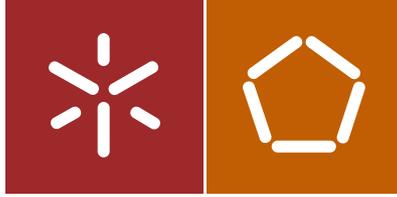




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro António Veiga Rodrigues

Estudos de Dispersão de
Nanografite em Polipropileno



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro António Veiga Rodrigues

Estudos de Dispersão de
Nanografite em Polipropileno

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

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor José António Covas
Doutora Raquel Miriam Barbosa Santos

DECLARAÇÃO

Nome: Pedro António Veiga Rodrigues

Endereço eletrónico: pedroavr92@gmail.com Telemóvel: 968 545 676

Cartão do Cidadão: 14178493

Título da dissertação: Estudos de Dispersão de Nanografite em Polipropileno

Orientador:

Professor Doutor José António Covas

Coorientadora:

Doutora Raquel Miriam Barbosa Santos

Ano de conclusão: 2015

Tese submetida na Universidade do Minho para a obtenção do grau de

Mestre em Engenharia de Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/_____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Este projeto reflete o fim de um ciclo de aprendizagem, não só a nível académico, mas fundamentalmente a nível de crescimento pessoal. Foram muitos os obstáculos e as barreiras que, certamente, não conseguiria ultrapassar sem que estivesse rodeado pelas pessoas certas. Dedico esta página a todas elas que, de alguma forma, me ajudaram a seguir em frente e que nunca deixaram de acreditar em mim.

Aos meus Orientadores, Professor Doutor José António Covas e Doutora Raquel Miriam Santos, por permitirem a realização deste projeto de investigação inovador, pelo acompanhamento incondicional e pelo aconselhamento prestado ao longo da realização do trabalho.

Ao Professor Júlio Viana do Departamento de Engenharia de Polímeros pela cedência do equipamento imprescindível à realização dos ensaios de condutividade elétrica.

Em especial à Professora Ana Vera e à Professora Maria Conceição Paiva, pela disponibilidade mostrada, não só no esclarecimento de dúvidas, mas na ajuda à escolha do caminho certo a seguir. Não posso deixar de referir os meus colegas de investigação do Departamento de Engenharia de Polímeros, um sincero obrigado à Doutora Ana Abreu, à Doutora Isabel Moura e ao Doutor Manuel Oliveira pela presença constante, pelo incentivo, compreensão e apoio moral essencial para a realização deste projeto.

Ao Engenheiro Maurício pela ajuda fundamental nos equipamentos do laboratório de Microscopia Ótica. Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros, Sr. João Paulo, Sr. Mateus e Sr. Manuel pela ajuda prestada na utilização dos equipamentos dos laboratórios.

Aos meus amigos, em especial à Bruna Fernandes por me ter acompanhado durante toda a duração deste projeto que nunca me deixou desistir nos momentos mais difíceis, e aos meus colegas de curso.

Por fim, um especial agradecimento a toda a minha família: aos meus pais (José Rodrigues e Maria Veiga), aos meus irmãos (Sandra Rodrigues e Sérgio Rodrigues), ao meu afilhado (Guilherme Veiga) e à sua mãe (Fátima Viana), à minha avó (Rosa Mota), à restante família (tios e primos), ao Benny e ao Scout, por toda a paciência e o apoio essencial prestado durante todo o meu percurso académico. Sempre que precisei, eles estavam lá...

A todos um sincero e grande obrigado!

RESUMO

No presente trabalho foram estudados os mecanismos de dispersão e reaglomeração de nanocompósitos de polipropileno (PP) /grafite exfoliada na composição e no processamento por extrusão. A composição foi realizada numa mini-extrusora de duplo-fuso com três zonas de mistura intensiva constituídas por elementos de mistura (*kneading blocks*) separadas por zonas de transporte. Procedeu-se à composição de nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de grafite GnP C ou grafite GnP H, e o seu posterior processamento numa mini-extrusora de mono-fuso, utilizando duas velocidades de rotação do parafuso. A evolução da dispersão ao longo das duas extrusoras foi analisada por microscopia ótica de campo claro. Também foram estudados o efeito da funcionalização *via* cicloadição dipolar 1,3 das grafites ligadas covalentemente ao PP enxertado com anidrido maleico (PP-*g*AM), bem como as propriedades elétricas dos nanocompósitos.

Na etapa de composição, observou-se o decréscimo significativo no tamanho e na quantidade dos aglomerados de grafite na passagem pela primeira zona de mistura intensiva, demonstrando a sua ação eficaz. A dispersão ao longo da mini-extrusora revelou-se constante após a primeira zona. No entanto, a funcionalização da grafite GnP C revelou um aumento da dispersão contínuo até à cabeça de extrusão. Os níveis de dispersão da grafite GnP H funcionalizada foram muito similares às da não-funcionalizada.

No processamento, observou-se uma tendência geral de aumento da quantidade de aglomerados visíveis, indicando reaglomeração, independentemente da velocidade de processamento. Esta reaglomeração foi menos expressiva para os nanocompósitos com grafite funcionalizada. A dispersão foi aumentando ao longo da mini-extrusora, sendo o aumento maior para a velocidade mais elevada. A morfologia final dos nanocompósitos processados apresenta um nível de dispersão menor do que a resultante da composição. Simultaneamente, verificou-se um aumento da condutividade elétrica após o processamento. Nos nanocompósitos de PP com grafite GnP C, a funcionalização resultou numa menor condutividade, uma vez que induziu níveis de dispersão maiores.

Palavras-Chave: GRAFITE EXFOLIADA, NANOCOMPÓSITOS DE PP/GRAFITE EXFOLIADA, EXTRUSÃO, DISPERSÃO/REAGLOMERAÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA.

ABSTRACT

The present work reports the study on the mechanisms of dispersion of exfoliated graphite/ polypropylene nanocomposites upon melt compounding and extrusion. Compounding was performed in a mini twin-screw extruder containing three intensive mixing zones consisting of kneading blocks. PP with 2wt. % or 10wt. % of GnP C or GnP H were compounded and subsequently processed by a mini single-screw extruder using two different screw speeds. The evolution of dispersion throughout compounding and processing was analysed by optical microscopy. The effect of graphite functionalization *via* 1,3 dipolar cycloaddition grafted with PP-*g*-MA (PP grafted with maleic anhydride) was also studied, as well as the electrical properties of the nanocomposites.

The first set of kneading blocks were effective in decreasing the number and size of the graphite agglomerates. The dispersion along the mini-extruder proved to be constant after the first zone. However, functionalization of graphite GnP C revealed an increase in dispersion. The dispersing levels of as received and functionalized graphite GnP H were very similar, indicating that this kind of functionalization had no significant impact on dispersion. Along extrusion, the amount of agglomerates increased, indicating re-agglomeration of graphite agglomerates, regardless of processing speed. This re-agglomeration was less pronounced for nanocomposites with functionalized graphite. The final morphology of processed nanocomposites is coarser in comparison with composition. Concerning the electrical properties, there was an increase in conductivity of several orders of magnitude after processing. In the case of nanocomposites with GnP C graphite, functionalization induced lower conductivity, since it resulted in higher levels of dispersion.

KEYWORDS: EXFOLIATED GRAPHITE, EXFOLIATED GRAFITE/POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES, MELT MIXING MINI-EXTRUDER, DISPERSION/RE-AGGLOMERATION, CHEMICAL FUNCTIONALIZATION.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xix
Capítulo I – Introdução.....	1
1. Enquadramento e Motivação.....	3
2. Objetivos.....	5
3. Organização da Dissertação.....	6
Capítulo II – Estado da Arte.....	7
1. Nanotecnologia.....	9
2. Nanocompósitos de matriz polimérica.....	9
3. Nanocargas à base de carbono – Grafite exfoliada.....	10
4. Nanocompósitos poliméricos com grafite exfoliada.....	12
4.1 Métodos físicos e químicos na dispersão da grafite exfoliada em polímeros.....	12
4.2 Dispersão e reaglomeração em nanocompósitos poliméricos.....	13
4.3 Dispersão da grafite em nanocompósitos de PP.....	16
Capítulo III – Parte experimental.....	19
1. Materiais.....	21
1.1 Funcionalização da grafite.....	22
2. Processamento dos nanocompósitos.....	23
2.1 Composição.....	23

2.2	Processamento	25
3.	Caracterização dos nanocompósitos.....	26
3.1	Microscopia ótica de campo claro.....	26
3.2	Condutividade elétrica	27
Capítulo IV – Apresentação e discussão dos resultados		29
1.	Composição.....	31
1.1	Efeito do tipo e da quantidade de carga	31
1.2	Efeito da funcionalização	37
2.	Processamento	41
2.1	Efeito do tipo e da quantidade de carga	41
2.2	Efeito da funcionalização	49
3.	Condutividade elétrica.....	54
Capítulo V – Conclusões finais e Sugestões para trabalho futuro		61
1.	Conclusões	63
2.	Sugestões para trabalhos futuros	65
Referências Bibliográficas		67
Anexos		73
ANEXO I – FICHAS TÉCNICAS DOS MATERIAIS		75
ANEXO II – ANÁLISE DAS IMAGENS DE M.O. NAS RESTANTES ZONAS		80
ANEXO III – GAMA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS MATERIAIS.....		90
ANEXO IV – FREQUÊNCIA CUMULATIVA RELATIVA DAS IMAGENS DE M.O DOS DISCOS PARA ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA		91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alótropos do carbono: a) 0D - fulereno; b) 1D - nanotubo de carbono; c) 2D - grafeno; d) 3D - grafite [38].	10
Figura 2 – Processo de produção de grafite exfoliada: a) grafite natural, b) grafite intercalada, c) exfoliação e d) grafite exfoliada [17].	11
Figura 3 - Mecanismos de dispersão durante o processamento: a) rotura; b) erosão [48].	14
Figura 4 - Condutividade elétrica em relação à fração volumica de carga adicionada [39].	15
Figura 5 – Reação química da funcionalização da grafite <i>via</i> cicloadição dipolar 1,3.	22
Figura 6 - Reação química do enxerto do PP- <i>g</i> AM à pirrolidina do <i>f</i> GnP.	23
Figura 7 - Configuração dos elementos constituintes do fuso da mini-extrusora de duplo-fuso.	24
Figura 8 - Configuração da mini-extrusora de mono-fuso e respetivas posições das válvulas.	25
Figura 9 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	31
Figura 10 – Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados presentes em nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	32
Figura 11 - Evolução da razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	35
Figura 12 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP C ou <i>f</i> GnP-PP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	37
Figura 13 – Evolução da razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% de GnP C ou GnP H, não-funcionalizada ou funcionalizada, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	40
Figura 14 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	42
Figura 15 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	43
Figura 16 – Evolução da Razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) GnP C ou GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	47

Figura 17 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	49
Figura 18 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	50
Figura 19 – Evolução da razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP C ou <i>f</i> GnP-PP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.....	53
Figura 20 - Condutividade elétrica DC ($S.m^{-1}$) dos nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, não funcionalizada ou funcionalizada, após composição ou processamento.	54
Figura 21 - Condutividade elétrica DC ($S.m^{-1}$) do nanocompósito 2% (p/p) de GnP H, ao longo da manufatura na extrusora de duplo-fuso.	55
Figura 22 - Imagens obtidas por M.O. do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de GnP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.	56
Figura 23 - Razão de áreas (%) do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de GnP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.	57
Figura 24 - Imagens obtidas por M.O. do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.	59
Figura 25 - Razão de Áreas (%) do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.	59
Figura Al.1 - Ficha técnica da grafite xGnP® <i>Grade C</i> (GnP C).	76
Figura Al.2 - Ficha técnica da grafite xGnP® <i>Grade H</i> (GnP H).	77
Figura Al.3 - Ficha técnica do PP ICORENE CO14RM.	78
Figura Al.4 - Ficha técnica do PP- <i>g</i> AM da Sigma-Aldrich®.	79
Figura All.1 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H nas restantes zonas, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	80
Figura All.2 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de <i>f</i> GnP-PP C ou <i>f</i> GnP-PP H nas restantes zonas, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	81
Figura All.3 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	82
Figura All.4 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 10% (p/p) de GnP C ou GnP H nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	83

Figura All.5 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de $fGnP-PP C$ nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	84
Figura All.6 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de $fGnP-PP H$ nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	85
Figura All.7 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de $GnP C$ ou $GnP H$, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	86
Figura All.8 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 10% (p/p) de $GnP C$ ou $GnP H$, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	86
Figura All.9 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 10% (p/p) de $GnP C$ ou $GnP H$, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	87
Figura All.10 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de $fGnP-PP C$, durante a sua manufatura da extrusora de duplo-fuso.	87
Figura All.11 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de $fGnP-PP H$, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.	88
Figura All.12 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de $fGnP-PP C$, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	88
Figura All.13 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de $fGnP-PP H$, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.	89
Figura All.1 - Gama de condutividade elétrica para materiais isolantes, semicondutores e condutores (adaptado do website da Universidade da Califórnia [59]).	90
Figura AIV.1 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados da composição 10% (p/p) $GnP C$	91
Figura AIV.2 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) $GnP C$ processado a 20 rpm na extrusora mono-fuso.	91
Figura AIV.3 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) $GnP C$ processado a 80 rpm na extrusora mono-fuso.	92
Figura AIV.4 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados da composição 10% (p/p) $fGnP-PP C$	92
Figura AIV.5 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) $fGnP-PP C$ processado a 20 rpm na extrusora mono-fuso.	93
Figura AIV.6 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) $fGnP-PP C$ processado a 80 rpm na extrusora mono-fuso.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do PP - Icorene PP CO14RM®.....	21
Tabela 2 - Propriedades físicas das grafites xGnP® <i>Grade C</i> e xGnP® <i>Grade H</i>	21
Tabela 3 - Propriedades físicas do PP-gAM.	22
Tabela 4 - Parâmetros da composição dos nanocompósitos, numa mini-extrusora de duplo-fuso.....	25
Tabela 5 - Parâmetros de processamento dos nanocompósitos, numa mini-extrusora de mono-fuso. .	26
Tabela 6 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua composição.	33
Tabela 7 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C ou fGnP-PP H, durante a sua composição.	38
Tabela 8 - Evolução da dispersão de nanocompósitos contendo 2% ou 10% (p/p) GnP C, durante o seu processamento.....	44
Tabela 9 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP H, durante o seu processamento.....	45
Tabela 10 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C, durante o seu processamento.....	51
Tabela 11 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP H, durante o seu processamento.....	52
Tabela 12 - Evolução da dispersão do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de GnP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.	57
Tabela 13 - Evolução da dispersão do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de fGnP-PP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm – Micrón (1×10^{-6} metros)

Å – Angstrom (1×10^{-10} metros)

AC – *Alternating Current* (Corrente alternada)

AM – Anidrido Maleico

CNTs – Nanotubos de carbono

DC – *Direct Current* (Corrente direta)

fGnP – Grafite funcionalizada *via* cicloadição dipolar 1,3

fGnP-PP – Grafite funcionalizada *via* cicloadição dipolar 1,3 e enxertada com PP-*g*-AM

GnP – Grafite exfoliada (*Graphene Nanoplatelets*)

GnP C – xGnP® Grade C produzida e fornecida pela XG Sciences, Inc.

GnP H – xGnP® Grade H produzida e fornecida pela XG Sciences, Inc.

GO – Grafite oxidada

I – Intensidade de corrente elétrica, medida em Amperes (A)

m – Metro (metro)

M.O – Microscopia Ótica de Campo Claro

NF – Negro de fumo

nm – Nanómetro (1×10^{-9} metros)

PP – Polipropileno

PP-*g*AM – PP enxertado com anidrido maleico

Rd – razão entre o Ra final (Ra do extrudido) e o Ra inicial (Ra da tremonha)

V – Diferença de potencial de energia elétrica entre dois pontos, medida em Volts (V)

ρ – Resistividade elétrica, medida em ohm x metro ($\Omega\cdot\text{m}$)

σ – Condutividade elétrica, medida em siemens por metro (S/m)

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da Unidade Curricular *Dissertação* do curso de Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais.

A nanotecnologia tem-se afirmado no mundo da investigação científica e da indústria devido às suas inúmeras vantagens na conceção de materiais funcionais e estruturais com propriedades melhoradas e um maior desempenho numa ampla gama de aplicações. Os nanocompósitos são materiais constituídos por nanocargas (em que pelo menos uma das três dimensões seja da ordem dos nanómetros) adicionadas a uma matriz (polimérica, metálica ou cerâmica). De forma a maximizar as propriedades finais do nanocompósito, as nanocargas devem-se encontrar bem dispersas e distribuídas na matriz. No caso específico de nanocompósitos poliméricos pretende-se atingir uma excelente relação qualidade/preço que é difícil alcançar com outros materiais. Diversos estudos têm sido realizados com vista à otimização das técnicas e condições de processamento que permitam melhorar o grau de dispersão e a interface nanocarga/polímero [1-16]. As elevadas forças de coesão das nanocargas e a sua tendência à re-aglomeração é reconhecida como dos maiores desafios no desenvolvimento destes nanocompósitos, dificultando a sua conveniente dispersão na matriz.

Os materiais à base de carbono (nanotubos e nanofibras de carbono, grafite exfoliada, grafeno e seus derivados) têm sido amplamente estudados devido às suas excelentes propriedades físicas, mecânicas, químicas, térmicas e elétricas [1, 5-7, 17-22]. Em particular, o grafeno, isolado em 2004 por Novoselov e Geim na Universidade de Manchester [23], é uma estrutura 2D de átomos de carbono distribuídos numa geometria hexagonal. Esta estrutura confere-lhe propriedades únicas, nomeadamente elevado módulo de elasticidade e tensão à rotura ($E = 1 \text{ TPa}$ e $\sigma_r = 130 \text{ GPa}$), elevada condutividade térmica e elétrica ($k = 5 \text{ 000 W/m.K}$ e $\sigma = 10^8 \text{ S/m}$) e propriedades de barreira excelentes [24]. Com estas propriedades, o grafeno é um dos materiais do século XXI mais atrativos e promissores em inúmeras aplicações, tais como, optoelectrónica, electrónica flexível e transparente, armazenamento e conversores de energia elétrica, entre outros [25]. Uma das formas economicamente mais viáveis de produção de grafeno é a exfoliação das diferentes lamelas que constituem a grafite, em particular, a grafite exfoliada (GnP).

Recentemente, as GnP têm sido alvo de extensivos estudos como nanocarga em compósitos devido ao seu baixo custo (advém de um material naturalmente abundante, grafite pura) e propriedades comparáveis às do grafeno. As GnP são formadas por folhas de grafeno empilhadas, podendo ter uma espessura de 5 – 25 nm e diâmetro de 0,5 – 25 μm [26]. Do ponto de vista industrial, faz mais sentido

a incorporação destas nanocargas em matrizes poliméricas recorrendo a métodos já amplamente enraizados na indústria, como é o caso da mistura por fusão direta (extrusão, misturador do tipo Haake, etc). Embora elevados graus de dispersão possam ser obtidos durante a composição dos materiais através da aplicação de elevadas tensões de corte, o seu reprocessamento pode induzir reaglomeração das nanopartículas que se encontravam previamente bem dispersas [18, 27]. Esta observação poderá trazer repercussões muito importantes no futuro, uma vez que a grande parte da indústria de processamento de plástico atual (re)processa compósitos previamente formulados.

O polipropileno (PP) é dos polímeros mais utilizados devido ao excelente balanço entre propriedades e custo. A sua utilização como matriz em nanocompósitos com GnP poderia resultar em novos materiais com aplicações promissoras, tais como, na eletrónica transparente e flexível, em conversores de energia eléctrica, em filmes com propriedades de barreira a gases, em biossensores e na criação de materiais estruturais de baixa densidade [28]. No entanto, são ainda escassos os estudos sobre os mecanismos de dispersão e eventual reaglomeração das GnP na composição e no processamento em nanocompósitos de PP, tendo o presente trabalho esse intuito [29, 30]. A escassez de resultados e a necessidade em desenvolver novos estudos torna este projeto inovador e muito motivante.

2. OBJETIVOS

O presente estudo visa identificar a cinética de dispersão durante a composição e o processamento por extrusão de nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de grafite exfoliada. A composição será realizada recorrendo a uma mini-extrusora de duplo-fuso ($L/D = 26$), com três zonas de mistura intensiva, e o processamento será efetuado numa mini-extrusora mono-fuso ($L/D = 26$) a duas velocidades distintas.

Dois tipos de grafite exfoliada - xGnP® *Grade C* e xGnP® *Grade H* - com tamanhos médios de partícula e espessuras diferentes serão estudados. Será ainda estudado o efeito da alteração química da superfície das duas grafites *via* cicloadição dipolar 1,3, através da qual o PP enxertado com anidrido maleico será ligado covalentemente aos grupos pirrolidina, de forma a avaliar os efeitos da funcionalização na dispersão e interface grafite/polímero.

Para uma melhor compreensão da cinética de dispersão, os nanocompósitos serão analisados por microscopia ótica em campo claro, o que permitirá a quantificação da dispersão através de alguns índices de dispersão (tamanho, número e distribuição dos aglomerados e razão de áreas). A condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos na fase de composição e processamento será analisada e correlacionada com os resultados obtidos por microscopia ótica servindo, também, como uma medida indireta sobre o estado de dispersão da grafite na matriz de PP.

Para alcançar com sucesso os objetivos delineados, foi necessário adotar uma estratégia de trabalho que se traduziu na seguinte sequência de ações:

- 1) Composição dos nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, não-funcionalizada ou funcionalizada, por mistura por fusão numa mini-extrusora de duplo-fuso co-rotativa, com a respetiva recolha das amostras ao longo do canal de extrusão e do extrudido;
- 2) Processamento das composições por mistura por fusão numa mini-extrusora mono-fuso a velocidades distintas, com a respetiva recolha das amostras ao longo do canal de extrusão e do extrudido;
- 3) Caracterização morfológica das amostras recolhidas por microscopia ótica de campo claro (M.O);
- 4) Caracterização dos nanocompósitos quanto às propriedades elétricas através da medição da condutividade elétrica em volume em corrente contínua (DC);
- 5) Correlação entre as diferentes condições estipuladas, estado de dispersão e propriedades.

3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No Capítulo I apresenta-se uma introdução geral ao trabalho e da sua importância, bem como os principais objetivos. O Capítulo II é dedicado ao Estado da Arte sobre a dispersão de cargas à base de carbono em sistemas poliméricos, às suas potencialidades e as principais dificuldades encontradas em atingir elevados níveis de dispersão. O Capítulo III é dedicado à descrição detalhada dos materiais, técnicas de processamento e de caracterização utilizados neste projeto. No Capítulo IV serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos através da caracterização morfológica e elétrica. O Capítulo V apresenta uma compilação das conclusões mais relevantes obtidas através da realização deste trabalho, seguida de sugestões de trabalhos futuros. Posteriormente, encontra-se a secção dedicada aos anexos que contém imagens de microscopia ótica e a sua respetiva análise quantitativa, assim como as fichas técnicas dos materiais utilizados. Por último, é apresentada a lista de referências bibliográficas consultadas durante a realização deste projeto.

CAPÍTULO II – ESTADO DA ARTE

1. Nanotecnologia

É inegável o facto da nanotecnologia ser o próximo passo na revolução industrial e tecnológica. Muitos dos materiais recentemente desenvolvidos são baseados nesta área emergente da ciência. Os nanomateriais exibem dimensões externas inferiores a 100 nm ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) em pelo menos numa das direções, sendo este o limite que os separa dos micro/macromateriais. À nanoescala, estes materiais possuem propriedades diferentes comparativamente aos materiais com a mesma composição química mas de maiores dimensões [31]. Esta diferença deve-se aos efeitos quânticos que são mais influentes à nanoescala ($< 5 \text{ nm}$). No caso dos nanocompósitos, a área superficial dos nanomateriais é substancialmente superior e a interação reforço/matriz é, conseqüentemente, maior [32]. A tendência é a utilização destes materiais no desenvolvimento de produtos com novas funcionalidades e propriedades melhoradas através do desenvolvimento de sistemas individuais e/ou pela combinação de dois ou mais sistemas [32].

2. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Uma das áreas de desenvolvimento de novos materiais prende-se com a incorporação e dispersão de um ou mais constituintes (partículas, fibras) numa matriz (polímero, metal ou cerâmico), sendo denominados como materiais compósitos. A incorporação destes constituintes tem como principal objetivo melhorar as propriedades da matriz assim como implementar novas características e funcionalidades, resultando em compósitos com um melhor desempenho para aplicações específicas [33].

Os nanocompósitos poliméricos são sistema constituídos por pelo menos dois componentes, em que o constituinte em maior quantidade é um polímero, e o de menor quantidade tem uma dimensão à nanoescala e é inorgânico [33]. A utilização de nanocargas como reforço tem sido amplamente estudada dado que a sua incorporação em pequenas quantidades resulta, geralmente, num aumento das propriedades do compósito, tal como reportado por Potts *et al.* [28]. Verificou-se que a incorporação de pequenas quantidades de montmorilonite em Nylon-6 altera significativamente as propriedades do nanocompósito [34], em comparação com a adição de grandes quantidades de cargas à microescala (fibras de vidro ou de carbono [33]). Trabalhos realizados por Griffith [35] e Weibull [36] mostraram que quanto mais pequeno o tamanho da partícula, menor o número de defeitos que esta induz no polímero, resultando em compósitos com um maior desempenho mecânico. Jeffrey *et al.* [28] complementou este

conceito ao verificar que a elevada área superficial das nanopartículas é um parâmetro fundamental para o aumento das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de barreira dos nanocompósitos.

No entanto, o principal desafio na incorporação destes materiais prende-se com a sua dispersão homogênea na matriz. A elevada razão área/volume faz com que as forças de Van der Waals existentes induzam a sua aglomeração, dificultando uma eficaz dispersão durante a composição e processamento dos nanocompósitos [1]. Por outro lado, alguns dos materiais são quimicamente inertes, inibindo a sua interação com a matriz [37]. Desta forma, o método e os parâmetros de processamento são fatores decisivos nas propriedades finais dos nanocompósitos [2].

3. Nanocargas à base de carbono – Grafite exfoliada

As nanopartículas à base de carbono podem ser divididas de acordo com a sua dimensão (Figura 1): 0D – fulerenos, 1D – nanotubos de carbono (CNTs), 2D – grafeno, 3D – grafite e diamante [17].

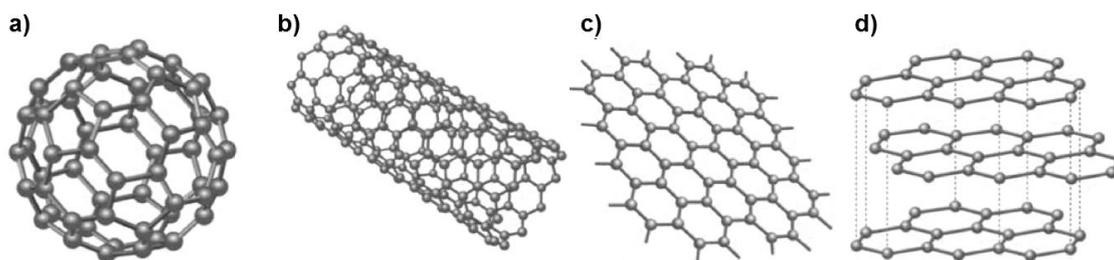


Figura 1 - Alótropos do carbono: a) 0D - fulereno; b) 1D - nanotubo de carbono; c) 2D - grafeno; d) 3D - grafite [38].

Os aditivos à base de carbono, como os CNTs, a grafite e o negro de fumo (NF), têm sido amplamente utilizados para aumentar as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira de diversos polímeros. Apesar de ser muito utilizado na indústria da borracha, a introdução de elevadas quantidades de NF faz aumentar a viscosidade do sistema, induzindo a que ocorram sérios problemas durante o seu processamento. A grafite e os CNTs têm sido apresentados como soluções atrativas, uma vez que a sua incorporação em pequenas quantidades permite a obtenção de materiais com melhores propriedades. Industrialmente, a utilização da grafite é mais desejável uma vez que apresenta um menor custo de aquisição e é, também, um precursor direto do grafeno [39].

A grafite é um alótropo de carbono, constituído por várias camadas de folhas de grafeno, com uma elevada condutividade elétrica e térmica e exibe propriedades de barreira excelentes. Encontra-se abundantemente na natureza, não é tóxica e apresenta um baixo custo relativamente aos CNTs. As suas

características advêm do material base que as constitui, o grafeno [3]. As forças de Van der Waals atraem as diferentes folhas de grafeno, dando origem à grafite.

Após serem isoladas com sucesso por Novoselov e Geim [23], as folhas individuais de grafeno revelaram propriedades únicas, tais como, alta resistência mecânica (módulo de elasticidade ≈ 1 TPa e tensão de rotura ≈ 130 GPa), elevada condutividade elétrica (10^8 S.m⁻¹) e condutividade térmica ($5\,000$ W.m⁻¹.K⁻¹), bem como elevada área superficial ($\approx 2\,600$ m².g⁻¹) [24, 40]. A sua dispersão em solventes é frequentemente efetuada na presença de agentes tensoativos, responsáveis por assegurar uma estabilidade electrostática contra colisões, reaglomerações ou floculação [4]. Existem vários métodos utilizados na produção de folhas de grafeno [17]. No entanto, a capacidade de produção de elevadas quantidades deste material continua a ser muito limitada, tornando-se impraticáveis do ponto de vista industrial [28].

As nanopartículas de grafite podem apresentar-se de três formas: empilhadas, intercaladas ou exfoliadas (Figura 2), sendo esta última a mais desejada, por resultar em partículas com maior razão área/volume [28].

