

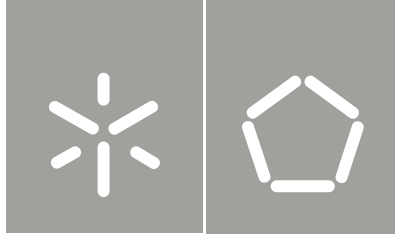
Universidade do Minho
Escola de Engenharia

SUSTENTABILIDADE DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E
NANOFIBRAS DE CARBONO: AVALIAÇÃO DO EFEITO DE REPROCESSAMENTO

Maria Isabel Macedo de Freitas

Maria Isabel Macedo de Freitas

SUSTENTABILIDADE DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO E NANOFIBRAS DE
CARBONO: AVALIAÇÃO DO EFEITO DE
REPROCESSAMENTO



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Maria Isabel Macedo de Freitas

SUSTENTABILIDADE DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO E NANOFIBRAS DE
CARBONO: AVALIAÇÃO DO EFEITO DE
REPROCESSAMENTO

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Carla Isabel Martins
Professora Doutora Maria Conceição Paiva

Dezembro de 2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Doutora Carla Isabel Martins e à Professora Doutora Maria da Conceição Paiva pelo acompanhamento ao longo do trabalho, pela disponibilidade, críticas e sugestões feitas durante a orientação.

Ao Professor Doutor Luís Rebouta do departamento de física, da Escola de Ciências, pela disponibilidade e apoio na caracterização elétrica dos materiais.

À Eng. Fantina, ao Eng. Maurício e à Eng. Joana, pela paciência na explicação do funcionamento de algumas técnicas e pelo auxílio sempre que recorria à sua ajuda.

A todos os técnicos do departamento de engenharia de polímeros que prestaram ajuda no processamento por moldação por injeção e em algumas técnicas de caracterização.

Por último, mas não menos importante, agradeço à minha família, namorado e amigos pelo apoio e encorajamento que sempre senti nestes anos de vida académica.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram, muito obrigado.

RESUMO

A incorporação de materiais à escala nano em polímeros deu origem a uma nova gama de materiais com propriedades melhoradas, designados por nanocompósitos, com um leque de aplicações mais abrangentes e em áreas nobres como a aviação, saúde, eletrónica, etc. Devido ao aumento da sua produção e aplicabilidade, urge também analisar o impacto ambiental que poderão ter após o seu uso. A reciclagem é uma solução ecológica que permite prolongar o ciclo de vida destes materiais, reduzindo a quantidade de resíduos gerados diariamente que são colocados em aterros sanitários. Para além das vantagens ecológicas, a reciclagem apresenta também vantagens económicas, uma vez que leva à diminuição da quantidade de matéria-prima virgem a utilizar na produção dos produtos.

A reciclagem de nanocompósitos é um tema de bastante interesse, mas que se encontra pouco estudada atualmente, não existindo literatura sobre o reprocessamento de nanocompósitos de PP com CNF e CNT. Pela importância deste assunto, o presente trabalho tem como principal objetivo estudar o efeito do reprocessamento nas propriedades de três nanocompósitos diferentes de polipropileno, nomeadamente, de PP com CNF, PP com CNF funcionalizadas e PP com CNF e CNT, e compará-los com o reprocessamento de PP puro. Para tal, submeteram-se os materiais a 10 ciclos de processamento por moldação por injeção, e caracterizaram-se os produtos obtidos em cada ciclo quanto às propriedades reológicas, morfológicas, mecânicas, elétricas e térmicas.

Os resultados obtidos indicam que a incorporação dos reforços na matriz induz, de uma forma geral, uma melhoria das propriedades relativamente às do PP puro. Esta tendência continua a observar-se à medida que os materiais são sujeitos a reprocessamentos sucessivos. Observou-se, que com o reprocessamento o índice de fluidez dos materiais tende a aumentar, sendo sempre muito inferior para os nanocompósitos relativamente ao PP. O reprocessamento induz um efeito de aumento do nível de dispersão dos aglomerados de CNF e CNT. As propriedades mecânicas de tração mantêm-se (no caso de compósitos com CNF funcionalizadas) ou melhoram com o reprocessamento. Paralelamente a este aumento de propriedades mecânicas observa-se uma diminuição da condutividade elétrica dos nanocompósitos. O módulo elástico e o módulo viscoso, determinados por análise mecânica dinâmica, mantêm-se constantes ao longo dos ciclos de reprocessamento.

De um modo geral estes materiais apresentam boa capacidade para reciclagem uma vez que as propriedades tendem a manter ou a melhorar com os ciclos de reprocessamento. Assim sendo é perfeitamente exequível e até vantajoso reciclar estes nanocompósitos, tendo em vista a extensão do seu ciclo de vida.

ABSTRACT

The incorporation of small amounts of nanomaterials in polymers gave rise to a new type of materials with enhanced properties, the nanocomposites. Nanocomposites have potential for application in prime areas such as aeronautics, healthcare, electronics, etc. The present ability for large scale production of carbon nanotubes (CNT) and carbon nanofibres (CNF) and the intense research in the area of their dispersion in polymers and applications are indicators that it is urgent to examine the environmental impact of these nanomaterials. Recycling is an environmentally friendly option that allows the extension of the life cycle of these materials, reducing the amount of this type of waste disposed in landfills. Apart from the ecological advantages, recycling presents financial advantages, decreasing the amount of virgin material required in manufacturing.

Not many studies are found in the area of recycling of this new class of materials, and thus little information is found in the literature. In the present work the recycling of nanocomposites of polypropylene (PP) with carbon nanofibers (CNF) and carbon nanotubes (CNT) was studied. The effect of reprocessing on the properties of three different types of nanocomposites, namely, PP with CNF, PP with functionalized CNF and PP with CNF and CNT was evaluated, and compared with the reprocessing of pure PP. The nanocomposites were subject to ten consecutive cycles of injection moulding, and characterized after each cycle for their rheological, morphological, mechanical, electrical, and thermal properties.

It was observed that the melt flow index (MFI) of all the materials increased with reprocessing, but the MFI of the nanocomposites was always lower than that of PP. The tensile properties of the nanocomposites remained unchanged, in the case of composites with functionalized CNF, or improved, for the other nanocomposites. The dispersion of the nanoparticle agglomerates improved with the reprocessing cycles, but was followed by an decrease in electrical conductivity. The elastic and viscous modulus, determined by dynamic mechanical analysis, remained constant throughout the reprocessing cycles.

It was concluded that the nanocomposites exhibit good recyclability since their properties were maintained or even improved with the reprocessing. Thus, the recycling of these nanocomposites is possible and desirable, with to the purpose of extending their life cycle.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract.....	v
Índice	vi
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas.....	xiii
Capítulo I - Introdução	1
1. Enquadramento.....	2
2. Estratégia de trabalho.....	3
Capítulo II - Revisão bibliográfica.....	6
1. Polipropileno	7
2. Reforços de carbono.....	8
3. Funcionalização das CNF.....	9
4. Compósitos de matriz polimérica	11
5. Reprocessamento.....	14
Capítulo III – Técnicas de processamento e caracterização	17
1. Técnicas de processamento.....	18
1.1. Extrusão	18
1.2. Moldação por injeção.....	19
2. Técnicas de caracterização	21
2.1. Caracterização térmica	21
2.2. Medição do índice de fluidez do fundido	22
2.3. Caracterização mecânica	23
2.4. Análise mecânica dinâmica.....	24
2.5. Caracterização morfológica por microscopia ótica – M.O.....	25
2.6. Caracterização morfológica por Microscopia eletrónica de Varrimento - SEM	26
2.7. Caracterização das propriedades elétricas.....	27

Capítulo IV - Procedimento Experimental.....	29
1. Materiais	30
2. Processamento.....	31
2.1. Extrusão	31
2.2. Moldação por injeção.....	32
3. Técnicas de caracterização	33
3.1. Termogravimetria – TGA	33
3.2. Índice de fluidez do fundido – MFI.....	34
3.3. Ensaio mecânicos de tração	35
3.4. Análise mecânica dinâmica – DMA	36
3.5. Microscopia ótica.....	37
3.6. Microscopia eletrônica de varrimento – SEM	37
3.7. Medição da condutividade elétricas	38
Capítulo V - Apresentação e discussão de resultados	40
1. Determinação da percentagem real de reforço	41
2. Medição do índice de fluidez do fundido.....	42
3. Caracterização mecânica	44
4. Análise mecânica dinâmica.....	51
5. Caracterização morfológica por M.O.....	55
6. Caracterização morfológica por SEM	61
7. Caracterização da condutividade elétrica.....	65
8. Relação das propriedades dos compósitos reprocessados	66
Capítulo VI - Conclusões	68
Capítulo VII – Propostas de trabalhos futuros.....	71
Capítulo VIII - Bibliografia.....	73
Capítulo IX - Anexos.....	78
Anexo I – Fichas Técnicas dos Materiais.....	79
Anexo II – Resultados obtidos nos diversos ensaios	81
Anexo III – Normas utilizadas em alguns ensaios.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência de realização das etapas do trabalho	4
Figura 2 – Unidade de repetição do polipropileno.....	7
Figura 3 - Imagens de TEM de: a) VGCNF; b) MWCNT com 5, 2, 7 camadas [12,16]	8
Figura 4 - Funcionalização da superfície dos CNT pela reação cicloadição dipolar 1,3 [20].....	10
Figura 5 - Resistividade para PP+CNF e PC+CNF [18].	12
Figura 6 - Resistividade superficial elétrica para PP+CNF [23].	12
Figura 7 - PP e PP+0,5% CNF: a) curva tensão-deformação; b) curva de TGA [24].....	13
Figura 8 - Viscosidade para PP, PP/OMMT e PP/OMMT/PP-g-MA: a) ciclo 1; b) ciclo 4. [31] ...	15
Figura 9 - Propriedades mecânicas para PP, PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA; a) deformação à rotura, b) módulo de Young. [31]	15
Figura 10 - MFI para vários reprocessamentos de PP [32].	16
Figura 11 - Representação esquemática de uma extrusora [36].....	18
Figura 12 - Representação esquemática de uma máquina injetora [38].	20
Figura 13 - Efeito da percentagem de CNF nas propriedades térmicas de compósitos de PP+CNF medidas por TGA [23].....	21
Figura 14 - Representação esquemática do DMA no sistema de medição à tração [48].....	24
Figura 15 - Imagem de M O para: a) PS+0,3wt%CNF; b) PS+1wt% CNF [49].....	26
Figura 16 - Imagens de SEM para: a) PP puro; b) PP +10wt% CNF	27
Figura 17 - Injetora Engel Spex Victory 50, utilizada para a injeção dos compósitos.....	32
Figura 18 - Equipamento utilizado para o ensaio de TGA.	33
Figura 19 - MFI utilizado para determinar IF dos materiais.....	34
Figura 20 - Máquina universal de ensaios mecânicos: a) sem extensómetro; b) com extensómetro.....	35
Figura 21 - Equipamento de DMA utilizado para determinar as propriedades termomecânicas dos nanocompósitos.	36
Figura 22 - a) Micrótomo Leitz 1401 com faca de vidro; b) Microscópio ótico Olympus B	37
Figura 23 - Equipamento utilizado para a análise microscópica por SEM.....	38
Figura 24 - a) Equipamento utilizado para medir a resistividade elétrica; b) montagem do circuito	38

Figura 25 - Representação da montagem para aplicar a laca de prata	39
Figura 26 - Curvas de degradação térmica dos nanocompósitos determinada por TGA.....	41
Figura 27 - Efeito do número de ciclos de processamento no índice de fluidez dos diferentes materiais compósitos.....	43
Figura 28 - Curvas tensão-deformação para o PP e os nanocompósitos de PP, para 1 ciclo e 10 ciclos de reprocessamento: a) 1º ciclo até 1000%; b) 1º ciclo até 25%; c) 10º ciclo até 1100%; d) 10º ciclo até 20% de deformação.....	45
Figura 29 - Variação da deformação à rotura com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP.....	46
Figura 30 - Variação da deformação à cedência com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP	47
Figura 31 - Variação da tensão de cedência com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP.....	48
Figura 32 - Variação da tensão à rotura com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP.....	49
Figura 33 - Variação do módulo de Young com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP.....	50
Figura 34 - Módulo elástico para PP e nanocompósitos de PP para as quatro frequências a 30°C	52
Figura 35 - Módulo viscoso para PP e nanocompósitos de PP para as quatro frequências a 30 °C	53
Figura 36 – Tan δ para PP e nanocompósitos de PP para 1 Hz a 30 °C.....	54
Figura 37 - Distribuição dos aglomerados para PP+CNF	59
Figura 38 - Distribuição dos aglomerados para PP+CNFf.....	60
Figura 39 - Distribuição dos aglomerados para PP+CNF+CNT	61
Figura 40 - Imagens de SEM de CNF: a) e b) 1º ciclo; c) e d) 10º ciclo de reprocessamento	62
Figura 41 - Imagens de SEM de CNFf: a) e b) 1º ciclo; c) e d) 10º ciclo de reprocessamento ...	63
Figura 42 - Imagens de SEM de CNF+CNT: a) e b) 1º ciclo; c) e d) 10º ciclo de reprocessamento	64
Figura 43 - Variação da condutividade elétrica ao longo dos ciclos de reprocessamento	65
Figura 44 – Ficha técnica do PP	79

Figura 45 – Ficha técnica dos CNT	80
Figura 46 - Ficha técnica dos CNT	80
Figura 47 – Curvas tensão vs deformação para os ciclos 1, 5 e 10 para PP	82
Figura 48 - Curvas tensão vs deformação para os ciclos 1, 5 e 10 para PP+CNFf.....	82
Figura 49 - Curvas tensão vs deformação para os ciclos 1, 3,5, 7,10 para PP+CNF	83
Figura 50 - Curvas Tensão vs Deformação para os ciclos 1, 6, 7, 8 e 10 para PP+CNF+CNT...	84
Figura 51 – Norma NP – 2914 utilizada no ensaio de MFI	95
Figura 52 - Norma ISO 527 - 1 utilizada no ensaio de mecânicos de tração	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Algumas propriedades do polipropileno [1,3,4].....	7
Tabela II - Algumas propriedades das VGCNF, SWCNT, MWCNT, CF [12,14,15]	8
Tabela III – Propriedades do Polipropileno.....	30
Tabela IV – Propriedades das nanofibras de carbono.....	30
Tabela V – Propriedades dos nanotubos de carbono.....	30
Tabela VI – Composição dos materiais em estudo.....	31
Tabela VII – Condições de processamento utilizadas para a extrusão do PP+CNFf.....	31
Tabela VIII – Condições de processamento utilizadas no processamento do PP e dos nanocompósitos de PP	32
Tabela IX – Condições do ensaio de MFI	34
Tabela X – Percentagem de carga e temperatura de degradação dos compósitos.	42
Tabela XI – Tan δ para PP e nanocompósitos do 1º e 10º ciclo de reprocessamento para as quatro frequências.....	54
Tabela XII - Imagens de M.O com ampliação 4X para o 1º, 5º e 10º ciclo de reprocessamento para os nanocompósitos.....	56
Tabela XIII– Imagens de M.O com ampliação 10X para o 1º, 5º e 10º ciclo de reprocessamento para os nanocompósitos.....	57
Tabela XIV – Área média dos aglomerados (μm^2) para os ciclos 1, 2, 5, 7 e 10 para os nanocompósitos	58
Tabela XV – Fração de área de aglomerados (A_r) e área maior dos aglomerados nos nanocompósitos	58
Tabela XVI - Resumo das principais características e propriedades dos nanocompósitos	66
Tabela XVII – Percentagem de carga e temperatura de degradação, obtidos por TGA em função do numero de ciclos de reprocessamento dos nanocompósitos	81
Tabela XVIII – Índice de fluidez dos nanocompósitos em função do número de ciclos de reprocessamento.....	81
Tabela XIX - Módulo de Young (GPa) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reprocessamento.....	84
Tabela XX - Tensão à Cedência (MPa) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número	

de ciclos de reproprocessamento.....	84
Tabela XXI - Deformação à Cedência (%) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reproprocessamento	85
Tabela XXII - Tensão à rotura (MPa) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reproprocessamento.....	85
Tabela XXIII - Deformação à Rotura (%) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reproprocessamento	85
Tabela XXIV - Condutividade elétrica ($1/\Omega.m \times 10^9$) dos nanocompósitos em função do número de ciclos de reproprocessamento.....	86
Tabela XXV – Módulo elástico e viscoso do PP em função do número de ciclos de reproprocessamento.....	86
Tabela XXVI - Módulo elástico e viscoso do PP+CNF em função do número de ciclos de reproprocessamento.....	87
Tabela XXVII - Módulo elástico e viscoso do PP+CNFf em função do número de ciclos de reproprocessamento.....	87
Tabela XXVIII - Módulo elástico e viscoso do PP+CNFf em função do número de ciclos de reproprocessamento.....	88
Tabela XXIX – Imagens de SEM de PP+CNF para o 1º e 10º ciclo de reproprocessamento	89
Tabela XXX - Imagens de SEM de PP+CNFf para o 1º e 10º ciclo de reproprocessamento	90
Tabela XXXI - Imagens de SEM de PP+CNF+CNT para o 1º e 10º ciclo de reproprocessamento	91
Tabela XXXII – Imagens de M.O para os ciclos, 1, 2, 5,7,10 para PP+CNF	92
Tabela XXXIII - Imagens de M.O para os ciclos, 1, 2, 5,7,10 para PP+CNFf	93
Tabela XXXIV - Imagens de M.O para os ciclos, 1, 2, 5,7,10 para PP+CNF+CNT.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

CNF	– Nanofibras de Carbono
CNT	– Nanotubos de Carbono
CNFf	– Nanofibras de Carbono funcionalizadas
PP	– Polipropileno
PP+CNF	– Compósito composto por PP e CNF
PP+CNFf	– Compósito composto por PP e CNF funcionalizadas
PP+CNF+CNT	– Compósito composto por PP, CNF e CNT.
PC	– Policarbonato
VGCF	– Nanofibras de Carbono Crescida a partir de Vapor
SWCNT	- Nanotubos de Carbono de Parede Única
MWCNT	- Nanotubos de Carbono Parede Múltipla
CF	- Fibras de Carbono
MFI	– Medidor do Índice de Fluidez do Fundido
IF	– Índice de Fluidez
TGA	–Termogravimetria
DMA	– Análise Mecânica Dinâmica
M.O	– Microscopia Ótica
SEM	– Microscopia Eletrônica de Varrimento
S	– Tempo de referência em segundos
m	– Massa média dos segmentos
t	– intervalo de tempo entre dois cortes, em segundos
σ	– Tensão
F	– Força
A_0	- Área inicial de secção transversal do provete
ϵ	- Deformação
l	– Comprimento da amostra final
l_0	– Comprimento da amostra inicial
E'	– Módulo elástico
E''	– Módulo viscoso

$(\tan \delta)_{\text{amortecimento}}$ – Fator de amortecimento

ε'' – Componente real da constante dielétrica

ε'' – Componente imaginária da constante dielétrica

C – Capacidade de um condensador

ε_0 – Permissividade elétrica do vácuo

ε''_{rd} – Perda dielétrica

ω – Frequência angular

f – Frequência

A – Área

d – Espessura

σ_{el} – Condutividade elétrica

Ar – Fração de área dos aglomerados

Capítulo I - Introdução

1. Enquadramento

Os polímeros têm vindo a substituir outros materiais tradicionais, por possuírem menor densidade, serem mais baratos e de fácil transformação. Estes podem ser reforçados com outros materiais, de modo a conferir-lhes melhores propriedades. Dependendo da dimensão do reforço utilizado, estes podem designar-se por compósitos ou nanocompósitos de matriz polimérica. Os nanocompósitos utilizam materiais com pelo menos uma das dimensões à escala nano, como por exemplo dióxido de titânio, nanoargilas, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, entre muitos outros.

As propriedades mecânicas e físicas de nanocompósitos, que incorporam nanofibras de carbono (CNF) e nanotubos de carbono (CNT) em polímeros, têm sido alvo de muito interesse para aplicações na indústria eletrónica, médica, automóvel e aeroespacial, entre outras.

A incorporação deste tipo de reforço em matrizes poliméricas leva, em regra, a um melhoramento das propriedades dos polímeros. Contudo, é necessário garantir que o reforço fique disperso uniformemente na matriz e que exista uma boa interação reforço/matriz, caso contrário, as propriedades dos nanocompósitos são deterioradas.

O aumento da utilização de polímeros, reforçados e não reforçados, obriga à necessidade de encontrar soluções para estes materiais após a sua utilização; tendo em atenção, especialmente, as questões ambientais. A reutilização e a reciclagem são soluções possíveis. No entanto é importante avaliar a capacidade de reciclagem dos compósitos e conhecer a evolução das suas propriedades ao longo dos ciclos de processamento, tendo em vista a extensão do seu ciclo de vida, isto é, a possibilidade de introduzir materiais reciclados no mercado sem perda significativa de propriedades.

Para estudar o efeito do reprocessamento nas propriedades dos nanocompósitos é importante atingir alguns objetivos que estão inumerados a seguir:

- a) Processar o PP e os nanocompósitos de PP por moldação por injeção e efetuar 10 ciclos de reprocessamento para cada material;
- b) Estudar a evolução das propriedades, térmicas, reológicas, mecânicas, elétricas, morfológicas dos materiais em estudo, para os ciclos de reprocessamentos;
- c) Estudar o efeito da funcionalização das CNF nas propriedades dos materiais;
- d) Avaliar o efeito da incorporação de CNF e CNT na matriz de PP e comparar as características dos nanocompósitos com o PP;

- e) Definir níveis de reciclagem praticáveis e limitações dos produtos gerados para definir um conjunto de aplicações para os produtos obtidos da reciclagem dos compósitos.

2. Estratégia de trabalho

Com o intuito de estudar o efeito do reprocessamento nas diversas propriedades dos nanocompósitos é essencial seguir algumas etapas, desde a obtenção dos nanocompósitos à caracterização dos mesmos.

Esta estratégia de trabalho foi definida com a intenção de atingir os objetivos definidos anteriormente. Para tal estudou-se o efeito do reprocessamento sobre as propriedades do polímero de base e de diferentes tipos de nanocompósitos com nanotubos e nanofibras de carbono, incluindo compósitos com CNF quimicamente funcionalizadas.

O presente trabalho não incluiu a preparação inicial dos nanocompósitos, tendo sido utilizado um conjunto de nanocompósitos já preparados em trabalhos anteriores, baseados em polipropileno com nanotubos e com nanofibras de carbono. Estes nanocompósitos foram reprocessados diversas vezes no presente trabalho.

Após cada ciclo de reprocessamento, por moldação por injeção, foram recolhidas 20 amostras para a caracterização e todo o resto do material sofreu novamente processamento. Esta sequência de tarefas foi repetida até atingir os 10 ciclos de reprocessamento.

O esquema seguinte, figura 1, representa as diferentes etapas do trabalho e a sequência de realização das mesmas.

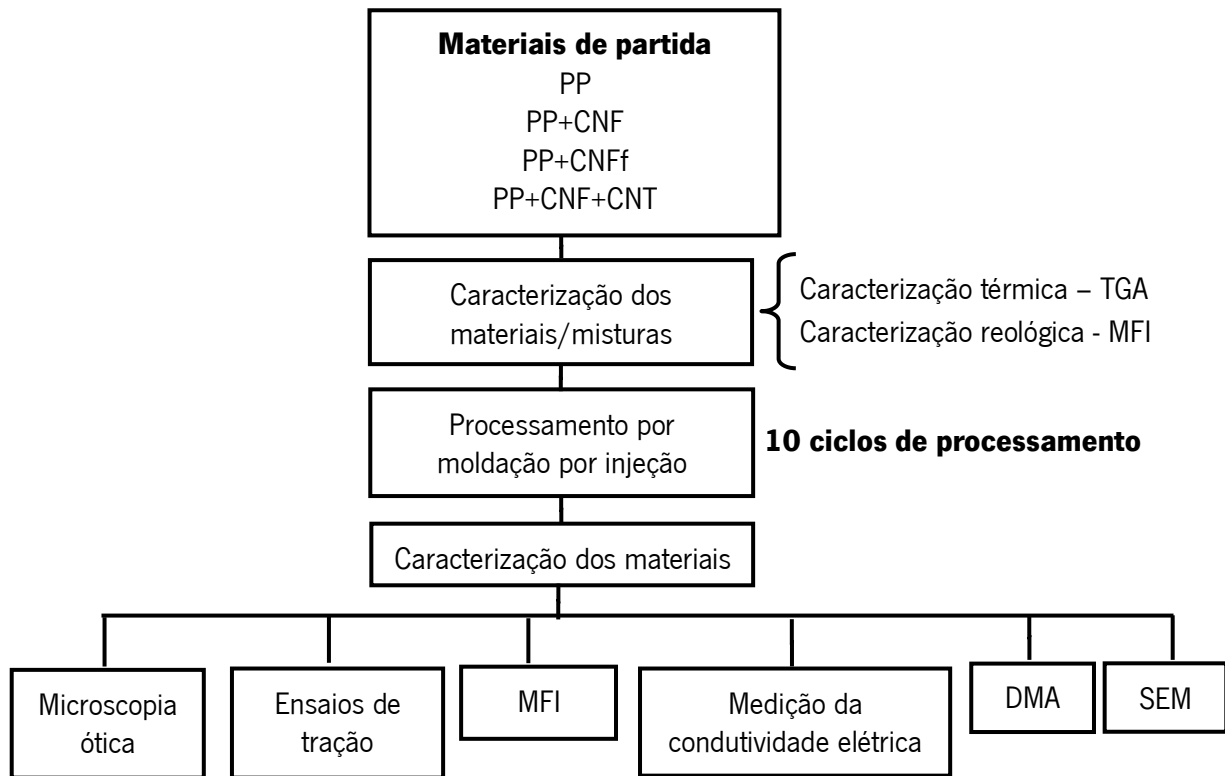


Figura 1 - Sequência de realização das etapas do trabalho

Começou-se por determinar a percentagem real de reforço na matriz polimérica através de ensaios de TGA. Determinou-se o índice de fluidez, por MFI, dos materiais antes e após cada ciclo de reprocessamento. Com recurso ao ensaio de tração determinaram-se as propriedades mecânicas, após cada ciclo de reprocessamento (o módulo de Young, deformação à rotura, tensão de cedência, entre outros). Com a análise mecânica dinâmica (DMA) foi possível quantificar a resposta elástica e viscosa do material quando solicitado a uma determinada temperatura e frequência. A análise da morfologia dos materiais por microscopia ótica apenas foi efetuada para alguns ciclos, 1º, 2º, 5º, 7º e 10º ciclo. Por SEM analisou-se a dispersão do reforço na matriz e a interação reforço/matriz para o 1º e 10º ciclo de reprocessamento. Mediu-se a condutividade elétrica dos materiais reforçados para cada ciclo de reprocessamento.

Apresenta-se, de seguida, uma pequena descrição do conteúdo abordado em cada capítulo nesta dissertação. O capítulo I apresenta uma introdução ao trabalho; o enquadramento do trabalho e a estratégia, isto é, a sequência de tarefas adotada para atingir os objetivos propostos. O capítulo II apresenta a revisão bibliográfica – efetuada durante a realização do trabalho – sobre os compósitos poliméricos e o reprocessamento de PP puro e compósitos de PP. O capítulo III elabora a descrição das técnicas de processamento dos materiais, assim como as técnicas de caracterização e as propriedades medidas nos vários ensaios. O capítulo IV descreve as propriedades dos materiais

utilizados assim como os procedimentos experimentais seguidos para o processamento dos materiais e das caracterizações. No capítulo V apresentam-se os resultados obtidos pela caracterização térmica, reológica, mecânica, morfológica e elétrica e a discussão dos mesmos. No capítulo VI encontram-se as várias conclusões do trabalho. O capítulo VII apresenta propostas de trabalhos futuros de forma a dar continuidade ao trabalho desenvolvido nesta dissertação. O Capítulo VIII apresenta as referências bibliográficas utilizadas na revisão bibliográfica e nas técnicas de processamento e de caracterização. Por último, no capítulo IX encontram-se os anexos que estão divididos em três tópicos, sendo estes, as fichas técnicas dos materiais utilizados, os resultados numéricos obtidos pelas caracterizações e as normas utilizadas nos ensaios de tração e no MFI.

Capítulo II - Revisão bibliográfica

1. Polipropileno

O polipropileno, PP, é um polímero termoplástico e pertence ao grupo das poliolefinas. Este polímero é obtido pela reação de polimerização por adição do propileno e é formado por cadeias em que a unidade de repetição é o C₃H₆ representado na figura 2 [1,2].

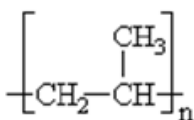


Figura 2 – Unidade de repetição do polipropileno

O polipropileno possui um conjunto de propriedades atrativas como, por exemplo, excelente resistência à flexão, à fadiga e à humidade, assim como elevada resistência química. Possui também estabilidade dimensional. Este polímero pode ser processado por várias técnicas de transformação de plásticos, sendo fácil de processar. Estas características são muito importantes na escolha do material para uma determinada aplicação [1]. Na tabela I estão representadas algumas propriedades do polipropileno.

Tabela I - Algumas propriedades do polipropileno [1,3,4].

Propriedades	
Densidade	0,9 - 0,91
Temperatura de fusão (°C)	165 – 175
Temperatura máxima de serviço (°C)	100 – 110
Módulo de Young (GPa)	1,3 - 1,6
Resistência à tração (MPa)	30 - 35
Resistência ao impacto (J/m)	60 - 500
Resistividade elétrica (Ω.cm)	$16 \times 10^{15} - 18 \times 10^{15}$

Para além destas propriedades o PP é um material de baixo custo e, por isso, é um polímero muito utilizado em embalagens, utensílios domésticos e de laboratório, componentes de eletrodomésticos, na indústria automóvel, na construção civil, entre outros exemplos. É um polímero reciclável, isto é, pode ser reciclado sem perder propriedades de uma forma significativa [1].

2. Reforços de carbono

A incorporação de materiais à base de carbono como as nanofibras de carbono (CNF) e nanotubos de carbono (CNT) em matriz polimérica têm sido alvo de muitos estudos. As CNF e os CNT apresentam propriedades mecânicas, elétricas e térmicas únicas e, por isso, são muitas vezes utilizados como reforço de polímeros para várias aplicações [5-11]. A tabela II apresenta propriedades de alguns materiais de reforço à base de carbono.

Tabela II - Algumas propriedades das VGCNF, SWCNT, MWCNT, CF [12,14,15]

Propriedades	VGCNF	SWCNT	MWCNT	CF
Diâmetro (nm)	50 – 200	0,6 – 1,8	5 – 50	7300 – 20000
Densidade	1,5 – 2,5	0,8 - 1,3	1,8 - 1,75	1,74 – 2,2
Condutividade térmica (W/mK)	1500 – 2500	3000 – 6000	3000 - 6000	15 – 25
Resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1×10^{-4} - 1×10^{-3}	1×10^{-4} - 1×10^{-3}	2×10^{-4} - 1×10^{-3}	$1,7\times 10^{-3}$ - 1×10^1
Tensão de rotura (GPa)	2,5 - 2,9	50 – 500	10 – 60	2,7 - 3,8
Módulo de Tração (GPa)	240 – 640	1000 – 1500	1000 – 1500	200 – 800

Os CNT apresentam uma estrutura em camadas cilíndricas de grafite, podendo ser de parede única ou de parede múltipla. A estrutura cilíndrica das camadas de grafite faz com que os nanotubos de carbono apresentem algumas propriedades interessantes. As CNF são essencialmente diferenciadas dos CNT pela orientação dos planos da grafite. Enquanto que nos nanotubos as camadas de grafite estão paralelas ao eixo dos CNT, as camadas de grafite nas CNF apresentam um ângulo em relação ao eixo das nanofibras [11,13,14].

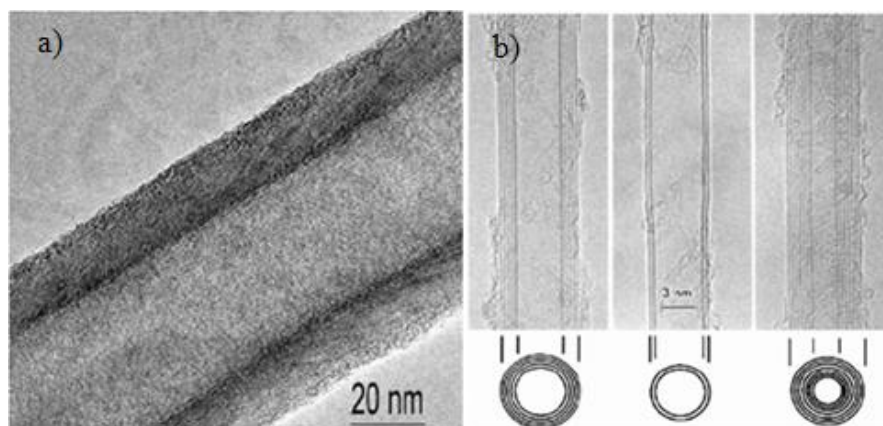


Figura 3 - Imagens de TEM de: a) VGCNF; b) MWCNT com 5, 2, 7 camadas [12,16]

Embora as CNF sejam estruturalmente menos perfeitas do que os CNT, demonstram ter um impacto positivo nas propriedades dos compósitos, a preços mais competitivos, visto que a produção de CNT é mais dispendiosa [8,18].

Um dos problemas da obtenção de compósitos poliméricos com CNT e CNF consiste na dificuldade da sua dispersão homogênea na matriz. Os CNT e CNF são produzidos na forma de aglomerados que são difíceis de romper e dispersar no polímero [14]. A orientação e dispersão dos CNT e das CNF podem ser otimizadas ajustando as condições de processamento, por exemplo, quando os compósitos são obtidos por extrusão [11]. As propriedades dos compósitos obtidos dependem fortemente do estado de dispersão do nanoreforço. Assim, sem a devida dispersão do reforço na matriz, os aglomerados tendem a comportar-se como defeitos que limitam o desempenho mecânico e influenciam as propriedades físicas do nanocompósito [14]. A orientação do reforço na matriz tende a diminuir com o aumento da percentagem de reforço na matriz. O aumento da orientação do reforço leva, normalmente, a um aumento das propriedades mecânicas e a uma diminuição da resistividade elétrica [11,19].

A incorporação de CNF e CNT em polímeros termoplásticos é cada vez mais utilizada devido à versatilidade de processamento, à reciclabilidade dos nanocompósitos e geralmente há melhoria das propriedades. O tamanho do reforço à escala nano deve melhorar o acabamento superficial, essencialmente em aplicações que assim o exigem [5,7].

3. Funcionalização das CNF

A utilização de reforços, como CNF e CNT, em matrizes poliméricas pode conferir propriedades excepcionais aos compósitos e para tal a dispersão e a interação reforço-matriz é fundamental. A baixa energia de superfície e a forma física emaranhada das CNF e CNT são o principal obstáculo à sua utilização nos polímeros. Para contrariar este efeito é possível modificar a superfície da CNF e CNT para aumentar a compatibilidade matriz-reforço [8,20]. A funcionalização da superfície das CNF e CNT pode ajudar a dispersar os aglomerados do reforço na matriz aumentando a sua interação física com o reforço [18].

