

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICA PARA A INSERÇÃO DE NANOPLAQUETAS DE GRAFENO (GNP) EM TERMOPLÁSTICOS (PEAD; PEBD; PEMD)

Felipe Alencar Almeida Barros ¹ ; Guilherme Wolf Lebrão ²

¹ Aluno de Iniciação Científica do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

² Professor do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

Resumo. *Este estudo abordou a incorporação de nanoplaquetas de grafeno (GNP) em termoplásticos (PEAD, PEBD, PEMD), visando a melhoria nas propriedades mecânicas destes materiais. O grafeno apresenta notável condutividade elétrica e térmica, e resistência mecânica excepcional. Essas características tornam o grafeno um material interessante para ser utilizado no reforço do polietileno, podendo assim contribuir em muitas esferas da sociedade, desde reforço estrutural nas áreas de construção civil, aeronáutica, dentre outros. Foi utilizado o método de homogeneização termocinética, para obter-se as massas fundidas de polietileno com o GNP à uma concentração de 0,5%, e gerar corpos de prova para serem realizados ensaios de tração e impacto. Os resultados revelaram que o método possui boa reprodutibilidade, desde que os parâmetros estabelecidos sejam mantidos. Nos ensaios de tração, foi possível perceber certa melhoria na resistência e durabilidade, mas um declínio no quesito de ductibilidade, o que não era esperado durante o procedimento. Dentre os Polietilenos ensaiados somente o PEMD apresentou uma melhora das propriedades mecânicas, já p PEBD e o PEAD, diminuíram suas propriedades em relação ao material in natura.*

Introdução

A busca por materiais com propriedades aprimoradas tem sido uma constante no desenvolvimento de novas tecnologias, especialmente na indústria de polímeros, que são amplamente utilizados em diversas áreas, como embalagens, construção e automóveis. Sendo o polietileno um dos polímeros mais comuns e versáteis que se tem, apresentando boas propriedades mecânicas e de processamento, apesar de possuir suas limitações em termos de resistência mecânica, térmica e propriedades de barreira que impulsionam a pesquisa por métodos que possibilitem o aprimoramento dessas características. Com isso se pensou nas nanoplaquetas de grafeno (GNP).

As nanoplaquetas de grafeno (GNP) referem-se a várias placas de grafeno paralelas sobrepostas, que possuem dimensões nanométricas, tendo a espessura de um átomo e dimensões laterais variando de poucos nanômetros a micrômetros. Essas nanoplaquetas (GNP) podem ser obtidas a partir de grafite em forma de lâminas, e são usadas em diversas aplicações para melhorar as propriedades de materiais ou sistemas, tendo assim uma grande importância no desenvolvimento de projetos em diversas áreas, sendo o trabalho em questão a tentativa da melhoria de propriedades mecânicas em termoplásticos, especificamente o polietileno em diferentes massas molares. O objetivo do presente trabalho foi estudar o desenvolvimento de um compósito de polietileno em diferentes massas molares, sendo elas, alta, baixa, e média, somados com o reforço de GNP, a fim de achar uma fração para resultar em melhorias mecânicas. Buscou-se utilizar o GNP com polietileno preparado em homogeneizador termo cinético para determinar em quais casos ele teria uma mistura mais homogênea, e em qual das três densidades era possível a maior fração do GNP com melhor desempenho mecânico, utilizando-se de

ensaios de tração a fim de perceber se houve um aumento na resistência mecânica ou na sua ductilidade.

Materiais e Métodos

Matéria prima

A matéria prima de grafeno utilizada para a produção do nanocompósito foi as nanoplaquetas de grafeno, Graphene Nanoplatelets (GNP), da Noova Materials (São Paulo, São Paulo) de espessura entre 6 a 15 nm, obtidas a partir da esfoliação de grafite. Já os termoplásticos utilizados (polietileno de alta, média e baixa densidade) foram fornecidos pela Braskem em forma de *pellets* destes determinados materiais.