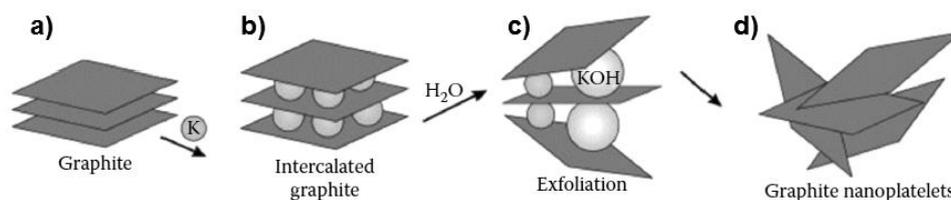


Figura 2 – Processo de produção de grafite exfoliada: a) grafite natural, b) grafite intercalada, c) exfoliação e d) grafite exfoliada [17].

Os mecanismos de dispersão do NF e dos CNTs são conhecidos e encontram-se amplamente reportados na literatura [18, 19, 27]. Geralmente, a dificuldade em dispersar uniformemente estes materiais deve-se à sua inércia química, forças de interação de Van der Waals e elevada razão área/volume. Para o grafeno, a existência adicional de interações π - π torna este material ainda mais difícil de se separar [1]. Para tal, são requeridas soluções que contornem este problema. Existem, essencialmente, duas formas de grafite muito utilizadas no reforço de nanocompósitos, a grafite exfoliada (GnP - *Graphite Nanoplates*) ou os materiais derivados de grafeno (monocamadas de carbono onde se encontram incorporadas espécies químicas, resultando em defeitos topográficos), que utilizam como precursor compostos intercalados de grafite (CIG) ou grafite oxidada (GO), respetivamente [28]. Estas apresentam uma distância interlamelar superior, enfraquecendo as interações entre as lamelas de grafeno.

De acordo com Dreyer *et al.* [41], a oxidação da grafite provoca a incorporação de elevadas quantidades de grupos funcionais (álcoois e epóxidos) à sua superfície, embora contenham uma estrutura similar à da grafite e um espaçamento superior entre camadas (6 – 12 Å). Apesar de ser muito utilizada, Du *et al.* [42] verificaram que a grafite oxidada não é eletricamente condutora. Para reestabelecer a condutividade elétrica da GO, recorre-se habitualmente a métodos físicos ou químicos que induzam a sua redução [42, 43]. Este último método não é o ideal pois resulta na aglomeração das folhas dispersas, formando aglomerados com distâncias intercamada comparáveis às da grafite ($\approx 3,39$ Å) [42].

A grafite exfoliada foi desenvolvida por Aylsworth como um reforço de resinas poliméricas [44, 45]. Posteriormente, Lincoln e Claude [46] propuseram a incorporação de grafite intercalada num material orgânico utilizando técnicas convencionais. Desde então, vários investigadores têm utilizado a grafite exfoliada com dimensões e características distintas como reforço em inúmeros polímeros. A GnP comercial tem sido produzida pela empresa XG Sciences e deriva da expansão térmica da grafite intercalada com ácido [17]. Drzall e o seu grupo [5-9, 20] demonstraram que a grafite exfoliada pode ser uma excelente alternativa à utilização de outras cargas, tais como a argila e os nanotubos de carbono, uma vez que esta apresenta propriedades térmicas e elétricas comparáveis aos CNTs, uma estrutura em camadas similar às argilas e o seu preço é inferior [5, 6].

4. Nanocompósitos poliméricos com grafite exfoliada

4.1 Métodos físicos e químicos na dispersão da grafite exfoliada em polímeros

O desafio na dispersão de grafite exfoliada em diferentes sistemas poliméricos levou ao desenvolvimento de novas formas de preparação e processamentos de nanocompósitos polímero/grafite. Estas podem ser divididas em dois grupos, as que usam solventes e as que usam meios físicos na sua dispersão. A intercalação em solução [2, 8-10] e a polimerização *in situ* [11] enquadram-se no primeiro grupo. Na primeira, a grafite é adicionada e misturada ao polímero que se encontra dissolvido num solvente, enquanto que na segunda a grafite é adicionada a uma solução de monómeros, ocorrendo polimerização por ação da temperatura ou radiação eletromagnética. A moagem no estado sólido [12, 13], a mistura por fusão a baixa temperatura [12] e a mistura por fusão direta [1, 7, 14] são meios de dispersão físicos já reportados. No primeiro, a superfície das partículas poliméricas é revestida pela desaglomeração da grafite através de cisão mecânica derivada das tensões de corte geradas e pelo atrito de ambos os materiais. No segundo caso, o nanocompósito é misturado sob temperaturas acima da temperatura de

cristalização do polímero e abaixo da sua temperatura de fusão. No último, os materiais são adicionados, misturados e fundidos acima da temperatura de fusão do polímero, sendo este o método mais atrativo uma vez que é o mais compatível com as técnicas de processamento utilizadas na indústria. Verifica-se, geralmente, que a composição de nanocompósitos polímero/grafite por métodos de polimerização *in situ* dá origem a materiais com melhores propriedades mecânicas comparativamente aos processos de mistura por fusão, pois desenvolvem uma maior capacidade de dispersão devido à facilidade de intercalação de líquidos de baixa viscosidade com a grafite [8].

4.2 Dispersão e reaglomeração em nanocompósitos poliméricos

Os mecanismos de dispersão e eventual reaglomeração de nanocompósitos poliméricos com CNTs já se encontra bem documentada e entendida na literatura. O mesmo já não acontece para os nanocompósitos com grafite exfoliada, onde a informação ainda é escassa. Desta forma, esta secção fará referência a sistemas de nanocompósitos com CNTs para um melhor entendimento dos mecanismos de dispersão envolvidos durante a composição.

Durante a composição de nanocompósitos por mistura por fusão ao longo de um canal de extrusão (sistema hidrodinâmico sujeito a tensões de corte e tensões extensionais), a dispersão e distribuição de nanocargas pode ocorrer em simultâneo. A primeira diz respeito à alteração do tamanho e da forma dos aglomerados, enquanto a segunda refere-se à distribuição das nanocargas pela matriz (sem que haja alteração do seu tamanho) [47]. A redução de tamanho dos aglomerados pode ocorrer por dois mecanismos diferentes (Figura 3): por rotura (processo rápido) e/ou erosão (processo lento). A primeira é caracterizada pela quebra abrupta dos aglomerados em fragmentos mais pequenos. A segunda é caracterizada pela separação sequencial de fragmentos a partir da superfície do aglomerado [47]. A dispersão é a que mais contribui para as propriedades finais do material sendo, também, a mais difícil de controlar. Para que ocorra dispersão, as forças hidrodinâmicas têm de ser maiores do que as forças coesivas entre os aglomerados [47].

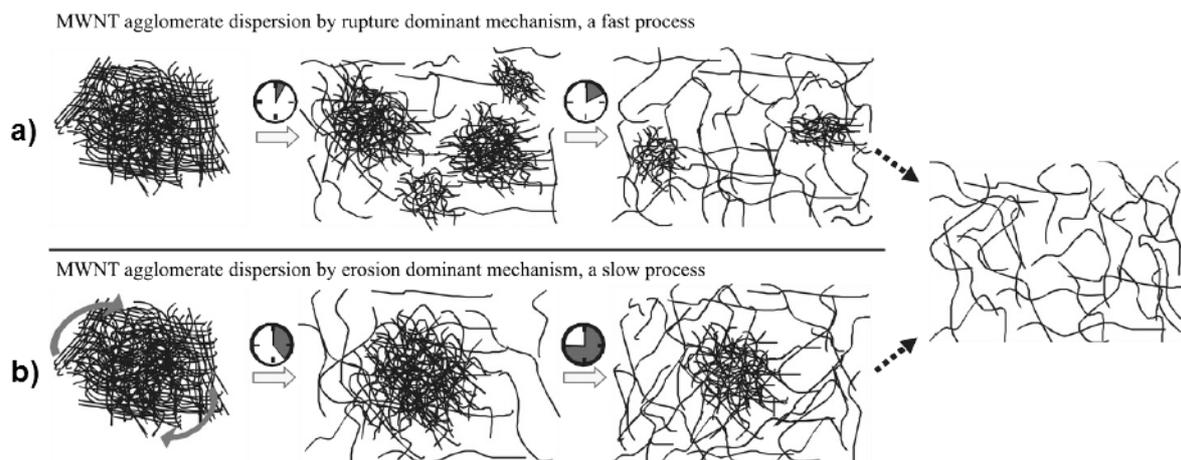


Figura 3 - Mecanismos de dispersão durante o processamento: a) rotura; b) erosão [48].

O grau de dispersão também é afetado pelas propriedades da matriz e da carga. Yamada *et al.* [19] avaliaram a dispersão de NF numa matriz polimérica e verificaram que a viscosidade da matriz e a porosidade dos aglomerados são parâmetros importantes que devem ser considerados em estudos de dispersão. A cinética da infiltração da matriz nos aglomerados determinará o grau de dispersão final das cargas, sendo mais acelerada para matrizes com menor viscosidade devido a uma maior mobilidade molecular [19]. Cargas com menor densidade permitem uma maior infiltração das moléculas poliméricas no seu interior, tornando a dispersão mais rápida. Por outro lado, cargas mais densas requerem forças hidrodinâmicas e tempos de residência maiores para que níveis de dispersão similares possam ser alcançados [18]. Modelos matemáticos complexos podem ser utilizados para prever a evolução da dispersão ao longo de um canal de extrusão [48, 49]. No entanto, podem ser utilizadas abordagem mais simples para estimar os mecanismos de dispersão. A Equação de Rumf (Equação 1) [48], adaptada a partículas esféricas, permite estimar a força coesiva dos aglomerados (σ_c) tendo em conta o diâmetro da partícula (a) e a sua porosidade (ε). Com o recurso a esta equação, é possível determinar o Número de fragmentação (N_f , Equação 2) de um sistema, tendo em consideração a força coesiva dos aglomerados (σ_c), a viscosidade do fluido (μ) e a taxa de corte aplicada ($\dot{\gamma}$). Se N_f for baixo, a dispersão dos aglomerados ocorre maioritariamente por erosão, se N_f for elevado, ocorre por rotura.

$$\sigma_c = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{F}{a^2} \quad \text{Equação 1.}$$

$$N_f = \frac{5}{2} \times \frac{\mu \times \dot{\gamma}}{\sigma_c} \quad \text{Equação 2.}$$

As nanocargas com elevada área superficial são benéficas para o aumento das propriedades finais dos nanocompósitos. No entanto, a interação matriz/partículas tem implicações significativas nas propriedades finais do compósito, sendo a afinidade entre ambas muito importante [28]. A maioria dos métodos de dispersão foca-se essencialmente na produção de compósitos com interações não-covalentes, estando a matriz e o reforço a interagir através de forças dispersivas relativamente fracas [28]. A utilização de agentes tensoativos na funcionalização não-covalente de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) em polímeros piorou a condutividade térmica do material, apesar de melhorar a dispersão. Estes agentes podem funcionar como um isolante, impedindo o fluxo térmico entre a matriz e a nanocarga [28].

Num nanocompósito em que a matriz é isolante, para que este seja eletricamente condutor, a concentração da carga condutora tem de estar acima do limiar de percolação elétrico. Este limiar é designado pela quantidade crítica de reforço que é necessário adicionar à matriz para que esta se torne eletricamente condutora (Figura 4). Acima desta quantidade, há a criação de uma rede condutora formada pelas cargas que permite a passagem de corrente elétrica. No entanto, para a mesma quantidade de carga, o limiar de percolação é variável, dependendo do grau de dispersão e da distribuição da carga ao longo da matriz [28].

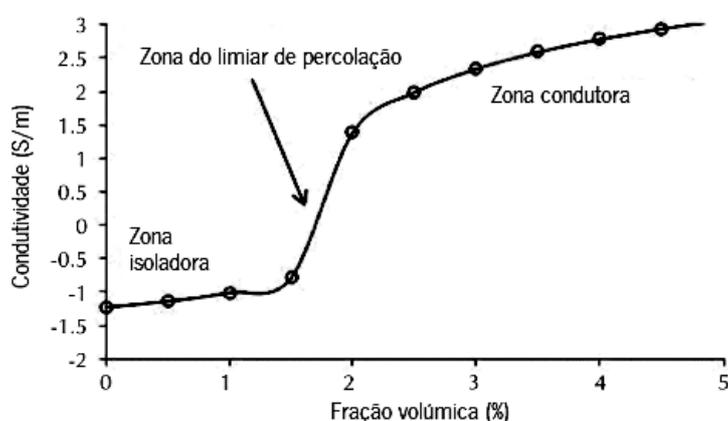


Figura 4 - Condutividade elétrica em relação à fração volúmica de carga adicionada [39].

Vários estudos mostraram que para se atingir um limiar de percolação mais baixo, o grau de dispersão não tem de ser necessariamente o maior. Elevados graus de dispersão podem induzir orientação da carga que inibe o contacto entre as cargas condutoras, impedindo a passagem de corrente elétrica. Vários autores [50, 51] verificaram que o limiar de percolação mais baixo não foi observado com a carga homogeneamente dispersa, mas com algum grau de segregação dos aglomerados pela matriz, formando uma rede condutora.

O trabalho desenvolvido por Alig *et al.* [18] apresenta resultados que revolucionaram a compreensão sobre os mecanismos de dispersão de CNTs e propriedades finais de nanocompósitos poliméricos. Após a dispersão dos CNTs numa matriz polimérica, os autores submetem o material a um tratamento térmico sob condições quiescentes, resultando numa segunda aglomeração das nanocargas. Esta caracteriza-se por não apresentar aglomerados tão compactos comparativamente aos aglomerados iniciais e por poderem ser novamente dispersos quando são aplicadas baixas taxas de fluxo de corte. Verificou-se que a reaglomeração resultou num aumento da condutividade elétrica em várias ordens de magnitude. No entanto, estes mecanismos parecem não ser ainda totalmente compreendidos. O trabalho desenvolvido por Jamali *et al.* [27] demonstrou que a evolução da dispersão de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) ao longo do canal de fluxo não é gradual e que esta depende do tempo de residência e das tensões de corte desenvolvidas. O reprocessamento destes materiais em condições quiescentes ou de fluxos com taxas de corte mais baixas provocou a reaglomeração dos nanotubos.

4.3 Dispersão da grafite em nanocompósitos de PP

Um dos polímeros mais versáteis e utilizados na indústria transformadora de plástico é o polipropileno, uma vez que é um termoplástico de cadeia linear com boa processabilidade, apresenta uma baixa massa volúmica e baixo custo. O PP é extraordinariamente versátil, apresentando um grande leque de aplicabilidade e é facilmente reciclável. Apesar das suas excelentes propriedades, a sua utilização em componentes que requerem propriedades anti-estáticas, por exemplo, exige a incorporação de cargas condutoras, tais como a GnP, o NF, as fibras de carbono, os CNTs ou uma mistura destas [3]. Para polímeros semi-cristalinos, como o PP, a adição de nanocargas pode alterar o grau de cristalinidade, tamanho da cristalite, estrutura da esferulite. A adição de derivados de grafeno quimicamente modificado (GQM) leva a uma alteração significativa da temperatura de transição vítrea (T_g) devido à alteração na mobilidade das cadeias poliméricas. No caso de interações matriz-GQM atrativas, verifica-se um aumento da restrição no movimento das cadeias e consequentemente um aumento da T_g . Por outro lado, a existência de forças repulsivas na interface induz um aumento da mobilidade molecular, diminuindo a T_g [28]. Verifica-se também que as nanocargas presentes na matriz podem servir como agentes de nucleação, aumentando a cristalinidade do polímero e influenciando as suas propriedades finais, tal como reportado por Karevan *et al.* [2] com o processamento de nanocompósitos de poliamida/GnP.

A composição de PP e grafite é especialmente difícil devido a serem ambos materiais apolares, isto é, não existe qualquer preferência de interação entre o PP e as camadas de grafite fortemente atraídas [37].

Um novo método de processar PP com grafite exfoliada foi proposto por Kalaitzidou *et al.* [8], em que o PP (pó) é dissolvido em isopropanol e posteriormente a grafite exfoliada é dispersa com aplicação de agitação (ultra-sons). Verificou-se que este processo permitiu que as partículas de PP ficassem revestidas com grafite, diminuindo-se o limiar de percolação de condutividade elétrica, em relação aos nanocompósitos processados por fusão direta. Park *et al.* [9] observaram que nanocompósitos de PP/GnP preparados por intercalação em solução e, posteriormente, processados por mistura por fusão direta, apresentam um limiar de percolação elétrico de 0,6% (p/p), consideravelmente inferior quando comparado com o mesmo material processado só por mistura por fusão direta, registando um limiar de percolação acima de 15% (p/p). Kalaitzidou *et al.* [7] processaram nanocompósitos de GnP com PP por mistura por fusão direta, enquanto Biswas *et al.* [20] utilizaram a intercalação em solução para misturar as mesmas nanocargas com um líquido polimérico cristalino. O primeiro evidenciou que partículas mais pequenas de GnP promoviam melhores propriedades mecânicas, enquanto o segundo autor verificou o oposto. Isto é uma evidência óbvia da influência do método e condições de processamento nas propriedades finais dos materiais, demonstrando que a dispersão de nanopartículas em matrizes poliméricas requer estudos pormenorizados sob a relação processamento-propriedades [9].

Para processos de extrusão por mistura por fusão, tem sido reportado que a utilização de grafite funcionalizada permite atingir uma melhor dispersão e interface da nanocarga/polímero. Mais recentemente, Hofmann *et al.* [3] reduziram termicamente a grafite oxidada que continha grupos funcionais, dispersando-a por intercalação por solução em PP. Após mistura por fusão direta, os nanocompósitos obtidos apresentaram melhores propriedades mecânicas, elétricas, menor inflamabilidade e um grau de cristalização diferente. Este método mostrou ser uma boa alternativa à utilização de agentes tensoativos. Shen *et al.* [15] reportaram que a preparação de PP-*g*AM (PP enxertado com anidrido maleico) com grafite, por intercalação em solução, resultou em nanocompósitos com maior condutividade elétrica e um menor limiar de percolação, quando comparado com os mesmos materiais preparados por mistura por fusão direta.

Desta forma, é necessário encontrar meios que consigam induzir elevados níveis de dispersão da nanocarga na matriz polimérica, de forma rápida e direta. A funcionalização covalente de cargas à base de carbono tem sido amplamente estudada, uma vez que vários autores reportaram a sua grande eficácia na dispersão através de técnicas de mistura por fusão direta (extrusão, injeção). Neste projeto, os diferentes tipos de grafite foram funcionalizados *via* cicloadição dipolar 1,3, sendo posteriormente enxertados com PP-*g*AM, estando o processo descrito pormenorizadamente no Capítulo III. Novais *et al.* [52, 53] reportou que a utilização deste tipo de funcionalização em nanocompósitos de PP com

nanofibras e CNTs aumentou a dispersão e a interação carga/matriz, melhorando as propriedades mecânicas em detrimento das propriedades elétricas.

No caso de nanocompósitos de PP com grafite exfoliada, ainda são poucos os estudos desenvolvidos sobre os mecanismos de dispersão e reaglomeração de GnP. Vilaverde *et al.* [54] reportou pela primeira vez a ocorrência de reaglomeração da GnP com PP após reprocessamento, num reómetro capilar por mistura por fusão direta. Santos *et al.* [55] verificou, para o mesmo sistema de Vilaverde *et al.*, que a funcionalização covalente da GnP retarda a tendência à reaglomeração no reprocessamento. No entanto, estes são os únicos estudos presentes na bibliografia, até à data, que reportam a dispersão e reaglomeração de GnP em PP. Desta forma, é importante verificar se ocorrem os mesmos fenómenos descritos anteriormente numa extrusora, tendo o presente trabalho este objetivo. Estes estudos apresentam um elevado potencial uma vez que contribuirão para um melhor entendimento acerca dos fenómenos que ocorrem durante a composição e o processamento destes nanocompósitos.

CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiais

O Polipropileno Icorene CO14RM® (Ico Polymers, França) foi utilizado como matriz polimérica neste trabalho. As suas principais propriedades encontram-se sumarizadas na Tabela 1. Foram utilizados dois tipos de grafite exfoliada, a xGnP® *Grade C* e a xGnP® *Grade H*, ambas produzidas e fornecidas pela XG Sciences, Inc. – Lansing, Estados Unidos da América (Tabela 2). Ao longo do projeto, estas serão designadas como GnP C e GnP H, respetivamente. Foi utilizado o PP-gAM com 8-10% de anidrido maleico (Sigma-Aldrich, St. Louis – EUA, Tabela 3) na grafitação da grafite funcionalizada (*f*GnP) para melhorar a adesão entre a grafite e o PP, sendo designado como *f*GnP-PP. As respetivas fichas técnicas encontram-se no Anexo I.

Tabela 1 - Propriedades físicas do PP - Icorene PP CO14RM®.

Propriedades do PP – Icorene PP CO14RM®	
Nome comercial	Icorene PP CO14RM
Densidade (g/cm ³)	0,900
Índice de Fluidez, 190°C/2,16 kg (g/10 min)	13,0
Módulo à Flexão (MPa)	1 350
Resistência à tração (MPa)	27,0
Alongamento à rotura (%)	7
Forma física em que é fornecido	Pó branco

Tabela 2 - Propriedades físicas das grafites xGnP® *Grade C* e xGnP® *Grade H*.

Propriedades da grafite xGnP		
Nome Comercial	xGnP® <i>Grade C</i>	xGnP® <i>Grade H</i>
Densidade <i>Bulk</i> (g/cm ³)	0,2 – 0,4	0,03 – 0,1
Diâmetro médio (µm)	< 2	5
Espessura média (nm)	2	15
Área superficial média (m ² /g)	750	80
Forma física em que é fornecido	Pó preto	Pó cinzento

Tabela 3 - Propriedades físicas do PP-gAM.

Propriedades do PP-gAM	
Nome comercial	PP-gMA
Densidade (g/mL)	0,934
M_w (g/mol)	9 100
M_n (g/mol)	3 900
T_{fusão} (°C)	156
Forma física em que é fornecido	<i>Pellets/Amarelo torrado</i>

1.1 Funcionalização da grafite

O processo da funcionalização da grafite está dividido em duas etapas. Primeiro, procede-se à funcionalização da grafite *via* cicloadição dipolar 1,3 para posterior ligação com o PP-gAM, de acordo com o método desenvolvido por Paiva *et al.* [56]. Nesta fase, promove-se a criação de um dipolo reativo (pirrolidina) na extremidade da folha de grafeno, através da reação entre um aminoácido e um formaldeído (Figura 5).

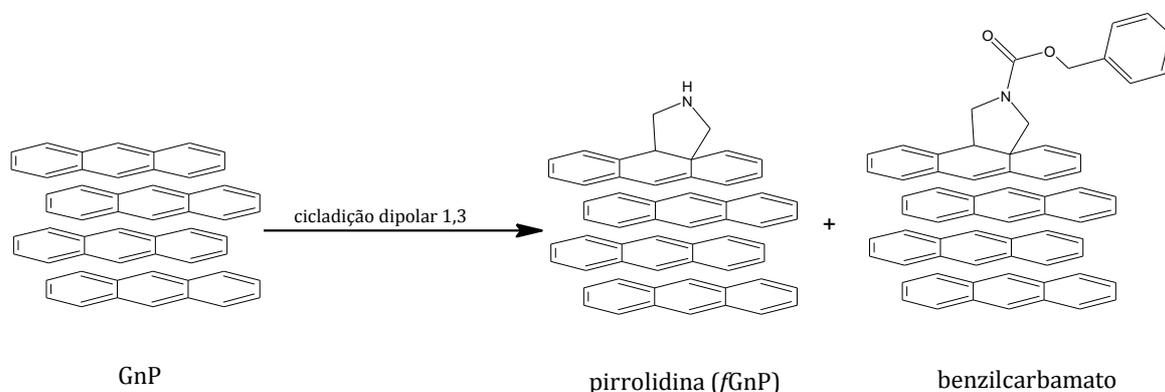


Figura 5 – Reação química da funcionalização da grafite *via* cicloadição dipolar 1,3.

Numa segunda etapa, promove-se a ligação covalente do anidrido maleico presente no PP-gAM com o grupo amina (pirrolidina) da grafite funcionalizada [21]. Desta forma, obtém-se a grafite funcionalizada *via* cicloadição dipolar 1,3 e enertada com PP-gAM (Figura 6).

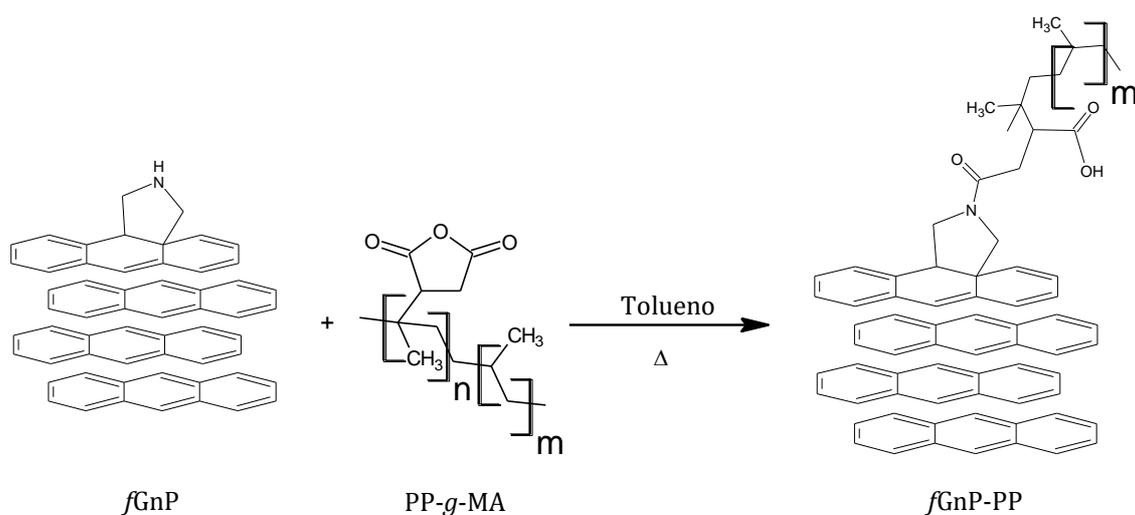


Figura 6 - Reação química do enxerto do PP-g-AM à pirrolidina do *f*GnP.

2. Processamento dos nanocompósitos

2.1 Composição

A composição dos nanocompósitos foi realizada para duas percentagens de incorporação, 2% e 10% (p/p) de grafite GnP C ou grafite GnP H. Para as grafites funcionalizadas, determinou-se previamente a perda de massa associada à libertação dos grupos funcionais por análise termogravimétrica. Na grafite *f*GnP-PP C a perda de massa foi de 65% e na grafite *f*GnP-PP H foi de 35%, o que significa que apenas 35% e 65% da massa da amostra analisada é grafite GnP C e GnP H, respetivamente. A incorporação de 2% ou 10% (p/p) de *f*GnP-PP foi retificada tendo em consideração as respetivas perdas de massa. Antes da composição, foi realizada uma pré-mistura dos materiais de forma a garantir a sua homogeneidade.

Na composição dos nanocompósitos utilizou-se uma mini-extrusora de laboratório de duplo-fuso co-rotativa (Figura 7). A geometria do fuso foi definida de forma a promover a dispersão da grafite no polipropileno. O cilindro da mini-extrusora está dividido em 4 blocos, sendo que cada um contém três válvulas que permitem a remoção rápida de material do interior, desde que se tenha criado alguma pressão hidrostática. O fuso tem uma razão $L/D = 26$ ($L = 337$ mm; $D = 13$ mm) e o diâmetro do orifício da fieira acoplada à extrusora é de 3 mm. Neste trabalho, foram recolhidas amostras na 1ª válvula da

zona 2 ($L/D = 8$) e da zona 3 ($L/D = 14$), e da 2ª válvula da zona 4 ($L/D = 23$), que foram rapidamente arrefecidas em azoto líquido e subsequentemente caracterizadas. O extrudido, arrefecido em água, foi também analisado.

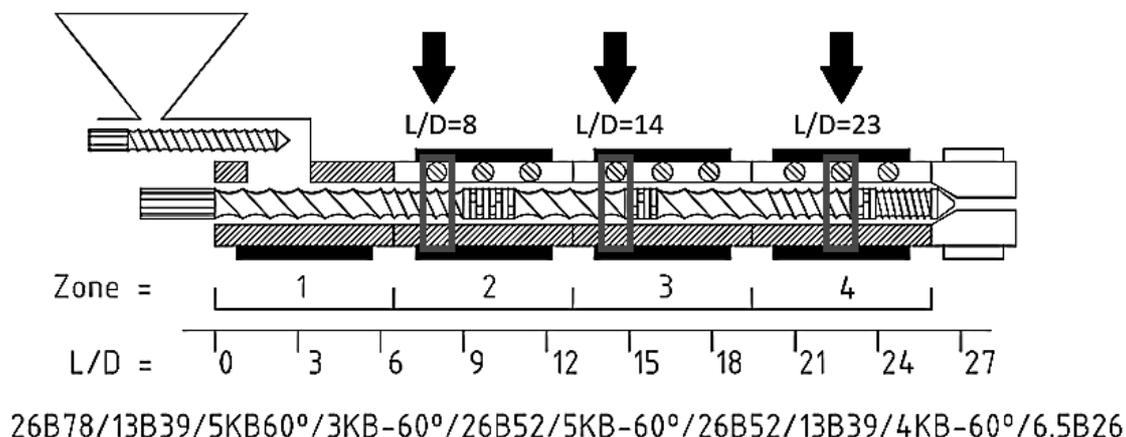


Figura 7 - Configuração dos elementos constituintes do fuso da mini-extrusora de duplo-fuso.