A maioria dos métodos de funcionalização envolve o uso de ácidos oxidantes para tratar a superfície das CNF e CNT, contudo levam à rotura dos mesmos [8]. Tibbetts *et al.* [13] verificaram que a diminuição do comprimento das nanofibras e dos nanotudos leva a uma

redução das propriedades mecânicas e elétricas do compósito, não sendo este efeito que se pretende ao introduzir o reforço numa matriz polimérica.

As CNF e os CNT utilizados no presente trabalho foram funcionalizados através da reação cicloadição dipolar 1,3. A reação química que ocorre na superfície das CNF e CNT leva à formação de dois grupos funcionais que podem reagir com algumas matrizes. A concentração dos grupos funcionais pode ser controlada com o ajuste da temperatura e tempo da reação. Assim, consoante a aplicação das CNF e CNT a reatividade da superfície é ajustável [20].

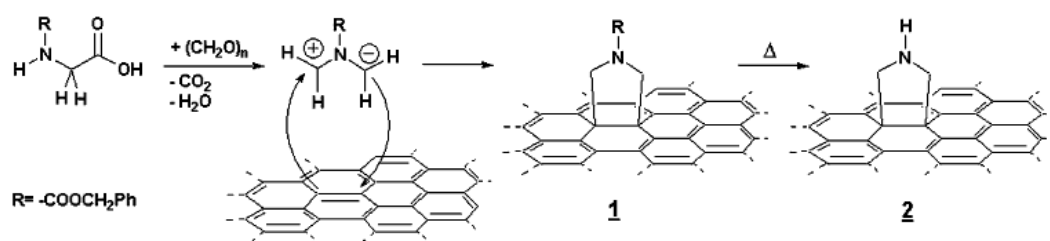


Figura 4 - Funcionalização da superfície dos CNT pela reação cicloadição dipolar 1,3 [20].

A reação DCA (cicloadição dipolar 1,3), cujo esquema geral se representa na figura 4, ocorre a partir de um α -aminoácido e paraformaldeído. Com o aquecimento, o paraformaldeído decompõe-se termicamente e produz formaldeído, este difunde através do aminoácido que forma a espécie dipolar 1,3, que pode reagir com a superfície das CNF e CNT através da cicloadição, fase 1 da figura 4. Com o aumento da temperatura da reação pode ocorrer a clivagem térmica do grupo de proteção da amina que leva à formação da pirrolidina, fase 2 da figura 4.

A pirrolidina pode reagir com outras moléculas como, por exemplo, os grupos reativos dos polímeros, para estabelecer uma interação covalente entre a matriz e o reforço. A reatividade da superfície das CNF e CNT depende do grau de conversão da fase 1 para a fase 2 da figura 4. Quanto maior o grau de conversão mais reativa é a superfície [20].

Após a modificação química da superfície dos reforços este deverão interagir com a matriz polimérica, o que pode ajudar a reduzir a formação de aglomerados tão indesejados nos compósitos.

4. Compósitos de matriz polimérica

Os nanocompósitos são materiais constituídos por pelo menos dois materiais em que um dos materiais tem dimensões à escala nano. A mistura de materiais à base de carbono numa matriz polimérica traduz-se normalmente numa melhoria das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas [5,6,7,10,17].

Muitos tipos de nanomateriais como nanoargilas, nanofibras e nanotubos de carbono têm sido utilizados para reforçar matrizes poliméricas e formar um nanocompósito [7,21]. Existem três tipos de nanomateriais que são caracterizados quanto à sua forma e tamanho. Quando as três dimensões do nanomaterial são nanométricas, que é o caso do TiO₂ e SiO₂, quando o nanomaterial possuiu duas dimensões nanométricas, como por exemplo, os nanotubos de carbono e o terceiro tipo de nanomaterial é caracterizado por apenas uma dimensão nanométrica, como por exemplo a montemorilonite (MMT) [22].

As CNF e CNT têm atraído especial interesse como reforço de matrizes poliméricas uma vez que apresentam boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [5,6,16]. As propriedades dos nanocompósitos dependem em grande parte da interação química do reforço com a matriz, da natureza do material nanométrico e da forma como são preparados os compósitos. O processamento destes materiais é um desafio, visto que para o desempenho adequado dos nanocompósitos é necessário uma boa dispersão do reforço na matriz polimérica. Para tal é também importante a boa interação entre o nanomaterial e o polímero que pode ser conseguida fazendo um tratamento à superfície do reforço [13,16].

Vários estudos têm sido realizados para avaliar o efeito de adição de nanomateriais a matrizes poliméricas. Em regra os nanocompósitos com CNF e/ou CNT apresentam uma melhoria das propriedades em relação aos materiais quando separados, podendo atingir propriedades semelhantes a outros materiais de densidade mais elevada. Por esse motivo são uma aposta para futuras aplicações nas indústrias automóvel, aeroespacial, aeronáutica, em aplicações médicas entre outros.

Segundo E. Hammel *et al.* [18] a resistividade elétrica diminui com o aumento da percentagem de VGCF em PP. Os autores relataram que, para 7,5 wt.% de VGCF e 10 wt.% de VGCF a resistividade elétrica toma o valor de $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ e $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, respetivamente. O mesmo estudo mostrou que o tamanho do reforço influencia a resistividade elétrica do compósito. Para os nanocompósitos de PP+CNF a diminuição da resistividade elétrica é mais

acentuada com o aumento da percentagem de CNF com 100 nm de diâmetro do que para as nanofibras com 200 nm de diâmetro. Para o nanocompósito de PC+CNF com 100 nm de diâmetro a resistividade diminuiu de forma semelhante ao compósito PP+CNF como representado na figura 5 [18].

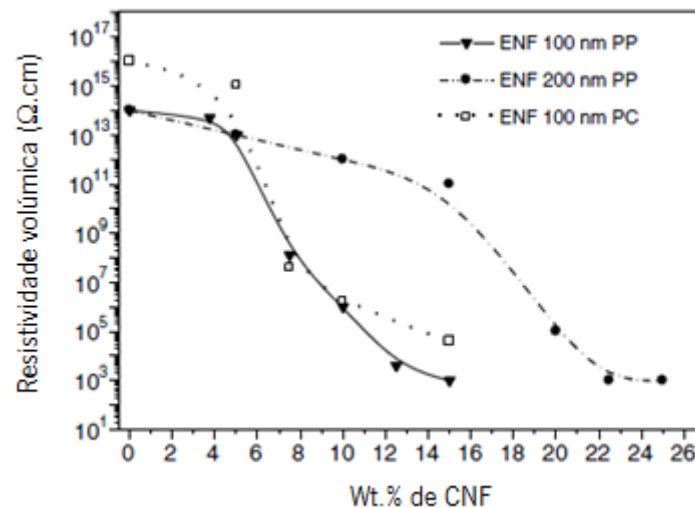


Figura 5 - Resistividade para PP+CNF e PC+CNF [18].

Segundo Xuelong Chen *et al.* [23] à medida que aumenta a concentração de CNF na matriz de polipropileno há uma diminuição da resistividade superficial elétrica como se mostra na figura 6. Para PP+5wt% CNF há a diminuição de $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ para $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ e quando aumenta a concentração para 10wt% de CNF a resistividade superficial diminui para $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

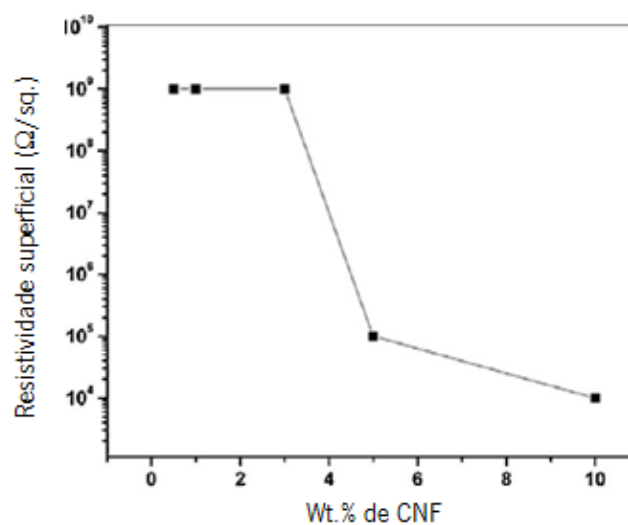


Figura 6 - Resistividade superficial elétrica para PP+CNF [23].

Vários estudos relatam o melhoramento de algumas propriedades mecânicas como o módulo de Young [10,13,16,18], a resistência à tração e a resistência ao impacto [16], enquanto que a deformação à rotura diminui com adição de CNF [10]. A introdução de 0,5 % em massa de CNF na matriz de PP induz um aumento significativo do desempenho mecânico do PP puro, como aponta a figura 7 a). O módulo de Young aumenta 154% e a tensão de rotura aumenta 69,5%, mas a deformação à rotura diminui 77% em relação ao PP puro. Esta diminuição pode ser explicada pelas alterações do grau de cristalinidade da matriz ou devido à presença de aglomerados de CNF na matriz [11,24].

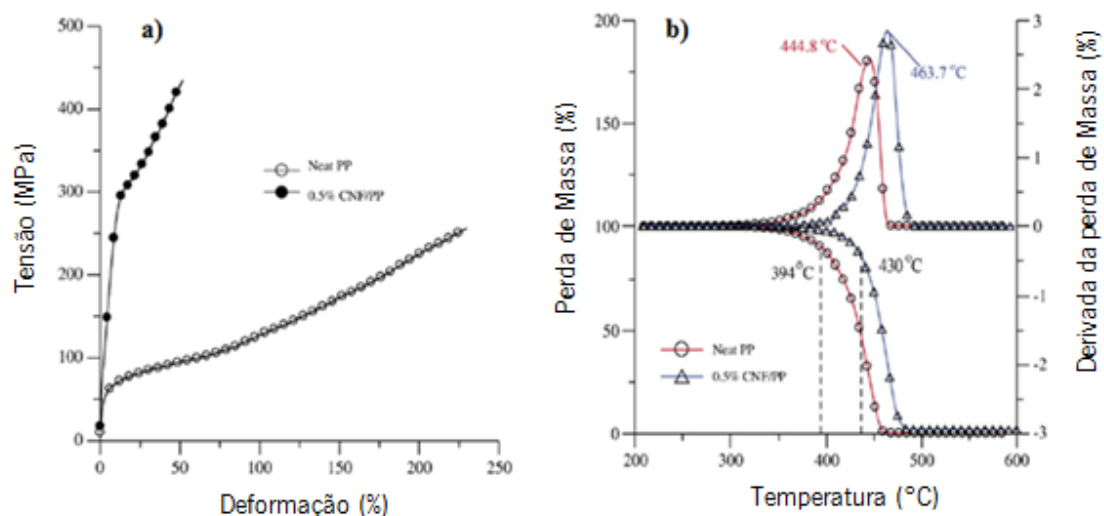


Figura 7 - PP e PP+0,5% CNF: a) curva tensão-deformação; b) curva de TGA [24].

Quando se adicionam CNF ou CNT a uma matriz polimérica, estes podem funcionar como agentes de nucleação, sendo de esperar a redução da temperatura de cristalização relativamente ao polímero puro [7,16]. No entanto Gang Sui *et al.* [6] e Lozano *et al.* [17] verificaram que a adição de CNF a PP induz um aumento da temperatura de cristalização. Xin Tong *et al.* [10] verificaram que a temperatura de fusão (T_f) aumenta ligeiramente com adição de CNF à matriz de PP. Lei Xie *et al.* [25] apuraram que adicionar mais de 10% de CNF a PP não aumenta a T_f visto que as CNF restringem o movimento das cadeias poliméricas de elevada massa molecular.

O nanocompósito PP com 0,5wt% de CNF é termicamente mais estável que o PP puro e por isso a decomposição dá-se a uma temperatura mais elevada. A temperatura de decomposição aumenta aproximadamente 20°C, como é possível verificar na figura 7 b), para o nanocompósito relativamente ao PP puro. Este feito pode ser explicado pela presença das nanofibras com elevada estabilidade térmica, que estabilizam o nanocompósito relativamente à temperatura

[11,24]. Segundo Xuelon Chen *et al.* [23] a temperatura de degradação de nanocompósitos de PP+CNF aumenta com o aumento da percentagem de CNF na matriz polimérica. Há um aumento, da temperatura de degradação, de cerca 60 °C com a adição de 1% de CNF à matriz de PP, a temperatura aumenta significativamente, cerca de 80°C, quando se aumenta a percentagem de CNF para 10%.

A adição de reforço a matrizes poliméricas pode induzir um aumento de diversas propriedades, contudo quanto maior a percentagem de reforço adicionado maior será a dificuldade de obter uma boa dispersão, o que levará à formação de um nanocompósito não homogêneo. Desta forma é necessário encontrar uma relação entre a percentagem de reforço, as propriedades que se pretende obter e as dificuldades ligadas ao processamento.

5. Reprocessamento

A utilização de PP tem aumentado significativamente devido às características que apresenta e por isso constitui um importante componente de resíduos plásticos. A reciclagem, dos polímeros em geral, pode ter interesse económico mas é sobretudo importante por razões ambientais. Desta forma a reciclagem de polímeros é uma prática cada vez mais comum e normalmente é feita por moagem dos materiais após consumo, seguido de extrusão e peletização [26,27].

O reprocessamento de PP pode dar origem a degradação termo-oxidativa ou degradação mecânica, consequências do tempo a que o polímero se encontra exposto a temperaturas elevadas sob esforços mecânicos, à presença de humidade, entre outros. Todos estes efeitos do reprocessamento podem afetar a estrutura e posteriormente as propriedades do polímero. Desta forma para efetuar o reprocessamento de PP deve-se ter conhecimento dos efeitos de degradação para assegurar um nível mínimo das propriedades. Alguns estudos indicam que as mudanças estruturais, como a redução do peso molecular, o aumento do índice de fluidez, por consequência a diminuição da viscosidade por cisão das cadeias de PP, alteram significativamente as propriedades do polímero [26,27,28,29]. Outras investigações mostram que o reprocessamento do PP puro até 5 ciclos induz um aumento do módulo de Young. Atribuem este aumento ao facto de ocorrer um aumento do grau de cristalinidade com a reciclagem [30].

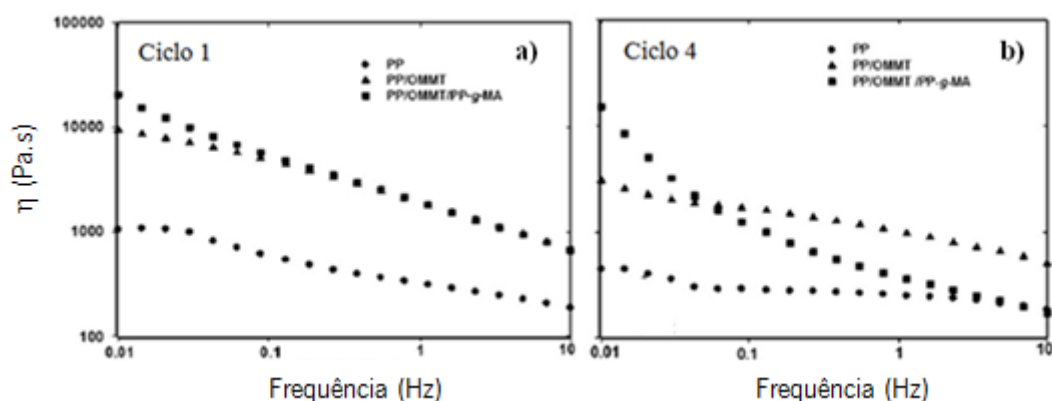


Figura 8 - Viscosidade para PP, PP/OMMT e PP/OMMT/PP-g-MA: a) ciclo 1; b) ciclo 4. [31]

A figura 8 mostra os resultados obtidos por N. Touati *et al.* [30] onde se observa diminuição da viscosidade com o aumento do número de ciclos de reprocessamento. Estes autores avaliaram o efeito do reprocessamento do PP com uma nanoargila (Closite 15), verificando que o módulo de Young aumenta 11% até ao 2º ciclo, como mostra a figura 9 b) e concluíram que se deve ao aumento do grau de cristalinidade. Contudo, a contínua degradação induz uma diminuição do módulo de Young. No 1º ciclo de reprocessamento a deformação à rotura do PP puro é muito superior à do nanocompósito, no entanto no 2º ciclo a deformação à rotura do PP puro diminui, cerca de 324% como representa a figura 9 a), e toma valores inferiores ao do nanocompósito, consequência da redução do peso molecular associado à degradação. Nos ciclos seguintes a deformação à rotura do nanocompósito mantém-se aproximadamente constante [30].

A utilização de PP puro e de nanocompósitos reprocessados é viável contudo a qualidade do material reprocessado depende do número de ciclos de reprocessamento.

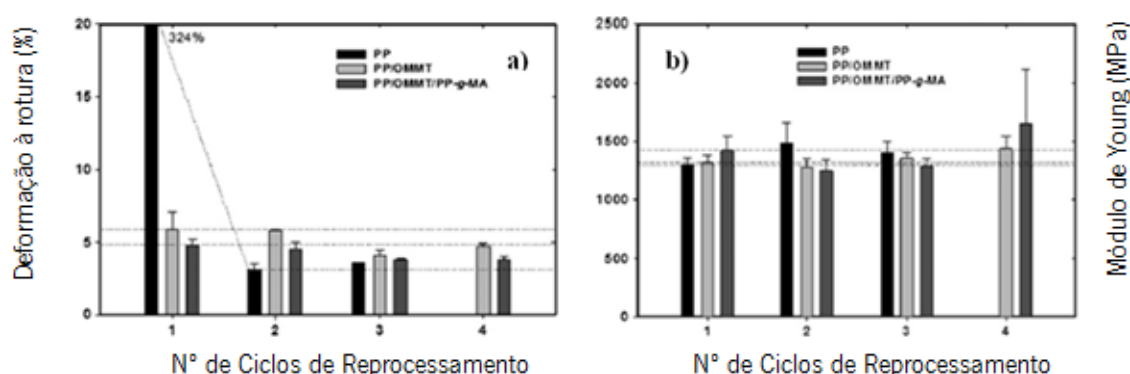


Figura 9 - Propriedades mecânicas para PP, PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA; a) deformação à rotura, b) módulo de Young. [31]

Q. Xiang *et al.* [32] avaliaram a emissão de compostos voláteis orgânicos durante reprocessamento de PP por moldação por injeção. Verificaram que o reprocessamento induziu um aumento gradual do índice de fluidez do PP com o aumento do número de ciclos de reprocessamento por moldação por injeção. Este aumento do índice de fluidez traduz-se numa diminuição da viscosidade do material ao longo do reprocessamento. Após o 7º ciclo de reprocessamento observaram uma alteração da estrutura química do PP e verificaram degradação termo-oxidativa para o mesmo ciclo por FTIR. A figura 10 representa o aumento do IF de PP em 10 ciclos de reprocessamento.

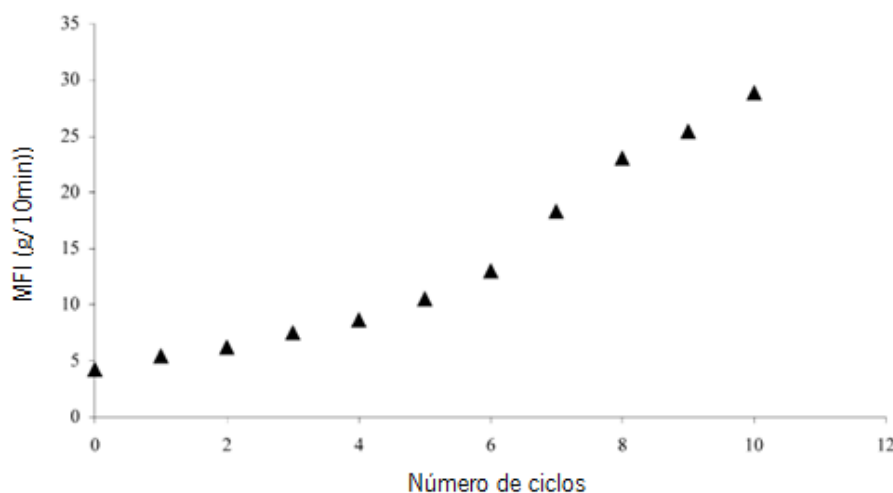


Figura 10 - MFI para vários reprocessamentos de PP [32].

A. Jansson *et al.* [33] estudaram o efeito de degradação por sucessivos reprocessamentos por extrusão para dois tipos de PP após consumo. Os materiais para além de serem reprocessados por extrusão sofriam uma etapa de envelhecimento para melhor aproximar à reciclagem. Combinaram de várias formas o reprocessamento com o envelhecimento, sendo uma das combinações para um dos PP, a realização de 10 de ciclos de extrusão e só depois 9 ciclos de envelhecimento. Para este caso específico verificaram que em cada ciclo de extrusão havia uma diminuição da deformação à rotura havendo uma diferença entre o 1º e o 9º ciclo de reprocessamento cerca de 150%. Para o segundo PP em estudo, para 14 ciclos de extrusão seguidos sem envelhecimento, observaram uma diminuição de aproximadamente de 400% da deformação a rotura para 14 ciclos de reprocessamento.

Os autores verificaram que a reciclagem mecânica de materiais de PP após consumo, para obter produtos de alta qualidade, depende, por exemplo, da contaminação dos materiais durante a sua utilização [33].

Capítulo III – Técnicas de processamento e caracterização

1. Técnicas de processamento

A extrusão e a moldação por injeção são técnicas muito utilizadas para o processamento de polímero. A extrusão é também é um processo importante para misturar reforços na matriz polimérica para obter uma mistura homogênea.

1.1. Extrusão

O processo de extrusão é um método de processamento de polímeros muito utilizado e a partir desta técnica é possível obter diversos produtos, como tubos, perfis, folhas e filmes. Esta técnica de processamento também pode ser utilizada para obter mistura de vários polímeros ou de polímeros com aditivos, reforços, entre outros [34,35].

Uma linha de extrusão é, normalmente, composta por uma extrusora, fieira e equipamento acessório. A figura 11 representa uma extrusora, a fieira associada e as diferentes zonas geométricas do parafuso.

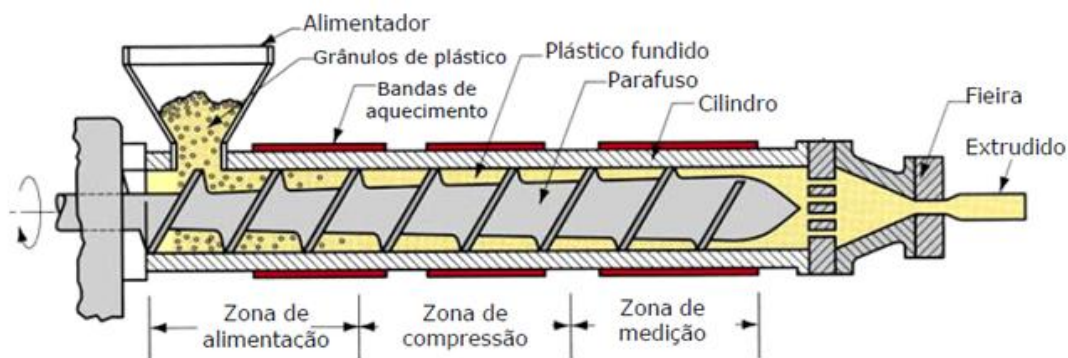


Figura 11 - Representação esquemática de uma extrusora [36].

O processo de extrusão consiste, fundamentalmente, em converter a matéria-prima no produto com a configuração desejada. O polímero em pó ou em grânulos é colocado na tremonha de onde segue para o cilindro. Ao longo deste, o polímero funde e é bombeado por um parafuso rotativo até à fieira com a configuração pretendida para o produto final. Ao longo do cilindro o material funde de forma contínua devido ao aquecimento provocado pelas resistências e devido ao atrito interno do material que gera calor (dissipação viscosa) [34].

O material depois de passar pela fieira deve ser arrefecido a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea para assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento pode ser realizado com jatos de ar ou através do mergulho do produto final em água.

A fieira possui a configuração pretendida para o produto final, contudo devido às propriedades do polímero a fieira não apresenta dimensões exatamente iguais ao do produto final. O polímero após a passagem pela fieira tende a recuperar a forma original no cilindro devido à combinação de características elásticas e viscosas do polímero, assim as dimensões da fieira devem contrariar esta tendência dos polímeros para garantir que o produto final tem a forma e as dimensões pretendidas [34,35].

1.2. Moldação por injeção

A técnica de moldação por injeção atualmente é um dos processos mais utilizados para transformar materiais poliméricos em geral [4]. O sucesso deste processo deve-se essencialmente às suas vantagens comparativamente a outros processos como a obtenção de peças com elevada qualidade a produções elevadas, produção de peças com bom acabamento superficial e com geometria complexa. Esta tecnologia está associada à produção de uma grande variedade de objetos em materiais poliméricos, tais como carcaças de aspiradores, capacetes de proteção, telefones entre outros [4,35].

O processo de moldação por injeção pode ser automatizado e apresenta custos laborais relativamente baixos. No entanto o custo do equipamento é muito elevado e por isso é necessário produzir grande série de peças para compensar o investimento na máquina [1].

O processo de moldação por injeção consiste essencialmente em colocar o material polimérico granulado na tremonha que alimenta o cilindro, o polímero funde e é bombeado até à fieira através da rotação do parafuso. Quando a quantidade de material plástico fundido é suficiente o movimento rotacional do parafuso pára e empurra o polímero para a cavidade moldante. O parafuso mantém a pressão aplicada ao material para evitar fluxo durante o arrefecimento. Quando o material dentro do molde atingir uma temperatura e viscosidade suficiente que permita a remoção da peça sem alterar a sua forma, a peça é ejetada e inicia-se um novo ciclo de injeção [1,35,37]. A figura 12 representa uma injetora assim como os componentes que constitui a injetora.

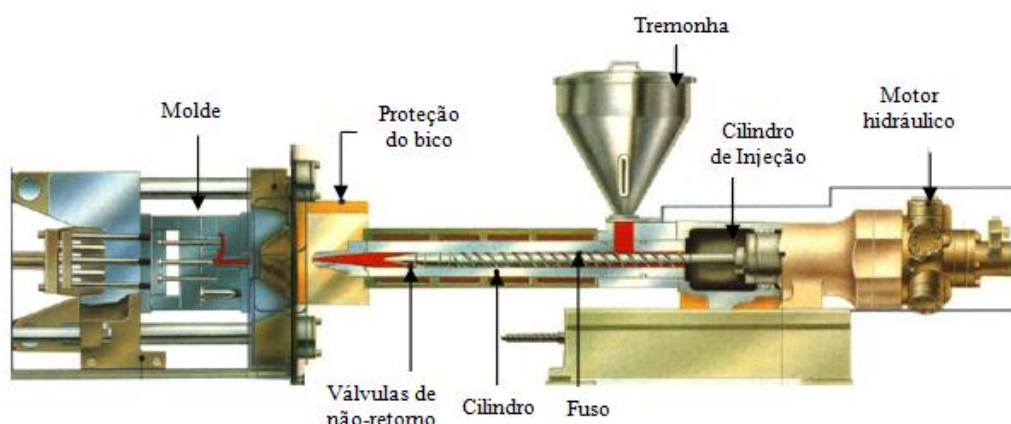


Figura 12 - Representação esquemática de uma máquina injetora [38].

A otimização do tempo de ciclo é fundamental para manter este processo em competitividade económica, visto que o objetivo é produzir peças com as especificações exigidas no menor tempo possível. Para tal as condições de processamento têm de ser otimizadas e ajustadas às propriedades do material [4,37].

A obtenção de peças injetadas com qualidade no mais curto intervalo de tempo requer que as condições de processamento (variáveis e os parâmetros de processamento e variáveis associadas ao material) do processo de moldação por injeção estejam otimizadas e controladas. As variáveis operatórias podem ser ajustadas pelo operador e incluem temperaturas, pressões, velocidades, tempos e cursos. A escolha do perfil de temperatura do cilindro deve ser selecionado em consideração ao material a ser injetado, a temperatura deve ser suficientemente alta para garantir que o material tenha fluidez suficiente para encher o molde, contudo não pode ser demasiado alta pois pode provocar degradação do polímero. A temperatura do molde condiciona o arrefecimento da peça, temperatura do molde elevada leva a um aumento do tempo de ciclo enquanto que uma temperatura baixa pode levar a que o molde não seja completamente preenchido e pode originar tensões residuais devido ao arrefecimento rápido. A velocidade de injeção influencia a qualidade das peças injetadas, velocidades de injeção elevadas origina defeitos de moldação. A pressão de injeção resulta do esforço necessário para garantir o enchimento do molde e por isso evolui ao longo do tempo de enchimento de uma forma distinta. A segunda pressão corresponde à pressão aplicada à moldação para compensar a contração do material durante o arrefecimento [4,35].

Villmow *et al.* [39] estudaram o efeito de algumas variáveis de processamento na mistura PC/MWNT. Os autores verificaram que a velocidade de injeção, a temperatura de injeção são as variáveis que mais influenciam as propriedades do compósito.

2. Técnicas de caracterização

O PP e os seus nanocompósitos foram caracterizados quanto às propriedades térmicas, reológicas, mecânicas, morfológicas e elétricas.

2.1. Caracterização térmica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica muitas vezes utilizada para determinar a percentagem de reforço incorporado no polímero e avaliar a resistência à degradação térmica dos materiais [40].

O ensaio de TGA consiste essencialmente em colocar uma amostra de material no prato de uma eletrobalança que é introduzida num forno, com atmosfera controlada, sendo possível medir a variação da massa da amostra em função da temperatura ou tempo a uma determinada velocidade de aquecimento [40,41]. Na figura 13 apresenta-se uma curva típica para um PP com CNF.

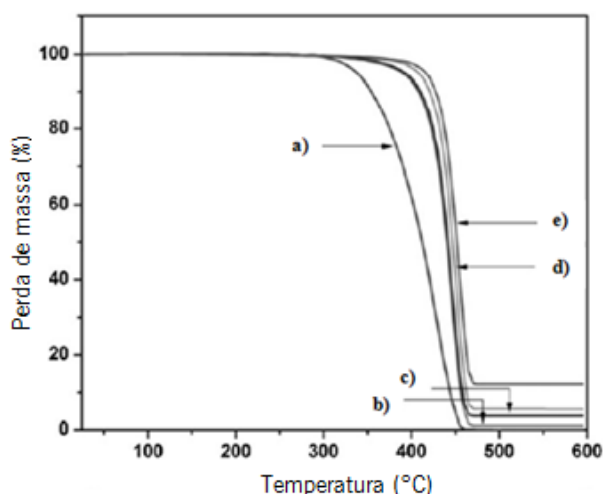


Figura 13 - Efeito da percentagem de CNF nas propriedades térmicas de compósitos de PP+CNF medidas por TGA [23].

A partir de uma determinada temperatura a amostra degrada-se com a libertação de produtos voláteis, havendo, uma variação brusca da massa da amostra. Esta temperatura designa-se por temperatura de degradação térmica [40,41]. A variação da temperatura é medida por um termopar que se encontra próximo da amostra, dentro do forno. Quando a perda de massa estabiliza, ou seja é constante, significa que na eletrobalança resta somente o reforço incorporado no polímero.

A análise termogravimétrica de compósitos permite avaliar de que forma a incorporação de reforço afeta a matriz polimérica termicamente. A incorporação de materiais à base de carbono, em regra, induz uma melhoria da estabilidade térmica do compósito em relação ao polímero puro.

2.2. Medição do índice de fluidez do fundido

A determinação do Índice Fluidez (IF) pelo MFI (medidor do índice de fluidez) permite medir a fluidez do material polimérico quando está fundido. O ensaio consiste essencialmente em colocar o material polimérico no equipamento que se encontra a uma determinada temperatura, consoante o material em estudo. É colocado um pistão e um peso predefinido que força o material a sair por uma fiação da qual são retiradas amostras a intervalos de tempo regulares [42].

A medição do IF não mede diretamente a viscosidade, no entanto o IF varia inversamente com a viscosidade, logo quanto maior for o valor do IF menor a viscosidade do material [42,43]. O cálculo do IF é feito usando a equação 1 em que, S é o tempo de referência em segundos, m corresponde à massa média dos segmentos, em gramas e t é o intervalo de tempo entre dois cortes, em segundos.

$$IF(T,M)=\frac{S \times m}{t} \text{ (g/10min)} \quad (1)$$

O valor de IF é normalmente referenciado nas fichas técnicas dos materiais poliméricos, visto que é importante para definir qual a técnica de processamento mais indicada para o material assim como as condições de processamento. Em regra, os polímeros com índice de

fluidez mais elevados são processados por moldação por injeção e os polímeros com índice de fluidez mais baixo são normalmente processados por extrusão [42].

2.3. Caracterização mecânica

O ensaio de tração é dos ensaios mais universais pela facilidade de execução. Este ensaio é muito utilizado em investigação para quantificar propriedades mecânicas à tração, para seleção de materiais e para controle de qualidade, entre outras aplicações [44].

Um ensaio de tração consiste em tracionar um provete, com geometria adequada, com uma deformação e velocidade constante até romper ou até o provete atingir a deformação estipulada no início do ensaio. Simultaneamente ao ensaio regista-se a força e o alongamento dos provetes a partir dos quais é possível determinar a tensão (σ) suportada pelo material e a deformação (ϵ) provocada pela aplicação da força de tração [44,45].

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (\text{GPa}) \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{MPa}) \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad (\%) \quad (4)$$

A partir de um ensaio de tração é possível determinar várias características do material como, por exemplo, o módulo de Young (E), pela lei de Hooke, equação 2, a tensão de cedência, tensão máxima, tensão de rotura, deformação de cedência e a deformação de rotura. Estas propriedades dependem da velocidade e da temperatura a que decorre o ensaio [1,44,45]. Dependendo do comportamento do material, a tensão de cedência pode coincidir com a tensão máxima, os materiais que apresentam este comportamento são designados por materiais frágeis. Este rompe “sem aviso” e o material cede igualmente ao longo de todo o provete e rompe abruptamente por uma superfície perpendicular à força aplicada. Nos materiais dúcteis a tensão máxima pode coincidir com a tensão de rotura. Este tipo de material sofre uma grande deformação plástica antes de romper e evidencia-se a diminuição da secção antes de romper [45].

Os materiais plásticos quando sujeitos a um esforço mecânico podem apresentar uma deformação elástica e plástica. Quando a carga a que o material está sujeito é retirada e o provete volta às dimensões iniciais significa que o material sofreu apenas deformação elástica. Quando o limite elástico é ultrapassado o material comporta-se plasticamente, ou seja a deformação não é recuperável quando a carga é removida [1,45].

2.4. Análise mecânica dinâmica

A análise mecânica dinâmica (DMA) é uma técnica muito utilizada para caraterizar processos de relaxação dos polímeros [46]. O DMA mede a resposta de um material, quando sujeito a uma tensão ou deformação que varia periodicamente. A tensão pode ser aplicada segundo várias geometrias diferentes, como por exemplo, em flexão, compressão e tração [47].

O equipamento utilizado para realizar os ensaios de análise mecânica dinâmica é constituído por um motor de força, onde são fixas as amostras. O motor de força aplica uma carga sinusoidal criando um estado de tensão sinusoidal na amostra, a uma determinada temperatura e a frequência controlada. A deformação que a tensão aplicada provoca na amostra é medida pelo transdutor de deslocamento (LVDT). Na figura 14 está representado, esquematicamente, o DMA para um sistema de medição à tração [46].

