos os valores de resistência permaneceram mais ou menos inalterados e ficaram abaixo dos valores do polipropileno puro. O módulo de Young e o módulo de flexão aumentaram quase linearmente com o aumento do teor de carga [24].

Uma adição de 10% de grafite numa matriz de polipropileno conduz a uma resistência à tração 25% inferior em comparação com o polipropileno puro. Os compósitos com teores de carga mais elevados, até 60%, apresentam um ligeiro aumento linear da resistência à tração, em comparação com o PP com 10%. A resistência à flexão diminuiu em cerca de 10% após a adição de 10% em peso de grafite e mantém-se neste nível até PP com 60% de argila [24]. Os módulos de flexão e módulo de Young aumentam linearmente com o aumento do teor de carga, indicando que os compósitos reforçados com grafite têm maior rigidez. Já após a adição de 10% de grafite, a tensão de tração na rotura diminuiu de 420% para 4% e diminuiu ainda mais com teores de carga mais elevados, até 0,7% com 60% de grafite. As alterações na tensão de flexão à tensão máxima são mais graduais e não tão drásticas como para a tensão de tração na rotura.

Relativamente às tendências gerais, os resultados aqui obtidos estão em linha com os trabalhos anteriores sobre compósitos à base de polipropileno. Para a resistência à tração, relata um ligeiro aumento de no máximo 2 MPa e com o teor máximo adicionado de 20% de grafite valores comparáveis ao polipropileno puro (31 MPa) [22]. Na referência [3], foi relatada uma diminuição da resistência à tração para os compósitos de polipropileno quando o teor de grafite foi aumentado de 10 para 30 e 50%. Contrariamente aos nossos resultados que a resistência à tração se mantém num valor constante de aproximadamente 25 MPa entre 10 e 60%, este estudo relata uma diminuição significativa de aproximadamente 40% entre

10 e 50% de grafite e valores de aproximadamente 17 MPa para polipropileno com 50% de grafite [24, 25].

Os valores da tensão diminuíram com o aumento do teor de grafite. A adição de grafite aumenta o módulo de elasticidade e a massa volúmica, enquanto diminui a resistência máxima à tração, a resistência à tração até à fratura e a tensão de tração até à fratura, como esperado. A redução dos valores de alongamento na rotura com o aumento do teor de grafite é uma evidência indireta que implica que a força de ligação é fraca. Verificou-se que a densidade dos materiais de ensaio aumentou com o teor de grafite. Os resultados mostraram que existe uma relação quase linear entre as propriedades mecânicas e a percentagem de grafite em peso. As experiências mostram claramente que os valores de tração e densidade são influenciados principalmente pela proporção de cargas de grafite [19].

Com o objetivo de avaliar a adequação dos materiais compósitos de grafite para utilização como placas bipolares em células de combustível, o polipropileno foi composto por fusão com grafite expandida como carga condutora para formar compósitos com diferentes teores de carga de 10 a 80% [26].

A resistência à tração e à flexão diminuíram com a incorporação de grafite no polipropileno. No entanto, com teores mais elevados de grafite, ambos os valores de resistência permaneceram mais ou menos inalterados e ficaram abaixo dos valores do polipropileno puro. O módulo de Young e o módulo de flexão aumentaram quase linearmente com o aumento do teor de carga. A condutividade elétrica e térmica aumentou com a percentagem de grafite [26, 27].

O PLA tem uma densidade de 1,24 g/cm<sup>3</sup> e um índice de fluidez de 5-7 g/10 min. (190°C / 2,16 kg) e uma temperatura de fusão entre 160-170°C. Quanto ao polipropileno, foi utilizado um tipo de moldagem por injeção com um índice de fluxo de fusão de 7,5 g / 10 min [28].

Em suma, entre toda a bibliografia consultada, é complexo obter conclusões visto serem usados materiais, condições, cargas distintas e em diferentes percentagens. No entanto, há resultados que são comuns como o fato do valor da tensão diminuir com o aumento da percentagem de grafite. Para a argila, não há resultados muito fiáveis porque não tem um comportamento com uma tendência face ao aumento ou diminuição da percentagem de carga mas sim, uma variação de crescimento ou decrescimento até uma certa percentagem e depois o oposto mesmo a percentagem de argila ir aumentando.

### 3. Materiais e métodos

Os materiais que vão ser avaliados são duas matrizes – polipropileno e poliestireno – com 3 cargas diferentes como apresentado na tabela 3. A escolha destes materiais deveu-se ao facto de ser continuidade de um trabalho já iniciado – Estudo de Materiais de Matriz Polimérica Reforçados Com Cargas Recicláveis [8]. As cargas adicionadas têm como finalidade permitir o estudo e avaliação do seu efeito nas propriedades mecânicas e térmicas das duas matrizes. Além do material virgem, também se avaliou o material reciclado, no entanto apenas sem carga.

Tabela 3 - Matrizes e cargas [11]

	Argila	Grafite	PLA
PP	3%	5%	10%
PP	5%	10%	15%
PP	7%	15%	-

	Argila	Grafite	PLA
PS	3%	5%	10%
PS	5%	10%	15%
PS	7%	15%	-

A partir deste momento, a designação dos materiais (matriz e carga) é representado pela sigla composta pelas duas letras da matriz, PP ou PS, seguida da carga – A, G ou PLA para argila, grafite e PLA, respetivamente. O número apresentado a seguir às letras da matriz e carga é a percentagem da última. Exemplo: PPA3 – polipropileno com 3% de argila.

No caso do material virgem e reciclado, são representados por V e R depois das matrizes PP e PS, ou seja, PPV e PPR, por exemplo.

A metodologia adotada durante este trabalho, conforme apresentado na figura 9 baseia-se na produção dos provetes com as composições apresentadas na Tabela 3 e a posterior caracterização dos mesmos.

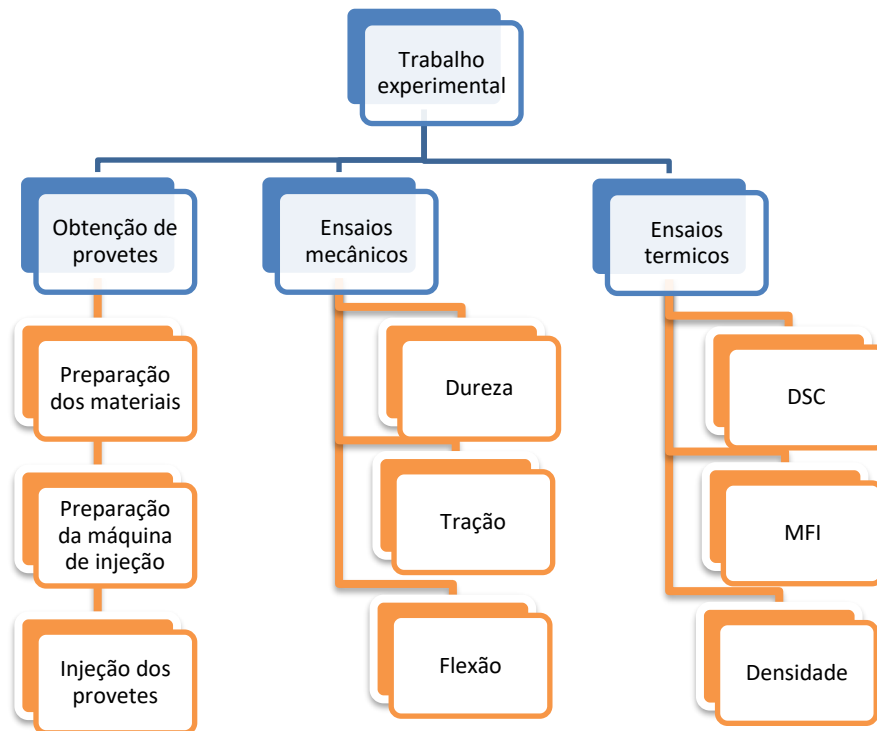


Figura 9 - Fluxograma do trabalho experimental

A produção dos provetes com dimensões normalizadas foi feita no molde de injeção apresentado na Figura 9 onde por cada ciclo de injeção era produzida a moldação apresentada na Figura 10.



Figura 10 - Molde - Zonas moldantes



Figura 11 - Provetes de PP virgem

Durante a preparação das composições com argila e grafite foram tidos certos cuidados como, por exemplo, o uso de parafina líquida no sentido de promover uma mistura mais

homogénea da matriz com a carga. O recurso a uma estufa onde foi colocada a argila à temperatura de 60°C nas 24 horas prévias à realização da injeção.

### 3.1.1. Parâmetros de injeção

Relativamente aos parâmetros de injeção para a obtenção dos provetes de PS e PP para realizar todos os ensaios mencionados nos pontos seguintes deste capítulo, estes podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de injeção

	$T_{inj}$ (°C)	$T_{mold}$ (°C)	$P_{inj}$ (bar)	$P_{pack}$ (bar)	$t_{pack}$ (s)	$t_{cool}$ (s)
<b>PP</b>	215	60	50	40	4	25
<b>PS</b>	230	60	100	80	4	25

## 3.2. Materiais

### 3.2.1. Polipropileno

O polipropileno é um termoplástico semicristalino, sendo um dos polímeros comercialmente mais importantes pela sua aplicabilidade, viabilidade económica e durabilidade [29]. Tem como principais propriedades mecânicas a sua rigidez e dureza [11].

A razão para a enorme aceitação e aplicação do polipropileno pode ser atribuída aos seguintes fatores [22]:

- Custo relativamente baixo, devido ao baixo custo do monômero e à eficiente tecnologia de polimerização, comparada à dos outros termoplásticos.
- Possibilidade de modificação do polímero para uma variedade de aplicações, abrindo um amplo espectro de requisitos térmicos e mecânicos. A maioria das características do polipropileno pode ser modificada pelo processo de produção da resina, incluindo o sistema catalítico, e pelas condições de processamento, tornando-o um plástico extremamente versátil.
- A facilidade de processamento do polímero permite o seu uso económico na maioria das técnicas de fabricação de artefactos. A possibilidade de modificar o comportamento reológico aumenta ainda mais essa versatilidade [23].

A sua estrutura molecular simplificada é apresentada na figura 12 [11]. As propriedades do polipropileno utilizado no estudo, com a referência PP MOPLEN HP500N, são apresentadas no anexo A.

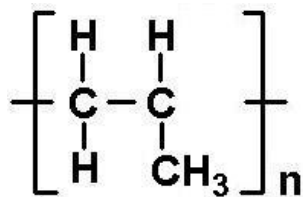


Figura 12 – Estrutura química do PP

### 3.2.2. Poliestireno

Os polímeros de estireno fazem parte de um grupo de plásticos de uso massivo. É um termoplástico amorfo de elevada transparência, rigidez e estabilidade dimensional. O seu baixo custo e fácil processamento, o fato de poder ser facilmente colorido são fatores que contribuem para um uso extenso [11]. A figura 13 mostra a estrutura molecular do PS [11]. As propriedades do poliestireno utilizado no estudo, com a referência PS Polystyrol 473 D, são apresentadas no anexo B.

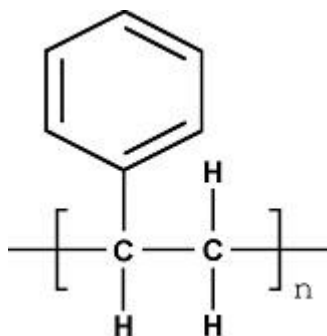


Figura 13 – Estrutura química do PS

### 3.2.3. Argila

As argilas são constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, chamados argilominerais [11]. O grão da argila apresenta dimensões muito pequenas, normalmente com um tamanho de grão de 0.002 mm. A granulometria é umas das suas principais características e as suas propriedades, como a plasticidade, a permeabilidade e resistência. Estas dependem, fundamentalmente, do tamanho e distribuição do grão. É usada como reforço mecânico e/ou substituição de volume [30].

A argila utilizada apresenta um tamanho médio de grão com 0.004 mm de diâmetro e é habitualmente usada para a produção de tijolos e seus derivados. Antes de ser feita a mistura, a argila foi colocada numa estufa à temperatura de 60 °C, como mostra a figura 14, para lhe retirar a humidade [11].



Figura 14 - Argila no interior da estufa

A argila é um dos materiais utilizados como carga em aplicações de nanocompósitos principalmente devido à variedade e às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, nomeadamente o aumento das propriedades mecânicas, o aumento na estabilidade térmica, a baixa permeabilidade a gases, água, a elevada resistência química e o facto de promoverem também a retardação da chama em polímeros combustíveis [21].

#### 3.2.4. Grafite

É uma das duas formas de carbono alotrópico cristalino natural. Embora a grafite seja flexível, não é elástica e possui elevada condutividade elétrica e térmica. É um material distinto, pois exhibe em simultâneas propriedades de um metal e de um não metal. As principais aplicações: são a indústria metalúrgica, em elétrodos, mas é também utilizada em componentes eletrónicos, em lubrificantes e em baterias, para além da expressão na indústria dos lápis e das tintas. A Grafite, na forma de pó, utilizada no trabalho experimental é normalmente usada como lubrificante sólido e apresenta um tamanho médio de grão de 0.11 mm e um teor em carbono de 70% [11].

A figura 15 mostra carga de grafite em PP.

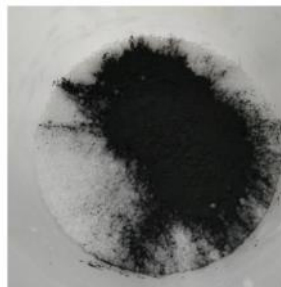


Figura 15 - PP com carga de grafite [11]

### 3.2.5. Ácido Polilático

O ácido polilático (PLA) é um termoplástico biodegradável. Tem propriedades mecânicas semelhantes ao polipropileno, polietileno e poliestireno. É um bioplástico visto ser derivado de recursos renováveis como o amido de milho ou a cana-de-açúcar. Algumas das aplicações incluem filmes plásticos, garrafas, dispositivos médicos biodegradáveis, embalagens, fibras e tecidos [11].

As propriedades do PLA com a referência Bioplast GS 2189 da Biotec estão no anexo C. A figura 21 mostra a sua estrutura molecular.

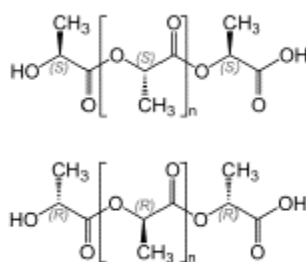


Figura 16 - Estrutura molecular do PLA

## 3.3. Métodos

O trabalho experimental realizado para caracterizar os provetes com as composições referidas da tabela 3, obtidos por moldação por injeção está dividido em duas fases, como descrito na figura 9.

Numa primeira fase foi necessário organizar todos os materiais a ser usados, fazer as misturas necessárias e nas quantidades definidas para proceder posteriormente à injeção. Como exemplo, a Figura 14 mostra a mistura de PP com carga de argila. Foram também produzidos provetes em PP e PS virgem e em material reciclado, mas a mistura com as diversas cargas foi feita apenas com material virgem. Salienta-se ainda que nos ensaios térmicos e mecânicos realizados depois da produção de todos os provetes, não se consideraram quer as moldações iniciais quer as finais, garantindo desta forma a estabilização do processo de injeção em cada composição de material utilizada.



Figura 17 - PP com carga de argila

### 3.3.1. Ensaio DSC

O ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi realizado segundo a norma ASTM D3418. Neste ensaio procedeu-se ao aquecimento e arrefecimento de uma amostra de material a uma velocidade controlada, com um sistema de aquisição de diferença de entrada de calor na amostra de material. Na análise dos resultados deste ensaio é possível obter temperaturas de transição de estado do material, nomeadamente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ), o tempo de cristalização, a capacidade calorífica ( $C_p$ ), o grau de cristalinidade e os diagramas de fase.

No ensaio DSC foi utilizado o equipamento existente no laboratório de materiais da Escola Superior de Tecnologia e Gestão, com a referência DSC 131 da SETARAM (SETARAM, França).

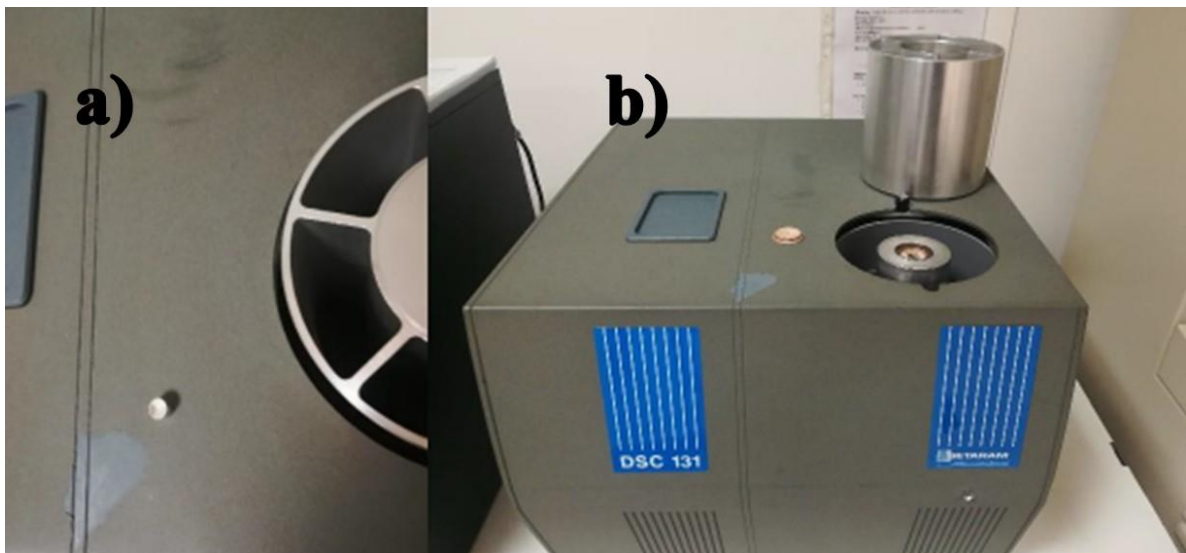


Figura 18 – Equipamento utilizado nos ensaios de DSC: a) cadinho para colocação da amostra; b) Equipamento DSC 131 da SETARAM

Depois dos ensaios obtiveram-se as curvas de fluxo de energia em função da temperatura. Nestas curvas podemos observar o que ocorre na fase de aquecimento e na fase de arrefecimento na janela de temperatura estabelecida.

Na solidificação de um termoplástico a partir do estado líquido, pode formar-se um estado físico de sólido vítreo, designado amorfo, ou um estado físico de sólido parcialmente cristalino, designado semicristalino, de acordo com a morfologia que o polímero apresenta no estado sólido [6].