Como está representado na Figura 7, o parafuso contém um módulo de passo largo (26 mm) e comprimento de 78 mm na zona de alimentação. A partir deste ponto, o parafuso contém três zonas de mistura (*kneading blocks*) que se encontram separadas por zonas de transporte. A primeira zona é constituída por cinco *kneading blocks* com ângulo positivo 60° (direção do fluxo), seguido de mais três *kneading blocks* com o ângulo invertido (-60°, direção oposta ao fluxo). A segunda zona e terceira zona contém cinco e quatro *kneading blocks* com o ângulo invertido, respetivamente. A utilização destes elementos tem como objetivo promover eficazmente a distribuição e dispersão da grafite na matriz. Após extrusão, o material é extrudido em forma de filamento que é arrefecido ao longo de uma tina de água e puxado com o auxílio de rolos de puxo.

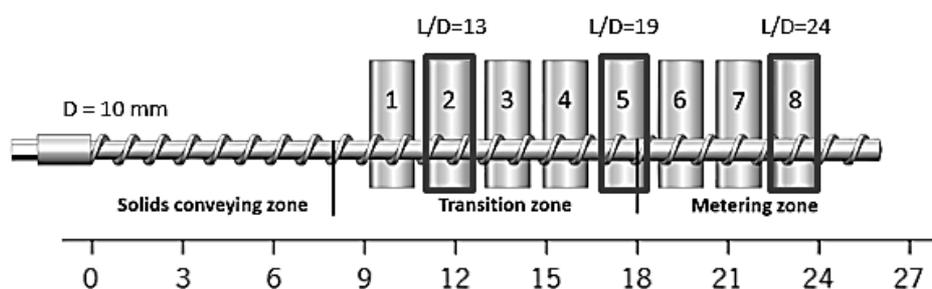
O material é fornecido à extrusora através de um alimentador volumétrico. Como a densidade dos materiais varia dependendo do tipo e da quantidade de grafite incorporada, foi necessário calibrar previamente o alimentador por forma a encontrar a velocidade de rotação do fuso que permitisse assegurar o débito desejado. Na Tabela 4 apresentam-se os parâmetros utilizados na composição dos nanocompósitos. Após a composição, o filamento extrudido foi granulado e pulverizado sob condições criogénicas antes de ser processado numa extrusora mono-fuso.

Tabela 4 - Parâmetros da composição dos nanocompósitos, numa mini-extrusora de duplo-fuso.

Composição	
Débito	≈ 230 g/h
Velocidade de rotação do fuso da mini-extrusora	80 rpm
Tempo de residência (PP com Master Bach Orange 9670, Ráfia)	107 seg
Temperatura de Composição (resistências térmicas)	200 °C
Temperatura na primeira / segunda / terceira zona	202/ 202 / 202 °C
Temperatura do fundido à saída da fieira	210 °C
Velocidade dos rolos de puxo	18,30 rpm

2.2 Processamento

O processamento dos nanocompósitos foi realizado numa mini-extrusora mono-fuso, a 200 °C e a duas velocidades de rotação do parafuso diferentes (20 rpm e 80 rpm). É constituído por um fuso com 10 mm de diâmetro e uma razão $L/D = 26$; e uma fieira circular com 2 mm de diâmetro. As amostras utilizadas para os estudos de dispersão foram removidas na 2^a ($L/D = 13$), 5^a ($L/D = 19$) e 8^a ($L/D = 24$) válvula (Figura 8). O extrudido, em forma de filamento, é arrefecido ao longo de uma tina com água que se encontra após a fieira, e é recolhido com o auxílio de rolos de puxo.

**Figura 8 - Configuração da mini-extrusora de mono-fuso e respetivas posições das válvulas.**

Na Tabela 5 apresentam-se os parâmetros utilizados no processamento dos nanocompósitos.

Tabela 5 - Parâmetros de processamento dos nanocompósitos, numa mini-extrusora de mono-fuso.

	Processamento	
	20 rpm	80 rpm
Débito	75 - 90 g/h	155 - 195 g/h
Tempo de residência (PP com Master Bach Orange 9670, Ráfia)	160 seg	30 seg
Temperatura de Processamento (resistências térmicas)	200 °C	200 °C
Temperatura na primeira zona (L/D = 13)	200 °C	195 °C
Temperatura na segunda zona (L/D = 19)	202 °C	199 °C
Temperatura na terceira zona (L/D = 24)	206 °C	202 °C
Temperatura do fundido à saída da fieira	215 °C	213 °C
Velocidade dos rolos de puxo	7,50 rpm	18,30 rpm

3. Caracterização dos nanocompósitos

3.1 Microscopia ótica de campo claro

A microscopia ótica (M.O) de campo claro é uma técnica de caracterização que permite observar a morfologia dos aglomerados de grafite na matriz polimérica. Através de fenómenos de interferência do feixe de luz que incide na amostra, gera-se uma imagem final com duas regiões bem distintas, uma clara e outra mais escura. A região clara diz respeito à matriz de polipropileno e a mais escura à grafite.

Secções de aproximadamente 3 μm foram cortadas no ultra-micrótomo LEICA EM UC6 com o auxílio de uma lâmina de vidro, a um ângulo de 10°. As amostras foram posteriormente colocadas entre uma lâmina e lamela de vidro revestidas com Bálsamo do Canadá. As amostras foram deixadas a repousar durante 24 horas sob um peso, visando eliminar lentamente as bolas de ar que se encontram retidas no bálsamo e comprimir a amostra para que fique uniforme. Após a sua preparação, procedeu-se à recolha de imagens das amostras recorrendo-se ao microscópio ótico *Olympus* BH-2 acoplado à câmara digital *Leica* DFC 280. Foram utilizadas duas objetivas de ampliação 20x e 40x, e uma ocular de 1,67x. A quantificação do tamanho e número de aglomerados visíveis foi realizado através do software *ImageJ*. Este permite a aplicação de um *threshold* (colorir a região preta) e a sua quantificação. Só foram utilizados para análise aglomerados com área superior a 5 μm^2 . As amostras representativas da zona da tremonha (estado de dispersão antes da composição) foram preparadas por um método diferente. A grafite foi misturada numa resina epóxida em quantidades equivalentes às dos nanocompósitos

estudados. Após a cura, esta mistura foi cortada no ultramicrotomo, preparada e caracterizada seguindo o mesmo procedimento utilizado para os nanocompósitos.

Através da análise das imagens de M.O foi possível calcular diferentes índices de dispersão: número de aglomerados (Nr.^o), razão de áreas (%), tamanho médio, e $A_{50\%}$ e $A_{90\%}$ obtidos através da frequência cumulativa relativa. Todos os valores utilizados neste trabalho encontram-se normalizados. O quociente entre a área total de aglomerados visíveis e a área total de análise é denominado razão de áreas (Ra) e é uma medida indicativa da percentagem de aglomerados visíveis presentes na amostra (Equação 3).

$$Ra = \frac{A_{total\ de\ aglomerados}}{A_{total\ de\ análise}} \times 100\% \quad \text{Equação 3.}$$

Os índices $A_{50\%}$ e $A_{90\%}$ representam o tamanho máximo dos aglomerados a 50% e 90% do total de aglomerados. Ou seja, 50% e 90% dos aglomerados apresentam tamanho igual ou inferior ao do respetivo índice. Estes índices são obtidos através da frequência cumulativa relativa, F . Para a correta representação desta função é necessário efetuar a ordenação crescente de todas as áreas A_i medidas para todos os n aglomerados visíveis. A função F é obtida pelo somatório da área dos aglomerados desde o mais pequeno até ao aglomerado j maior, $\sum_{i=1}^j A_i$, a dividir pela área total de aglomerados $A = \sum_{i=1}^n A_i$, até ao aglomerado A_j (Equação 4) [52].

$$F_j = \frac{\sum_{i=1}^j A_i}{A} \times 100 \quad \text{Equação 4.}$$

3.2 Condutividade elétrica

Na preparação das amostras para medições de condutividade elétrica em volume, os filamentos extrudidos foram cortados e prensados num molde circular em forma de disco, com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A compressão foi realizada a 205 °C e em três fases. Primeiro, as placas da prensa foram aproximadas até o molde tocar em ambas as placas, durante 5 minutos. Numa segunda fase, aplicou-se uma pressão equivalente a 10 toneladas durante 3 minutos, e numa terceira fase 20

toneladas durante 3 minutos. Este procedimento visa criar um disco do nanocomopósito coeso e livre de defeitos. Como é aplicada temperatura, sabe-se que a morfologia de dispersão poderá sofrer alguma variação. As faces dos discos resultantes foram lixadas com uma lixa P360 seguida de uma lixa P1000, de forma a obter uma superfície plana. Com o auxílio de um pincel foi aplicado um elétrodo com 3 mm de diâmetro com laca de prata em cada uma das faces do disco. Foi garantido o devido alinhamento dos elétrodos de ambas as faces.

Para a determinação da condutividade elétrica em volume foi utilizado o picoamperímetro *Keithley 6487*, aplicando uma gama de voltagem entre os -10 V e 10 V. Este equipamento permite obter curvas I vs V (corrente elétrica medida vs voltagem aplicada). Sendo conhecida a área dos elétrodos depositados em laca de prata (A) e a espessura da amostra (e), determina-se a resistividade elétrica (ρ) do material através da Equação 5 [57]. A condutividade elétrica, σ [$(\Omega.m)^{-1}$], é o inverso de ρ , sendo a sua unidade equivalente o siemens/metro (S/m).

$$\rho [\Omega.m] = \frac{V[V] \times A[m^2]}{I[A] \times e[m]}$$

Equação 5.

Os valores de condutividade reportados neste trabalho traduzem a média de três ensaios realizados em cada amostra. No intervalo de cada ensaio, a amostra era eletricamente descarregada através da aplicação de um fio condutor de cobre ligado à terra. Os resultados obtidos serão utilizados para classificar os nanocompósitos quanto à sua capacidade de condução elétrica.

CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. Composição

1.1 Efeito do tipo e da quantidade de carga

Encontra-se ilustrada na Figura 9 a evolução da morfologia de nanocompósitos contendo 2 % ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

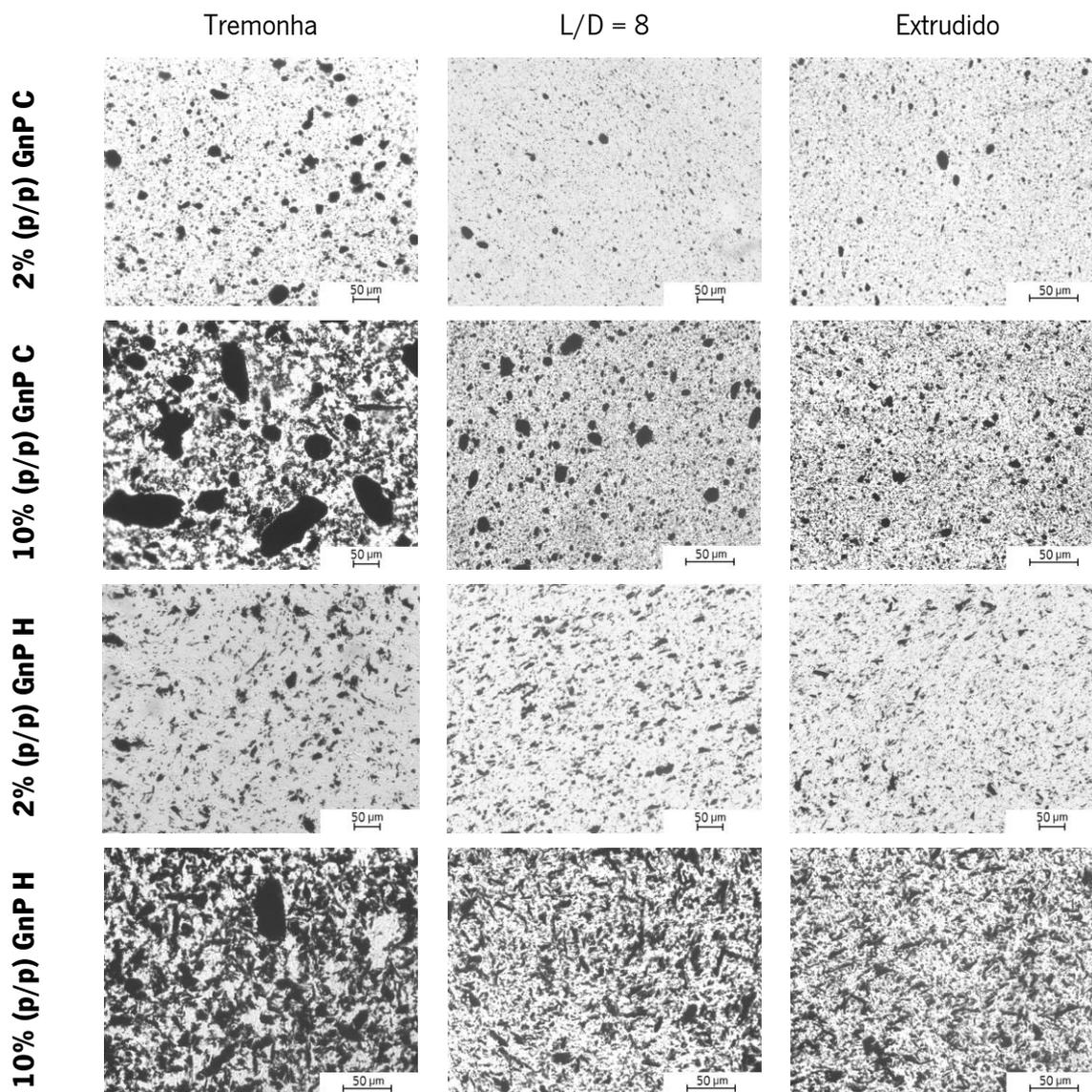


Figura 9 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

Os compósitos contendo GnP C apresentam aglomerados mais regulares comparativamente aos compósitos contendo GnP H. Devido à diferença de densidades ($\rho_{\text{GnP C}} = [0,2 - 0,4] \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{GnP H}} = [0,03 - 0,1] \text{ g/cm}^3$), os aglomerados poderão apresentar forças coesivas distintas

influenciando a cinética e os mecanismos de como estes são dispersos. Numa primeira análise, é evidente a abrupta diminuição do tamanho dos aglomerados desde a tremonha até à primeira zona de mistura intensiva ($L/D = 8$), mostrando a ação eficaz dos *kneading blocks* em promover a dispersão. A incorporação de 10% (p/p) de GnP C ou GnP H resulta num aumento do tamanho e número de aglomerados observados por M.O. Desde a primeira zona até ao extrudido é visível a diminuição do tamanho dos aglomerados de maiores dimensões para o nanocompósito 10% (p/p) GnP C, não se observando alterações significativas para os restantes nanocompósitos.

A análise quantitativa de todas as imagens disponíveis obtidas por M.O permitiu estudar a evolução do número, tamanho médio e tamanho máximo de aglomerados presentes em 50% ($A_{50\%}$) e 90% ($A_{90\%}$) do total da área de aglomerados analisada (Tabela 6). Os valores de $A_{50\%}$ e $A_{90\%}$ foram obtidos através da frequência cumulativa relativa, tal como exemplificado na Figura 10 para os nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H. As restantes curvas encontram-se no Anexo II.

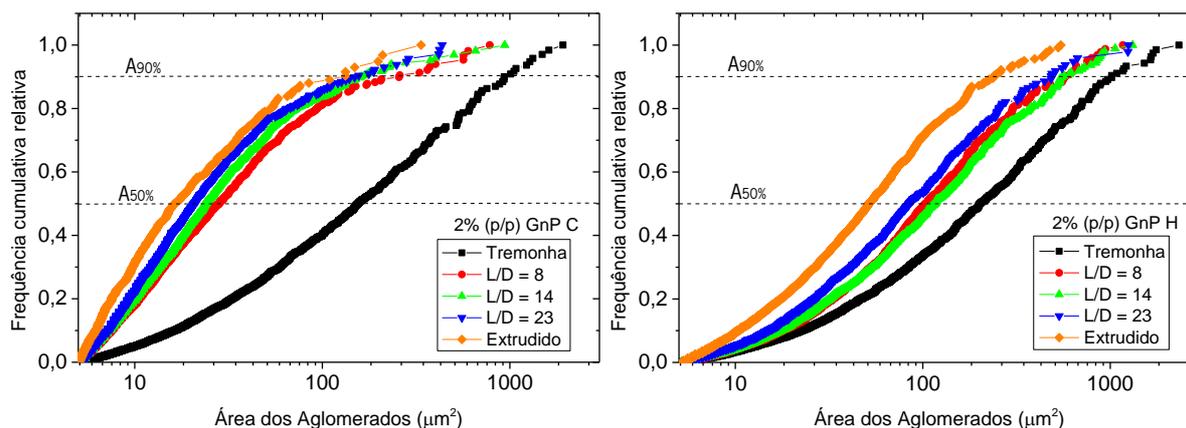


Figura 10 – Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados presentes em nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

Tabela 6 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

		$A_{50\%}$ (μm^2) ^a	$A_{90\%}$ (μm^2) ^b	Nr. ^o (mm^{-2})	Tamanho médio (μm^2)
2% (p/p) GnP C	Tremonha	155,00	932,85	2 413 \pm 131	47,63 \pm 2,05
	L/D = 8	28,32	259,00	2 091 \pm 126	18,93 \pm 0,68
	L/D = 14	23,87	162,95	2 753 \pm 123	17,62 \pm 0,52
	L/D = 23	20,82	156,56	1 745 \pm 158	16,37 \pm 0,96
	Extrudido	16,33	132,81	3 013 \pm 69	13,60 \pm 0,57
10% (p/p) GnP C	Tremonha	3 853,22	17 878,40	1 297 \pm 134	285,92 \pm 67,59
	L/D = 8	42,24	273,75	8 034 \pm 177	21,44 \pm 0,26
	L/D = 14	30,26	176,80	10 092 \pm 740	18,94 \pm 0,13
	L/D = 23	26,45	140,24	8 943 \pm 378	18,56 \pm 0,26
	Extrudido	28,67	121,68	10 796 \pm 429	18,74 \pm 0,75
2% (p/p) GnP H	Tremonha	204,38	1 083,56	2 516 \pm 60	61,14 \pm 2,18
	L/D = 8	103,27	579,06	1 932 \pm 144	47,22 \pm 2,99
	L/D = 14	116,59	566,66	2 388 \pm 82	54,38 \pm 5,36
	L/D = 23	84,94	484,40	1 450 \pm 162	39,92 \pm 1,66
	Extrudido	51,36	240,40	2 269 \pm 76	27,94 \pm 1,92
10% (p/p) GnP H	Tremonha	1 317,82	5 532,09	2 487 \pm 297	154,96 \pm 27,47
	L/D = 8	147,37	759,35	5 048 \pm 303	51,61 \pm 0,24
	L/D = 14	128,53	616,07	5 961 \pm 156	46,17 \pm 0,62
	L/D = 23	103,53	490,03	5 133 \pm 169	42,13 \pm 0,78
	Extrudido	102,36	404,36	5 961 \pm 415	39,32 \pm 0,54

^a 50% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

^b 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

Para ambos os casos, verifica-se redução significativa do tamanho dos aglomerados na transição da tremonha para a primeira zona de mistura intensiva (L/D = 8). Através da Tabela 6, pode-se observar que na tremonha o nanocompósito 2% (p/p) GnP C apresenta aglomerados com áreas máximas para 50% e 90% de 155,00 μm^2 e 932,85 μm^2 , respetivamente. Na primeira zona (L/D = 8) as áreas máximas diminuem consideravelmente ($A_{50\%} = 28,32 \mu\text{m}^2$ e $A_{90\%} = 259,00 \mu\text{m}^2$), bem como a quantidade de aglomerados visíveis (2 413 > 2 091 aglomerados). Também se verifica uma redução significativa no tamanho médio dos aglomerados ($\approx 2,5x$ inferiores aos iniciais). Um comportamento similar foi observado para o nanocompósito contendo 2% (p/p) GnP H. No entanto, este contém aglomerados de maiores dimensões ($A_{50\%} = 103,27 \mu\text{m}^2$ e $A_{90\%} = 579,06 \mu\text{m}^2$) e a diminuição do tamanho médio é menos pronunciada ($\approx 0,8x$ inferiores aos iniciais).

Nanocompósitos contendo 10% (p/p) de GnP C apresentam aglomerados com um tamanho médio, aproximadamente, seis vezes superior aos de 2%. Já para o caso dos nanocompósitos com grafite GnP H, a adição provoca um aumento menos acentuado ($\approx \times 2,5$). Apesar da adição de uma maior quantidade de carga resultar numa menor quantidade de aglomerados, estes apresentam dimensões consideravelmente maiores (10% GnP C: $A_{50\%} = 3\,853\ \mu\text{m}^2$ e $A_{90\%} = 17\,878\ \mu\text{m}^2$, 10% GnP H: $A_{50\%} = 1\,318\ \mu\text{m}^2$ e $A_{90\%} = 5\,532\ \mu\text{m}^2$).

Na segunda zona de mistura intensiva ($L/D = 14$) verifica-se um ligeiro aumento da quantidade de aglomerados visíveis para ambos os nanocompósitos, indicando que fenómenos de reaglomeração podem estar presentes devido à configuração do fuso. Na terceira zona de mistura intensiva ($L/D = 23$), verifica-se uma diminuição da quantidade de aglomerados acompanhada pela diminuição dos valores de $A_{50\%}$, $A_{90\%}$ e do tamanho médio. No extrudido verificou-se um ligeiro aumento da quantidade dos aglomerados, provavelmente induzido pela relaxação do material à saída da feira.

A Tabela 6 confirma a tendência verificada nas imagens de M.O no que diz respeito à diminuição do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) GnP C ao longo de L/D , com a diminuição progressiva dos respetivos índices $A_{50\%}$ e $A_{90\%}$. Estes valores são muito próximos aos obtidos com o nanocompósito com 2% (p/p) de GnP C. Comportamentos similares foram observados com a incorporação de 10% (p/p) de GnP H, apresentando uma diminuição progressiva da $A_{50\%}$ e $A_{90\%}$ ao longo de L/D e ligeiramente superiores à dos nanocompósito com 2% (p/p) GnP H. No entanto, a morfologia final dos nanocompósitos com maior percentagem de grafite é menos refinada, apresentando um maior número de aglomerados visíveis.

A evolução da razão de áreas ao longo da composição para nanocompósitos contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H encontra-se representada na Figura 11.

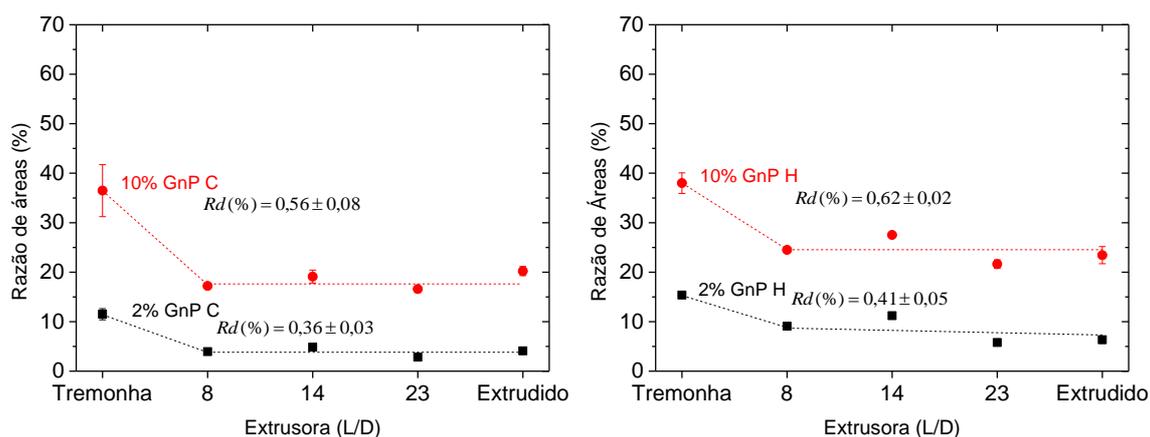


Figura 11 - Evolução da razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

A diminuição da Ra (%) entre a tremonha e a primeira zona ($L/D = 8$) é evidente para ambos os nanocompósitos. Na segunda zona de mistura intensiva ($L/D = 14$), verifica-se um ligeiro aumento de Ra (%), resultado do aumento no número de aglomerados (Tabela 6), que pode ser explicado pela existência de um módulo de passo largo que antecede a segunda zona de mistura intensiva, permitindo a relaxação do fundido e consequentemente reaglomeração da grafite. Para o nanocompósito 2% (p/p) GnP C, a reaglomeração é acompanhada pela diminuição de $A_{90\%}$ e do tamanho médio dos aglomerados, indicando uma reaglomeração preferencial dos aglomerados de menores dimensões. Relativamente ao nanocompósito 2% (p/p) GnP H, a reaglomeração parece ocorrer através dos aglomerados de maiores dimensões, uma vez que o seu tamanho médio aumentou. Este comportamento pode estar relacionado com a dimensão dos aglomerados e com a densidade, podendo resultar num maior entrave ao movimento do conjunto de lamelas quando sujeitas às tensões de corte. Tal como observado por Kalaitzidou *et al.* [22], a grande dificuldade em dispersar grafite de maiores dimensões na matriz de PP deve-se ao facto do seu enrolamento ser mais acentuado.

Numa visão mais global, a dispersão do nanocompósito 2% (p/p) GnP C parece estabilizar logo após a primeira zona de mistura intensiva. Determinando a razão de dispersão (Rd), rácio entre o Ra final (Ra do extrudido) e o Ra inicial (Ra da tremonha), é possível determinar qual das grafites obteve um maior grau de dispersão, sendo este maior para menores valores de Rd (%). Verificou-se um Rd de 0,36% e 0,41% para os nanocompósitos com 2% (p/p) de GnP C e GnP H, respetivamente. Como o nanocompósito com grafite GnP H apresentam um Rd maior, parece necessitar de um maior tempo de residência e/ou maiores tensões de corte para atingir níveis de dispersão idênticos aos dos nanocompósitos com grafite GnP C. Pode-se concluir que diferentes grafites (embora possam ser do

mesmo produtor) apresentam índices de dispersão diferentes, dependendo do tamanho de partícula, densidade, grau de pureza, entre outros.

Nanocompósitos contendo uma maior percentagem de GnP C ou GnP H apresentam níveis de dispersão mais significativos (maior declive) entre a tremonha e a primeira zona ($L/D = 8$). Este comportamento pode ser explicado tendo em consideração que uma maior quantidade de grafite pode induzir um aumento da viscosidade e, conseqüentemente, um aumento das tensões hidrodinâmicas que atuam sob os aglomerados, tal como reportado por Vilaverde *et al.* [54]. No entanto, verifica-se que nanocompósitos com maior percentagem de grafite apresentam uma maior quantidade de aglomerados visíveis, resultando em valores de Ra (%) maiores. A evolução de Ra (%) é praticamente constante ao longo do canal de extrusão ($L/D = 8$ até ao extrudido). De facto, a ação das últimas duas zonas de mistura intensiva ($L/D = 14$ e $L/D = 23$) parece não influenciar a percentagem de grafite visível, mas afeta a distribuição no tamanho dos aglomerados. Os nanocompósitos com 10% (p/p) de grafite GnP C ou GnP H apresentam um Rd de 0,56% e 0,62%, respetivamente, indicando uma maior dispersão do nanocompósito com grafite GnP C.

Como reportado no Capítulo II, a diminuição no tamanho dos aglomerados ao longo de um canal de escoamento tem por base dois mecanismos: rotura (processo rápido) e/ou erosão (processo lento) [47], que habitualmente ocorrem em simultâneo. No entanto, podem haver situações em que um deles tem maior influência na dispersão do que o outro. Através da análise realizada neste projeto não é possível determinar qual o mecanismo com maior impacto na dispersão, sendo necessário um estudo mais aprofundado destes materiais. O recurso a modelos matemáticos [47, 48], tal como a Equação de Rumf adaptada a partículas esféricas (Equação 1) e a Equação do Número de fragmentação (Equação 2), permite prever os mecanismos de dispersão envolvidos na evolução da dispersão ao longo de um canal de extrusão.

1.2 Efeito da funcionalização

O efeito da funcionalização da GnP C e GnP H na sua dispersão durante a manufatura na extrusora de duplo-fuso será apresentado.

Na Figura 12 encontram-se as imagens obtidas por M.O. dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *f*GnP-PP C ou *f*GnP-PP H, durante a sua composição.