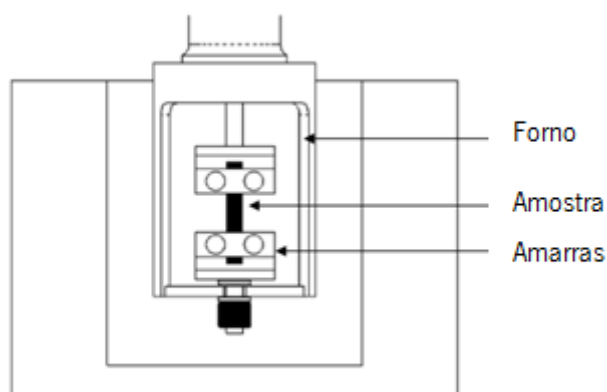


Figura 14 - Representação esquemática do DMA no sistema de medição à tração [48].

Quando se aplica uma solicitação dinâmica a um material viscoelástico, a resposta à solicitação não é imediata, ou seja, há um desfasamento entre a solicitação e a resposta. Quanto maior for o caráter viscoso do material maior é o desfasamento. O comportamento dinâmico do material quando solicitado depende da relação entre o tempo de solicitação e o tempo de

relaxação do material, ou seja, é uma medida da mobilidade das cadeias. Esta é influenciada pela temperatura, por consequência, a relaxação também é afetada pela temperatura [47].

Com esta técnica é possível determinar algumas propriedades do material, tais como o módulo elástico (E'), o módulo de dissipação ou de amortecimento (E'') e o fator de amortecimento ($\tan\delta$) [46,47].

O módulo mecânico dinâmico (E) é definido pela relação entre o módulo elástico e viscoso através da equação 5. O módulo elástico, componente real, está geralmente relacionado com a rigidez do material, enquanto que o módulo de dissipação está relacionado com a componente viscosa, componente imaginária, do material. Está associado à dissipação de energia, sob a forma de calor, gerado no atrito interno a nível molecular [47].

$$E^* = E' + iE'' \quad (5)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (6)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (7)$$

$$\frac{E''}{E'} = (\tan\delta)_{\text{amortecimento}} \quad (8)$$

2.5. Caracterização morfológica por microscopia ótica – M.O

A microscopia ótica (M.O) é muitas vezes utilizada para observar a morfologia do material depois de processado. Esta técnica permite observar pormenores das amostras que não são visíveis sem qualquer tipo de ampliação, como por exemplo, a sua estrutura casca/núcleo de peças injetadas, a dispersão do reforço numa matriz polimérica e medir as dimensões de aglomerados no caso de materiais compósitos. Com esta técnica é possível observar a morfologia desenvolvida das amostras em campo claro e em luz polarizada, entre outras [40].

A microscopia ótica em luz polarizada permite analisar a estrutura cristalina e a orientação das amostras e desta forma é possível analisar as diversas zonas de solidificação. A microscopia ótica em campo claro permite, entre outros, avaliar a dispersão, a distribuição de reforços na

matriz polimérica assim como quantificar aglomerados que se evidenciam como pontos mais escuros e vazios que se identificam como pontos claros na amostra.

Na microscopia ótica em campo claro a imagem é obtida pela difusão da luz nas diferentes zonas da amostra, enquanto que na M.O luz polarizada a imagem é obtida quando há uma diferença de percurso ótico criada pela amostra que se torna visível na microscopia. A figura 15 mostra imagens obtida por campo claro para o nanocompósito poliestireno com diferentes percentagens de nanofibras de carbono [40,49].

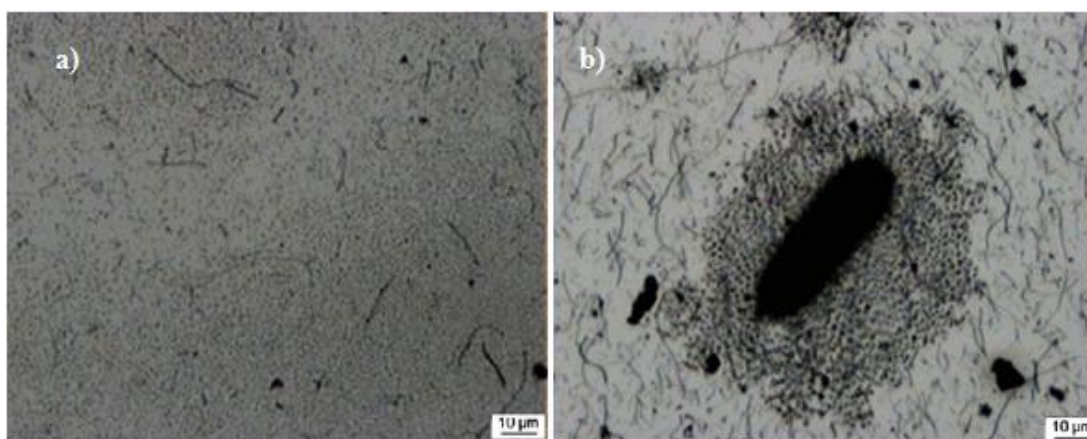


Figura 15 - Imagem de M O para: a) PS+0,3wt%CNF; b) PS+1wt% CNF [49].

2.6. Caracterização morfológica por Microscopia eletrónica de Varrimento - SEM

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite obter imagens com uma resolução que não é possível no microscópio ótico e desta forma consegue-se observar detalhes das amostras como a adesão do reforço à matriz polimérica, verificar a sua orientação depois do processamento e também permite medir o tamanho do reforço que pode apresentar dimensões na ordem dos nanómetros [40].

O SEM consiste essencialmente na irradiação de um feixe de eletrões na amostra, através do canhão de eletrões, os eletrões são acelerados por aplicação de uma diferença de potencial. A interação entre o feixe de eletrões e a amostra produz sinais, que são convertidos em mudanças de intensidade ponto por ponto, que leva à produção da imagem com informação sobre a topografia da amostra [40].

Para ser possível obter imagens de amostras poliméricas é necessário primeiro torná-las condutoras. Para isso as amostras são revestidas com uma camada nanométrica de uma liga metálica para que o feixe de elétrons, ao incidir na amostra sejam refratados e recolhidos pelo coletor de elétrons. A figura 16 mostra imagens obtidas por SEM para o PP puro e para PP com 10wt% de CNF [6].

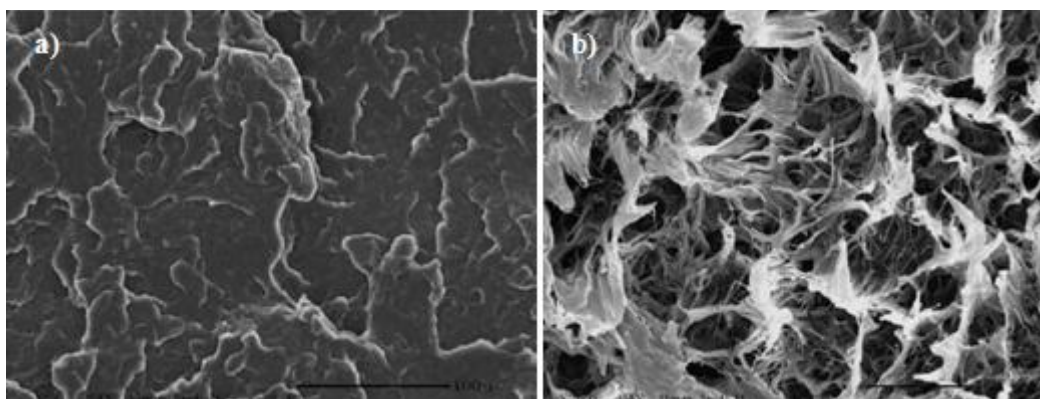


Figura 16 - Imagens de SEM para: a) PP puro; b) PP +10wt% CNF

2.7. Caracterização das propriedades elétricas

As nanofibras e os nanotubos de carbono estão cada vez mais a ser incorporados em matrizes poliméricas por apresentarem excelentes propriedades elétricas. Alguns estudos indicam que a incorporação de 5 wt% de CNF em polipropileno aumenta a condutividade elétrica dos nanocompósitos [5,50].

Existe uma percentagem crítica de reforço a adicionar à matriz para tornar o nanocompósito condutor. Esta concentração crítica é designada por percolação limiar. Abaixo da concentração necessária para a percolação não existe contacto entre o reforço, e acima desta faixa ocorre a formação de um caminho condutor através do reforço no interior da matriz que promove a passagem de corrente. Vários estudos mostram que para o mesmo material a percolação limiar pode variar, visto que a dispersão, a funcionalização do reforço e as condições de processamento influenciam as propriedades elétricas dos nanocompósitos [5,12,14].

A condutividade dos nanocompósitos pode ser obtida de várias formas, sendo os métodos mais comuns os que utilizam corrente contínua. A condutividade pode ser determinada aplicando uma diferença de potencial alternada (AC) para 12 frequências diferentes, entre

outras. Para tal são necessários dois contatos em superfícies opostas do mesmo provete, de modo a formar um pequeno condensador para medir a capacidade do material (C) e a $(\tan \delta)_{el}$. Pela equação 12 é possível determinar a constante dielétrica do material, onde ϵ' é a componente real e ϵ'' a componente imaginária. Esta mostra a capacidade de um material armazenar energia quando é sujeito a um campo elétrico externo. A constante dielétrica nos polímeros depende do tempo, da temperatura e da frequência a que decorre o ensaio e é dividida em duas partes, a componente real (ϵ') da constante que representa a quantidade de energia que é armazenada pelo material e a componente imaginária (ϵ'') que representa a quantidade de dissipação de energia [51,52].

$$C = \epsilon' \times \frac{\epsilon_0 \times A}{d} \quad (9)$$

$$(\tan \delta)_{el} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (10)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_{rd} + \frac{\sigma_{el}}{\omega \epsilon_0} \quad (11)$$

$$\epsilon = \epsilon' + j \epsilon'' \quad (12)$$

A partir da equação 9 determina-se a componente real sabendo que a permissividade elétrica do vácuo toma o valor de $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{N.m}^2$, A corresponde a área dos contatos e d à espessura do provete. Sabendo ϵ' e o valor de $(\tan \delta)_{el}$ determina-se ϵ'' a partir da equação 10. Recorrendo à equação 11 é possível determinar a condutividade sabendo que $\omega = 2 \pi f$.

A baixas frequências existem vários mecanismos que contribuem para a condutividade num material mau condutor elétrico, mas o termo dominante é o da condutividade iónica. Quando a condutividade é elevada, o termo ϵ''_{rd} , que corresponde às perdas dielétricas, pode ser desprezado e a condutividade obtida por este método não varia com a frequência e é semelhante à obtida pelos métodos que utilizam corrente contínua. Quando a condutividade é baixa e tendo em conta que nas baixas frequências o efeito da condutividade iónica é inversamente proporcional à frequência, pode-se avaliar a condutividade pelo declive do inverso da frequência da curva ϵ'' , contudo o cálculo do declive com poucos pontos induz em erro muito elevado. Desta forma é possível determinar a condutividade considerando o valor da condutividade a 1000 Hz [51,52].

Capítulo IV - Procedimento Experimental

1. Materiais

Para a realização do presente trabalho utilizaram-se os seguintes materiais:

- Polipropileno (PP) - Dow H777-25R;
- Nanofibras de carbono (CNF) – Pyrograf Products, PR-25-XT-PS Batch 1372;
- Nanotubos de carbono (CNT) - Nanocyl S.A. – NC 7000, MWCNT.

Nas tabelas seguintes (III, IV, V) estão apresentadas as principais propriedades do polipropileno, das nanofibras e nanotubos de carbono utilizados no presente trabalho. As fichas técnicas dos materiais, fornecidas pelos fabricantes encontram-se no anexo I.

Tabela III – Propriedades do Polipropileno.

Nome comercial	H777-25R
Densidade (g/cm³)	0,9
Módulo de elasticidade (MPa)	1400
Tensão de cedência (MPa)	33
Índice de Fluidéz (g/10min)	25

Tabela IV – Propriedades das nanofibras de carbono.

Nome comercial	PR-25-XT-PS Batch 1372
Diâmetro (nm)	70-200
Comprimento (µm)	5-10
Resistividade elétrica (Ω.cm)	2,47

Tabela V – Propriedades dos nanotubos de carbono.

Nome comercial	NC 7000
Diâmetro médio (nm)	9,5
Comprimento médio (µm)	1,5
Área de superfície (m²/g)	250-300

A tabela VI apresenta os materiais em estudo, assim como a designação do nanocompósito consoante o reforço utilizado e a percentagem de reforço na matriz de PP.

Tabela VI – Composição dos materiais em estudo

Designação do material	Reforço	Percentagem de reforço
PP	-	-
PP+CNF	CNF	7,2%
PP+CNFf	CNF funcionalizadas	8,2%
PP+CNF+CNT	CNF e CNT	6,7%

2. Processamento

O processamento dos materiais efetuou-se por moldação por injeção, contudo o compósito PP+CNFf foi primeiramente extrudido para obter a percentagem de reforço desejada, por diluição do compósito com PP.

2.1. Extrusão

A extrusão foi efetuada para diluição de PP+CNFf com 10,3% em massa de CNFf para aproximadamente 7%. Esta foi efetuada na Extrusora *Periplast* Monofuso nas condições de processamento apresentadas na tabela VII. O perfil de temperatura corresponde desde a zona de alimentação (zona 1) até à fiação (zona 4). O aumento da temperatura ao longo do cilindro tem como objetivo evitar a fusão do polímero logo na entrada da tremonha.

Tabela VII – Condições de processamento utilizadas para a extrusão do PP+CNFf

Perfil de Temperatura (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
	175	185	185	185
Rotação do fuso (rpm)	10			

Colocou-se o material granulado, previamente misturado (PP com PP+CNF), na tremonha de onde seguiu para o cilindro até à fiação. Os filamentos resultantes da extrusão são arrefecidos numa tina de água e granulados através do granulador incluído na linha de extrusão.

Após a extrusão dos materiais é necessário remover a água do material que resulta do arrefecimento dos filamentos na tina de água. Desta forma o material permaneceu numa Estufa Binder durante 4 horas a 80°C.

2.2. Moldação por injeção

O processamento dos diferentes materiais por moldação por injeção foi realizado numa injetora Engel Spex Victory 50, representada na figura 17 a).

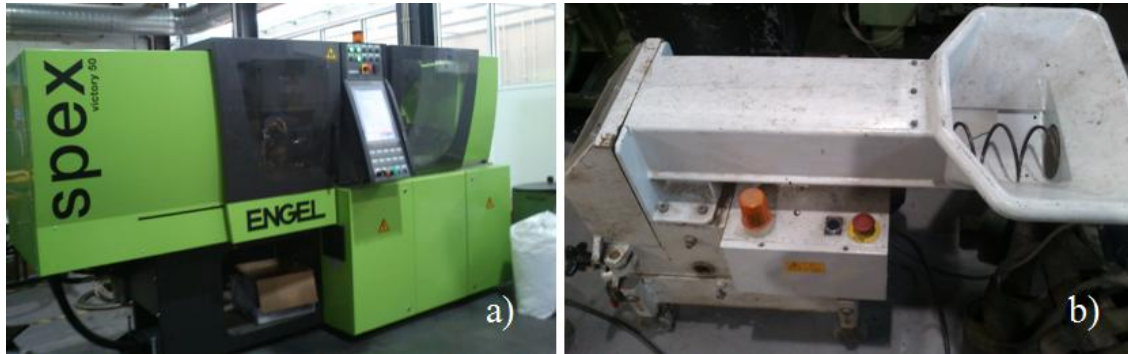


Figura 17 - Injetora Engel Spex Victory 50, utilizada para a injeção dos compósitos

A tabela VIII apresenta as condições de processamento utilizadas no processamento dos materiais. O perfil de temperatura está ordenado consoante a sequência de etapas de processamento, isto é, a primeira temperatura corresponde à temperatura na tremonha e a última corresponde à temperatura no bico de injeção, ou seja é a temperatura de injeção. O aumento progressivo da temperatura tem como intuito minimizar a degradação térmica do polímero que pode ocorrer quando fica exposto a altas temperaturas e permitir que o material avance no cilindro, funde e homogeneize até ser injetado.

Tabela VIII – Condições de processamento utilizadas no processamento do PP e dos nanocompósitos de PP

Perfil de temperatura (°C)	30 – 150 – 180 – 210 – 230
Temperatura do molde (°C)	40
Velocidade de injeção (cm²/s)	30
Pressão de injeção (bar)	253
2ª Pressão (bar)	180
Tempo de 2ª pressão (s)	20
Tempo de arrefecimento (s)	20
Ponto de comutação (cm³)	7

Foi injetado todo o material e recolhidos 20 provetes de tração, para caracterização. Os provetes são normalizados e desta forma a espessura era de 2 mm e a largura, da zona central o provete, de 4mm. O restante material injetado foi granulado num *Granuador Leistritz tipo 100L/4* com potência de 2,2 KW, representado na figura 17 b), para ser reprocessado na injetora.

3. Técnicas de caracterização

Os materiais foram caracterizados por várias técnicas com o intuito de perceber a influência do reprocessamento nas diversas propriedades dos materiais. Para tal determinou-se a percentagem de carga na matriz polimérica, o índice de fluidez, as propriedades mecânicas, a morfologia e as propriedades elétricas para os diferentes materiais.

3.1. Termogravimetria – TGA

A determinação da composição real do reforço na matriz foi efetuada através de ensaios de termogravimetria (TGA) com recurso a uma Balança Termogravimétrica TA Q500, representada na figura 18. Estes ensaios também permitem determinar a temperatura de degradação do material.



Figura 18 - Equipamento utilizado para o ensaio de TGA.

Antes de iniciar o ensaio foi necessário tarar a balança para que o peso do cadinho não seja contabilizado. De seguida colocou-se cerca de 10g de amostra no cadinho e iniciou-se o ensaio. Programou-se o TGA de forma a permanecer a 80°C durante 2 minutos, para homogeneizar a temperatura. Seguidamente aqueceu-se a amostra à velocidade de 10°C/min até atingir os 700°C. Sempre que se iniciou um ensaio foi necessário garantir que o cadinho estava limpo, isto é, livre de resíduos do ensaio anterior. Foram realizados cerca de 6 ensaios para cada material.

3.2. Índice de fluidez do fundido – MFI

Para determinar o índice de fluidez dos materiais utilizou-se o equipamento MFI Danvenport representado na figura 19.



Figura 19 - MFI utilizado para determinar IF dos materiais.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NP 2914, estando as condições utilizadas nos ensaios resumidas na tabela IX.

Tabela IX – Condições do ensaio de MFI

Condições de ensaio	
Temperatura (°C)	230
Intervalo de tempo entre dois cortes (s)	10
Carga nominal, Peso (Kg)	2,16
Diâmetro da fieira (mm)	2,09

Para a realização deste ensaio colocou-se cerca de 10g de material no equipamento que se encontrava a 230 °C. Colocou-se o peso sob o material para exercer pressão e forçar o material a fluir pela fieira. Desde que o material começou a fluir, a cada 10 segundos foram cortados segmentos de material até o material acabar. Os vários segmentos de material obtidos foram pesados numa balança.

Quando o material inicialmente colocado acabou foi necessário efetuar uma limpeza cuidadosa do equipamento e de todas as ferramentas utilizadas para evitar contaminações para o próximo ensaio.

3.3. Ensaios mecânicos de tração

Para a caracterização mecânica dos materiais recorreu-se à máquina universal de ensaios mecânicos Instron 4505, como representa a figura 20.

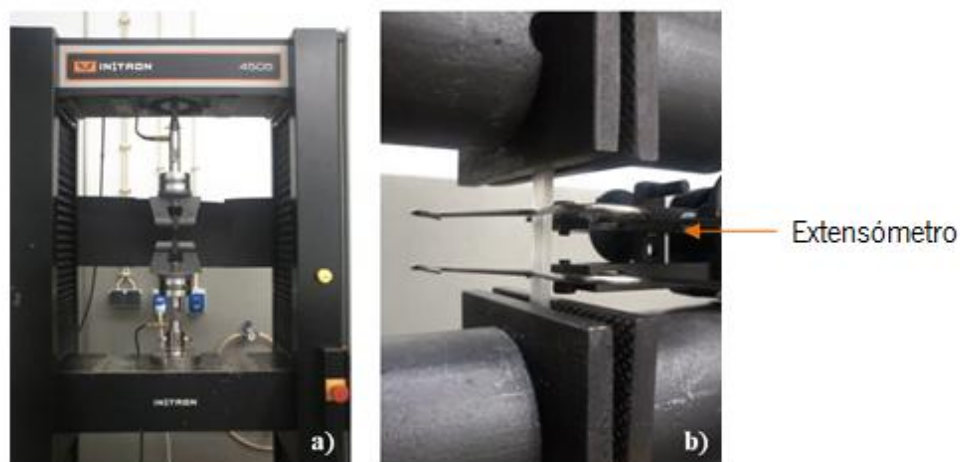


Figura 20 - Máquina universal de ensaios mecânicos: a) sem extensómetro; b) com extensómetro

Foram realizados dois tipos de ensaio para cada material com condições de ensaios diferentes, o primeiro para determinar o módulo de Young e o segundo para determinar a deformação à rotura, a tenção de cedência entre outras.

Nos ensaios realizados com o intuito de determinar módulo de Young utilizou-se o extensómetro da máquina universal de ensaios mecânicos Instron 4505 com distância ente amarras de 10 mm. Definiu-se de início que a deformação máxima sofrida pelo material seria de 1% assim como o deslocamento máximo do extensómetro de 1mm. Estes ensaios decorreram a

uma velocidade de 1 mm/min e foram testados no mínimo 7 provetes. Nos ensaios realizados para determinar a tensão de cedência, deformação à rotura, entre outros, não se definiu deformação nem deslocamento máximo, decorreram a uma velocidade de 10 mm/min e foram testados no mínimo 5 provetes. Para ambos os ensaios a célula de carga foi de 1 KN e a distância entre amarras de 23 mm. As condições de ensaio foram selecionadas tendo em conta a norma ISO 527 – 1 que se encontra no anexo III.

3.4. Análise mecânica dinâmica – DMA

Com o objetivo de analisar a influência da introdução dos reforços na matriz de PP no módulo elástico e viscoso recorreu-se à análise mecânica dinâmica (DMA - T101423 D TTDMA, Triton Technology), como representa a figura 21.



Figura 21 - Equipamento de DMA utilizado para determinar as propriedades termomecânicas dos nanocompósitos.

As amostras foram previamente preparadas e para tal cortou-se a parte das amarras dos provetes de tração para obter amostras com secção uniforme. As amostras apresentaram largura e espessura aproximadamente semelhante (4 × 2 mm), visto que foram processadas por moldação por injeção, no entanto todas as amostras foram medidas. A distância entre amarras do DMA corresponde à altura da amostra que foi analisada, 12,5 mm.

Os ensaios decorreram à temperatura constante, de 30 °C, e às frequências de 0,1; 1; 10 e 100 Hz durante 20 minutos, ou seja, a amostra foi sujeita a cada frequência durante 5 minutos. Foram testados para cada material no mínimo 2 provetes.

3.5. Microscopia ótica

Com o intuito de observar a dispersão das nanofibras e nanotubos de carbono na matriz de polipropileno recorreu-se à técnica de microscopia ótica de campo claro. Para tal utilizou-se o Microscópio Ótico Olympus B e uma câmara digital Leica acoplada ao microscópio, representados na figura 22 b). Para determinar a área dos aglomerados utilizou-se o software Leica Qwin V3.

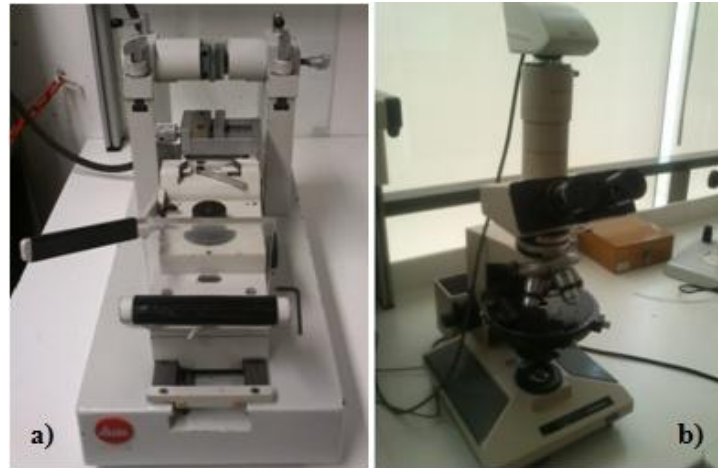


Figura 22 - a) Micrótopo Leitz 1401 com faca de vidro; b) Microscópio ótico Ótico Olympus B

A observação dos materiais ao microscópio ótico exige uma preparação prévia das amostras realizadas no Micrótopo Leitz 1401 apresentado na figura 22 a). A preparação consiste no corte de secção dos provetes, com cerca de $5\mu\text{m}$ de espessura. O corte foi feito longitudinalmente, isto é paralelamente ao fluxo de enchimento do molde. Após o corte de uma amostra esta é colocada entre uma placa de vidro e uma lamela com um pouco de bálsamo do Canadá. Selecionou-se 5 ciclos de reprocessamento, 1º, 2º, 5º, 7º e 10º e analisou-se pelo menos 2 provetes para cada ciclo de onde se preparam várias amostras para observar no microscópio.

3.6. Microscopia eletrónica de varrimento – SEM

As superfícies de fratura dos compósitos reprocessados foram observadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o equipamento NanoSEM – FEI Nova 200 como representa a figura 23.



Figura 23 - Equipamento utilizado para a análise microscópica por SEM

Para observação dos nanocompósitos prepararam-se amostras por fratura nos provetes a baixa temperatura. Os provetes foram mergulhados em azoto líquido durante cerca de 10 minutos e foram quebrados com uma pancada de forma a obter a fratura frágil no provete.

Procedeu-se à deposição de um filme fino (com cerca de 4 nm) de uma liga composta por 80% de ouro e 20% de paládio. Este filme tem o propósito de tornar condutora a superfície das amostras. De seguida as amostras foram coladas aos suportes de Al com o auxílio de uma fita-cola de carbono de dupla face.

3.7. Medição da condutividade elétricas

Com o intuito de determinar a condutividade elétrica utilizou-se o equipamento Quadtech 1920 Precision LCR Meter no Departamento de Física, como representa a figura 24 a).



Figura 24 - a) Equipamento utilizado para medir a resistividade elétrica; b) montagem do circuito

Numa primeira fase foi utilizado o método de 4 pontas, mas devido à elevada resistência dos provetes estudados as curvas I-V obtidas não tinham sentido físico. Assim para determinar a condutividade elétrica aplicou-se uma diferença de potencial alternada (AC) para 12 frequências diferentes.

Para a realização do ensaio colocou-se o provete previamente preparado com laca de prata, no porta amostras como representa a figura 24 b). Formou-se um circuito elétrico que está ligado ao equipamento e este está ligado a um computador com o software Quadtech, que faz a leitura de valores da capacidade e da $(\tan\delta)_{el}$, como está descrito no capítulo III no ponto 2.7. No início do ensaio é necessário introduzir as dimensões da amostra, isto é, a área e a espessura.

Ao longo do ensaio há uma variação da frequência em 12 estágios, isto é a frequência varia de 20 até 1×10^6 Hz e o software faz a leitura da capacitância do material. Foram testados no mínimo 3 provetes para os nanocompósitos e para cada provete repetiu-se pelo menos 2 ensaios.

Para medir a condutividade elétrica do material é necessário tornar a superfície do mesmo condutor. Para isso poliram-se os provetes nas duas superfícies inicialmente com uma lixa de 320 mesh, rodou-se a amostra 90° e poliu-se com uma lixa 1200 mesh de carboneto de silício.

Após o polimento colocou-se, com recurso a um pincel, a laca de prata *Silver Conductive Paint* 186-3600 nas duas superfícies dos provetes. É necessário garantir que a área coberta com laca de prata é igual em ambos os lados do provete e encontra-se na mesma posição nas duas superfícies do provete. Para tal os provetes foram colados com fita-cola a uma folha de papel para garantir que a laca era colocada sempre na mesma posição do provete, como representa a figura 25. Após a colocação da laca de prata deixaram-se secar as amostras cerca de uma hora.



Figura 25 - Representação da montagem para aplicar a laca de prata

Capítulo V - Apresentação e discussão de resultados

1. Determinação da percentagem real de reforço

Para determinar a percentagem de reforço em cada nanocompósito recorreu-se à análise termogravimétrica. A partir destes ensaios é também possível determinar qual a temperatura de degradação dos nanocompósitos. A percentagem de reforço foi determinada, para todos os ensaios, a 600°C. A figura 26 apresenta a curva típica de TGA para os diferentes nanocompósitos em estudo. Pode verificar-se que a 600°C a perda de massa é máxima. Neste caso, a massa restante na balança corresponde à massa de reforço. Os resultados obtidos para o material residual estão apresentados no anexo II (tabela XVI). Na tabela X mostra-se que a percentagem de reforço é aproximadamente igual para os diferentes compósitos variando entre 6,7 e 8,2%. Inicialmente o nanocompósito PP+CNFf apresentava cerca de 10% de CNFf e na tentativa de aproximar a percentagem a 7% fez-se uma diluição na extrusora. Contudo a quantidade de CNFf no PP é um pouco superior à percentagem dos outros nanocompósitos.

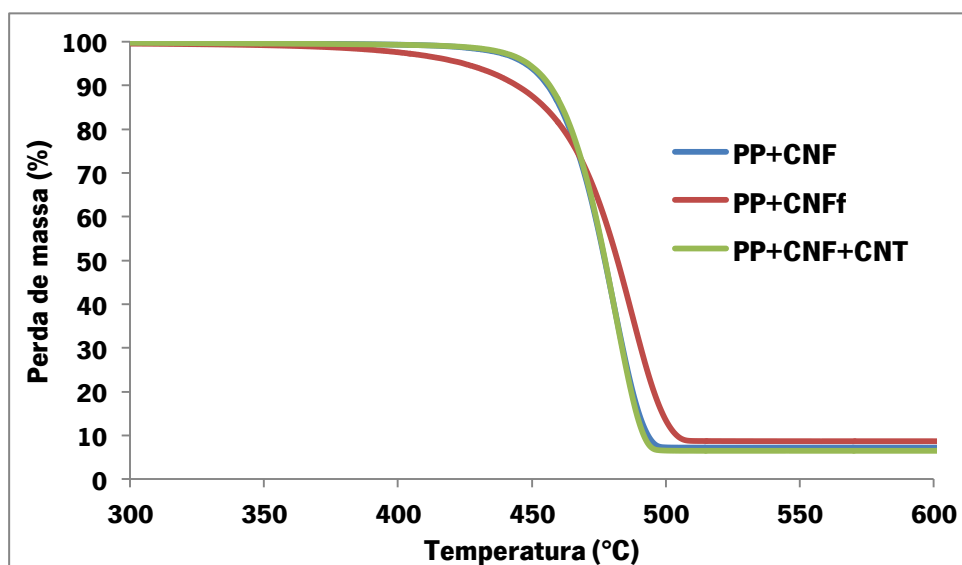


Figura 26 - Curvas de degradação térmica dos nanocompósitos determinada por TGA

A temperatura de degradação para os diferentes compósitos não varia de forma significativa. No entanto para o nanocompósito com CNF+CNT a temperatura de degradação tende a ser um pouco superior relativamente dos outros nanocompósitos como se verifica na tabela X.

Tabela X – Percentagem de carga e temperatura de degradação dos compósitos.

Material	Percentagem de reforço (%)	Temperatura de degradação (°C)
PP+CNF	7,2 ± 0,8	460 ± 3
PP+CNFf	8,2 ± 0,4	460 ± 1
PP+CNF+CNT	6,7 ± 0,6	462 ± 1

2. Medição do índice de fluidez do fundido

A partir dos ensaios de MFI foi possível determinar o índice de fluidez (IF) dos diferentes materiais antes de serem processados por injeção e ao longo dos ciclos de reprocessamento. O PP foi analisado até ao 14º ciclo enquanto que os nanocompósitos foram analisados até ao 10º ciclo como resultado da maior quantidade de material em PP disponível. Todos os resultados obtidos estão apresentados no anexo II na tabela XVII. A figura 27 mostra a evolução do IF com o número de ciclos de reprocessamento. De forma geral há um aumento do índice de fluidez com o aumento de número de ciclos de reprocessamento. A variação do IF, entre o 1º e o 10º ciclo de reprocessamento para PP+CNF e PP+CNF+CNT é semelhante, de 6,3 e 6,9 g/10min respetivamente. Já o PP+CNFf apresenta uma variação de 5,5 g/10min e o PP é de 9,3 g/10min e de 26,3 g/10min para a variação entre o 14º ciclo e o 1º ciclo de reprocessamento. O PP a partir do 10º ciclo apresenta um aumento brusco do IF, o que poderá indicar degradação do material como consequência do reprocessamento.

Os sucessivos reprocessamentos podem induzir a cisão das cadeias do polímero e que poderá levar ao aumento do índice de fluidez.

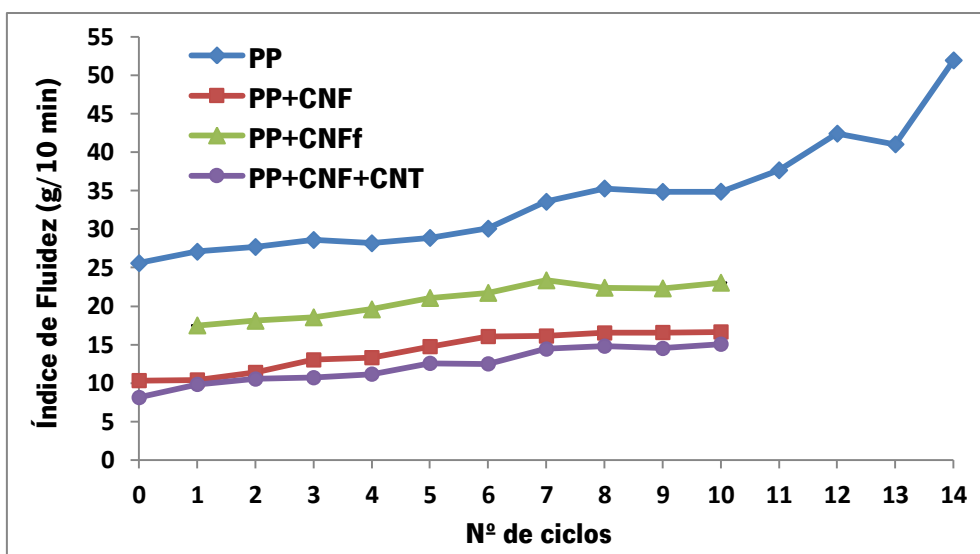


Figura 27 - Efeito do número de ciclos de processamento no índice de fluidez dos diferentes materiais compósitos

O PP apresenta maior índice de fluidez em relação aos nanocompósitos, desta forma a incorporação CNF, CNFf e CNT induzem uma diminuição do índice de fluidez do PP, ou seja, a viscosidade dos nanocompósitos aumenta em relação à do PP, visto que o índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade. Os reforços, regra geral, tendem a limitar a mobilidade das cadeias da matriz polimérica, daí o índice de fluidez dos nanocompósitos diminuir por adição de reforço à matriz. Os nanocompósitos PP+CNF e PP+CNF+CNT apresentam IF muito semelhantes, no entanto o PP+CNFf apresenta IF relativamente superior em relação aos outros nanocompósitos. O efeito de funcionalização é importante, sobretudo atendendo a que os nanocompósitos com CNFf têm uma concentração de CNF superior em cerca de 1%, relativamente ao nanocompósito com CNF. A incorporação de CNT contribui para a redução de IF.

