



Projeto

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

***Estudo de Materiais de Matriz Polimérica Reforçados
Com Cargas Recicláveis***

Flávio Alexandre Mendes Carvalho

Projeto de Mestrado realizado sob a orientação da Doutora Maria Leopoldina Mendes Ribeiro de Sousa Alves, e coorientação do Doutor Pedro Miguel Gonçalves Martinho, ambos Professores da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Leiria, *Abril* de 2020

Esta página foi intencionalmente deixada em branco



Projeto

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

***Estudo de Materiais de Matriz Polimérica Reforçados
Com Cargas Recicladas***

Flávio Alexandre Mendes Carvalho

Projeto de Mestrado realizado sob a orientação da Doutora Maria Leopoldina Mendes Ribeiro de Sousa Alves, e coorientação do Doutor Pedro Miguel Gonçalves Martinho, ambos Professores da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Leiria, *Abril de 2020*

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

Atualmente vive-se uma política de diminuição de resíduos, da pegada ecológica, carbônica, hídrica, entre outros. Com o aparecimento de substâncias plásticas nos oceanos e em algumas costas marítimas internacionais aumenta a responsabilização da gestão pela redução de resíduos plásticos. A melhor forma de baixar a percentagem desses resíduos é baixar a sua produção. Assim sendo as empresas motivadas pela legislação e pela consciencialização ambiental procuram novos materiais poliméricos ou de matriz polimérica, para substituir os polímeros convencionais, principalmente os que são transformados pelo processo de moldação injeção.

O objetivo fundamental no presente trabalho é a produzir e caracterizar materiais plásticos reforçados com cargas recicláveis ou biodegradáveis. Neste sentido, o desenvolvimento do trabalho incluiu a seleção das cargas biodegradáveis e recicláveis, a introduzir em polímeros de grande consumo, Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS), pela produção de provetes, pelo processo de moldação por injeção, para a realização de ensaios experimentais normalizados e pela caracterização das respetivas propriedades térmicas e mecânicas.

Os resultados obtidos permitiram determinar as principais propriedades mecânicas dos polímeros reforçados com cargas recicladas e biodegradáveis e demonstram proeminência para o desenvolvimento de projetos futuros de produção de peças de plástico com cargas recicláveis ou biodegradáveis, pelo processo de moldação por injeção.

Palavras-chave: Polímeros termoplásticos, biodegradável, reciclagem, moldação por injeção, economia circular.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Abstract

Currently, there is a policy of reducing waste, the ecological, carbonic, water footprint, among others. With the appearance of chemical substances in the oceans and on some international maritime shores, the responsibility for the management of plastic waste reduction increases. The best way to lower the percentage of this waste is to lower its production. Therefore, companies motivated by legislation and environmental awareness adopt new polymeric materials or polymeric matrix, to replace the recommended polymers, mainly those that are transformed by the injection molding process.

The fundamental objective in the present work is to produce and characterize plastic materials with reinforcements with recyclable or biodegradable fillers. In this sense, the development of the work includes a selection of biodegradable and recyclable fillers, an application in high consumption polymers, Polypropylene (PP) and Polystyrene (PS), product production, injection molding process, for a test of standardized experimental tests and by characterizing the thermal and mechanical properties of the properties.

The permitted results set the main mechanical properties of polymers reinforced with recycled and biodegradable fillers and demonstrate prominence for the development of future projects for the production of plastic parts with recyclable or biodegradable fillings, through the injection molding process.

Keywords: Polymers thermoplastics, biodegradable, recycled, injection molding, circular economy

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema da economia circular (O que é a economia circular,2017)...	5
Figura 2 - Estrutura molecular do PLA.....	7
Figura 3 - Estrutura Molecular do PP	9
Figura 4- Estrutura molecular do PS.....	10
Figura 5 - Máquina de injeção com duas tremonhas.....	14
Figura 6 - Mistura das matérias-primas e obtenção dos provetes.....	14
Figura 7- Ciclo de Injeção(Centimfe,2003)	16
Figura 8 - Fluxograma do trabalho experimental.....	18
Figura 9 - Zonas moldantes utilizadas	21
Figura 10 - Máquina de injeção INAUTOM	21
Figura 11 - Colocação da argila no Forno	22
Figura 12 – PP com carga de argila.....	23
Figura 13 – PP com carga de grafite	23
Figura 14 - Provetes segundo a norma ISO 527	24
Figura 15 – Esquema do ensaio de tração uniaxial (Biopdi,2019).....	26
Figura 16 -Esquema do nsaio de flexão em 3 pontos (Biopdi,2019)	27
Figura 17- Representação esquemática do ensaio de DSC (Francisco Nascimento, et al, 2019).....	28
Figura 18 - Primeiros provetes de PP virgem.....	31
Figura 19 – Unidade de comando da máquina de injeção.....	31
Figura 20 - Equipamento de Dureza Shore D	33
Figura 21 - Equipamento de testes de tração e flexão.....	34
Figura 22 - Final do ensaio de tração de um provete de PP com carga de argila	35
Figura 23- Gráfico tensão - extensão do PP +3%Argila.....	36
Figura 24 – Apoios para o teste de flexão em três pontos.....	37
Figura 25 - Gráfico Força-Deslocamento do PP virgem.....	37
Figura 26 - Equipamento DSC utilizado.....	38
Figura 27 - Esquema do provete normalizado	39
Figura 28 - Equipamento de DMA utilizado	39
Figura 29 - Valores instantâneos de Dureza Shore D.....	40

Figura 30 - Valores após 15s de Dureza Shore.....	41
Figura 31 - Gráfico Tensão- Extensão	42
Figura 32 - Módulo de elasticidade obtido através do ensaio de tração	43
Figura 33 - Resistência à tração.....	43
Figura 34 - Curvas típicas Força -Deslocamento à Flexão.....	45
Figura 35- Força máxima Aplicada à flexão	46
Figura 36 - Tensão de Flexão	46
Figura 37 - Curva típica obtida por DSC do PP virgem	47
Figura 38 - Curvas típicas resultantes do DSC do PP com carga de Argila	48
Figura 39 - Curvas típicas resultantes do DSC do PP com carga de grafite.....	49
Figura 40 – Curvas típicas resultantes do DSC do PP com carga de PLA.....	50
Figura 41 – Evolução do Módulo de elasticidade com a Temperatura (PP virgem e PP com argila).....	51
Figura 42 – Evolução do Módulo de elasticidade com a Temperatura (PP virgem e PP com Grafite)	52
Figura 43 –Evolução do Módulo de elasticidade com a Temperatura dos provetes PP virgem e PP com PLA	53

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de tabelas

Tabela 1- Principais famílias de bioplásticos produzidos á escala comercial (Cranck,et al.2005)	5
Tabela 2- Aplicações industriais de plásticos biodegradáveis (Pradella,2006)	6
Tabela 3 - Potencial de substituição de polímeros convencionais por biodegradáveis(Pradella,2006)	7
Tabela 4 - Propriedades mecânicas do PLA (Oliveira,2006)	8
Tabela 5 - Propriedades Físicas do PLA (Oliveira,2006)	8
Tabela 6 - Propriedades do PP (Tudo sobre plásticos,2020).....	9
Tabela 7 -Propriedades do PS (Tudo sobre o plástico,2020)	10
Tabela 8 - Propriedades da grafite	12
Tabela 9 - Propriedades físicas e mecânicas doPP Moplen HP500	19
Tabela 10- Propriedades do Bioplaste GS 2189	20
Tabela 11 – Percentagem de carga na matriz de PP	20
Tabela 12 – Parâmetros de Processamento configurados	32

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de siglas

DMA	Análise Mecânica e Dinâmica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
HDPE	Polietileno de alta densidade
IPL	Instituto Politécnico de Leiria
LDPE	Polietileno de baixa densidade
PA	Poliamida
PBT	Polibutadieno Tereftalato
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PET	Polietileno tereftalato
PHB	Polihidróxibutirato
PLA	Poliácido Láctico
PMMA	Polimetil-metacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice

RESUMO	III
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SIGLAS	XII
ÍNDICE	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estrutura do relatório	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA / ESTADO DA ARTE	4
2.1. PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS	5
2.2. POLIÁCIDO LÁCTICO(PLA)	7
2.3. POLIPROPILENO (PP)	9
2.4. POLIESTIRENO (PS)	10
2.5. ARGILA	11
2.6. GRAFITE	12

2.7.	MATRIZES DE POLIPROPILENO COM CARGAS	13
2.7.1.	Polipropileno com argila	13
2.7.2.	Polipropileno com grafite	14
2.7.3.	Polipropileno com PLA	15
2.8.	Processo de moldação por injeção	16
2.8.1.	Variáveis do processo de moldação por injeção	17
3.	TRABALHO EXPERIMENTAL	18
3.1.	Metodologia de Trabalho	18
3.2.	Materiais	19
3.3.	Preparação dos materiais	20
3.4.	Provetes de teste	24
3.5.	Definição dos Ensaios a Realizar	24
3.5.1.	Dureza SHORE	24
3.5.2.	Ensaio de Tração	25
3.5.3.	Flexão em 3 pontos	26
3.5.4.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	27
3.5.5.	Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	29
3.6.	Injeção dos provetes	30
3.7.	Fase II	33
3.7.1.	Ensaio de Dureza	33
3.7.2.	Equipamento para Ensaio de Tração e Flexão em 3 pontos	34

3.7.3.	Ensaio de Tração	35
3.7.4.	Ensaio de Flexão em 3 pontos	36
3.7.5.	Ensaio de DSC	38
3.7.6.	Ensaio de DMA	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1.	RESULTADOS DO ENSAIO DE DUREZA SHORE D	40
4.2.	RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO	42
4.3.	RESULTADOS DO ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS	44
4.4.	RESULTADOS DO ENSAIO DE DSC	47
4.5.	RESULTADOS DO ENSAIO DE DMA	51
5.	CONCLUSÕES	54
6.	TRABALHOS FUTUROS	55
	BIBLIOGRAFIA	56

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Nos dias de hoje os plásticos desempenham um papel importante na nossa sociedade pois estão presentes em quase todas as áreas, como por exemplo, tecnologia de comunicação, embalagens alimentares e aplicações técnicas para o sector automóvel.

Esta forte presença de polímeros leva a que atualmente existam cerca de 311 milhões de toneladas destes resíduos, o que indica que a reciclagem dos mesmos não está a ser bem sucedida. Um dos fatores que contribui para estes números são os plásticos de engenharia, pois quando são projetados têm em vista não só o seu elevado desempenho como a sua durabilidade.

Os plásticos mais presentes nas variadas indústrias são o polipropileno, o poliestireno e o policarbonato, devido ao seu fácil processamento e versatilidade, sendo que apenas 30% destes plásticos são recicláveis, integrando assim o conceito de economia circular.

Tendo em vista o conceito de economia circular, a União Europeia lançou variadas diretivas que têm como objetivo a redução dos resíduos poliméricos entre elas uma maior utilização dos polímeros biodegradáveis e compostáveis.

O ácido poliláctido é um polímero biodegradável, que é cada vez mais utilizado no sector da embalagem de alimentos. Existem alguns estudos onde o ácido poliláctido é usado como reforço do polipropileno de forma a diminuir a utilização de polipropileno mantendo performances similares. Nestes estudos revê-se ainda melhorias em algumas propriedades do polipropileno reforçado.

A utilização destes biopolímeros é uma realidade que tem vindo a aumentar, pois oferece uma clara melhoria da economia circular.

Neste trabalho de investigação vão ser utilizadas cargas recicláveis, a argila e a grafite, tendo como objetivo usar e respeitar o conceito de economia circular no seu todo, pois no caso destes materiais vamos retirá-los de outras indústrias e criar um novo material, dando-lhes assim uma nova vida.

1.2. Objetivos

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

Assim os objetivos específicos deste trabalho são:

- Selecionar e caracterizar um plástico biodegradável e dois materiais reciclados para o uso em injeção de termoplásticos reforçados;
- Definir e caracterizar o termoplástico a usar como matriz;
- Produção de provetes através do processo de injeção de termoplásticos;
- Testar mecanicamente os provetes produzidos;
- Comparar os resultados e verificar a influência de utilização das cargas nas propriedades termomecânicas da matriz de forma a reduzir a percentagem de termoplásticos utilizados.

1.3. Estrutura do relatório

O presente documento encontra-se estruturado em cinco capítulos que descrevem de forma detalhada o trabalho desenvolvido. O primeiro capítulo introduz o tema do trabalho e apresenta os principais objetivos do mesmo.

No segundo capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica dos polímeros biodegradáveis, das cargas recicláveis e das matrizes poliméricas a usar. São também apresentados alguns trabalhos já existentes na área das matrizes poliméricas reforçadas com cargas.

Segue-se o capítulo três, onde é apresentado o trabalho experimental realizado, desde a preparação dos materiais, a injeção dos provetes e por fim os ensaios termomecânicos realizados.

No capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos e realizada uma discussão e comparação dos mesmos.

E por fim, no capítulo cinco e seis, respectivamente, são apresentadas as principais conclusões obtidas e algumas propostas para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica / Estado da Arte

A economia circular é um conceito que tem por base a redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia. Este conceito visa substituir o tão conhecido conceito de fim-de-vida da economia linear, criando novos fluxos circulares de reutilização, restauração e renovação, num processo integrado.

Tendo como referência os mecanismos de ecossistemas naturais, que gerem os recursos a longo prazo num processo contínuo de reabsorção e reciclagem, a economia circular tem como objetivo principal promover um modelo económico reorganizado, através da coordenação dos sistemas de produção e consumo em circuitos fechados (Figura 1).

Os benefícios da economia circular são os mais variados, como a limitação dos riscos de fornecimento de matéria-prima, novas relações com o cliente, programas de retoma, novos modelos de negócio, melhoria na competitividade da economia, e a sua contribuição para a conservação do capital natural, redução de emissões e resíduos, combatendo assim as alterações climáticas. (O que é a economia circular,2017).

O presente trabalho assenta na aplicação deste novo conceito na indústria dos plásticos tendo por base a diminuição de resíduos plásticos, cerâmicos e dos mais variados tipos. Para tal, foram reutilizados resíduos de argila em pó e de grafite que estariam em fim de vida para tentar melhorar as propriedades dos plásticos com maior utilização, tais como o poliestireno e o polipropileno.

Não só o uso de materiais em “fim de vida” mas também a utilização de materiais biodegradáveis como o PLA são aplicações deste novo conceito tendo sempre em conta a tão importante diminuição da pegada ecológica industrial, carbónica e hídrica. (O que é a economia circular,2017).

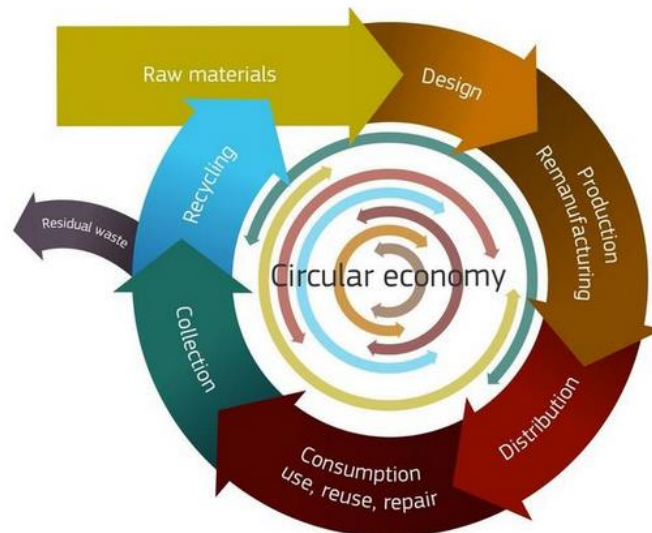


Figura 1 - Esquema da economia circular (O que é a economia circular,2017)

2.1. Plásticos biodegradáveis

São já vários os materiais produzidos através de matérias primas renováveis e parcial ou totalmente biodegradáveis. São apresentados na tabela 1 alguns dos principais polímeros biodegradáveis comercializados.