Os termoplásticos amorfos nunca formam cristais e as suas moléculas orientam-se aleatoriamente e de modo “entrelaçado”. Por sua vez, os termoplásticos semicristalino quando são arrefecidos formam cristalites no seio de uma matriz amorfa exibindo uma estrutura mais regular e com padrões repetitivos, que confere rigidez ao material semicristalino [6, 31].

Assim, quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade, a resistência mecânica, a resistência ao calor e a resistência à degradação do material [6].

### 3.3.2. Ensaio de Densidade

A determinação da densidade foi realizada de acordo com a norma ASTM D 792 e obteve-se o valor médio da densidade obtida em cada amostra pela equação (11). A balança usada juntamente com o equipamento necessário encontra-se representado na figura 19.



Figura 19 - Balança para ensaio de densidade

O cálculo da densidade relativa de uma substância envolve a determinação do quociente entre a massa de um determinado volume de material dessa substância e a massa de um igual volume, por exemplo, de água desionizada, a temperatura constante.

$$Q = \frac{A}{A-B} \times Q_0 \quad (2)$$

$Q$  – Densidade obtida,  $Q_0$  – Densidade da água a determinada temperatura (0.9973 g/cm<sup>3</sup> @ 24 °C), A – Peso ao ar, B – Peso submerso

### 3.3.3. Ensaio de Índice de Fluidiez

Uma das propriedades importantes dos polímeros é o índice de fluidez (MFI – *Melt Flow Index*). Quanto maior for o MFI do material, menor será a sua viscosidade e consequentemente, menor PM (peso molecular), sendo inversamente proporcional. A determinação do MFI foi realizada segundo a norma ISO 1133 e os respectivos valores obtiveram-se através da equação (15).

$$MFI \left( \frac{g}{10min} \right) = \frac{\text{peso (g)} \times 600 (s)}{\text{tempo de corte (s)}} \quad (3)$$

O MFI é determinado num equipamento designado de plastómetro de extrusão, que inclui um conjunto de componentes como os apresentados na figura 19 e 20.



Figura 20 – Plastómetro de Extrusão - Equipamento de medição do índice de fluidez

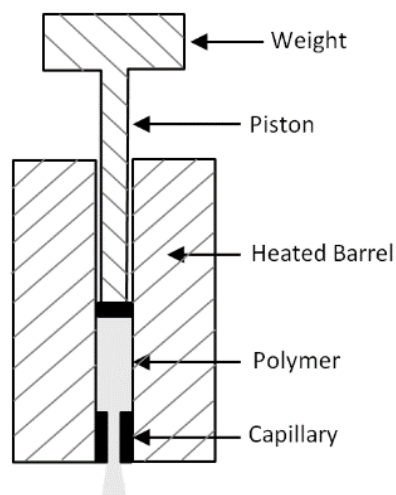


Figura 21 – Plastómetro de Extrusão [27]

O índice de fluidez caracteriza o aspeto reológico dos polímeros, que é conhecido como viscosidade de fusão [10]. O valor do MFI e a viscosidade têm uma relação inversa, em que

o maior valor de MFI corresponde a uma menor viscosidade de fusão [8]. O MFI da matriz influencia a capacidade de mistura entre a matriz e os enchimentos. Os polímeros com uma viscosidade baixa (MFI elevado) promovem uma melhor molhagem das cargas que lhe são introduzidas e conseqüentemente também uma melhor homogeneização [18, 19, 22].

### 3.3.4. Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza Shore D foi realizado de acordo com a norma ISO 868 e tem como objetivo avaliar a resistência relativa à indentação, a qual varia com o tempo, principalmente porque os materiais usados neste tipo de ensaio têm uma grande resiliência e, portanto, uma grande capacidade para absorver a energia e de se adaptar à deformação. Na figura 22 é possível ver o equipamento usado para este tipo de ensaio.

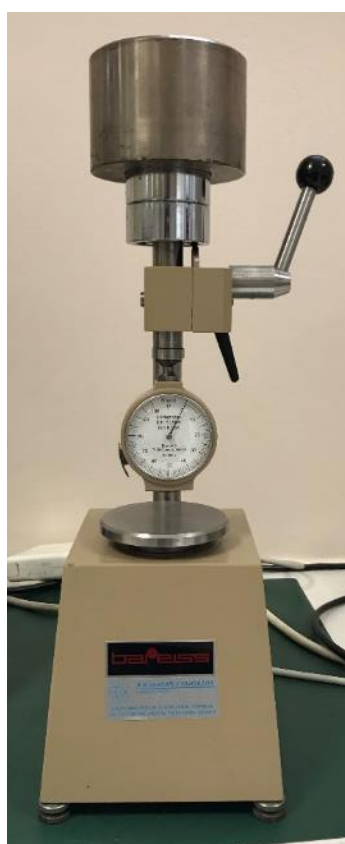


Figura 22 – Equipamento de medição de dureza Shore D

Neste ensaio, o durômetro mede a resistência à penetração de um indentador ao qual é aplicada uma força perpendicularmente à superfície do material a testar. Um sistema de leitura converte o deslocamento vertical do penetrador num valor de dureza Shore, numa escala de valores entre 0 e 100, adequada à dureza do material [11].

### 3.3.5. Ensaio de Tração

Os provetes produzidos para a realização dos ensaios de tração têm a geometria referida na norma ISO 527 [26]. Este ensaio é, normalmente, realizado em máquinas eletromecânicas,

ou mesmo em máquinas hidráulicas, com diferentes capacidades de carga. A partir dos dados relativos aos valores de carga e de deslocamento obtidos a partir do software da máquina e das equações da resistência de materiais, para uma dada velocidade de aplicação de carga e para a temperatura de ensaio, pode-se determinar as curvas de variação da tensão versus deformação, os valores de tensão máxima e os valores de módulo de elasticidade em tração. Este tipo de ensaios permite avaliar o comportamento do material e, conseqüentemente, quando selecionado para uma dada aplicação ser dimensionado por forma a não serem ultrapassados os seus limites de resistência mecânica.

O ensaio de tração foi realizado na máquina universal eletromecânica de ensaios Z100 da Zwick (figura 23), de acordo com a norma ASTM D638, cujo sistema de amarração dos provetes pode ser visualizado na Figura 23.



Figura 23 – Sistema de amarração da máquina de ensaios mecânicos Zwick Z100

Neste ensaio submete-se o material a testar a uma força de tração uniaxial, com velocidade de deformação constante, até à rotura do material (caso ocorra). Durante o ensaio é registada a força e o alongamento do provete e a partir destes dados, determinam-se as propriedades mecânicas à tração do respetivo material.

A figura 24 mostra um esquema do sistema de tração numa máquina de tração universal.

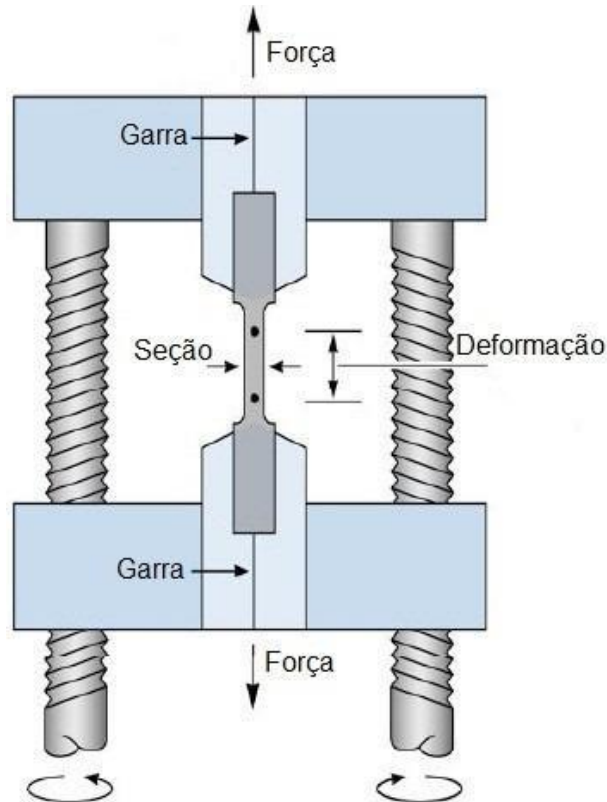


Figura 24 - Esquema do ensaio de tração uniaxial [28]

As equações (5) a (9) são as vulgarmente utilizadas para determinar as propriedades do material no comportamento à tração, como referenciado na norma ASTM D638.

Para a determinação da resistência à tração é utilizada a equação (4):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

em que,  $\sigma$  – Tensão,  $F$  – Força máxima que o provete suporta antes de se partir e  $A$  – Área da secção transversal original.

A partir da equação 4 determina-se também a tensão de cedência dos materiais dúcteis, para um valor típico de deformação correspondente a 0,2% em que,  $F_y$  – Força no ponto de cedência e  $A_0$  – Área da secção transversal original.

A equação (5) permite determinar a extensão,

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (5)$$

em que,  $\varepsilon$  – Deformação,  $\Delta L$  – Alongamento e  $L_0$  – Comprimento inicial.

Na determinação dos valores do módulo de Young é utilizada a equação:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

em que,  $E$  – Módulo de Young,  $\sigma$  – Tensão e  $\varepsilon$  – Deformação

A fórmula utilizada para o cálculo da deformação do material até à rotura é:

$$\text{Deformação (\%)} = \frac{l-l_0}{L_{\text{provete}}} \times 100\% \quad (7)$$

em que,  $l - l_0$  – Deslocamento do extensómetro e  $L_{\text{provete}}$  – Distancia entre os dois pontos do extensómetro = 60 mm

### 3.3.6. Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão foi realizado em cinco provetes segundo a norma ASTM D790 (com igual recurso à máquina universal eletromecânica de ensaios Z100 da Zwick).



Figura 25 - Ensaio de flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente no provete a meia distância dos seus apoios, designando-se assim o ensaio de flexão a três pontos. Em determinados pontos do provete a ensaiar, mede-se o valor da carga versus a flecha máxima obtida. O ensaio de flexão é bastante utilizado em materiais frágeis, pois permite determinar a tensão de rotura e o módulo de elasticidade à flexão. Em provetes com a mesma secção e dimensão, quanto menor for a distância entre apoios, mais elevado é o módulo de rotura obtido. Quanto maior for a velocidade de aplicação da força, mais elevada será a resistência à flexão [11].

O ensaio de flexão de materiais compósitos produz vários valores críticos que ajudam a avaliar o seu desempenho mecânico sob cargas de flexão. Estes valores são essenciais para que os engenheiros e projetistas compreendam o comportamento dos materiais compósitos em aplicações onde as cargas de flexão ou flexão são predominantes.

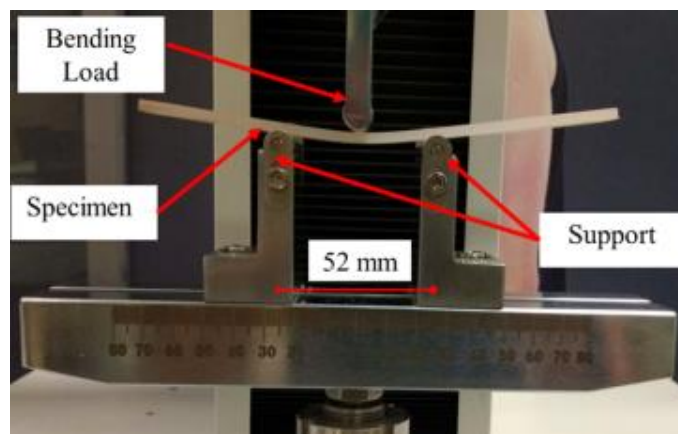


Figura 26 – Demonstração ensaio de flexão

**Resistência à flexão:** Esta é a tensão máxima que o material pode suportar em flexão antes de falhar. É calculado no ponto de falha a partir da carga máxima durante o teste, utilizando a fórmula:

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (8)$$

em que,  $F$  – Carga máxima aplicada (em Newtons),  $L$  – Vão de apoio (em metros),  $b$  – Largura do provete (em metros),  $d$  – Profundidade ou espessura do provete (em metros).

**Módulo de flexão:** Este valor indica a rigidez do material à flexão e é derivado da parte linear inicial da curva carga vs. deformação. A fórmula para calcular o módulo de flexão é:

$$\text{Módulo de flexão} = \frac{L^3m}{4bd^3} \quad (9)$$

em que,  $m$  – Declive da parte linear da curva carga-deflexão (em Newtons por metro),  $L$  – Vão de apoio (em metros),  $b$  – Largura do provete (em metros),  $d$  – Profundidade ou espessura do provete (em metros).

**Curva tensão-deformação:** A tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\varepsilon$ ) em qualquer ponto podem ser calculadas utilizando as fórmulas para a tensão de flexão e a deformação derivada das medições de deflexão, respetivamente. A deformação num ensaio de flexão, particularmente para a fibra mais externa, é:

$$\varepsilon = \frac{6Dh}{L^2} \quad (10)$$

em que,  $D$  – Deflexão no ponto médio,  $h$  - Distância do eixo neutro (tipicamente  $d/2$  para a fibra mais externa),  $L$  – Vão de apoio.

Os ensaios de flexão fornecem informações sobre o desempenho mecânico do material nestas condições de carregamento, nomeadamente durabilidade e mecanismos de falha sob cargas de flexão. Estas conclusões são essenciais para o processo de seleção de materiais,

conceção estrutural, controlo de qualidade e desenvolvimento de novos materiais adaptados a aplicações e critérios de desempenho específicos.

## 4. Resultados dos trabalhos experimentais

No presente capítulo são apresentados os resultados de todos os ensaios térmicos e mecânicos bem como a sua análise e comparação com a literatura consultada e descrita no capítulo dois. A ordem de apresentação dos ensaios é a mesma do capítulo três.

### 4.1. Testes DSC

Os ensaios laboratoriais de DSC realizado em todas as amostras foram precedidos de um ensaio de teste com ambos os materiais virgens (PP e PS) destinado a afinar os parâmetros do ensaio.

#### 4.1.1. Polipropileno

Os resultados dos ensaios DSC relativos ao polipropileno virgem e com as cargas encontram-se representados graficamente na figura 27, 28 e 29. Neste gráfico com os resultados dos ensaios DSC os valores que se destacam são os obtidos para PP com argila. Estas curvas apresentam uma reação endotérmica (da esquerda para a direita), e a curva superior representa uma reação exotérmica (da direita para a esquerda). A curva superior permite identificar a temperatura de cristalização do material. Já a curva inferior permite identificar a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão dos materiais.

De acordo com a figura 27, a curva que se destaca mais é a do PP virgem que absorveu uma quantidade de energia calorífica maior. Verifica-se igualmente uma variação em termos de temperaturas registadas na curva superior, com uma deslocação em direção aos 100°C, em particular quando é adicionado 3% de argila à matriz.

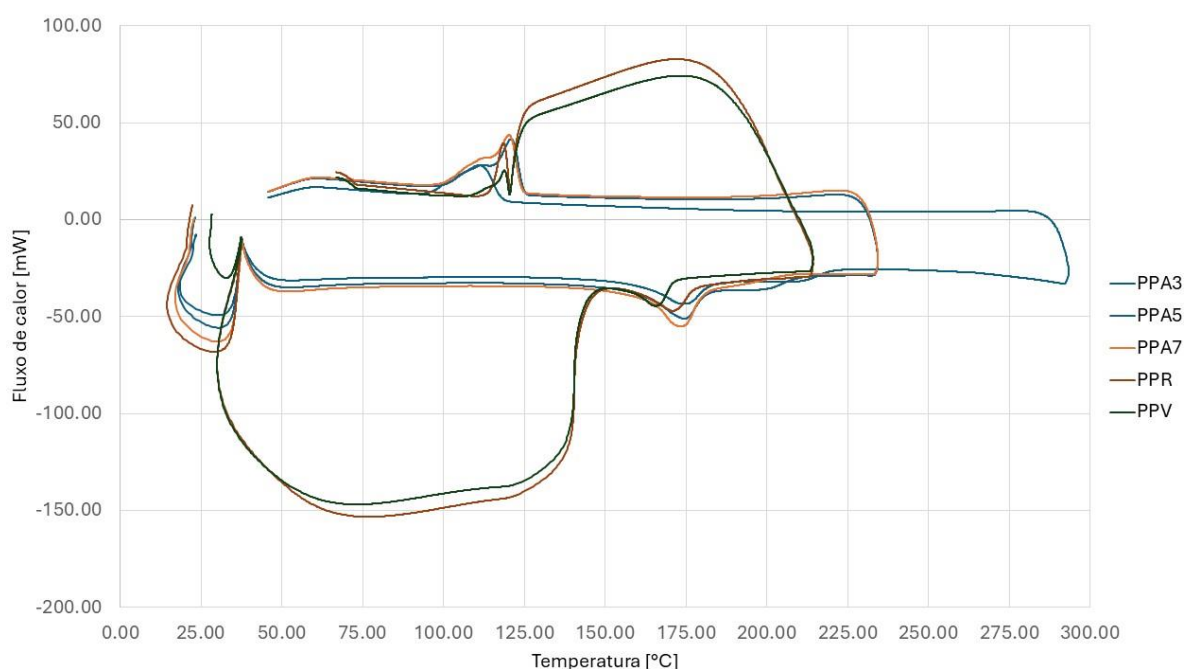


Figura 27 – Ensaio DSC do PP com argila

No gráfico 27 podemos observar que as temperaturas de fusão ocorrem entre os 160 e os 180°C com destaque para o PP virgem e reciclado a acontecer ligeiramente mais cedo, ou seja, a uma temperatura inferior. Quanto à temperatura de cristalização, esta ocorre entre os 100 e os 125°C.