Para o nanocompósito PP+CNFf não foi possível determinar o valor do índice de fluidez antes do processamento uma vez que houve a necessidade de fazer uma diluição para PP+CNFf na injetora que correspondeu ao 1º ciclo de reprocessamento. Após extrusão a percentagem de reforço era relativamente elevada em relação aos outros nanocompósitos, por isso recorreu-se à injeção para uma nova diluição.

O índice de fluidez para o PP puro antes do processamento aproxima-se do valor descrito na ficha técnica cedida pelo fornecedor, ou seja é de 25 g/10min.

3. Caracterização mecânica

Realizaram-se ensaios de tração aos diferentes nanocompósitos com o objetivo de avaliar como variam as propriedades mecânicas ao longo dos ciclos de reprocessamento e também para avaliar o efeito da incorporação de três tipos de reforços na matriz polimérica. A partir destes ensaios é possível determinar diversas propriedades mecânicas à tração como o módulo de Young, a tensão de cedência e rotura, a deformação à cedência e rotura. Os resultados obtidos são apresentados no anexo II, nas tabelas XVIII a XXIII.

Na figura 28 estão representados exemplos de gráficos tensão/deformação para cada material em estudo para o 1º e 10º ciclo de reprocessamento. No anexo II são apresentados os mesmos resultados para mais ciclos de reprocessamento.

Verifica-se pela figura 28 que o PP apresenta uma deformabilidade elevada chegando aos 1000% de deformação, ou seja o comportamento é dúctil, como esperado. Os restantes materiais apresentam um comportamento dúctil no entanto a sua deformabilidade é drasticamente reduzida para valores inferiores a 20%. Este efeito deve-se talvez à presença de nanocargas, possivelmente mal distribuídas, que funcionam como zonas de concentração de tensões, levando à rotura prematura do nanocompósito quando sujeito a esforços mecânicos. Ao longo dos ciclos de reprocessamento os nanocompósitos com CNF e CNF+CNT, tendem a aumentar a sua deformabilidade, passando para cerca de 400%. O nanocompósito com CNFf apresenta um comportamento aproximadamente constante ao longo dos ciclos de reprocessamento, sendo apenas possível deformar até 11% no 10º ciclo.

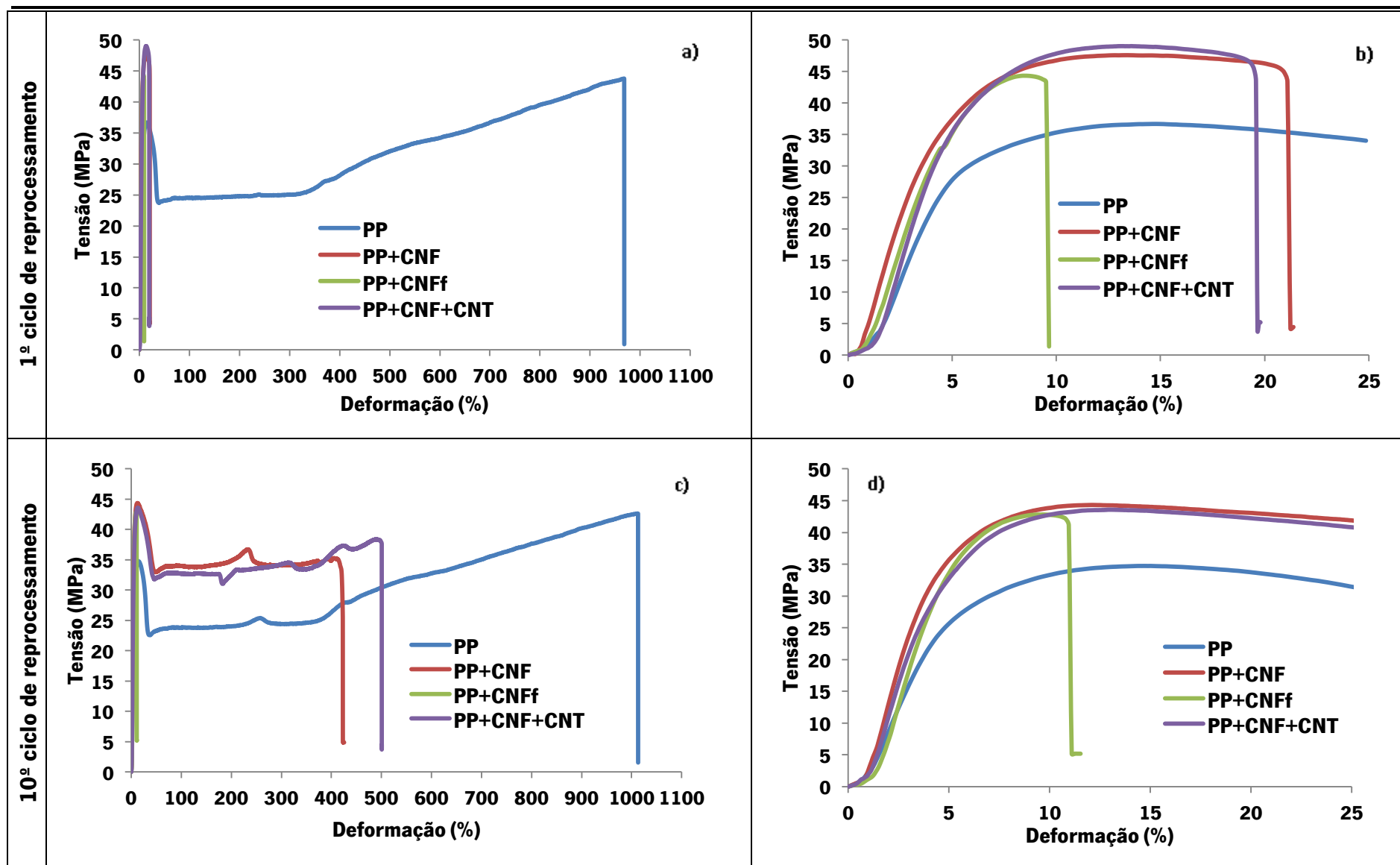


Figura 28 - Curvas tensão-deformação para o PP e os nanocompósitos de PP, para 1 ciclo e 10 ciclos de reproprocessamento: a) 1º ciclo até 1000%; b) 1º ciclo até 25%; c) 10º ciclo até 1100%; d) 10º ciclo até 20% de deformação

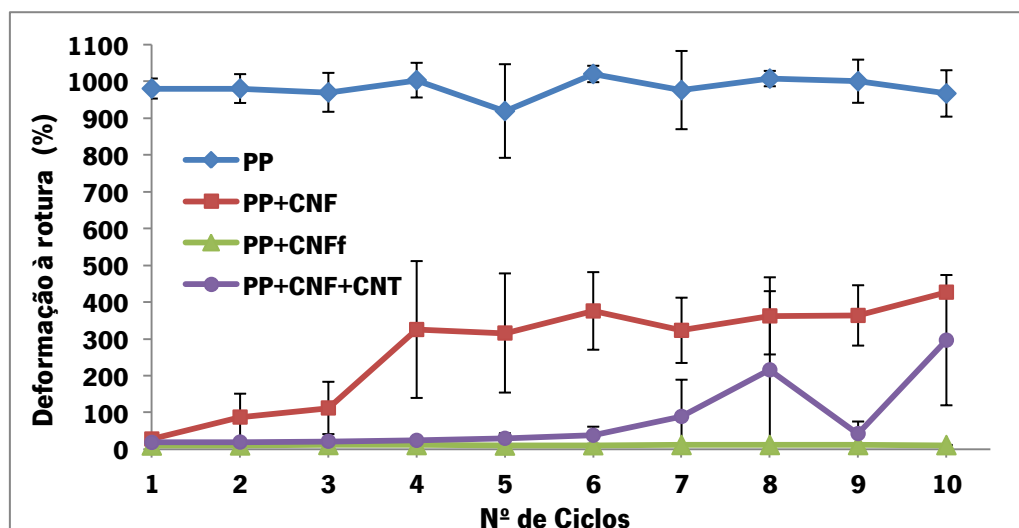


Figura 29 - Variação da deformação à rotura com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP

Os nanocompósitos são sistemas muito heterogêneos, daí as barras de erro para algumas propriedades mecânicas serem significativas. A figura 29 apresenta a variação da deformação à rotura ao longo dos ciclos de reprocessamento. Como esperado, o PP apresenta uma capacidade de deformar até à rotura muito superior aos nanocompósitos, para o 1º ciclo esta diferença é cerca de 950%. A deformação ao longo dos ciclos de reprocessamento é aproximadamente constante o que mostra que o reprocessamento do PP não interferiu nesta propriedade mecânica.

A deformação à rotura para o PP+CNF aumenta ao longo dos ciclos de reprocessamento. Do 3º ciclo para o 4º ciclo a deformação aumentou cerca de 200% e a partir deste ciclo observa-se um aumento gradual mas menos acentuado atingindo o valor de 426% no 10º ciclo de reprocessamento.

Para o PP+CNFf a deformação à rotura manteve-se aproximadamente constante ao longo dos ciclos de reprocessamento variando entre 10 e 11,8% e o momento da rotura acontecia logo após o material atingir a tensão de cedência. Este nanocompósito foi o que demonstrou um comportamento à tração com menor deformabilidade.

A deformação à rotura para PP+CNF+CNT variou de uma forma pouco significativa até ao 6º ciclo. A partir deste ciclo demonstrou uma tendência para aumentar, atingindo uma deformação de 290% ao fim do 10º ciclo de reprocessamento.

Na figura 30 apresentam-se os resultados obtidos para a deformação à cedência dos materiais em estudo. Os resultados mostram que a incorporação de reforço na matriz de PP

induz uma diminuição da deformação à cedência sendo que a diminuição é mais significativa para o material com CNF funcionalizadas.

A deformação à cedência é aproximadamente constante para os materiais ao longo dos ciclos de reprocessamento, exceto para o PP+CNF, que apresenta uma ligeira diminuição a partir do 6º ciclo. Verifica-se que o PP demonstra maior deformação à cedência em relação aos nanocompósitos o que significa que ao longo do ensaio atinge a tensão de cedência a deformações maiores, em contrapartida PP+CNFf apresenta a menor deformação à cedência.

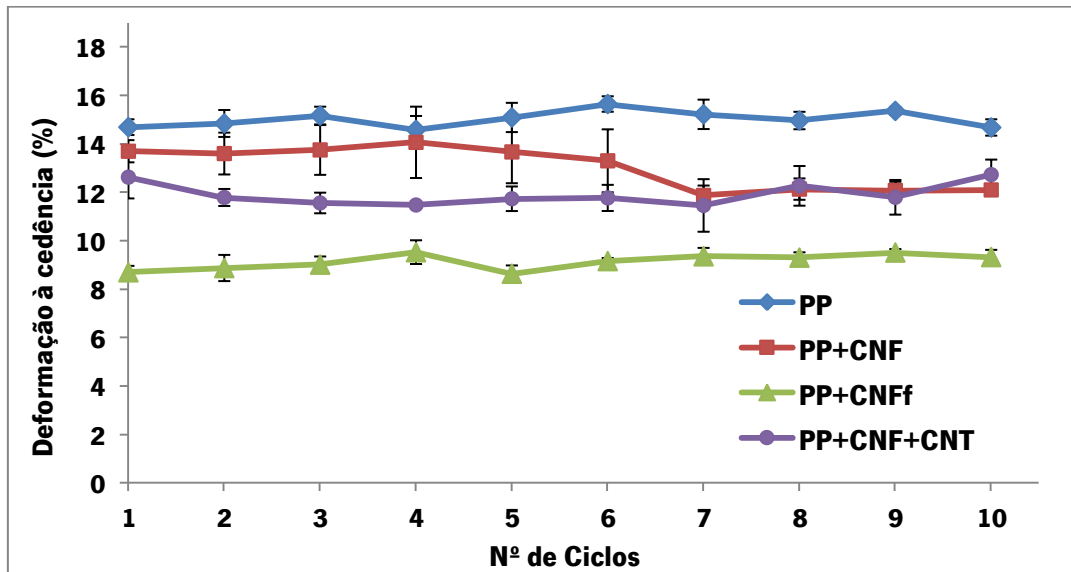


Figura 30 - Variação da deformação à cedência com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP

A tensão de cedência para o PP toma valores mais baixos que os nanocompósitos, o que indica que a incorporação do reforço induz um aumento desta propriedade. Este aumento é ligeiramente maior para os nanocompósitos com CNT, o que é esperado visto que as propriedades mecânicas dos CNT são superiores às das CNF como apresenta a tabela II no capítulo II. A tensão de cedência é aproximadamente constante para os diferentes materiais ao longo dos vários ciclos de reprocessamento, como se apresenta na figura 31.

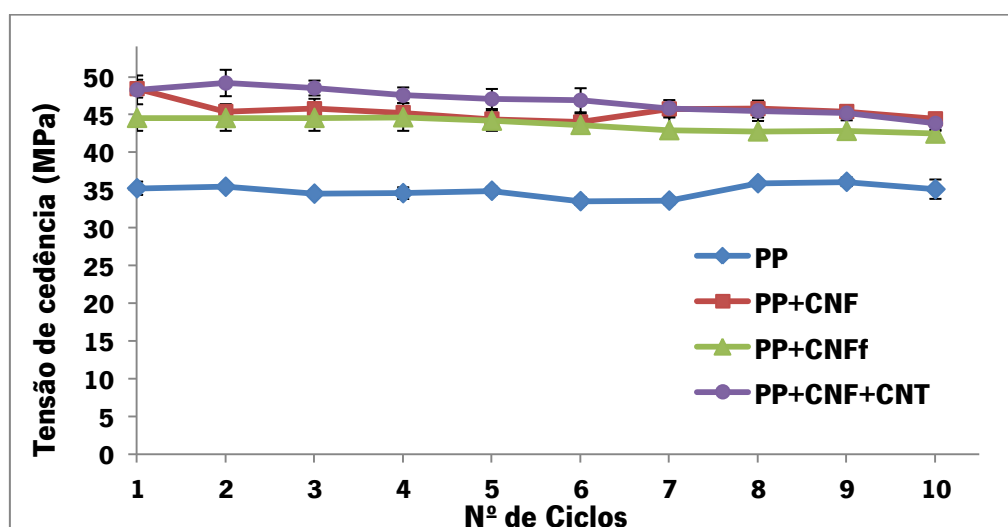


Figura 31 - Variação da tensão de cedência com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP

A tensão de rotura para os nanocompósitos aproxima-se à tensão de cedência para os primeiros ciclos de reprocessamento como apresenta a figura 32. Enquanto que no PP evidencia-se uma diferença significativa entre a tensão de cedência e a tensão de rotura, esta última toma valores superiores em cerca de 10 MPa. Verifica-se que a incorporação de reforço na matriz de PP não influencia de forma significativa a tensão de rotura. No entanto o nanocompósito com CNF funcionalizadas mostra maior tensão de rotura que o nanocompósito com nanofibras não funcionalizadas.

No PP+CNF, após o 1º ciclo, a tensão de rotura diminui e a partir do 2º ciclo aumenta gradualmente mas não chega a atingir a tensão registada no 1º ciclo. O PP+CNF+CNT apresenta uma diminuição significativa do 3º para o 5º ciclo registando no 10º ciclo o valor mais baixo, juntamente com o PP+CNF. O PP e PP+CNFf apresentam uma tensão de rotura aproximadamente constante ao longo dos ciclos.

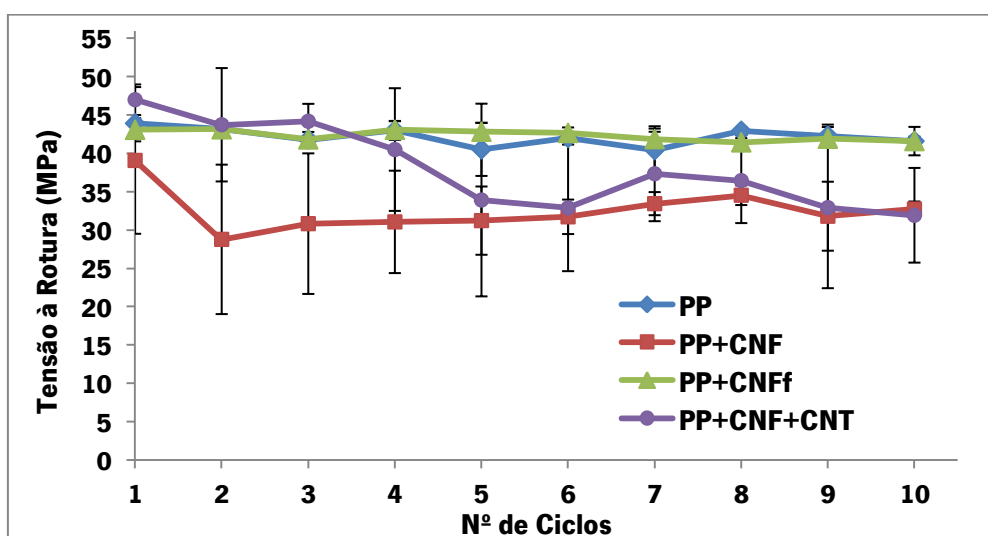


Figura 32 - Variação da tensão à rotura com o número de ciclos de reproprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP

A figura 33 mostra a variação do módulo de Young para os diferentes materiais ao longo dos 10 ciclos. Para o PP o módulo de Young no 1º ciclo é de 1,38 GPa sendo este aproximado ao valor designado na ficha técnica do material (1,4 GPa).

A incorporação de reforço na matriz de PP induz um aumento do módulo de Young como se verifica na figura 33. Este aumento é cerca de 0,6 GPa em relação ao PP+CNF, cerca de 0,8 GPa em relação a PP+CNF+CNT e 1,2 GPa para PP+CNFf.

O módulo de Young para PP sofre pequenas variações à medida que o material é reproprocessado mas, de uma forma geral tende a manter-se constante. Uma tendência semelhante é observada para PP+CNFf, apesar do 1º e o último ciclo apresentarem valores muito próximos, 2,61 e 2,58 GPa respetivamente, existem algumas oscilações durante o reproprocessamento.

O compósito PP+CNF apresenta um pequeno aumento do módulo de Young entre o 1º e 10º ciclo com algumas variações ao longo do reproprocessamento. Este efeito também é observado nos compósitos com CNF+CNT mas o aumento é mais acentuado, especialmente do 4º para 6º ciclo. O aumento do módulo de Young pode dever-se à elevada rigidez dos CNT (ver tabela II no capítulo II) ou ainda ao aumento do grau de cristalinidade do PP com os ciclos de reproprocessamento. Este assunto não foi tratado no âmbito da dissertação, no entanto, há estudos que indicam que o reproprocessamento de PP puro induz um aumento do módulo de Young devido ao aumento do grau de cristalinidade [30].

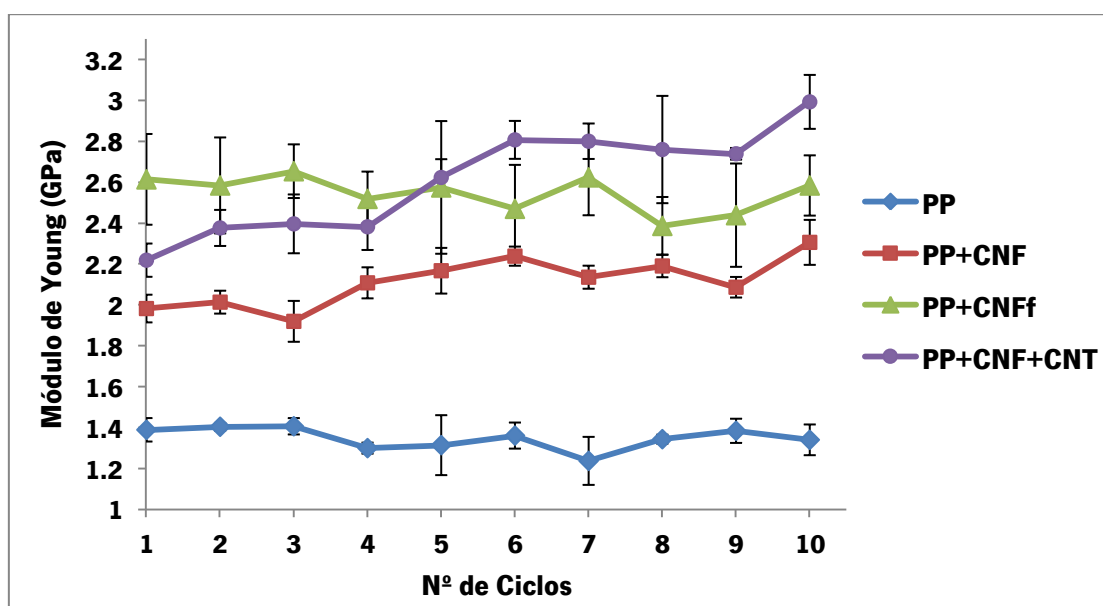


Figura 33 - Variação do módulo de Young com o número de ciclos de reprocessamento, para o PP e os nanocompósitos de PP

Em resumo verificou-se que o PP manteve as propriedades mecânicas ao longo dos ciclos de reprocessamento. No entanto, o amarelecimento do PP é evidenciado, a partir aproximadamente do 5º ciclo, desta forma era espetável que as propriedades mecânicas decaíssem ao longo dos ciclos, mas tal não foi observado. O amarelecimento visível pode estar relacionado com degradação térmica do material. Os nanocompósitos apresentaram um aumento do módulo de Young e da deformação à rotura, enquanto que a tensão de cedência e a deformação à cedência eram aproximadamente constantes assim como a tensão à rotura para PP+CNFf. De uma forma geral o reprocessamento dos materiais induziu um melhoramento das propriedades mecânicas, o que significa que estes materiais apresentam potencial para a reciclagem e posterior reintrodução no mercado deste PP e dos nanocompósitos. No entanto é necessário correlacionar estes resultados com os resultados obtidos por outras técnicas.

4. Análise mecânica dinâmica

Recorreu-se à técnica de análise mecânica dinâmica para determinar o módulo elástico e viscoso dos materiais em estudo. Realizaram-se os ensaios a quatro frequências diferentes, sendo elas 0,1; 1; 10 e 100 Hz para abranger as possíveis frequências a que o material pode estar sujeito nas suas várias aplicações. Os resultados obtidos são apresentados no anexo II e nas tabelas XXIV a XXVII.

A figura 34 apresenta a variação do módulo elástico para PP e para os nanocompósitos às quatro frequências referidas. Verifica-se um aumento do módulo com o aumento da frequência para PP e seus nanocompósitos. Observa-se a tendência inversa para o módulo viscoso, como representa a figura 35, ou seja à medida que a frequência aumenta, menor é o módulo viscoso e maior é o módulo elástico. Este efeito era expectável visto que o material é solicitado entre intervalos de tempo mais curtos, dando uma resposta característica de um comportamento mais rígido. A diminuição do módulo viscoso e o aumento do módulo elástico com o aumento da frequência é observada para todos os materiais em estudo.

Na figura 34 verifica-se que os nanocompósitos apresentam um módulo elástico superior ao PP. Para a frequência de 1 Hz, PP toma o valor, do módulo elástico, de 1,3 GPa para o 1º ciclo de reprocessamento, enquanto o PP+CNF apresenta um valor superior, cerca de 2 GPa, PP+CNFf aproximadamente 2,2GPa e PP+CNF+CNT cerca de 2,1GPa.

A incorporação do reforço tende a melhorar o comportamento mecânico do polímero. O nanocompósito PP+CNFf apresenta um módulo elástico ligeiramente superior aos outros nanocompósitos. A funcionalização das nanofibras tem como um dos objetivos melhorar a interação entre as CNF e a matriz, desta forma o material ao ser solicitado poderá conseguir transmitir com maior solidez a solicitação entre o polímero e a nanofibras, melhorando a sua resposta ao esforço aplicado. O módulo elástico dos materiais varia de uma forma semelhante, para as quatro frequências, ao longo dos ciclos de reprocessamento.

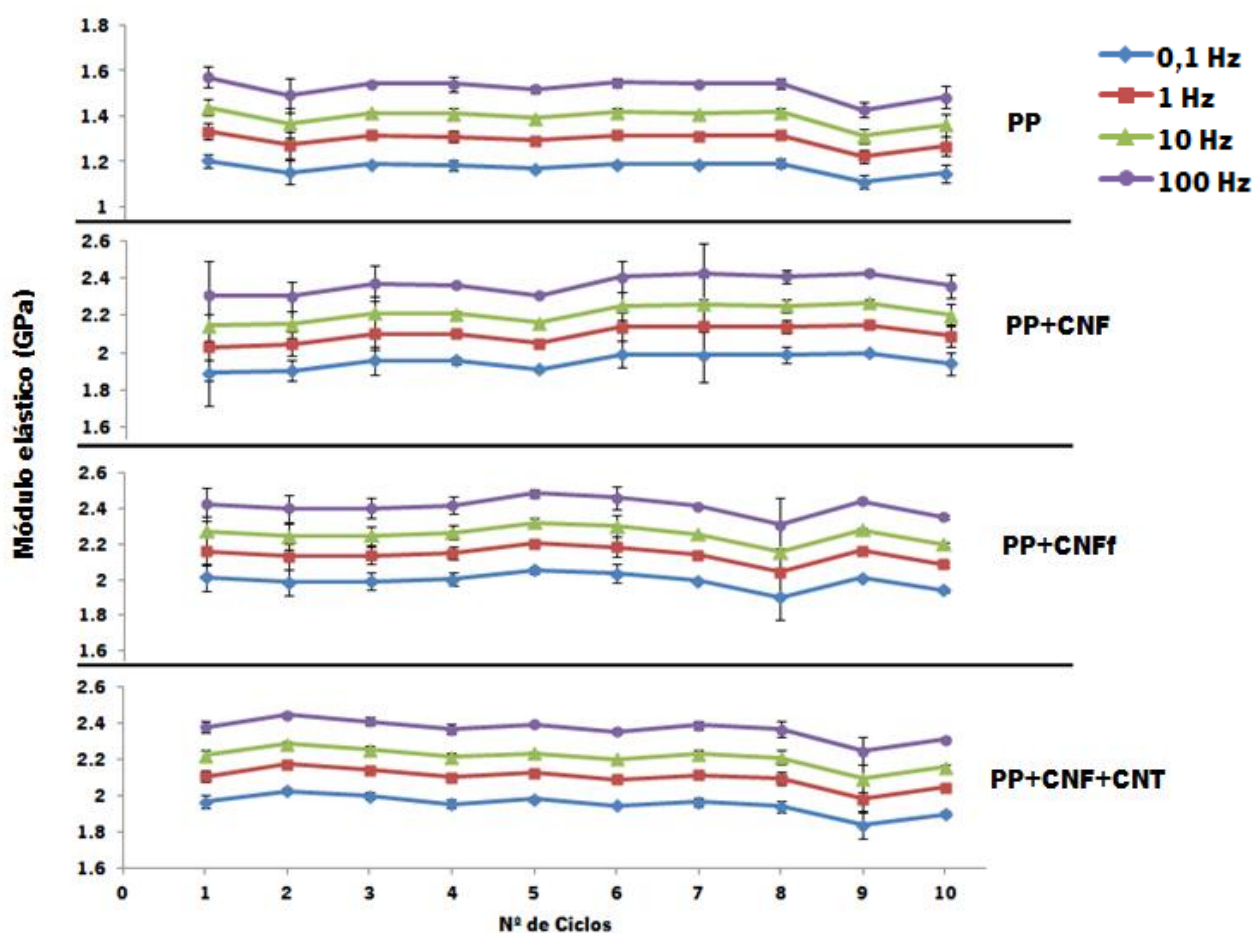


Figura 34 - Módulo elástico para PP e nanocompósitos de PP para as quatro frequências a 30°C

O módulo viscoso ou de dissipação está relacionado com a dissipação de energia sob a forma de calor quando o material é solicitado, daí apresentar valores reduzidos em relação ao módulo elástico.

O módulo viscoso diminui à medida que aumenta a frequência ao ponto de o sistema de leitura do equipamento considerar o módulo igual a zero à frequência 100 Hz, para os nanocompósitos. A figura 35 representa a variação do módulo viscoso ao longo dos ciclos para as diferentes frequências. Verifica-se que há uma diminuição ligeira do módulo, para o PP+CNF, do 1º para o 2º ciclo de reprocessamento, ou seja, com o reprocessamento o material adquire um comportamento mais elástico. Este efeito é visível em todas as amostras de PP+CNF exceto a 100 Hz.

O PP apresenta um módulo viscoso um pouco inferior aos nanocompósitos para a mesma frequência, à semelhança do módulo elástico. Para a frequência 10 Hz o PP apresenta um módulo viscoso cerca de 0,08 GPa, enquanto PP+CNf e PP+CNF+CNT apresentam um valor aproximadamente de 0,09 GPa e PP+CNff cerca de 0,11 GPa. A elasticidade do PP aumenta com a incorporação de reforço, este efeito era esperado visto que os CNT e CNF são materiais elásticos, logo esta propriedade é conferida ao nanocompósito.

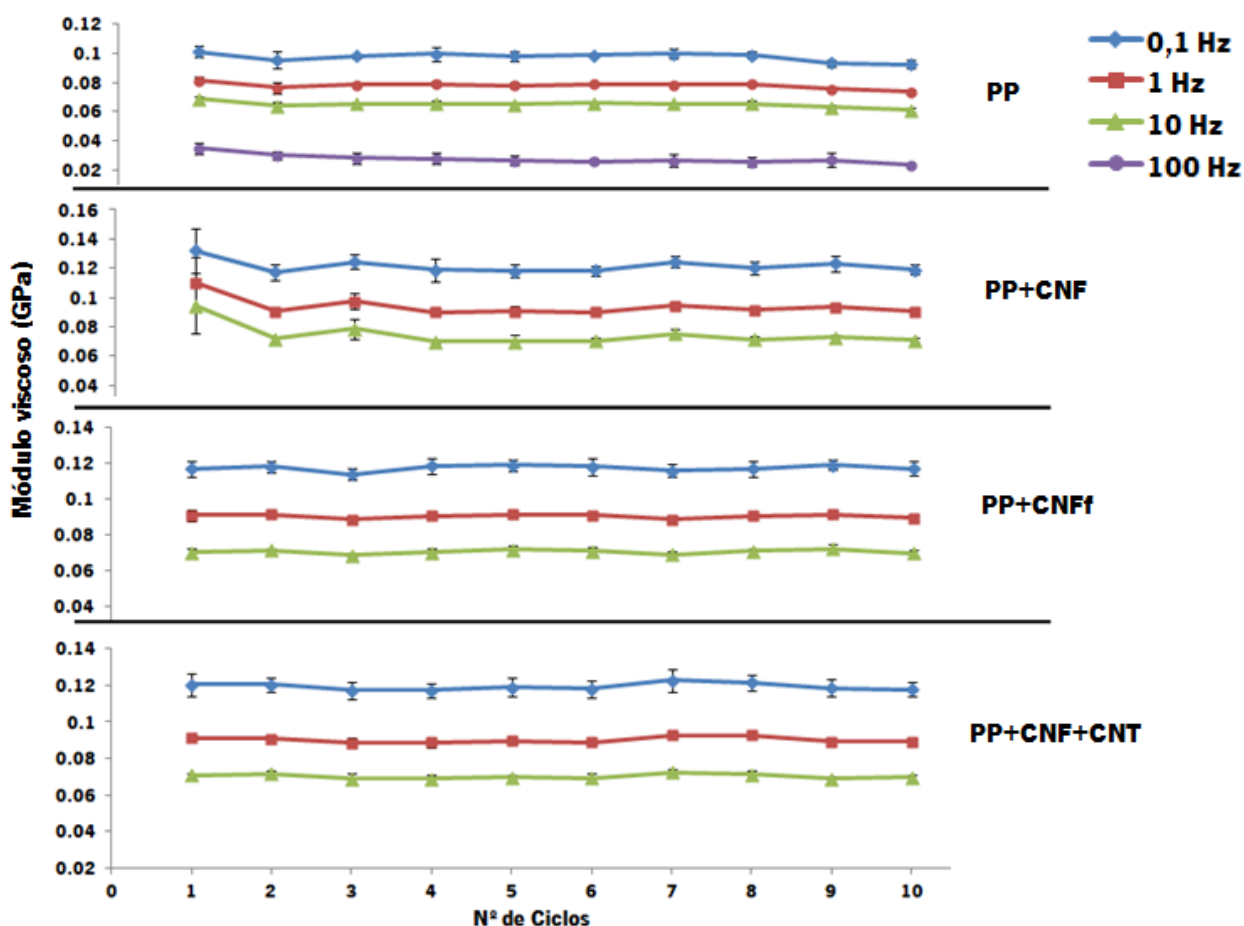


Figura 35 - Módulo viscoso para PP e nanocompósitos de PP para as quatro frequências a 30 °C

O $\tan\delta$ está relacionado com a componente dissipativa do material e resulta da diferença de fase entre o estímulo e a resposta ao estímulo. A figura 36 representa a variação do $\tan\delta$, para 1Hz, dos quatro materiais ao longo do reprocessamento. Verifica-se que a incorporação de reforço na matriz de PP induziu uma diminuição do fator de amortecimento. À semelhança do módulo elástico e viscoso, $\tan\delta$ mantém-se aproximadamente constante com os vários ciclos de reprocessamento. A variação do $\tan\delta$ para as restantes frequências (0,1; 10 e 100 Hz) apresenta um comportamento muito semelhante ao evidenciado a 1Hz. Como se verifica na tabela XI o aumento da frequência induz uma diminuição pouco significativa no $\tan\delta$. Não foi

possível determinar o $\tan \delta$ a 100 Hz para os nanocompósitos uma vez que o módulo viscoso a esta frequência não foi obtido.

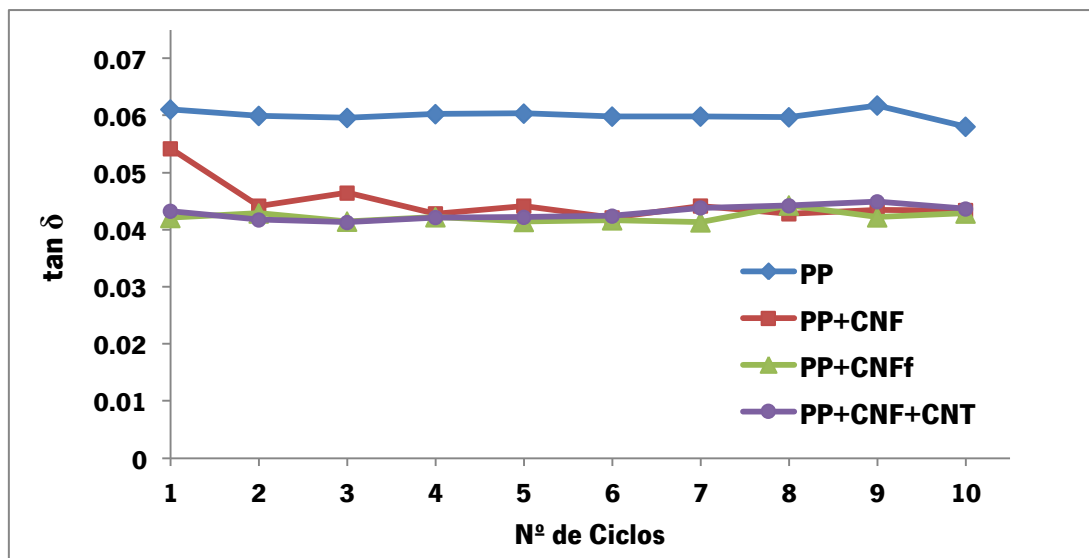


Figura 36 – $\tan \delta$ para PP e nanocompósitos de PP para 1 Hz a 30 °C

Tabela XI – $\tan \delta$ para PP e nanocompósitos do 1º e 10º ciclo de reprocessamento para as quatro frequências.