Tabela 1- Principais famílias de bioplásticos produzidos á escala comercial (Cranck,*et al.*2005)

Grupo do Polímero	Tipo de polímero
Polímero de amido (PA)	Polissacarídeo
Poliácido láctico (PLA)	Poliéster
Outros poliésteres de base biológica	Poliéster
Polietileno Tereftalato (PET)	
Polibutileno Tereftalato (PBT)	
Polibutileno Succinato (PBS)	Poliéster
Poli-hidroxicarboxilatos (PHAs)	
Poliuretano (PU)	Poliuretano
Nylon	Poliamida
Nylon 6	
Nylon 66	
Nylon 69	
Polímeros de Celulose	Polissacarídeo

Uma das vantagens dos polímeros biodegradáveis é o seu baixo tempo de decomposição, sendo que, enquanto os polímeros convencionais demoram vários séculos a decomporem-se os biodegradáveis podem decompôr-se em semanas.

As aplicações dos “bioplásticos” são as mais variadas, destacando-se a indústria das embalagens, pois a procura crescente por parte dos consumidores mais conscientes do impacto das suas escolhas no ambiente é cada vez maior. Na tabela 2 são apresentadas algumas aplicações.

Tabela 2-Aplicações industriais de plásticos biodegradáveis (Pradella,2006)

Polímero	Aplicações
PLC	Embalagens: Sacos, taleres, película aderente. Agricultura: filmes de revestimento, vasos, capsulas, e agentes de libertação de químicos
PLA	Embalagens: Alimentos, óleos, e produtos gordurosos Fibas e tecidos: interiores de automóveis, tapetes, carpetes e roupas
PTT	Embalagens: fibras e filmes para embalagens e cordas Fibas e tecidos: interiores de automóveis, tapetes, carpetes e roupas Outros: fitas magnéticas, pisos de revestimento e componentes de equipamentos eletrónicos
PBT	Eletrónica: isolamento de eletrodomésticos, cabos de alimentação e componentes de tomadas
PBS e PBSA	Embalagens: sacos, frascos e película aderente. Agricultura: filme de revestimento Outros: plastificante para PVC
PHB, PHB/Hv e PHB/HHx	Embalagens: Recipientes para alimentos e produtos gordurosos, componentes de descarte Agricultura: vasos, cápsulas e agentes para libertação de químicos Outros: micro cápsulas para librtação controlada de aditivos, moldes para engenharia de tecidos

Os polímeros sintéticos como por exemplo o Polipropileno (PP) e o Poliestireno (PS) são inertes aos microrganismos. Aquando da produção de um polímero biodegradável é necessária a existência de ligações oxidáveis ao longo da sua cadeia principal, o que não acontece na maioria dos polímeros sintéticos.

Tabela 3 - Potencial de substituição de polímeros convencionais por biodegradáveis(Pradella,2006)

Materiais	PVC	HDPE	LDPE	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
PA	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PET	-	-	-	+	-	-	++	++	+
PBT	-	-	-	++	-	-	+	++	+
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHB/HHX	+	++	++	++	+	-	-	+	-

- Não substituível; + Substituição parcial; ++Substituição completa

É importante diferenciar o conceito de plástico degradável do conceito de plástico biodegradável. O plástico degradável pode demorar dezenas ou até centenas de anos a desaparecer, ficando todo esse tempo como um resíduo poluente, enquanto um plástico biodegradável se pode decompor apenas em algumas semanas ou meses.

2.2. Poliacido láctico(PLA)

O poliacido láctico (PLA), é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, e é um dos polímeros de origem biotecnológica que tem despertado maior interesse comercial. É considerado um “polímero verde” já que pode ser obtido a partir de recursos renováveis da agricultura, pela combinação de fermentação e polimerização e a sua produção requer menos recursos fósseis quando comparado aos plásticos à base de petróleo.

A unidade estrutural do polímero de PLA é apresentada na Figura 2.

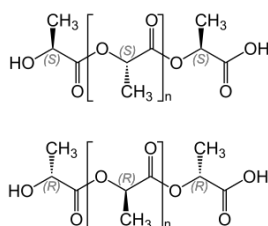


Figura 2 - Estrutura molecular do PLA

O PLA (Tabela 4) pode substituir polímeros convencionais na área das embalagens, no entanto a sua baixa resistência à tração e o seu elevado custo, limitam a sua aplicação (Martin, *et al.*,2001).O PLA tem propriedades mecânicas semelhantes ao PS (Tabela 4).

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do PLA (Oliveira,2006)

Propriedades Mecânicas	PLA
Tensão de cedência (MPa)	70
Resistência à flexão (MPa)	119
Resistência à tracção (MPa)	66
Alongamento %	4

Na tabela 5 são apresentadas as propriedades físicas do PLA.

Tabela 5 - Propriedades Físicas do PLA (Oliveira,2006)

Propriedades Físicas	PLA
Massa molecular média (u)	100,000 a 300,000
Temp. transição Vítreia (°C)	55-70
Temp. de fusão (°C)	130-215
Cristalinidade (%)	10 a 40

A taxa de degradação do PLA pode considerar-se baixa, demorando entre 2 a 5,6 anos a desaparecer, dependendo das condições ambientais a que está sujeito. Sob condições de temperaturas e humidade elevada, o PLA degrada-se rapidamente e desintegra-se em semanas ou meses. O principal mecanismo de degradação é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de humidade e temperatura. (Garlotta,2001).

2.3. Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é.

A sua estrutura molecular simplificada é apresentada na Figura 3.

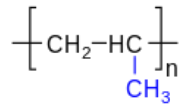


Figura 3 - Estrutura Molecular do PP

Os copolímeros de PP com etileno têm elevada resistência ao impacto e estabilidade. As cargas mais usadas com o PP são o pó talco e as fibras de vidro.

As principais propriedades mecânicas deste material são a sua rigidez e dureza. Na tabela 6 são apresentadas algumas propriedades mecânicas e físicas deste material.

Tabela 6 - Propriedades do PP (Tudo sobre plásticos,2020)

Propriedades	PP
Tensão de cedência (MPa)	25-43
Resistência à flexão (MPa)	40
Dureza Shore (D)	71-75
Resistência à tração (MPa)	60
Temp. transição Vítreia (°C)	-18
Temp. de fusão (°C)	165

Segundo Hellerich *et al.*,1992, o PP quando injetado necessita de uma temperatura máxima entre os 270 e 300°C, requer uma pressão de injeção por volta dos 1200 bar e a temperatura do molde onde será injetado varia entre os 20 a 100°C.

As aplicações do polímero PP são as mais variadas, desde tubos de refrigeração, tampas de refrigeração, pedais de aceleradores, carcaças de motores, coberturas de cabos, depósitos de água, embalagens alimentares, entre muitas outras.

2.4. Poliestireno (PS)

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. É um material de baixo custo e fácil processamento, pode ser facilmente colorido e o seu uso é principalmente para fabrico de peças injetadas. É um material fácil de transformar, podendo ser injetado, extrudido e termo-formado.

A Figura 4 mostra a estrutura molecular do PS

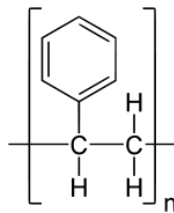


Figura 4- Estrutura molecular do PS

O PS apresenta uma massa volúmica de 1.05 g/cm^3 e tem como principais cargas as fibras de vidro. É um polímero com elevada rigidez, durabilidade, é muito quebradiço e muito sensível ao impacto sendo um material apropriado para fins óticos. Na tabela 7 são apresentadas algumas propriedades mecânicas e físicas do PS.

Tabela 7 -Propriedades do PS (Tudo sobre o plástico,2020)

Propriedades	PS
Tensão de cedência (MPa)	21
Resistência à flexão (MPa)	75
Resistência à tração (MPa)	38
Temp. transição Vítreia (°C)	100
Temp. de fusão (°C)	>200

O PS tem uma janela de temperaturas de processamento que varia entre os 180 e os 250°C, e uma temperatura do molde entre os 20 e 70°C. A contração volumétrica deste polímero encontra-se entre 0,4 e 0,7%.

As aplicações do polímero PS são variadas, desde peças para rádios, televisões e câmaras fotográficas até invólucros termo-formados (Hellerich/Harsch/Haenle,1992).

2.5. Argila

A argila pode ser definida como uma rocha que, devido ao seu processo de formação, contém grande parte de seus minerais constituintes na forma de partículas finamente divididas. As argilas são constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, chamados argilominerais, mas podem conter outros, como por exemplo, calcita, dolomita, gibsita, quartzo, pirita, goethita e hematita, bem como matéria orgânica (ácidos húmicos, por exemplo) e outras impurezas (Jorge Guilherme,2001).

As argilas são materiais geológicos finamente divididos. O grão da argila apresenta dimensões muito pequenas, normalmente com um diâmetro esférico de 2µm. A granulometria é umas das suas principais características, e as suas propriedades, como a plasticidade, a permeabilidade e resistência dependem, fundamentalmente do tamanho e distribuição do grão (Jorge Guilherme,2001).

A moldação da argila pode ser feita por extrusão e prensagem, dependendo da viscosidade da mesma. A argila tem excelente plasticidade e resistência à corrosão .

A argila tem um vasto campo de aplicações, nomeadamente, é utilizada na cerâmica, no cimento, no papel, na borracha, nos plásticos, nas tintas, na metalurgia, nos fluidos de sondagem, nos agregados leves, nos absorventes, nas impermeabilizações, nos confinamentos e selagens, na paletização de rações e nas fibras de vidro(João Meira, 2001).

2.6. Grafite

A grafite é uma das duas formas de carbono alotrópico cristalino natural e o termo deriva da palavra grega "graphein", que significa escrever. A grafite é tipicamente preta ou acinzentada, opaca e possui um brilho radiante. É um material distinto, pois exibe em simultâneo propriedades de um metal e de um não metal. Embora a grafite seja flexível, não é elástica e possui elevada condutividade elétrica e térmica.

A grafite pode ser classificada em dois grandes grupos, natural e sintética.

A grafite natural é um mineral composto de carbono grafítico. Varia consideravelmente em termos de cristalinidade. É também um excelente condutor de calor e eletricidade, estável numa ampla faixa de temperaturas e um material altamente refratário com alto ponto de fusão de 3650 °C.

A grafite sintética, não sendo tão cristalina quanto a grafite natural, apresenta maior pureza. Existem dois tipos de grafite sintético. Uma é a eletrografite, carbono puro produzido a partir de piche de alcatrão de carvão num forno elétrico. O segundo é a grafite sintética, produzida pelo aquecimento do petróleo calcinado a 2800 °C. A grafite sintética tem maior resistência elétrica, porosidade e menor densidade. Na tabela seguinte (tabela 8) são apresentadas algumas propriedades da grafite. (Azom,2002)

Tabela 8 - Propriedades da grafite

Propriedades Mecânicas	Grafite
Resistência à flexão (MPa)	6,9 - 100
Resistência à tração (MPa)	20-200
Módulo de elasticidade (GPa)	ago/15
Porosidade (%)	0,7-53

A grafite tem as mais diversas aplicações desde a indústria metalúrgica, em elétrodos, é também utilizada em componentes eletrônicos, em lubrificantes e baterias, tendo também bastante expressão na indústria dos lápis e das tintas.

2.7. Matrizes de Polipropileno com cargas

Neste capítulo são apresentados alguns estudos com matrizes poliméricas de polipropileno (PP) reforçadas com cargas de grafite, argila e PLA.

2.7.1. Polipropileno com argila

De acordo com o estudo desenvolvido por Kuncoro Diharjo, *et al.* (2013), sobre materiais poliméricos com cargas de fibras e argila, é referido que este tipo de materiais tem sido implementado na indústria dos transportes para substituir componentes metálicos, pois estas matrizes com cargas diversas podem apresentar vantagens como o baixo peso e a resistência à corrosão. Os testes efetuados pelos autores tiveram como objetivo estudar a resistência à flexão, tração e ao impacto na matriz com e sem carga de argila.

O PP utilizado como matriz neste estudo foi reutilizado de antigos copos de água e a argila é um resíduo da indústria cerâmica, procurando assim um alinhamento com o conceito de economia circular. 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.

Em 2010, no estudo efetuado por Clara Silvestre, *et al.* foi usada uma carga de 3 a 7 % de argila numa matriz de polipropileno e os provetes obtidos foram sujeitos a testes de tração, flexão e permeabilidade. Mediante testes realizados conclui-se que a matriz de PP com a carga de argila apresenta um aumento do seu módulo de Young de cerca de 30%, e um comportamento dúctil.

No ano de 2012, Elaine, *et al.* realizaram um estudo que visava a melhoria das propriedades específicas de alguns polímeros através da adição de cargas inorgânicas, em particular a argila bentonina organofílica. Neste estudo é referido que a homogeneização da carga com a matriz é fundamental para existir melhoria nas propriedades do material. A matriz utilizada foi PP com cargas de 3 a 5% de argila e os provetes foram obtidos através do processo de moldação por injeção. Para garantir a homogeneização dos materiais foi utilizado um equipamento de injeção com duas tremonhas, como representado no esquema da figura 5.

Antes de iniciar a injeção dos provetes a argila foi colocada no forno a 60°C durante 24 horas de forma a retirar toda a humidade que pudesse existir.

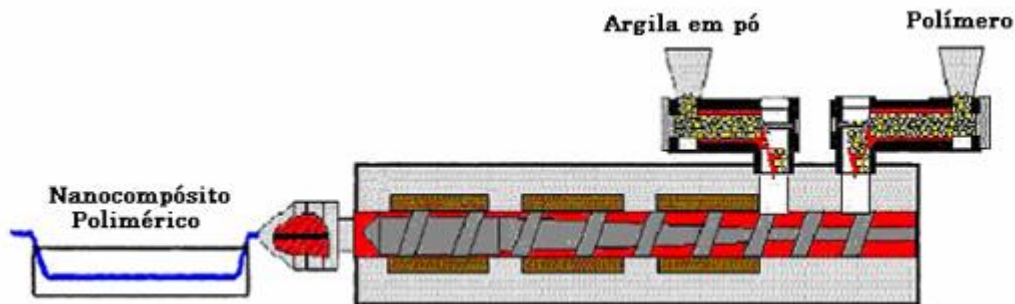


Figura 5 - Máquina de injeção com duas tremonhas

2.7.2. Polipropileno com grafite

Existem já diversos estudos que incidem sobre o uso da grafite como carga, na sua maioria com vista a melhorar a condutividade elétrica. Em 2018, foi elaborado por Yanjuan Ren, *et al.* um estudo sobre o uso de grafite e grafeno como cargas numa matriz de PP, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da matriz. Todos os materiais usados estavam sob a forma de pó, sendo previamente passados por etanol e posteriormente misturados. Após a mistura o material foi injetado dando origem a provetes de teste (Figura 6).