Produção do termoplástico com GNP

Foram produzidas três principais formulações diferentes, 0,5% de massa de GNP em relação a massa de polietileno para cada uma das densidades pré-definidas. A técnica de incorporação do grafeno em polietileno consiste na pesagem utilizando a balança analítica da marca Shimatzo, que no caso é de 25 gramas do nosso material e inseri-lo em um compartimento similar a um “saco plástico” feito do mesmo material em questão, no caso um polietileno de mesma densidade. Após isso deve-se ir à capela para inserir o grafeno no compartimento, assim que inserido ele é fechado, e colocado na câmara de um Homogeneizador Termo Cinético do modelo MH25, o método funciona de maneira empírica, colocamos a rotação do equipamento no máximo de 4000 rpm, em algum momento essa rotação tem uma queda brusca, que indica o cisalhamento do material, que é o que buscamos, assim que isso ocorre paramos a máquina e retiramos o material da câmara com uma espátula.



Figura 1 – Homogeneizador termo cinético

Prensa hidráulica

Após isso deixamos a amostra resfriar. Depois de um tempo resfriando colocamos o nosso material numa prensa hidráulica térmica da marca Solab, numa configuração de 130°C, com uma pressão de cerca de 1,5 tonelada e levando um tempo de aproximadamente 3 minutos, levando o tempo necessário para a fusão e conformação da

amostra que é necessária ser achatada para a espessura desejada de 2 milímetros, assim sendo capaz de fazer o corpo de prova, a fim de realizarmos os testes de tração.

Figura 2 – Prensa hidráulica térmica



Corte a laser

Após a prensa, é realizado um corte a laser para a amostra ter a forma de um corpo de prova, utilizando o equipamento fornecido pela Tomorrow Laser modelo CX1410, de forma padrão com a velocidade 20 mm/s, e potência 40W do equipamento para o corte dos corpos de prova.

Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram feitos em Máquina Universal de Ensaios Instron segundo a norma ASTM D6693.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Importante caracterizarmos o comportamento térmico do termoplástico, por isso foi utilizado a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a fim de sabermos certas questões do material como temperatura de fusão, degradação, e cristalização da amostra segundo a Norma ASTM D3418-21.

Resultados e Discussões

Amostras

A primeira etapa do trabalho é a confecção do compósito de polietileno reforçado com o GNP. Desta forma determinou-se inicialmente a quantidade mínima de material para que o Homogeneizador Termo Cinético misturar de material e reforço. Nos testes exploratórios determinou-se que ao menos 25 gramas seriam necessários para o procedimento de mistura ser feito. Na sequência verificou-se qual a fração de GNP

poderia ser adicionada ao polietileno, representando uma melhora nas propriedades mecânicas.

Figura 3 – PEAD com GNP, antes de serem assimilados pelo homogeneizador



A figura 4 mostra diversas amostras de PEAD, depois de saírem do homogeneizador termo cinético e serem resfriadas a temperatura ambiente.

Figura 4 – Amostras de PEAD com GNP já assimilado, em diferentes concentrações

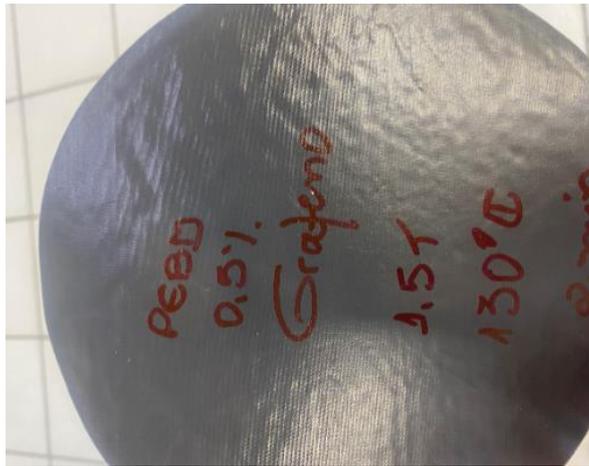


A imagem acima indica alguns testes que foram feitos com o PEAD, a fim de explorar a limitação da concentração do GNP no polietileno, foi possível atingir as seguintes concentrações: 0,5%, 1%, 10%, 15%, 20% e 25% respectivamente, e todos com uma massa inicial de PEAD de 25 gramas do material. Com esses testes pode-se observar um aumento na fragilidade no material, o limite de 0,5% de GNP se mostrou a única com um aumento das propriedades mecânicas em relação ao material virgem (sem reforço).