Material	Ciclo	0,1 Hz	1 Hz	10 Hz	100 Hz
PP	1º Ciclo	0,02	0,06	0,04	0,002
	10º Ciclo	0,03	0,05	0,04	0,002
PP+CNF	1º Ciclo	0,08	0,05	0,04	-
	10º Ciclo	0,02	0,04	0,03	-
PP+CNFf	1º Ciclo	0,04	0,04	0,03	-
	10º Ciclo	0,006	0,04	0,03	-
PP+CNF+CNT	1º Ciclo	0,02	0,04	0,03	-
	10º Ciclo	0,006	0,04	0,03	-

5. Caracterização morfológica por M.O

A microscopia ótica permitiu avaliar a evolução da distribuição e dispersão do reforço na matriz polimérica ao longo dos ciclos de reprocessamento. Na tabela XII e XIII estão representadas imagens para o 1º, 5º e 10º ciclo para os nanocompósitos a diferentes ampliações, dando uma panorâmica geral da dispersão do reforço na matriz (tabela XII) e detalhando em pormenor alguns pontos específicos da imagem para medição das áreas dos aglomerados (tabela XIII). Estes resultados encontram-se são apresentados para um maior número de ciclos, anexo II nas tabelas XXXI a XXXIII.

Para os três materiais evidenciam-se aglomerados que correspondem aos pontos mais escuros nas imagens. Com a análise das imagens nas tabelas XII e XIII verifica-se, que de uma forma geral, há um aumento da dispersão do reforço na matriz polimérica com os ciclos de reprocessamento, dado que a dimensão dos aglomerados diminui. PP+CNF apresenta evidências de uma boa dispersão na matriz, dado o reduzido número de aglomerados que aparecem no compósito. Significa assim, que a mistura do reforço com a matriz polimérica foi bem conseguida e obteve-se uma mistura mais homogênea que as outras misturas. Apesar do reduzido número de aglomerados iniciais do PP+CNF evidencia-se uma ligeira diminuição do seu número com o aumento do número de ciclos de reprocessamento. No caso do PP+CNFf verifica-se uma grande quantidade de aglomerados bem distribuídos, significando que as CNFf não estão adequadamente dispersas. Comparando o PP+CNFf com o PP+CNF+CNT verifica-se a existência de um menor número de aglomerados, neste último nanocompósito, mas sendo estes de muito maior dimensão.

Na tabela XIV apresentam-se a área média dos aglomerados para cada um dos materiais nanocompósitos. Realizou-se esta análise para 5 ciclos de reprocessamento, respetivamente, 1º, 2º, 5º, 7º e 10º ciclo. Para cada ciclo foram observadas pelo menos 6 imagens de modo a obter um valor da área com significado estatístico. A área total em análise para cada imagem foi de $1,4 \times 10^6 \mu\text{m}^2$. Verifica-se que a área média dos aglomerados tendem, de uma forma geral, a diminuir com o reprocessamento dos materiais, no entanto, este efeito não é visível para o PP+CNF+CNT. Em alguns casos o desvio padrão é muito elevado, isto deve-se ao fato de existir na mesma amostra em análise, especialmente para PP+CNF+CNT, aglomerados muito pequenos e muito grandes. Para este nanocompósito evidencia-se reaglomeração com o reprocessamento, uma vez que a área média tende a aumentar com os ciclos de reprocessamento.

Tabela XII - Imagens de M.O com ampliação 4X para o 1º, 5º e 10º ciclo de reprocessamento para os nanocompósitos

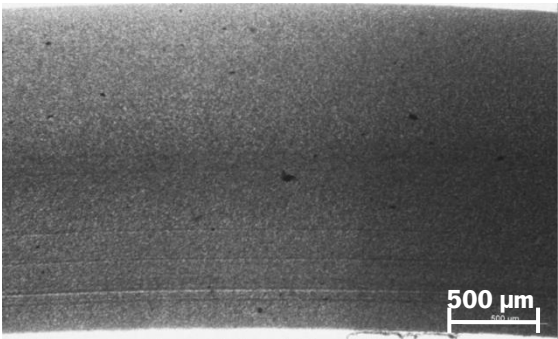
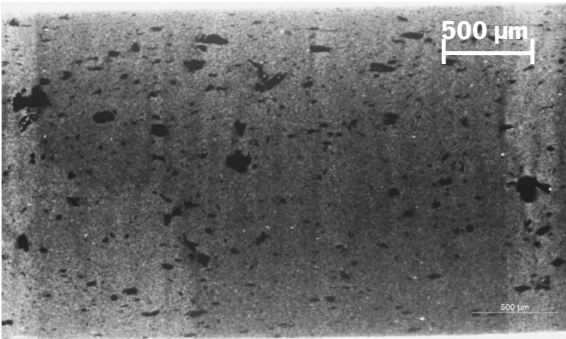
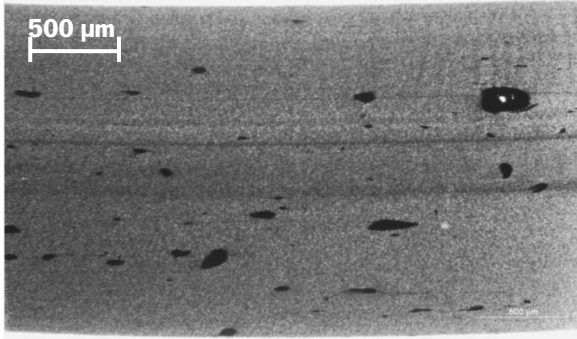
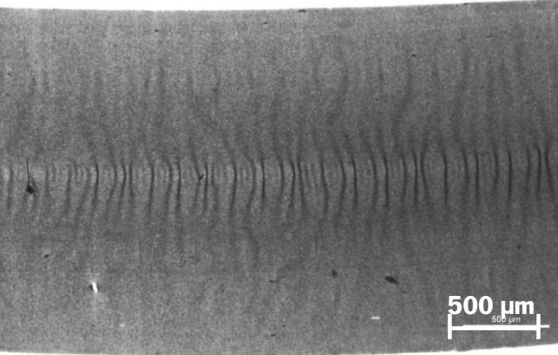
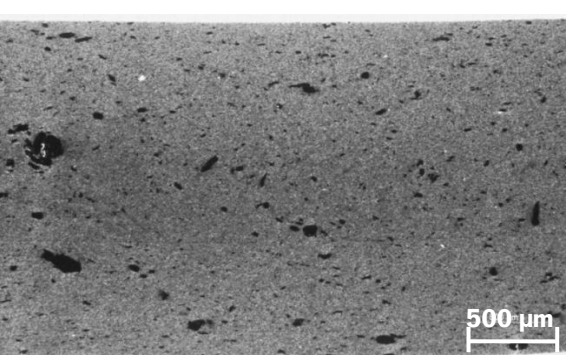
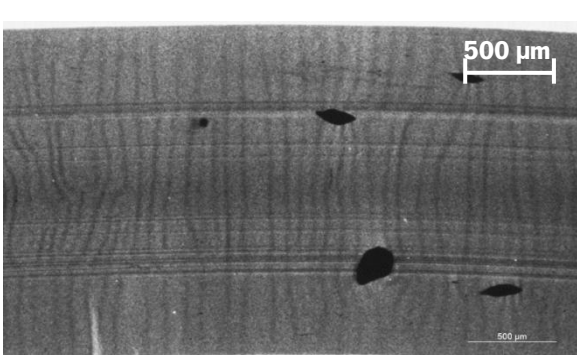
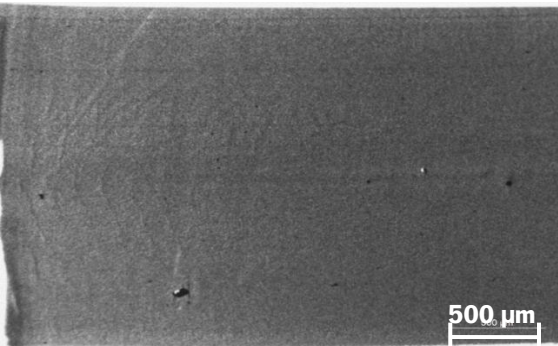
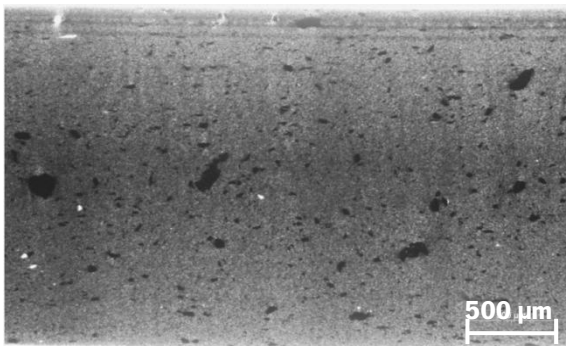
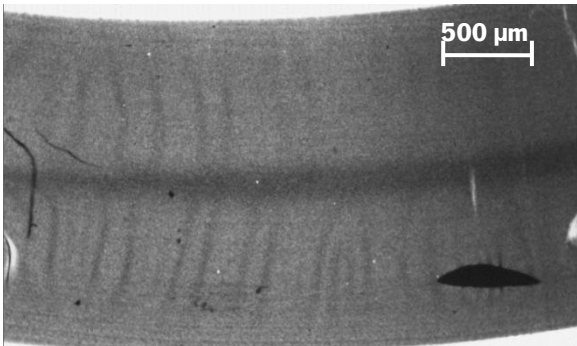
Material	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1º Ciclo			
5º Ciclo			
10º Ciclo			

Tabela XIII– Imagens de M.O com ampliação 10X para o 1º, 5º e 10º ciclo de reprocessamento para os nanocompósitos

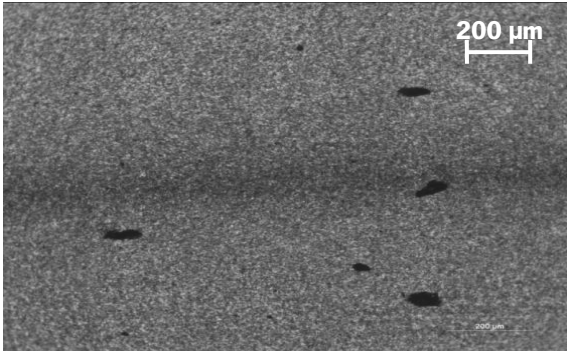
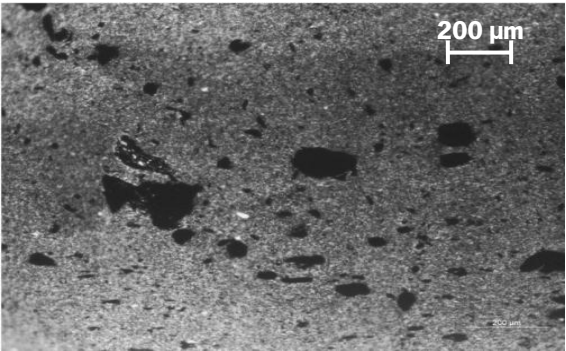
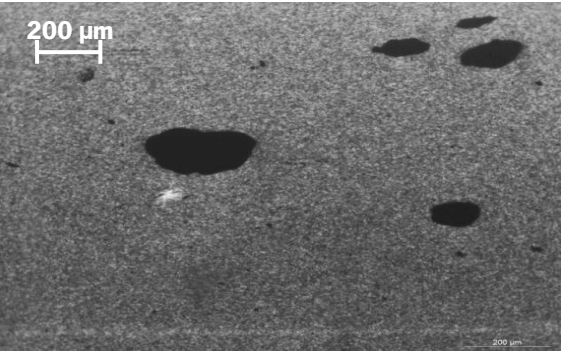
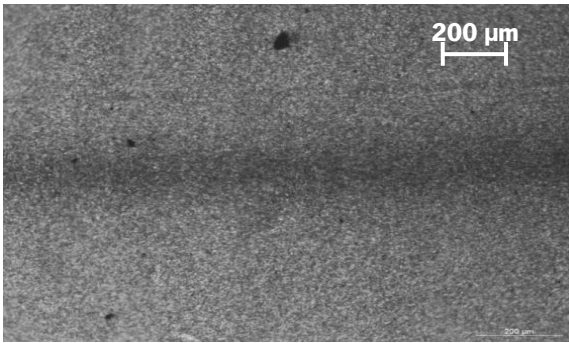
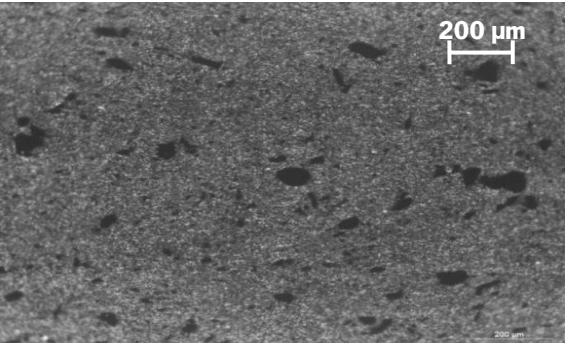
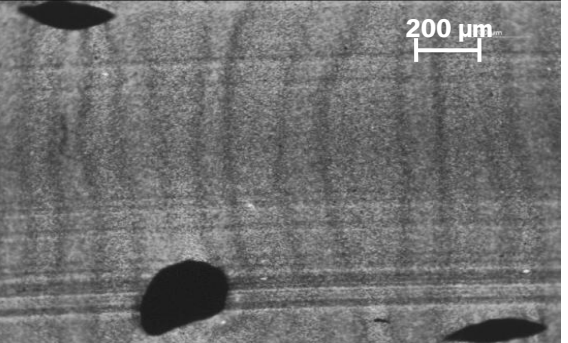
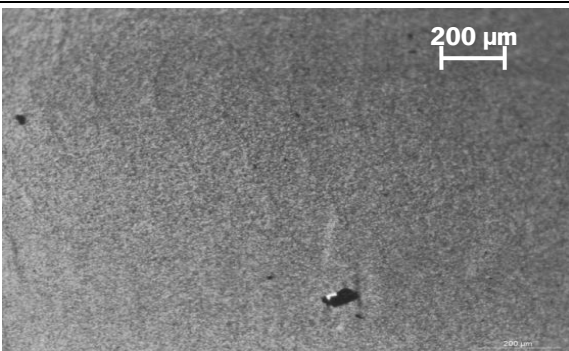
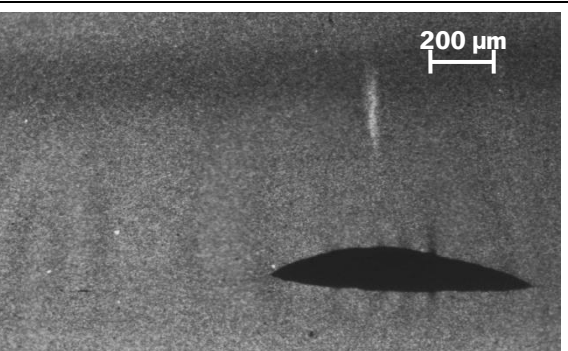
Material	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1º Ciclo			
5º Ciclo			
10º Ciclo			

Tabela XIV – Área média dos aglomerados (μm^2) para os ciclos 1, 2, 5, 7 e 10 para os nanocompósitos

Material	1º Ciclo	2º Ciclo	5º Ciclo	7º Ciclo	10º Ciclo
PP+CNF	714 $\pm$ 493	874 $\pm$ 352	520 $\pm$ 383	450 $\pm$ 195	295 $\pm$ 215
PP+CNFf	428 $\pm$ 101	389 $\pm$ 121	270 $\pm$ 89	228 $\pm$ 47	232 $\pm$ 49
PP+CNF+CNT	2969 $\pm$ 796	3775 $\pm$ 1763	5005 $\pm$ 4114	1641 $\pm$ 2344	6519 $\pm$ 14066

Na tabela XV apresenta-se um resumo da variação da área do maior aglomerado com o reprocessamento assim como a variação da fração de área de aglomerados (A_r). O A_r é determinado dividindo a soma das áreas de todos aglomerados pela soma total das áreas de nanocompósito analisada. Verifica-se que a fração de área de nanocompósito ocupada por aglomerados (A_r) tende a diminuir ao longo dos ciclos de reprocessamento para todos os casos em estudo. Uma vez que a dispersão é inversamente proporcional à fração de área dos aglomerados, este resultado indica que a dispersão do reforço na matriz polimérica melhora com o reprocessamento.

Os nanocompósitos apresentam níveis de dispersão diferentes (comparando os valores de A_r). PP+CNF apresenta maior dispersão desde o 1º ciclo, sendo o nanocompósito PP+CNFf o que apresenta menor dispersão do reforço. O aumento de dispersão com o reprocessamento é mais acentuada para PP+CNF+CNT visto que entre o 1º e o 10º ciclo A_r reduz de 4,9% para 0,9%.

Tabela XV – Fração de área de aglomerados (A_r) e área maior dos aglomerados nos nanocompósitos

Material		1º Ciclo	2º Ciclo	5º Ciclo	7º Ciclo	10º Ciclo
PP+CNF	A_r	0,6%	0,8%	0,3%	0,2%	0,2%
	$A_{\text{maior}} (\mu\text{m}^2)$	13408	7297	3535	4353	4397
PP+CNFf	A_r	6,5%	7,2%	5,8%	4,7%	4,3%
	$A_{\text{maior}} (\mu\text{m}^2)$	35435	25068	37575	10880	10710
PP+CNF+CNT	A_r	4,9%	2,3%	2,4%	0,7%	0,9%
	$A_{\text{maior}} (\mu\text{m}^2)$	47679	39697	43835	28830	63037

A incorporação de CNT originou o aumento de uma ordem de grandeza em A_r relativamente aos compósitos apenas com CNF não funcionalizadas. A área do maior aglomerado tende a diminuir para PP+CNF e PP+CNFf ao longo dos ciclos de reprocessamento. Para o nanocompósito PP+CNF+CNT verificou-se que ocorre uma reaglomeração com o

reprocessamento, uma vez a área média dos aglomerados e a área do maior aglomerado tendem a aumentar com os ciclos de reprocessamento.

Nas figuras 37, 38 e 39 estão apresentadas a distribuição dos aglomerados, em número e tamanho, ao longo dos ciclos de reprocessamento, para os vários compósitos. Durante a medição dos aglomerados definiu-se por defeito que só eram medidos aglomerados com área superior a $10 \mu\text{m}^2$.

A figura 37 mostra a distribuição do número de aglomerados para o compósito de PP+CNF ao longo dos ciclos de reprocessamento. Verifica-se que o intervalo de área dos aglomerados mais frequente ronda entre os 50 a $500 \mu\text{m}^2$ nos primeiros ciclos e tendem a reduzir de dimensão com o aumento de ciclos de processamento. Considerando que quanto maior o tamanho de aglomerados menor a quantidade de nanocargas individualmente dispersa na matriz, verifica-se que o reprocessamento levou a uma diminuição de tamanho dos aglomerados, isto é, a dispersão das CNF melhora com os sucessivos reprocessamentos. No 10º ciclo encontram-se mais aglomerados entre 10 - $100 \mu\text{m}^2$ o que corrobora a mior dispersão do reforço na matriz.

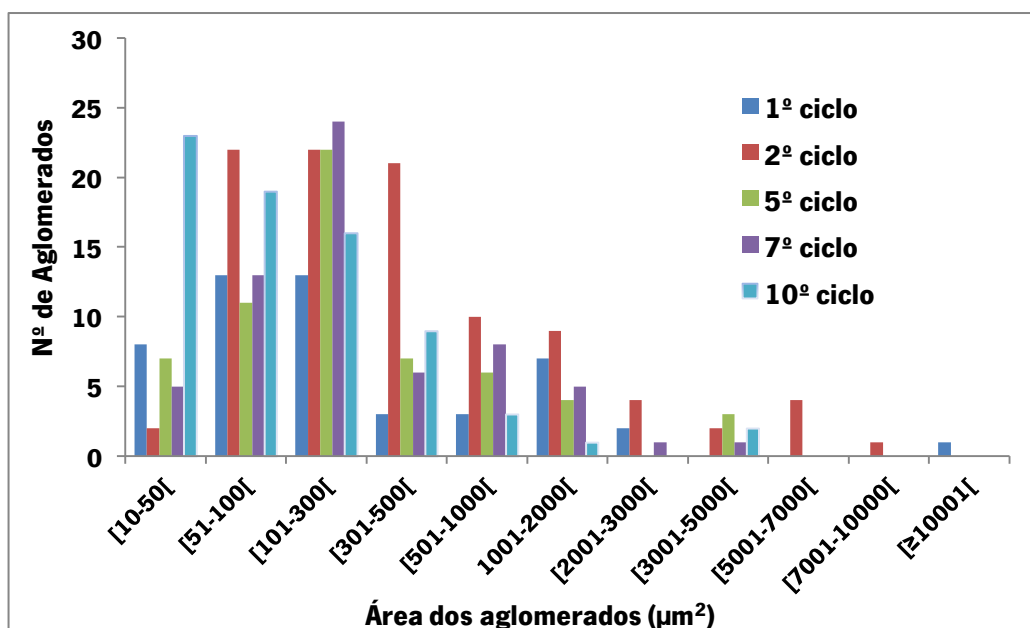


Figura 37 - Distribuição dos aglomerados para PP+CNF

A distribuição dos aglomerados para PP+CNFf apresenta uma tendência semelhante à do PP+CNF como se observa na figura 38. A área dos aglomerados mais frequente nas amostras ronda os 50 a $300 \mu\text{m}^2$, com um número de aglomerados significativamente superior. Existem mais aglomerados do que em PP+CNF, como é possível verificar na tabela XIII, e a diminuição do tamanho dos mesmo com o reprocessamento não é tão evidente. Existem mais aglomerados mas com áreas muito semelhantes entre si.

A funcionalização das CNF levou a um aumento do índice de fluidez em relação ao nanocompósito com CNF não funcionalizadas. Este aumento do IF, ou seja a diminuição da viscosidade, é importante para a dispersão dos aglomerados na matriz. Para haver rotura dos aglomerados é necessário níveis de tensão, desenvolvida no fundido, elevados e para tal é necessário viscosidades elevadas. Como a viscosidade diminui com a funcionalização o nanocompósito PP+CNFf apresenta mais aglomerados visto que a diminuição da viscosidade não ajuda na rotura dos aglomerados. Essa rotura permite formar aglomerados de menores dimensões, e com maior área de contato com a matriz, para uma maior dispersão das nanocargas.

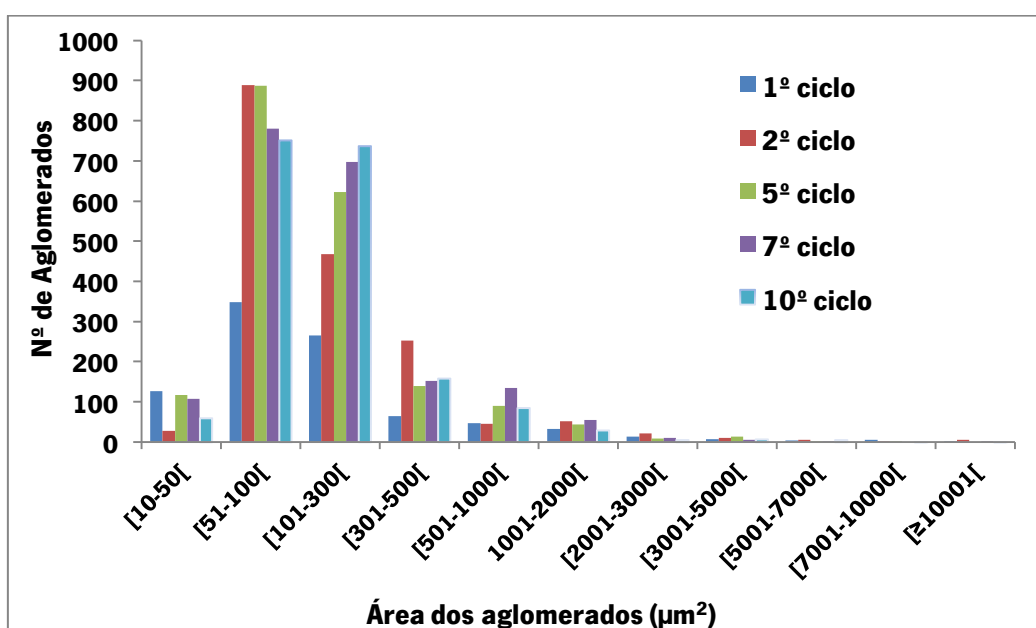


Figura 38 - Distribuição dos aglomerados para PP+CNFf

Na figura 39 está representado a distribuição do número e tamanho de aglomerados para a mistura PP+CNF+CNT. Verifica-se uma diminuição do número de aglomerados com os sucessivos reprocessamentos. No 10º ciclo evidenciam-se poucos aglomerados contudo apresenta um aglomerado entre os 7000 - 10000 µm² o que leva a que a área média de aglomerados seja muito elevada e casos como este acontece para todos os ciclos em estudo.

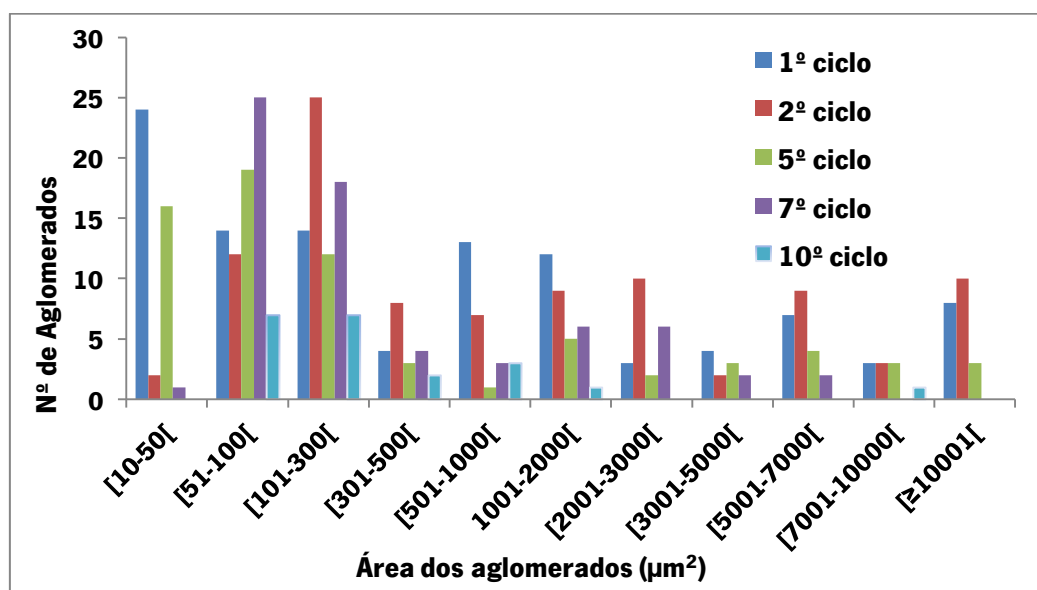


Figura 39 - Distribuição dos aglomerados para PP+CNF+CNT

6. Caracterização morfológica por SEM

A interação entre o reforço e a matriz polimérica foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM). As figuras que se seguem (figuras, 40 a 42) apresentam as imagens das superfícies de fratura dos nanocompósitos obtidos no 1º e 10º ciclos de reprocessamento.

A figura 40 apresenta as imagens de SEM da superfície de fratura do nanocompósito PP+CNF a duas ampliações diferentes. Verifica-se que as nanofibras de carbono estão bem dispersas na matriz polimérica (figura 40 a) e c)). Este nanocompósito apresenta uma interação matriz/reforço razoável como é possível verificar na (figura 40 b) e d)). Observam-se CNFs que partem junto à superfície de fratura, denotando uma boa interação com o polímero e orifícios correspondentes a locais onde existiam CNF que foram arrancadas durante a fratura, resultando da fraca ligação com o polímero. Apesar dos CNF terem partido fora da superfície de fratura, mostram uma boa molhabilidade com o polímero.

Para o nanocompósito PP+CNF, verificaram-se nanofibras com boa e má adesão à matriz. O reprocessamento não afetou significativamente nem a dispersão das nanofibras de carbono na, nem a interação matriz/reforço.

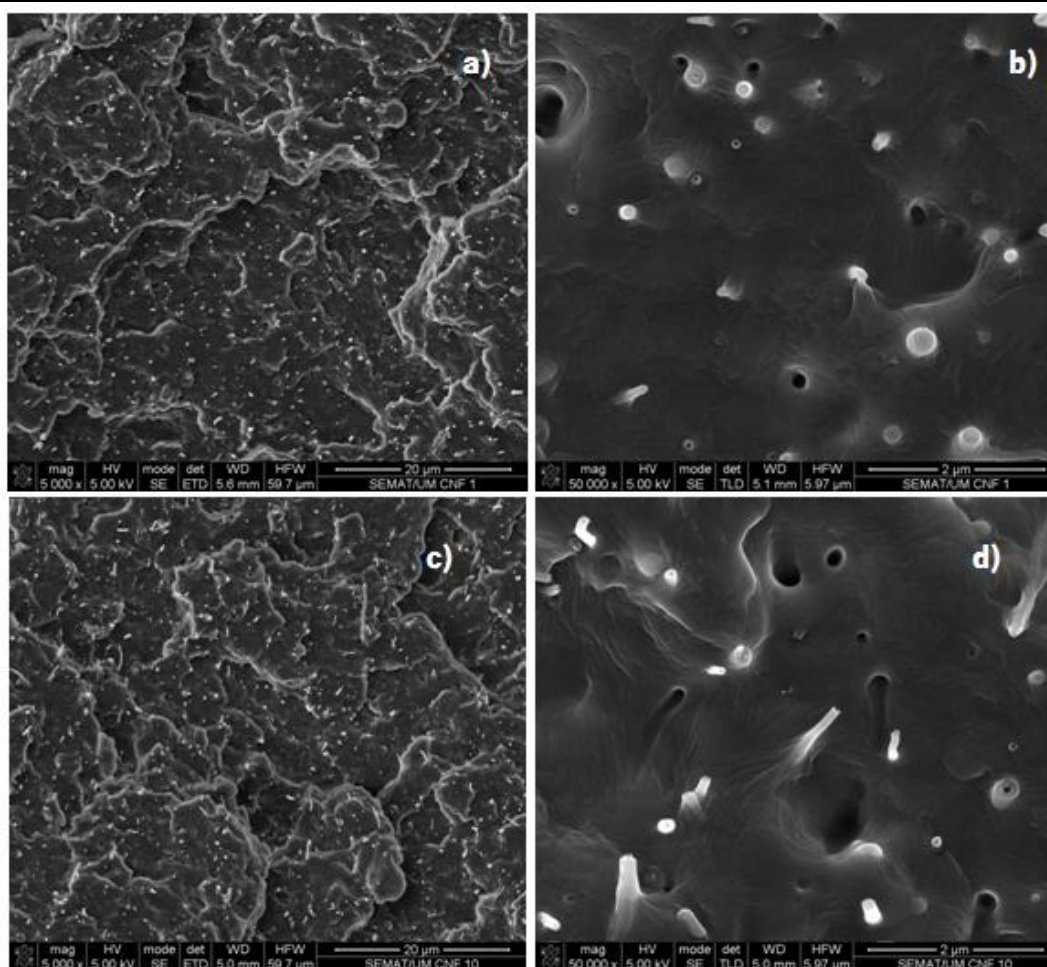


Figura 40 - Imagens de SEM de CNF: a) e b) 1º ciclo; c) e d) 10º ciclo de reprocessamento

Na figura 41 apresentam-se as imagens de SEM para as superfícies de fratura dos nanocompósitos de PP+CNF obtidos após o 1º e 10º ciclo de reprocessamento. À semelhança do nanocompósito de PP+CNF as nanofibras funcionalizadas estão bem dispersas na matriz de PP e não se verificam aglomerados de grandes dimensões. As nanofibras funcionalizadas aparentam ter uma melhor interação com a matriz polimérica do que PP+CNF, observando-se menos orifícios (que correspondem a CNF arrancadas ao polímero por falta de adesão) do que em PP+CNF. Observam-se também muitas CNF que partem de tal forma junto à superfície, que se confundem com o polímero.

Era esperada uma boa interação entre as nanofibras funcionalizadas e a matriz polimérica uma vez que o tratamento químico a que nanofibras foram sujeitas tinha o intuito de aumentar a compatibilidade das CNF com a matriz.

A dispersão das CNF na matriz, assim como a interação entre a matriz e o reforço, não foram significativamente alteradas com o reprocessamento.