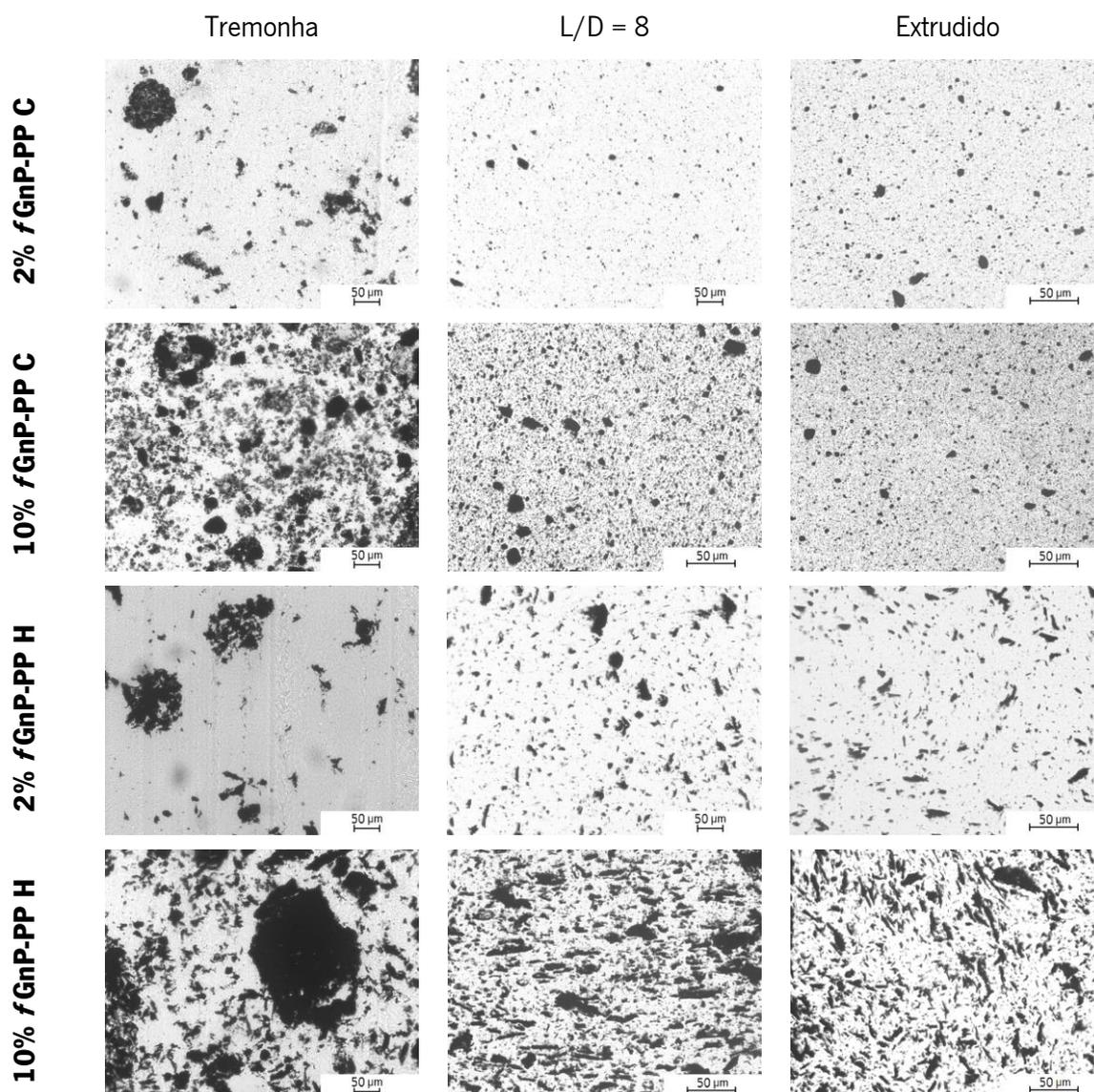


Figura 12 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *f*GnP-PP C ou *f*GnP-PP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

A funcionalização da GnP C melhora o seu nível de dispersão ao longo de L/D, principalmente no que diz respeito a aglomerados de menores dimensões, sendo apenas perceptível para o nanocompósito contendo 10% (p/p) de *f*GnP-PP C. A funcionalização da GnP H resultou em aglomerados de maiores dimensões na tremonha e ao longo de L/D. No entanto, o efeito da funcionalização na alteração da dispersão não é perceptível.

A Tabela 7 apresenta os respetivos índices de dispersão ($A_{50\%}$, $A_{90\%}$, Nr.^o, Tamanho médio) dos nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de *f*GnP-PP C ou *f*GnP-PP H, durante a sua manufatura da extrusora de duplo-fuso.

Tabela 7 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *f*GnP-PP C ou *f*GnP-PP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

		$A_{50\%}$ (μm^2) ^a	$A_{90\%}$ (μm^2) ^b	Nr. ^o (mm^{-2})	Tamanho médio (μm^2)
2% (p/p) <i>f</i>GnP-PP C	Tremonha	1 098,41	9 354,14	609 ± 41	146,69 ± 11,97
	L/D = 8	39,00	300,25	762 ± 57	23,17 ± 1,39
	L/D = 14	38,82	271,46	1 166 ± 79	22,89 ± 0,43
	L/D = 23	37,28	136,79	636 ± 29	22,14 ± 1,41
	Extrudido	24,98	173,17	1 621 ± 94	17,50 ± 0,46
10%(p/p) <i>f</i>GnP-PP C	Tremonha	1 531,43	14 315,23	2 208 ± 256	165,79 ± 16,82
	L/D = 8	25,83	199,03	6 394 ± 385	17,60 ± 0,42
	L/D = 14	25,97	167,38	3 826 ± 228	17,30 ± 0,52
	L/D = 23	21,61	101,11	3 756 ± 401	15,59 ± 0,56
	Extrudido	20,01	139,61	4 197 ± 540	15,08 ± 0,61
2% (p/p) <i>f</i>GnP-PP H	Tremonha	4 532,92	13 141,19	365 ± 32	328,26 ± 14,66
	L/D = 8	205,61	1 314,84	939 ± 112	74,94 ± 5,54
	L/D = 14	176,65	876,37	1 446 ± 199	67,49 ± 3,42
	L/D = 23	124,17	818,67	971 ± 57	50,39 ± 4,55
	Extrudido	49,94	273,42	1 833 ± 175	28,69 ± 1,79
10% (p/p) <i>f</i>GnP-PP H	Tremonha	20 662,46	48 827,65	753 ± 70	623,06 ± 58,29
	L/D = 8	195,78	942,73	4 286 ± 211	58,23 ± 1,14
	L/D = 14	183,03	876,80	4 665 ± 34	57,94 ± 0,61
	L/D = 23	179,57	887,40	4 502 ± 251	56,38 ± 0,76
	Extrudido	136,77	666,48	4 707 ± 108	51,45 ± 1,42

^a 50% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

^b 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

Através da Tabela 7 verifica-se uma menor quantidade de aglomerados no nanocompósito com 2% (p/p) de *f*GnP C na tremonha (609 aglomerados) mas de maiores dimensões (tam.méd. = 146,69 μm^2), comparativamente ao nanocompósito 2% (p/p) GnP C (2 413 aglomerados, tam.méd. = 47,63 μm^2). A incorporação de uma maior quantidade de *f*GnP-PP C induz o aumento do número de aglomerados, embora com menores dimensões (2 208 aglomerados, tam.méd. = 165,79 μm^2), comparativamente ao nanocompósito 10% (p/p) GnP C (1 008 aglomerados, tam.méd. = 486,67 μm^2). Não se observam alterações significativas na morfologia ao longo de L/D para estes nanocompósitos, verificando-se sempre um aumento da quantidade de aglomerados visíveis no extrudido.

Relativamente aos nanocompósitos de PP com grafite GnP H, verifica-se que a funcionalização resultou em aglomerados de maiores dimensões na tremonha. A evolução ao longo de L/D até ao extrudido é muito idêntica à dos nanocompósitos com grafite não-funcionalizada, apresentando um menor número de aglomerados visíveis mas de maiores dimensões. Tal como reportado por Novais *et al.* [52], a dispersão dos aglomerados de nanofibras de carbono funcionalizadas e enxertadas com PP-*g*AM revelou-se mais gradual, originando aglomerados de maiores dimensões. Este comportamento foi explicado tendo em consideração a diminuição da viscosidade resultante da incorporação de PP-*g*AM (menor massa molecular). Mais recentemente, Santos *et al.* [55] também verificou o mesmo efeito da diminuição da viscosidade após funcionalização química da grafite enxertada com PP-*g*AM. Tendo em conta a dificuldade de dispersão deste tipo de grafite verificada no ponto 1.1 do Capítulo IV, a diminuição da viscosidade diminui as tensões de corte geradas sobre os aglomerados de grafite, dificultando ainda mais a sua dispersão.

Para uma melhor perceção da cinética de dispersão encontra-se na Figura 13 a evolução da Ra (%) para os nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de grafite GnP C ou GnP H, não-funcionalizada ou funcionalizada, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

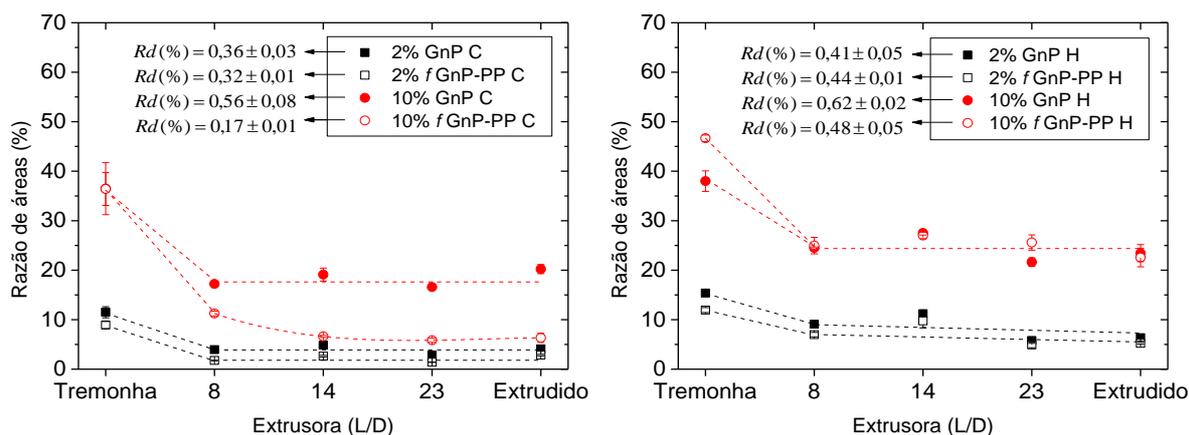


Figura 13 – Evolução da razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% de GnP C ou GnP H, não-funcionalizada ou funcionalizada, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

Para o nanocompósito 2% (p/p) *f*GnP-PP C há uma ligeira diminuição da quantidade de aglomerados visíveis, resultando em valores de Ra (%) ligeiramente inferiores aos do nanocompósito 2% (p/p) GnP C, ao longo da manufatura. O efeito da funcionalização torna-se evidente com a adição de 10% (p/p) de grafite. A dispersão do nanocompósito 10% (p/p) *f*GnP-PP C aumentou sempre ao longo de L/D, contrariando o nível de dispersão constante verificada no nanocompósito 10% (p/p) GnP C. A dispersão estabiliza após a segunda zona (L/D = 14) e o aumento de Ra (%) no extrudido é menos pronunciado comparativamente ao nanocompósito 10% (p/p) GnP C. Verifica-se que com a funcionalização o valor da razão Rd (%) diminui, sendo esta diminuição mais acentuada com a adição de 10% de grafite (Figura 13). Desta forma, pode-se concluir que a funcionalização tem uma contribuição positiva no aumento da dispersão da grafite GnP C.

Relativamente aos nanocompósitos de PP com grafite GnP H, torna-se evidente que a funcionalização não desempenhou um papel preponderante no aumento da dispersão. A evolução do número e área de aglomerados durante a manufatura é idêntica ao dos nanocompósitos com grafite não-funcionalizada. Deste modo, pode-se concluir que as tensões hidrodinâmicas resultantes do processo de composição do nanocompósito não são suficientemente elevadas para uma dispersão eficaz dos aglomerados da grafite GnP H não-funcionalizada e funcionalizada.

2. Processamento

2.1 Efeito do tipo e da quantidade de carga

Apesar da composição de nanocompósitos numa extrusora de duplo-fuso permitir aumentar a dispersão de diferentes *grades* de grafite exfoliada no fundido, do ponto de vista industrial é importante perceber se esse nível de dispersão sofre alterações após o processamento e quais as implicações nas suas propriedades finais. Assim, os nanocompósitos anteriores foram granulados, moídos sob condições criogénicas e processados numa mini-extrusora mono-fuso a duas velocidades diferentes (20 rpm e 80 rpm), com o objetivo de compreender a influência das condições de processamento na cinética de dispersão de diferentes tipos de grafite exfoliada. A evolução da morfologia das composições com grafite exfoliada não-funcionalizada, entre a primeira zona ($L/D = 13$) e o extrudido no processamento, encontra-se ilustrada na Figura 14 e Figura 15. As imagens das restantes zonas encontram-se no Anexo II.

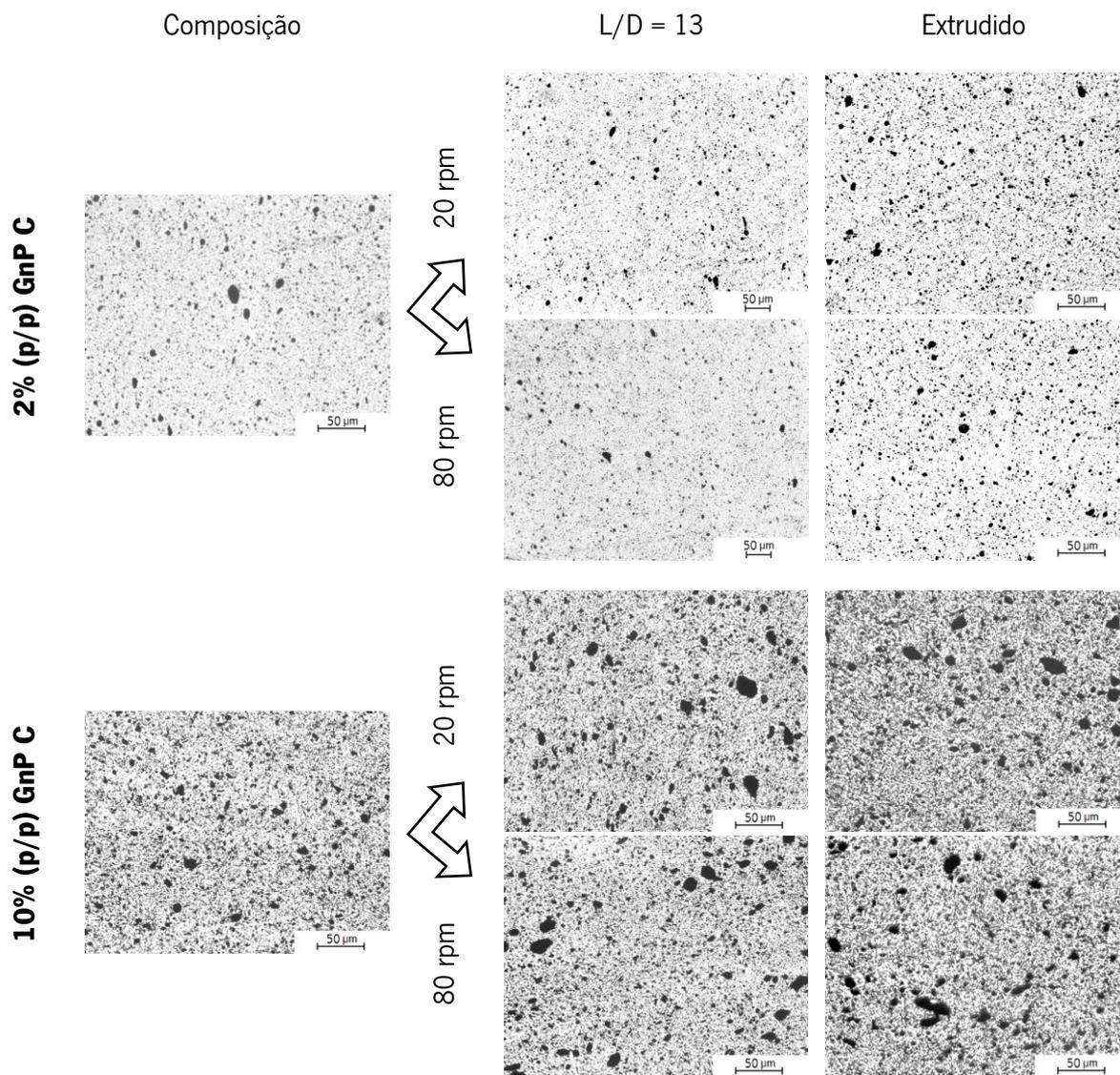


Figura 14 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

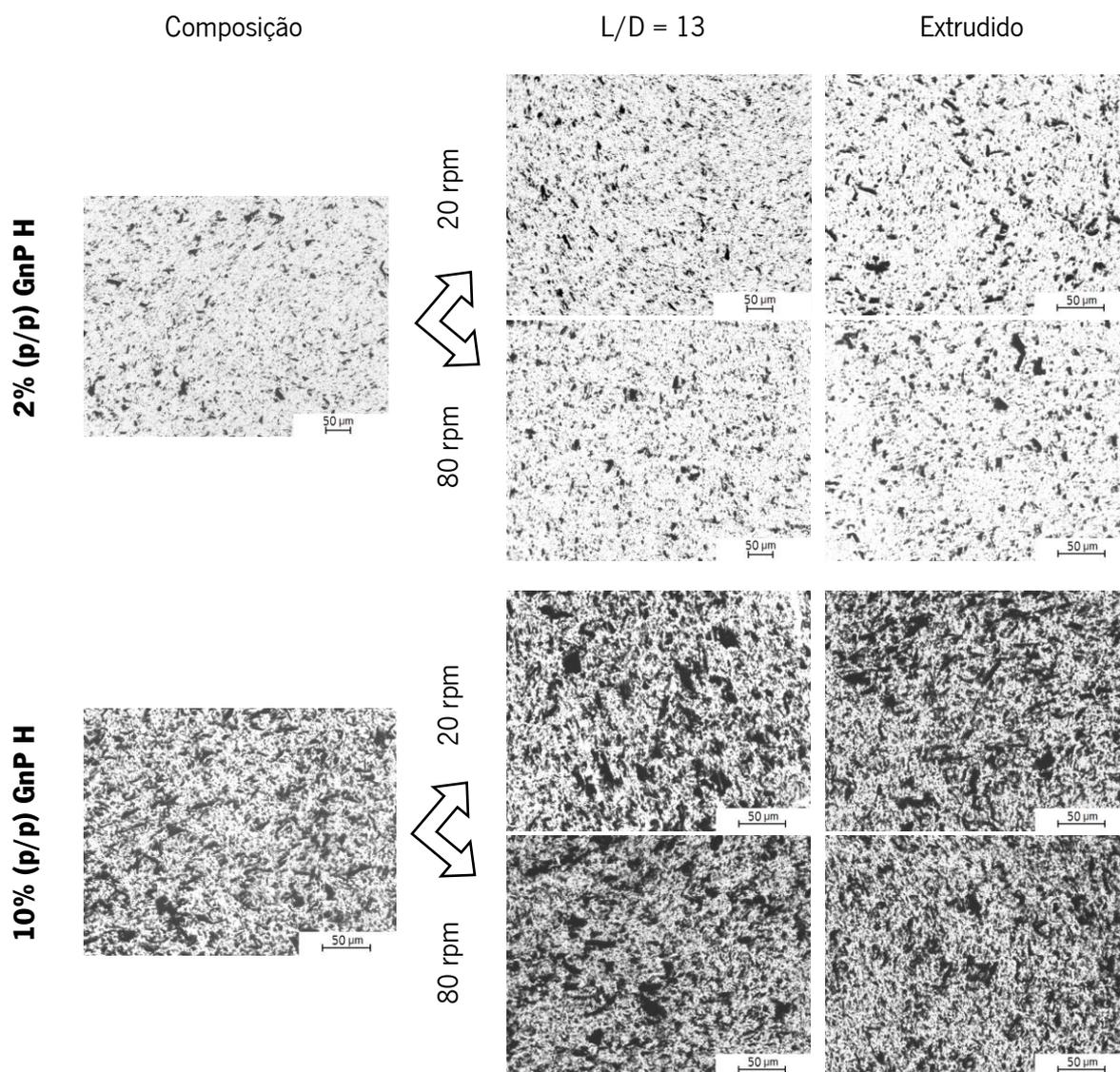


Figura 15 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

As imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos contendo 2% (p/p) de grafite durante o processamento não evidencia quaisquer alterações da sua morfologia. No entanto, o processamento de nanocompósitos contendo uma maior quantidade incorporada sob condições menos agressivas às da sua composição resulta em fenômenos de reaglomeração visíveis diretamente por M.O.

Na Tabela 8 e Tabela 9, encontra-se os resultados da análise quantitativa das imagens de M.O dos nanocompósitos.

Tabela 8 - Evolução da dispersão de nanocompósitos contendo 2% ou 10% (p/p) GnP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

	A_{50%} (μm²)^a	A_{90%} (μm²)^b	Nr.^a (mm⁻²)	Tamanho médio (μm²)
2% (p/p) GnP C				
20 rpm				
Composição	16,33	132,81	3 013 ± 69	13,60 ± 0,57
L/D = 13	16,34	78,53	4 962 ± 226	13,66 ± 0,19
L/D = 19	18,06	95,44	4 399 ± 428	14,66 ± 0,84
L/D = 24	17,77	90,85	4 200 ± 249	14,28 ± 0,12
Extrudido	11,15	47,63	6 711 ± 166	10,73 ± 0,14
80 rpm				
Composição	16,33	132,81	3 013 ± 69	13,60 ± 0,57
L/D = 13	16,91	85,98	4 527 ± 433	14,13 ± 0,73
L/D = 19	18,84	138,16	3 303 ± 706	15,13 ± 1,05
L/D = 24	17,48	77,38	2 929 ± 66	14,48 ± 0,46
Extrudido	11,08	61,13	4 912 ± 160	10,81 ± 0,31
10% (p/p) GnP C				
20 rpm				
Composição	28,67	121,68	10 796 ± 429	18,74 ± 0,75
L/D = 13	44,46	330,75	10 765 ± 677	23,53 ± 0,65
L/D = 19	49,93	274,24	12 243 ± 405	25,52 ± 0,53
L/D = 24	34,90	280,40	10 920 ± 296	21,33 ± 2,29
Extrudido	53,99	364,81	10 417 ± 309	26,93 ± 0,31
80 rpm				
Composição	28,67	121,68	10 796 ± 429	18,74 ± 0,75
L/D = 13	35,25	211,15	11 918 ± 285	21,31 ± 0,36
L/D = 19	44,67	248,68	11 778 ± 806	24,04 ± 2,46
L/D = 24	31,72	248,82	11 214 ± 663	20,57 ± 0,79
Extrudido	41,29	298,19	8 835 ± 451	22,41 ± 1,00

^a 50% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

^b 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

Tabela 9 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

	A_{50%} (μm²)^a	A_{90%} (μm²)^b	Nr.^a (mm⁻²)	Tamanho médio (μm²)	
20 rpm					
2% (p/p) GnP H	Composição	51,36	240,40	2 269 ± 76	27,94 ± 1,92
	L/D = 13	55,76	264,39	3 901 ± 277	29,48 ± 2,57
	L/D = 19	67,08	286,31	3 575 ± 125	31,85 ± 0,90
	L/D = 24	83,07	454,43	2 956 ± 134	36,20 ± 1,69
	Extrudido	45,01	248,34	4 715 ± 253	24,52 ± 1,15
80 rpm					
2% (p/p) GnP H	Composição	51,36	240,40	2 269 ± 76	27,94 ± 1,92
	L/D = 13	73,08	319,99	3 250 ± 123	32,32 ± 1,50
	L/D = 19	72,79	303,15	2 825 ± 272	33,91 ± 1,77
	L/D = 24	52,24	205,24	2 965 ± 196	27,54 ± 1,48
	Extrudido	36,98	175,83	3 721 ± 227	23,16 ± 0,95
20 rpm					
10% (p/p) GnP H	Composição	102,36	404,36	5 961 ± 415	39,32 ± 0,54
	L/D = 13	256,03	1 198,55	5 377 ± 264	65,50 ± 3,19
	L/D = 19	288,85	1 135,94	5 056 ± 345	68,19 ± 3,24
	L/D = 24	247,58	1 532,13	5 307 ± 47	63,45 ± 1,92
	Extrudido	327,42	1 341,07	5 837 ± 394	60,93 ± 2,42
80 rpm					
10% (p/p) GnP H	Composição	102,36	404,36	5 961 ± 415	39,32 ± 0,54
	L/D = 13	324,10	1 455,13	5 493 ± 166	64,24 ± 1,93
	L/D = 19	245,98	1 312,88	4 943 ± 88	66,49 ± 2,00
	L/D = 24	222,30	1 196,05	5 659 ± 261	61,99 ± 1,42
	Extrudido	215,37	975,21	5 794 ± 118	58,70 ± 0,60

^a 50% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

^b 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

É importante lembrar que a primeira zona (L/D = 13) encontra-se na transição entre a zona de transporte de sólidos e a zona de fusão, zona esta onde existem sólidos que estão a ser aquecidos e fundidos. A segunda zona (L/D = 19) encontra-se no fim da zona de fusão, onde, em teoria, todo o material já se encontra fundido, seguindo-se a terceira zona (L/D = 24) localizada na zona de bombagem.

Relativamente aos nanocompósitos com 2% (p/p) de grafite, verifica-se que o número de aglomerados aumenta na primeira zona (L/D = 13), independentemente da velocidade de processamento. Esta zona é caracterizada por baixa taxas de corte, pelo que a velocidade de processamento deverá ter pouca influência na dispersão. Ao longo de L/D, a dispersão tende a aumentar, devido essencialmente à

diminuição do número de aglomerados, embora esta seja ligeiramente mais pronunciada para os nanocompósitos processados a 80 rpm. No caso do nanocompósito 2% (p/p) GnP H, a terceira zona apresenta a mesma quantidade de aglomerados para as duas velocidades de processamento, pelo que se pode concluir que as tensões de corte desenvolvidas não são suficientemente elevadas para induzir alterações significativas na dispersão. Já para o nanocompósito 2% (p/p) GnP C, a velocidade de processamento mais alta resulta numa menor quantidade de aglomerados na terceira zona ($L/D = 24$). Após processamento, o nanocompósito 2% (p/p) GnP H apresenta aglomerados de maiores dimensões do que o nanocompósito 2% (p/p) GnP C.

Com a adição de uma maior quantidade de grafite, verifica-se que para ambos os nanocompósitos com 10% (p/p) a passagem do material pela primeira zona ($L/D = 13$) resulta essencialmente no aumento do tamanho dos aglomerados, sendo este aumento mais expressivo para o nanocompósito 10% (p/p) GnP H. Contrariamente ao que foi observado para os nanocompósitos contendo 2% (p/p) de GnP C, a morfologia final do extrudido do nanocompósito com 10% (p/p) de GnP C apresenta, para ambas as velocidades, aglomerados de maiores dimensões, comparativamente aos aglomerados da composição.

Relativamente ao nanocompósito 10% (p/p) GnP H, a Tabela 9 mostra que a reaglomeração observada é acompanhada pelo aumento do tamanho médio dos aglomerados. Por outro lado, a quantidade destes é praticamente constante durante todo o processamento. Apesar da quantidade final de aglomerados visíveis ser idêntica à da composição, estes apresentam dimensões consideravelmente superiores. De forma geral, o processamento de ambos os nanocompósitos apresenta uma morfologia final mais grosseira do que a da respetiva composição.

Alig *et al.* [18], verificaram que a indução de taxas de corte mais baixas poderiam dispersar os CNTs que reaglomeraram após um processo de tratamento térmico. Concluiu que os aglomerados resultantes da reaglomeração não são tão compactos como os iniciais, sendo mais facilmente dispersos. Nestes projetos, os resultados não indicam uma dispersão mais facilitada após reaglomeração.

O efeito das condições de processamento na evolução da razão de áreas dos nanocompósitos contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H está representado na Figura 16.

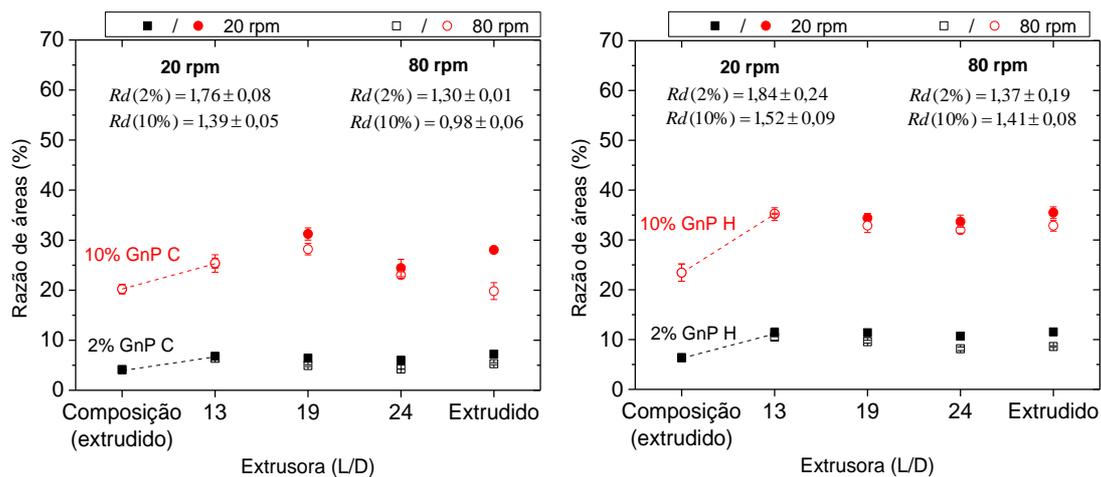


Figura 16 – Evolução da Razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) GnP C ou GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

Numa primeira análise, é visível uma maior tendência à reaglomeração dos nanocompósitos com grafite GnP H, uma vez que apresentam um aumento de Ra (%) mais acentuado entre o estado inicial (composição) e a primeira zona (L/D = 13), comparativamente aos nanocompósitos com grafite GnP C. Também se pode concluir que a adição de uma maior percentagem de carga resulta numa maior tendência à reaglomeração. Na posição L/D = 13, o nível de dispersão obtido é idêntico para ambas as velocidades de processamento. A partir deste ponto, verifica-se que o grau de dispersão é tanto maior quanto maior a velocidade (80 rpm), embora os nanocompósitos apresentem morfologias idênticas. A utilização de duas velocidades distintas resulta, essencialmente, na aplicação de taxas de corte e de tempos de residência (tr) diferentes. Estes fatores influenciam a cinética de dispersão dos aglomerados, tal como reportado por Villmow *et al.* [58]. Tendo em consideração os resultados obtidos e os tempos de residência medidos ($tr_{20rpm} = 160$ seg e $tr_{80rpm} = 30$ seg), verifica-se que as taxas de corte aplicadas parecem desempenhar um papel preponderante na evolução do grau de dispersão.