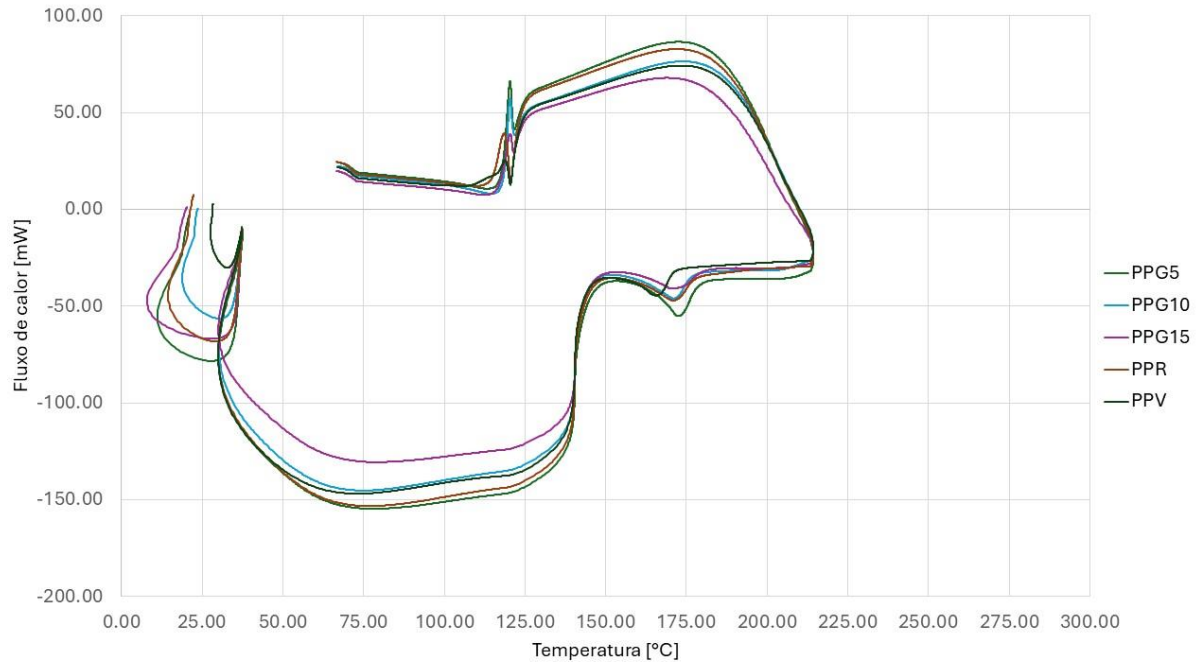


Figura 28 – Ensaio DSC do PP com grafite

Relativamente ao comportamento do PP com grafite, ilustrado na Figura 28, destaca-se o PP com 15% de grafite, o qual apresenta resultados próximos do PP reciclado, no entanto as duas matrizes com a menor percentagem de grafite estão deslocadas no sentido de aumento da energia calorífica absorvida na curva superior, não se verificando uma diferença tão acentuada entre os cinco resultados apresentados na curva inferior. Como identificado na figura 27, na figura 28 também se verifica que as temperaturas de fusão ocorrem entre os 160 e os 180°C. Quanto à temperatura de cristalização, esta ocorre entre os 110 e os 125°C.

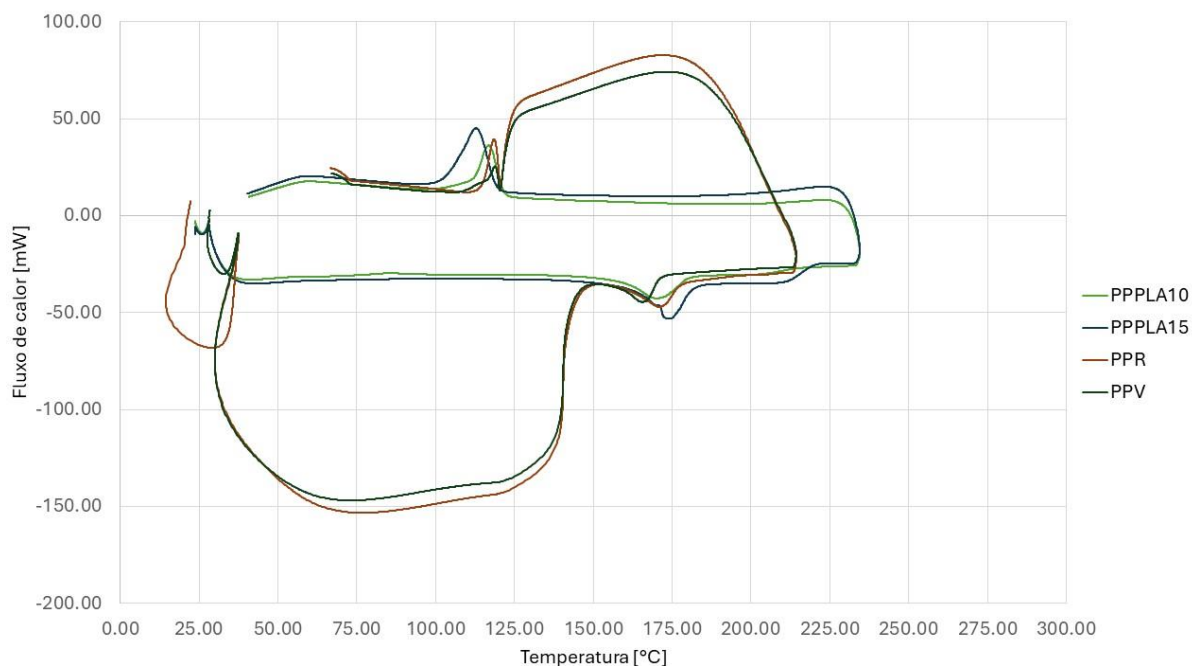


Figura 29 – Ensaio DSC do PP com PLA

Relativamente ao comportamento do PP com o PLA, ilustrado na Figura 29, destaca-se o PP com 15% de PLA, o qual apresenta valores um pouco afastado dos restantes podendo assumir essa tendência com o aumento da carga. Verifica-se também que as temperaturas de fusão ocorrem entre os 160 e os 180°C. Quanto à temperatura de cristalização, esta ocorre entre os 100 e os 125°C.

#### 4.1.2. Poliestireno

Os resultados dos ensaios DSC relativos ao poliestireno e respetivas cargas encontram-se representados graficamente abaixo (Figura 30 a 32). A curva superior dos gráficos permite identificar a temperatura de cristalização (a qual só é visível com PLA). De acordo com a figuras, todos os materiais apresentam um comportamento similar, independentemente da percentagem das cargas utilizadas.

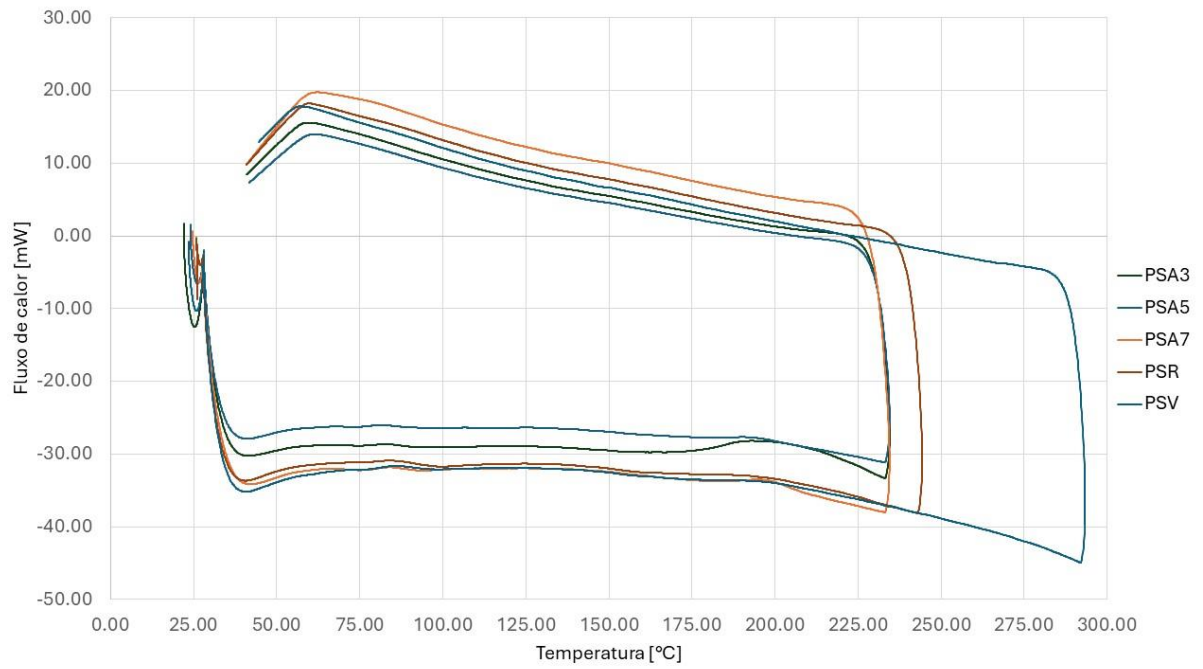


Figura 30 – Ensaio DSC do PS com argila

De entre todas as curvas apresentadas na figura 30, só é possível observar a zona onde corre cristalização, que ocorre na zona dos 60°C e é muito idêntica entre todos no entanto nota-se um aumento na quantidade de energia absorvida com as matrizes sem carga entre o PS com 7% de argila e o PS com 3 e 5% de argila.

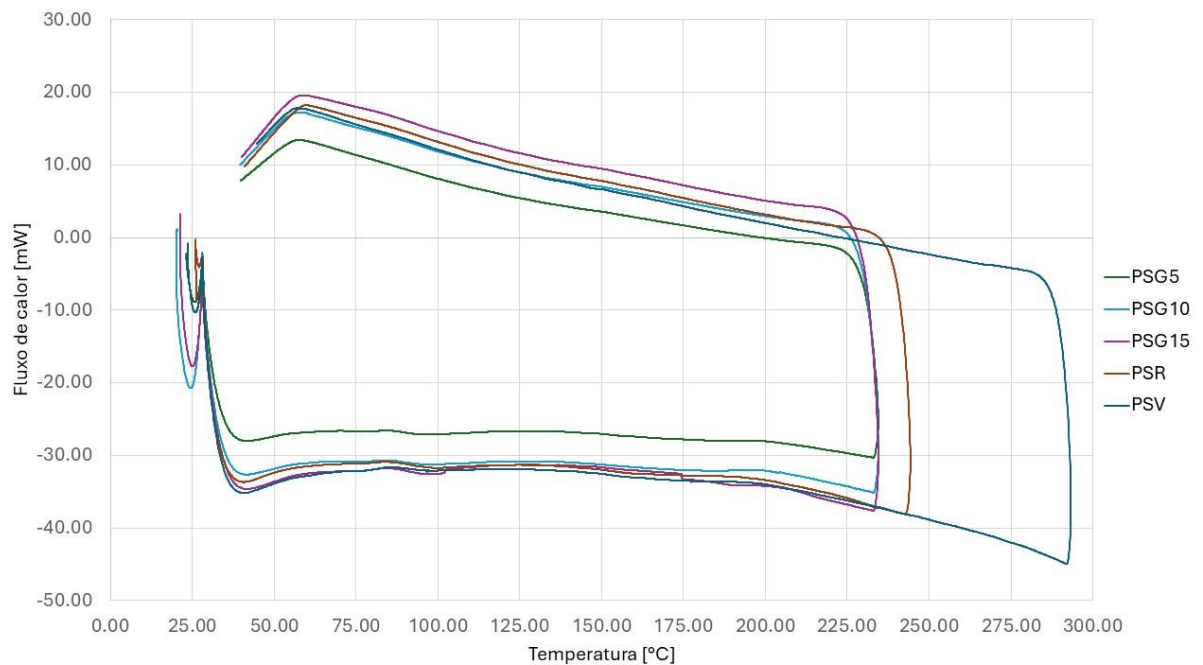


Figura 31 – Ensaio DSC do PS com grafite

Na figura 31, nota-se que a zona correspondente à temperatura de cristalização se encontra na gama dos 60°C e o único que se destaca é com 5% de grafite, sendo que este tem um valor inferior no que diz respeito à quantidade de energia calorífica.

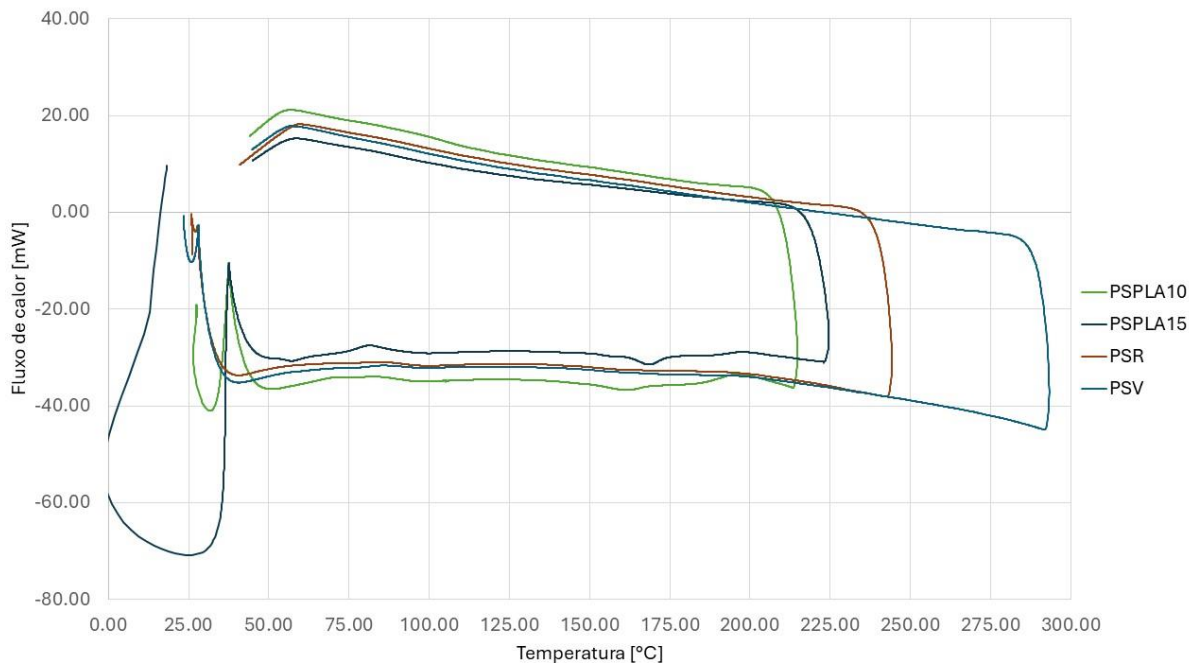


Figura 32 – Ensaio DSC do PS com PLA

Relativamente ao PS com PLA, os valores para a temperatura de cristalização também se encontram na zona dos 60°C e o que se destaca mais é com 10% de PLA, tendo um valor da energia calorífica ligeiramente superior.

## 4.2. Ensaio de densidade

O ensaio de densidade foi efetuado com uma temperatura da água de 20°C, que corresponde a um  $\rho_{H_2O} = 0,9982\text{g/ml}$ . A densidade do material é determinada pela equação (2) presente no capítulo 3.2.2. Relativamente à densidade, a maioria dos valores são mais elevados para as misturas com cargas do que para as misturas sem qualquer reforço o que indica uma possível desvantagem no que diz respeito ao peso de uma peça que seja produzida com um destes materiais.

### 4.2.1. Polipropileno

Através da análise do gráfico abaixo, os valores estão muito próximos à exceção de uma queda no PP reciclado o que pode ser justificado por contaminação com outros materiais aquando da sua reciclagem e trituração e de uma eventual degradação sofrida durante o processo de injeção. Todos os valores se comparados com o PP virgem, não apresentam grande variação.

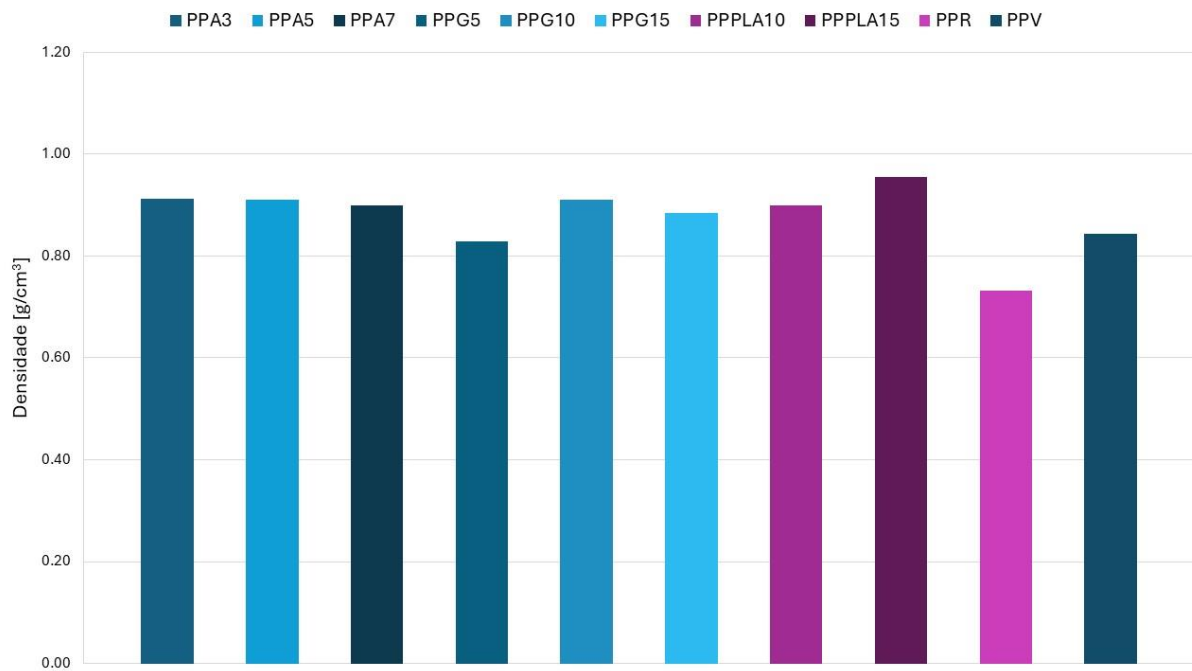


Figura 33 – Densidade PP

#### 4.2.2. Poliestireno

Da mesma forma que se verificou para o PP, não há grandes variações provocadas pelas cargas exceto com o PLA e para 15% de grafite. Mesmo a densidade do PLA ser superior à do PS quando estudado isoladamente, quando misturado com o PS, fez a dureza global baixar o que pode ser explicado pelo processo de injeção e fraca mistura da carga com a matriz.