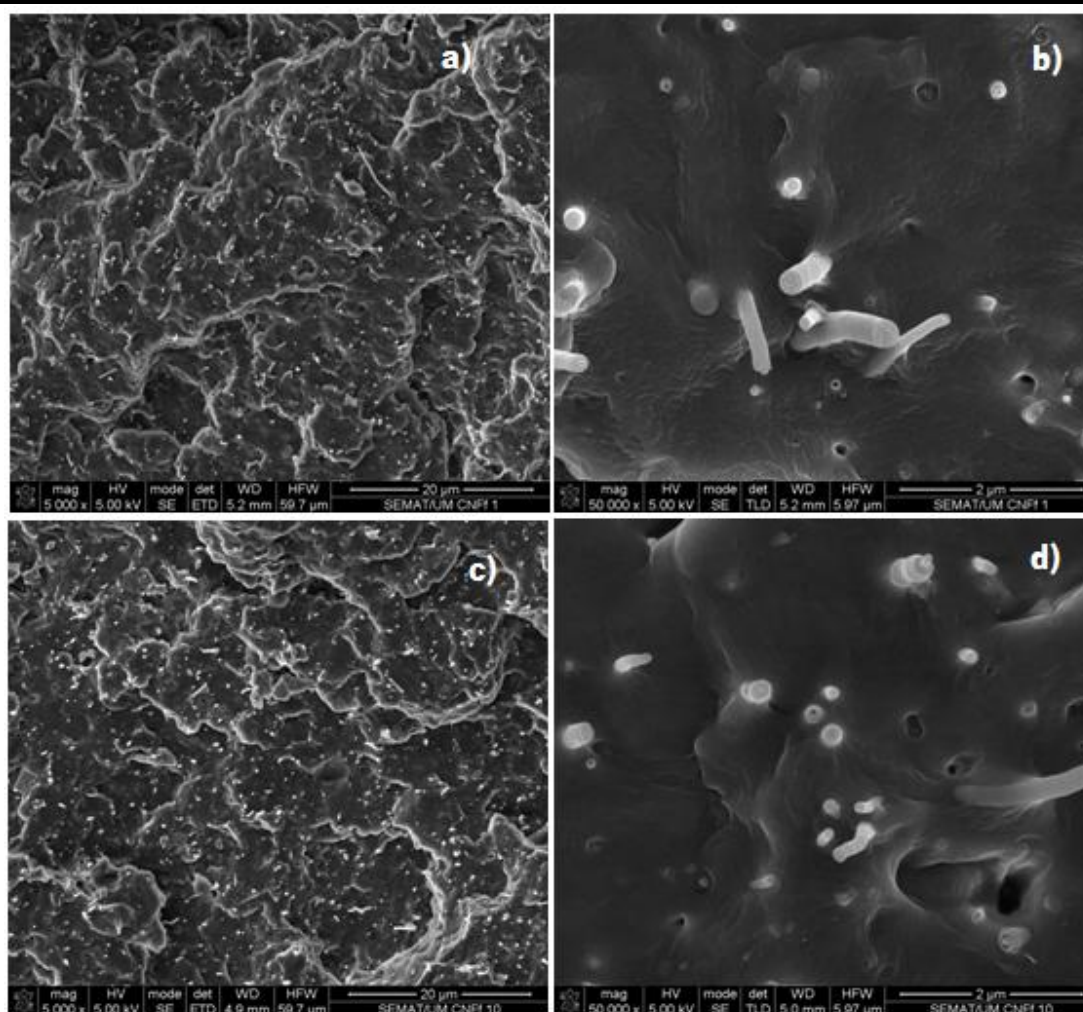


Figura 41 - Imagens de SEM de CNFf: a) e b) 1º ciclo; c) e d) 10º ciclo de reprocessamento

Na figura 42 apresentam-se imagens de SEM das superfícies de fratura do nanocompósito de PP+CNF+CNT após o 1º e 10º ciclos de reprocessamento. Verificou-se que as nanofibras continuam bem dispersas no polímero, contudo os CNT mostram maior tendência para formar aglomerados. Os aglomerados observados nas imagens de SEM apresentam áreas relativamente pequenas em relação aos aglomerados medidos pela microscopia ótica.

As CNF e os CNT não mostram interação entre si, isto é, não se observou tendência dos CNT para se localizarem preferencialmente junto às CNF, mas sim para se aglomerarem entre si. À semelhança dos outros nanocompósitos evidenciam-se orifícios que indicam fraca adesão de algumas nanofibras ao polímero. Este nanocompósito apresenta maior número de orifícios em relação a PP+CNFf. Neste aspeto é semelhante ao compósito com PP+CNF, o que era de esperar já que em ambos os casos as CNF não estão funcionalizadas.

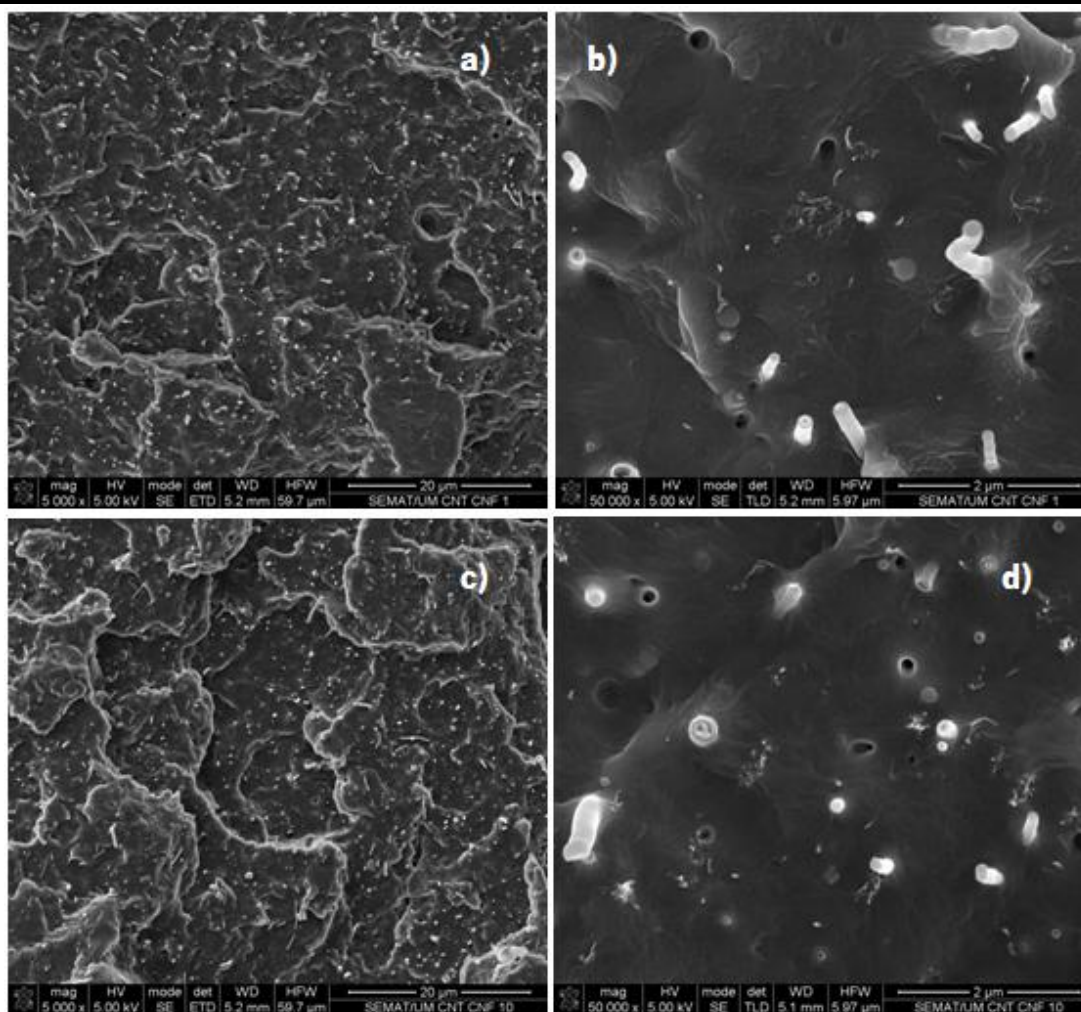


Figura 42 - Imagens de SEM de CNF+CNT: a) e b) 1º ciclo; c) e d) 10º ciclo de reprocessamento

De um modo geral a distribuição dos reforços CNF, CNFf e CNF+CNT na matriz de PP é boa, observando-se a presença de aglomerados de dimensões reduzidas em relação aos aglomerados medidos por microscopia ótica. A adesão do reforço à matriz é mais evidente no nanocompósito com CNFf, no entanto os três nanocompósitos apresentam uma adesão razoável à matriz polimérica. O reprocessamento durante dez ciclos consecutivos não afetou de forma notável a interface entre o reforço e o polímero.

7. Caracterização da condutividade elétrica

Mediu-se a condutividade elétrica (condutividade volúmica) dos nanocompósitos para avaliar de que forma o reprocessamento influencia a condução elétrica dos diferentes materiais. Estes resultados estão apresentados na figura 43 e em maior detalhe, no anexo II, tabela XXIII

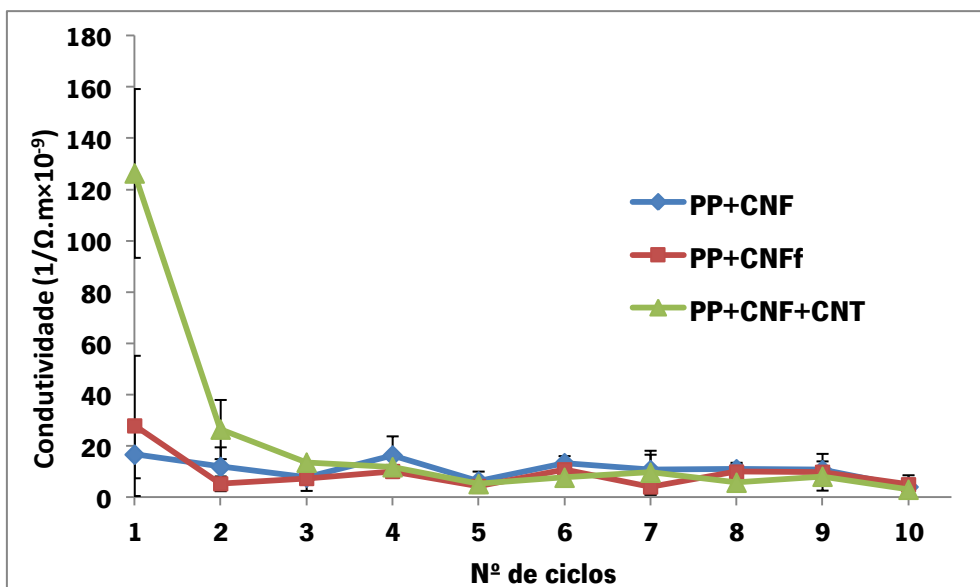


Figura 43 - Variação da condutividade elétrica ao longo dos ciclos de reprocessamento

A condutividade elétrica dos nanocompósitos tende, em geral, a diminuir com o reprocessamento. A condutividade elétrica para o nanocompósito PP+CNF no 1º ciclo toma o valor de $1,7 \times 10^{-8}$, no 3º ciclo de reprocessamento diminui para $7,8 \times 10^{-9}$ e mantém-se aproximadamente constante para o último ciclo de reprocessamento tomando o valor de, $4,1 \times 10^{-9}$. A funcionalização das nanofibras não induz alterações significativas na condutividade elétrica no nanocompósito. A condutividade elétrica toma valores de $2,8 \times 10^{-8}$, $7,4 \times 10^{-9}$ e $4,4 \times 10^{-9}$ para o 1º, 3º e 10º ciclo de reprocessamento respetivamente. O nanocompósito PP+CNF+CNT apresenta uma condutividade elétrica bastante superior aos outros materiais no 1º ciclo, $1,3 \times 10^{-7}$ havendo uma diminuição brusca para o 2º ciclo, $2,6 \times 10^{-8}$. No 10º ciclo o valor da condutividade elétrica é muito semelhante para todos os materiais e por isso toma o valor de $3,1 \times 10^{-9}$.

É possível afirmar que a presença dos CNT ajuda a estabelecer uma rede entre o material e o reforço para os primeiros ciclos de reprocessamento. Esperava-se que o nanocompósito com CNT apresentasse maior condutividade elétrica que os outros nanocompósitos, visto que os CNT apresentam maior condutividade elétrica que as CNF, como é possível verificar na tabela II no

Capítulo II. No entanto isso não aconteceu, possivelmente devido à tendência de aglomeração dos nanotubos com o reprocessamento, como foi verificado anteriormente. O contato entre o reforço é importante para a formação de uma rede condutora, isto é, um caminho que apresenta menor resistência à passagem de elétrons. Segundo os resultados obtidos este caminho deixa de existir após alguns ciclos de reprocessamento.

Os valores de condutividade obtidos indicam que a introdução de reforço na matriz de PP leva a que o material deixa de ser isolador, como o PP puro, e passe a ser um material antiestático, isto é dissipa energia estática. Este tipo de material apresenta resistividade elétrica entre os 1×10^6 - $1 \times 10^{12} \Omega.m$. A resistividade dos nanocompósitos em estudo ronda os 1×10^6 e $1 \times 10^8 \Omega.m$, por isso estes nanocompósitos podem ser utilizados em aplicações que exijam materiais com características antiestáticas.

8. Relação das propriedades dos compósitos reprocessados

Para melhor perceber o efeito do reprocessamento nas propriedades dos nanocompósitos em estudo, faz-se um resumo das principais propriedades medidas na tabela XV.

Tabela XVI - Resumo das principais características e propriedades dos nanocompósitos

Material		1º Ciclo	2º Ciclo	5º Ciclo	7º Ciclo	10º Ciclo
PP+CNF	Ar ¹	0,6%	0,8%	0,3%	0,2%	0,2%
	σ_{el} ²	$16,7 \pm 9,2$	$11,9 \pm 7,7$	$6,2 \pm 3,8$	$10,7 \pm 6,0$	$10,6 \pm 3,4$
	E ³	$1,9 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
PP+CNFf	Ar	6,5%	7,2%	5,8%	4,7%	4,3%
	σ_{el}	$27,9 \pm 27,3$	$5,3 \pm 2,9$	$4,3 \pm 1,6$	$4,1 \pm 3,0$	$9,8 \pm 7,1$
	E (GPa)	$2,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
PP+CNF+CNT	Ar	4,9%	2,3%	2,4%	0,7%	0,9%
	σ_{el}	$126,4 \pm 32,9$	$26,5 \pm 11,5$	$5,2 \pm 0,1$	$9,7 \pm 8,5$	$8,1 \pm 2,6$
	E (GPa)	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$

¹ Ar – Fração de área de aglomerados (varia inversamente proporcional à dispersão do reforço)

² σ_{el} – Condutividade elétrica ($1/\Omega.m \times 10^9$)

³ E – Módulo de Young (GPa)

O comportamento mecânico dos nanocompósitos depende de certa forma da dispersão do reforço na matriz polimérica. A presença de aglomerados na matriz funcionam como defeitos quando o material é sujeito a uma solicitação. Desta forma, quanto melhor a dispersão do reforço na matriz e a sua interação, melhor deverá ser a resposta mecânica do material. Verifica-se que Ar dos nanocompósitos tende a diminuir, isto é a dispersão do reforço na matriz tende a aumentar. O nanocompósito com CNT apresenta maior dispersão, verifica-se uma diminuição do número de aglomerados com o reprocessamento no entanto há uma tendência para ocorrer reaglomeração. Desta forma os poucos aglomerados que existem nos últimos ciclos de reprocessamento são maiores. O nanocompósito com CNFf apresenta maior quantidade de aglomerados em relação aos outros nanocompósitos, este material apresenta também maior percentagem de reforço entre os nanocompósitos em estudo.

Os nanocompósitos apontam um módulo de Young superior ao do PP. Comparando o módulo entre nanocompósitos, verifica-se que PP+CNF+CNT mostra maior módulo de Young isto porque, os CNT apresentam propriedades mecânicas superiores às CNF. Nos nanocompósitos PP+CNF e PP+CNF+CNT verifica-se um aumento do módulo de Young com o reprocessamento, enquanto que PP+CNFf tende a manter-se constante aos longo dos ciclos de reciclagem.

Com o reprocessamento, PP+CNF e PP+CNF+CNT apresentam maior deformabilidade enquanto que para PP+CNFf e PP a deformabilidade mantem-se aproximadamente constante com os ciclos de reprocessamento. As propriedades mecânicas, em geral, tendem a manter ou melhorar ao longo dos ciclos de reprocessamento assim como a dispersão do reforço na matriz.

A dispersão do reforço no polímero é importante para que haja contacto entre o reforço formar um caminho condutor, isto é, com menor resistência à passagem da corrente elétrica. A dispersão para os três nanocompósitos tende a aumentar com o reprocessamento enquanto a condutividade elétrica tende a diminuir, especialmente para PP+CNF+CNT.

Capítulo VI - Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o efeito do reprocessamento, por moldação por injeção, nas propriedades de nanocompósitos de PP, nomeadamente, PP+CNF, PP+CNFf e PP+CNF+CNT. A caracterização dos materiais mostrou que houve um melhoramento das propriedades com a incorporação dos reforços de carbono na matriz polimérica. Estas, tendencialmente, mantiveram-se ou melhoraram ligeiramente ao longo dos ciclos de reprocessamento.

Os nanocompósitos utilizados no presente trabalho tinham percentagem de reforço de 7,2; 8,2; 6,7 para PP+CNF, PP+CNFf e PP+CNF+CNT respetivamente. Com a incorporação do reforço, o índice de fluidez dos materiais diminuiu consideravelmente, sendo para o PP cerca de 25 g/10min e para os nanocompósitos aproximadamente 10 g/10min. A funcionalização das CNF levou a um aumento do IF, fazendo que o valor se aproximasse dos valores obtidos para o PP. Esta diferença de IF teve resultados práticos na dispersão do reforço na matriz do polímero. Tendo-se verificado que para nanocompósitos com IF menores, isto é, mais viscosos, a dispersão foi mais eficiente do que em nanocompósitos com IF mais elevados, como o caso das CNF funcionalizadas. No nanocompósito PP+CNFf são necessários mais ciclos de reprocessamento para que a dispersão aumente consideravelmente. No caso dos nanocompósitos com CNT estes apresentaram tendência a reaglomerar ao longo dos ciclos de reprocessamento, verificando-se um menor número de aglomerados, mas com maiores dimensões.

A partir dos ensaios de tração verificou-se que os nanocompósitos apresentavam, ao contrário do PP, tendência para diminuição da deformação à rotura nos primeiros ciclos de reprocessamento. A deformação à rotura para o PP+CNF e para o PP+CNF+CNT tenderam a aumentar com os ciclos de reprocessamento, atingindo no último ciclo cerca de 400% de deformação. Tal efeito, não é visível para o nanocompósito PP+CNFf, em que a deformação à rotura se manteve aproximadamente constante ao longo dos ciclos de reprocessamento. Verificou-se um aumento do módulo de Young para PP+CNF e PP+CNF+CNT com o número crescente de ciclos de reprocessamento. Enquanto o PP e o PP+CNFf apresentavam uma constância desta propriedade ao longo dos ciclos de reciclagem. A tensão de cedência e a deformação à cedência, mantiveram-se relativamente constantes para todos os materiais com o reprocessamento. A tensão à rotura manteve-se aproximadamente constante para PP e PP+CNFf, observando-se uma diminuição para PP+CNF+CNT e para PP+CNF nos primeiros ciclos, seguida de um ligeiro aumento.

Avaliou-se o módulo elástico e viscoso para quatro frequências diferentes, usando a análise mecânica dinâmica, e verificou-se o aumento do módulo elástico e diminuição do módulo viscoso com o aumento da frequência do ensaio. Verificou-se que os nanocompósitos apresentavam um módulo elástico superior ao do PP, mantendo-se muito constante ao longo dos ciclos de reprocessamento, sendo evidenciada a mesma tendência para o módulo viscoso.

Avaliou-se a variação da dispersão de aglomerados do reforço na matriz ao longo dos ciclos de reprocessamento usando microscopia ótica. Verificou-se que de uma forma geral a dispersão do reforço na matriz melhora com o reprocessamento. O número de aglomerados de reforço diminuiu com os ciclos de reprocessamento, assim como o tamanho dos mesmos. No entanto, por vezes, encontraram-se alguns aglomerados de grandes dimensões nos últimos ciclos de reprocessamento, especialmente para o nanocompósito com CNT.

Por microscopia eletrônica de varrimento observou-se que os reforços estavam bem dispersos na matriz. PP+CNF apresentava melhor interface reforço/matriz do que PP+CNF e PP+CNF+CNT. Estes apresentavam nanofibras com boa adesão à matriz e orifícios que representam o deslizamento das nanofibras na matriz. Assim concluiu-se que a adesão entre os materiais é reduzida e permitiu que deslizassem na matriz.

A condutividade elétrica dos nanocompósitos tendeu a diminuir ao longo dos ciclos de reprocessamento. Os valores de condutividade obtidos indicam que são materiais com características anti estáticas. O PP+CNF+CNT apresentava um valor de condutividade para os três primeiros ciclos um pouco superior aos outros nanocompósitos, especialmente no 1º ciclo, o que era esperado, uma vez que CNT apresentam condutividade elétrica superior à das CNF.

De um modo geral, é possível afirmar que o reprocessamento destes materiais e posterior reintrodução no mercado é viável, uma vez que os ciclos de reprocessamento, a que os materiais foram sujeitos, não leva a perdas significativas das propriedades estudadas, antes pelo contrário, há um ligeiro melhoramento das propriedades mecânicas e morfológicas. Assim sendo, é perfeitamente exequível reciclar nanocompósitos de PP, CNF e CNT tendo em vista a extensão da sua vida útil, como forma de produzir menos resíduos para o ambiente.

Capítulo VII – Propostas de trabalhos futuros

Nesta secção são apresentadas propostas de trabalhos futuros para dar continuidade ao trabalho desenvolvido na presente tese. Seguem algumas sugestões de trabalho.

- a) Aumentar os ciclos de reproprocessamento para 15 ciclos para PP e para os nanocompósitos, uma vez que o PP a partir do 10º ciclo de reproprocessamento apresenta um aumento acentuado do índice de fluidez que pode ser explicado pela degradação do material.
- b) Na tentativa de explicar a melhoria de algumas propriedades mecânicas, pode-se fazer uma análise microscópica ótica em luz polarizada para averiguar se os sucessivos ciclos de reproprocessamento influenciam a morfologia do polímero. Esta técnica permitirá analisar as diversas zonas de solidificação, isto é, a estrutura cristalina casca/núcleo dos materiais reproprocessados.
- c) O reproprocessamento de PP induz, em regra, um aumento do grau de cristalinidade que pode levar a um aumento do módulo de Young [30]. Desta forma é importante avaliar o efeito do reproprocessamento no grau de cristalinidade dos materiais. Para tal pode-se recorrer a uma análise por DSC ou Difração de raio X.
- d) Medir a evolução do comprimento médio do reforço com os sucessivos ciclos de reproprocessamento. A condutividade elétrica dos nanocompósitos tende a diminuir com os ciclos de reproprocessamento, especialmente para PP+CNF+CNT. A possível diminuição do comprimento do reforço pode estar na origem da diminuição da condutividade elétrica, visto que, o reforço com menores comprimentos têm maior dificuldade em estabelecer uma rede entre si.

Capítulo VIII - Bibliografía

- [1] Smith, W F. *Princípios de ciência e engenharia dos materiais*. Amadora : MacGraw-Hill, 1998;
- [2] Ogorkiewicz, R M. *Engineering properties of thermoplastic*. 1970;
- [3] Harper, C A. *Handbook of plastics elastomers e composites*. New York : MacGraw-Hill, 2004;
- [4] Cunha, António. *Manual do Projectista para moldes de injeção de plástico - moldação por injeção e materias plásticos*. 2003;
- [5] Gang, Sui. et al . *Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites*. Acta Materialia, 2008, 56, p. 2381–2388;
- [6] Gang, Sui. et al. *Crystalline Structure and Properties of Carbon Nanofiber Composites Prepared by Melt Extrusion*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2007, 208, p. 1928–1936;
- [7] J, Sandler. et al. *Crystallization of Carbon Nanotube and NanofiberPolypropylene Composites*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2003, 42, p. 479–488;
- [8] Paiva, M C. et al. *Organic Functionalization of Carbon Nanofibres Composite Applications*. Polymer Composites, 2010, 31, p. 369-376;
- [9] Shaffer, M S P. et al. *Carbon Nanotube- and Nanofibre-reinforced Polymer Fibres*. NSTI-Nanotech, 2004, 3;
- [10] Tong, Xin. Chen, Yong and Cheng, Huiming. *Influence of Carbon Nanofiber Addition on Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene*. Journal Materials Science Technology, 2005, 21;
- [11] Hasan, M M. Zhou, Yuanxin. Jeelani, Shaik. *Thermal and tensile properties of aligned carbon nanofiber reinforced polypropylene*. Materials Letters, 2007, 61, p. 1134–1136;
- [12] Al-Saleh, M H, Sundararaj U. *A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites*. Carbon, 2009, 47, p. 2-22;
- [13] Tibbetts, G G. et al. *A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites*. Composites Science and Technology, 2007, 67, p. 1709-1718;
- [14] Ma, Peng Cheng. *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites: Part A, 2010, 41, p. 1345–1367;
- [15] Applied Sciences, Inc - Pyrograf I, Properties
- [16] Shaffer M S P and Sandler, J K W. *Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites*. Processing and Properties of Nanocomposites;
- [17] Lee, Sungho. et al. *Effect of Carbon Nanofiber Structure on Crystallization Kinetics of*

- Polypropylene/Carbon Nanofiber Composites*. Bull. Korean Chem. Soc. 2011, 32, p. 2369;
- [18] Hammel, E. et al. *Carbon nanofibers for composite applications*. Carbon, 2004, 42, p. 1153–1158;
- [19] Kuriger, R J. et al. *Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene*. Composites, 2002, 33, p. 55-62;
- [20] Paiva, M C. et al. *Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach*. ACS Nano, 2010, 4, p. 7379 – 7386;
- [21] Tjong, S C. *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*. Materials Science and Engineering, 2006, 53, p. 73–197;
- [22] Todorov, L V. Martins, C I and Viana, J C. *Characterization of PET nanocomposites with different nanofillers*. Solid State Phenomena, 2009, 151, p. 113-117;
- [23] Chen, Xuelong. et al. *Poly(propylene)/Carbon Nanofiber Nanocomposites: Ex Situ Solvent-Assisted Preparation and Analysis of Electrical and Electronic Properties*. Macromolecular materials and Engineering, 2011, 296, p. 434 – 443;
- [24] Ingram, Jaronda. et al. *Effect of strain rate on tensile behavior of polypropylene and carbon nanofiber filled polypropylene*. Materials Science and Engineering A, 2008, 489, p. 99–106;
- [25] Xie, Lei and Ziegmann, Gerhard. *Mechanical properties of the weld line defect in micro injection molding for various nano filled polypropylene composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509, p. 226–233;
- [26] Echevarria, G G. Eguiazaibal, J I and Nazaibal, J. *Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene*”; Polymer Degradation and Stability, 1996, 53, p. 1 - 8;
- [27] Incarnato, L Scarfato, P and Acierno, D. *Rheological and Mechanical Properties Recycled Polypropylene*. Polymer Engineering and Science, 1999, 39;
- [28] Martins, M H and Paoli, M A. *Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing*. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78, p. 491–495;
- [29] Bahlouli, N. et al. *Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites*”, Materials and Design, 2012, 33, p. 451–458;
- [30] Touati, Naima. et al. *The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96, p. 1064-1073;

- [31] Adaptado de: Touati, Naima. et al. *The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96, p. 1064-1073;
- [32] Xiang, Q. et al. *Effects of melt reprocessing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77, p. 93 – 102;
- [33] Jansson, A. et al. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82, p. 37–46;
- [34] Covas, J A. Apontamentos da Unidade curricular do 3º ano Processamento de Polímeros I, 2009/2010;
- [35] Pousada, A S e Bernardo, C A. Introdução às Engenharia de Polímeros. Universidade do Minho, Braga, 1983;
- [36] Adaptado de: <http://in3.dem.ist.utl.pt/mscdesign/02ed/01tecmecc/file6.pdf>;
- [37] Martins, C I e Viana, J. Apontamentos da Unidade Curricular do 4º ano Processamento de Polímeros II, 2010/2011;
- [38] Adaptado de: Martins, C I e Viana, J. Apontamentos da Unidade Curricular do 4º ano Processamento de Polímeros II, 2010/2011;
- [39] Villmow, T. et al. *Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2007;
- [40] Gunther, Kampf. *Characterization of plastics by physical methods: experimental techniques and practical application*. Vienna, Hanser, 1986;
- [41] Paiva, M C. Apontamentos da Unidade Curricular do 3º ano Degradação de Polímeros, 2009/2010;
- [42] Maia, J. Apontamentos da Unidade Curricular do 2º ano Reologia, 2008/2009;
- [43] Vilarinho, M C. Apontamentos da Unidade Curricular do 1º ano Ciência de Materiais I, 2007/2008;
- [44] Meireles, J. Apontamentos da Unidade Curricular do 1º ano Comportamento Mecânico I, 2007/2008;
- [45] Mano, J F and Cahon, J.P. *A simple method for calibrating the temperature in dynamic*

mechanical analysers and thermal mechanical analysers. Polymer Testing, 2004, 23, p. 423–430;

[46] Alves, N. Apontamentos da Unidade Curricular do 2º ano Laboratórios Integrados II, 2008/2009;

[47] Adaptado de: Mano, J.F and Cahon, J.P. *A simple method for calibrating the temperature in dynamic mechanical analysers and thermal mechanical analysers*. Polymer Testing, 2004, 23, p. 423–430;

[48] Sue, H J. Preparation of Conductive Polystyrene Films from Carbon Nanofiber;

[49] Zhong, W H. et al. *Conducting Properties of Polypropylene/Carbon Nanofiber composites*, 16th International Conference on Composites Materials;

[50] Méndez, S L. Apontamentos da Unidade Curricular do 3º ano Propriedades Eletrónicas dos Materiais, 2009/2010;

[51] Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials, apontamentos cedidos pelo professor Luís Rebouta.

Capítulo IX - Anexos

Anexo I – Fichas Técnicas dos Materiais

Product Information



DOW H777-25R Polypropylene Resin

Natural Polypropylene Homopolymer

DOW H777-25R Polypropylene Resin is a homopolymer developed especially for thin wall injection moulding.

DOW H777-25R Polypropylene Resin is an easy flow, general purpose homopolymer with a good balance of physical properties.

Applications for DOW H777-25R Polypropylene Resin:

- Thin wall containers
- Household articles
- Packaging
- Toys

Properties	Units	Test Method	Value
Physical ⁽¹⁾			
Melt Flow Rate (230 °C, 2.16 kg)	g/10min	ISO 1133	25
Density	g/cm ³	ISO 1183	0.9
Mechanical ^(1,2)			
Flexural Modulus	MPa	ISO 178	1400
Tensile Strength at Yield	MPa	ISO 527-2	33
Tensile Elongation at Yield	%	ISO 527-2	10
Thermal ^(1,2)			
HDT B (0.45 MPa)	°C	ISO 75/B	80
Vicat Softening Point A (10 N)	°C	ISO 306/A	150
Impact ^(1,2)			
CHARPY (notched) Impact Strength (23 °C)	kJ/m ²	ISO 179-1/1eA	3.0

⁽¹⁾ Typical values; not to be construed as specification limits.

⁽²⁾ Injection moulded specimens.

Regulatory Information

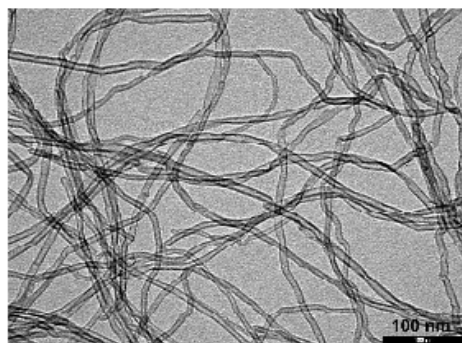
DOW H777-25R Polypropylene Resin should comply with FDA and most European food regulations. It is the responsibility of the manufacturers of food contact articles and industrial food packers to make sure the articles in their actual use are in compliance with the imposed migration requirements. The appropriate regulations should be consulted for more detailed information. Compliance letters can be obtained through the Dow sales representative.

Figura 44 – Ficha técnica do PP

Ref: NANOCYL™ NC7000 – 10 March 2009 - V05

NANOCYL™ NC7000 series - Product Datasheet – Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes

General information



NANOCYL™ NC7000 series, thin multi-wall carbon nanotubes, are produced via the catalytic carbon vapor deposition (CCVD) process.

A primary interest is in applications requiring low electrical percolation threshold such as high-performance electrostatic dissipative plastics or coatings.

NC7000 is available in powder form in quantities starting at 2 kg to multi-tons.

Pre-dispersed forms are also available (PLASTICYL™, EPOCYL™, AQUACYL™).

Characterization NC7000

PROPERTY	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average Diameter	nanometers	9.5	TEM
Average Length	microns	1.5	TEM
Carbon Purity	%	90	TGA
Metal Oxide	%	10	TGA
Amorphous Carbon	-	*	HRTEM
Surface Area	m ² /g	250-300	BET

* Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

+ Further Information is available upon request

The information contained on this datasheet is believed to be reliable—yet Nanocyl makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing herein is to be taken as a license to operate under or infringe any patent. While this information is accurate at the time of publication, please contact Nanocyl or check <http://www.nanocyl.com> for the most up-to-date information.

Figura 45 – Ficha técnica dos CNT



Product Inspection Report

Report Date: July 17, 2009

Fiber Identification: PR-25-Xt-PS Batch 1372

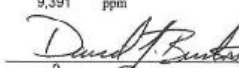
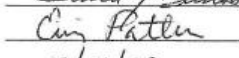
Bulk Density	0.88	lbs./c.f.	(ASTM D 1513-86)	"Carbon Black-Pelleted Four Density"
Surface Hydrocarbon Content	0.00	wt %	(Modified ASTM G 120-01)	"Standard Practice for Determination of Soluble Residual Contamination by Soxhlet Extraction"
Average Fiber Diameter	NA	nanometers (SEM)	(JEOL 5300 SEM)	
Moisture Content	0.2	wt. %	(ASTM D 1509-99)	"Carbon Black-Heating Loss"
Bulk Resistivity	2.47	Ohm-cm @ 12.0 % volume	(ASTM D 257-99)	"DC Resistance or Conductance of Insulating Materials"
Iron Content	9,391	ppm	(ASTM E 394-00)	"Iron in Trace Quantities Using the 1,10 Phenanthroline Method"
Original on File and Signed by:				
Signature of QC Operator:				
Date:	7/17/09			

Figura 46 - Ficha técnica dos CNT

Anexo II – Resultados obtidos nos diversos ensaios

1. Termogravimetria

Tabela XVII – Percentagem de carga e temperatura de degradação, obtidos por TGA em função do número de ciclos de reprocessamento dos nanocompósitos

Nº de ensaios	PP+CNF		PP+CNFf		PP+CNF+CNT	
	% de carga	T. Deg. (°C)	% de carga	T. Deg. (°C)	% de carga	T. Deg. (°C)
1	7,3	460	8,7	460	6,5	461
2	5,7	458	8,4	460	7,3	463
3	7,4	463	7,9	459	5,8	462
4	8,2	464	8,2	459	6,0	461
5	7,0	459	7,9	459	6,9	463
6	7,0	458	-	-	7,2	462
Média	7,2 ± 0,8	460 ± 3	8,2 ± 0,4	460 ± 0,1	6,7 ± 0,6	462 ± 1

2. MFI

Tabela XVIII – Índice de fluidez dos nanocompósitos em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
0	25,59 ± 0,02	10,35 ± 0,01	-	8,15 ± 0,01
1	27,08 ± 0,02	10,43 ± 0,01	17,51 ± 0,02	9,86 ± 0,01
2	27,69 ± 0,02	11,41 ± 0,01	18,11 ± 0,01	10,55 ± 0,01
3	28,61 ± 0,03	13,04 ± 0,01	18,57 ± 0,02	10,72 ± 0,01
4	28,18 ± 0,03	13,33 ± 0,01	19,59 ± 0,02	11,19 ± 0,02
5	28,87 ± 0,02	14,76 ± 0,02	21,08 ± 0,03	12,59 ± 0,01
6	30,07 ± 0,05	16,07 ± 0,02	21,74 ± 0,06	12,52 ± 0,02
7	33,56 ± 0,06	16,13 ± 0,01	23,37 ± 0,02	14,44 ± 0,02
8	35,29 ± 0,04	16,53 ± 0,02	22,40 ± 0,03	14,82 ± 0,05
9	34,85 ± 0,03	16,59 ± 0,02	22,32 ± 0,02	14,53 ± 0,04
10	34,88 ± 0,03	16,67 ± 0,02	23,06 ± 0,02	15,07 ± 0,01
12	37,66 ± 0,02			
13	42,41 ± 0,02			
13	41,02 ± 0,03			
14	51,92 ± 0,07			

3. Ensaio de Tração

Na figura 47 e 48 estão representadas, para PP e PP+CNFf, respectivamente, a evolução do comportamento mecânico ao longo dos ciclos de reprocessamento. PP apresenta um comportamento dúctil e PP+CNFf um comportamento frágil, estes materiais mostram um comportamento aproximadamente constante com a reciclagem.