Também é possível verificar que, no geral, o aumento da dispersão é mais acentuado entre a segunda (L/D = 19) e a terceira zona (L/D = 24). Este comportamento é compatível com a posição das válvulas de recolha das amostras em relação à configuração do fuso (Figura 8). A primeira válvula (L/D = 13) corresponde à fase inicial da zona de transição após a zona de transporte de sólidos, sendo caracterizada por taxas de corte baixas, permitindo a reaglomeração da grafite exfoliada. Há medida que o material avança, o espaçamento entre o diâmetro interno do fuso e as paredes do cilindro de extrusão vai diminuindo, resultando num aumento da taxa de corte e promovendo a dispersão. A utilização de uma maior velocidade de rotação do fuso induz níveis de dispersão ligeiramente superiores, embora não seja significativo na alteração da morfologia final.

De um modo geral, o processamento provoca uma reaglomeração após fusão do material, seguida de uma dispersão pouco significativa ao longo de L/D. Importante salientar que apesar do grau de dispersão aumentar ligeiramente entre a primeira (L/D = 13) e a terceira zona (L/D = 24), verifica-se que este se encontra consideravelmente abaixo dos níveis de dispersão alcançados durante a sua composição.

Relativamente ao nanocompósito 10% (p/p) GnP C, este tende a demorar mais tempo a atingir o ponto máximo de reaglomeração (L/D = 19). Este nanocompósito apresenta um comportamento anormal e diferente dos demais nanocompósitos, verificando-se um atraso na reaglomeração. Estes resultados não vão de encontro ao esperado, pelo que a experiência deve ser repetida de forma a avaliar a veracidade destes valores.

Neste contexto (processamento), valores de rácio Rd (%) acima de 1% indicam reaglomeração do nanocompósito após processamento, sendo a reaglomeração mais acentuada para rácios mais elevados (Figura 16). Verifica-se reaglomeração em todos os nanocompósitos, sendo esta ligeiramente mais acentuada para a velocidade de processamento mais baixa. Apesar da reaglomeração verificada na primeira zona (L/D = 13) ser mais acentuada para os nanocompósitos com 10% (p/p) de grafite, estes apresentam valores de Rd (%) mais baixos comparativamente aos nanocompósitos com 2%. Esta observação pode ser explicada pelo aumento da viscosidade resultante da maior percentagem de carga presente, promovendo tensões de corte mais elevadas e, conseqüentemente, maiores níveis de dispersão. Também se verifica uma reaglomeração final mais acentuada para os nanocompósitos com grafite GnP H.

2.2 Efeito da funcionalização

De forma a perceber o efeito da funcionalização no processamento dos diferentes nanocompósitos, imagens de M.O ilustrando a evolução da sua morfologia ao longo L/D encontram-se apresentadas na Figura 17 e Figura 18.

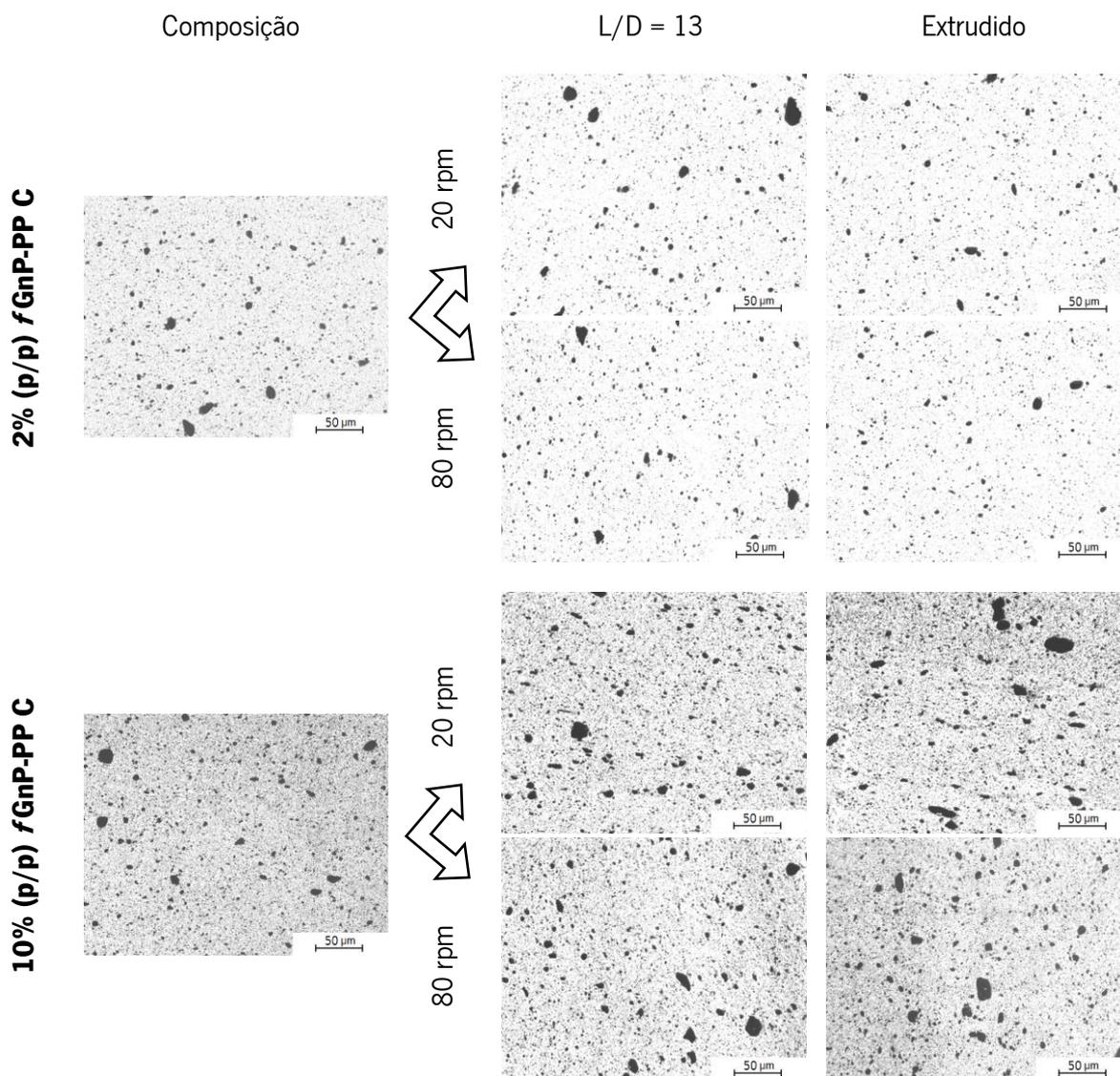


Figura 17 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

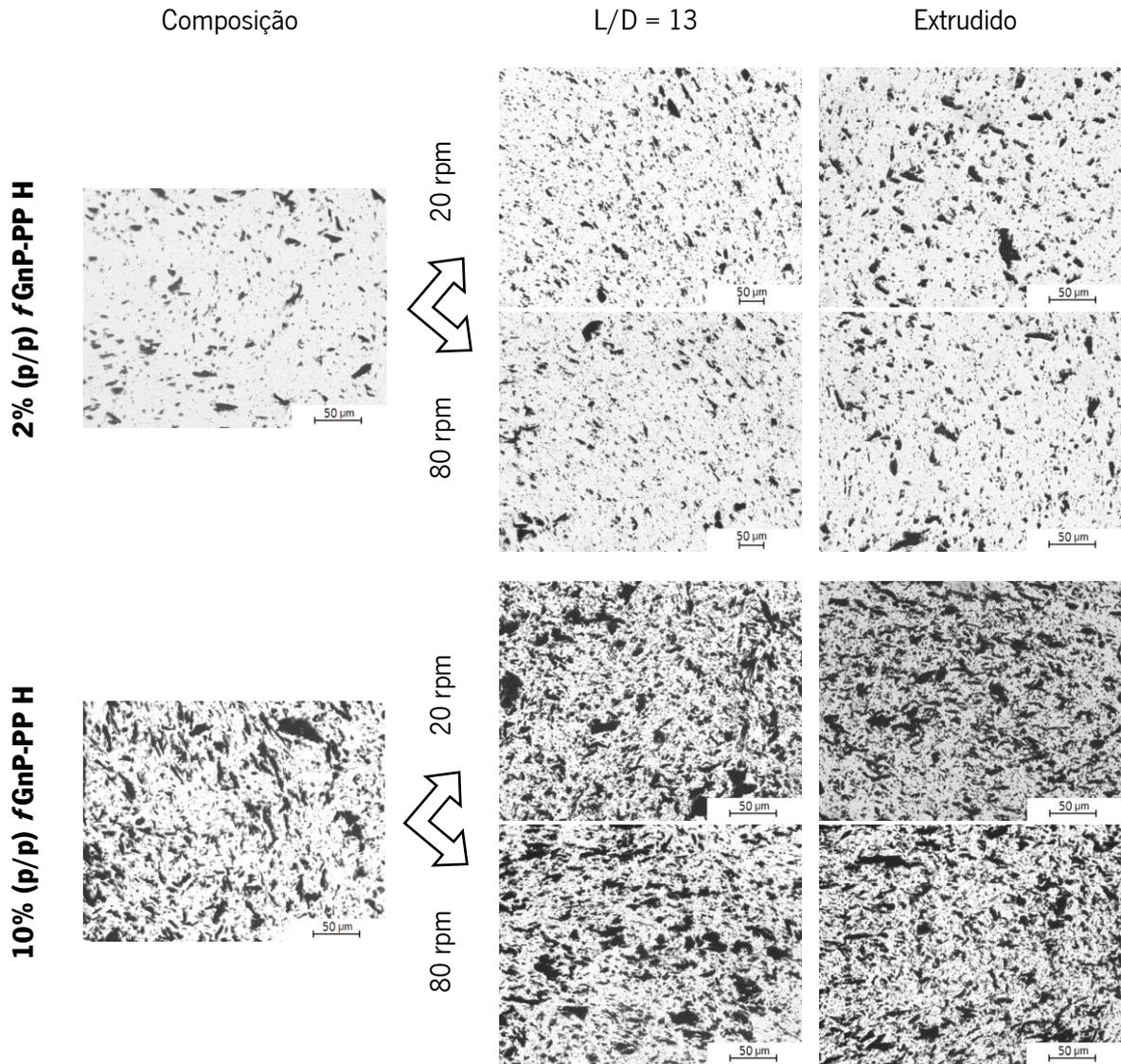


Figura 18 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *fGnP-PP H*, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

Não são perceptíveis variações significativas durante o processamento dos nanocompósitos através das imagens de M.O. Na Tabela 10 e Tabela 11 encontram-se os índices de dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *fGnP-PP C* ou de *fGnP-PP H*, durante o seu processamento, respetivamente.

Tabela 10 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

	A_{50%} (μm²)^a	A_{90%} (μm²)^b	Nr.^o (mm⁻²)	Tamanho médio (μm²)	
20 rpm					
2% (p/p) fGnP-PP C	Composição	24,98	173,17	1 621 ± 94	17,50 ± 0,46
	L/D = 13	39,68	203,74	1 505 ± 223	21,19 ± 1,04
	L/D = 19	23,96	159,70	1 601 ± 80	16,96 ± 0,27
	L/D = 24	23,68	128,95	1 323 ± 20	16,20 ± 0,28
	Extrudido	24,65	126,45	1 338 ± 13	16,89 ± 0,15
	80 rpm				
	Composição	24,98	173,17	1 621 ± 94	17,50 ± 0,46
	L/D = 13	25,14	165,44	1 578 ± 62	16,52 ± 0,56
	L/D = 19	24,65	100,62	1 478 ± 95	16,40 ± 0,81
	L/D = 24	22,23	77,70	1 276 ± 16	15,69 ± 0,37
Extrudido	21,75	84,28	1 246 ± 22	16,22 ± 0,61	
20 rpm					
10% (p/p) fGnP-PP C	Composição	30,82	204,57	2 580 ± 142	18,17 ± 0,23
	L/D = 13	24,58	132,27	3 601 ± 13	16,82 ± 0,11
	L/D = 19	28,81	123,68	3 145 ± 272	18,17 ± 0,83
	L/D = 24	29,16	197,85	2 816 ± 228	18,27 ± 0,75
	Extrudido	27,63	367,52	3 891 ± 265	17,94 ± 0,31
	80 rpm				
	Composição	30,82	204,57	2 580 ± 142	18,17 ± 0,23
	L/D = 13	25,49	152,22	3 164 ± 41	17,21 ± 0,06
	L/D = 19	23,75	117,66	3 176 ± 225	16,21 ± 0,70
	L/D = 24	31,51	131,65	2 642 ± 327	17,82 ± 0,17
Extrudido	27,42	238,37	3 199 ± 261	17,86 ± 0,47	

^a 50% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

^b 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

Através da Tabela 10 não se verifica alterações significativas da dispersão dos nanocompósito 2% (p/p) fGnP-PP C no início do seu processamento. Ao longo de L/D há uma diminuição da quantidade e do tamanho dos aglomerados visíveis indicando o aumento da dispersão. Comparativamente ao nanocompósito 2% (p/p) GnP C, a reaglomeração observada na primeira zona (L/D = 13) não se verificou após funcionalização. Com a adição de 10% (p/p) de grafite funcionalizada observa-se um aumento da quantidade de aglomerados visíveis no início do processamento, havendo posterior dispersão ao longo de L/D. Comparativamente com os nanocompósitos 10% (p/p) GnP C processados, os nanocompósitos funcionalizados apresentam menor quantidade de aglomerados visíveis e de tamanho médio inferiores após processamento.

Tabela 11 - Evolução da dispersão dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

	A_{50%} (μm²)^a	A_{90%} (μm²)^b	Nr.^a (mm⁻²)	Tamanho médio (μm²)	
20 rpm					
2% (p/p) fGnP-PP H	Composição	49,94	273,42	1 833 ± 175	28,69 ± 1,79
	L/D = 13	88,49	404,48	2 234 ± 301	38,41 ± 0,18
	L/D = 19	94,20	526,37	2 579 ± 14	40,62 ± 0,73
	L/D = 24	94,48	479,84	2 455 ± 118	39,53 ± 1,29
	Extrudido	67,38	321,95	3 439 ± 220	30,46 ± 1,26
80 rpm					
2% (p/p) fGnP-PP H	Composição	49,94	273,42	1 833 ± 175	28,69 ± 1,79
	L/D = 13	94,77	576,32	2 642 ± 86	39,54 ± 1,25
	L/D = 19	91,34	574,61	2 371 ± 106	38,48 ± 0,96
	L/D = 24	75,07	382,22	2 154 ± 37	35,23 ± 1,26
	Extrudido	51,52	269,11	3 532 ± 145	26,66 ± 0,63
20 rpm					
10% (p/p) fGnP-PP H	Composição	136,77	666,48	4 707 ± 108	51,45 ± 1,42
	L/D = 13	164,13	881,86	5 821 ± 470	51,59 ± 1,87
	L/D = 19	237,47	925,28	5 609 ± 331	59,19 ± 2,15
	L/D = 24	170,71	804,16	5 237 ± 550	53,89 ± 1,63
	Extrudido	154,09	674,03	5 926 ± 267	48,08 ± 2,62
80 rpm					
10% (p/p) fGnP-PP H	Composição	136,77	666,48	4 707 ± 108	51,45 ± 1,42
	L/D = 13	183,24	1 060,60	5 636 ± 93	52,34 ± 1,76
	L/D = 19	182,55	763,57	5 276 ± 20	53,74 ± 0,56
	L/D = 24	168,91	785,67	5 311 ± 212	51,12 ± 0,42
	Extrudido	133,45	622,23	5 678 ± 148	48,42 ± 1,52

^a 50% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

^b 90% dos aglomerados apresentam área igual ou inferior ao valor apresentado

Através da Tabela 11 verifica-se que ambos os nanocompósitos com grafite GnP H funcionalizada apresentam um aumento do tamanho dos aglomerados visíveis no início do processamento. Ao longo de L/D, a morfologia tende a ser constante, não se verificando variações significativas na dispersão. Após processamento, o número de aglomerados visíveis é sempre superior ao da composição. A dimensão dos aglomerados no extrudido dos nanocompósitos com 2% (p/p) de grafite funcionalizada é maior do que dos nanocompósitos com grafite não-funcionalizada. Já para os nanocompósitos com 10% (p/p), verifica-se o oposto.

Na Figura 19 encontram-se os resultados da evolução da dispersão em Ra (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C ou fGnP-PP H, durante o seu processamento.

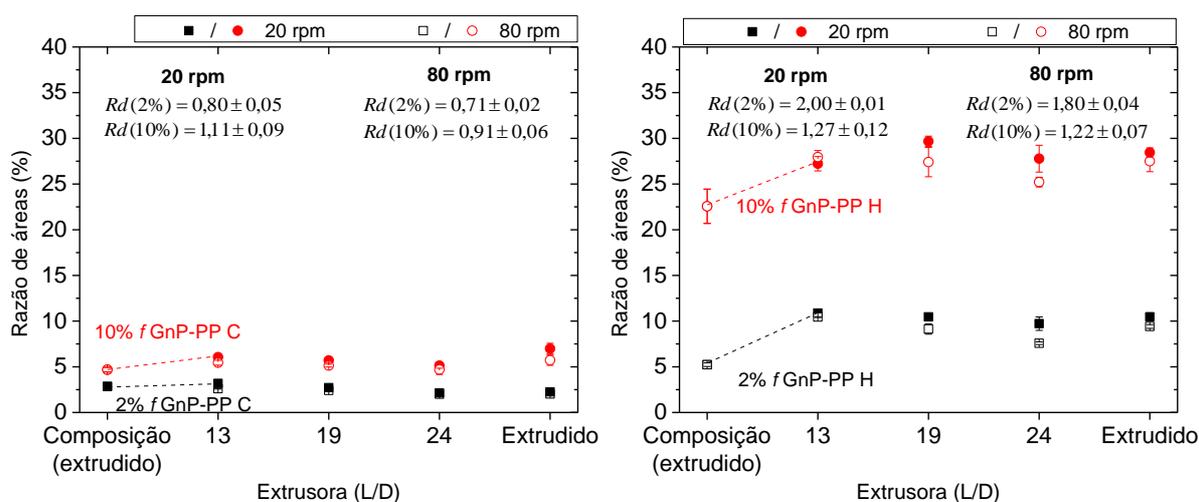


Figura 19 – Evolução da razão de áreas (%) dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C ou fGnP-PP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

Como se pode verificar para os nanocompósitos de PP com GnP C, a funcionalização tem um efeito positivo na prevenção da sua reaglomeração no início do processamento ($L/D = 13$). A variação verificada no nanocompósito 2% (p/p) fGnP-PP C é praticamente insignificante, havendo uma dispersão contínua ao longo de L/D . Em ambos os casos visualiza-se que a evolução da dispersão é independente da velocidade de rotação do fuso. Verifica-se, também, que os valores de Rd (%) se encontram abaixo de 1% e são inferiores aos dos nanocompósitos processados com grafite GnP C não-funcionalizada. Estes resultados indicam que a funcionalização impede a reaglomeração da grafite GnP C, permitindo atingir níveis de dispersão mais elevados após processamento, comparativamente aos níveis da composição.

Relativamente ao nanocompósito de PP com 2% (p/p) GnP H, a funcionalização parece ter pouco efeito na dispersão dos aglomerados. No entanto, verifica-se que a incorporação de maiores quantidades de fGnP-PP H parece atrasar a reaglomeração durante o processamento e induzir níveis de dispersão mais altos. Comparativamente aos nanocompósitos processados com grafite GnP H não-funcionalizada, Rd (%) aumentou para o nanocompósito com 2% (p/p) de grafite funcionalizada, mas diminuiu para o nanocompósito com 10% (p/p).

Tal como já referido, Novais *et al.* [52] verificou que a funcionalização provocou uma diminuição na viscosidade do sistema. Com a diminuição da viscosidade, as taxas de corte aplicadas aos aglomerados serão menores, podendo ser uma explicação para a independência da velocidade de processamento com o nível de dispersão.

3. Condutividade elétrica

A análise da microscopia ótica revelou que a utilização de diferentes tipos de grafite resultou em nanocompósitos com morfologias distintas. Sabe-se através da literatura, que o nível de dispersão e a morfologia dos aglomerados afeta as propriedades finais do nanocompósito [22]. Como o polipropileno é isolante elétrico, a adição de cargas condutoras, como a grafite exfoliada, tem como grande objetivo aumentar a condutividade elétrica do material final. A avaliação das propriedades elétricas dos nanocompósitos é importante para uma melhor compreensão dos efeitos da microestrutura nas suas propriedades finais. Na Figura 20 apresenta-se os valores da condutividade elétrica em corrente contínua (DC), σ ($S.m^{-1}$), medidos para os nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, não-funcionalizada ou funcionalizada, após a composição e o processamento. A condutividade elétrica do PP sem cargas é aproximadamente $2 \times 10^{-12} S.m^{-1}$.

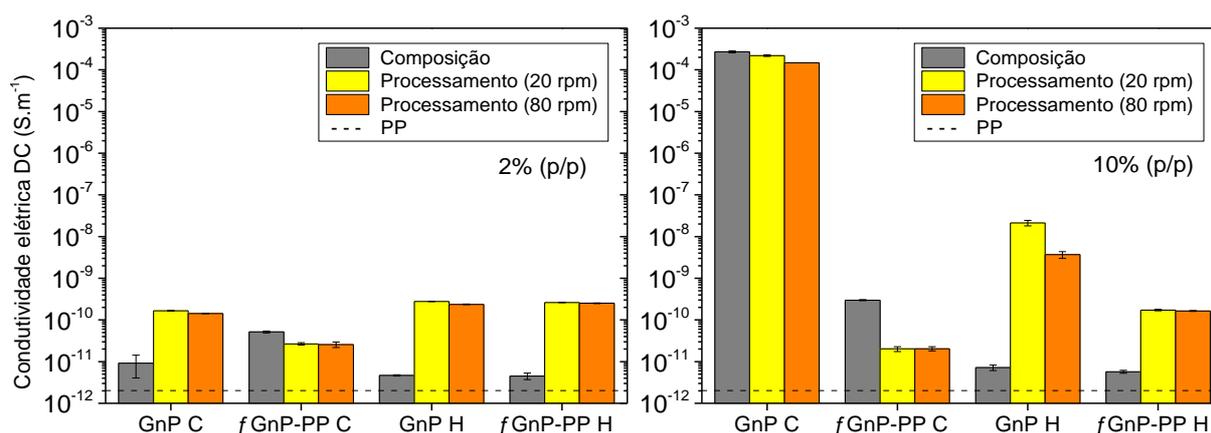


Figura 20 - Condutividade elétrica DC ($S.m^{-1}$) dos nanocompósitos de PP com 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, não funcionalizada ou funcionalizada, após composição ou processamento.

- Efeito do tipo de grafite

A incorporação de 2% (p/p) de GnP C ou GnP H na composição não induz alterações significativas na resistividade da matriz polimérica. No entanto, os nanocompósitos exibem um aumento do valor da condutividade elétrica em duas ordens de grandeza após processamento. Estes resultados indicam que a presença de aglomerados de maiores dimensões e/ou em maior número é importante para a formação de uma rede condutora de grafite interligada (GnP-GnP) que permite o transporte da corrente elétrica. Resultados similares foram reportados por Vilaverde *et al.* [54], concluindo-se que menores condutividades elétricas AC (corrente alternada) foram obtidas com a carga homoganeamente dispersa.

A variação da condutividade elétrica de amostras recolhidas ao longo da mini-extrusora de duplo-fuso (composição) foi avaliada para nanocompósitos contendo 2 % (p/p) de GnP H. A Figura 21 mostra que a condutividade elétrica ao longo da composição não varia significativamente, embora sejam superiores comparativamente ao extrudido. Tal como verificado no ponto 1.1 do Capítulo IV, a morfologia ao longo do canal de extrusão apresenta aglomerados de maiores dimensões, podendo justificar o maior valor da condutividade elétrica verificado. Seria igualmente importante avaliar a evolução da condutividade elétrica ao longo do processamento, sendo esta uma das sugestões de trabalho futuro.

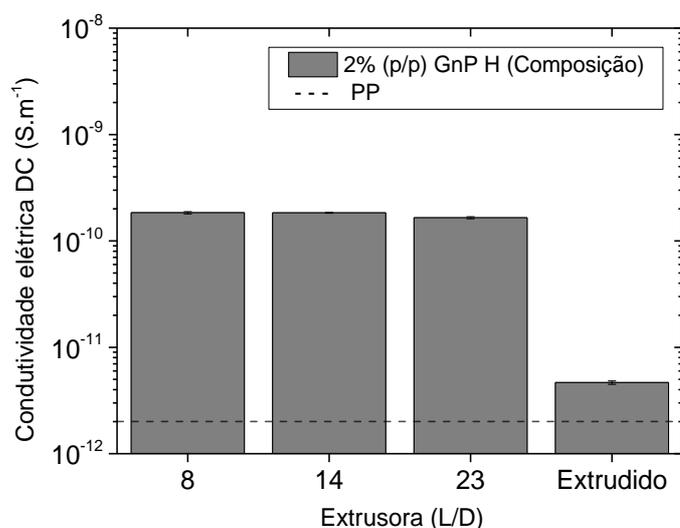


Figura 21 - Condutividade elétrica DC (S.m⁻¹) do nanocompósito 2% (p/p) de GnP H, ao longo da manufatura na extrusora de duplo-fuso.

- Efeito da quantidade de grafite

Relativamente ao nanocompósito de PP com grafite GnP H, a adição de 10% de carga não alterou significativamente o valor da condutividade elétrica da composição, mantendo a mesma ordem de grandeza do nanocompósito 2% (p/p) GnP H (10^{-12} S.m⁻¹). Já para o nanocompósito de PP com GnP C, a adição de 10% (p/p) de carga elevou o valor da condutividade elétrica em cerca de oito ordens de grandeza (10^{-4} S.m⁻¹), comparativamente ao da composição 2% (p/p) GnP C (10^{-12} S.m⁻¹). Com a adição de maior quantidade de grafite foi possível obter um compósito eletricamente condutor, transitando da gama dos isolantes para a gama dos semi-condutores (Anexo II, Figura AIII.1). Assim, para a técnica de processamento utilizada na composição, este material encontra-se acima do seu limiar de percolação. O mesmo não se verifica para o nanocompósito com grafite GnP H, sendo necessário uma maior quantidade de carga para que o limiar de percolação elétrico seja atingido.

O processamento do nanocompósito 10% (p/p) GnP H aumentou o valor da condutividade elétrica entre três a quatro ordens de grandeza, relativamente à composição. Comparando com o nanocompósito 2% (p/p) GnP H, o aumento da condutividade do nanocompósito 10% (p/p) GnP H é de uma a duas ordens de grandeza. Tal como observado por M.O, apesar da quantidade de aglomerados ser idêntico, o nanocompósito com 10% (p/p) de GnP H apresenta aglomerados de maiores dimensões, podendo ser estes os responsáveis pelo maior valor da condutividade elétrica.

Para o nanocompósito 10% (p/p) GnP C, o processamento não induziu qualquer alteração na condutividade elétrica apesar da reaglomeração verificada. Sabe-se que o processo utilizado na preparação dos nanocompósitos para a medição da condutividade elétrica induz sempre alguma alteração na dispersão. Desta forma, analisou-se por M.O o estado de dispersão dos discos utilizados para a análise elétrica (Figura 22, Figura 23 e Tabela 12).