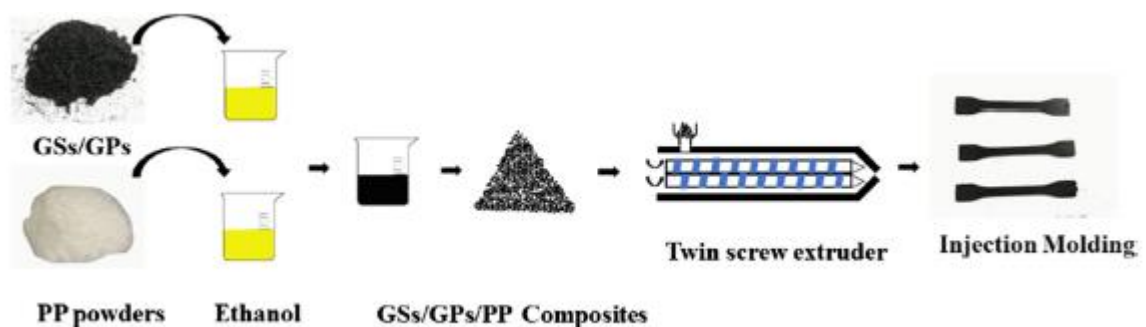


Figura 6 - Mistura das matérias-primas e obtenção dos provetes

A percentagem de carga neste estudo variou de 1 a 20%. Após os testes à tração e de condutividade térmica 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.

Em 2017, também Moustafa Mahmoud, *et al.* tinham realizado um estudo onde procuraram estudar as propriedades mecânicas e elétricas de matrizes de PP com carga de grafite. Neste 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.

2.7.3. Polipropileno com PLA

Não existem muitos estudos que refiram o uso de PLA como carga do PP, pois como referido anteriormente o PLA pode ser usado para substituir na íntegra o PP, com a principal vantagem de, ser um plástico biodegradável, embora difícil de processar, nomeadamente pelo processo de moldação por injeção, e por apresentar uma taxa de contração volumétrica muito baixa.

Em 2010, Zhang Ying-Chen, *et al.* apresentaram um estudo onde é produzido um compósito em que a matriz é PP e as cargas o bambu e o PLA. Neste estudo foi usada uma quantidade constante de bambu (35%) e uma quantidade variável de PLA (6-13%). Os provetes foram obtidos através do processo de extrusão.

Os resultados obtidos no ensaio através de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) mostram que com a adição de PLA a cristalinidade foi mantida ou melhorada e a viscosidade do plástico diminuiu.

2.8. Processo de moldação por injeção

Os provetes utilizados neste estudo foram obtidos através do processo de moldação por injeção.

Os ensaios de injeção foram efetuados no Laboratório de Tecnologia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Politécnico de Leiria.

A moldação por injeção é um processo cíclico de produção de peças de plástico. Este ocorre num conjunto de fase desde que o material entra no interior do cilindro da câmara de injeção, da máquina, onde é fundido e obrigado a entrar sob pressão, pelo fuso da máquina de injeção, no interior do molde. Depois da injeção e pressurização do material, impressão preenchida, o fuso recua e dá-se a fase de arrefecimento das peças. Após a fase de arrefecimento o molde abre, extraem-se as peças e volta a fechar para iniciar um novo ciclo, como representado na figura 7.

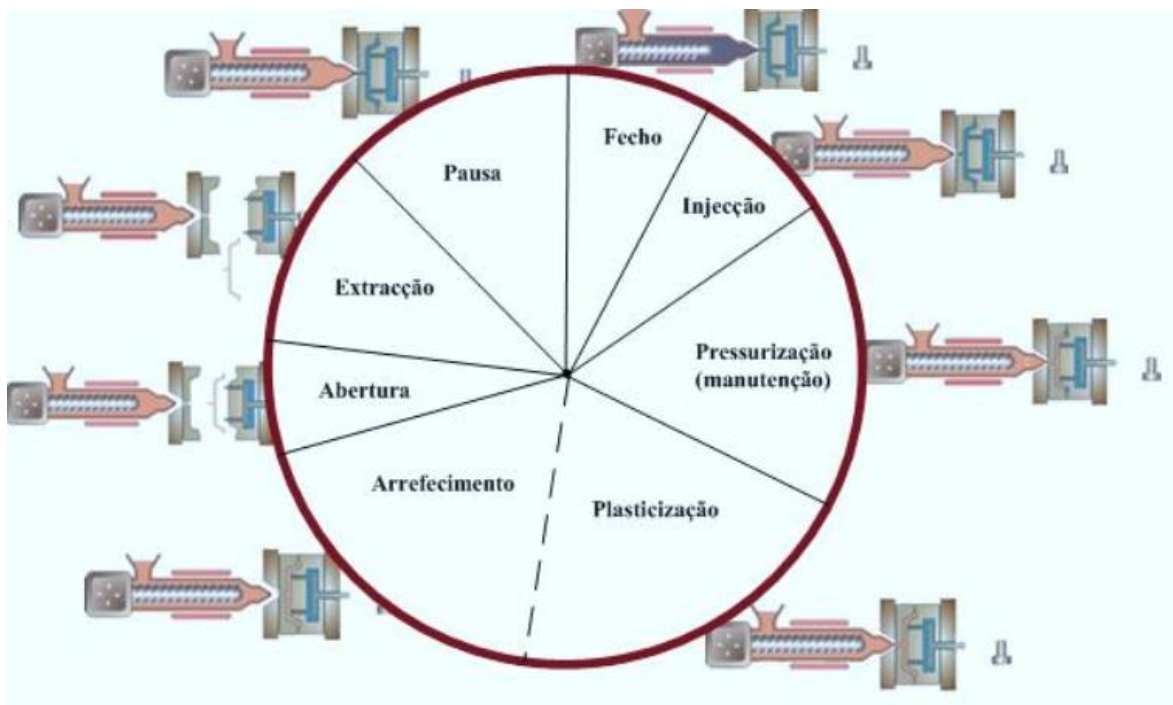


Figura 7- Ciclo de Injeção(Centimfe,2003)

2.8.1. Variáveis do processo de moldação por injeção

As principais variáveis de processamento a ajustar no processo de moldação por injeção são:

- Velocidade de injeção: define a velocidade com que o material é injetado no molde e está diretamente relacionada com o percurso do fuso no interior do cilindro para injetar o material para o interior do molde e o tempo que demora a percorrer a distância pré-definida (carga), e correspondente ao volume de material para produzir a moldação.

- Pressão de injeção: é a pressão exercida pelo fuso da máquina de injeção sobre o material a injetar, durante a fase de injeção.

- Pressão de manutenção, ou 2ª pressão: pressão aplicada após o enchimento da impressão. Esta pressão tem como finalidade compensar a contração do material com o arrefecimento.

- Tempo de 2ª pressão: tempo durante o qual o fuso faz pressão no material injetado, e que corresponde ao período de solidificação do ataque (ligação do sistema de alimentação à impressão (réplica da peça)).

- Temperatura de injeção: é a temperatura do material a injetar no início do processo de injeção.

- Temperatura do molde: é definida no sistemas de termorregulação de temperatura e corresponde à temperatura que se pretende ter no molde durante o processo de moldação por injeção.

- Tempo de arrefecimento: é o tempo necessário para arrefecer o material injetado até que seja possível proceder à extração da peça sem a deformar.

3. Trabalho Experimental

Neste capítulo é descrita a metodologia adotada para a obtenção dos provetes utilizados nos testes realizados aos materiais com diferentes composições, e é também feita uma breve descrição sobre os ensaios mecânicos realizados.

3.1. Metodologia de Trabalho

A metodologia adotada no trabalho experimental desta tese de mestrado, conforme ilustra o fluxograma da figura 8, é constituída, fundamentalmente, em duas fases : a fase I que inclui o processo de injeção e de preparação dos diferentes materiais para a obtenção de provetes e a fase II que corresponde, aos ensaios térmicos e mecânicos realizados para a caracterização dos materiais utilizados.

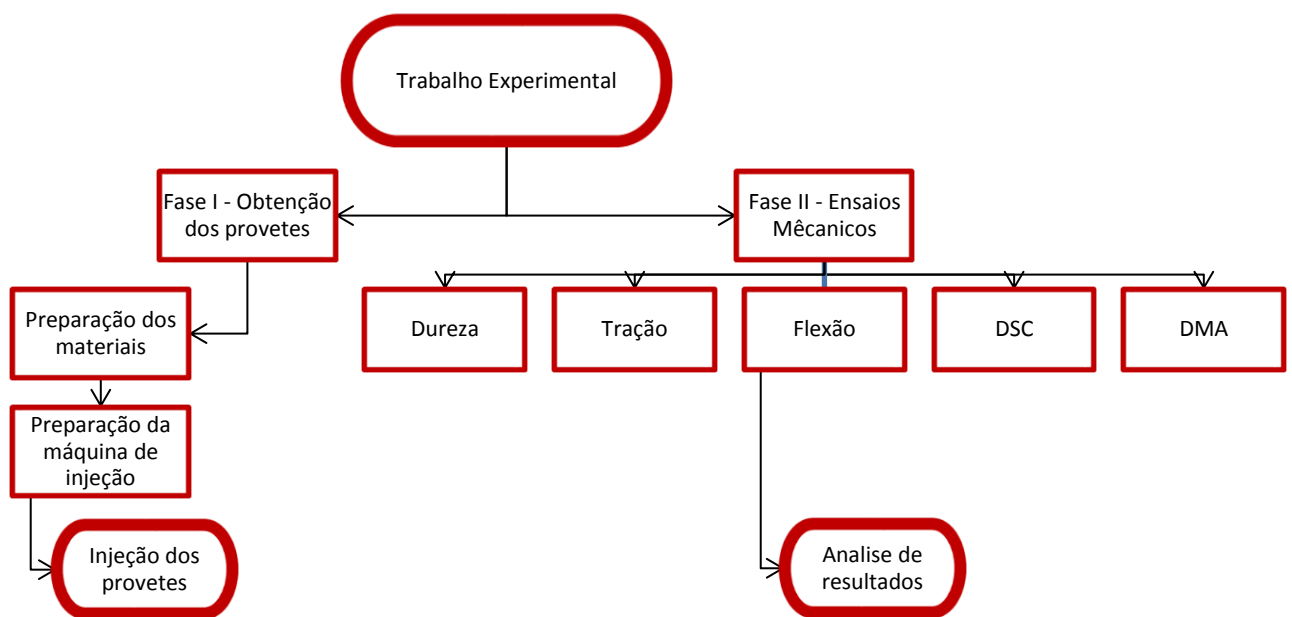


Figura 8 - Fluxograma do trabalho experimental

Para a realização da fase I foi necessário preparar os materiais a estudar com diferentes tipos e quantidades de carga, e estabelecer as condições de processamento na máquina de injeção para cada material uma das composições de material a injetar. A fase II do trabalho experimental focou-se mais na preparação dos equipamentos para a realização dos ensaios térmicos e mecânicos, segundo a normalização indicada.

3.2. Materiais

Neste subcapítulo são descritos os materiais selecionados para o estudo e as suas características principais.

O polímero de base selecionado foi um PP homopolímero, com a referência Moplen HP500, com as características principais apresentadas na tabela 9 .

Tabela 9 - Propriedades físicas e mecânicas doPP Moplen HP500

Propriedades Físicas	PP
Alongamento (%)	10-50
Resistência à tração (MPa)	35
Densidade (g/cm^3)	0,9
Indicie de fluidez (230 °C, 2,16Kg)(g/10min)	12

*indicie de fluidez obtido pelo método 230°C/2,16Kg e unidade de medida utilizada g/10min

O PP Moplen HP500 é utilizado em diversas aplicações, como por exemplo utensílios de cozinha, brinquedos, caixas de arrumação etc..

Dos termoplásticos biodegradáveis disponíveis no mercado escolheu-se o PLA com a referência Bioplast GS 2189 da Biotec.

Na tabela 10 são apresentadas algumas propriedades do PLA .

Tabela 10- Propriedades do Bioplaste GS 2189

Propriedades Físicas	PLA
Alongamento (%)	16
Resistência à tração (MPa)	34
Densidade (g/cm^3)	1,35
Índice de fluidez (190 °C, 2,16kg)(g/10min)	35

*índice de fluidez obtido pelo método 230°C/2,16Kg e unidade de medida utilizada g/10min

Este é um material utilizado, fundamentalmente, em produtos de vida curta, em produtos agrícolas e embalagens. Dependendo da duração e do tipo de aplicação, pode ser ainda utilizado no contacto com alimentos.

Relativamente às cargas, e pelas propriedades distintas, utilizou-se argila e grafite.

A argila utilizada, fornecida pela empresa Prélis Lda., habitualmente usada para a produção de tijolos e seus derivados, apresenta um tamanho médio de grão com 0.004 mm de diâmetro.

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%.

3.3. Preparação dos materiais

Estabeleceram-se as configurações apresentadas na tabela 11 para a composição dos materiais utilizados no âmbito do trabalho experimental.

Tabela 11 – Percentagem de carga na matriz de PP

Testes Laboratório -Intervalos ESTG			
	Argila	Grafite	PLA
PP	3%	5%	10%
PP	5%	10%	15%
PP	7%	15%	20%

Após a definição das percentagens de carga, juntou-se a carga à matriz de PP (conforme as composições da tabela 11) e procedeu-se à respetiva mistura e homogeneização dos

materiais. Foi utilizado PP em forma de granulado e, conforme já referido, argila e grafite em forma de pó.

Para a obtenção dos provetes com as composições dos materiais apresentados utilizou-se o molde com as zonas moldantes apresentadas na figura 9 e a máquina de injeção, INAUTOM Euro Inj D-80 horizontal, apresentada na figura 10.



Figura 9 - Zonas moldantes utilizadas



Figura 10 - Máquina de injeção INAUTOM

Na preparação das diferentes composições dos materiais, e no sentido de promover a melhor mistura possível, humedeceram-se os grãos do polipropileno com parafina líquida, para que as partículas em pó aderissem melhor, e o mais distribuído possível, aos grãos de PP (Figuras 12 e 13). Como a parafina tem um ponto de ebulição abaixo das temperaturas de injeção, após o processo de homogeneização, as misturas foram colocadas na estufa para evaporar a mesma.

A argila, foi colocada numa estufa à temperatura de 60 ° C, para retirar a humidade(Figura.11).



Figura 11 - Colocação da argila no Forno

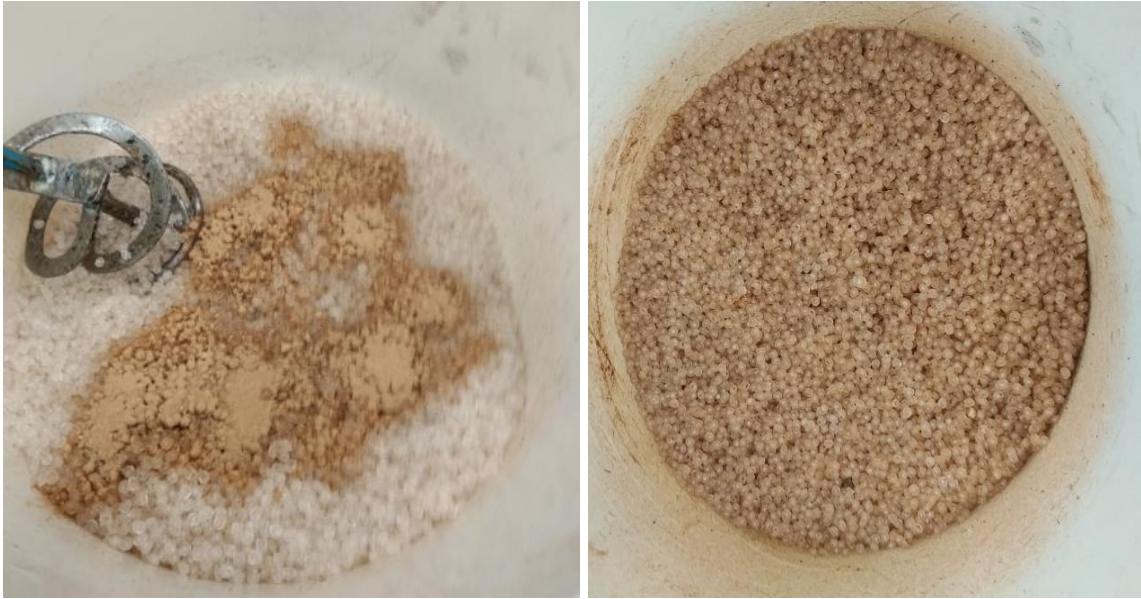


Figura 12 – PP com carga de argila



Figura 13 – PP com carga de grafite

A mistura do PP com o PLA, ambos na forma de granulado com geometria similar, foi feita num recipiente, agitando os materiais de modo a promover a melhor distribuição possível.