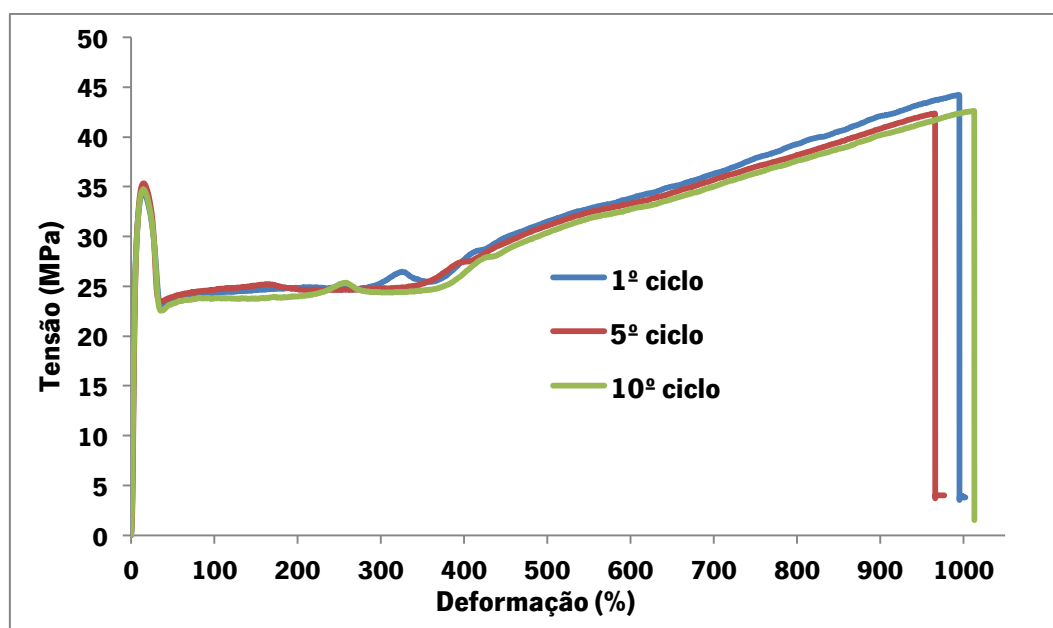


Figura 47 – Curvas tensão vs deformação para os ciclos 1, 5 e 10 para **PP**

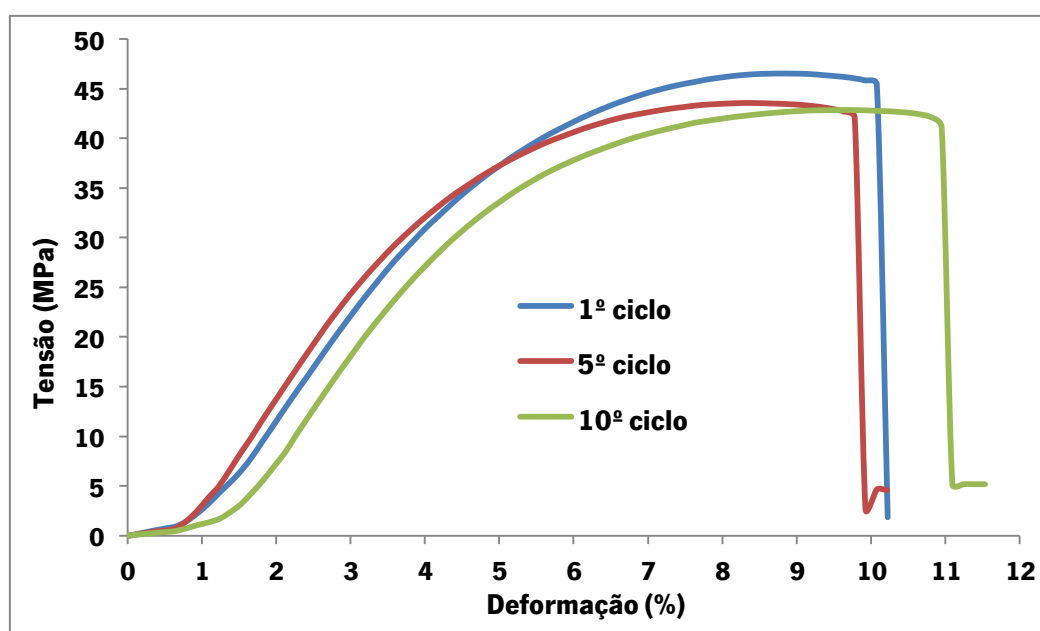


Figura 48 - Curvas tensão vs deformação para os ciclos 1, 5 e 10 para **PP+CNFf**

As curvas tensão vs deformação apresentadas nas figuras 49 e 50 mostram a tendência do comportamento mecânico à tração para PP+CNF e PP+CNF+CNT. As figuras apresentam apenas alguns ciclos e apenas um gráfico para o ciclo representado, o que não é totalmente representativo, visto que os materiais são heterógenos. Para o mesmo material e ciclo verificou-se ensaios em que o nanocompósito apresentava um comportamento dúctil e frágil. Desta forma, selecionou-se o gráfico que o valor da deformação mais se aproximava à média obtida para determinado ciclo para verificar qual a tendência ao longo dos ciclos de reprocessamento.

A figura 49 apresenta a variação do comportamento mecânico com o reprocessamento para PP+CNF. Verifica-se que a deformação do material tende a aumentar com os ciclos de reprocessamento, isto é o material adota um comportamento ductil com a reciclagem. Existe uma variação de cerca de 400% de deformação entre o 1º e o último ciclo de reprocessamento.

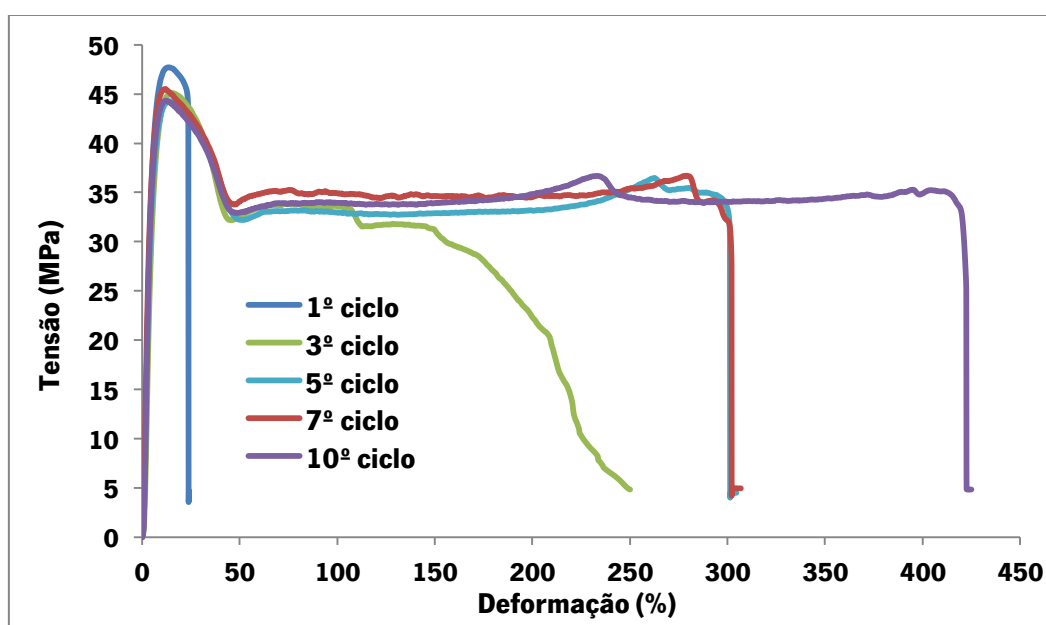


Figura 49 - Curvas tensão vs deformação para os ciclos 1, 3,5, 7,10 para **PP+CNF**

A figura 50 apresenta a variação do comportamento mecânico com o reprocessamento para PP+CNF+CNT. Verifica-se que a variação da deformação apresenta uma tendência muito semelhante à do PP+CNF. Existe uma variação aproximadamente de 500% de deformação entre o 1º e o último ciclo de reprocessamento.

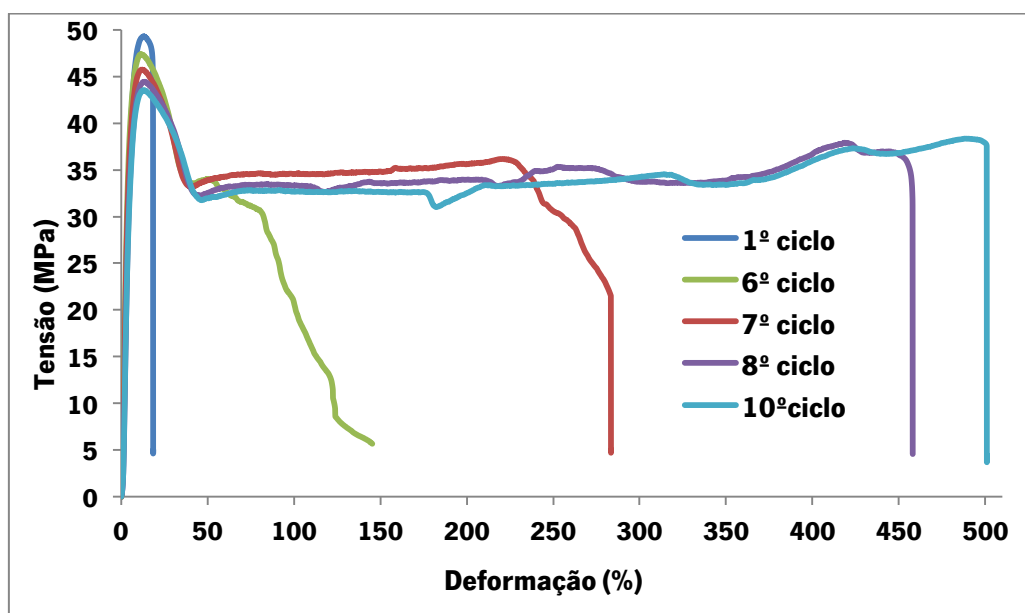


Figura 50 - Curvas Tensão vs Deformação para os ciclos 1, 6, 7, 8 e 10 para **PP+CNF+CNT**

Tabela XIX - Módulo de Young (GPa) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,2 ± 0,2
2	1,4 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,2
3	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,4 ± 0,1
4	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1
5	1,3 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,6 ± 0,3
6	1,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,2
7	1,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2
8	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,3	2,7 ± 0,1
9	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,7 ± 0,3
10	1,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,0 ± 0,1

Tabela XX - Tensão à Cedência (MPa) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1	35,2 ± 0,9	48,4 ± 1,1	44,6 ± 0,4	48,3 ± 1,9
2	35,4 ± 0,4	45,4 ± 0,9	44,5 ± 0,2	49,2 ± 1,7
3	34,5 ± 0,4	45,8 ± 1,3	44,6 ± 0,3	48,5 ± 0,9
4	34,6 ± 0,8	45,3 ± 1,2	44,6 ± 0,2	47,6 ± 1,1
5	34,9 ± 0,5	44,4 ± 1,1	44,2 ± 0,7	47,1 ± 1,3
6	33,5 ± 0,5	43,9 ± 1,1	43,6 ± 0,2	46,9 ± 1,6
7	33,6 ± 0,5	45,7 ± 0,5	42,9 ± 0,8	45,8 ± 1,1
8	35,9 ± 0,4	45,8 ± 0,5	42,8 ± 0,3	45,5 ± 1,4
9	36,1 ± 0,6	45,3 ± 0,3	42,8 ± 0,2	45,2 ± 0,9
10	35,1 ± 1,3	44,4 ± 0,7	42,5 ± 0,3	43,8 ± 0,8

Tabela XXI - Deformação à Cedência (%) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1	14,7 ± 0,3	13,7 ± 0,5	8,7 ± 0,3	12,6 ± 0,9
2	14,8 ± 0,6	13,6 ± 0,9	8,9 ± 0,5	11,8 ± 0,3
3	15,2 ± 0,4	13,7 ± 1,0	9,0 ± 0,3	11,6 ± 0,4
4	14,6 ± 0,6	14,1 ± 1,5	9,5 ± 0,5	11,5 ± 0,1
5	15,1 ± 0,6	13,7 ± 1,3	8,6 ± 0,3	11,7 ± 0,5
6	15,6 ± 0,3	13,3 ± 1,3	9,2 ± 0,1	11,8 ± 0,5
7	15,2 ± 0,6	11,9 ± 0,4	9,4 ± 0,3	11,4 ± 1,1
8	14,9 ± 0,4	12,1 ± 0,4	9,3 ± 0,2	12,3 ± 0,8
9	15,4 ± 0,2	12,1 ± 0,4	9,5 ± 0,1	11,8 ± 0,7
10	14,7 ± 0,3	12,1 ± 0,2	9,3 ± 0,3	12,7 ± 0,6

Tabela XXII - Tensão à rotura (MPa) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1	43,9 ± 0,5	39,0 ± 9,6	43,0 ± 1,5	46,9 ± 1,9
2	43,2 ± 0,9	28,8 ± 9,7	43,1 ± 0,7	43,7 ± 7,4
3	41,8 ± 0,9	30,8 ± 9,1	41,8 ± 0,4	44,2 ± 2,3
4	42,9 ± 1,2	31,0 ± 6,7	43,0 ± 1,1	40,5 ± 8,0
5	40,5 ± 3,5	31,2 ± 4,5	42,8 ± 1,1	33,9 ± 12,6
6	42,0 ± 0,5	31,7 ± 2,2	42,7 ± 0,7	32,9 ± 8,3
7	40,4 ± 2,8	33,4 ± 1,5	41,9 ± 0,9	37,3 ± 6,2
8	42,9 ± 0,5	34,5 ± 1,3	41,4 ± 0,9	36,4 ± 5,5
9	42,3 ± 1,4	31,8 ± 4,5	41,9 ± 0,4	32,9 ± 10,5
10	41,6 ± 1,8	32,7 ± 0,9	41,6 ± 0,5	31,9 ± 6,2

Tabela XXIII - Deformação à Rotura (%) de PP e dos nanocompósitos de PP em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1	979,9 ± 27,2	27,6 ± 7,9	10,1 ± 0,6	18,4 ± 2,7
2	979,9 ± 39,2	87,2 ± 63,5	10,3 ± 0,9	19,3 ± 2,9
3	969,6 ± 52,9	112,0 ± 71,1	11,5 ± 0,7	21,5 ± 3,3
4	1002,7 ± 47,1	325,1 ± 185,9	11,3 ± 0,9	23,9 ± 6,4
5	918,8 ± 127,2	315,6 ± 161,9	10,0 ± 0,9	29,5 ± 13,6
6	1019,5 ± 22,3	375,6 ± 105,4	10,9 ± 0,6	37,8 ± 23,3
7	975,7 ± 106,1	322,9 ± 88,7	11,5 ± 0,5	88,9 ± 99,7
8	1006,9 ± 20,9	362,2 ± 104,9	11,4 ± 0,4	215,5 ± 213,7
9	999,8 ± 58,7	363,4 ± 81,9	11,3 ± 0,5	42,3 ± 32,7
10	966,6 ± 63,1	426,6 ± 5,4	11,1 ± 0,4	296,2 ± 177,0

Tabela XXIV - Condutividade elétrica ($1/\Omega \cdot m \times 10^{-9}$) dos nanocompósitos em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	PP+CNF	PP+CNFf	PP+CNF+CNT
1	16,7 ± 9,2	27,9 ± 27,3	126,4 ± 32,9
2	11,9 ± 7,7	5,3 ± 2,9	26,5 ± 11,5
3	7,8 ± 2,3	7,4 ± 4,8	13,6 ± 0,3
4	16,3 ± 7,5	10,1 ± 2,5	11,8 ± 3,2
5	6,2 ± 3,8	4,3 ± 1,6	5,2 ± 0,1
6	13,4 ± 2,8	10,8 ± 1,0	7,7 ± 3,6
7	10,7 ± 6,0	4,1 ± 3,0	9,7 ± 8,5
8	11,0 ± 1,9	9,9 ± 3,6	5,8 ± 3,0
9	10,6 ± 3,4	9,8 ± 7,1	8,1 ± 2,6
10	4,1 ± 2,1	4,9 ± 3,7	3,0 ± 1,6

4. DMA

Tabela XXV – Módulo elástico e viscoso do PP em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	0,1 Hz		1 Hz		10 Hz		100 Hz	
	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)
1	1,203 ± 0,030	0,101 ± 0,004	1,333 ± 0,033	0,081 ± 0,0024	1,437 ± 0,037	0,068 ± 0,0020	1,572 ± 0,043	0,035 ± 0,003
2	1,152 ± 0,051	0,095 ± 0,005	1,272 ± 0,060	0,076 ± 0,0037	1,369 ± 0,066	0,064 ± 0,0029	1,493 ± 0,075	0,030 ± 0,002
3	1,186 ± 0,009	0,097 ± 0,001	1,314 ± 0,008	0,078 ± 0,0008	1,413 ± 0,010	0,065 ± 0,0007	1,543 ± 0,012	0,028 ± 0,003
4	1,185 ± 0,023	0,099 ± 0,004	1,310 ± 0,024	0,079 ± 0,00221	1,411 ± 0,027	0,065 ± 0,0017	1,540 ± 0,029	0,027 ± 0,003
5	1,167 ± 0,013	0,097 ± 0,003	1,292 ± 0,011	0,078 ± 0,0019	1,390 ± 0,013	0,064 ± 0,0017	1,518 ± 0,016	0,026 ± 0,003
6	1,187 ± 0,014	0,098 ± 0,001	1,316 ± 0,015	0,078 ± 0,00067	1,416 ± 0,017	0,065 ± 0,0006	1,547 ± 0,019	0,026 ± 0,001
7	1,188 ± 0,012	0,099 ± 0,003	1,312 ± 0,009	0,078 ± 0,00070	1,412 ± 0,010	0,065 ± 0,0006	1,542 ± 0,012	0,026 ± 0,004
8	1,191 ± 0,020	0,098 ± 0,002	1,317 ± 0,019	0,078 ± 0,0013	1,416 ± 0,019	0,065 ± 0,0017	1,545 ± 0,022	0,025 ± 0,003
9	1,108 ± 0,029	0,093 ± 0,002	1,222 ± 0,031	0,075 ± 0,0017	1,312 ± 0,032	0,063 ± 0,0015	1,428 ± 0,035	0,027 ± 0,004
10	1,147 ± 0,040	0,092 ± 0,002	1,267 ± 0,044	0,073 ± 0,0021	1,360 ± 0,046	0,061 ± 0,0018	1,482 ± 0,049	0,023 ± 0,002

Tabela XXVI - Módulo elástico e viscoso do PP+CNF em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	0,1 Hz		1 Hz		10 Hz		100 Hz
	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)
1	1,890 ± 0,172	0,132 ± 0,015	2,143 ± 0,180	0,094 ± 0,018	2,029 ± 0,178	0,109 ± 0,017	2,305 ± 0,185
2	1,905 ± 0,054	0,117 ± 0,005	2,152 ± 0,069	0,071 ± 0,002	2,045 ± 0,061	0,090 ± 0,002	2,304 ± 0,079
3	1,958 ± 0,077	0,124 ± 0,005	2,213 ± 0,085	0,078 ± 0,006	2,101 ± 0,082	0,097 ± 0,005	2,372 ± 0,092
4	1,957 ± 0,020	0,119 ± 0,007	2,209 ± 0,012	0,070 ± 0,001	2,099 ± 0,015	0,089 ± 0,002	2,362 ± 0,011
5	1,910 ± 0,009	0,117 ± 0,004	2,161 ± 0,007	0,07 ± 0,004	2,051 ± 0,007	0,090 ± 0,003	2,306 ± 0,008
6	1,991 ± 0,071	0,118 ± 0,003	2,250 ± 0,077	0,070 ± 0,002	2,137 ± 0,073	0,089 ± 0,001	2,405 ± 0,083
7	1,987 ± 0,144	0,124 ± 0,003	2,258 ± 0,147	0,075 ± 0,003	2,140 ± 0,145	0,094 ± 0,001	2,426 ± 0,157
8	1,990 ± 0,042	0,120 ± 0,004	2,251 ± 0,034	0,071 ± 0,002	2,137 ± 0,036	0,091 ± 0,001	2,409 ± 0,035
9	1,998 ± 0,010	0,123 ± 0,005	2,266 ± 0,015	0,072 ± 0,001	2,150 ± 0,013	0,093 ± 0,002	2,427 ± 0,017
10	1,941 ± 0,059	0,119 ± 0,003	2,201 ± 0,060	0,070 ± 0,001	2,089 ± 0,058	0,090 ± 0,001	2,356 ± 0,063

Tabela XXVII - Módulo elástico e viscoso do PP+CNF em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	0,1 Hz		1 Hz		10 Hz		100 Hz
	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)
1	2,013 ± 0,078	0,116 ± 0,004	2,271 ± 0,084	0,070 ± 0,002	2,157 ± 0,080	0,090 ± 0,003	2,424 ± 0,092
2	1,986 ± 0,070	0,117 ± 0,003	2,244 ± 0,072	0,071 ± 0,001	2,131 ± 0,071	0,091 ± 0,001	2,401 ± 0,076
3	1,989 ± 0,049	0,113 ± 0,003	2,247 ± 0,050	0,06 ± 0,001	2,135 ± 0,049	0,088 ± 0,001	2,399 ± 0,056
4	2,002 ± 0,037	0,118 ± 0,004	2,263 ± 0,041	0,070 ± 0,001	2,146 ± 0,037	0,090 ± 0,008	2,417 ± 0,045
5	2,055 ± 0,020	0,118 ± 0,003	2,321 ± 0,024	0,071 ± 0,002	2,204 ± 0,023	0,091 ± 0,001	2,483 ± 0,024
6	2,036 ± 0,053	0,118 ± 0,004	2,298 ± 0,059	0,071 ± 0,002	2,183 ± 0,056	0,090 ± 0,002	2,461 ± 0,063
7	1,994 ± 0,006	0,115 ± 0,003	2,254 ± 0,006	0,068 ± 0,002	2,140 ± 0,004	0,088 ± 0,001	2,412 ± 0,009
8	1,902 ± 0,129	0,116 ± 0,004	2,155 ± 0,140	0,070 ± 0,001	2,043 ± 0,134	0,090 ± 0,001	2,308 ± 0,150
9	2,010 ± 0,009	0,118 ± 0,002	2,279 ± 0,011	0,072 ± 0,002	2,162 ± 0,011	0,091 ± 0,001	2,440 ± 0,015
10	1,942 ± 0,013	0,116 ± 0,004	2,199 ± 0,011	0,070 ± 0,001	2,085 ± 0,011	0,089 ± 0,001	2,351 ± 0,012

Tabela XXVIII - Módulo elástico e viscoso do PP+CNFf em função do número de ciclos de reprocessamento

Ciclo	0,1 Hz		1 Hz		10 Hz		100 Hz
	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)	E'' (GPa)	E' (GPa)
1	1,967 ± 0,035	0,120 ± 0,006	2,222 ± 0,029	0,070 ± 0,001	2,109 ± 0,031	0,091 ± 0,001	2,378 ± 0,031
2	2,027 ± 0,017	0,120 ± 0,004	2,286 ± 0,014	0,071 ± 0,001	2,173 ± 0,012	0,090 ± 0,001	2,449 ± 0,015
3	1,999 ± 0,018	0,117 ± 0,004	2,255 ± 0,020	0,068 ± 0,002	2,143 ± 0,018	0,088 ± 0,002	2,411 ± 0,024
4	1,955 ± 0,023	0,117 ± 0,003	2,214 ± 0,024	0,068 ± 0,002	2,102 ± 0,020	0,088 ± 0,002	2,367 ± 0,028
5	1,981 ± 0,016	0,118 ± 0,001	2,237 ± 0,011	0,069 ± 0,001	2,125 ± 0,011	0,089 ± 0,002	2,394 ± 0,012
6	1,948 ± 0,009	0,118 ± 0,004	2,204 ± 0,011	0,069 ± 0,002	2,092 ± 0,011	0,088 ± 0,001	2,355 ± 0,014
7	1,969 ± 0,024	0,122 ± 0,006	2,230 ± 0,024	0,072 ± 0,001	2,114 ± 0,022	0,092 ± 0,002	2,390 ± 0,024
8	1,943 ± 0,033	0,121 ± 0,004	2,210 ± 0,039	0,071 ± 0,002	2,094 ± 0,035	0,092 ± 0,002	2,367 ± 0,043
9	1,840 ± 0,074	0,118 ± 0,004	2,096 ± 0,074	0,068 ± 0,001	1,984 ± 0,073	0,089 ± 0,001	2,248 ± 0,075
10	1,900 ± 0,014	0,117 ± 0,003	2,158 ± 0,014	0,069 ± 0,001	2,046 ± 0,012	0,089 ± 0,001	2,310 ± 0,017

Tabela XXIX – Imagens de SEM de **PP+CNF** para o 1º e 10º ciclo de reproprocessamento

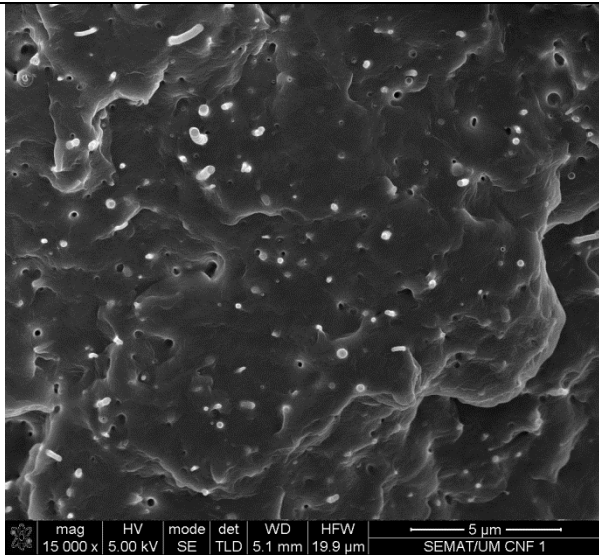
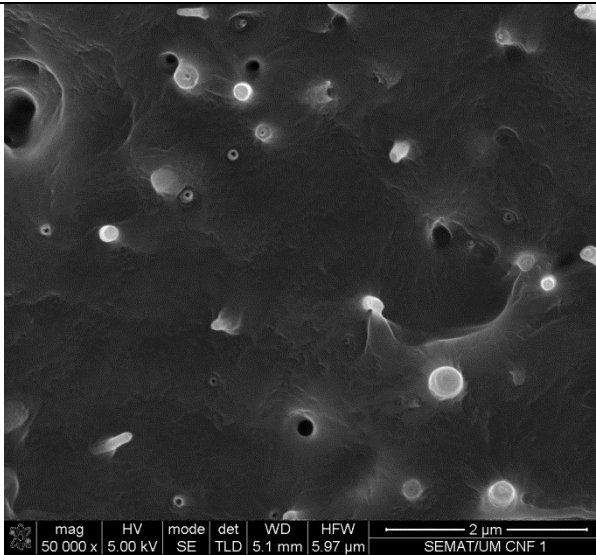
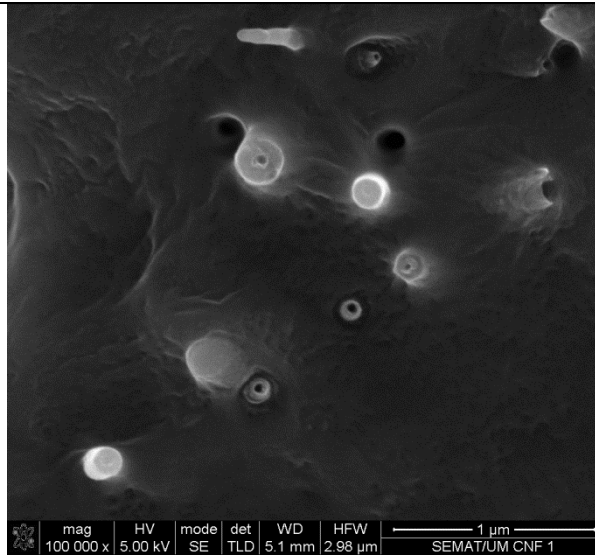
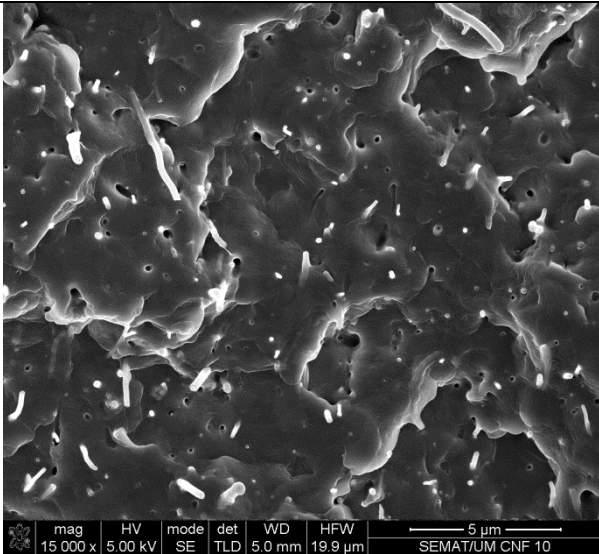
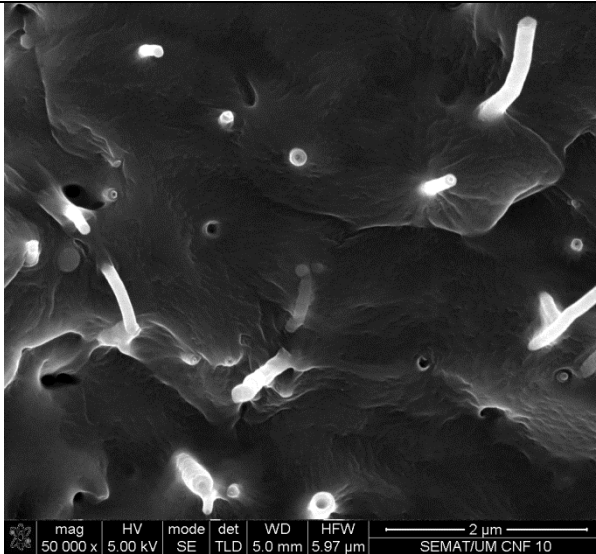
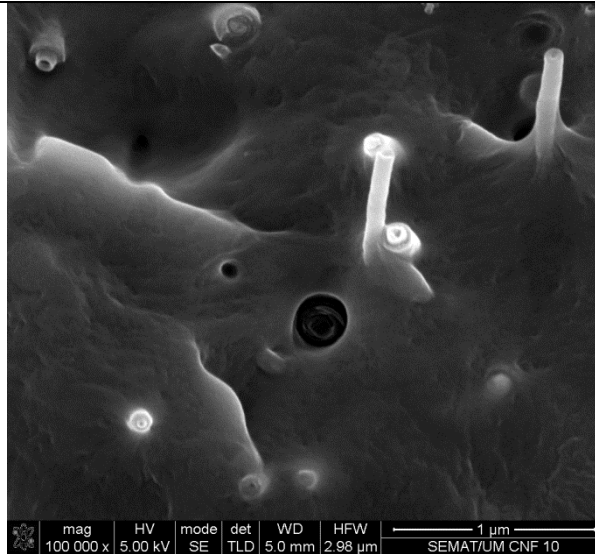
PP+CNF	1º Ciclo	 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>15 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.1 mm</td><td>19.9 µm</td><td>5 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNF 1</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	19.9 µm	5 µm	SEMAT/UM CNF 1							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>50 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.1 mm</td><td>5.97 µm</td><td>2 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNF 1</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	5.97 µm	2 µm	SEMAT/UM CNF 1							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>100 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.1 mm</td><td>2.98 µm</td><td>1 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNF 1</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	2.98 µm	1 µm	SEMAT/UM CNF 1						
	mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																													
15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	19.9 µm	5 µm																																																													
SEMAT/UM CNF 1																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	5.97 µm	2 µm																																																													
SEMAT/UM CNF 1																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	2.98 µm	1 µm																																																													
SEMAT/UM CNF 1																																																																			
10º Ciclo	 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>15 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>19.9 µm</td><td>5 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNF 10</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	19.9 µm	5 µm	SEMAT/UM CNF 10							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>50 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>5.97 µm</td><td>2 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNF 10</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	5.97 µm	2 µm	SEMAT/UM CNF 10							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>100 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>2.98 µm</td><td>1 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNF 10</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	2.98 µm	1 µm	SEMAT/UM CNF 10							
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	19.9 µm	5 µm																																																													
SEMAT/UM CNF 10																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	5.97 µm	2 µm																																																													
SEMAT/UM CNF 10																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	2.98 µm	1 µm																																																													
SEMAT/UM CNF 10																																																																			

Tabela XXX - Imagens de SEM de **PP+CNFf** para o 1º e 10º ciclo de reprocessamento