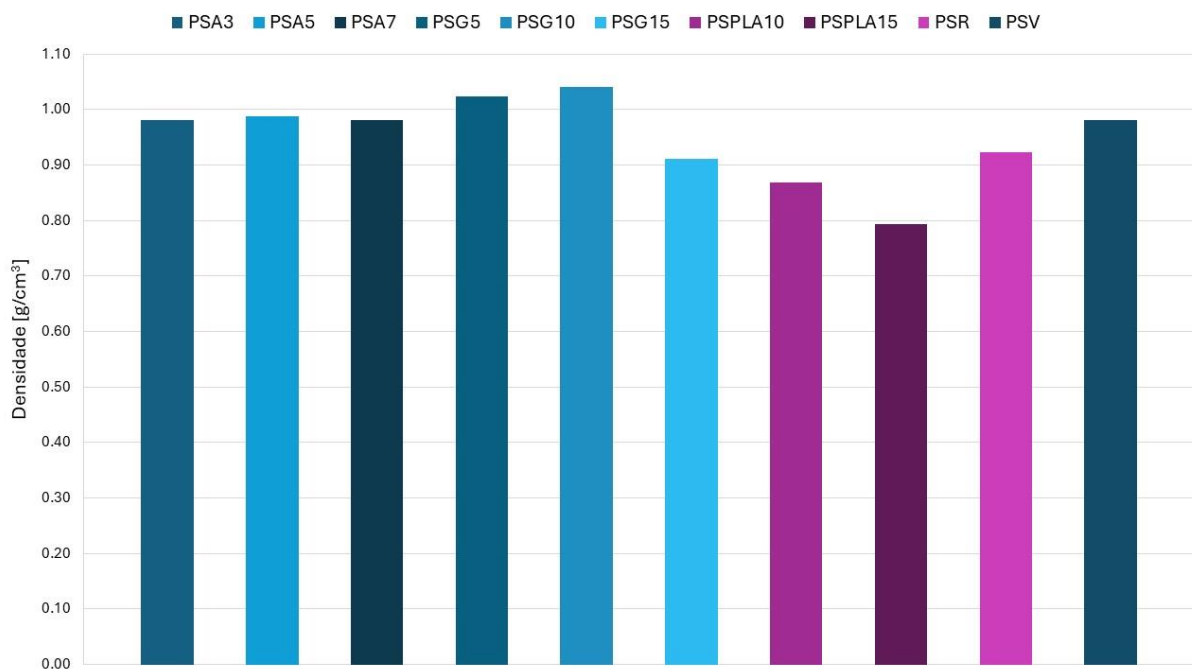


Figura 34 – Densidade PS

### 4.3. Índice de Fluidez

No cálculo do índice de fluidez foram retiradas diversas amostras para análise através do equipamento apresentado na figura 20 as quais, posteriormente, foram pesadas, tendo sido depois obtida a média desses valores para usar na equação e obter o índice de fluidez do material.

#### 4.3.1. Polipropileno

Os resultados relativos ao ensaio para obter o índice de fluidez encontram-se representados na figura 35. Já na figura 36 e 37 são representados a média e desvio padrão dos ensaios realizados, uma vez que o índice de fluidez foi calculado com base numa média de 5 amostras recolhidas.

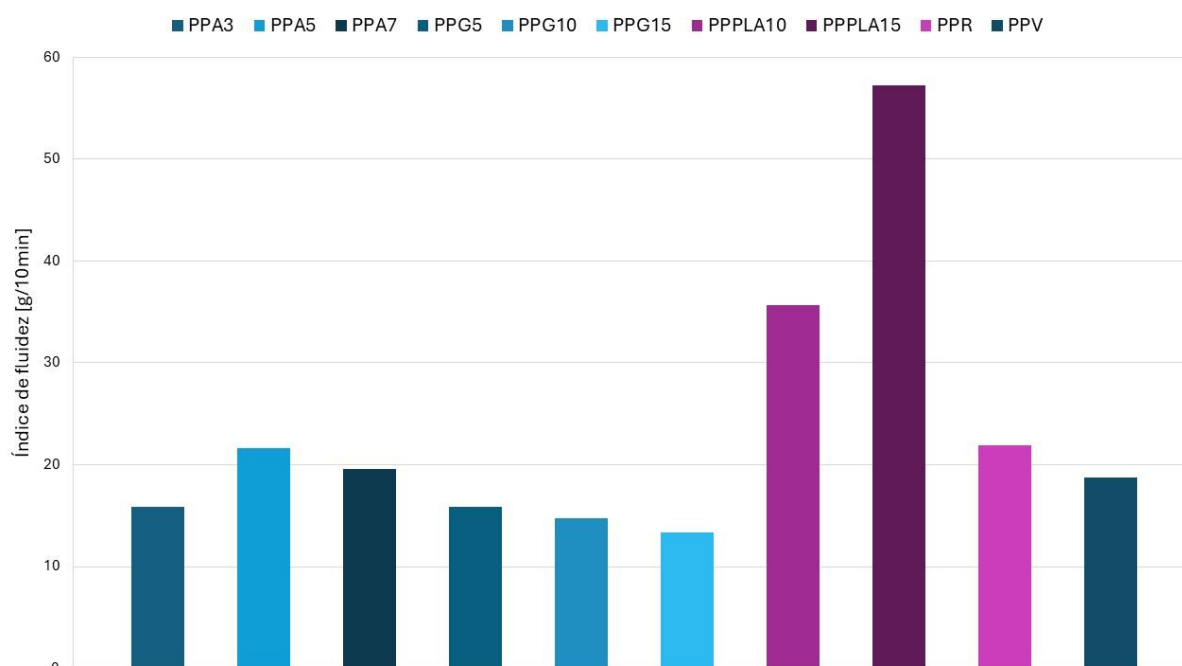


Figura 35 – Índice de fluidez do PP

Os valores que se destacam na figura 35 são os de PP com grafite, onde se verifica que a presença da grafite diminui o valor do índice de fluidez. Nas misturas com PLA, os valores são muito superiores. O índice de fluidez do PLA isolado é bastante superior ao do PP, o que pode explicar tal facto, além de ser um material difícil de injetar e portanto, também difícil de medir o índice de fluidez com o equipamento utilizado.

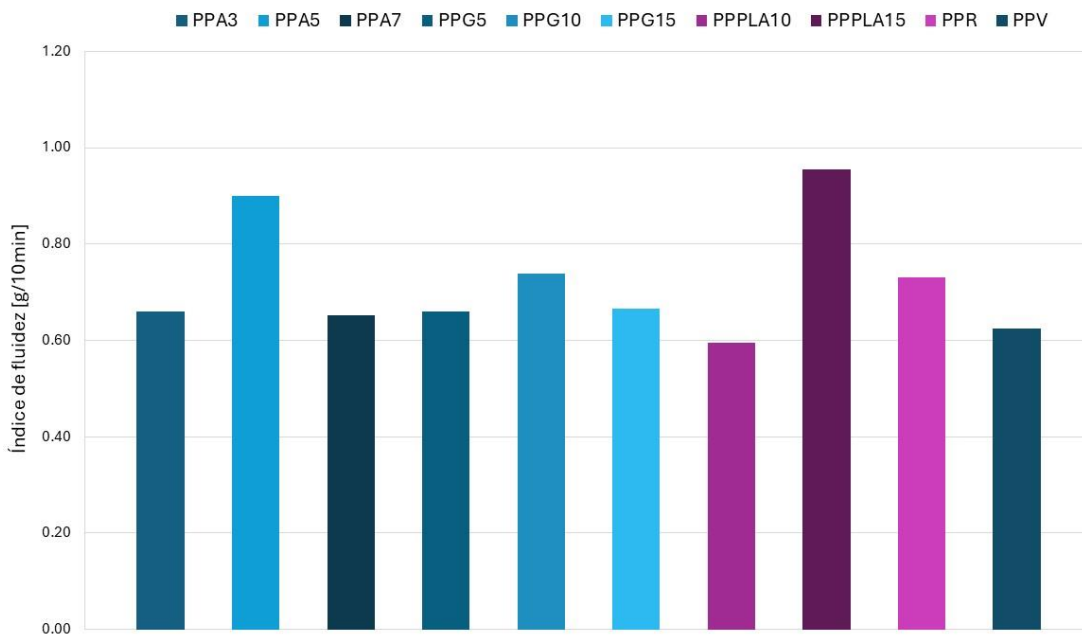


Figura 36 - Média do índice de fluidez do PP

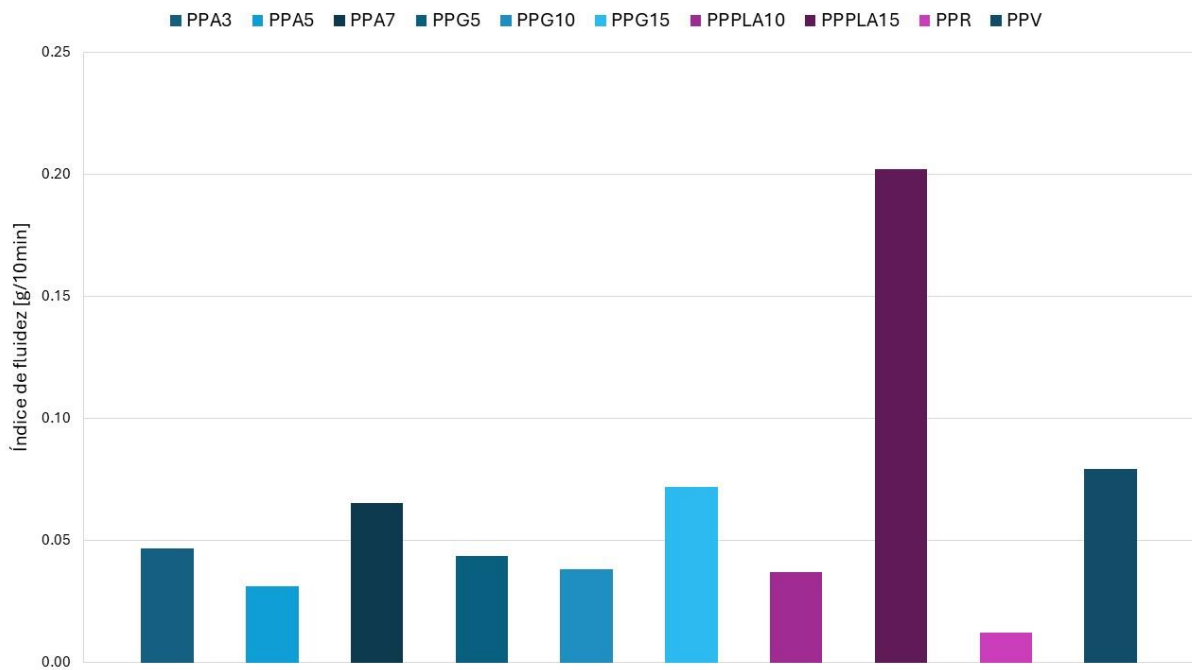


Figura 37 – Desvio padrão do índice de fluidez do PP

#### 4.3.2. Poliestireno

Os resultados relativos ao ensaio para obter o índice de fluidez encontra-se representado na figura 38, 39 (média) e 40 (desvio padrão), uma vez que o índice de fluidez foi calculado com base numa média de 5 amostras retiradas.

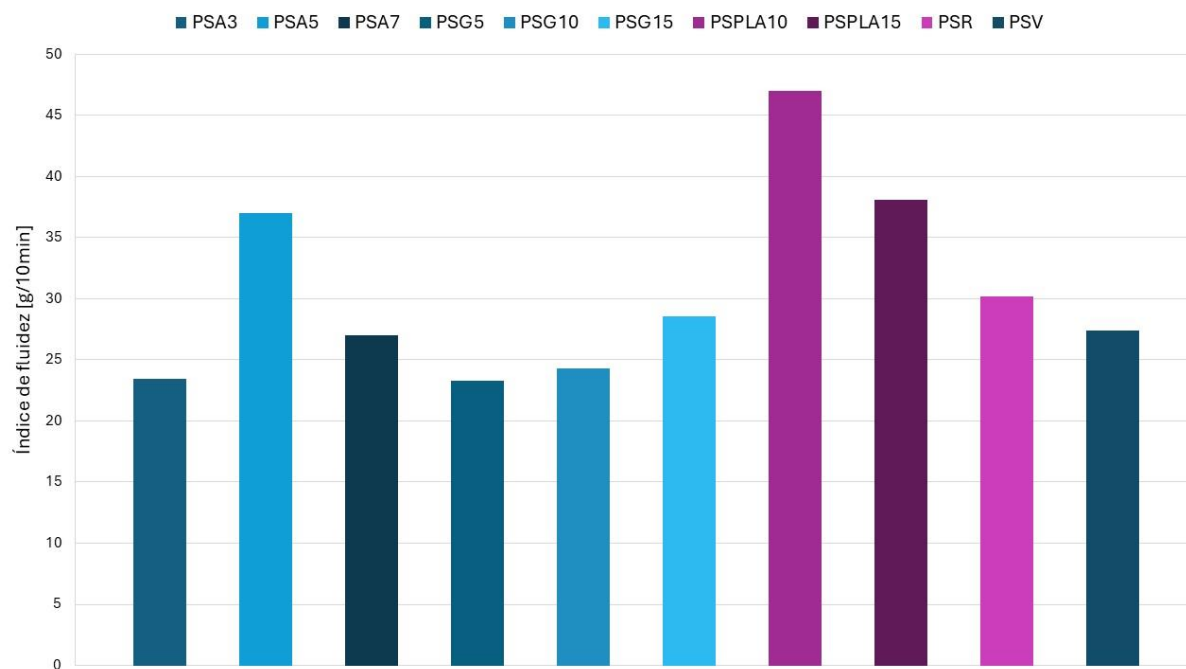


Figura 38 - Índice de fluidez do PS

Em relação ao PS, os valores obtidos para o índice de fluidez não apresentam grande oscilação. Verificamos que para a mistura com 5% de argila e para o PLA, o índice de fluidez em relação ao PS virgem é bem superior. A argila, devido à sua eventual variação de tamanho de grão, pode ter provocado estas diferenças.

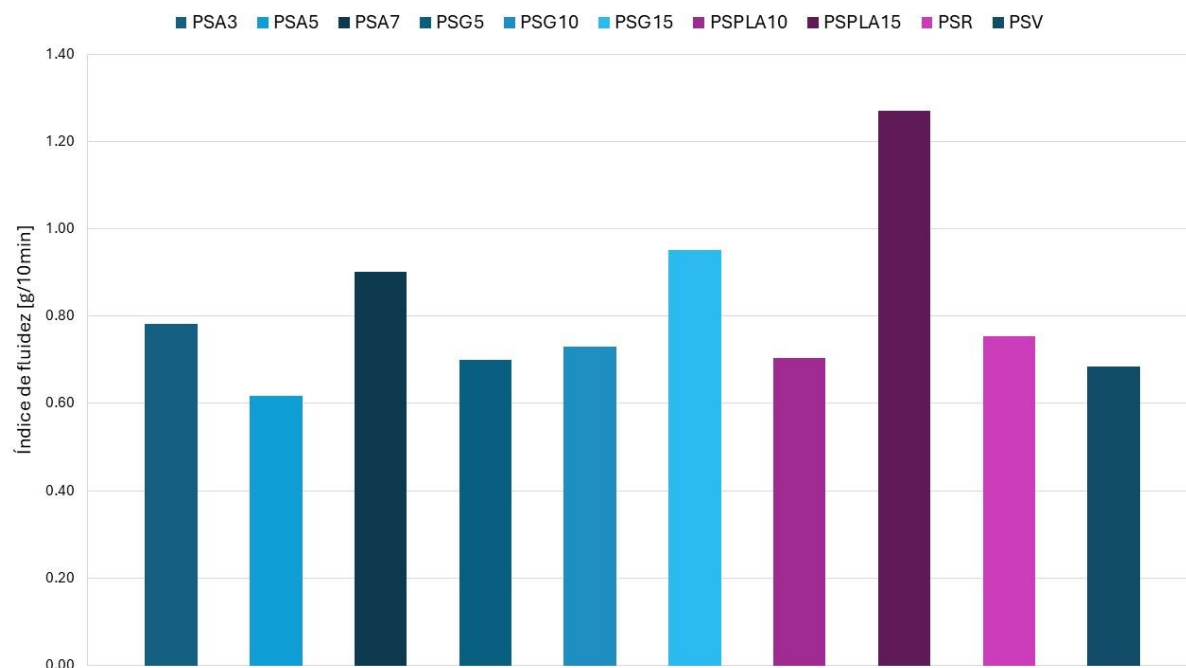


Figura 39 - Média do índice de fluidez do PS

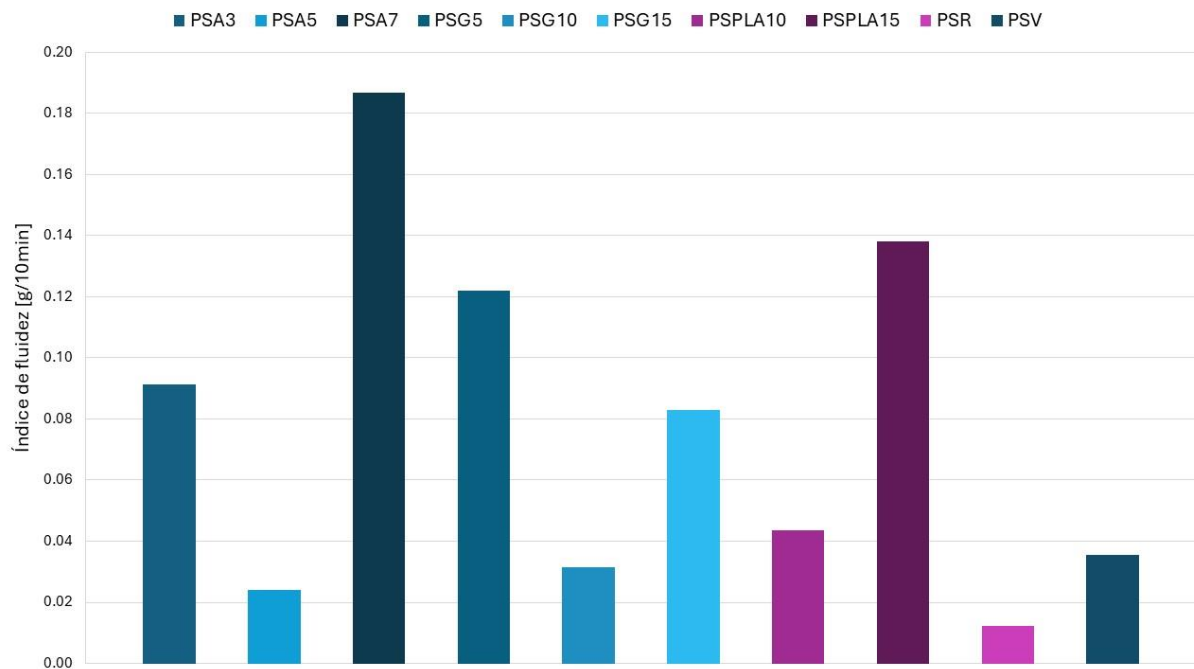


Figura 40 - Desvio padrão do índice de fluidez do PS

#### 4.4. Dureza

O ensaio de dureza Shore D foi efetuado nos diversos provetes de todos os materiais em estudo, em cinco pontos de medição distintos em cada amostra.

##### 4.4.1. Polipropileno

A dureza medida nos provetes de PP encontram-se ilustrados na Figura 41, onde se destaca uma diminuição da mesma quando a grafite é incorporada. A utilização de argila e PLA como cargas leva a um aumento da dureza do PP.

Na primeira coluna da figura 41 está a dureza instantânea e na segunda a dureza ao fim de 15 segundos (o código de cores representado na legenda da figura corresponde à primeira coluna de cada material ensaiado). Na figura 42 encontram-se os desvios padrão da dureza instantânea (primeira coluna) e na segunda coluna é apresentada a dureza ao fim de 15 segundos.