3.4. Provetes de teste

Os provetes produzidos para a realização dos ensaios de tração têm a geometria referidas na norma ISO 527 (Figura 14) cujas principais dimensões são:

- largura nominal (W_c) de 10 mm
- espessura (T) de 4 mm
- comprimento de 250 mm com zona útil de medição compreendida entre os 50 mm (G) e os 75mm (L).

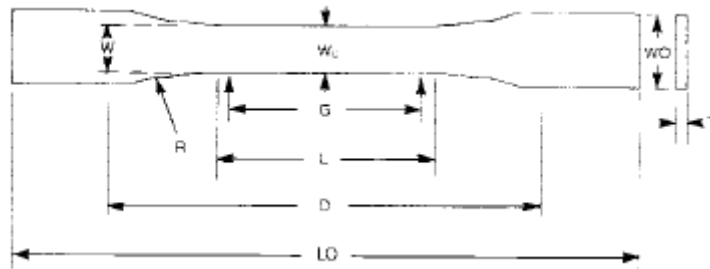


Figura 14 - Provetes segundo a norma ISO 527

3.5. Definição dos Ensaios a Realizar

Conforme apresentado no fluxograma da figura 8, a fase II do trabalho experimental consistiu na realização de ensaios térmicos e mecânicos, nomeadamente ensaios de dureza, tração, flexão em 3 pontos, DMA e DSC.

3.5.1. Dureza SHORE

A dureza Shore avalia a dureza de materiais como os polímero, pouco duros, com base na resistência relativa à indentação de um indentador, segundo as indicações das normas específicas para a determinação desta grandeza.

No ensaio de dureza Shore, o durómetro 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.

O valor de dureza obtido é proporcional à energia necessária para provocar uma marca no provete e à altura atingida no ressalto do diamante. Para efetuar este ensaio, as amostras devem ter a superfície o mais plana possível e em cada amostra são realizadas três indentações, as quais devem ser efetuadas a uma distância de pelo menos 12 mm do limite da amostra e com uma distância mínima de 6 mm entre cada ponto de análise, segundo a norma ISO 868.

3.5.2. Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas mais importantes dos materiais obtêm-se através do ensaio de tração, numa máquina de ensaios de tração universal. Neste ensaio submete-se um provete do 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

Os ensaios de tração e os cálculos a realizar estão referenciados na norma ASTM D 638-02.

Para o cálculo da tensão normal utiliza-se a equação (1):

$$\theta = F / A \quad (1)$$

Onde,

θ = Tensão normal

F = Força

A = Área da secção transversal do provete

A fórmula utilizada para o cálculo do alongamento é a constante na equação (2):

$$\text{Alongamento (\%)} = (l - l_0) / L_{\text{provete}} \quad (2)$$

Onde,

$l - l_0$ = Deslocamento do extensómetro

L_{provete} = Distância entre os dois pontos do extensómetro = 60mm

A figura 15 mostra um esquema do sistema de tração numa máquina de tração universal.

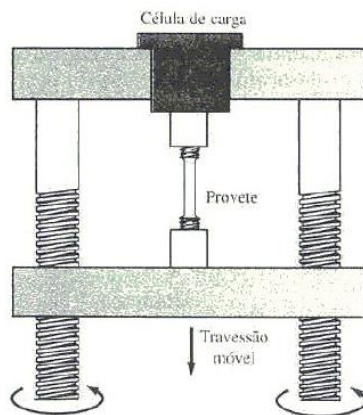


Figura 15 – Esquema do ensaio de tração uniaxial (Biopdi,2019)

3.5.3. Flexão em 3 pontos

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 rutura 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 rutura obtido. Quanto maior for a velocidade de aplicação da força, mais elevada será a resistência à flexão. Figura 17 (3-Point Bend Testing,2019).

Os ensaios de flexão e os cálculos a realizar respeitam a norma *ASTM D D790*.

Para o cálculo da tensão à flexão utiliza-se a equação (3):

$$\theta_{fc} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (3)$$

Onde,

θ_{fc} = Tensão à flexão

F_f = Força máxima aplicada

L = Distância entre pontos de apoio

$b = \text{Largura do provete}$

$d = \text{Altura do provete}$

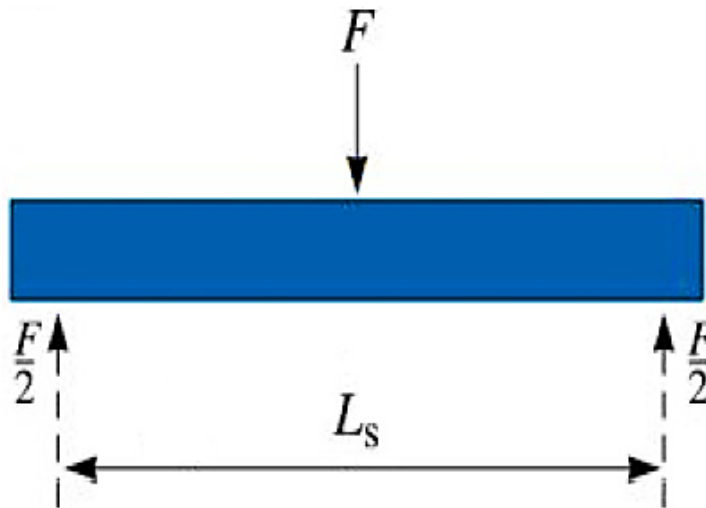


Figura 16 -Esquema do nsaio de flexão em 3 pontos (Biopdi,2019)

3.5.4. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é normalmente utilizada para estudar quantitativamente as transições térmicas de polímeros (tais como o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea).

Este ensaio consiste no aquecimento e arrefecimento de uma amostra de material a uma determinada taxa controlada de aquecimento e arrefecimento, com um sistema de aquisição de diferença de entrada de calor na amostra de material (AFINKO Soluções em Polímero,2018).

O ensaio de DCS é bastante importante para a caracterização e identificação de polímeros. Na análise dos resultados deste ensaio é possível obter informação sobre as propriedades térmicas do material, nomeadamente a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), a temperatura de ebulição (T_e) o tempo de cristalização, a capacidade calorífica (C_p), e o grau de cristalinidade. (AFINKO Soluções em Polímero,2018).

Na realização deste ensaio há uma fase onde ocorre uma reação endotérmica, ou seja, a absorção de energia sob a forma de calor, pelo cadinho. Durante esta fase a curva de resultados vai possuir um declive ascendente, pois existe um aumento de temperatura. Além desta fase endotérmica, existe a fase exotérmica, ou seja, a libertação de energia do material do cadinho para o exterior. Neste momento a curva de resultados tem um declive descendente, pois ocorre a diminuição de temperatura.

A curva de resultados dada pelo equipamento é obtida a partir da comparação das quantidades de energia envolvida durante os processos de transformação do material analisado, com valores de calibração padrão do equipamento. (Francisco Nascimento, *et al.* 2019)

Nesta técnica , a taxa de aquecimento ou arrefecimento é muito importante e tem de ser tida em conta nos resultados finais. Quando a taxa é muito elevada ocorre um atraso térmico, ou seja a temperatura da amostra irá sofrer alterações algum tempo depois da temperatura programada. A figura 17 mostra um esquema de um equipamento de DSC.

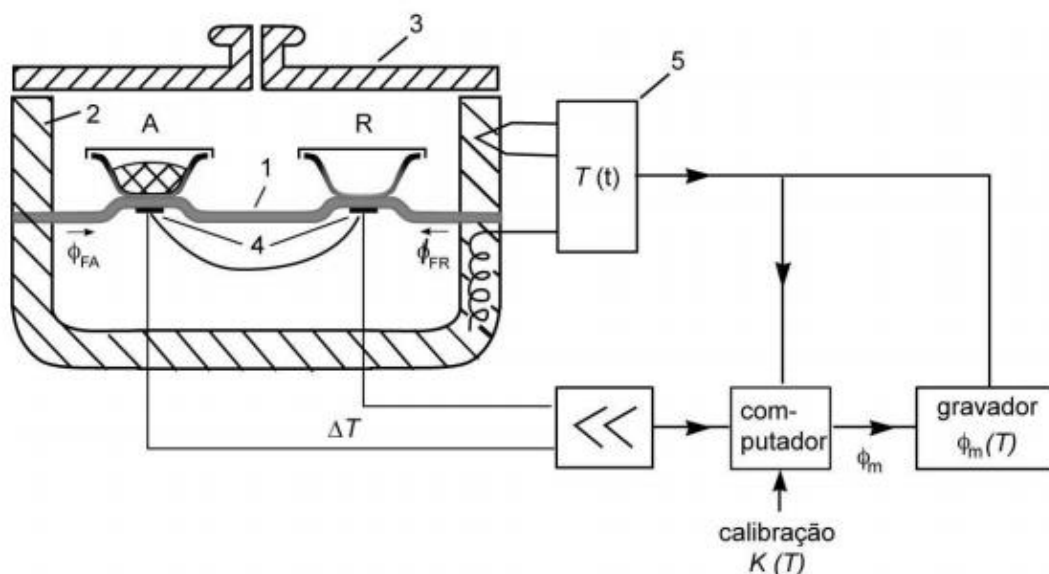


Figura 17- Representação esquemática do ensaio de DSC (Francisco Nascimento, *et al.*, 2019)

3.5.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A análise mecânica dinâmica (DMA) ao material de ensaio, é uma técnica experimental que estuda as propriedades dos materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação, e/ou a combinação destes parâmetros. Um dos principais objetivos desta técnica é relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades termomecânicas, com relaxações moleculares. Este método é muito utilizado para caracterizar polímeros devido à sua característica viscoelástica.

Uma tensão oscilante é aplicada na amostra para criar uma série de curvas tensão-deformação numa determinada frequência, durante um determinado período. O deslocamento (deformação) e a amplitude resultante desta força aplicada são medidas para que se possa, posteriormente, calcular os módulos elástico e viscoso do material.

Os dados obtidos através do DMA são os módulos de elasticidade e a Tan delta, sendo que ambos se relacionam com a rigidez do material.

O resultado da Tan delta é uma relação entre a componente viscosa e a elástica do polímero e pode ser utilizada muito eficazmente para caracterizar o comportamento viscoelástico do polímero. (Natália Norandi et al.,2016)

O módulo de elasticidade obtido através do DMA, é diferente do módulo de elasticidade calculado a partir da curva de tensão-deformação. No ensaio de DMA o módulo complexo (E^*), módulo de elasticidade (E') e o módulo imaginário (E''), são determinados através da reação do material à onda sinusoidal.

Através dos módulos referidos anteriormente é possível estudar a capacidade de armazenamento de energia (E'), a capacidade de libertar energia (E'') e a razão entre estes efeitos ($\tan \delta$), ou seja, o amortecimento (equação 4).

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (4)$$

O amortecimento ($\tan \delta$) é a capacidade do material libertar energia quando submetido a uma força cíclica, permitindo medir a quantidade de energia absorvida pelo material. Estas características podem sofrer alteração com a temperatura e com a frequência de aplicação.

3.6. Injeção dos provetes

Durante a fase I foram injetados os provetes dos materiais com diferentes composições, conforme referido anteriormente. Os parâmetros foram ajustados inicialmente para a injeção de PP, dado que esta será a matriz polimérica, e as cargas recicladas apresentam percentagens bastante reduzidas.

Os passos principais, em termos de operacionais, necessários para a injeção dos provetes nos materiais do estudo foram:

- Ligar controladores da máquina
- Testar a abertura, o fecho e a extração do molde
- Colocação de material na tremonha
- Enchimento do fuso
- Configuração da máquina de injeção
- Ajuste dos parâmetros de injeção
- Produção dos provetes
- Limpeza do fuso
- Colocação de novo material

De forma sucinta o trabalho oficial na máquina de injeção consistiu na ligação da máquina de injeção e do termostato que controla a temperatura do molde. Depois testou-se o funcionamento da extração, e de fecho e abertura do molde. Colocava-se o material a injetar na tremonha da máquina e iniciava-se o processo de injeção. Para o ajustamento das variáveis de processamento iniciais foram tidos em conta valores resultantes da pesquisa bibliográfica para a injeção do PP e depois de alguns ciclos de afinação do processo obtiveram-se os primeiros provetes (Figura 18).



Figura 18 - Primeiros provetes de PP virgem

O processo de injeção foi efetuado seguindo as fases do ciclo referidas anteriormente. O tempo do ciclo de injeção era de aproximadamente 33s. Na figura 19 ilustra-se a unidade de comando e controle da máquina de injeção, com alguns dos parâmetros utilizados.



Figura 19 – Unidade de comando da máquina de injeção

A tabela 12 mostra as variáveis de processamento utilizadas na injeção dos provetes

Tabela 12 – Parâmetros de Processamento configurados

Parametros do Processo	Valor
Tempo de injeção [s]	5
Tempo de manutenção [s]	3
Tempo de ciclo [s]	33
Pressão de injeção [MPa]	110
Pressão de Manutenção [MPa]	60
Velocidade de injeção [%]	55
Velocidade de manutenção [%]	50
Temperatura de processamento [°C]	215
Temperatura do molde [°C]	40

Após a produção dos provetes em PP, foi colocado PS na tremonha e foram feitas descargas de material para limpeza do fuso. Posteriormente, foi colocado na tremonha um novo material já com carga e procedeu-se à produção de novos provetes, e assim sucessivamente até obtermos todos os provetes com as composições previamente definidas.

Mantiveram-se as variáveis de processamento para todas as composições de material produzidas.

Os provetes de PP e de PP com carga de grafite foram simples de injetar e não apresentaram problemas durante o processo de injeção, ao contrário dos provetes com argila e PLA.

O PLA é um termoplástico muito indicado para a extrusão, mas já em processos de injeção apresenta alguns problemas, pela baixa taxa de contração. Nos ensaios de injeção com carga de PLA apenas se conseguiram produzir amostras com 10% e 15% de PLA na matriz de PP.

Em relação à mistura de PP com argila, o maior problema foi a retenção de material no fuso, devido ao difícil escoamento desta composição dentro do fuso. Após análise do problema identificou-se que, por vezes, grãos de maior dimensão na argila ficavam presos no bico de injeção e só se soltavam após alguns ciclos de injeção.

3.7. Fase II

Conforme referido anteriormente, na fase dois foram realizados os ensaios mecânicos de dureza, tração e flexão em 3 pontos e termo-mecânicos de DMA e DSC. De seguida são apresentados os principais procedimentos adotados para a realização dos ensaios.

3.7.1. Ensaios de Dureza

O ensaio de dureza Shore D foi realizado segundo a norma ISO 868 no Laboratório de Materiais da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Politécnico de Leiria, com o equipamento da BAREISS, apresentado na figura 20.