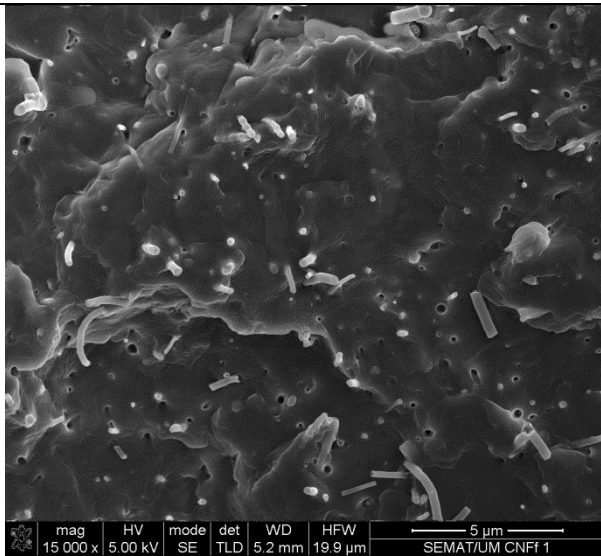
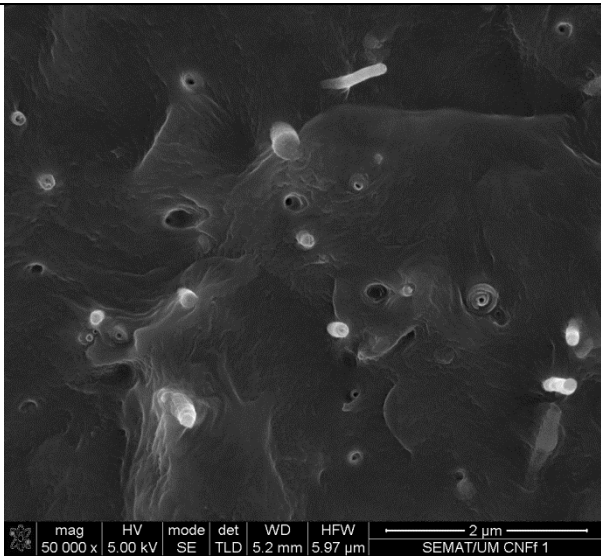
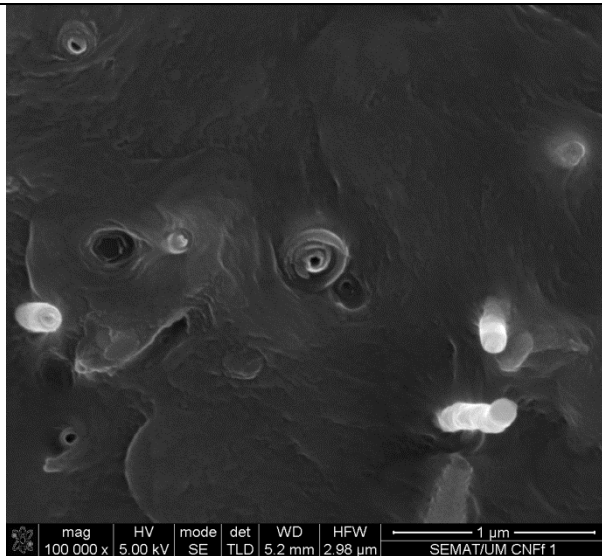
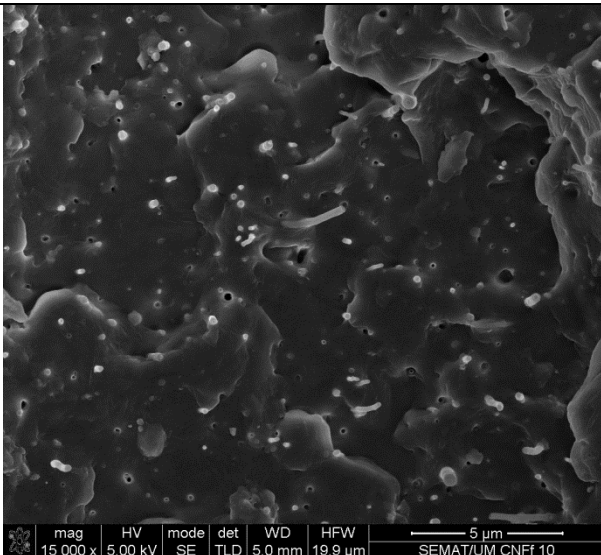
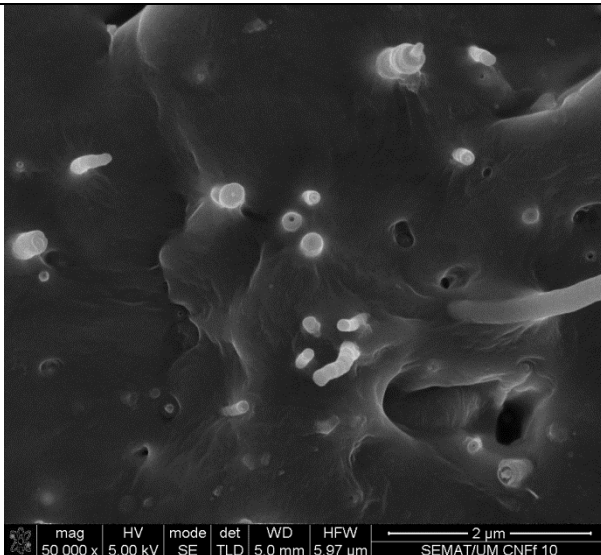
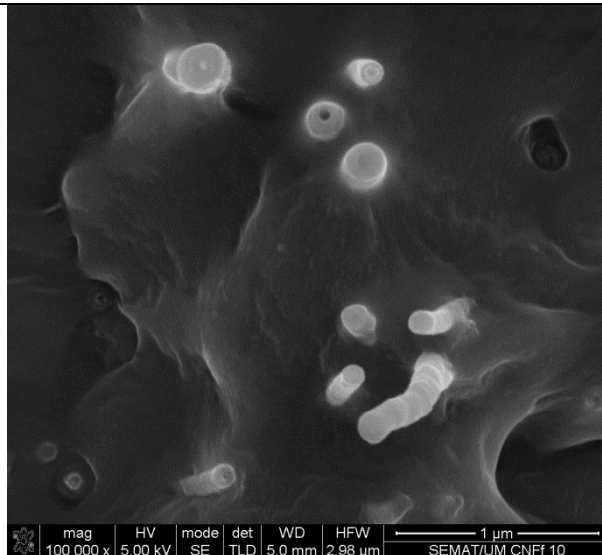
PP+CNFf	1º Ciclo	 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>15 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.2 mm</td><td>19.9 µm</td><td>5 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNFf 1</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.2 mm	19.9 µm	5 µm	SEMAT/UM CNFf 1							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>50 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.2 mm</td><td>5.97 µm</td><td>2 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNFf 1</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.2 mm	5.97 µm	2 µm	SEMAT/UM CNFf 1							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>100 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.2 mm</td><td>2.98 µm</td><td>1 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNFf 1</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.2 mm	2.98 µm	1 µm	SEMAT/UM CNFf 1						
	mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																													
15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.2 mm	19.9 µm	5 µm																																																													
SEMAT/UM CNFf 1																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.2 mm	5.97 µm	2 µm																																																													
SEMAT/UM CNFf 1																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.2 mm	2.98 µm	1 µm																																																													
SEMAT/UM CNFf 1																																																																			
10º Ciclo	 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>15 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>19.9 µm</td><td>5 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNFf 10</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	19.9 µm	5 µm	SEMAT/UM CNFf 10							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>50 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>5.97 µm</td><td>2 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNFf 10</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	5.97 µm	2 µm	SEMAT/UM CNFf 10							 <table><tr><td>mag</td><td>HV</td><td>mode</td><td>det</td><td>WD</td><td>HFW</td><td></td></tr><tr><td>100 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>2.98 µm</td><td>1 µm</td></tr><tr><td colspan="7">SEMAT/UM CNFf 10</td></tr></table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	2.98 µm	1 µm	SEMAT/UM CNFf 10							
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	19.9 µm	5 µm																																																													
SEMAT/UM CNFf 10																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	5.97 µm	2 µm																																																													
SEMAT/UM CNFf 10																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	2.98 µm	1 µm																																																													
SEMAT/UM CNFf 10																																																																			

Tabela XXXI - Imagens de SEM de **PP+CNF+CNT** para o 1º e 10º ciclo de reprocessamento

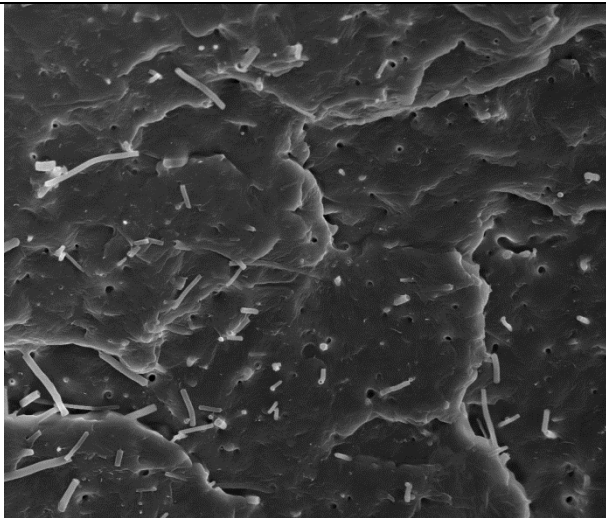
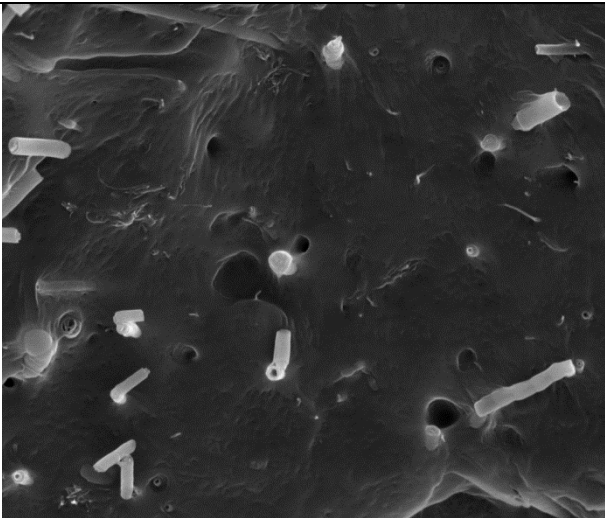
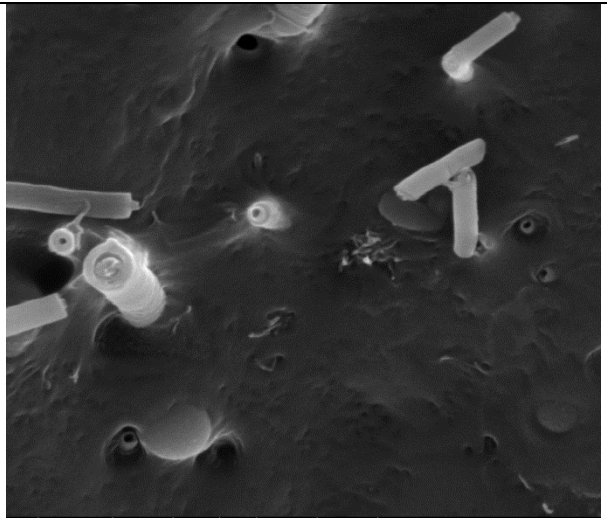
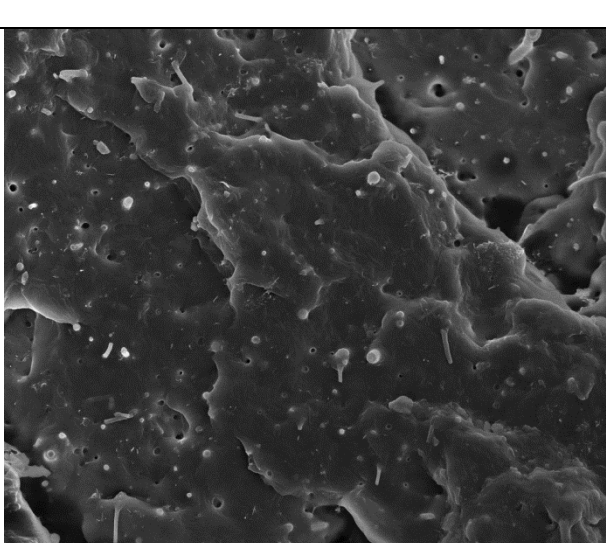
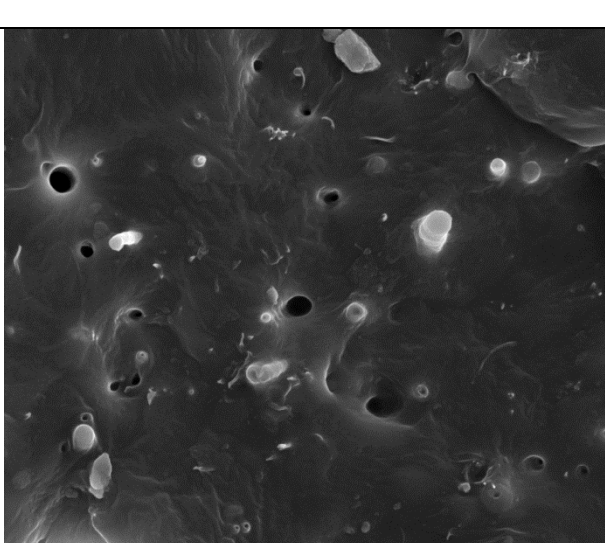
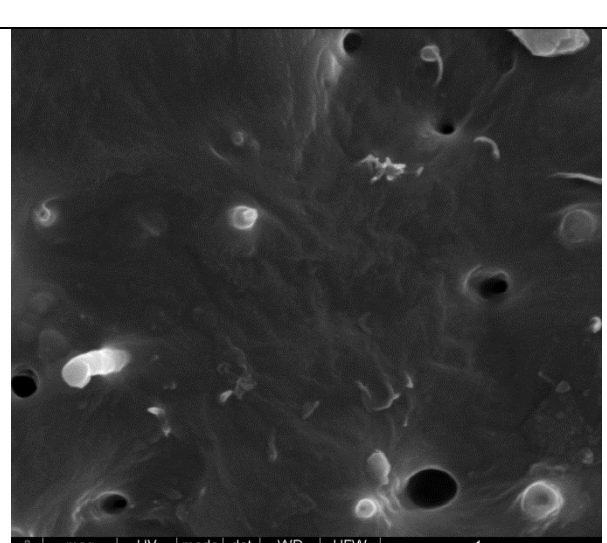
PP+CNF+CNT	1º Ciclo	 <table border="1" data-bbox="248 729 851 774"> <tr> <th>mag</th><th>HV</th><th>mode</th><th>det</th><th>WD</th><th>HFW</th><th></th></tr> <tr> <td>15 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>19.9 µm</td><td>5 µm</td></tr> <tr> <td colspan="7">SEMAT/UM CNT CNF 1</td></tr> </table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	19.9 µm	5 µm	SEMAT/UM CNT CNF 1							 <table border="1" data-bbox="918 729 1520 774"> <tr> <th>mag</th><th>HV</th><th>mode</th><th>det</th><th>WD</th><th>HFW</th><th></th></tr> <tr> <td>50 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>5.97 µm</td><td>2 µm</td></tr> <tr> <td colspan="7">SEMAT/UM CNT CNF 1</td></tr> </table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	5.97 µm	2 µm	SEMAT/UM CNT CNF 1							 <table border="1" data-bbox="1570 729 2175 774"> <tr> <th>mag</th><th>HV</th><th>mode</th><th>det</th><th>WD</th><th>HFW</th><th></th></tr> <tr> <td>100 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.0 mm</td><td>2.98 µm</td><td>1 µm</td></tr> <tr> <td colspan="7">SEMAT/UM CNT CNF 1</td></tr> </table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	2.98 µm	1 µm	SEMAT/UM CNT CNF 1						
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	19.9 µm	5 µm																																																													
SEMAT/UM CNT CNF 1																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	5.97 µm	2 µm																																																													
SEMAT/UM CNT CNF 1																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.0 mm	2.98 µm	1 µm																																																													
SEMAT/UM CNT CNF 1																																																																			
	10º Ciclo	 <table border="1" data-bbox="248 1319 851 1390"> <tr> <th>mag</th><th>HV</th><th>mode</th><th>det</th><th>WD</th><th>HFW</th><th></th></tr> <tr> <td>15 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.1 mm</td><td>19.9 µm</td><td>5 µm</td></tr> <tr> <td colspan="7">SEMAT/UM CNT CNF 10</td></tr> </table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	19.9 µm	5 µm	SEMAT/UM CNT CNF 10							 <table border="1" data-bbox="918 1319 1520 1390"> <tr> <th>mag</th><th>HV</th><th>mode</th><th>det</th><th>WD</th><th>HFW</th><th></th></tr> <tr> <td>50 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.1 mm</td><td>5.97 µm</td><td>2 µm</td></tr> <tr> <td colspan="7">SEMAT/UM CNT CNF 10</td></tr> </table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	5.97 µm	2 µm	SEMAT/UM CNT CNF 10							 <table border="1" data-bbox="1570 1319 2175 1390"> <tr> <th>mag</th><th>HV</th><th>mode</th><th>det</th><th>WD</th><th>HFW</th><th></th></tr> <tr> <td>100 000 x</td><td>5.00 kV</td><td>SE</td><td>TLD</td><td>5.1 mm</td><td>2.98 µm</td><td>1 µm</td></tr> <tr> <td colspan="7">SEMAT/UM CNT CNF 10</td></tr> </table>	mag	HV	mode	det	WD	HFW		100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	2.98 µm	1 µm	SEMAT/UM CNT CNF 10						
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
15 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	19.9 µm	5 µm																																																													
SEMAT/UM CNT CNF 10																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
50 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	5.97 µm	2 µm																																																													
SEMAT/UM CNT CNF 10																																																																			
mag	HV	mode	det	WD	HFW																																																														
100 000 x	5.00 kV	SE	TLD	5.1 mm	2.98 µm	1 µm																																																													
SEMAT/UM CNT CNF 10																																																																			

Tabela XXXII – Imagens de M.O para os ciclos, 1, 2, 5,7,10 para **PP+CNF**

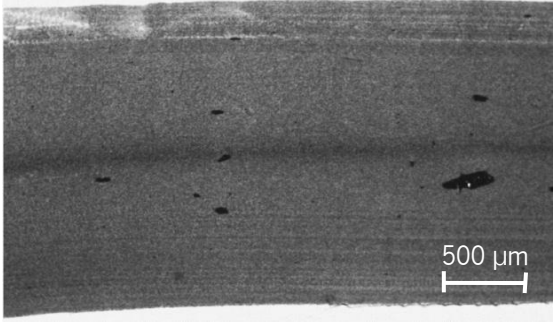
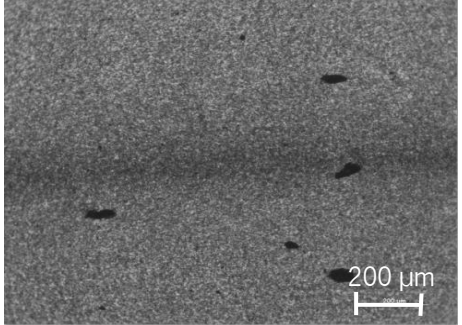
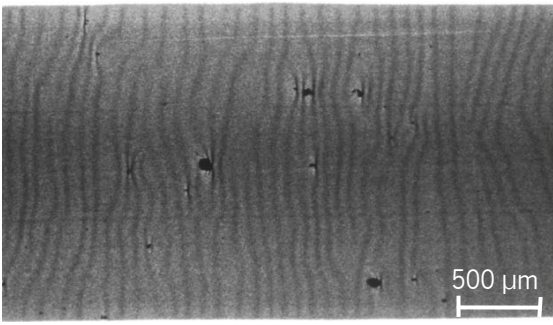
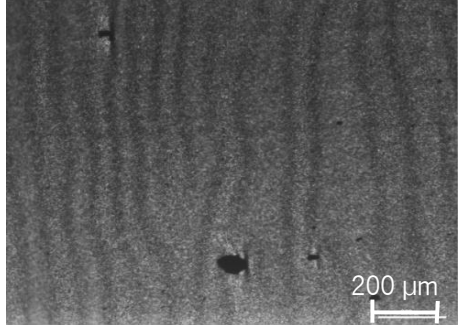
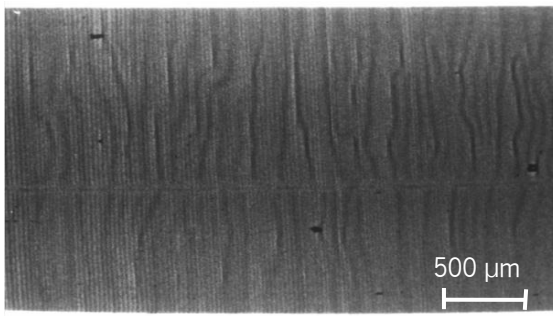
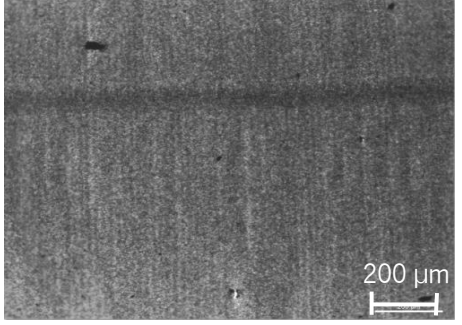
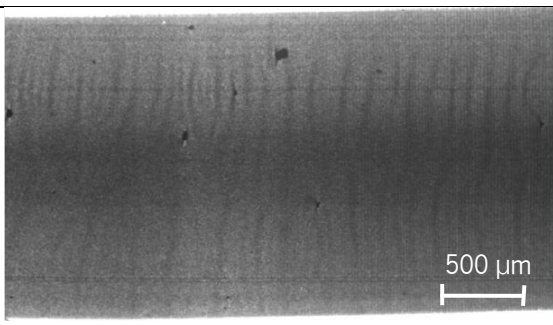
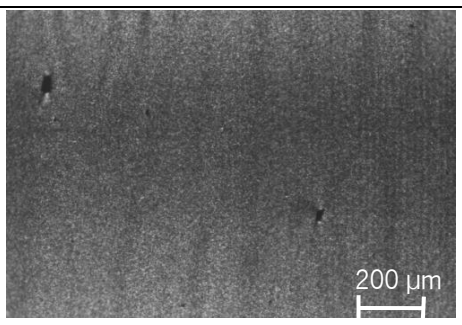
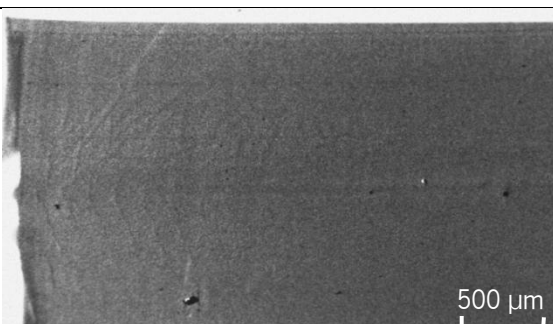
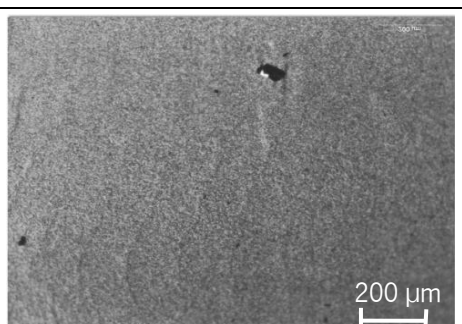
Ciclo	Área média (μm²)	Ampliação 4x	Ampliação 10x
	712,56 ± 493.08		
2	874,30 ± 874.30		
5	520,26 ± 382.87		
7	450,94 ± 195.49		
10	294,85 ± 215.37		

Tabela XXXIII - Imagens de M.O para os ciclos, 1, 2, 5,7,10 para **PP+CNFf**

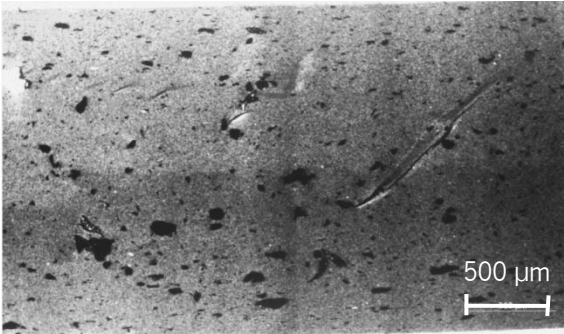
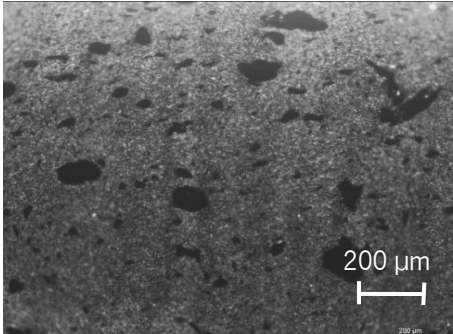
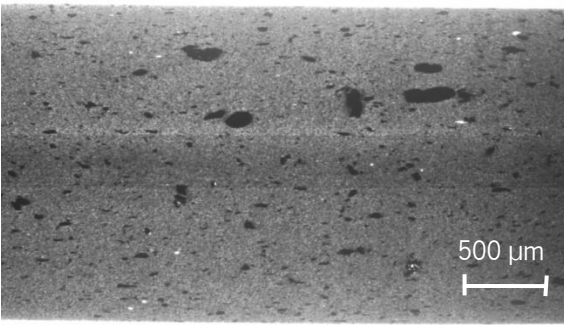
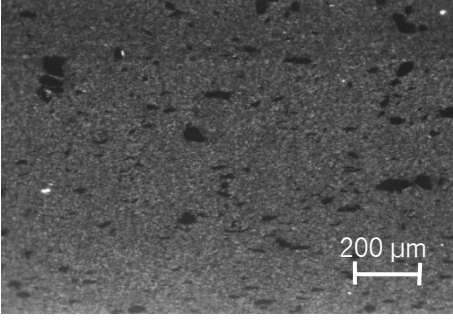
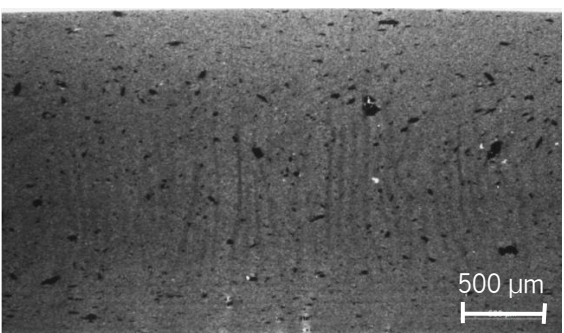
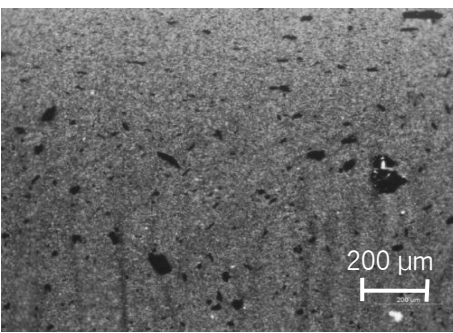
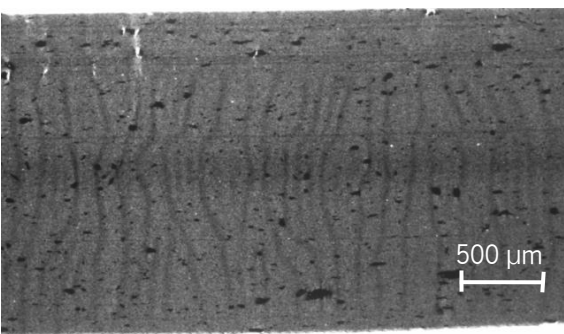
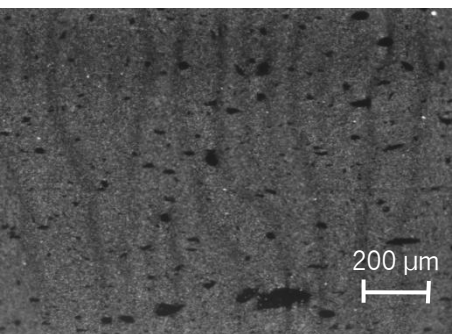
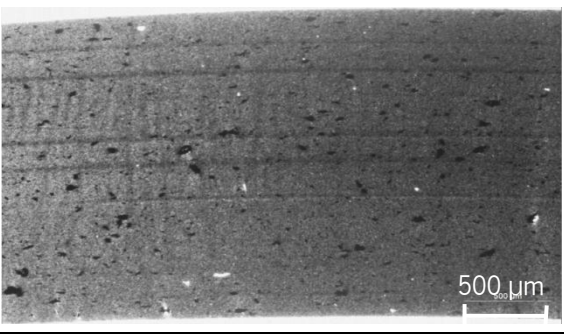
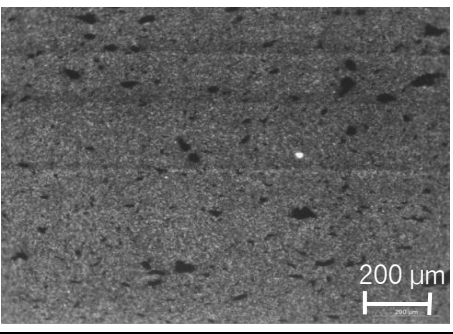
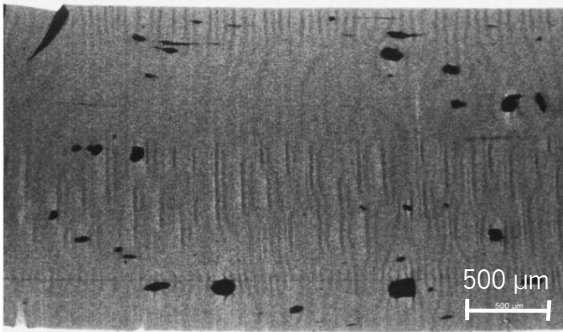
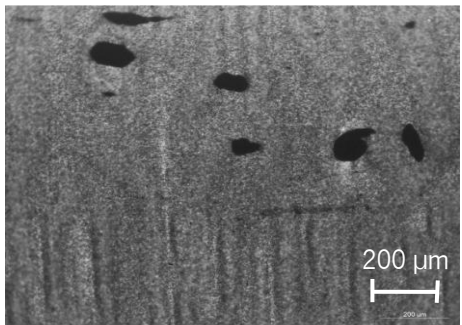
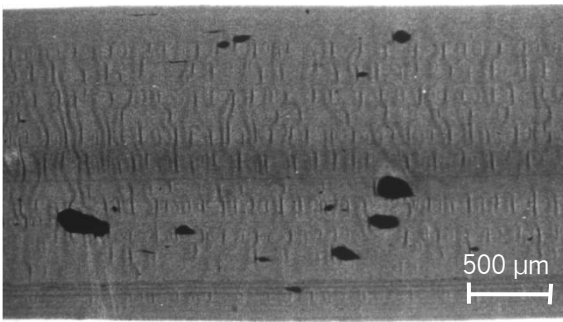
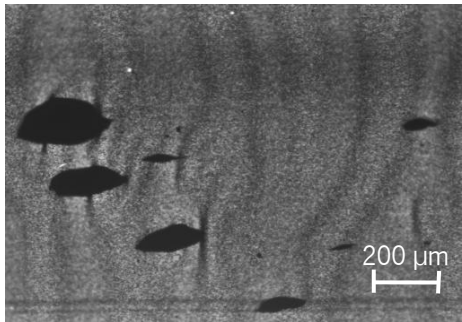
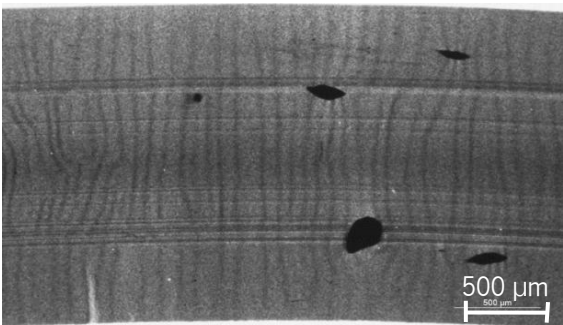
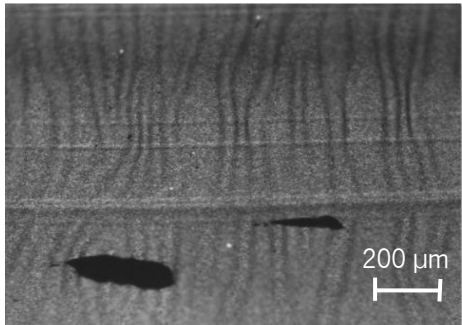
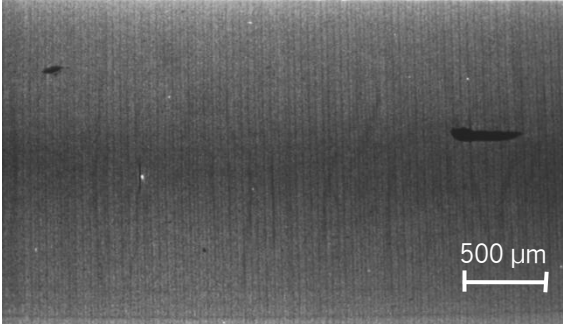
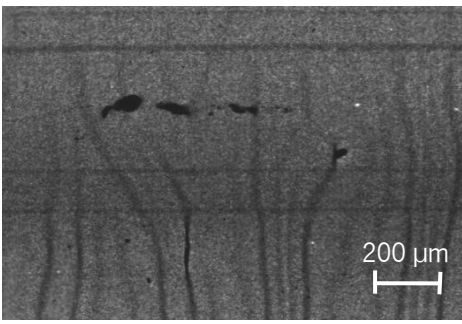
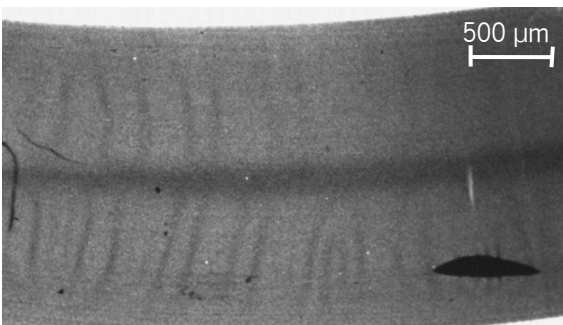
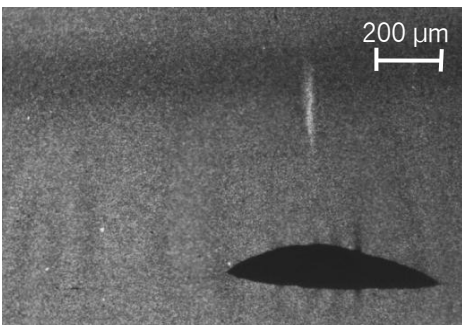
Ciclo	Área média (μm^2)	Ampliação 4x	Ampliação 10x
1	428.44 ± 100.74		
2	388.70 ± 120.88		
5	270.0 ± 89.11		
7	227.80 ± 47.16		
10	231.59 ± 48.85		

Tabela XXXIV - Imagens de M.O para os ciclos, 1, 2, 5,7,10 para **PP+CNF+CNT**

Ciclo	Área média (μm^2)	Ampliação 4x	Ampliação 10x
1	2969.23 $\pm$ 796.02		
2	3774.69 $\pm$ 1762.81		
5	5004.60 $\pm$ 4114.01		
7	1641.37 $\pm$ 2344.37		
10	6519.24 $\pm$ 14066.65		

Anexo III – Normas utilizadas em alguns ensaios

CDU 678.073: 536.421.2

PROJECTO DE NORMA PORTUGUESA	MATERIAIS PLÁSTICOS Determinação do índice de fluidez dos termoplásticos	prNP-2914
Matériaux plastiques. Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques		
<p>1 - OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO</p> <p>1.1 - A presente Norma destina-se a estabelecer o método de determinação do índice de fluidez dos termoplásticos fundidos, em condições definidas de temperatura e pressão. Quando as condições do ensaio são indicadas na especificação de um material, este método pode ser utilizado para caracterizar a velocidade de escoamento do material fundido.</p>		



Figura 51 – Norma NP – 2914 utilizada no ensaio de MFI

INTERNATIONAL STANDARD

ISO 527-1:1993(E)

Plastics — Determination of tensile properties —

Part 1:
General principles

1 Scope

1.1 This part of ISO 527 specifies the general principles for determining the tensile properties of plastics and plastic composites under defined conditions.

Several different types of test specimen are defined to suit different types of material which are detailed in subsequent parts of ISO 527.

1.4 The methods are applied using specimens which may be either moulded to the chosen dimensions or machined, cut or punched from finished and semifinished products such as mouldings, laminates, films and extruded or cast sheet. In some cases a multipurpose test specimen (see ISO 3167:1993, *Plastics — Preparation and use of multipurpose test specimens*), may be used.

The methods are not normally suitable for use with rigid cellular materials or sandwich structures containing cellular material.

Figura 52 - Norma ISO 527 - 1 utilizada no ensaio de mecânicos de tração