Prensa hidráulica

Depois de coletarmos as massas fundidas de material do homogeneizador, colocamos ela na prensa hidráulica, e uma determinada temperatura de 130°C, para não ocorrer a degradação do material, depois de ser achatada na forma a retiramos e fazemos um corte a laser na forma do corpo de prova.

Figura 5 – PEBD após sair da prensa hidráulica



Ensaio de tração

Figura 6 – Corpos de prova para o ensaio de tração conforme (PEMD + 0,5% de GNP)



Agora com os corpos de prova prontos, é possível começar os testes de tração, é importante ser recordado que além dos testes das concentrações de 0,5%, de cada polietileno, foi necessário fazer um teste com o material puro, para efeitos comparativos.

Polietileno de alta densidade (PEAD)

Figura 7 – Gráfico do ensaio de tração conforme do PEAD

Ensaio de tração conforme ASTM D6693

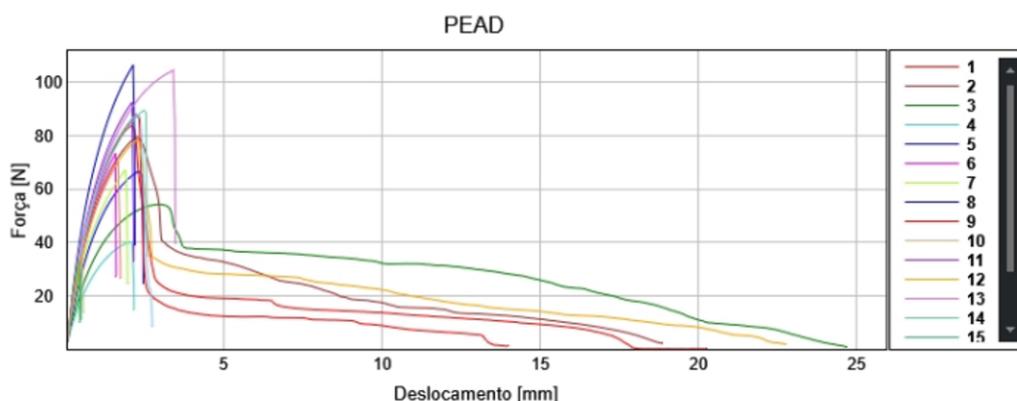


Tabela 1 – Média dos ensaios de tração do PEAD

Limite de resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Deslocamento (mm)
16,52	967,2	4,09	2,04