Figura 20 - Equipamento de Dureza Shore D

Neste ensaio foi utilizada uma carga com 5kg e foram medidos três pontos por provete com uma distância entre si de 12mm. A amostra foi de 5 provetes por material.

De acordo com a bibliografia o valor teórico resultante do ensaio de dureza Shore D do polipropileno genérico é de 55.

As etapas principais necessárias para a realização do ensaio são:

1. Colocação da massa de indentação no equipamento;
2. Colocação do provete na posição correta;
3. Libertação do peso e leitura do valor instantâneo indicado;
4. Leitura do valor de dureza shore D após 15s;
5. Repetição dos procedimentos anteriores mais duas vezes no mesmo provete, conforme indicação da norma.

3.7.2. Equipamento para Ensaios de Tração e Flexão em 3 pontos

Os ensaios de tração e flexão em três pontos foram realizados na máquina INSTRON 4505, representada na figura 21, do Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentável do Produto (CDRSP) do Politécnico de Leira.



Figura 21 - Equipamento de testes de tração e flexão

O equipamento tem incorporado um software próprio, o “Instron Master”, e os ensaios foram acompanhados pelo técnico responsável do equipamento.

3.7.3. Ensaio de Tração

Para a realização destes ensaios foi utilizada uma célula de carga de (5KN) e uma velocidade do travessão de 10 mm/s. Foi utilizada uma amostra de 5 provetes por cada material. A geometria dos provetes e os parâmetros do ensaio seguiram o indicado pela norma *ASTM D 638-02^a*.

O procedimento dos ensaios de tração realizados foi o seguinte:

- Preparar os provetes (marcar os provetes com uma distância de 30mm para cada lado a partir do seu centro de modo a definir o comprimento em análise);
- Fixar o provete nas amarras;
- Colocar o extensômetro nas marcas previamente realizadas;
- Inicializar os valores do extensômetro (a zero);
- Fazer o ensaio de tração.

A figura 22 representa o final do ensaio de um provete de PP com carga de argila.



Figura 22 - Final do ensaio de tração de um provete de PP com carga de argila

No tratamento dos dados foram obtidas propriedades como a tensão de cedência o alongamento e o módulo de elasticidade do material.

Após efetuar a o tratamento de dados e os cálculos com base nas equações 1 e 2, obteve-se o gráfico de Tensão – Extensão apresentado na figura 23. Este gráfico permite-nos avaliar algumas propriedades mecânicas do material, nomeadamente a tensão de cedência, a tenção máxima de tração o módulo de elasticidade, a resiliência e a tenacidade.

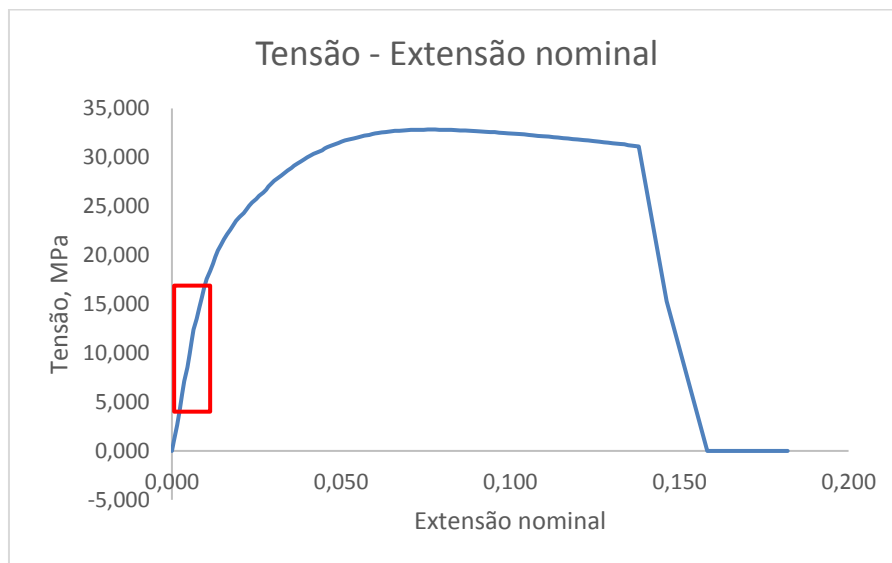


Figura 23- Gráfico tensão - extensão do PP +3%Argila

Após todos os provetes serem ensaiados (45 provetes), considerou-se a curva típica de cada um dos materiais, para proceder à análise de resultados.

3.7.4. Ensaios de Flexão em 3 pontos

No ensaio de flexão em 3 pontos foi utilizada a mesma célula de carga e o mesmo valor de velocidade que no ensaio de tração. Os ensaios foram efetuados segundo a norma ASTM D790 que pode ser consultada no Anexo 2.

O procedimento dos ensaios de flexão em 3 pontos realizados foi o seguinte:

1. Preparar os provetes;
2. Colocar o provete sobre as amarras;

3. Inicializar o deslocamento inicial a zero;
4. Realizar o teste de flexão;
5. Guardar e analisar os dados;

Na figura 24 é apresentada o sistema de apoio para o teste de flexão em três pontos.

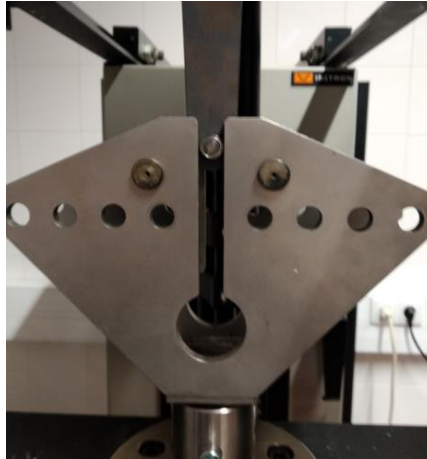


Figura 24 – Apoios para o teste de flexão em três pontos

No tratamento dos dados foram a força máxima aplicada e a tensão à flexão do material.

Com os valores obtidos no ensaio de flexão (força e deslocamento) é possível criar um gráfico onde se pode observar o comportamento do provete ao longo do ensaio. (Figura 25).

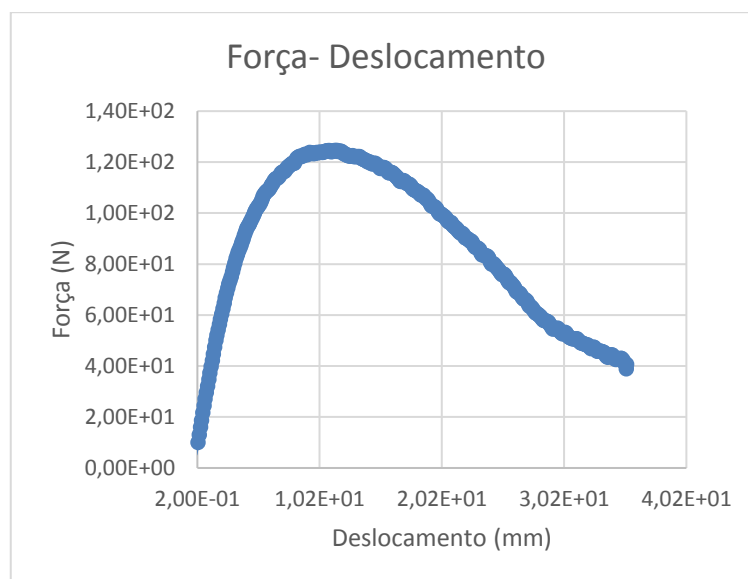


Figura 25 - Gráfico Força-Deslocamento do PP virgem

Após todos os provetes serem ensaiados (45 provetes), foram obtidas as curvas típicas de cada material.

3.7.5. Ensaios de DSC

No ensaio DSC foi utilizado o equipamento do laboratório de materiais da Escola Superior de Tecnologia e Gestão. A amostra para este ensaio foi de apenas 1 provete por material e o procedimento utilizado para a realização do ensaio seguiu -se a norma ASTM D3418 – 15, seguindo os seguintes pontos:

1. Colocou-se cerca de 25 mg de material triturado no interior do cadinho utilizado para o ensaio no equipamento de DSC;
2. O equipamento (Figura 26) foi configurado para fazer o ensaio, até uma temperatura de máxima de 280°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura 26 - Equipamento DSC utilizado

3.7.6. Ensaios de DMA

Os ensaios de DMA foram realizados com o equipamento da figura 28, do laboratório de materiais da Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Testaram-se 3 provetes por cada composição de material em estudo e o procedimento utilizado para a realização do ensaio de DMA seguiu-se a norma ASTM D4065 – 12, seguindo os seguintes pontos:

1. Cortaram-se provetes retangulares com as dimensões de 45mm X 10mm (Figura 27), conforme indicado na norma do ensaio.
2. Os provetes foram colocados no equipamento de análise de DMA, numa estrutura correspondente a um ensaio de flexão em 3 pontos.
3. Os provetes colocados neste equipamento foram testados com uma temperatura de 170°C.

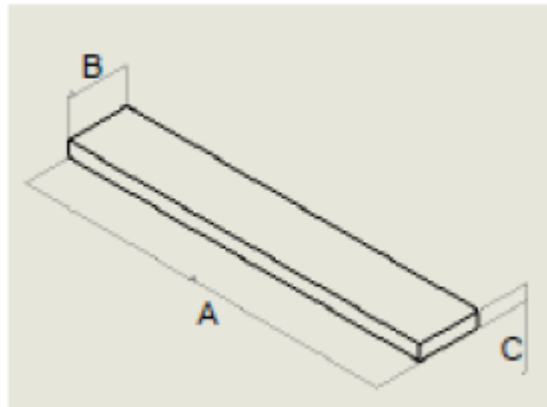


Figura 27 - Esquema do provete normalizado

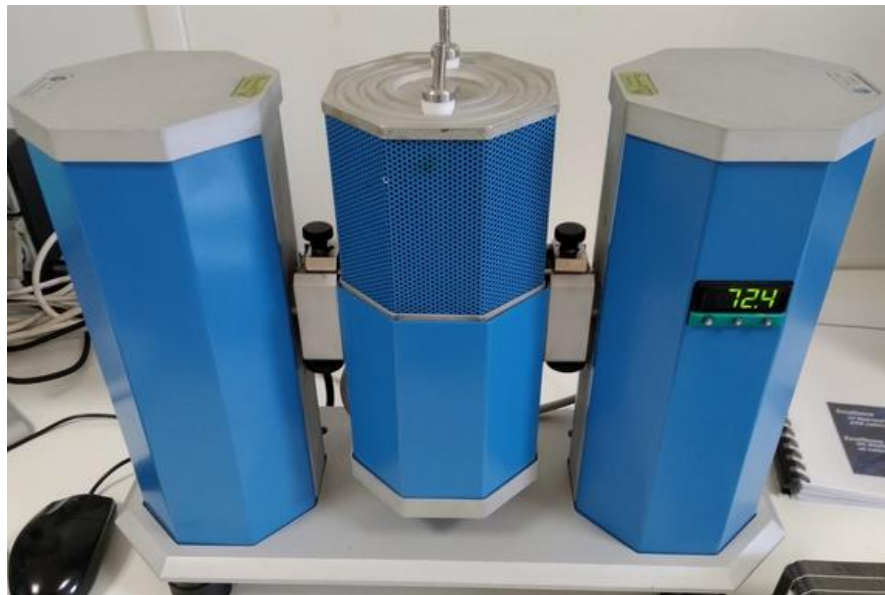


Figura 28 - Equipamento de DMA utilizado

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios termomecânicos e realizada uma comparação dos mesmos entre os diversos materiais.

4.1. Resultados do Ensaio de Dureza Shore D

Nas Figuras 29 e 30 são apresentados os valores obtidos no ensaio de dureza shore D para os diversos materiais ensaiados.

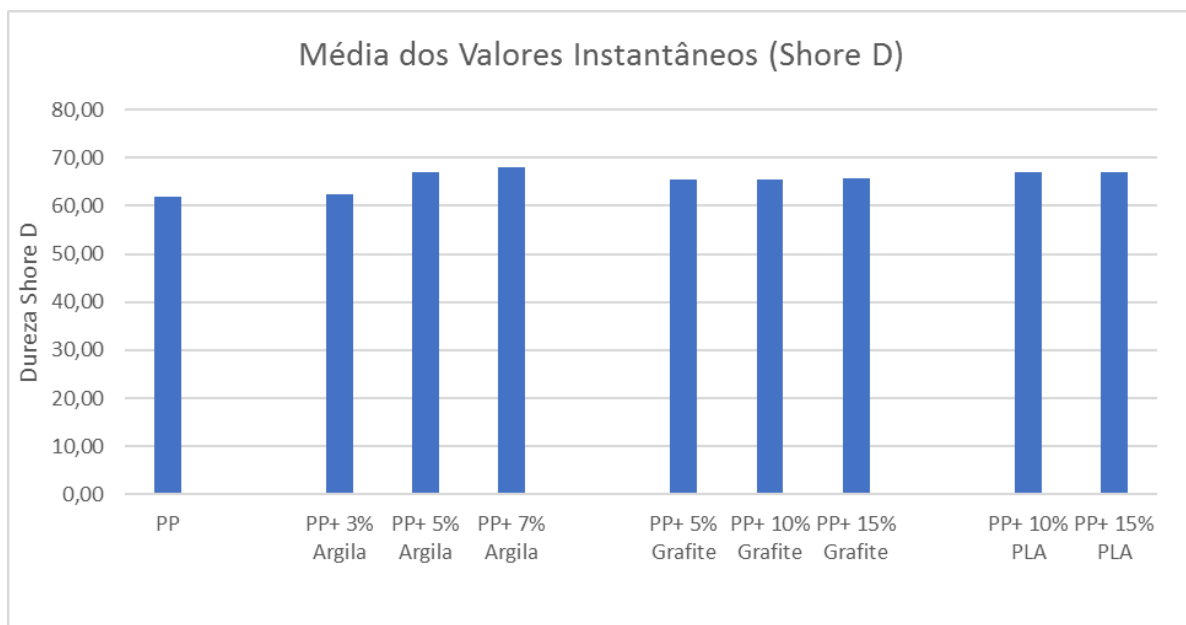


Figura 29 - Valores instantâneos de Dureza Shore D

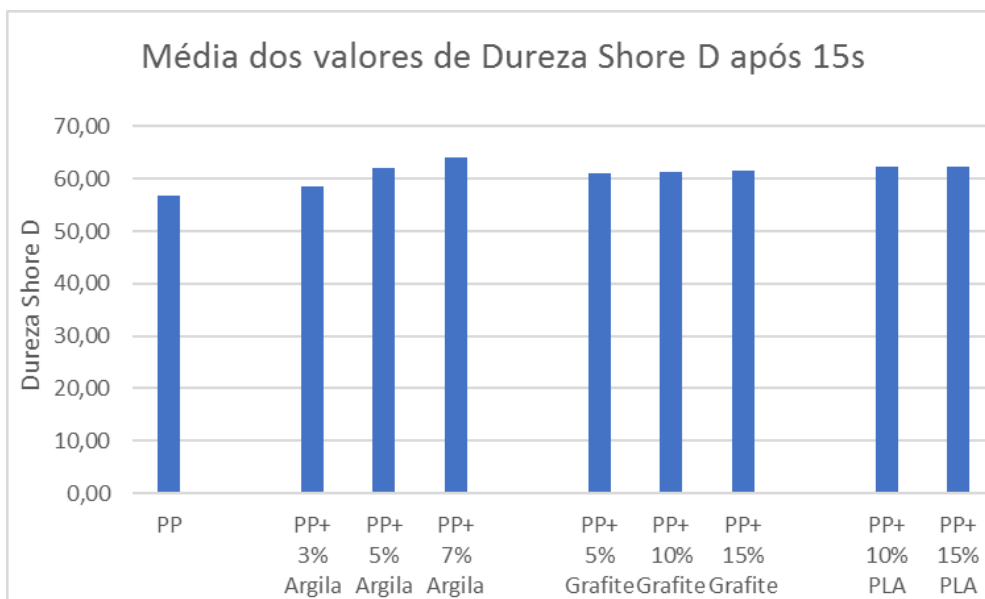


Figura 30 - Valores após 15s de Dureza Shore

Os resultados apresentados mostram que todas as misturas com cargas apresentam uma dureza superior à apresentada no PP virgem. Pela análise dos gráficos é também visível que quanto maior é a percentagem de carga utilizada na mistura, maior é a dureza do material, sendo PP com carga de 7% de argila o material que apresenta maior dureza.