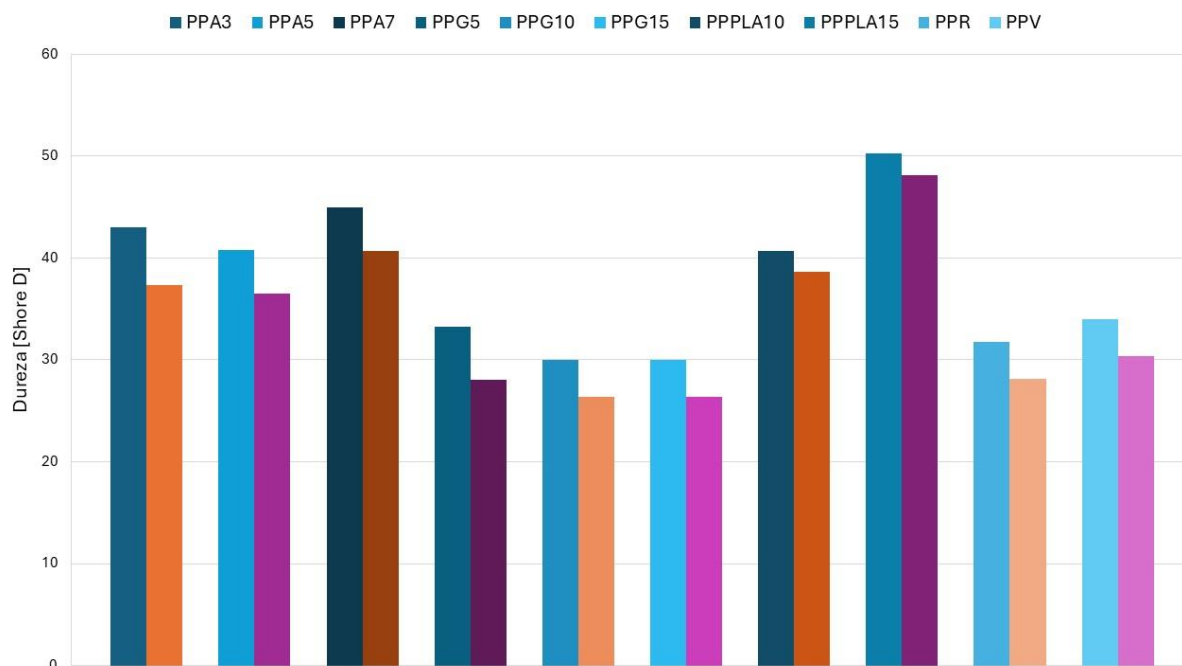


Figura 41 - Média da dureza Shore D do PP

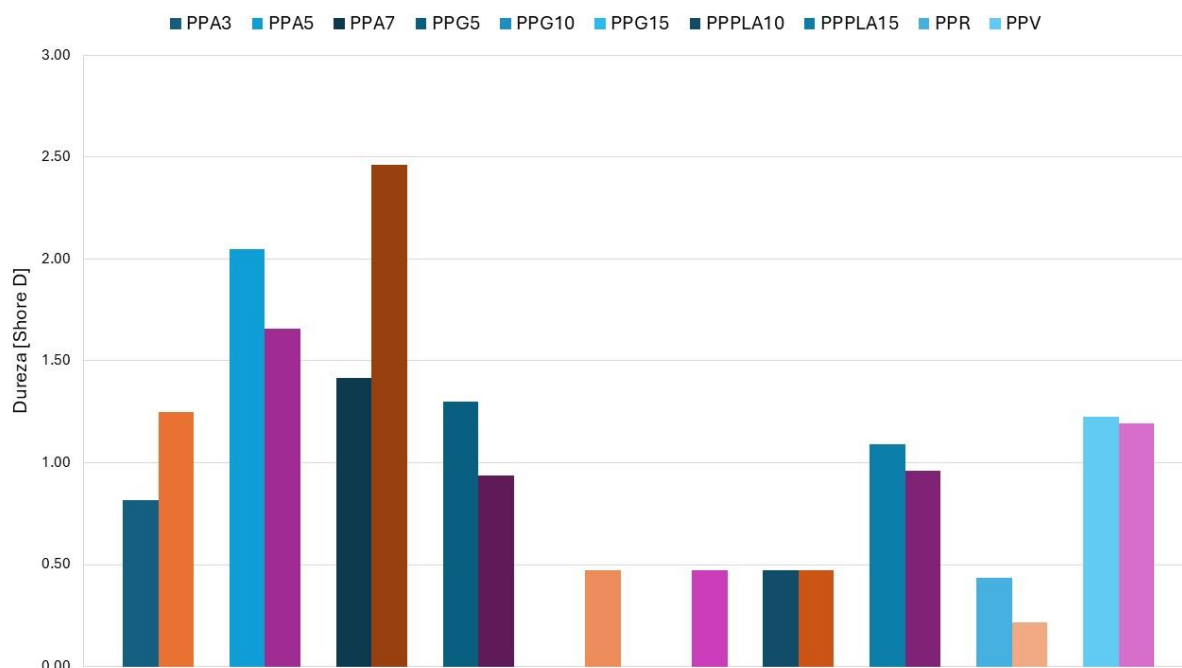


Figura 42 - Desvio padrão da dureza Shore D do PP

#### 4.4.2. Poliestireno

A dureza medida no PS encontra-se ilustrada na figura 43, onde se destaca uma diminuição da mesma quando a grafite é incorporada. A utilização de argila e PLA como cargas leva a um aumento da dureza.

Na primeira coluna da figura 43 é ilustrada a dureza instantânea e na segunda a dureza ao fim de 15 segundos (o código de cores representado na legenda da figura corresponde à primeira coluna de cada material ensaiado). Na figura 44 encontram-se os desvios padrão da dureza instantânea (primeira coluna) e na segunda a dureza ao fim de 15 segundos.

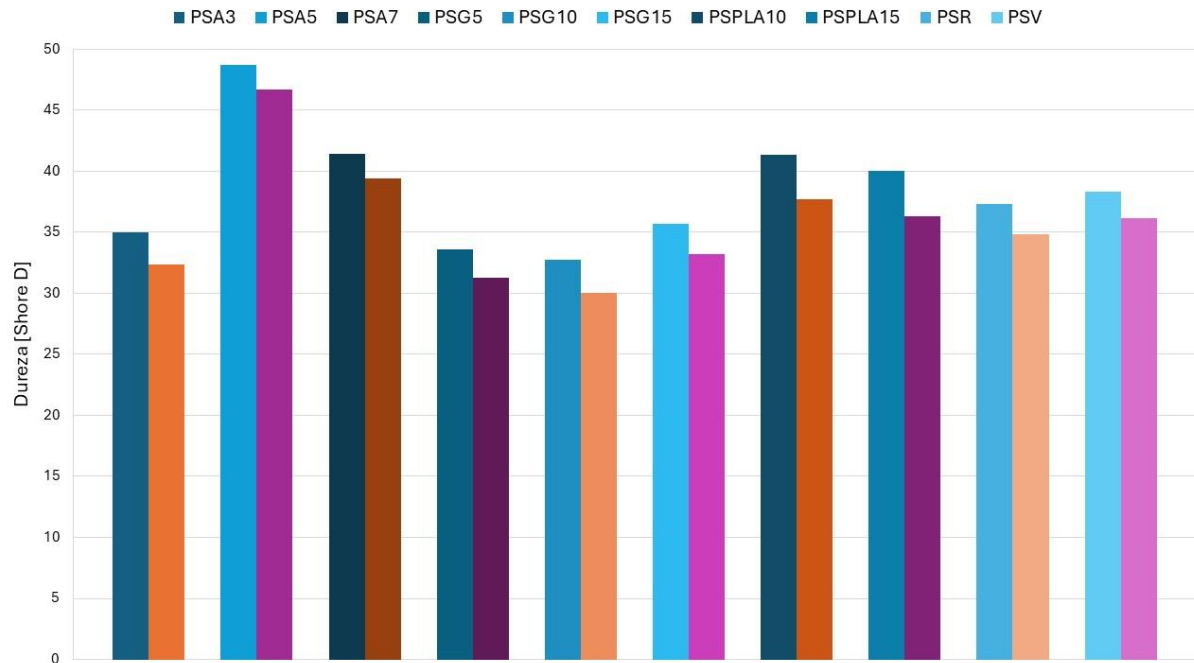


Figura 43 - Média da dureza Shore D do PS

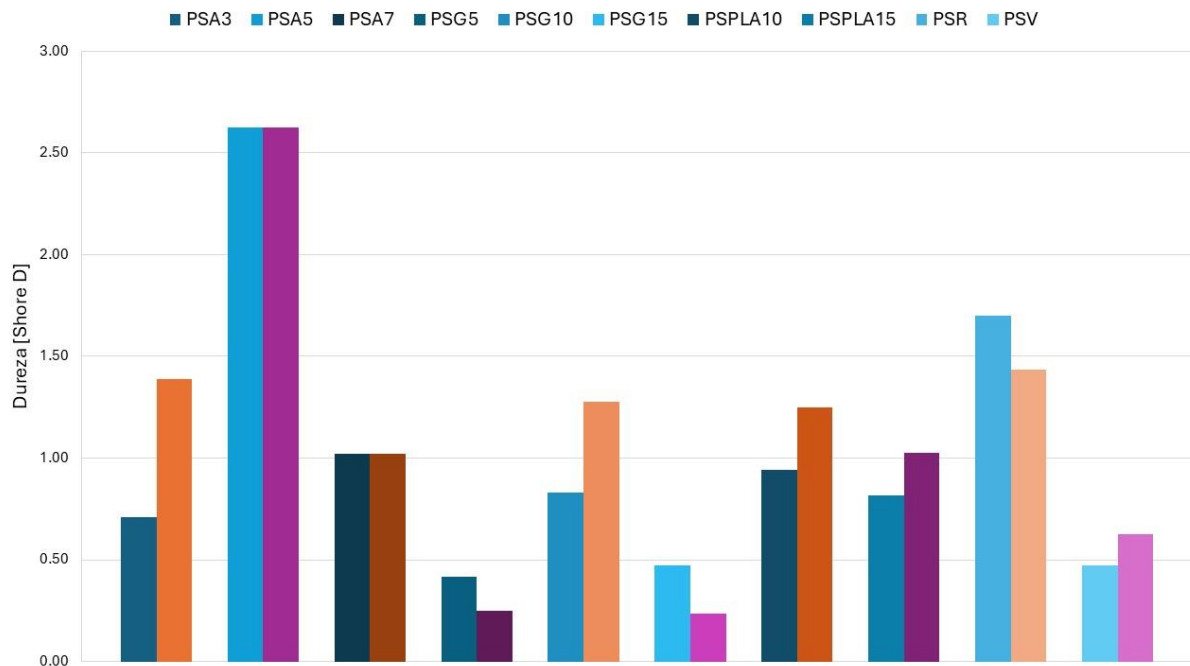


Figura 44 - Desvio padrão da dureza Shore D do PS

## 4.5. Ensaio de tração

O ensaio de tração uniaxial foi realizado em 6 amostras de cada material de forma a obter uma curva tipo para cada um deles. Os resultados dos ensaios de tração uniaxial são apresentados nas figuras 45 a 50.

### 4.5.1. Polipropileno

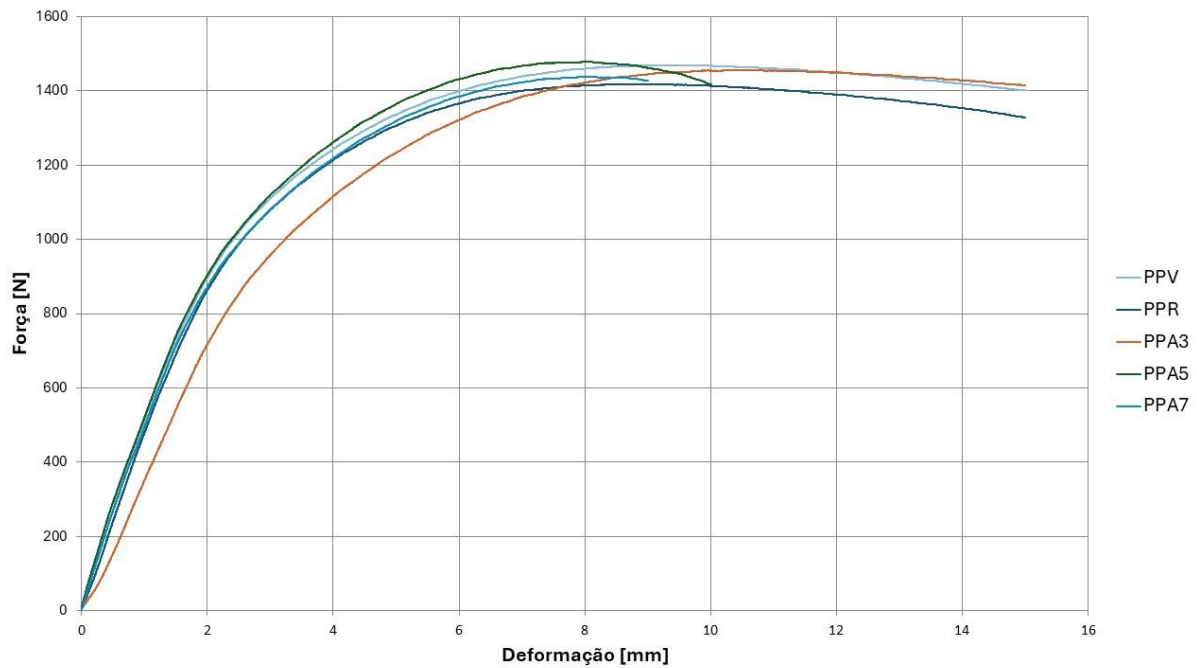


Figura 45 - Ensaio de tração do PP com Argila – Tensão – Deformação

Podemos ver que, na figura 45, a adição de cargas entardece a força máxima que o material aguenta até atingir a rotura (ponto verificado pelo topo da curva, onde começa uma trajetória descendente).

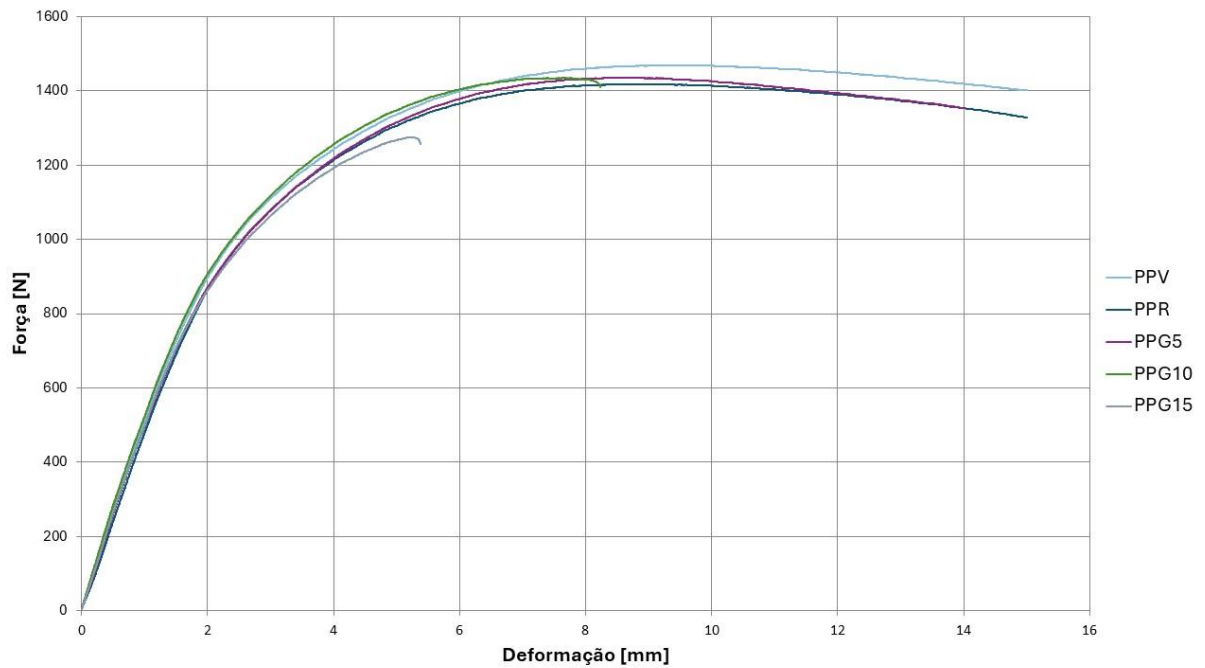


Figura 46 - Ensaio de tração do PP com Grafite – Tensão – Deformação

De acordo com a figura 46, a incorporação de 15% de grafite resulta numa redução da força máxima em relação às outras percentagens de grafite. Com a utilização de carga de PLA (Figura 47) foi onde se verificou o pior desempenho em que a rotura aconteceu após uma deformação reduzida.

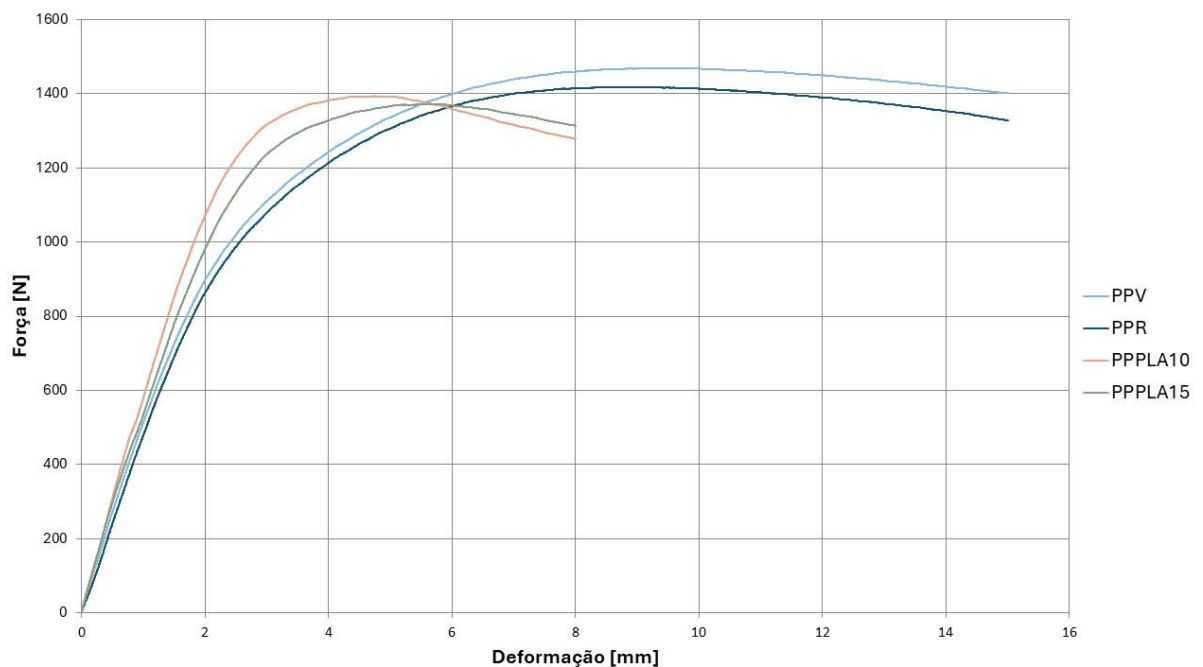


Figura 47 - Ensaio de tração do PP com PLA – Tensão – Deformação

O PLA provocou uma rotura mais cedo em relação ao PP sem cargas, no entanto o valor da tensão é idêntico.