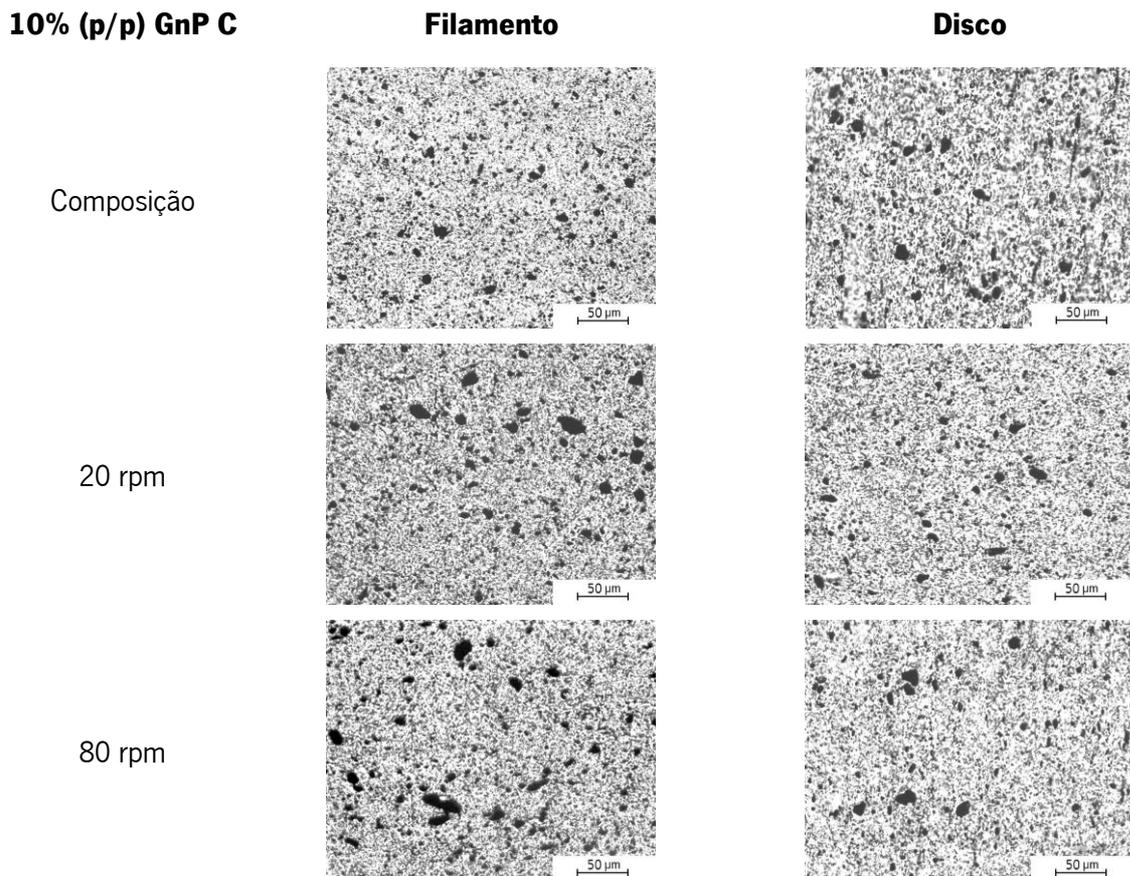


Figura 22 - Imagens obtidas por M.O. do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de GnP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.

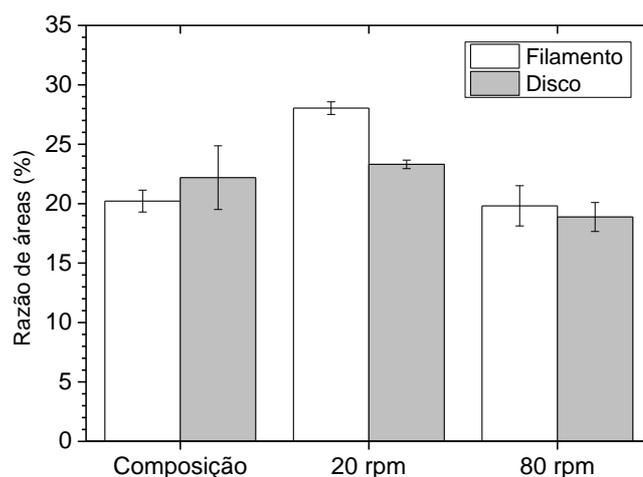


Figura 23 - Razão de áreas (%) do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de GnP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.

Tabela 12 - Evolução da dispersão do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de GnP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.

10% (p/p) GnP C		$A_{50\%}$ (μm^2) ^a	$A_{90\%}$ (μm^2) ^b	Nr. ^a	Tamanho médio (μm^2)
Composição	Filamento	28,67	121,68	10 796 \pm 429	18,74 \pm 0,75
	Disco	44,30	256,69	9 218 \pm 381	24,03 \pm 2,10
20 rpm	Filamento	53,99	364,81	10 417 \pm 309	26,93 \pm 0,31
	Disco	29,21	126,47	12 227 \pm 138	19,07 \pm 0,11
80 rpm	Filamento	41,29	298,19	8 835 \pm 451	22,41 \pm 1,00
	Disco	24,98	148,242	10 726 \pm 399	17,61 \pm 1,12

Como seria de esperar, houve alteração da morfologia após preparação das amostras. No entanto, a composição apresenta um menor número de aglomerados mas de maior dimensões, enquanto as amostras processadas apresentam um maior número de aglomerados mas de menor dimensões. Este balanço entre número e tamanho dos aglomerados pode ser a explicação para que não haja uma variação da condutividade elétrica.

- Efeito da funcionalização

Os resultados da Figura 20 revelam que o valor da condutividade do nanocompósito 2% (p/p) *f*GnP-PP C é superior ao do 2% (p/p) GnP C. Através da microscopia verificou-se que apesar da funcionalização ter diminuído a quantidade de aglomerados visíveis, o seu tamanho médio era substancialmente superior. Após processamento não se verifica alteração na condutividade dos nanocompósitos, encontrando-se na mesma ordem de grandeza. Estes resultados são compatíveis com os da microscopia que indicaram não se verificar grande variação da morfologia nem reglomeração após processamento. Relativamente ao nanocompósito de PP com 2% (p/p) de GnP H, não se verifica qualquer variação nos valores da condutividade com a funcionalização, o que é compatível com os resultados de M.O. obtidos que não indicaram variação no nível da dispersão.

O nanocompósito 10% (p/p) *f*GnP-PP C apresenta uma diminuição da condutividade em seis ordens de grandeza, comparativamente ao nanocompósito 10% (p/p) GnP C. Esta observação é compatível com o maior valor de dispersão verificado com a funcionalização da grafite GnP C. Após processamento, há a diminuição da condutividade em uma ordem de grandeza. Este resultado não era o esperado uma vez que se verificou reaglomeração após processamento, com o aumento do número de aglomerados visíveis e do seu tamanho. Desta forma, procedeu-se à análise da morfologia dos discos dos nanocompósitos 10% (p/p) *f*GnP-PP C (Figura 24, Figura 25 e Tabela 13).

10% (p/p) fGnP C

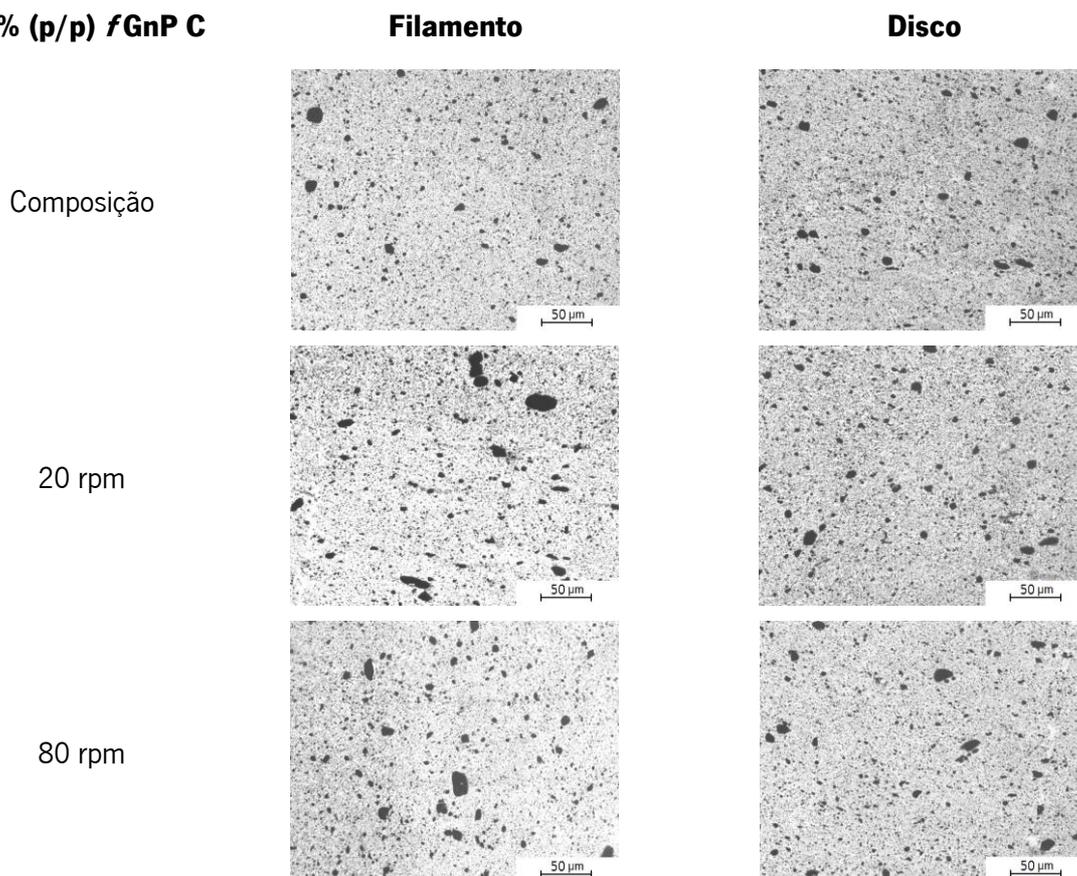


Figura 24 - Imagens obtidas por M.O. do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de fGnP-PP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.

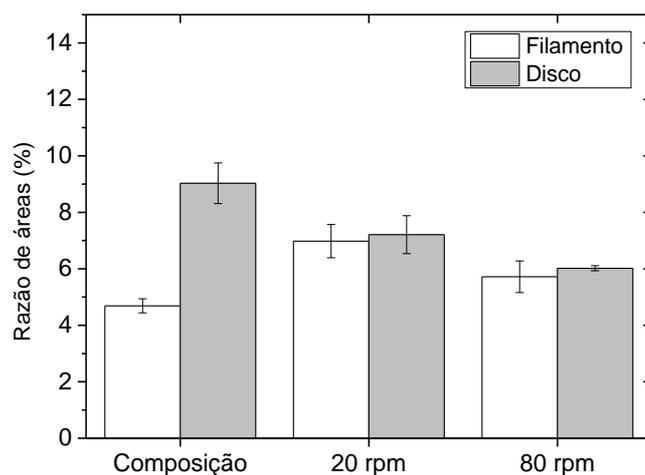


Figura 25 - Razão de Áreas (%) do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de fGnP-PP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.

Tabela 13 - Evolução da dispersão do nanocompósito de PP contendo 10% (p/p) de f GnP-PP C, antes (filamento) e depois (disco) da preparação das amostras para medição da condutividade elétrica DC.

	10% (p/p) fGnP-PP C	A _{50%} (μm ²) ^a	A _{90%} (μm ²) ^b	Nr. ^a	Tamanho médio (μm ²)
Composição	Filamento	30,82	204,57	2 580 ± 142	18,17 ± 0,23
	Disco	17,87	155,75	6 293 ± 352	14,34 ± 0,72
20 rpm	Filamento	27,63	367,52	3 891 ± 265	17,94 ± 0,31
	Disco	22,44	151,73	4 603 ± 613	15,72 ± 0,71
80 rpm	Filamento	27,42	238,37	3 199 ± 261	17,86 ± 0,47
	Disco	22,99	163,64	3 628 ± 94	16,61 ± 0,56

Verifica-se que o disco da composição apresenta um de Ra (%) superior ao dos discos relativos ao processamento, bem como um maior número de aglomerados visíveis. Tal como já discutido, o aumento da condutividade elétrica advém de uma pior dispersão, podendo ser esta a justificação da condutividade elétrica da composição 10% (p/p) fGnP-PP C ser superior à dos nanocompósitos processados.

Apesar dos nanocompósitos 10% (p/p) GnP H processados apresentarem pior dispersão do que os nanocompósitos 10% (p/p) GnP C (Ra superior), a sua condutividade elétrica é mais baixa, podendo ser explicada pelo efeito de encapsulamento que a funcionalização induz nos aglomerados. Como a grafite GnP H apresenta baixa densidade, as moléculas de PP-gAM podem se infiltrar e isolar os aglomerados, apresentando-se como um obstáculo à condução elétrica, tal como reportado por Novais *et al.* [53] no processamento de CNTs funcionalizado *via* cicloadição dipolar 1,3 enxertados com PP-gAM.

Tal como observado por Alig *et al.* [18], a produção de nanocompósitos com elevada condutividade elétrica com CTNs requer que estes sejam primeiramente bem dispersos por toda a matriz, de forma a conseguir separar os CNTs. Posteriormente, a formação da rede condutora advém da reaglomeração dos CNTs em novos aglomerados, denominada por “segunda aglomeração”. No entanto, alguns resultados não vão ao encontro do que é reportado na bibliografia. Como os nanocompósitos com grafite GnP H apresentam níveis de dispersão mais baixos e aglomerados de maiores dimensões, era se de esperar uma maior condutividade elétrica, o que não foi observado.

**CAPÍTULO V – CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA
TRABALHO FUTURO**

1. Conclusões

O principal objetivo desta dissertação era estudar os mecanismos de dispersão das nanopartículas de grafite (GnP) dispersas em matriz polimérica de polipropileno, durante a sua composição e o seu processamento numa mini-extrusora de duplo-fuso e numa mini-extrusora de mono-fuso, respetivamente. Foi estudado o comportamento de duas grafites distintas (GnP C e GnP H), a influência da percentagem de grafite incorporada, a sua funcionalização covalente e a utilização de diferentes velocidades no processamento. Neste estudo, recorreu-se à microscopia ótica de campo claro para a determinação do estado de dispersão. Para além disso, a evolução da condutividade elétrica foi medida e correlacionada com a alteração no grau de dispersão dos nanocompósitos após composição e processamento.

Numa primeira análise, pode-se concluir que o primeiro conjunto de *kneading blocks* (zona de mistura intensiva) presente na composição foi decisivo na diminuição do tamanho dos aglomerados da tremonha, revelando-se muito eficaz no aumento da dispersão. A caracterização dos nanocompósitos através de M.O revelou-se indispensável e importante uma vez que possibilitou retirar as principais conclusões deste projeto.

A utilização de 2% (p/p) de diferentes tipos de grafite revelou comportamentos distintos durante a composição, verificando-se uma maior dispersão para a grafite GnP C. Esta atingiu rapidamente um elevado estado de dispersão na primeira zona de mistura intensiva, estabilizando a partir desse ponto. Por outro lado, a grafite GnP H necessitou de um maior tempo para atingir níveis de dispersão similares. Verificou-se também que a grafite GnP H possui aglomerados de maiores dimensões mas em menor número, devido à sua menor densidade. A adição de 10% de grafite resultou num aumento significativo do tamanho dos aglomerados presentes na tremonha. Entre a tremonha e a primeira zona o aumento da dispersão foi mais acentuado. Isto foi explicado pelo possível aumento da viscosidade resultante da maior quantidade de carga adicionada, que aumenta as tensões de corte aplicadas aos aglomerados. Ao longo da composição, o tamanho destes aglomerados foi idêntica às dos aglomerados dos nanocompósitos com 2% de grafite. No entanto, estes encontravam-se em maior número devido à maior quantidade de grafite adicionada. Em todos os nanocompósitos se verificou uma ligeira diminuição da dispersão na segunda zona de mistura intensiva que é precedida de um elemento do fuso de passo largo. A sua configuração diminui as taxas de corte aplicadas ao fundido, permitindo a reaglomeração dos aglomerados de grafite. O processamento das composições em condições hidrodinâmicas menos agressivas permitiu o aumento da área dos aglomerados visíveis bem como o seu tamanho, indicando a existência de reaglomeração da grafite. Esta observação traz consequências importantes em aplicações

futuras. A utilização de duas velocidades de processamento não influenciou o ponto máximo de reaglomeração observado na primeira zona, nem o grau de dispersão final. O estudo das propriedades elétricas mostrou um pequeno aumento da condutividade após composição, resultante da adição de carga condutora. A adição de 10% (p/p) de grafite GnP C permitiu passar claramente o limiar de percolação elétrico, originando materiais semi-condutores. Para os restantes nanocompósitos, o seu processamento resultou num aumento da condutividade em várias ordens de grandeza. Desta forma, a reaglomeração observada através de M.O parece ser um processo importante na formação de uma rede interconectada de aglomerados de grafite (GnP-GnP) capaz de conduzir corrente elétrica.

A funcionalização da grafite GnP C *via* cicloadição dipolar 1,3 e enxertada com PP-*g*AM aumentou o nível de dispersão atingido na composição, sendo este aumento muito mais acentuado com a incorporação de 10% (p/p) de grafite funcionalizada, reduzindo a quantidade de aglomerados visíveis. No processamento, a tendência à reaglomeração foi menor após funcionalização, revelando uma maior inércia a este fenómeno. Relativamente à grafite GnP H, a sua funcionalização não aumentou o grau de dispersão na composição, sendo semelhante ao dos nanocompósitos com grafite não-funcionalizada. Esta funcionalização originou um menor número de aglomerados mas de maiores dimensões. No entanto, a tendência à reaglomeração do nanocompósito com 10% (p/p) de grafite funcionalizada foi menor, resultando em níveis de dispersão maiores após processamento. De forma geral, como a funcionalização resultou num maior nível de dispersão e numa menor tendência à reaglomeração dos nanocompósitos, os valores da condutividade elétrica foram inferiores aos dos nanocompósitos com grafite não-funcionalizada.

Em suma, com este projeto foi possível verificar a existência de reaglomeração da grafite após processamento sob condições onde as tensões hidrodinâmicas aplicadas são inferiores às tensões aplicadas na sua composição. Verificou-se também que a reaglomeração é um importante mecanismo que confere melhores propriedades elétricas ao material. Isto tem implicações práticas a nível industrial onde, na maioria dos casos, o material recebido vem em forma de composição e é posteriormente processado. Assim, as propriedades finais do produto poderão ser diferentes das propriedades anunciadas pelo fornecedor da composição devido aos fenómenos reportados neste projeto.

2. Sugestões para trabalhos futuros

Considerando o trabalho desenvolvido e o objetivo principal deste projeto, apresenta-se a seguir algumas propostas de trabalho futuro.

- Utilizar polipropileno com massas moleculares diferente. A utilização de PP de baixa massa molecular pode permitir a infiltração das cadeias poliméricas nos espaços vazios dos aglomerados, permitindo a rotura e/ou erosão mais eficaz destes. A utilização de PP com elevada massa molecular resulta num aumento significativo da viscosidade do sistema e, como consequência, das tensões de corte aplicadas. Isto pode ser especialmente importante para tentar dispersar eficientemente a grafite GnP H.
- Caracterização das propriedades mecânicas (tração) dos filamentos produzidos durante a composição e o processamento dos nanocompósitos e correlacionar com os níveis de dispersão obtidos.
- Realizar estudos que possam determinar o nível de exfoliação das grafites (SEM/TEM), espectroscopia de RAMAN e difração de raios-X (XRD).
- Estudos de permeabilidade a gases e correlacionar com o nível de exfoliação das grafites.
- Alteração da configuração do duplo-fuso da mini-extrusora utilizada na composição dos nanocompósitos para uma configuração com um maior número de elementos que promovam mistura e dispersão intensiva dos aglomerados de grafite. Ou que aumentem o tempo de residência do fundido e correlacioná-lo com os níveis de dispersão obtidos.
- Fazer a escala desde projeto para uma extrusora de dimensões industriais e estudar se os fenómenos observados se mantêm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Chatterjee, F. A. Nüesch, and B. T. T. Chu, "Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 275714, 2011.
- [2] M. Karevan, S. Eshraghi, R. Gerhardt, S. Das, and K. Kalaitzidou, "Effect of processing method on the properties of multifunctional exfoliated graphite nanoplatelets/polyamide 12 composites," *Carbon*, vol. 64, pp. 122-131, 2013.
- [3] D. Hofmann, K.-A. Wartig, R. Thomann, B. Dittrich, B. Schartel, and R. Mülhaupt, "Functionalized Graphene and Carbon Materials as Additives for Melt-Extruded Flame Retardant Polypropylene," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 298, pp. 1322-1334, 2013.
- [4] J. Texter, "Graphene dispersions," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 19, pp. 163-174, 2014.
- [5] K. Kalaitzidou, "Exfoliated graphite nanoplatelets as reinforcement for multifunctional polypropylene nanocomposites," PhD thesis, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Michigan State University, 2006.
- [6] H. Fukushima, "Graphite nanoreinforcements in polymer nanocomposites," PhD thesis, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Michigan State University, 2003.
- [7] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, "Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp. 1675-1682, 2007.
- [8] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, "A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2045-2051, 2007.
- [9] H.-M. Park, K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, "Exfoliated graphite nanoplatelet (xGnP)/polypropylene nanocomposites," presented at the 7th Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2007 - Driving Performance and Productivity, 2007.
- [10] J. George and A. Bhowmick, "Ethylene vinyl acetate/expanded graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 702-708, 2008/01/01 2008.
- [11] M. A. Milani, D. González, R. Quijada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada, D. S. Azambuja, *et al.*, "Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties," *Composites Science and Technology*, vol. 84, pp. 1-7, 2013.
- [12] M. Fasihi, H. Garmabi, S. R. Ghaffarian, and M. Ohshima, "Preparation of highly dispersed expanded graphite/polypropylene nanocomposites via low temperature processing," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, pp. 1834-1839, 2013.
- [13] N. Li, K. Wang, Q. Zhang, and Q. Fu, "Preparation of polypropylene/graphite nanocomposite with the aids of rotating solid-state mixing and dynamic packing injection molding," *Polymer Composites*, vol. 35, pp. 1943-1951, 2014.
- [14] I. M. Inuwa, A. Hassan, S. A. Samsudin, M. H. Mohamad Kassim, and M. Jawaid, "Mechanical and thermal properties of exfoliated graphite nanoplatelets reinforced polyethylene terephthalate/polypropylene composites," *Polymer Composites*, vol. 35, pp. 2029-2035, 2014.

- [15] J.-W. Shen, X.-M. Chen, and W.-Y. Huang, "Structure and electrical properties of grafted polypropylene/graphite nanocomposites prepared by solution intercalation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 1864-1869, 2003.
- [16] H. Kim and C. W. Macosko, "Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 3317-3327, 2008/05/01 2008.
- [17] P. Mukhopadhyay and R. K. Gupta, *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*: CRC Press, 2012.
- [18] I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, *et al.*, "Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts," *Polymer*, vol. 53, pp. 4-28, 2012.
- [19] H. Yamada, I. Manas-Zloczower, and D. L. Feke, "Influence of matrix infiltration on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates," *Powder Technology*, vol. 92, pp. 163-169, 1997.
- [20] S. Biswas, H. Fukushima, and L. T. Drzal, "Mechanical and electrical property enhancement in exfoliated graphene nanoplatelet/liquid crystalline polymer nanocomposites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, pp. 371-375, 2011.
- [21] M. C. Paiva, R. M. Novais, R. F. Araújo, K. K. Pederson, M. F. Proença, C. J. R. Silva, *et al.*, "Organic functionalization of carbon nanofibers for composite applications," *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 369-376, 2010.
- [22] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. Drzal, "Processing, properties and structure of exfoliated graphite nanoplatelet-polypropylene nanocomposites," ed: *Department of Chemical Engineering and Materials Science, Composite Materials and Structures Center, Michigan State University*, 2005.
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [24] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6515-6530, 2010/08/24 2010.
- [25] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi, and V. V. Tsukruk, "Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, pp. 1934-1972, 11// 2014.
- [26] Q. Wan, H. Cai, Y. Liu, H. Song, H. Liao, S. Liu, *et al.*, "Graphene Nanoplatelets: Electrochemical Properties and Applications for Oxidation of Endocrine-Disrupting Chemicals," *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, pp. 3483-3489, 2013.
- [27] S. Jamali, M. C. Paiva, and J. A. Covas, "Dispersion and re-agglomeration phenomena during melt mixing of polypropylene with multi-wall carbon nanotubes," *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 701-707, 2013.
- [28] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 52, pp. 5-25, 2011.
- [29] J. A. Covas, R. Santos, C. Freitas, L. Ferrás, A. V. Machado, and M. C. Paiva, "Manufacture of polymer nanocomposites by melt mixing: insights, achievements & challenges " presented at the PMI, Guimarães, 2014.
- [30] C. Vilaverde, R. M. Santos, M. C. Paiva, and J. A. Covas, "Dispersion and agglomeration of graphene nanoplatelets in polymer-based composites under controlled flow conditions " presented at the PPS, Israel, 2014.

- [31] L. Goeran, R. Hubert, R. Gert, S.-K. Birgit, G. Peter, P. Jean-Philippe, *et al.*, "Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes," Luxembourg2010.
- [32] S. Logothetidis, *Nanostructured Materials and Their Applications (Nanoscience and Technology)*: Springer, 2011.
- [33] K. I. Winey and R. A. Vaia, "Polymer Nanocomposites," *MRS Bulletin*, vol. 32, pp. 314-322, 2007.
- [34] K. a. U. A. a. O. A. a. K. T. a. K. O. Yano, "Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, pp. 2493--2498, 1993.
- [35] A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, Volume 221, pp. 163-198, 1921.
- [36] W. Weibull, "A statistical distribution function of wide applicability," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 18, pp. 293-297, 1951.
- [37] V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, and A. Ferraro, "Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 42, pp. 3153-3161, 2006.
- [38] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 1350-1375, 11// 2010.
- [39] A. G. Mercader, E. A. Castro, and A. K. Haghi, *Nanoscience and Computational Chemistry: Research Progress*: CRC Press, 2013.
- [40] S. Subrina and D. Kotchetkov, "Simulation of Heat Conduction in Suspended Graphene Flakes of Variable Shapes," *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 3, pp. 1-21, 2008.
- [41] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 228-240, 2010.
- [42] X. Du, Z.-Z. Yu, A. Dasari, J. Ma, M. Mo, Y. Meng, *et al.*, "New Method To Prepare Graphite Nanocomposites," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 2066-2068, 2008.
- [43] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon*, vol. 64, pp. 225-229, 2013.
- [44] J. Aylsworth, "Expanded graphite and composition thereof," US Patent, 1,137373, 1915.
- [45] J. Aylsworth, "Expanded graphite," US Patent, 1,191,383, 1916.
- [46] V. Lincoln and Z. Claude, "Organic matrix composites reinforced with intercalated graphite," US Patent, 4,414,142, 1983.
- [47] A. Scurati, D. L. Feke, and I. Manas-Zloczower, "Analysis of the kinetics of agglomerate erosion in simple shear flows," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 6564-6573, 2005.
- [48] G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Gödel, P. Pötschke, and G. Heinrich, "Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate," *Polymer*, vol. 51, pp. 2708-2720, 5/28/ 2010.
- [49] H. Potente, K. Kretschmer, and J. Flecke, "A physical-mathematical model for the dispersion process in continuous mixers," *Polymer Engineering and Science*, vol. 42, pp. 19-32, Jan 2002.
- [50] P. Cardoso, J. Silva, D. Klosterman, J. A. Covas, F. W. J. van Hattum, R. Simoes, *et al.*, "The influence of the dispersion method on the electrical properties of vapor-grown carbon nanofiber/epoxy composites," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, pp. 370-370, 05/04 2011.

- [51] H. Deng, R. Zhang, C. T. Reynolds, E. Bilotti, and T. Peijs, "A Novel Concept for Highly Oriented Carbon Nanotube Composite Tapes or Fibres with High Strength and Electrical Conductivity," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 294, pp. 749-755, 2009.
- [52] R. M. Novais, J. A. Covas, and M. C. Paiva, "The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, pp. 833-841, Feb. 2012.
- [53] R. M. Novais, F. Simon, M. C. Paiva, and J. A. Covas, "The influence of carbon nanotube functionalization route on the efficiency of dispersion in polypropylene by twin-screw extrusion," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, pp. 2189-2198, 2012.
- [54] C. Vilaverde, R. M. Santos, M. C. Paiva, and J. A. Covas, "Dispersion and re-agglomeration of graphite nanoplates in polypropylene melts under controlled flow conditions," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 78, pp. 143-151, 2015.
- [55] R. M. Santos, C. Vilaverde, E. P. Cunha, M. C. Paiva, and J. A. Covas, "Probing dispersion and re-agglomeration phenomena upon melt-mixing of polymer-functionalized graphite nanoplates," *Soft Matter*, 2015.
- [56] M. C. Paiva, F. Simon, R. M. Novais, T. Ferreira, M. F. Proença, W. Xu, *et al.*, "Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7379-7386, 2010/12/28 2010.
- [57] W. F. Smith, *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, 3 ed.: McGRAW-HILL de Portugal, Lda, 1998.
- [58] T. Villmow, B. Kretzschmar, and P. Pötschke, "Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 2045-2055, 11/30/ 2010.
- [59] D. University of California. Metallically Electrically Conductive Si-Ti-C-N Ceramics. (Online: www.techtransfer.universityofcalifornia.edu/NCD/11340.html).

ANEXOS

ANEXO I – FICHAS TÉCNICAS DOS MATERIAIS



XG sciences
THE MATERIAL DIFFERENCE



xGNP[®]

TECHNICAL DATA SHEET

xGNP[®] Graphene Nanoplatelets

A unique carbon nonomaterial with multifunctional properties

xGNP[®] Graphene Nanoplatelets are ultrathin particles of graphite that can also be thought of as short stacks of graphene sheets made through a proprietary manufacturing process. We produce several grades and sizes with thickness ranging from 1 to 20 nanometers and width ranging from 1 to 50 microns.

The unique size and platelet morphology of **xGNP[®] Graphene Nanoplatelets** makes these particles especially effective at providing **barrier properties**, while their pure graphitic composition makes them excellent electrical and **thermal conductors**. Unlike many other additives, **xGNP[®] Graphene Nanoplatelets** can improve **mechanical properties** such as stiffness, strength, and surface hardness of the matrix material.

xGNP[®] Graphene Nanoplatelets are compatible with almost all polymers, and can be an active ingredient in inks or coatings as well as an excellent additive to plastics of all types. Our unique manufacturing processes are **non-oxidizing**, so our material has a pristine graphitic surface of sp² carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity.