4.2. Resultados do Ensaio de Tração

A figura 31 apresenta as curvas típicas de tensão – extensão dos ensaios de tração realizados às diferentes composições de material.

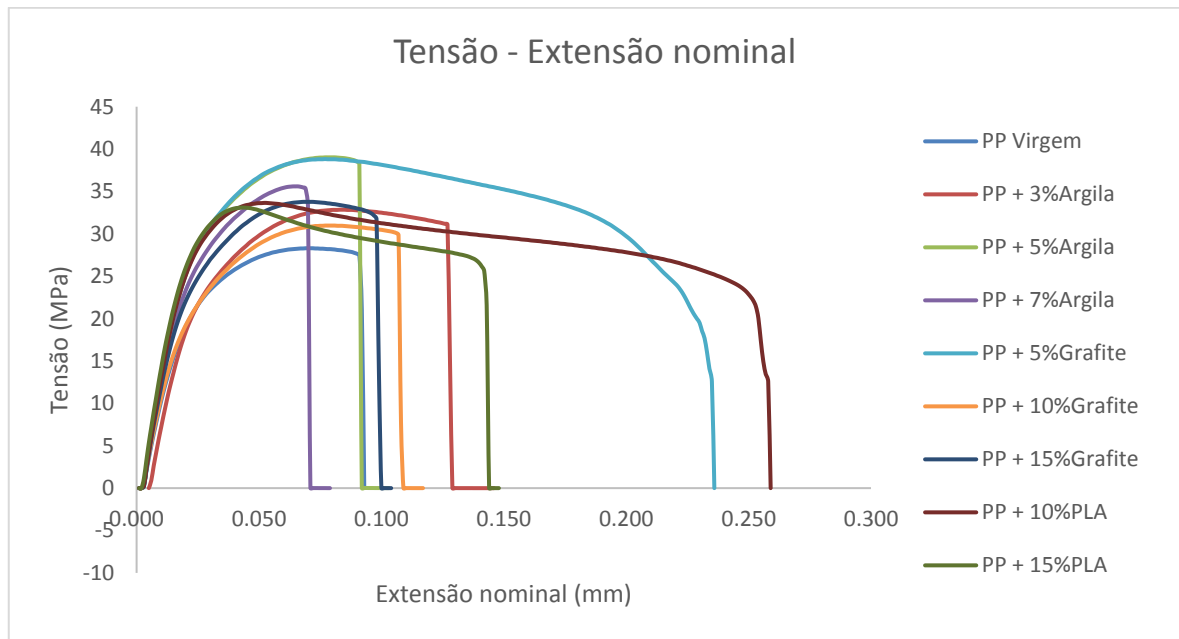


Figura 31 - Gráfico Tensão- Extensão

Neste gráfico é possível ver que o PLA é a carga que apresenta melhores resultados.

Nas figuras 32 e 33 são apresentados os gráficos com os valores do módulo de elasticidade e da resistência à tração.

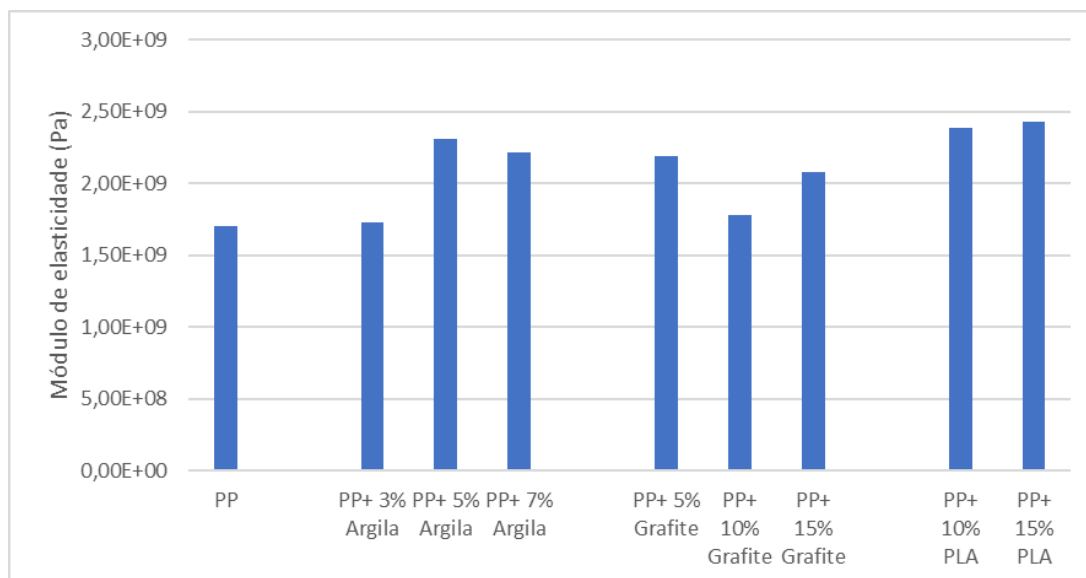


Figura 32 - Módulo de elasticidade obtido através do ensaio de tração

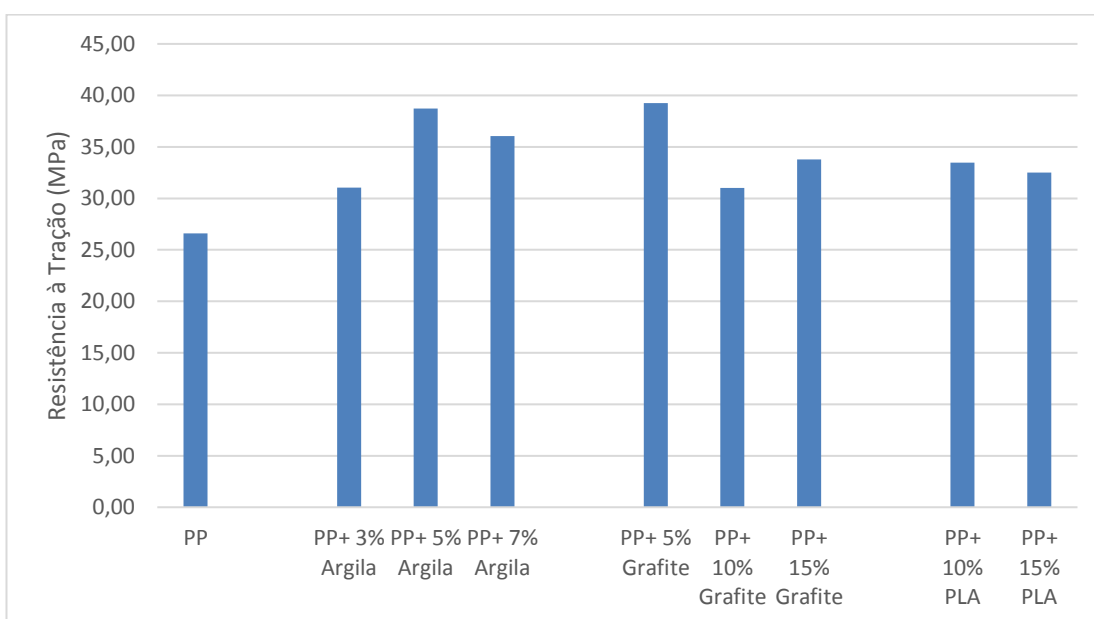


Figura 33 - Resistência à tração

Pela análise dos gráficos é possível afirmar que a incorporação de cargas no PP virgem acarretam, de um modo geral melhorias face aos resultados obtidos para o PP virgem. A incorporação de argila e PLA no PP virgem permitem obter uma melhoria relativamente ao módulo de elasticidade. Destaca-se o PP + 15% de PLA, o qual apresenta um módulo de

elasticidade de $2,82E+09$ Pa, o que corresponde a um aumento de 65% relativamente ao PP virgem.

Os provetes de PP com carga de argila são os que apresentam melhores resultados relativamente à resistência à tração.

4.3. Resultados do Ensaio de Flexão em 3 Pontos

Na figura 34 é apresentado o gráfico de força – deslocamento correspondente ao ensaio de flexão em 3 pontos, onde é possível ver a curva típica de cada material. Neste gráfico 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 por cento de carga temos o maior valor de força máxima e que nos 10 e 15 por cento o valor baixa para valores próximos ao PP virgem. O PLA apresenta valores de força máxima superiores ao PP virgem e apresenta valores próximos entre o PP com 10 por cento de PLA e com 15% de PLA. O comportamento dos materiais à tensão é muito semelhante ao seu comportamento na força máxima necessária.

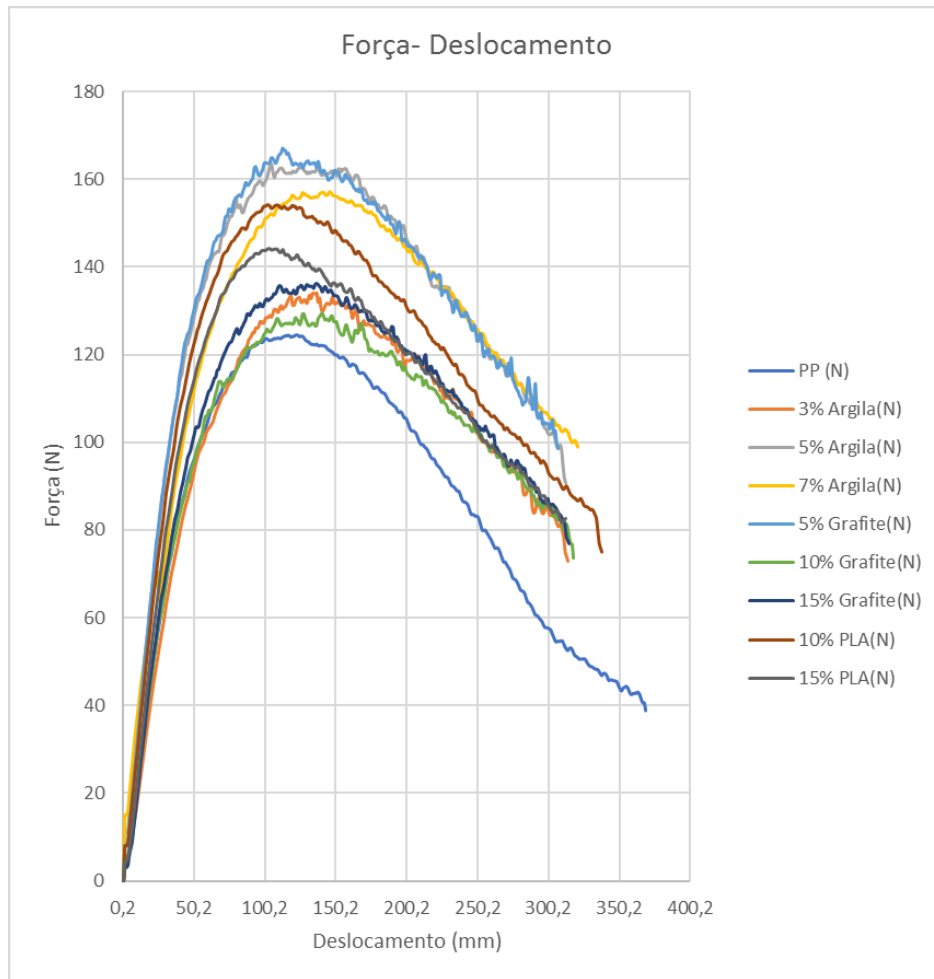


Figura 34 - Curvas típicas Força -Deslocamento à Flexão

Na figura 35 e 36 são apresentados os resultados referentes à força máxima de flexão aplicada e da tensão de flexão máxima para os diversos materiais.

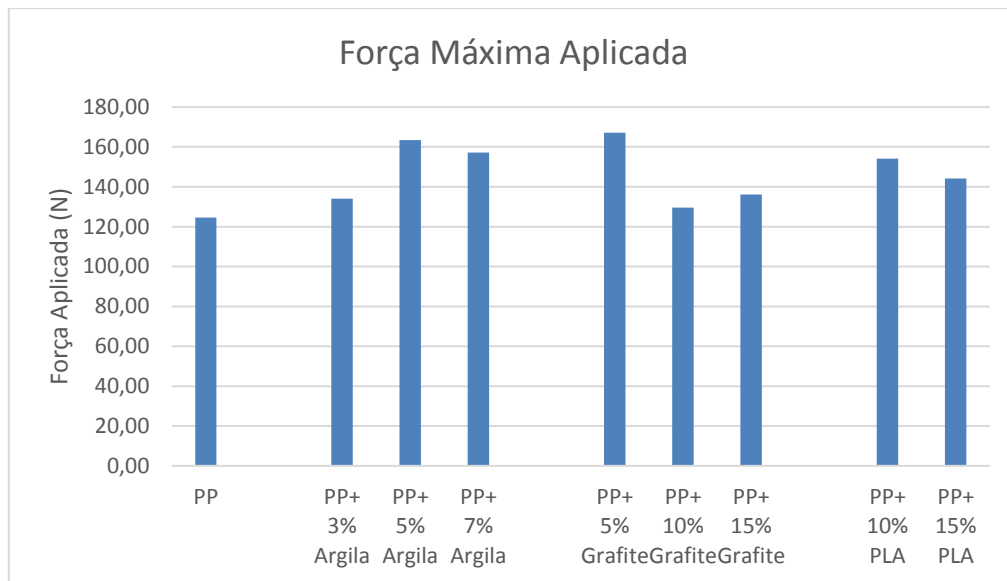


Figura 35- Força máxima Aplicada à flexão

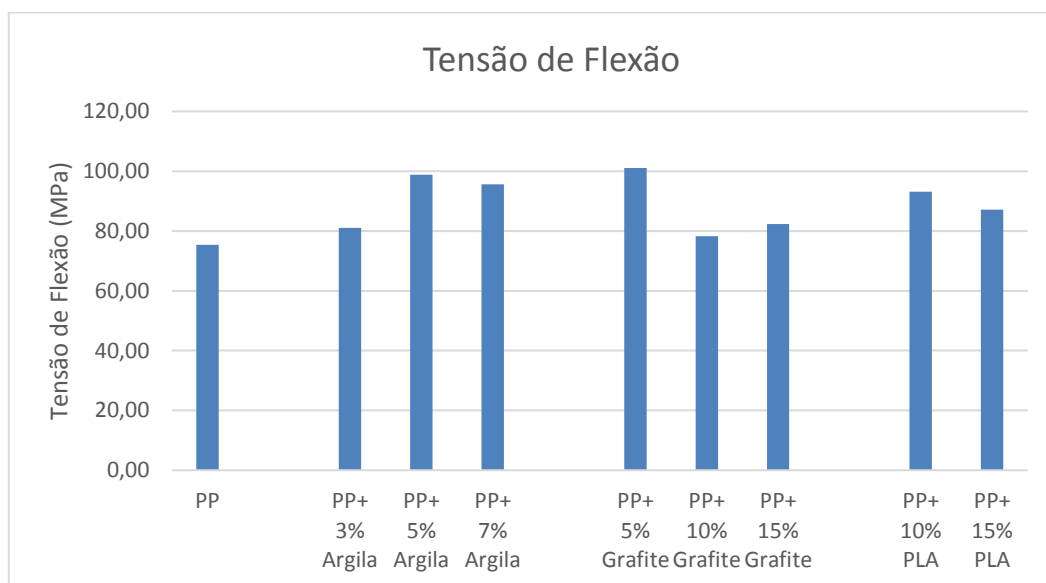


Figura 36 - Tensão de Flexão

Em ambos os gráficos é possível visualizar melhorias nos resultados obtidos no material com cargas comparativamente aos resultados obtidos para o PP virgem. O PP 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.