Figura 8 – Gráfico do ensaio de tração conforme do PEAD+0,5% GNP

Ensaio de tração conforme ASTM D6693

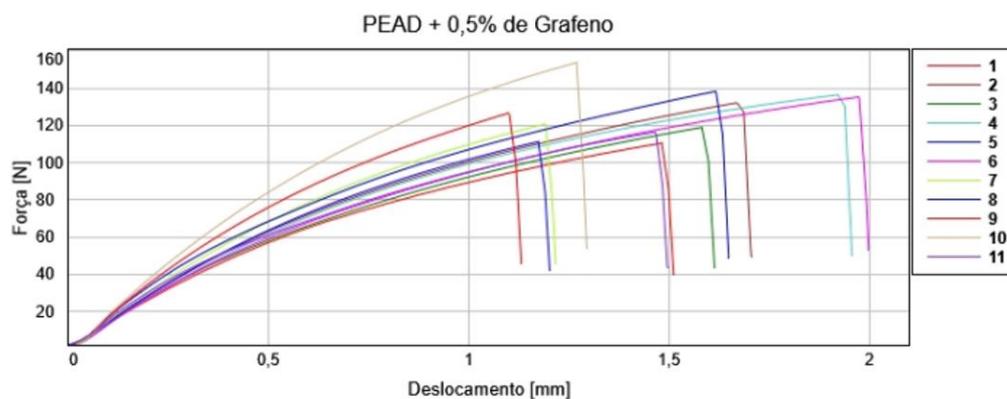


Tabela 2 – Média dos ensaios de tração do PEAD+0,5% de GNP

Limite de resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Deslocamento (mm)
23,20	1493,68	3,00	1,50

É notável a diferença de ambas as medições, podemos ver o efeito que o grafeno tem sobre o material, aumentando sua resistência e seu módulo de elasticidade, sendo assim tendo uma menor deformação do material na ruptura, apresentando uma fratura frágil, sendo assim o levando a ruptura logo após entrar na fase plástica, o que indica a diminuição na ductilidade referente ao material virgem.

Polietileno de baixa densidade (PEBD)

Figura 9 - Gráfico do ensaio de tração conforme do PEBD

Ensaio de tração conforme ASTM D6693

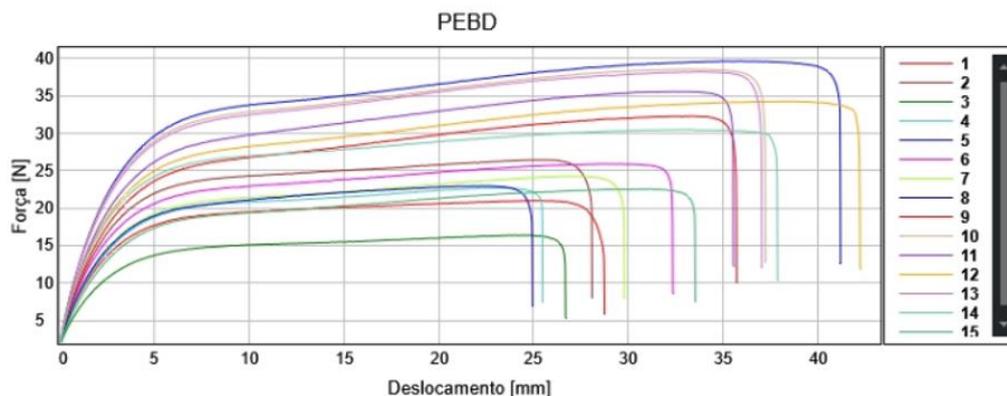


Tabela 3 - Média dos ensaios de tração do PEBD

Limite de resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Deslocamento (mm)
7,01	114,73	66,10	33,05