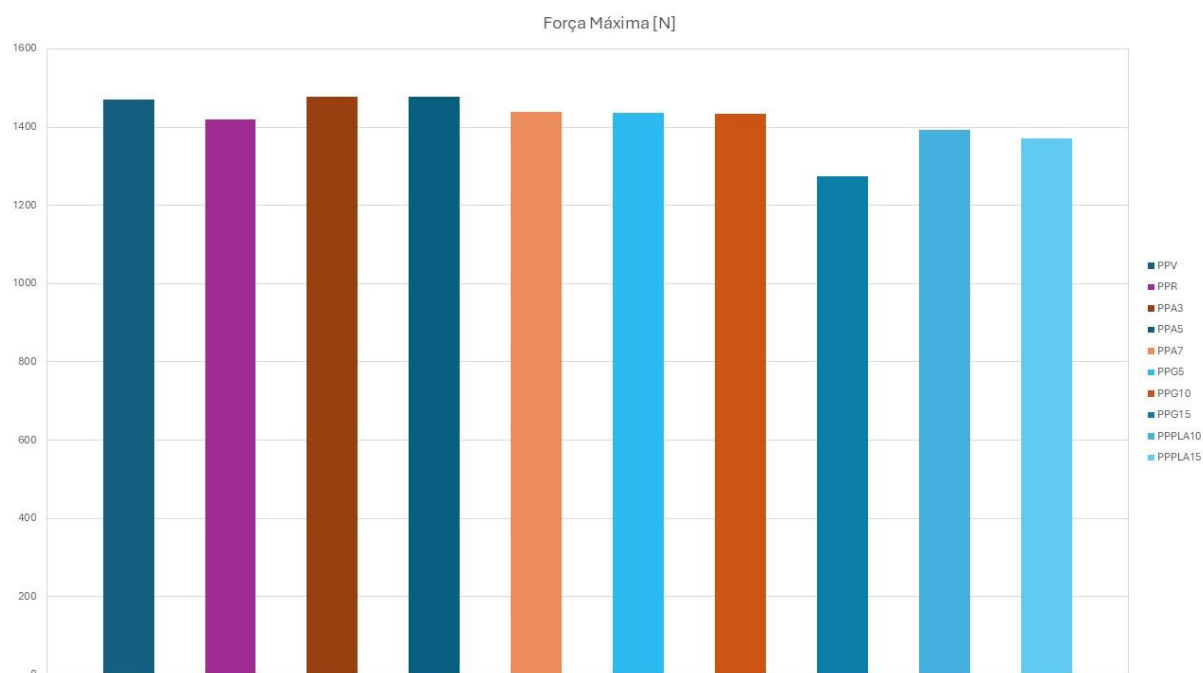


Figura 48 - Ensaio de tração do PP – Força máxima [N]

Pela análise da figura 48, que complementa as figuras anteriores, podemos ver que as forças máximas que cada provete suporta esta sempre na ordem dos 1400N exceto para o PP com 15% de grafite que está perto dos 1300N o que poderia indicar uma tendência, no entanto com 5 e 10% o PP não apresenta uma diferença perceptível. De notar também que ambos os PP com PLA ficaram ligeiramente abaixo dos 1400N.

#### 4.5.2. Poliestireno

Pela análise da figura 49, relativa ao PS com argila, podemos verificar que com as cargas o valor da tensão é inferior, ou seja, poderá indicar que a coesão molecular será mais frágil com a adição de argila provocando uma rotura com uma força menor.

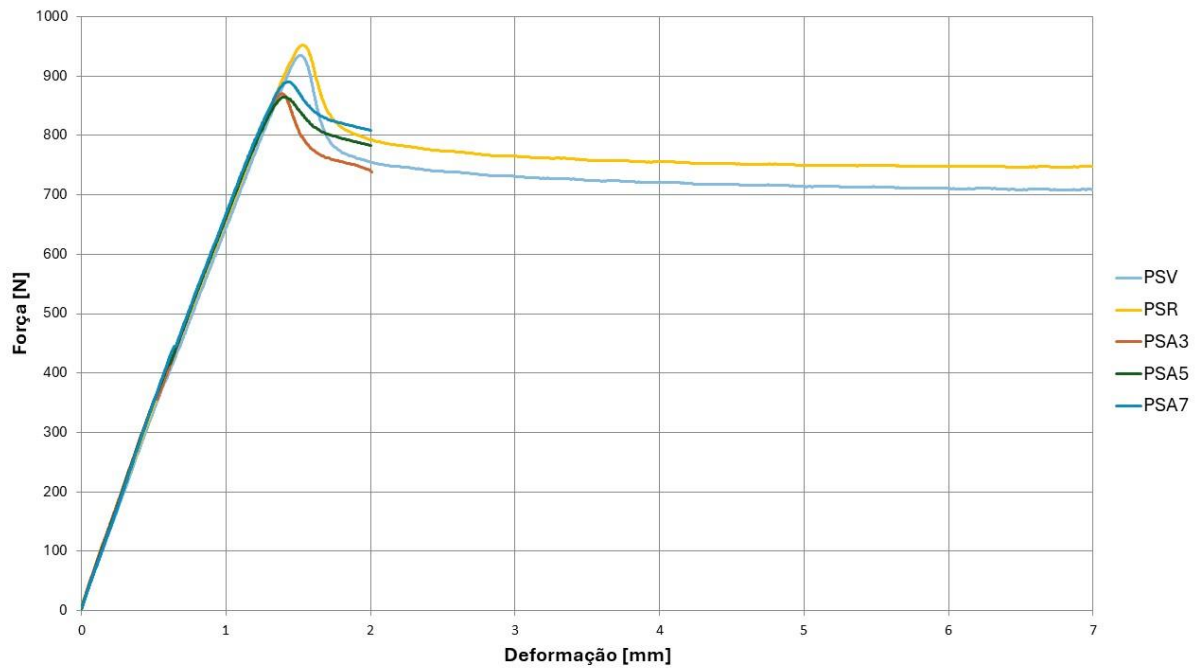


Figura 49 - Ensaio de tração do PS com Argila – Tensão - Deformação

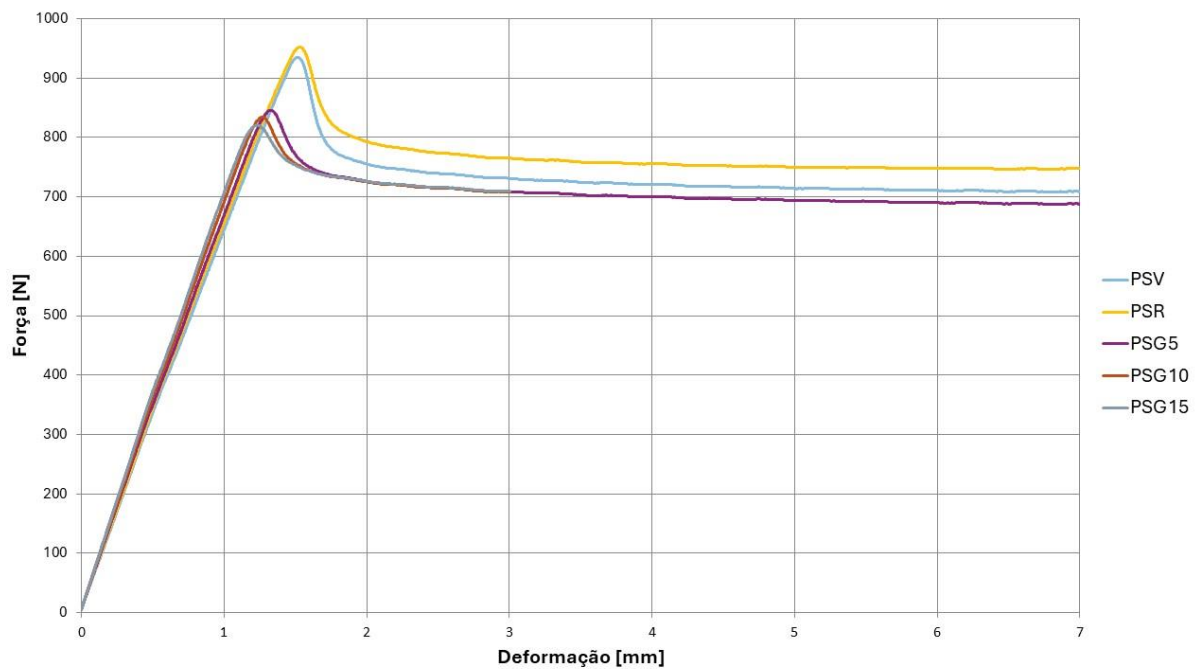


Figura 50 - Ensaio de tração do PS com Grafite – Tensão – Deformação

Em todos os ensaios ocorreu a rotura dos provetes, e é de notar que a maior diferença é na grafite com um declive mais acentuado e uma rotura mais cedo. É interessante também o facto de com maior percentagem de grafite, menor é o deslocamento obtido até à rotura do provete.

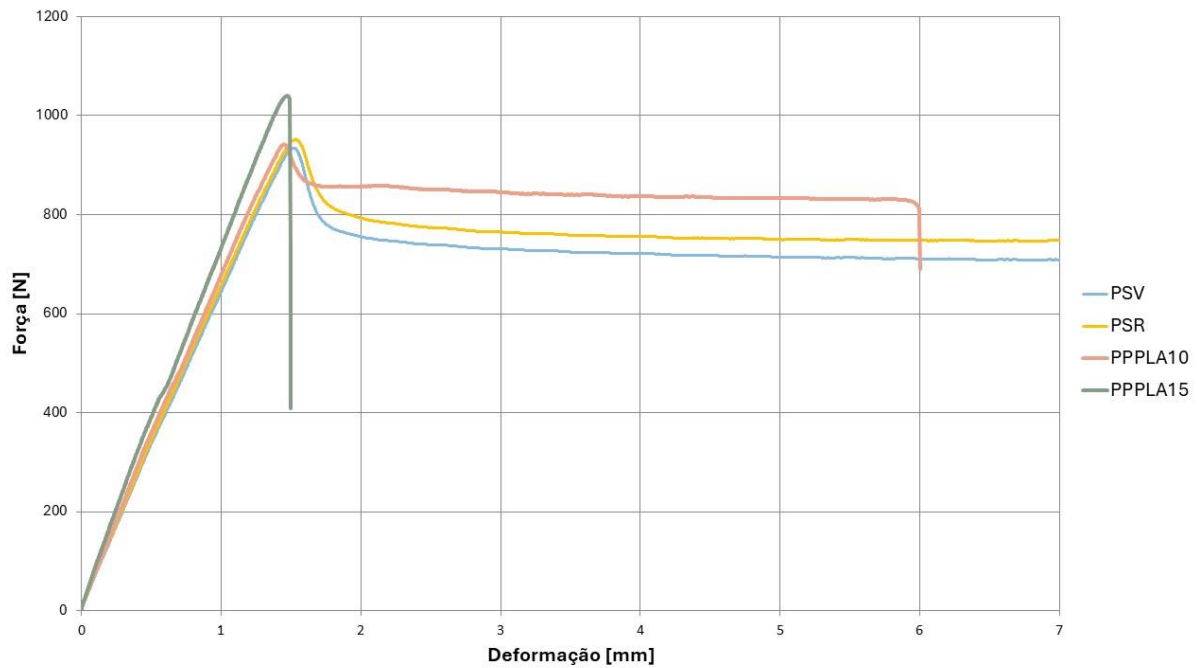


Figura 51 – Ensaio de tração do PS com PLA – Tensão – Deformação

Através das curvas obtidas para os PS com PLA, nota-se que com 15% o provete quebra rapidamente no entanto com um valor de tensão mais elevado. Com 10% a curva obtida esta muito próxima dos provetes sem carga.

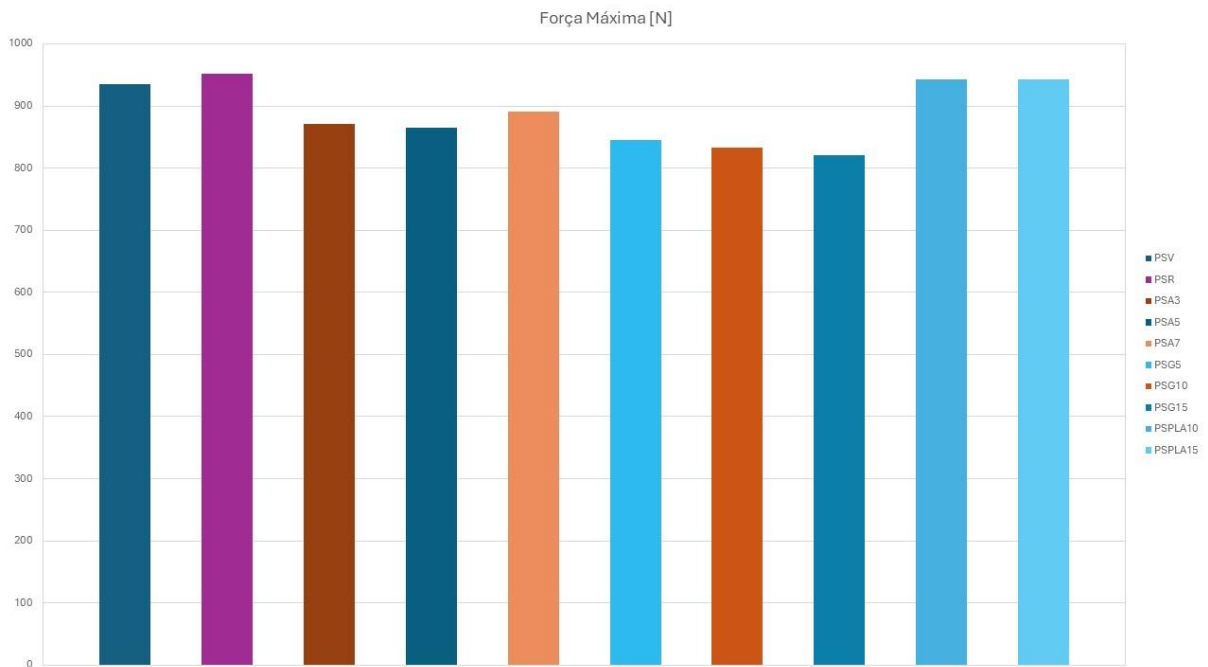


Figura 52 - Ensaio de tração do PP – Força máxima [N]

Em relação a força máxima admitida por cada provete notamos que todos eles estão abaixo dos valores do PS sem carga, à exceção do PS com PLA. Já com grafite os valores são mais baixos e com uma tendência inversamente proporcional ao aumento da carga.

## 4.6. Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi realizado no mesmo equipamento que o ensaio de tração, mas com o adequado apparatus experimental para flexão em 3 pontos. Antes de realizar o ensaio e de acordo com a norma mencionada no capítulo 3, é necessário calcular a distância entre amarras, ou seja, a distância entre os pontos onde o provete é fixado.

### 4.6.1. Polipropileno

Na figura 53 encontram-se representadas as curvas relativas ao ensaio de flexão do PP com argila. De notar que os valores mais baixos são para os provetes sem carga. Podemos ver também que o ponto mais alto das curvas dos materiais com carga esta entre o PP reciclado e o PP virgem.

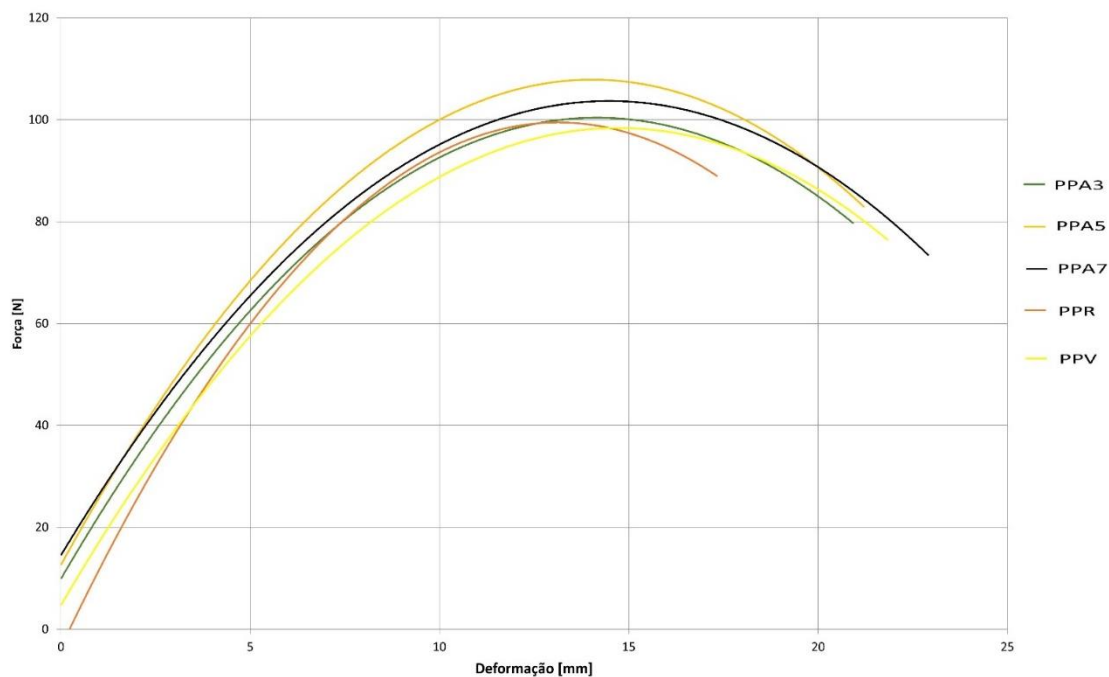


Figura 53 – Ensaio de flexão do PP com Argila

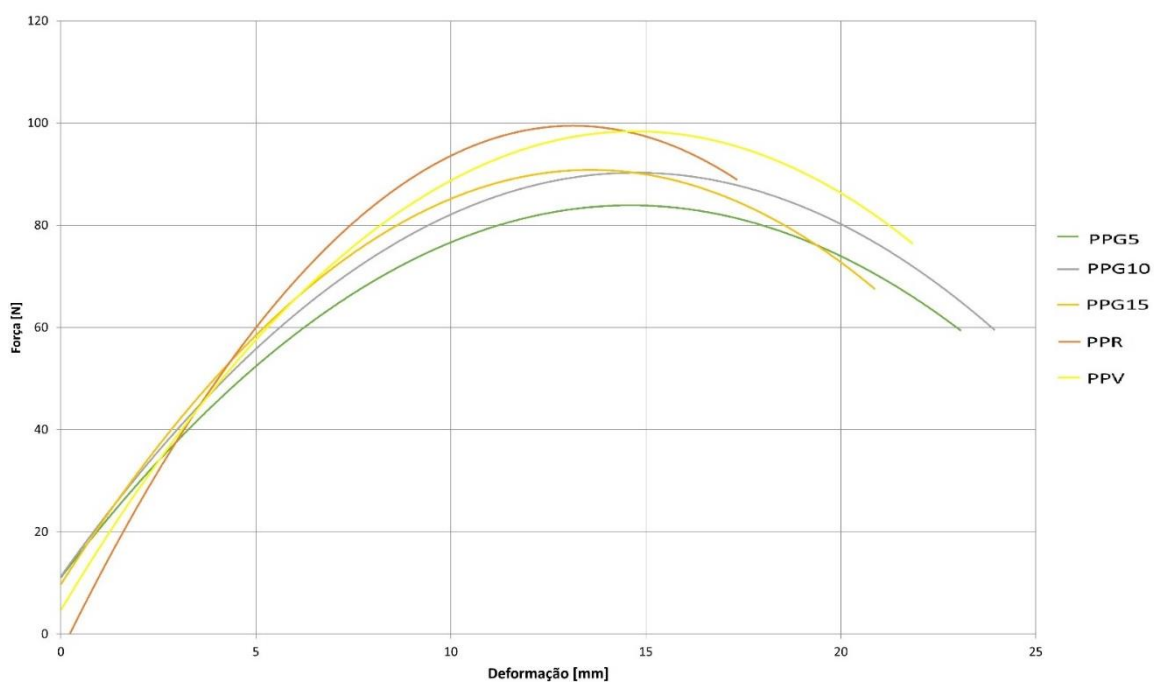


Figura 54 – Ensaio de flexão do PP com Grafite

O PP com grafite (Figura 54) apresenta também curvas muito idênticas, mas para valores mais baixos de força máxima para ambos os PP sem grafite, sendo o que apresenta menor valor aquele que tem menor quantidade de grafite.