4.4. Resultados do Ensaio de DSC

Os resultados dos ensaios de DSC são apresentados nas figuras nas figuras 37, 38, 39 e 40.

Na figura 37 é apresentada a curva típica do PP virgem obtida nos ensaios de DSC. Nesta curva é possível identificar a temperatura de fusão do material (177,88°C), com um fluxo de calor de cerca de 23mW. Já no arrefecimento podemos ver o pico de degradação do material na zona dos 100°C.

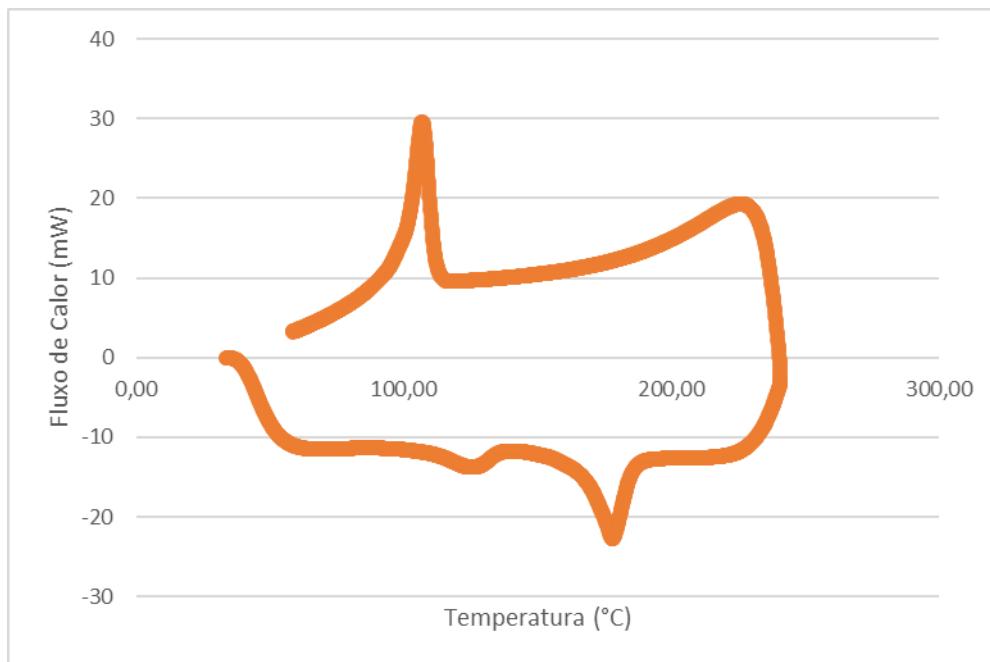


Figura 37 - Curva típica obtida por DSC do PP virgem

Na figura 38 é possível comparar a curva resultante do DSC do PP virgem e do PP com cargas de argila.

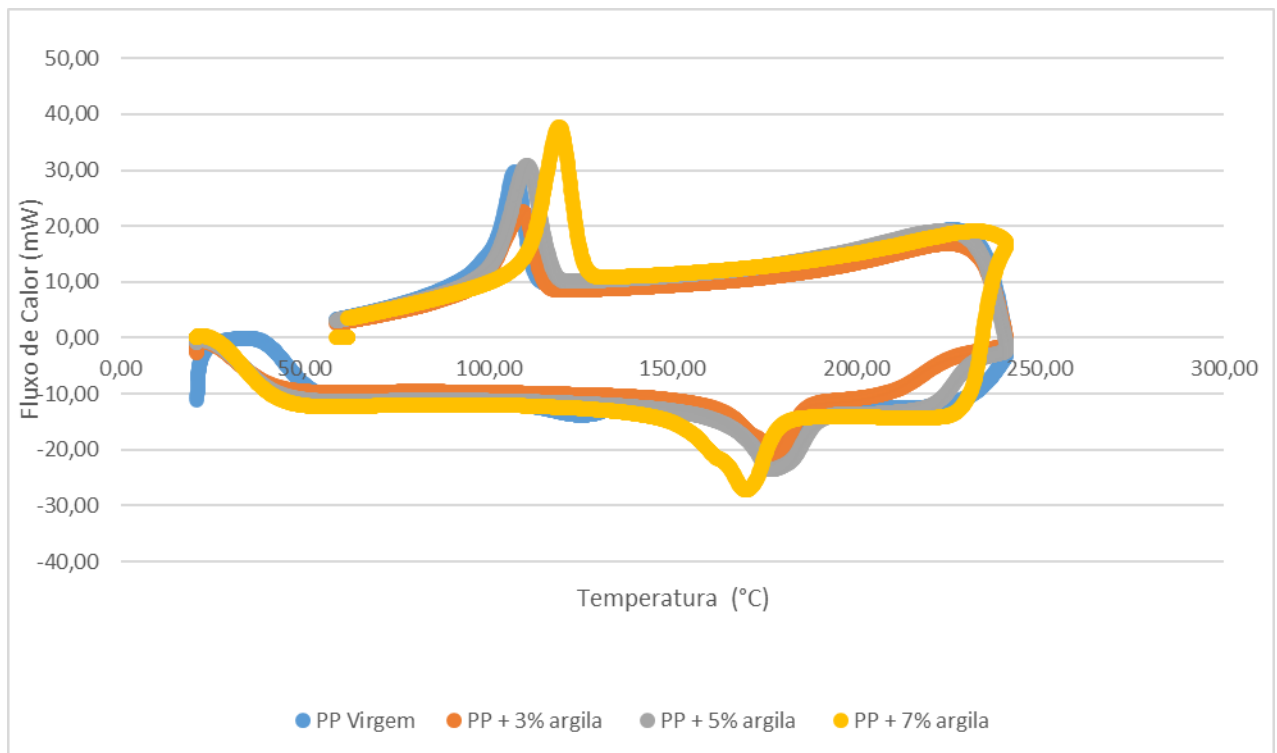


Figura 38 - Curvas típicas resultantes do DSC do PP com carga de Argila

O PP com 3% de argila apresenta uma temperatura de fusão de $196,2^{\circ}\text{C}$ e um fluxo de calor de cerca de 21mW , enquanto o PP com 5% de argila apresenta uma temperatura de fusão de $176,73^{\circ}\text{C}$ e um fluxo de calor de cerca de 24mW . Já o PP com 7% de argila apresenta uma temperatura de fusão de $169,96^{\circ}\text{C}$ e um fluxo de calor de cerca de 27mW . É possível verificar que o aumento da percentagem de argila conduz a uma diminuição na temperatura de fusão do material e a um maior fluxo de calor. De notar ainda que a temperatura de fusão no caso do PP com 7% de argila é menor do que a temperatura de fusão do PP virgem.

Na figura 39 é possível comparar a curva resultante do DSC do PP virgem e do PP com cargas de grafite.

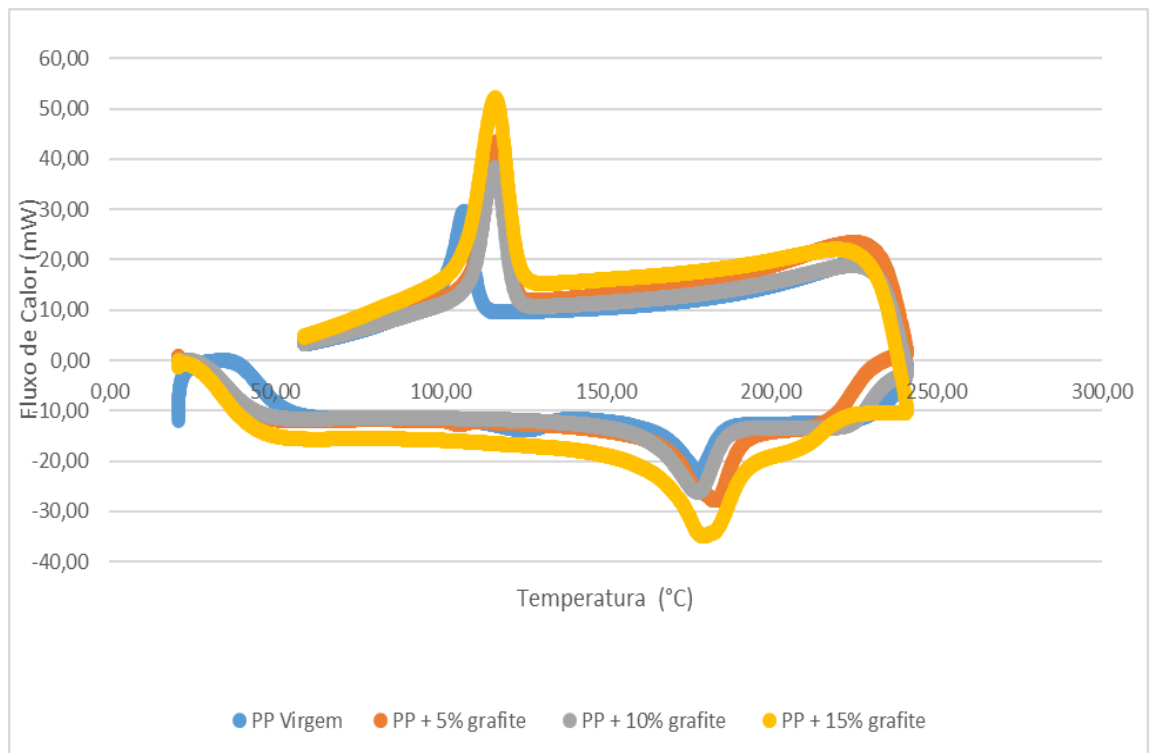


Figura 39 - Curvas típicas resultantes do DSC do PP com carga de grafite

O PP com 5% de grafite apresenta uma temperatura de fusão de 182.81°C e um fluxo de calor de cerca de 27mW, enquanto o PP com 10% de grafite apresenta uma temperatura de fusão de 177,56°C e um fluxo de calor de cerca de 26mW. Já o PP com 15% de grafite apresenta uma temperatura de fusão de 179.75°C e um fluxo de calor de cerca de 35mW.

É possível verificar que o aumento da percentagem de grafite conduz a uma diminuição na temperatura de fusão do material e a uma maior capacidade de absorção de energia.

Na figura 40 é possível comparar a curva resultante do DSC do PP virgem e do PP com cargas de PLA.

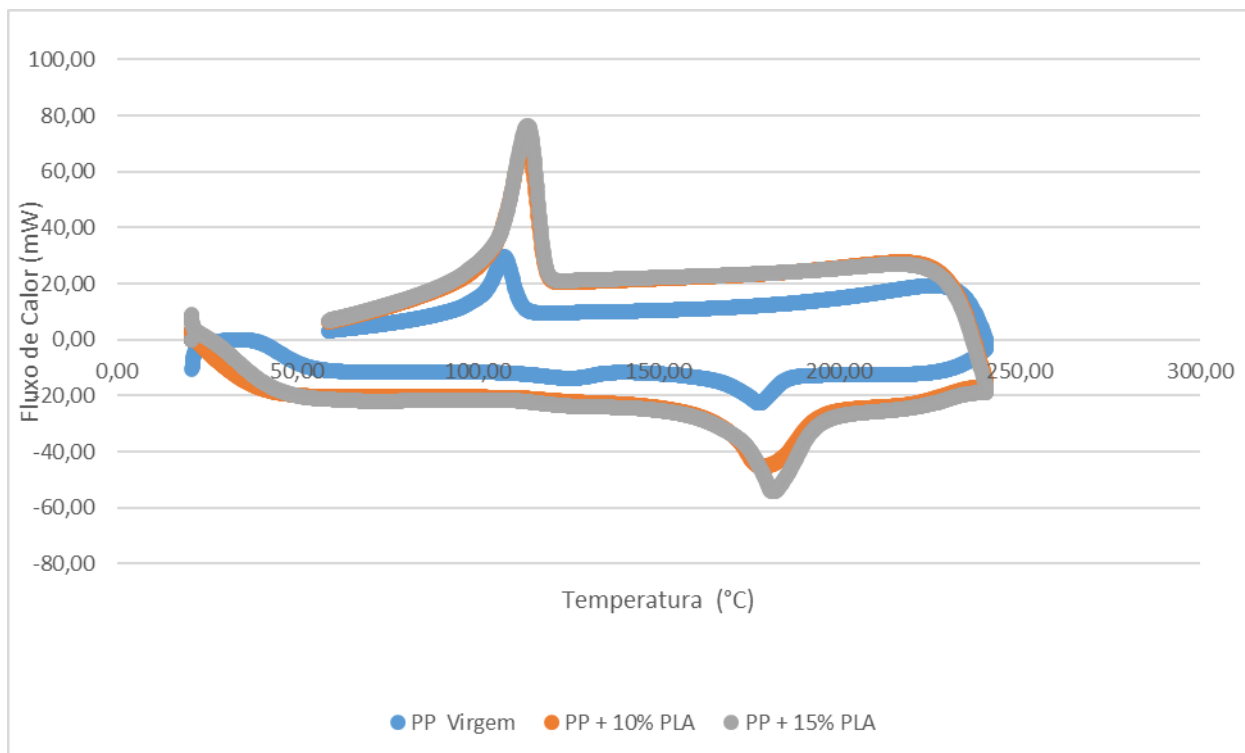


Figura 40 – Curvas típicas resultantes do DSC do PP com carga de PLA

O PP com 10% de PLA apresenta uma temperatura de fusão de 178.93°C e um fluxo de calor de cerca de 45mW, enquanto que o PP com 15% de PLA apresenta uma temperatura de fusão de 181.55°C e um fluxo de calor de cerca de 54mW. É possível concluir que com o aumento de PLA na mistura, as propriedades melhoram ou seja a temperatura de fusão e ao fluxo de calor aumentam comparativamente com os valores obtidos para o PP virgem.

Numa análise mais global dos resultados obtidos nas diferentes composições de material em estudo material observa-se que o PP com PLA apresenta uma temperatura de fusão um pouco superior e um fluxo de calor 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 PP virgem e o fluxo de calor é superior à do PP virgem mas inferior à do PP com as outras cargas.

Nestes ensaios não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea, pois a temperatura de transição vítrea do PP situa-se nos -18°C.

4.5. Resultados do Ensaio de DMA

Nos gráficos das figuras 41, 42 e 43 podem visualizar-se as curvas do módulo respeitantes aos ensaios de DMA efetuados nas diferentes composições dos materiais em estudo.

A figura 41 apresenta a variação do módulo com a temperatura para os ensaios de PP virgem e PP com cargas de argila.