Figura 10 – Gráfico do ensaio de tração conforme do PEBD+0,5% GNP

Ensaio de tração conforme ASTM D6693

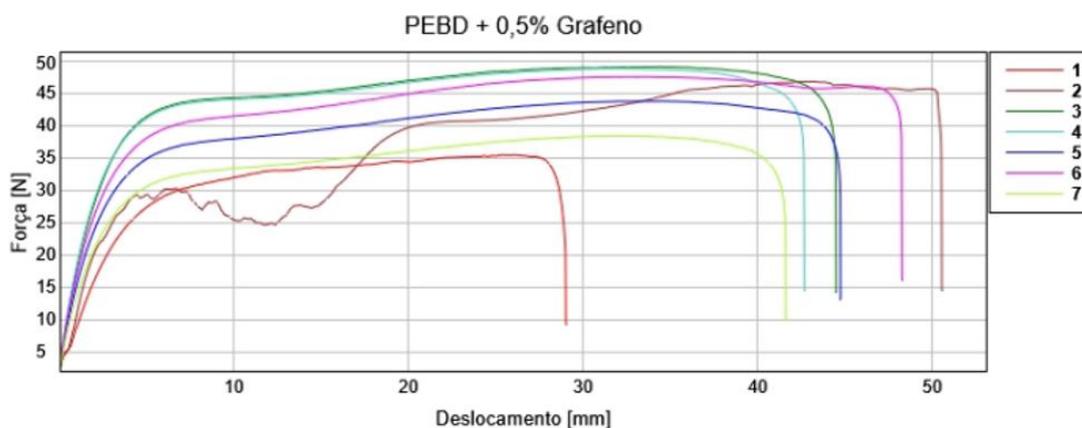


Tabela 4 - Média dos ensaios de tração do PEBD+0,5% de GNP

Limite de resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Deslocamento (mm)
7,99	139,15	86,05	43,03

Assim como no caso anterior, é simples distinguir a diferença da interação do grafeno com o material, ele novamente aumenta a sua resistência e módulo de elasticidade, indicando uma diminuição na sua ductilidade, a discrepância é menor em relação ao PEAD, o que é vantajoso, pois apesar da ductilidade ser uma importante característica do PEBD, em certos casos o reforço com GNP seria satisfatório.

Polietileno de média densidade (PEMD)

Figura 11 - Gráfico do ensaio de tração conforme do PEMD

Ensaio de tração conforme ASTM D6693

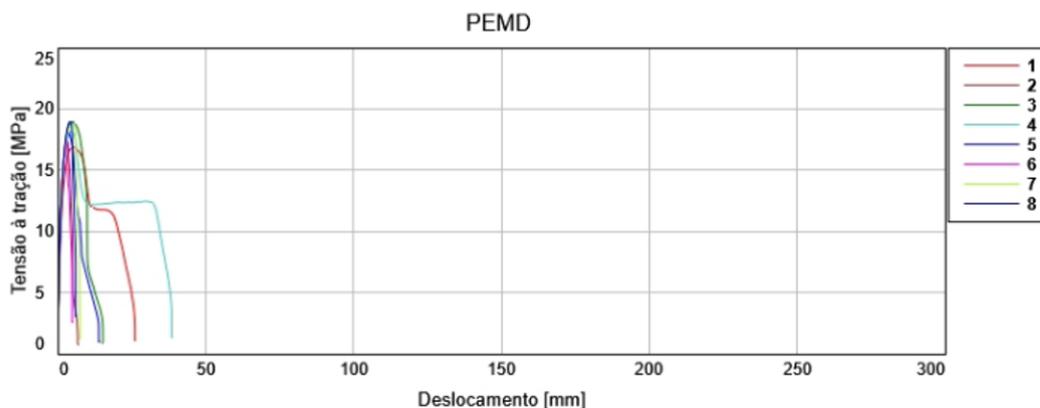


Tabela 5 - Média dos ensaios de tração do PEMD

Limite de resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Deslocamento (mm)
18,10	811,20	29,73	14,86