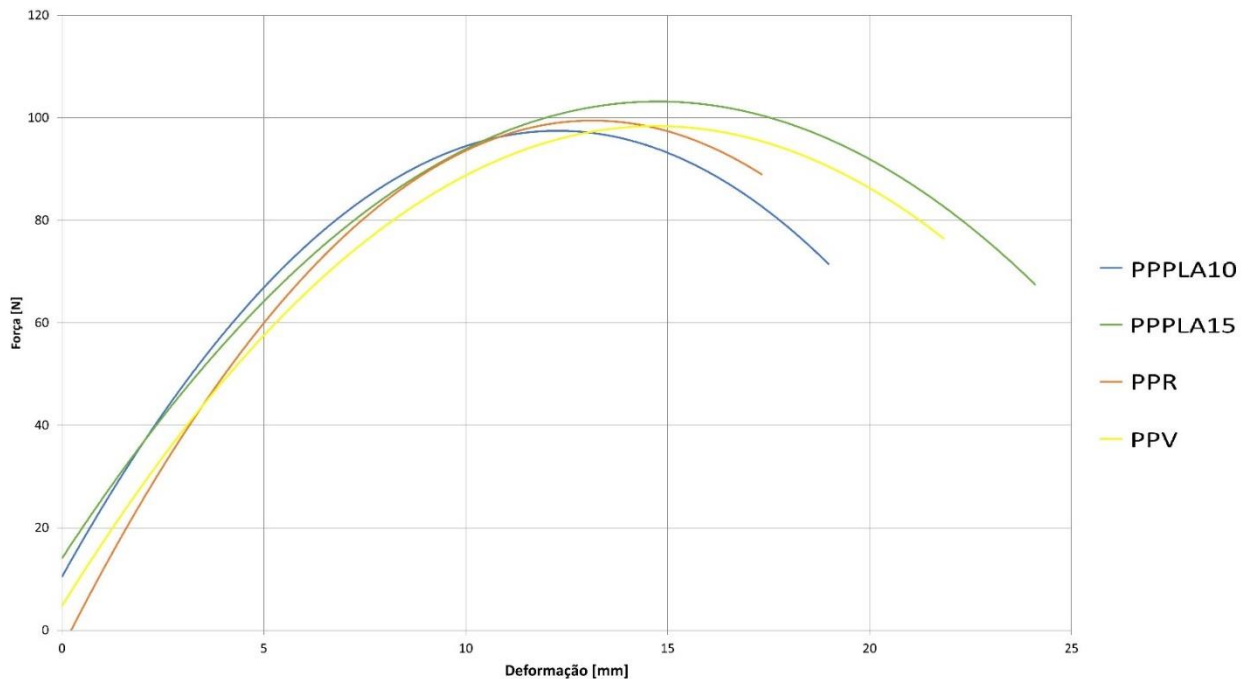


Figura 55 – Ensaio de flexão do PP com PLA

O PP com PLA (Figura 55) é o que se mantém com menos variação em relação aos materiais sem carga relativamente à força máxima. Em relação à deformação, esta é menor para 10% de PLA e para 15% aproxima-se bastante do PP virgem.

#### 4.6.2. Poliestireno

O ensaio de flexão realizado aos provetes de PS e PS com cargas encontra-se representado nas figuras 56 a 58. Nota-se que o valor da força máxima é mais baixo comparado com o PP. Para 5% de argila, o valor máximo é substancialmente mais elevado, no entanto para uma deformação idêntica. Temos notado esta diferença com a percentagem intermedia de grafite o que poderá indicar um ponto de mudança de propriedades. O PS reciclado destaca-se também pela deformação mais elevada em relação aos restantes. O PS com 7% de argila consegue ter um valor de força máxima para um valor de deformação menor.

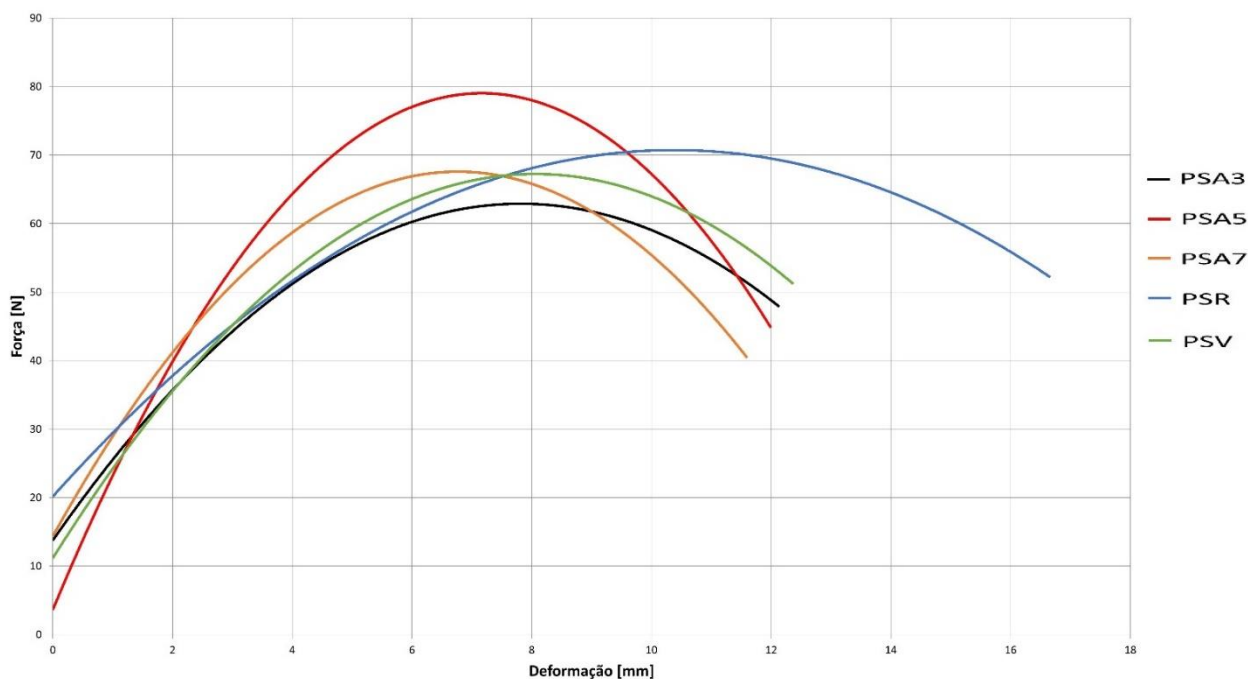


Figura 56 – Ensaio de flexão do PS com Argila

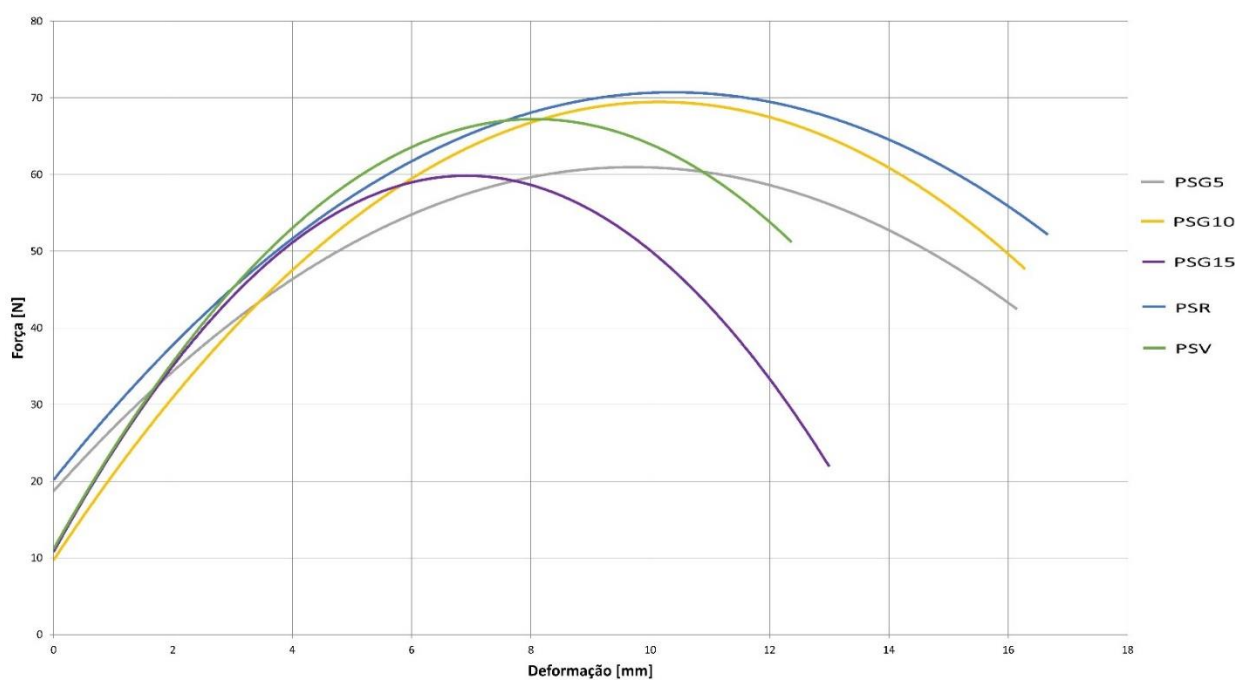


Figura 57 – Ensaio de flexão do PS com Grafite

A utilização de PS com grafite (Figura 57), mostra que com 15% o valor da força e do deslocamento são os mais baixos, podendo significar que acima desta percentagem não é vantajoso a sua incorporação na matriz de PS, no entanto com 15% a curva é muito idêntica ao PS virgem mas com um valor de força máxima mais baixo. O PS reciclado aproxima-se

bastante do PS com 10% de grafite e o PS com 5% tem uma curva idêntica, mas para valores inferiores de força mas parecidos de deformação.

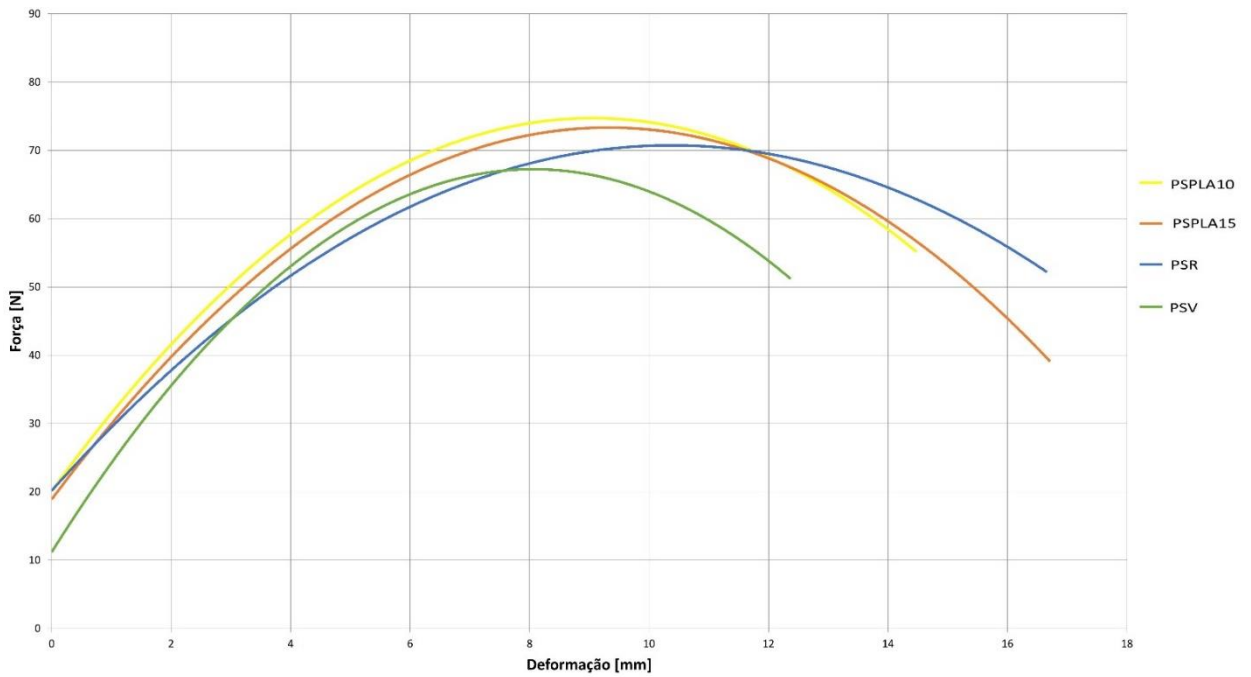


Figura 58 – Ensaio de flexão do PS com PLA

O PS com PLA (Figura 58) é sem dúvida o que se destaca mais, não só a nível de força máxima, como a nível de deslocamento, apresentando valores mais elevados que ambos os materiais sem qualquer carga, o que pode significar ter um comportamento mais dúctil.

## 5. Conclusões

Quando pensamos na indústria atual de componentes plásticos, devemos ter cuidado com os custos de produção, mas também com a sustentabilidade. Foi analisado o efeito principal da utilização de cargas nas matrizes poliméricas de PS e PP, tanto em termos de propriedades térmicas como mecânicas, materiais estes que têm grande utilização na indústria automível. Foram utilizados três tipos diferentes de cargas, nomeadamente, grafite, argila e PLA. Com exceção do PLA, as outras cargas provaram não ter grande influência no desempenho das matrizes de PP e PS, tanto a nível térmico como mecânico. Dependendo da aplicação específica, algumas cargas podem ser adequadas para utilização no setor automível, especialmente quando o objetivo é predominantemente o design e a estética. Este trabalho permitiu a obtenção de dados termo-mecânicos relativos aos materiais em estudo, que poderão ser utilizados como input para futuras simulações numéricas do seu processo de moldação por injeção.

Foram realizados ensaios térmicos e mecânicos de forma a poder perceber o efeito destas cargas nos materiais usados. Uma forma de complementar ou dar continuidade será realizar mais um ensaio, o ensaio de reometria capilar que permitirá obter os valores para definir os materiais em softwares de desenho assistido por computador que são capazes de simular a injeção de plásticos em moldes. Com estas simulações e comparando com os valores obtidos, permitiria para ter mais uma base e fonte de informação de como os materiais são afetados pelas cargas.

Em relação aos ensaios térmicos e começando pelo ensaio de DSC, o PP com argila teve valores muito próximos ao pp virgem, sem grandes alterações na temperatura de fusão e cristalização. O PP com grafite, com 5% apresenta uma curva diferente para a temperatura de fusão, com um valor de energia calorífica mais elevado. Por último, o PLA é idêntico ao pp virgem mas com 15% o valor da energia calorífica é ligeiramente mais elevado e a temperatura de fusão também mais elevada e a temperatura de fusão mais baixa.

Para o PS com argila, as curvas são idênticas ao PP mas com uma tendência de energia calorífica proporcional à redução da carga quer para a temperatura de fusão quer cristalização. O PS com grafite não apresenta grandes acontecimentos, com os valores das cargas nas proximidades dos valores do PS reciclado e virgem. Para o PLA, os valores estão na mesma ordem de grandeza do PP virgem e reciclado quando comparado com as cargas sendo com 10% os valores de energia calorífica superiores e o oposto para os 15% de PLA.

Na densidade pode-se concluir que o PP com as cargas até tiveram uma grande influência porque todos os valores são superiores à exceção do PP com 5% de grafite quando comparados com o virgem e reciclado. O que tem uma maior diferença é o PP com 15% de PLA.

No PS, já não se pode observar o mesmo estando os valores mais próximos do PS reciclado e virgem no entanto com uma grande redução no PLA e uma ligeira redução do PS com 15% de grafite quando comparado com o PS sem cargas mas ate substancial quando comparado com as outras cargas de grafite.

Os índices de fluidez apresentam bastantes variações mas algo idênticos entre cargas. A carga que obteve valores mais idênticos em relação ao PP virgem ou reciclado foi a argila. A grafite com valores mais baixos e o PLA bastante mais elevados.

No PS os valores não são tao dispersos como no PP com apenas alguns valores a sobressair nomeadamente 5% e argila e ambas as misturas com PLA.

As durezas, em cada carga, têm valores idênticos sendo a gravite a que apresenta valores próximos aos materiais sem carga e o PLA os valores mais altos. Para o PS o comportamento entre cargas é idêntico à exceção da argila. O PLA foi o que mais se aproximou do PS reciclado e virgem.