<p>Available as bulk powder or in dispersions:</p> <p>xGNP[®] bulk dry powder</p> <ul style="list-style-type: none">• Grade C• Grade H• Grade M <p>xGNP[®] dispersions</p> <ul style="list-style-type: none">• Aqueous• IPA• Organic solvents• Resins and custom	<p>Potential applications include:</p> <ul style="list-style-type: none">• Ultracapacitor electrodes• Anode materials for lithium-ion batteries• Conductive additive for battery electrodes• Electrically conductive inks• Thermally conductive films and coatings• Additive for lightweight composites• Films or coatings for EMI shielding• Substrate for chemical and biochemical sensors• Barrier material for packaging• Additive for super-strong concrete• Additive for metal-matrix composites
--	---

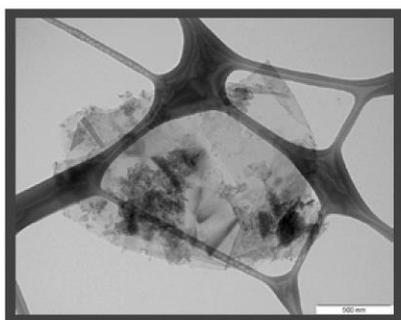
www.xgsciences.com
Phone: +01.517.703.1110
Fax: +01.517.703.1113
Email: info@xgsciences.com

© 2013 XG Sciences, Inc. All rights reserved. www.xgsciences.com 



xGnP® Grade C Product Characteristics

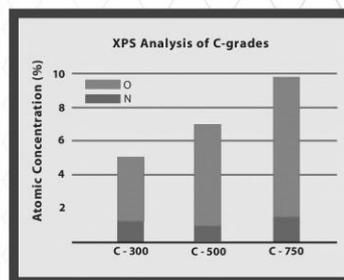
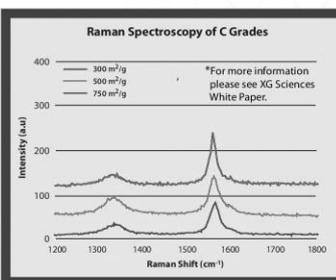
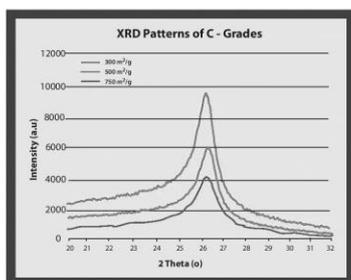
xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade C** particles typically consist of aggregates of sub-micron platelets that have a particle diameter of less than two microns and a typical particle thickness of a few nanometers, depending on the surface area. **Grade C** particles can be ordered with average surface areas of **300, 500 and 750 m²/g**.



Characteristics of Bulk Powder

Appearance	Black granules
Bulk Density	0.2-0.4 g/cc
Relative Gravity	2-2.25 g/cc

**Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds. These functional groups are present on the edges of the particles and their wt% varies with particle size.*



XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP® from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use. Please contact XG Sciences or visit www.xgsciences.com for the most current technical information.

www.xgsciences.com

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

XG sciences
THE MATERIAL DIFFERENCE

General Inquiries: info@xgsciences.com

Sales Inquiries: sales@xgsciences.com

Korean Sales: sales@xgsciences.com.kr

© 2013 XG Sciences, Inc. All rights reserved.

www.xgsciences.com

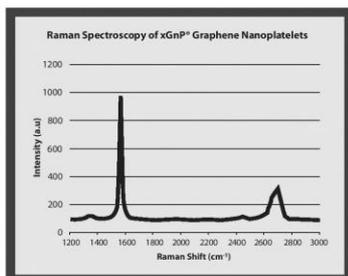


Figura A1.1 - Ficha técnica da grafite xGnP® Grade C (GnP C).



xGnP® Grade H Product Characteristics

xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade H** particles have an average thickness of approximately **15 nanometers** and a typical surface area of **50 to 80 m²/g**. **Grade H** is available with average particle diameters of **5, 15 or 25 microns**.



Characteristics of Bulk Powder

Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03-0.1 g/cc
Oxygen Content	<1%
Residual Acid Content	<0.5 wt%

	Parallel to Surface	Perpendicular to Surface
Density (g/c ³)	2.2	
Carbon Content (%)	>99.5	
Thermal Conductivity (W/mK)	3,000	6
Thermal Expansion (CTE) (m/m/°K)	4 - 6 x 10 ⁻⁶	0.5 - 1.0 x 10 ⁻⁶
Tensile Modulus (GPa)	1,000	N/A
Tensile Strength (GPa)	5	N/A
Electrical Conductivity (S/m)	10 ⁷	10 ²

XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP® from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use. Please contact XG Sciences or visit www.xgsciences.com for the most current technical information.

www.xgsciences.com

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

XG sciences
THE MATERIAL DIFFERENCE

General Inquiries: info@xgsciences.com

Sales Inquiries: sales@xgsciences.com

Korean Sales: sales@xgsciences.com.kr

© 2013 XG Sciences, Inc. All rights reserved.

www.xgsciences.com



Figura A1.2 - Ficha técnica da grafite xGnP® Grade H (GnP H).



Ficha Técnica de Produto

ICORENE PP CO14RM

Polipropileno para Rotomoldagem

Densidade	0,900	g/cm ³
Fluidez	13,0	g/10 min

Descrição do Produto
ICORENE PP CO14RM é um polipropileno copolímero desenvolvido para o processo de rotomoldagem, com aditivação anti-UV.

Características Principais

- ✓ Alta rigidez
- ✓ Boa processabilidade
- ✓ Boa resistência à altas temperaturas

Disponibilidade

- ✓ Pó Natural
- ✓ Pó Preto (cor ref. 700)

Propriedades Físicas

Propriedade	Valor	Unidade	Método	Condição
Densidade	0,900	g/cm ³	ASTM D 1505	
Índice de Fluidez	13,0	g/10 min	ASTM D 1238	190°C / 2,16 Kg
Módulo à Flexão	1.350	MPa	ASTM D 790	1,3 mm/min
Resist. à Tração no Escoamento	27,0	MPa	ASTM D 638	50 mm/min
Alongamento na Ruptura	7	%	ASTM D 638	50 mm/min
Envelhecimento acelerado	4.000	h	ASTM G 26	

Observações

1. Aprovado para contato com alimentos, conforme regulamentação FDA 21 CFR 177.1520.

Suporte Técnico
Para mais informações sobre este produto, entre em contato com o seu representante ou visite www.icopolymers.com

Aviso Legal
Este documento pode ser utilizado apenas na sua totalidade, incluindo cabeçalho e rodapé, logotipos ou qualquer outra informação. As informações aqui contidas são fornecidas de boa fé, sem contudo representar garantia de qualquer espécie. A ICO Polymers fornece materiais de alta qualidade. Entretanto, a performance de qualquer produto fabricado com estes materiais, bem como qualquer efeito resultante ou relacionado à confiança que se deposite nas informações presentes neste documento, são de exclusiva responsabilidade do usuário. O tipo de equipamento produtivo e os parâmetros utilizados, o controle da qualidade, o projeto do produto e a sua forma de utilização estão entre os fatores que afetam a performance dos produtos acabados, sendo a ICO isenta de responsabilidade ou controle sobre estes ou outros fatores.



ICORENE® é marca registrada da ICO Polymers



ICORENE PP CO14RM : 02.05.06 : Versão PT-01

Figura A1.3 - Ficha técnica do PP ICORENE CO14RM.

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:Polypropylene-graft-maleic anhydride - average M_w ~9,100 by GPC, average M_n ~3,900 by GPC, maleic anhydride 8-10 wt. %**Product Number:**

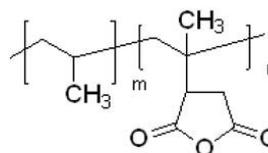
427845

CAS Number:

25722-45-6

MDL:

MFCD00212584

Formula:C₇H₈O₃**TEST****Specification**

Appearance (Color)

Conforms to Requirements

Yellow or Tan

Appearance (Form)

Beads or Pellets

Viscosity

150 - 700 cps

Acid Value

40.0 - 55.0

mg KOH/g

Specification: PRD.0.ZQ5.10000038283

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

Figura A1.4 - Ficha técnica do PP-g-AM da Sigma-Aldrich®.

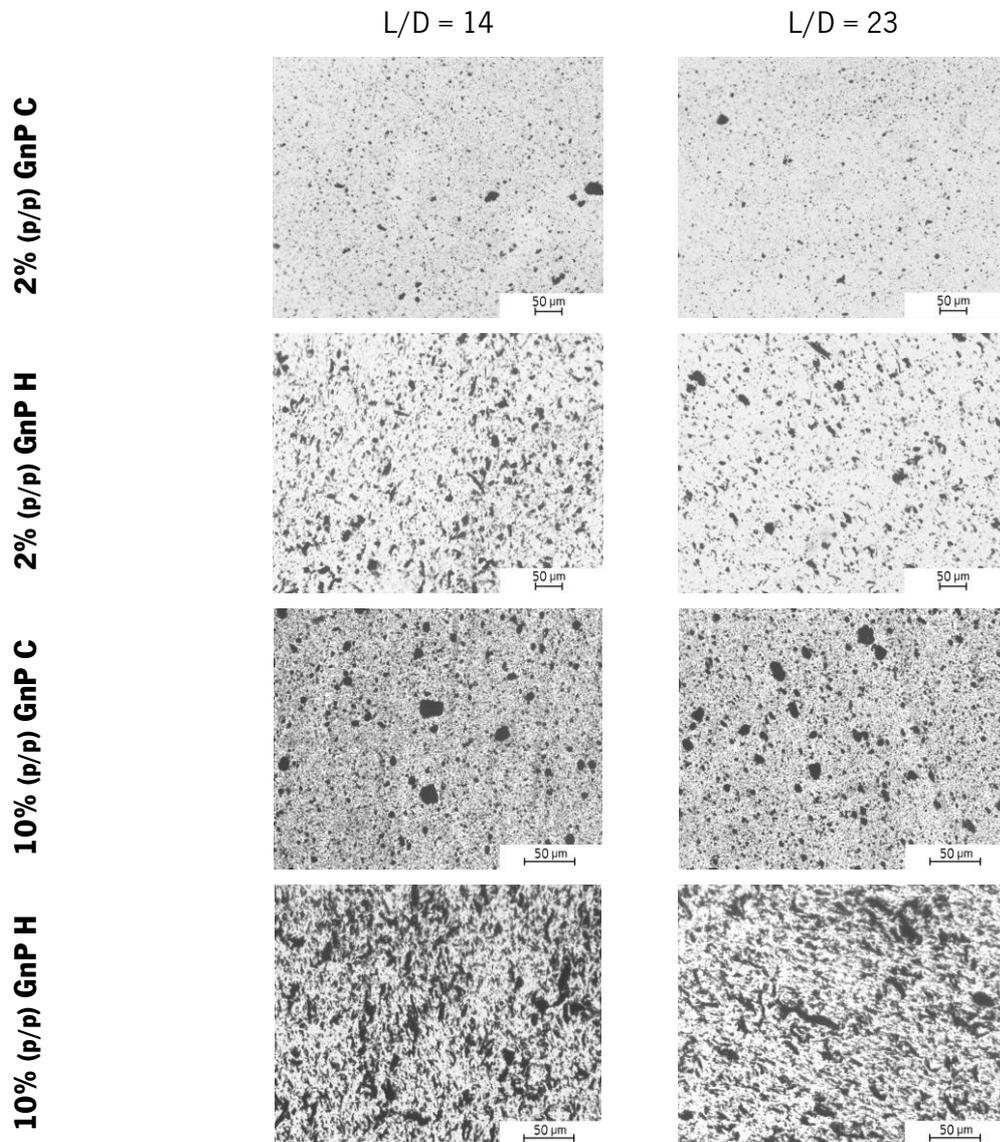
ANEXO II – ANÁLISE DAS IMAGENS DE M.O. NAS RESTANTES ZONAS**1) Imagens de M.O nas restantes zonas**

Figura All.1 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de GnP C ou GnP H nas restantes zonas, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

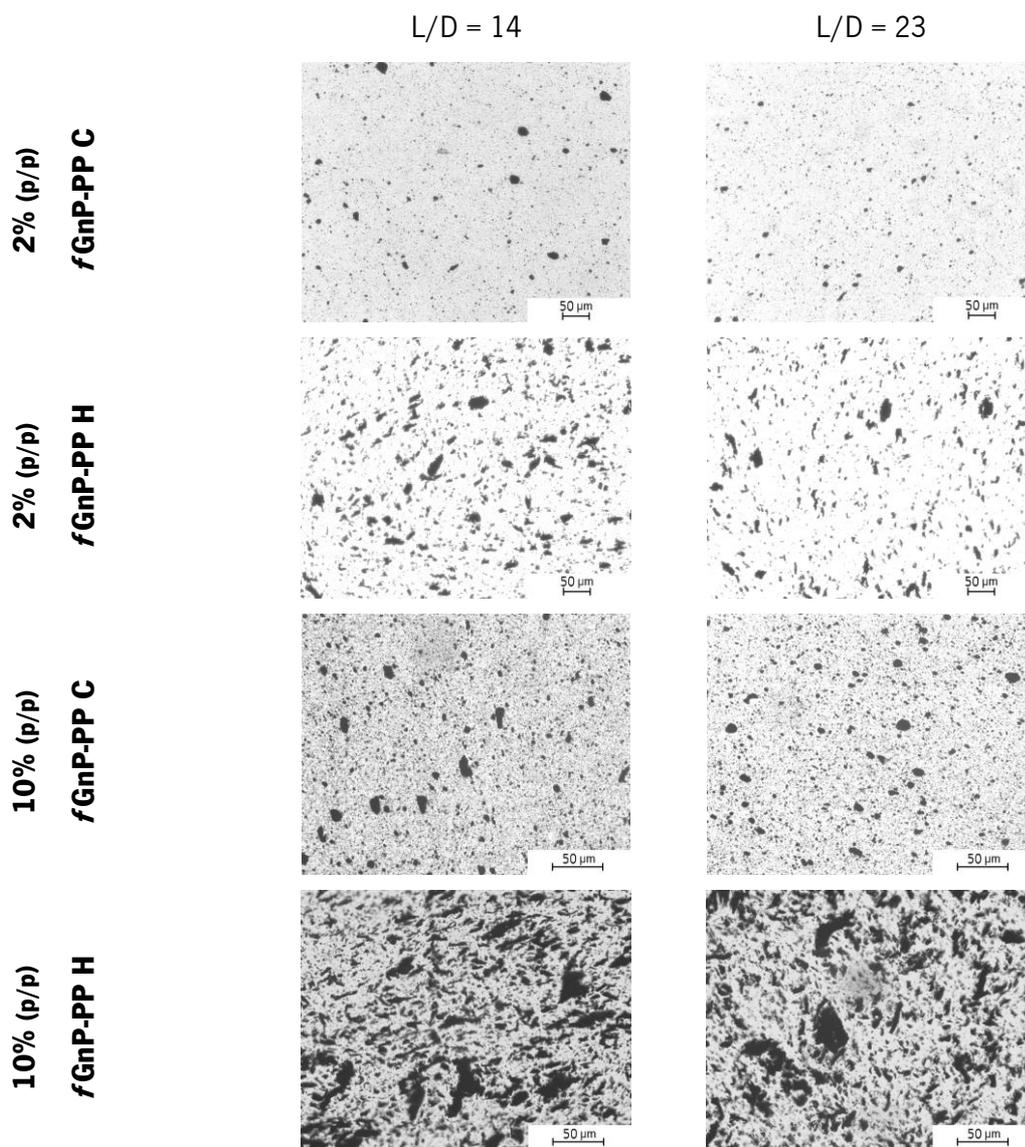


Figura AII.2 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *f*GnP-PP C ou *f*GnP-PP H nas restantes zonas, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

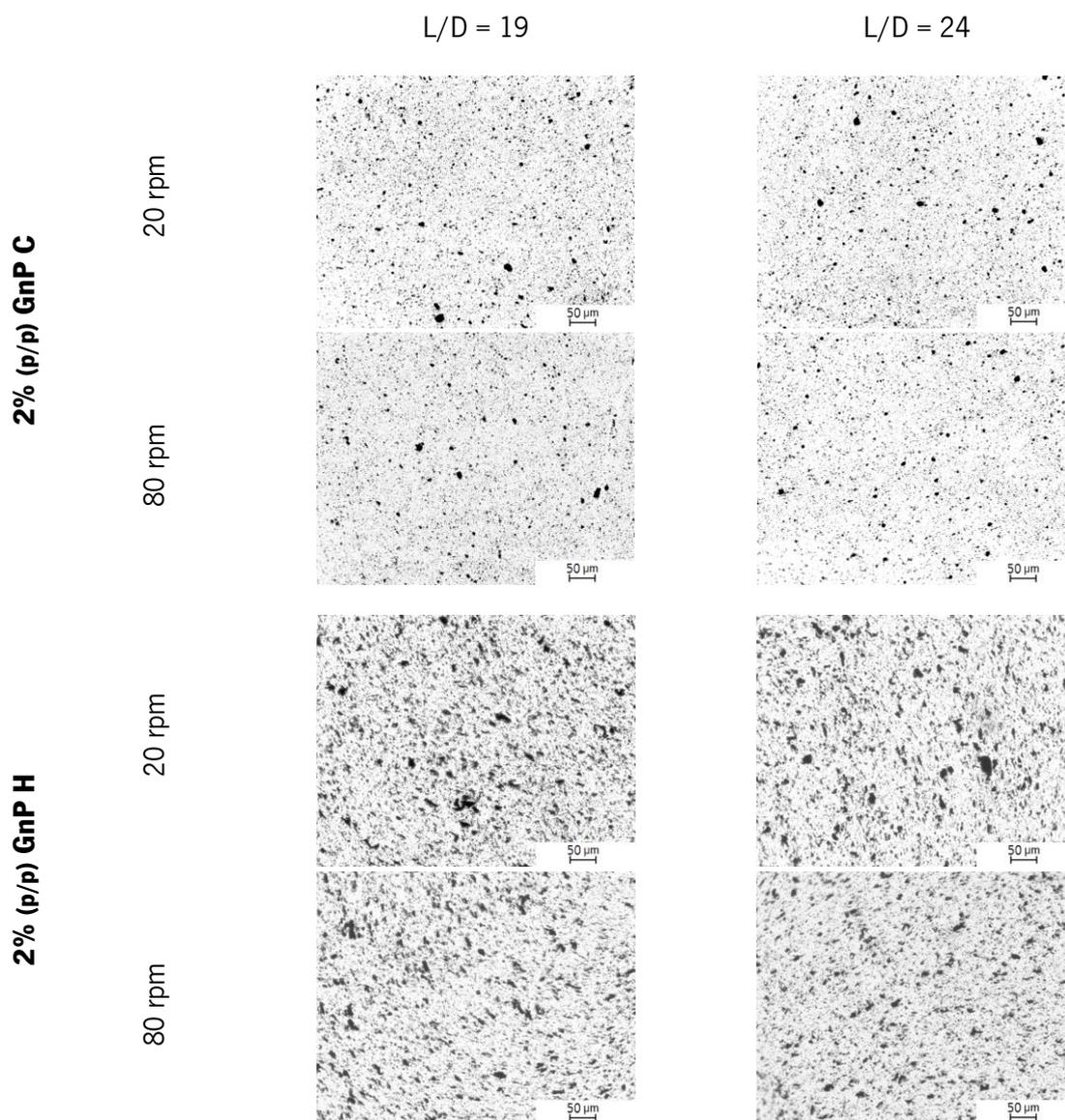


Figura AII.3 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

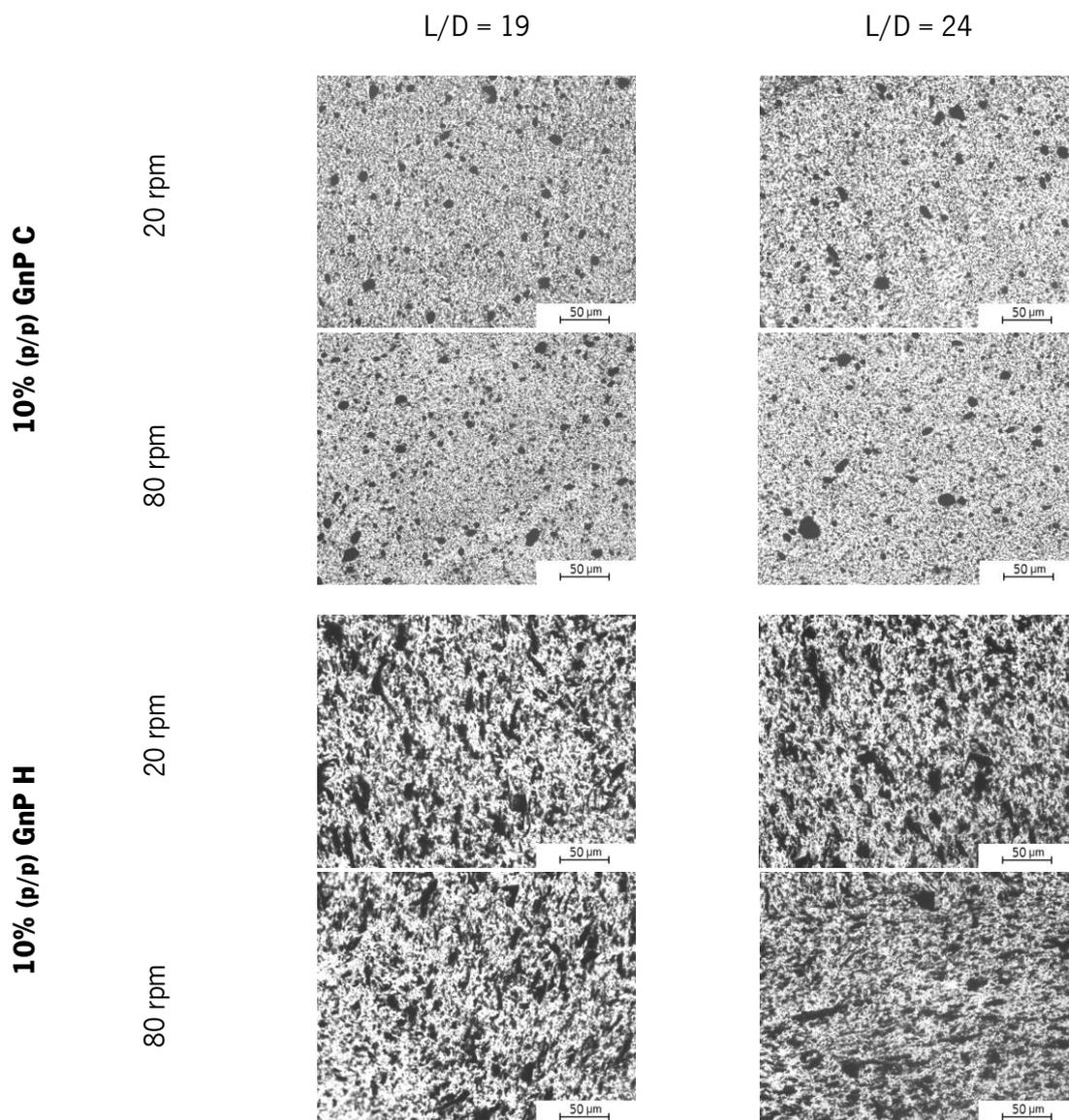


Figura AII.4 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 10% (p/p) de GnP C ou GnP H nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

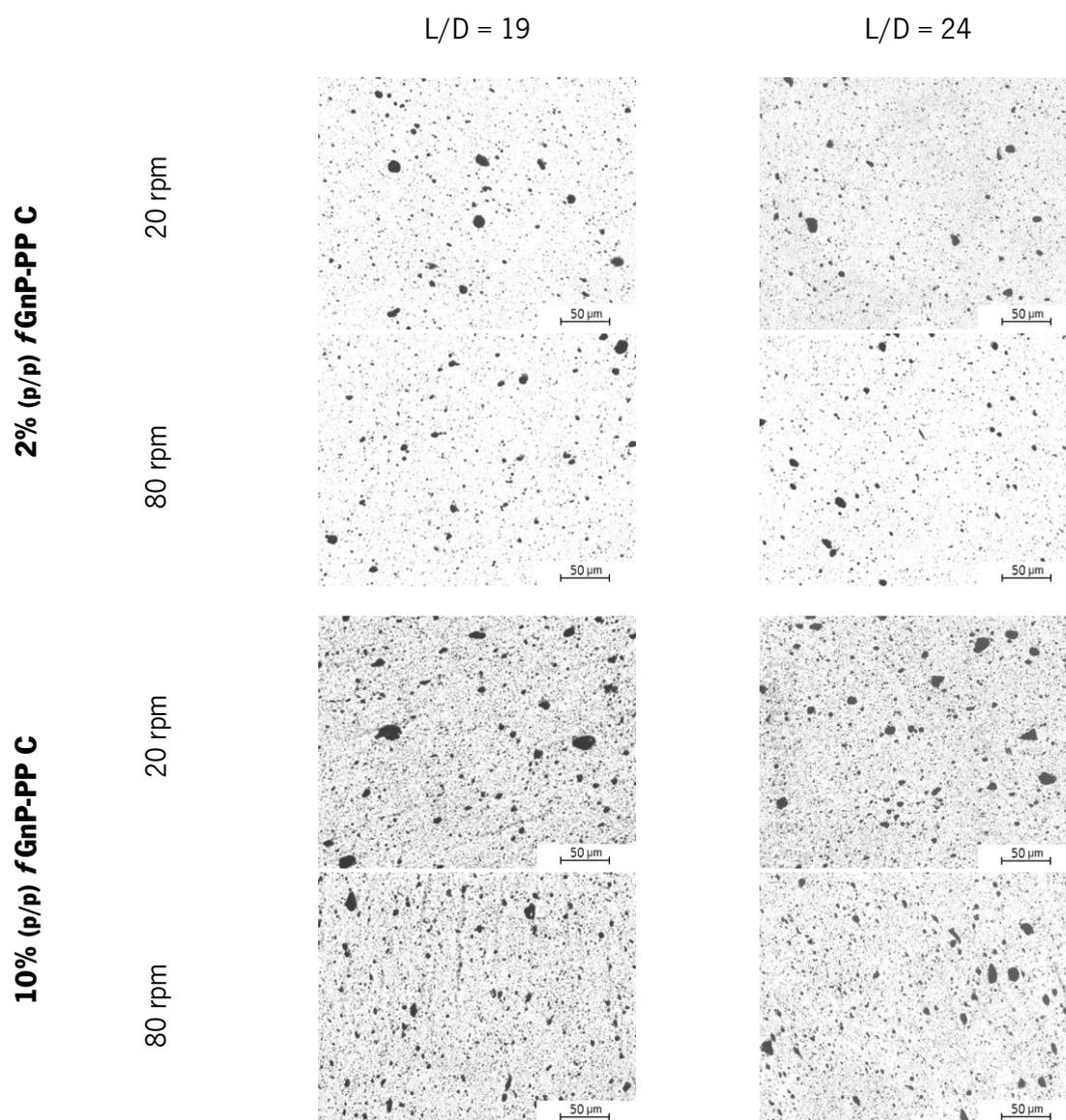


Figura AII.5 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de *fGnP-PP C* nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

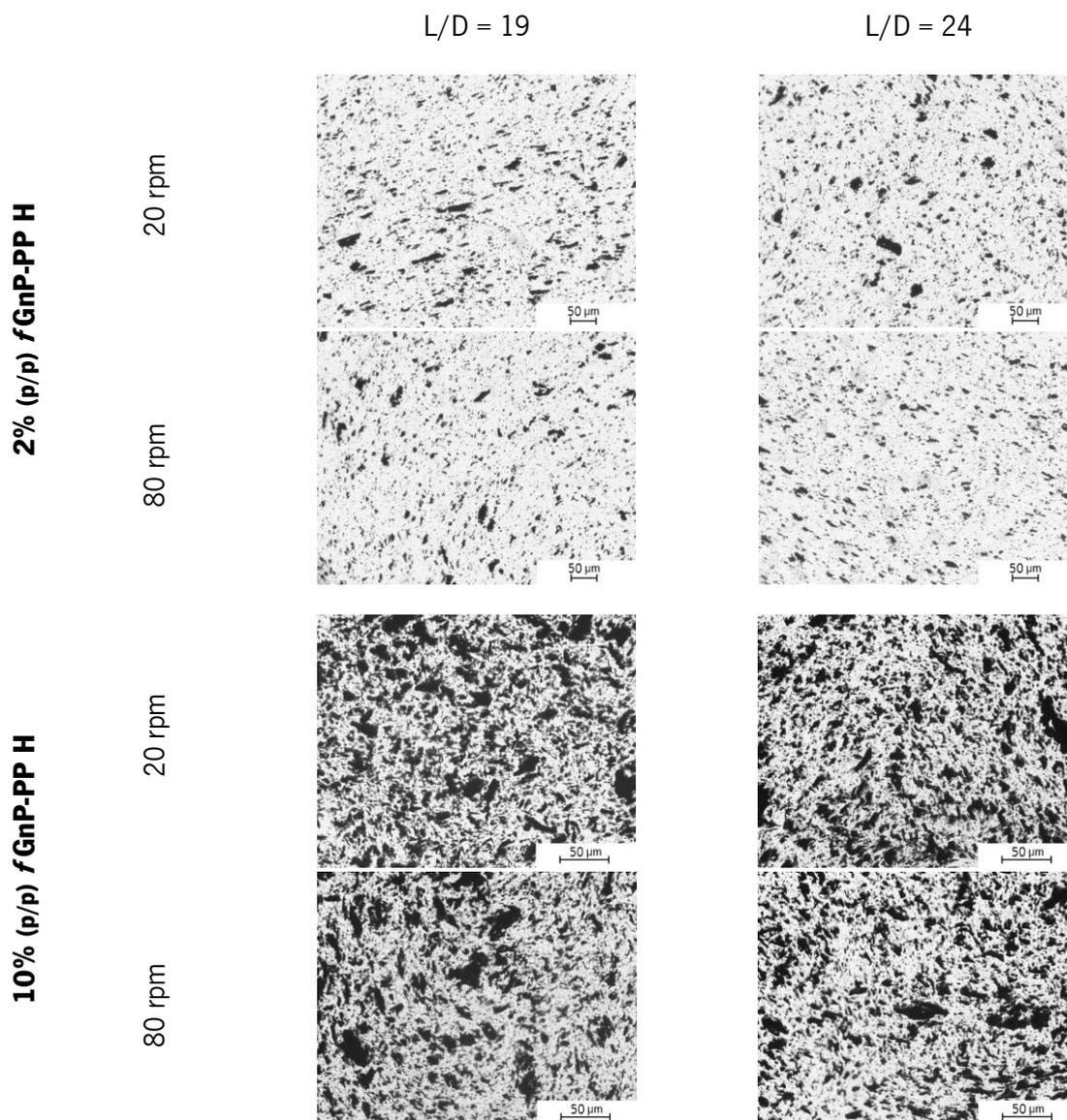


Figura AII.6 - Imagens obtidas por M.O dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP H nas restantes zonas, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