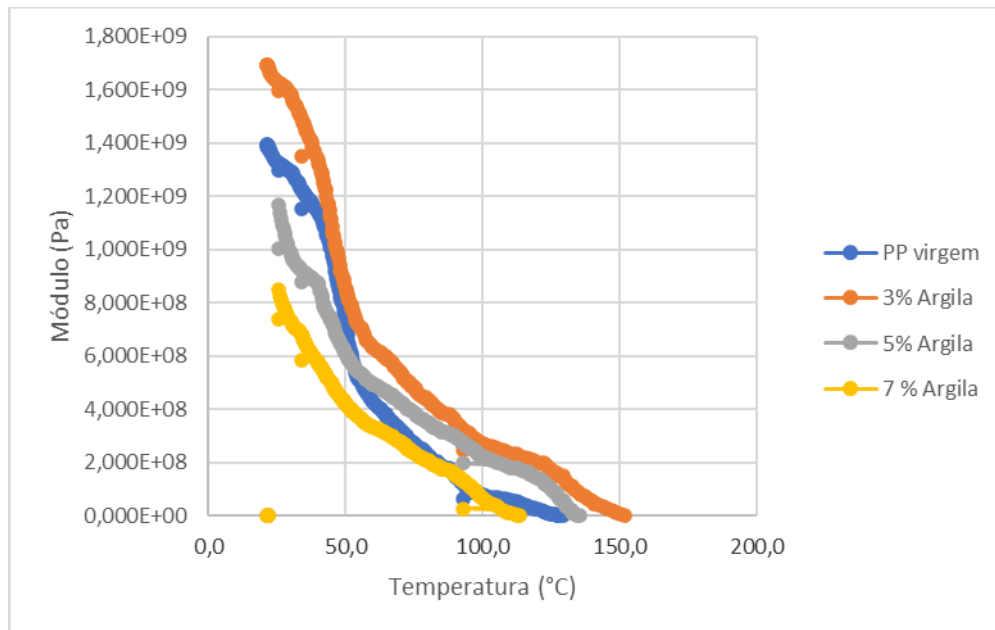


Figura 41 – Evolução do Módulo de elasticidade com a Temperatura (PP virgem e PP com argila)

Em todos os casos como seria de esperar, se verifica a diminuição do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura. No caso do PP com a argila observa-se que à medida que aumentamos a carga da argila o módulo de elasticidade diminui.

O caso que apresenta maior diferença é o PP com 7% de argila com uma diferença de 50% no seu módulo de elasticidade em relação ao PP com 3% de argila.

A figura 42 apresenta a variação do módulo com a temperatura para os ensaios de PP virgem e de PP com carga de grafite.

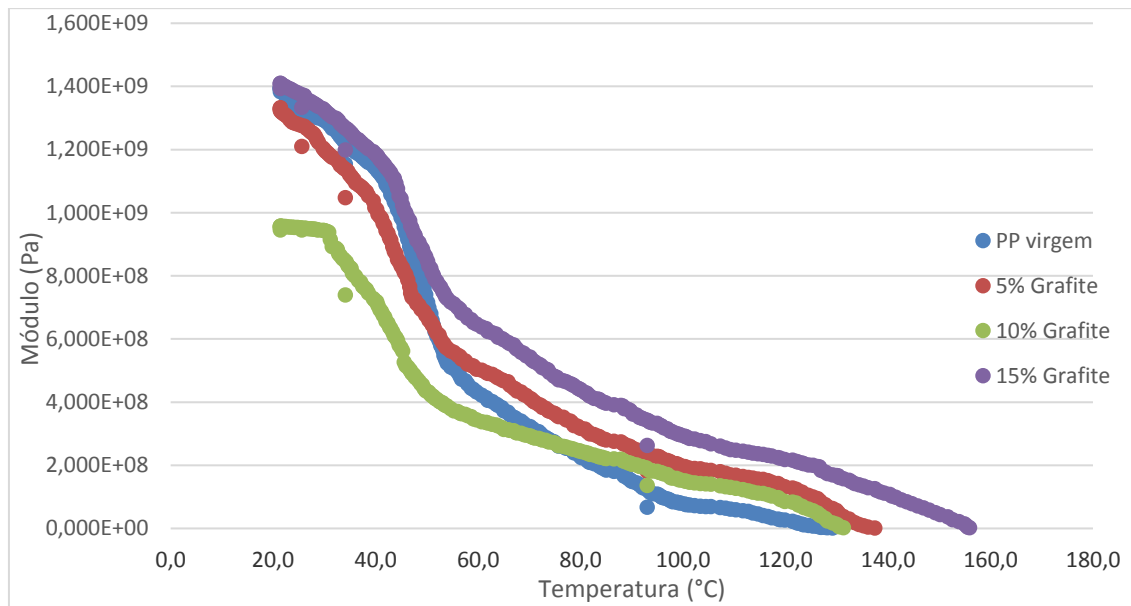


Figura 42 – Evolução do Módulo de elasticidade com a Temperatura (PP virgem e PP com Grafite)

Neste caso observa-se que o perfil do comportamento do PP com grafite é muito similar ao do PP virgem, embora se denote alguma variação deste a partir dos 95°C.

O PP com 15% de grafite é o que apresenta maior módulo em todo o intervalo de temperatura do ensaio.

Comparando a diferença entre os valores máximos, é possível verificar que a diferença entre o PP com 15% de grafite para o PP virgem é de 0% e que a diferença destes para o provete com 5% de grafite é de 7.14%. O PP com 10% de grafite é o que apresenta uma diferença maior para o valor máximo do PP virgem e do PP com 15% de grafite, apresenta uma diferença de 32.14%.

A figura 43 apresenta a variação do módulo com a temperatura para os ensaios de PP virgem e de PP com PLA.

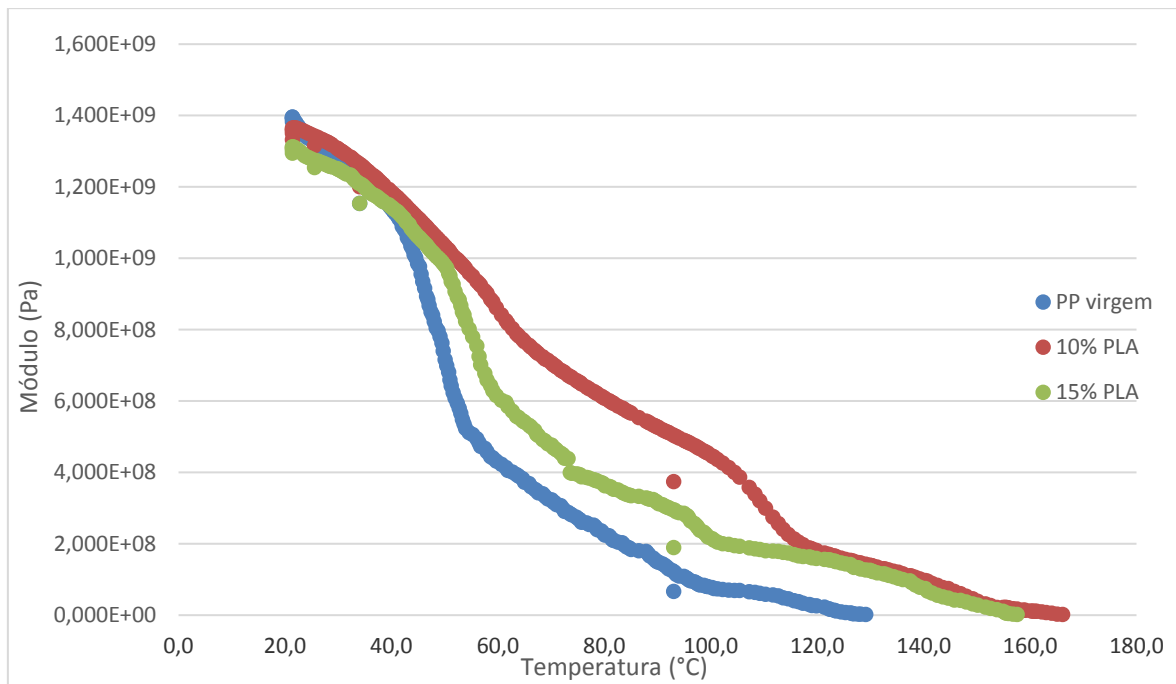


Figura 43 –Evolução do Módulo de elasticidade com a Temperatura dos provetes PP virgem e PP com PLA

Neste caso é possível observar que os diferentes materiais apresentam módulos de elasticidade muito semelhantes, o comportamento do PP com 15% de PLA é muito similar ao do PP virgem.

Também nesta composição se verifica semelhança no perfil de comportamento do PP virgem com o PP carregado com PLA.

Tendo em conta o valor máximo do módulo 1.4MPa, o valor do PP virgem, verifica-se uma diferença de 7.14% para o valor máximo de PP com 15% de PLA e de 10% de PLA.

Analisando todos os resultados obtidos nos ensaios de DMA verifica-se alguma variação do comportamento do PP com carga em alguns valores de temperatura, quando comparado com o PP virgem.

5. Conclusões

A economia mundial procura reduzir o número de resíduos de plástico existentes no planeta. O conceito de economia circular pode aplicar-se a este desafio no sentido de, resíduos de plástico darem vida a novos objetos. A indústria de injeção de plásticos tem procurado alinhar-se com esta estratégia e dar resposta a este problema, nomeadamente pela substituição de termoplásticos por termoplásticos biodegradáveis, embora ainda em pequena escala.

Este trabalho de investigação, no âmbito de uma dissertação de mestrado focou-se na utilização de um dos termoplásticos mais usados na indústria (o PP) com cargas de materiais reutilizáveis, a argila e a grafite, e de materiais biodegradáveis o (PLA).

Os resultados obtidos neste trabalho, para além de irem de encontro à diminuição da pegada ecológica, e do impacto que as atividades têm no meio ambiente, mostram que a utilização das cargas consideradas melhora algumas propriedades do material polimérico de matriz.

Nos ensaios realizados é possível ver que todas as misturas com cargas apresentam maior dureza do PP virgem, em todos os casos o valor da dureza aumenta com o aumento da percentagem de carga utilizada na mistura. A carga que confere mais dureza ao PP é a argila.

Nos ensaios de tração o resultado é similar pois todas as cargas melhoram a resistência à tração e aumentam o módulo de elasticidade dos materiais. As cargas de PLA e argila são as que apresentam melhores resultados, destaca-se o PP com 15% de PLA que apresenta um módulo de elasticidade bastante superior ao PP virgem. Já as misturas com carga de argila são as que apresentam melhores resultados relativamente à resistência à tração.

Dos ensaios realizados é possível concluir também que as cargas utilizadas melhoram na generalidade as propriedades mecânicas do PP.

O PP 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.

De todos os ensaios realizados é de destacar o DSC pois embora os materiais com cargas não apresentem alterações significativas relativamente ao ponto de fusão do PP virgem, quando se analisa os valores do PP com adição de PLA é possível visualizar uma melhoria bastante significativa na capacidade de receber energia.

Como nota final releva-se os resultados deste trabalho de investigação como mais um contributo no desafio de encontrar soluções para a diminuição dos resíduos plásticos do planeta e conseqüentemente da pegada ecológica.

6. Trabalhos Futuros

Na sequência do trabalho de investigação realizado no âmbito da presente tese, sugerem-se as seguintes propostas de trabalhos:

- Caracterizar de forma exaustiva as cargas a utilizar (as utilizadas neste trabalho e outras);
- Peneirar a argila de forma a obter dimensões do grão o menor possíveis para evitar problemas no processo de injeção;
- Realizar ensaios que permitam avaliar a dispersão das cargas no PP;
- Efetuar estudos com outras cargas e matrizes poliméricas;
- Avaliar os campos de aplicação industriais.

Bibliografia

ANFINKO Soluções em Polímero, (2018). Conceitos de Polímeros, Ensaio e Análises de Caracterização.

Azom 2002. Graphite (C) - Classifications, Properties & Applications, retirado de: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>, acessado em/ 24/02/2020

Biopdi, 2019. Ensaio de tração. <https://biopdi.com/ensaio-de-tracao/> , acessado em 20/10/2019.

Biopdi, 2019. Ensaio de flexão. <https://biopdi.com/ensaio-de-flexao/>, acessado em 20/10/2019.

Canevarolo JR, Sebastião V.2002. A ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. <https://www.tudosobreplasticos.com/> , acessado a 25/03/2020.

Centimfe, 2003. Manual do Projetista para Moldes de Injeção de Plásticos.

Cranck, Manuela, Chem, BE e Patel, Martin.2005. Techno-economic feasibility of large-scale production of Bio-based Polymers in Europe. TECHNICALREPORTSERIES. 2005.

Elaine V. D. G. Líbano, et al. 2012. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica, retirado de http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010414282012000500006 ,acessado em 27/11/18

FATEC, Montagem Expludida Porta Molde, Notas de Estudo de Engenharia Química, <https://www.docsity.com/pt/fatec-montagem-expludida-porta-molde/4895802/> , acessado em 2020.

Francisco Nascimento, Rafael Silva (2019).Análise do Comportamento Mecânico de Materiais Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados com Cargas Recicladas.

Garlotta, Donald.2001. A literature review of Poly(Lactid Acid). Journal of Polymers and the Environment.

Harper, Charles A. Petrie, Edward M. 2003. Plastic Materials and Process: A concise Encyclopedia, retirado de <https://www.tudosobreplasticos.com/> , acedido a 25/03/2020.

Hellerich/Harsch/Haenle,1992. Guia de materiais plásticos. Propriedades ensayos parâmetros.

João Meira. 2009. Argilas: O que são, suas propriedades e classificações, retirado de: http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf , acedido em 27/12/18.

Jorge Guilherme.2001. Caracterização Tecnologia e Aplicações das Argilas da Região do Juncal, retirado de :<https://mesozoico.wordpress.com/2009/03/25/caracterizacao-tecnologia-e-aplicacoes-das-argilas-da-regiao-do-juncal/> , acedido em 27/12/18.

Kazmer, D. 2007, Injection Mold Design Engineering”, Edições Hanser. Munique, Alemanha.

Kunkuro Diharjo et al.,2013 The Application of Kenaf Fiber Reinforced Polypropylene Composite with Clay Particles for The Interior Panel of Electrical Vehicle.

LED & MAT , Meios e serviços (2013), retirado de <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/58> , acedido em dezembro de 2019

Moustafa Mahmoud, 2017, Experimental and modeling analysis of mechanical-electrical behaviors of polypropylene composites filled with graphite and MWCNT fillers.

Natália Norandi et al.,2016,” Analise Dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos”

Oliveira, Nelson Simões.2016. Solubilidade de gases em membranas poliméricas. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006

O que é a economia circular, 2017, retirado de: <https://eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias> , acessido em Dezembro de 2018.

Pradella, José Geraldo da Cruz. 2006. Biopolímeros e intermediários químicos. Centro de gestão e estudos estratégicos,2006.

Rosato, D. 1985, “Injection Molding Handbook”, Edições Springer Verlag. Nova Iorque, Estados Unidos.

Sossio Cimmino et al. 2010. Effect of Hydrocarbon Resin on the Morphology and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/Clay Composites

Victor Costa 2008, Critérios para a Identificação dos Ensaios e Equipamentos mais Utilizados na Indústria de Construção.

Yanjuan Rene t al., 2018, Simultaneous enhancement on thermal and mechanical properties of polypropylene composites filled with graphite platelets and graphene sheets.

3-Point Bend Testing, retirado de: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/tribometers-and-mechanical-testers/application-pages/3-point-bend-testing.html> , acessido em dezembro de 2019

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Esta página foi intencionalmente deixada em branco