Nos ensaios de tração relativos ao PP as curvas obtidas estão todas muito idênticas aos valores de referência do PP virgem e reciclado a exceção do PLA, com uma força máxima a ser atingida para um valor de deformação inferior. Para o pp com 15% de grafite também temos uma força máxima menor aquando da rotura.

Para o PS o cenário não é idêntico, tendo a argila provocado uma diminuição da tensão máxima na rotura. O mesmo se passa para a grafite, mas com uma diminuição maior. Para o PLA, destaca-se a composição com 15% com uma tensão máxima mais elevada mas uma deformação ligeiramente menor.

Nos ensaios de flexão, no PP coma argila e grafite ocorreu o oposto. Sendo que para a argila os valores da força foram superiores aos de referência do PP virgem e reciclado mas com a grafite estes valores já foram inferiores, tal diferença pode feve.se À quantidade de carga ou por serem materiais diferentes. Com o PLA não há um comportamento obvio, tendo o PLA a 10% aproximando-se do PP reciclado e o PLA a 15% aproximado do PP virgem.

Nos ensaios de flexão do PS, no que diz respeito à argila, não há uma tendência obvia porque com 5% de argila há um aumento substancial da força e as outras percentagens Aproximam-se do PS virgem. Com a argila o que podemos afirmar é que com 15% o valor da força e deformação é bastante inferior podendo significar o ponto de viragem no que diz respeito à percentagem de carga máxima a adicionar sem prejudicar o comportamento. No PLA, as curvas com os materiais sem carga e com carga estão próximas mas ambas as percentagens aumentaram a força admitida até à rotura para estas composições.

Em suma, o conjunto de todos os ensaios e resultados fornecem uma grande quantidade de dados que permitem uma escolha e decisão com base na aplicação. O que pode ser concluído de forma mais segura é que o PS com 15% de grafite tem mais consistência nos resultados no entanto com um impacto negativo.

## Referências Bibliográficas

- 1 - Mariana Gonçalves, Impregnation's microstructural analysis of composites manufactured by hot compression moulding M&PT, dissertação de Mestrado, 2021.
- 2 - H.C. Obasi, U.C. Mark, U. Mark, Improving the mechanical properties of polypropylene composites with coconut shell particles, *Composites and Advanced Materials*, 2021.
- 3 - Marco Manuel Miranda Moreira, Projeto de molde para a injeção de peça plástica complexa para a indústria automóvel, dissertação de Mestrado, 2015.
- 4 - S. G. Advani and E. M. Sozer, *Process Modelling in Composites Manufacturing*, New York: Marcel Dekker, 2003.
- 5 - Panthapulakkal S and Sain M. Injection-molded short hemp fibre/glass fibre-reinforced polypropylene hybrid composites – mechanical, water absorption and thermal properties, 2007.
- 6 - David de Figueiredo Teixeira Faustino, Caracterização Mecânica de Poliamidas utilizadas em Intercoolers, dissertação de Mestrado, 2014.
- 7 - MOURA, M. F. S. F.; MORAIS, A. B. & MAGALHÃES A. G. - *Materiais Compósitos Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. 2ª ed. Porto: Publindústria, 2009.
- 8 - Flávio Alexandre Mendes Carvalho, Estudo de Materiais de Matriz Polimérica Reforçados Com Cargas Recicláveis, dissertação de Mestrado, 2020.
- 9 – Tiago José Serrador Lourenço, Estudo da injeção experimental e numérica de peças produzidas em material compósito de matriz polimérica, dissertação de Mestrado, 2020.
- 10 - Feng Zhang, Liya Zhu, Zongan Li, Shiyan Wang, Jianping Shi, Wenlai Tang, Na Li, and Jiquan Yang. The recent development of vat photopolymerization: A review. *Additive Manufacturing*, 2021.
- 11 - HARPER, C. A., *Modern Plastics Handbook*. USA: McGraw-Hill, 2000.
- 12 - Sommai Pivsa-Art, Jutamas Kord-Sa-Ard, Weraporn Pivsa-Art, Rutchaneekorn Wongpajan, Narongchai O-Charoen, Sorapong Pavasupree and Hiroyuki Hamada, Effect of Compatibilizer on PLA/PP Blend for Injection Molding, 2016.
- 13 - Cruz, S., *Moldes de Injeção Termoplásticos*, 2002.
- 14 - XIE, Lei; SHEN, Longjiang, & JIANG, Bingyan - *Modelling and Simulation for Micro Injection Molding*. InTech, 2011.

- 15 - “Análise Térmica (TG-DSC/DTA)“, O IPN - LED&MAT Meios e Serviços. [Online]. Disponível em: <<https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>>.
- 16 - T. P. Mohan, K. Kanny, Effects of Synthetic and Processing Methods on Dispersion Characteristics of Nanoclay in Polypropylene Polymer Matrix Composites, 2011.
- 17 - Abulyazied, D.E.; Ene, A., An Investigative Study on the Progress of Nanoclay-Reinforced Polymers: Preparation, Properties, and Applications: A Review, 2021.
- 18 - Harri Junaedi, Muneer Baig, Abdulsattar Dawood, Essam Albahkali, Abdulhakim Almajid, Effect of the Matrix Melt Flow Index and Fillers on Mechanical Properties of Polypropylene-Based Composites, 2022.
- 19 - VLACHOPOULOS, John & STRUTT, David, The role of rheology in polymer extrusion. Milan, Itália: New Technology for Extursion Conference, 200315 - A. Akinci, A. Akinci, Mechanical and structural properties of polypropylene composites filled with graphite flakes, Archives of Materials Science and Engineering, 2009.
- 20 – Hitachi High-Tech Science Corporation, DSC measurement of polypropylene, 2008,
- 21 - Guilherme Chini Colonetti, Jeniffer Katarine Wanzeler Fuckner, André Lourenço Nogueira, Ana Paula Testa Pezzin, Influência do teor de argila nas propriedades do polipropileno e a reciclagem dos nanocompósitos obtidos por injeção, 2017.
- 22 - <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-poly-lactic-acid-pla-prototypes>
- 23 – Márcia Regina, Compósito de Polipropileno com Nanocarga, 2006.
- 24 - Piotr Rzeczkowski, Beate Krause and Petra Pötschke, Characterization of Highly Filled PP/Graphite Composites for Adhesive Joining in Fuel Cell Applications, 2019.
- 25 - “Princípio Funcional de um fluxo de calor DSC“, Netzsch Thermal Analyses, 2019.
- 26 - Hashim, Norazlina & Yusoh, Kamal, Elucidating the plasticizing effect on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/carbon nanotubes nanocomposites, Polymer Bulletin, 2021.
- 27 - <https://biopdi.com/tensile-testing/>
- 28 - K. Brast, and W. Michaeli, Processing of long-fibre reinforced thermoplastics using the direct strand-deposition process, Plastics, Additives and Compounding, 2001.
- 29 - Jorge Guilherme, Caracterização Tecnologia e Aplicações das Argilas da Região do Juncal, 2001
- 30 - “Composites,” in Engineered Materials Handbook, Vol. 1, ASM International, Nov. 1, 1987.

## **Anexos**

# Technical Data Sheet

## Moplen HP500N



Polypropylene, Homopolymer

### Product Description

Moplen HP500N is a homopolymer used for general purpose injection moulding applications. It exhibits good flow and stiffness. Moplen HP500N is suitable for food contact.

Moplen HP500N is UL listed under file E31765

### Regulatory Status

For regulatory compliance information, see Moplen HP500N [Product Stewardship Bulletin \(PSB\) and Safety Data Sheet \(SDS\)](#).

Status	Commercial: Active
Availability	Africa-Middle East; Asia-Pacific; Europe
Application	Furniture; Housewares
Market	Compounding; Consumer Products; Rigid Packaging
Processing Method	Compounding; Injection Blow Molding
Attribute	Medium Flow; Medium Stiffness

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
<b>Physical</b>			
Melt Flow Rate, (230 °C/2.16 kg)	12	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.90	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183-1
<b>Mechanical</b>			
Tensile Modulus	1400	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Yield	35	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Break	> 50	%	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Yield	10	%	ISO 527-1, -2
<b>Impact</b>			
Charpy Impact Strength - Notched, (23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	4	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179
<b>Thermal</b>			
Vicat Softening Temperature (A/50)	153	°C	ISO 306
(B50)	85	°C	ISO 306
Heat Deflection Temperature B, (0.45 MPa, Unannealed)	95	°C	ISO 75B-1, -2

## Notes

ISO properties above are typical values of LYB products from Europe.

These are typical property values not to be construed as specification limits.

## Processing Techniques

Specific recommendations for resin type and processing conditions can only be made when the end use, required properties and fabrication equipment are known.

## Company Information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2018

## Disclaimer

Information in this document is accurate to the best of our knowledge at the date of publication. The document is designed to provide users general information for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and does not constitute any warranty or quality specification, either express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for any particular purpose. Users shall determine whether the product is suitable for their use and can be used safely and legally.

In addition to any prohibitions of use specifically noted in this document, LyondellBasell may further prohibit or restrict the sale of its products into certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative.

## Trademarks

The Trademark referenced within the product name is owned or used by the LyondellBasell family of companies.

## BASF Polystyrol® 473 D Impact Grade Polystyrene (Europe)

Category : Polymer , Thermoplastic , Polystyrene (PS) , Polystyrene, Impact Modified

### Material Notes:

Easy flowing, high-impact grade, often blended with easy flowing general purpose Polystyrol; easy to thermoform. Data was collected by ISO methods and provided by BASF.

Order this product through the following link:

[http://www.lookpolymers.com/polymer\\_BASF-Polystyrol-473-D-Impact-Grade-Polystyrene-Europe.php](http://www.lookpolymers.com/polymer_BASF-Polystyrol-473-D-Impact-Grade-Polystyrene-Europe.php)

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	1.05 g/cc	0.0379 lb/in <sup>3</sup>	
Water Absorption	0.10 %	0.10 %	
Moisture Absorption at Equilibrium	0.10 %	0.10 %	
Linear Mold Shrinkage, Flow	0.0055 cm/cm	0.0055 in/in	
Melt Flow	12 g/10 min @Load 5.00 kg, Temperature 200 °C	12 g/10 min @Load 11.0 lb, Temperature 392 °F	

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Tensile Strength, Yield	19.0 MPa	2760 psi	
Elongation at Break	35 %	35 %	
Elongation at Yield	1.2 %	1.2 %	
Tensile Modulus	1.70 GPa	247 ksi	
Charpy Impact Unnotched	NB	NB	
	14.0 J/cm <sup>2</sup> @Temperature -30.0 °C	66.6 ft-lb/in <sup>2</sup> @Temperature -22.0 °F	
Charpy Impact, Notched	1.30 J/cm <sup>2</sup>	6.19 ft-lb/in <sup>2</sup>	

Thermal Properties	Metric	English	Comments
CTE, linear, Parallel to Flow	100 µm/m-°C @Temperature 20.0 °C	55.6 µin/in-°F @Temperature 68.0 °F	
Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)	73.0 °C	163 °F	
Deflection Temperature at 1.8 MPa (264 psi)	67.0 °C	153 °F	

Thermal Properties	Metric	English	Comments
Flammability, UL94	HB @Thickness 3.18 mm	HB @Thickness 0.125 in	
Oxygen Index	18 %	18 %	

Electrical Properties	Metric	English	Comments
Electrical Resistivity	$\geq 1.00 \times 10^{15}$ ohm-cm	$\geq 1.00 \times 10^{15}$ ohm-cm	
Surface Resistance	$1.00 \times 10^{13}$ ohm	$1.00 \times 10^{13}$ ohm	
Dielectric Constant	2.5 @Frequency 100 Hz	2.5 @Frequency 100 Hz	
	2.5 @Frequency $1 \times 10^6$ Hz	2.5 @Frequency $1 \times 10^6$ Hz	
Dissipation Factor	0.00020 @Frequency 100 Hz	0.00020 @Frequency 100 Hz	
	0.00040 @Frequency $1 \times 10^6$ Hz	0.00040 @Frequency $1 \times 10^6$ Hz	
Comparative Tracking Index	425 V	425 V	

## Contact Songhan Plastic Technology Co.,Ltd.

Website : [www.lookpolymers.com](http://www.lookpolymers.com)

Email : [sales@lookpolymers.com](mailto:sales@lookpolymers.com)

Tel : +86 021-51131842

Mobile : +86 13061808058

Skype : lookpolymers

Address : United North Road 215,Fengxian District, Shanghai City,China

### DESCRIPTION

**ErcrosBio<sup>®</sup> LL 600** is a PLA (polylactic acid)-based thermoplastic obtained from renewable natural materials. The content of material of biological origin is over 99%.

It is suitable for the production of food packaging in accordance with the criteria of Regulation (EU) No. 10/2011<sup>1</sup>.

It is compostable in accordance with the criteria of standard EN 13432<sup>1</sup>.

### CHARACTERISTICS

**ErcrosBio<sup>®</sup> LL 600** has a high level of fluidity, making it suitable for the injection of thin-walled parts, where good processability, high level of transparency and short injection cycle times are desired.

It has been designed to obtain parts by injection that do not require high impact properties and that require a high level of rigidity.

The crystallisation speed increases with high mould temperatures (90°C to 110°C).

### RECOMMENDED APPLICATIONS

**ErcrosBio<sup>®</sup> LL 600** is recommended for injection moulding of thin-walled parts, such as vessels, containers, etc. It can also be used for injection of small parts, protection cases, supports, small containers, etc.

### PROCESSING CONDITIONS

Prior to processing, the material must be dried in a dehumidifier (see Drying).

It can be processed in conventional equipment such as those used with polyolefins.

It is recommended to use a temperature profile that increases from 180°C to 220°C, keeping the hopper inlet between 30°C and 40°C. It is recommended that the temperature of the molten mass does not exceed 220°C, as this could promote thermal degradation, which will lead to defects in the moulded parts.

The recommended spindle speed is 100-175 rpm.

For optimal performance at high temperatures of use, it is recommended to use mould temperatures between 90°C and 110°C.

The processability and surface finish quality of the parts improve considerably with mirror polished moulds.

### PROPERTIES

Property	Value	Units	Method
Melt flow index (MFI)	17	g/10 min	ISO 1133-2 (195°C and 2,16 kg)
Density	1,25	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183-1
Melting temperature	181	°C	ISO 11357
Glass transition temperature	63	°C	ISO 11357
Young's modulus	3,0	GPa	EN ISO 527
Elongation at break	3,4	%	EN ISO 527
Tensile strength	68	N/mm <sup>2</sup>	EN ISO 527

<sup>1</sup> In accordance with Regulations (EU) 10/2011 and EN 13432, overall migration and/or compostability tests must be performed in the final packaging.

### CONTACT TELEPHONE NUMBERS

SALES DEPARTMENT: Domingo Font, Tel. +34 93 444 53 03/ Fax: +34 933 237 927/ E-mail: [drfont@ercros.es](mailto:drfont@ercros.es)

TECHNICAL DEPARTMENT: Belén Pascual, Tel. +34 974 41 71 19/ Fax: +34 974 417 106/ E-mail: [bpascual@ercros.es](mailto:bpascual@ercros.es)

*The information contained in this document is provided by Ercros S.A. in good faith and is correct to the best of its knowledge. The material properties stated are typical values and do not represent a contractual data sheet or specifications. The client is responsible for ensuring that the materials supplied by Ercros S.A. are acceptable for the required purpose. Ercros S.A. accepts no responsibility regarding the use, application, adaptation or utilisation of the data described herein.*

### DRYING

**ErcrosBio<sup>®</sup> LL, LD and LM** grades should be dried prior to use, for 5 to 6 hours at a temperature of 85°C using dehumidified air with a dew point of -40°C and with sufficient air flow (over 1,5 m<sup>3</sup>/h per kg of resin). It is recommended to use the product with a water content under 0,02% (200 ppm).

The original packaging should remain sealed until the time of use, given the product's hydrophilic nature. After use, reseal the packaging of the material that has not been used.

Drying times should be increased by 4 hours (up to a total of 9 to 10 hours) when the packaging has been opened for several hours prior to use and the material has been exposed to moisture.

### RECYCLABILITY

Products obtained with **ErcrosBio<sup>®</sup> LL, LD and LM** should be identified for recycling with code 7, corresponding to "Others", according to the SPI (Society of the Plastics Industry).

The main outlets at the end of the product's useful life are:

- Mechanical recycling: recovery as PLA, similar to PET.
- Chemical recycling: recovery as lactic acid or its derivatives.
- Incineration: allows for energy recovery.
- Industrial composting: decomposition to CO<sub>2</sub> and/or biogas, water and compost.



### PACKAGING, CONTAINERS

**ErcrosBio<sup>®</sup> LL, LD and LM** grades are supplied as pellets in 700 kg octabins and in 25 kg sacks, both with an antihumidity inner bag.

Waste from packaging (pallets, sacks, octabins, straps, etc.) are considered as Non-Dangerous according to current legislation, and should be managed by an Authorised Waste Manager. The client is responsible for waste management and compliance with the regulations applicable in the country of use.

### STORAGE AND HANDLING

During storage, **ErcrosBio<sup>®</sup> LL, LD and LM** grades may become moist if they are exposed to air. The quantity of water that can be absorbed will depend on the temperature, atmospheric humidity and exposure time. The product should therefore be stored hermetically sealed in the inner bag in a cool, dry place.

In general, two pallets/octabins can be stacked on firm ground, unless specified otherwise on the upper part of the packaging, indicated by the symbol shown.



### EXPIRY – USEFUL LIFE

If stored properly with the packaging remaining sealed, the product can be processed for up to 12 months after it is supplied.

Product stored in packages that have lost their seal and have been exposed to humidity for extended periods of time (more than two months, as a guideline) could have become degraded and lost their mechanical properties, even after being dried again.

### SAFETY

**ErcrosBio<sup>®</sup> LL, LD and LM** grades are not classified as dangerous products according to Regulation (EC) no. 1272/2008 and are therefore not subject to special regulations regarding transportation. These products do not decompose at ambient temperature.

### REACH

Being a polymer, and in accordance with Article 2.9 of the Regulation, it is exempt from the registry obligations.

### CONTACT TELEPHONE NUMBERS

SALES DEPARTMENT: Domingo Font, Tel. +34 93 444 53 03/ Fax: +34 933 237 927/ E-mail: [drfont@ercros.es](mailto:drfont@ercros.es)

TECHNICAL DEPARTMENT: Belén Pascual, Tel. +34 974 41 71 19/ Fax: +34 974 417 106/ E-mail: [bpascual@ercros.es](mailto:bpascual@ercros.es)

*The information contained in this document is provided by Ercros S.A. in good faith and is correct to the best of its knowledge. The material properties stated are typical values and do not represent a contractual data sheet or specifications. The client is responsible for ensuring that the materials supplied by Ercros S.A. are acceptable for the required purpose. Ercros S.A. accepts no responsibility regarding the use, application, adaptation or utilisation of the data described herein.*