2) Curvas da frequência de áreas cumulativas relativas, referentes às Imagens de M.O

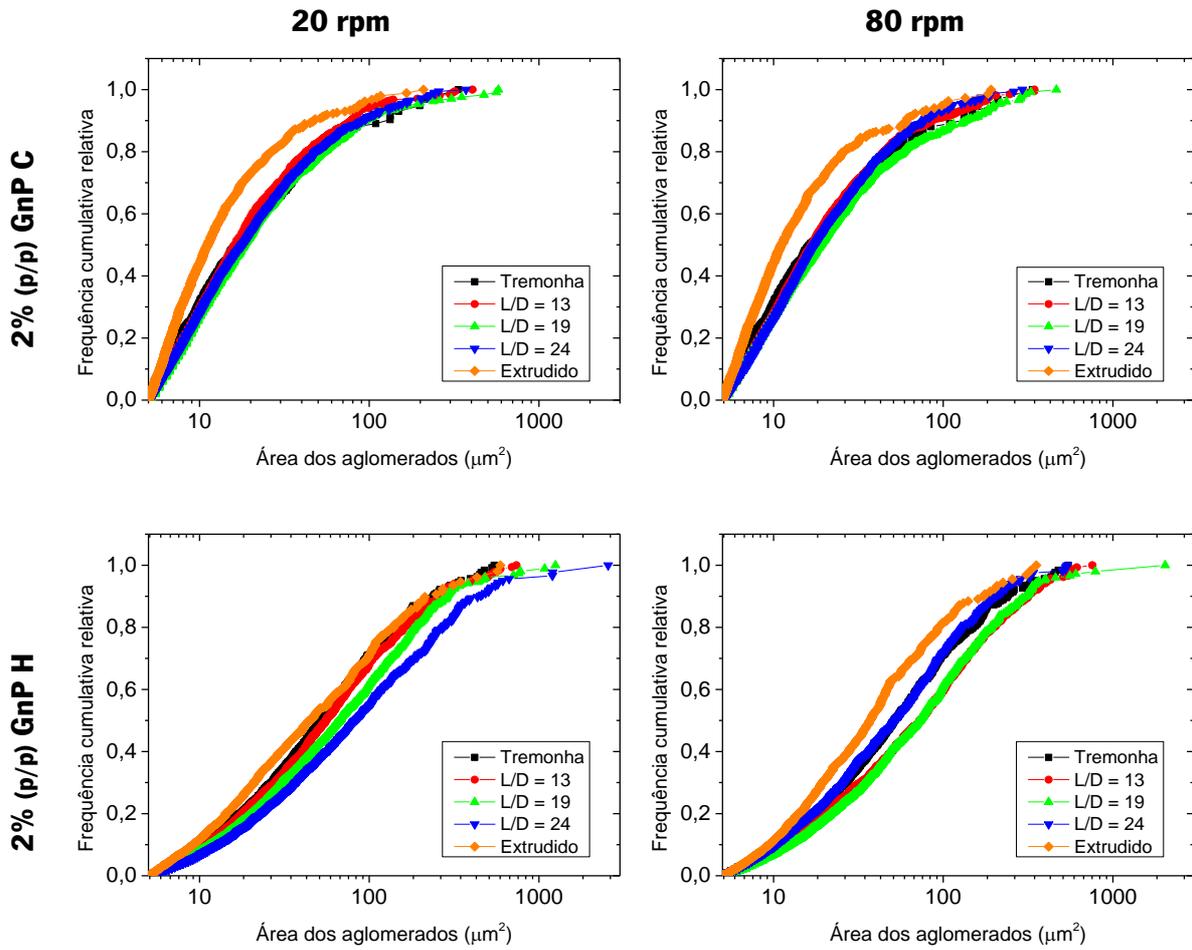


Figura AII.7 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

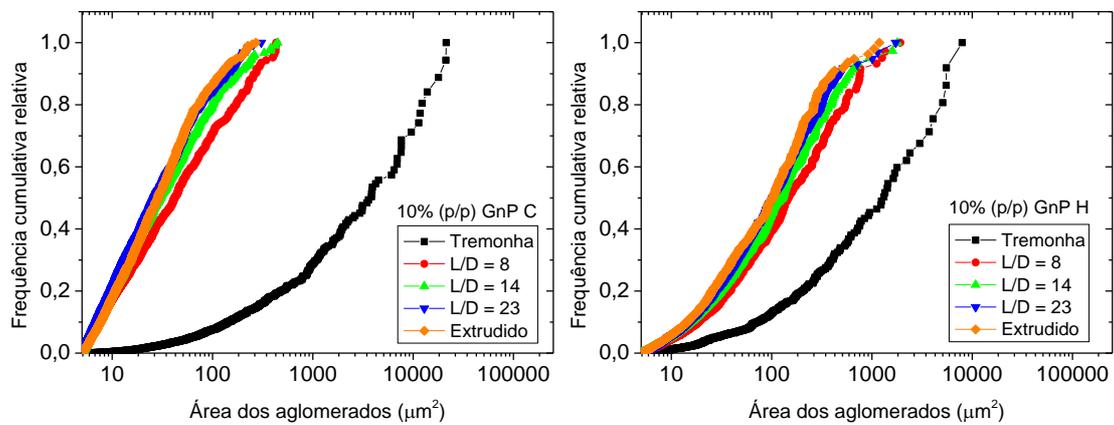


Figura AII.8 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

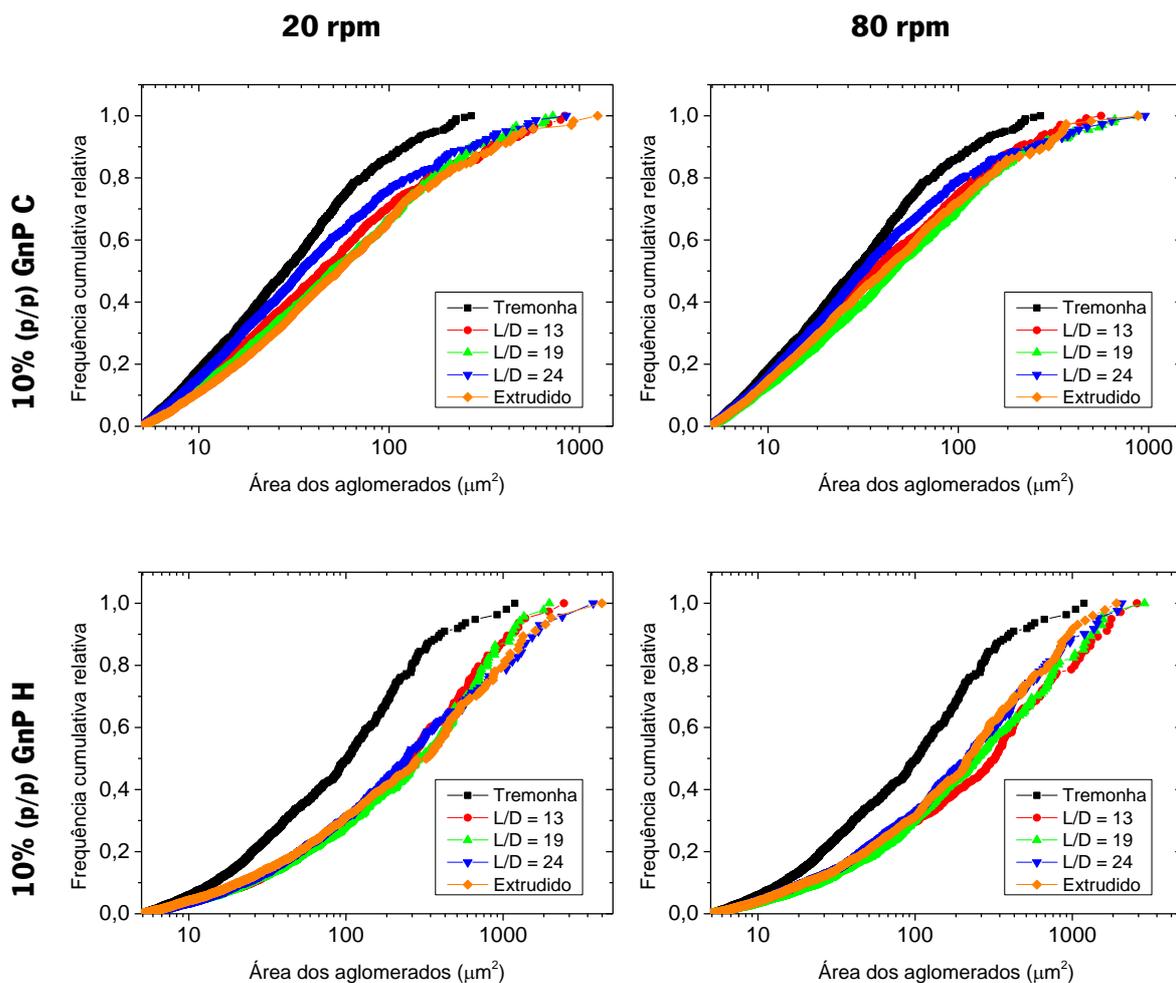


Figura AII.9 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 10% (p/p) de GnP C ou GnP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

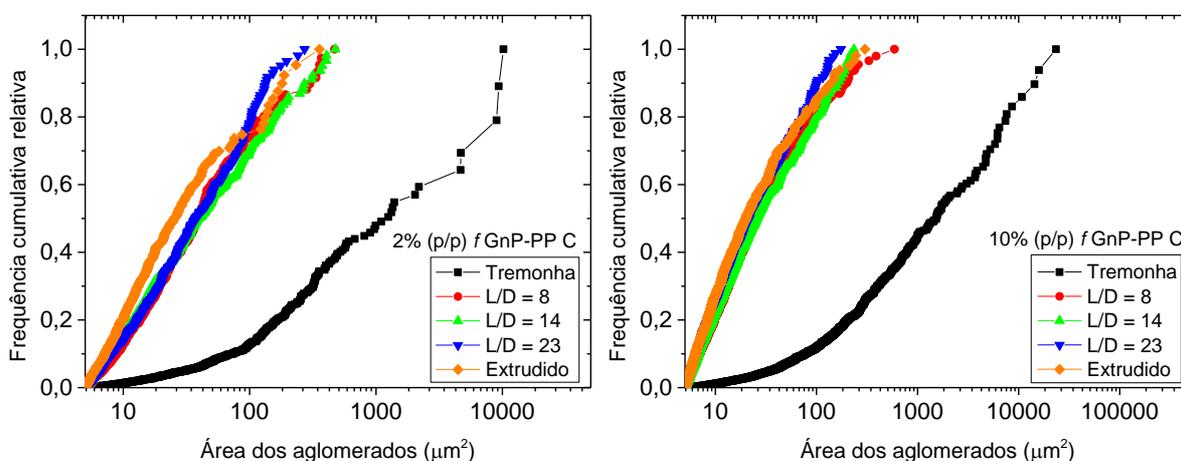


Figura AII.10 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C, durante a sua manufatura da extrusora de duplo-fuso.

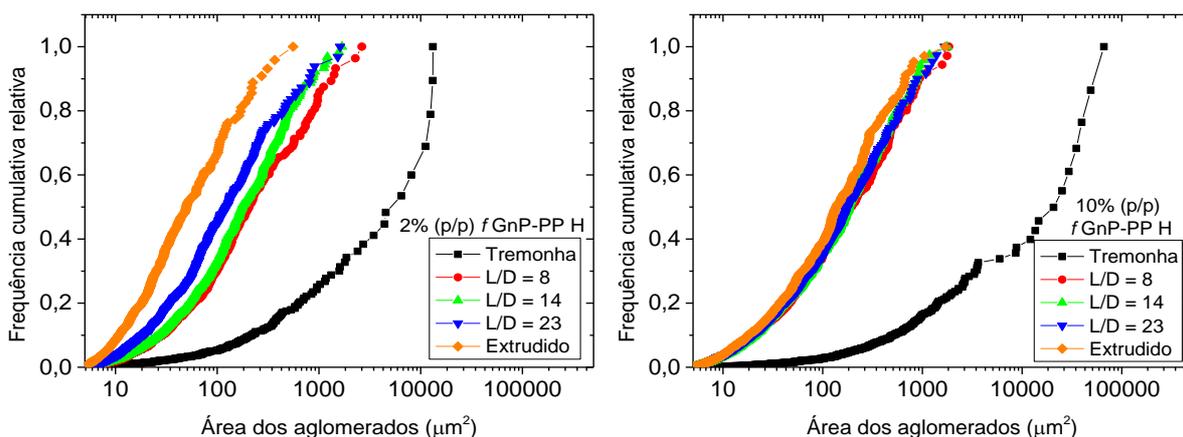


Figura AII.11 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP H, durante a sua manufatura na extrusora de duplo-fuso.

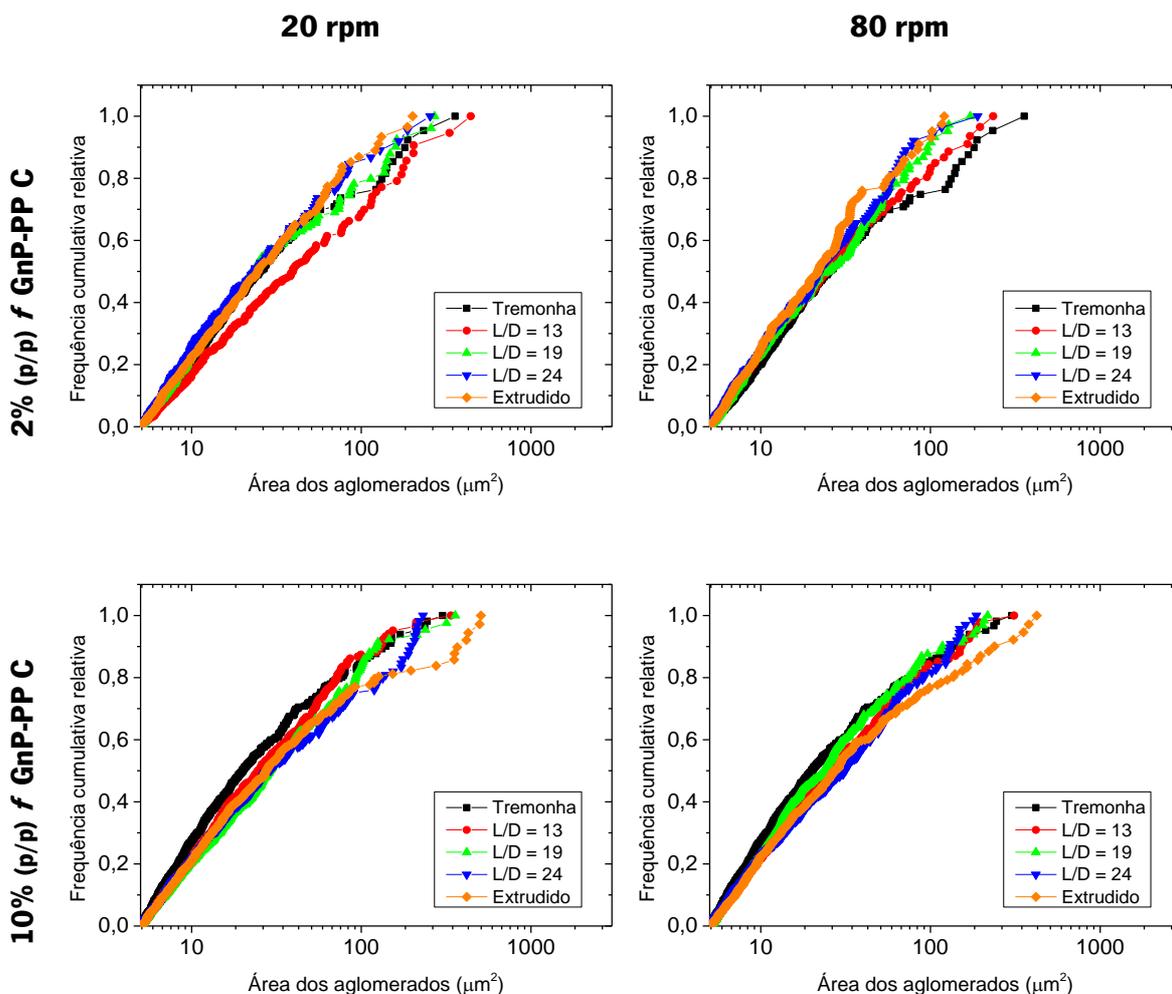


Figura AII.12 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP C, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

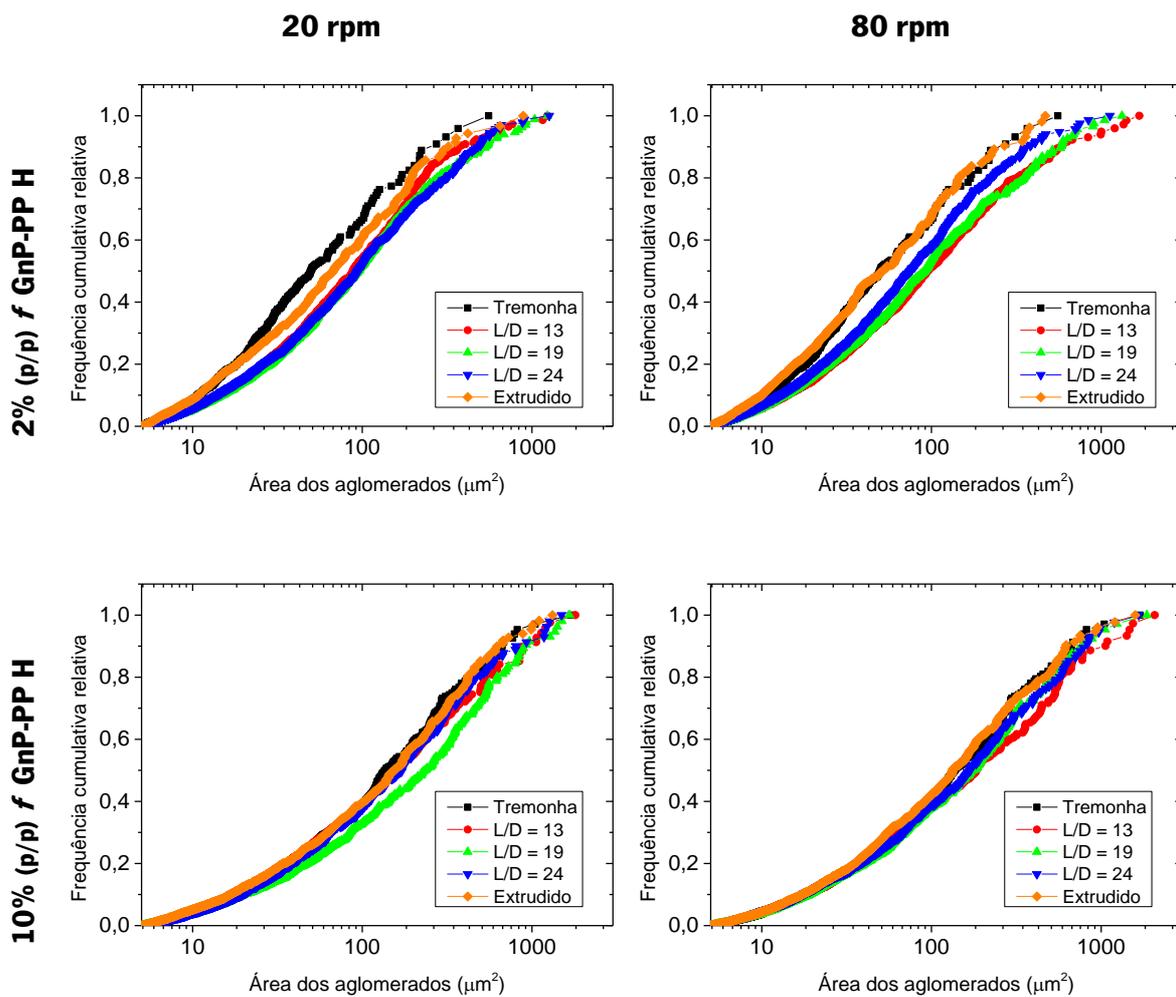


Figura AII.13 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados dos nanocompósitos de PP contendo 2% ou 10% (p/p) de fGnP-PP H, durante o seu processamento na extrusora mono-fuso.

ANEXO III – GAMA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS MATERIAIS

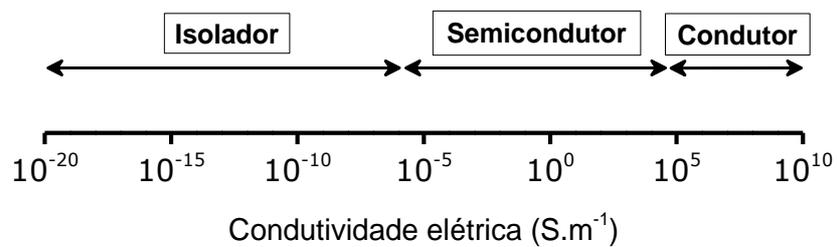


Figura AIII.1 - Gama de condutividade elétrica para materiais isolantes, semicondutores e condutores (adaptado do website da Universidade da Califórnia [59]).

ANEXO IV – FREQUÊNCIA CUMULATIVA RELATIVA DAS IMAGENS DE M.O DOS DISCOS PARA ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

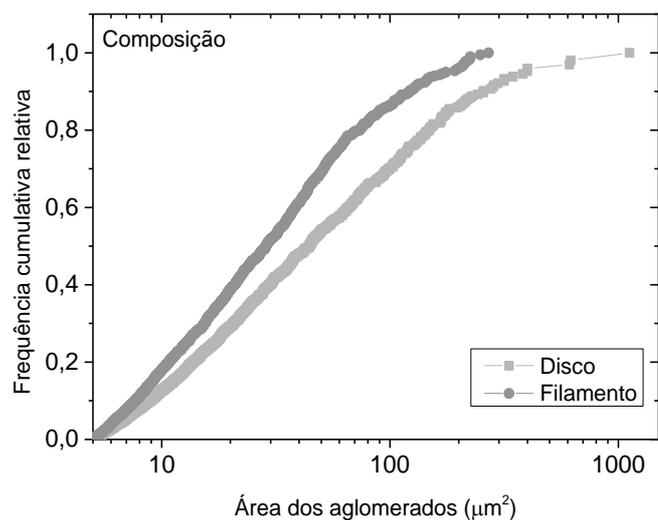


Figura AIV.1 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados da composição 10% (p/p) GnP C.

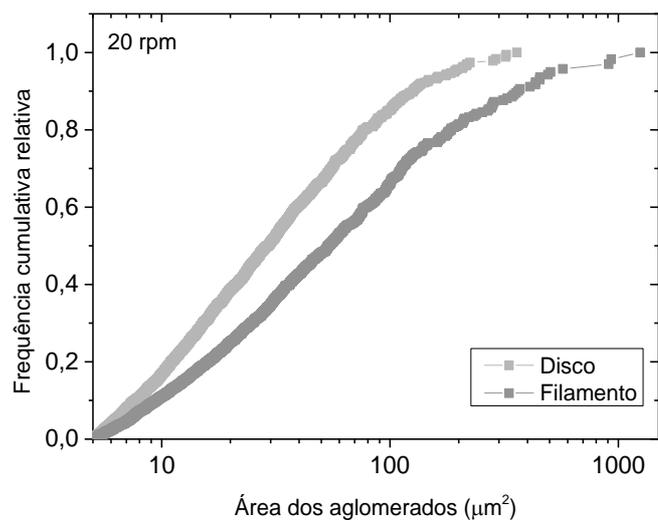


Figura AIV.2 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) GnP C processado a 20 rpm na extrusora mono-fuso.

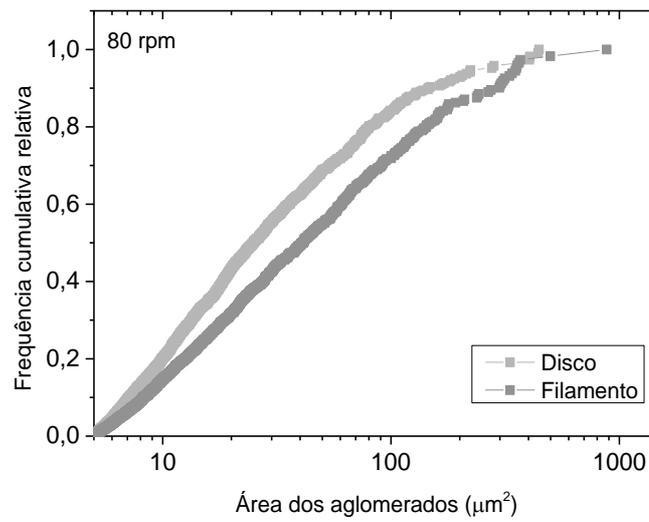


Figura AIV.3 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) GnP C processado a 80 rpm na extrusora mono-fuso.

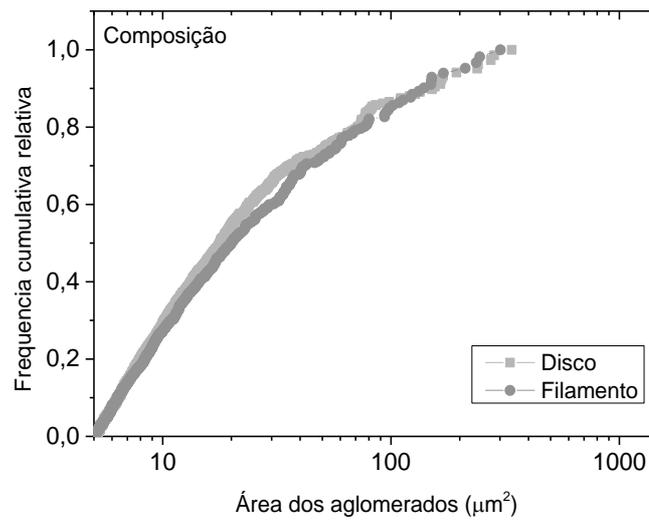


Figura AIV.4 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados da composição 10% (p/p) fGnP-PP C.

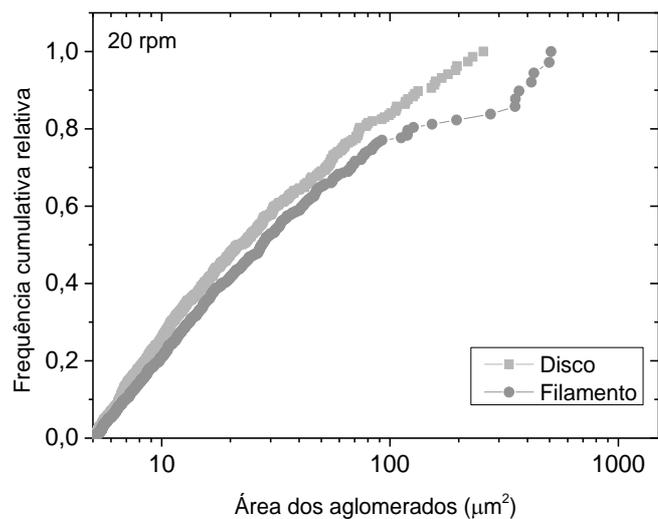


Figura AIV.5 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) fGnP-PP C processado a 20 rpm na extrusora mono-fuso.

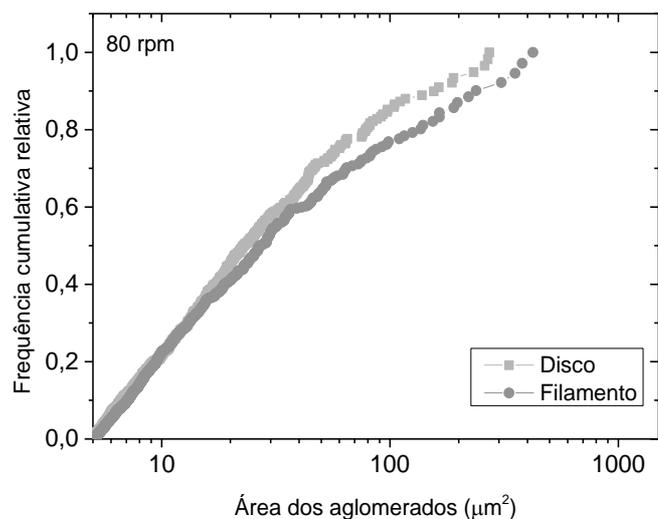


Figura AIV.6 - Frequência cumulativa relativa do tamanho dos aglomerados do nanocompósito 10% (p/p) fGnP-PP C processado a 80 rpm na extrusora mono-fuso.