Figura 12 - Gráfico do ensaio de tração conforme do PEMD+0,5% GNP

Ensaio de tração conforme ASTM D6693

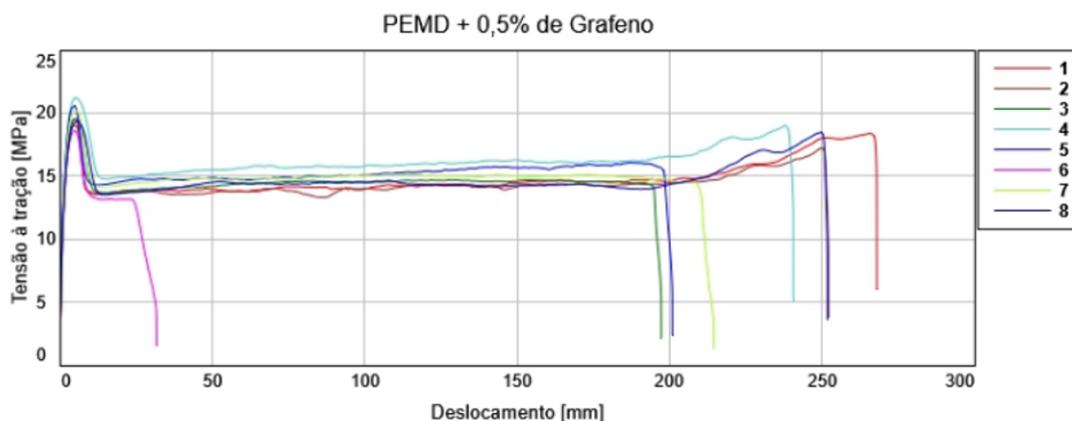


Tabela 6 - Média dos ensaios de tração do PEMD+0,5% GNP

Limite de resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Deslocamento (mm)
19,77	824,29	413,59	206,79

Por fim, a análise do polietileno de média densidade, essa análise vem com um tendo uma mudança mais discreta nos valores de limite de resistência e módulo de elasticidade, seguindo a tendência do reforço de GNP no polietileno nos outros casos, tendo um aumento em ambas essas características, porém vemos a mudança de comportamento do material assim que ele entra em fase plástica, aumentando de maneira

muito significativa a sua deformação, e deslocamento enquanto os ensaios, isso provavelmente se deve pois o PEMD, tem uma certa concentração de PEBD em sua composição, principalmente devido questões de fluidez do material, sendo a provável causa desse grande aumento da deformação após a ruptura, graças as propriedades dúcteis do PEBD.

Conclusões

O procedimento realizado com o homogeneizador termocinético se mostrou eficaz na incorporação de plaquetas de grafeno ao polietileno, mesmo em diferentes densidades dos polímeros. Nos procedimentos realizados adição de uma concentração superior a 0,5% de GNP, provou-se inviável, apresentando uma fragilidade maior, e ductilidade inferior ao material sem o reforço, não apresentando melhora das mecânicas, por isso foi estipulado um limite de incorporação de 0,5%, a fim de ser atingido resultados satisfatórios.

O PEAD, apresentou diminuição em sua ductilidade e um aumento de sua resistência à tração, o que viabiliza seu uso em determinados casos.

O PEBD apresentou comportamento semelhante

A contribuição mais significativa foi do PEMD, que não teve uma grande alteração em seus ensaios após adição do reforço, apresentando um aumento em sua resistência a tração, e uma diminuição não significativa em sua ductilidade.

Sendo assim o PEMD apresentou o melhor desempenho com a incorporação do GNP.

Referências Bibliográficas

Kausar, A.; Ahmad, I.; Eisa, M.; Maaza, M.; (2023) Graphene Nanocomposites in Space Sector—Fundamentals and Advancements. *NPU-NCP Joint International Research Center on Advanced Nanomaterials and Defects Engineering, Northwestern Polytechnical University Xi'an*

Liang, A.; Jiang, X.; Hong, X.; Jiang, Y.; Shao, Z.; Zhu, D. (2017). Recent Developments Concerning the Dispersion Methods and Mechanisms of Graphene. *School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University.*

López-González, M.; Flores, A.; Marra, F.; Ellis, G.; Gómez-Fatou, M.; Salavagione, H. (2020) Graphene and Polyethylene: A Strong Combination Towards Multifunctional Nanocomposites. doi.org/10.3390/polym12092094

Tarani, E.; Chrysafi, I.; Kállay-Menyhárd, A.; Pavlidou, E.; Kehagias, T.; Bikiaris, D.; Vourlias, G.; Chrissafis, K. (2020) Influence of Graphene Platelet Aspect Ratio on the Mechanical Properties of HDPE Nanocomposites: Microscopic Observation and Micromechanical Modeling. doi.org/10.3390/polym12081719

Zhang, Y.; Rempel, C.; Liu, Q. (2014). Thermoplastic Starch Processing and Characteristics. doi.org/10.1080/10408398.2011.636156

