

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE GRADUAÇÃO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

JOSÉ ALESSANDER DOS SANTOS NUNES

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E REOLÓGICAS DO COPOLÍMERO ABS
(ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO)**

São Leopoldo

2019

JOSÉ ALESSANDER DOS SANTOS NUNES

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E REOLÓGICAS DO COPOLÍMERO ABS
(ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título
de Graduado em Engenharia, pelo Curso de
Engenharia Mecânica da Universidade do Vale
do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. André Ronaldo Froehlich

São Leopoldo

2019

Dedico esta, bem como minhas demais conquistas, ao meus pais, que acreditaram em mim, incentivaram e ajudaram a vencer a maioria dos obstáculos enfrentados durante esta trajetória.

AGRADECIMENTOS

Ao professor André Froehlich, por apoiar e orientar com maestria o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado pela sua paciência e dedicação, bem como por compartilhar seu admirável conhecimento comigo.

Ao professor Walter Fontana, pelo o apoio durante o processamento do material e, principalmente, por compartilhar suas experiências e me proporcionar refletir sobre os caminhos a serem seguidos durante minha trajetória acadêmica e profissional.

Às equipes de laboratório de materiais e de ensaios mecânicos da Unisinos, pelo apoio durante o processamento do material e caracterização dos corpos de prova.

Um agradecimento especial aos meus pais, Edimar e Mardeli, por todo o carinho, cuidado e incentivo durante essa trajetória.

À Bruna Ferreira, que me ajudou a trilhar este caminho de forma mais agradável. Obrigado pelo carinho, por essa parceria, e por estar do meu lado em todos os momentos.

A todos os amigos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O grafeno é oriundo de um dos elementos mais abundantes na terra, o carbono. E ostenta de excelentes propriedades mecânicas, físico-químicas, térmicas, elétricas e óticas. Por isso, o material tem revolucionado diversos campos da ciência e tecnologia, se mostrando também, um potencial material de carga a ser adicionado em polímeros de engenharia, devido a sua elevada área de superfície interfacial, que proporciona interações com a matriz polimérica a nível molecular, conferindo assim o aumento significativo das propriedades mecânicas. Este trabalho consiste em avaliar as propriedades mecânicas a tração, resultantes da adição de 1% de óxido de grafeno na matriz do polímero de engenharia ABS, a partir de processos convencionais de extrusão e injeção em corpos de prova, observando também os aspectos reológicos durante o processamento. Por meio da análise realizada, é possível constatar a efetividade do método utilizado para incorporar a carga ao polímero, bem como comprovar a potencial aplicabilidade do óxido de grafeno como carga, uma vez que sua adição proporcionou um incremento significativo de, em média, 77% na propriedade de resistência ao escoamento sob tração e 85% na resistência a ruptura do material, além disso, o material se demonstrou mais rígido, devido ao aumento de 21% no módulo de elasticidade. Quanto ao processamento, evidenciou-se melhora significativa das propriedades reológicas do ABS, sendo necessário ajustar os parâmetros de injeção do equipamento para evitar defeitos superficiais, que surgiram devido ao aumento do índice de fluidez do material.

Palavras-chave: Grafeno, ABS, Carga, Resistência mecânica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Monômeros polimerizados.....	16
Figura 2 – Estrutura molecular do ABS	16
Figura 3 – Polimerização por emulsão.	19
Figura 4 – Formação de Fullerenos, Nano-tubos e Grafite, a partir do Grafeno.....	21
Figura 5 – Óxido de grafeno.....	23
Figura 6 – Potenciais aplicações para o grafeno em diferentes áreas da ciência.....	24
Figura 7 – Processo de esfoliação de grafite em fase líquida.....	26
Figura 8 – Concentrações de grafeno obtidas em solução aquosa com surfactantes.	27
Figura 9 – Esfoliação do grafite em fase química.	28
Figura 10 – Obtenção de grafeno via deposição por vapor químico em substrato de cobre	30
Figura 11 – Tipos de compósitos e suas subclassificações	32
Figura 12 – Curvas características de fratura dúctil e frágil.....	38
Figura 13 – Representação diferentes ângulos de contato.....	40
Figura 14 – Fluxograma do trabalho	42
Figura 15 – Quantificando óxido de grafeno.....	43
Figura 16 – ABS virgem.....	43
Figura 17 – ABS virgem x ABS com Grafeno	44
Figura 18 – Extrusora dupla rosca AX16-DR	45
Figura 19 – Filamento de ABS com Grafeno	45
Figura 20 – Grãos de ABS com Grafeno.....	46
Figura 21 – Injetora JASOT II-260-100.....	47
Figura 22 – Fixação do molde de injeção.....	47
Figura 23 – Corpos de prova ABS c/ 1% de OG.....	48
Figura 24 – Corpo de prova conforme norma ASTM D638	49
Figura 25 – Servo hidráulico MTS 370.25 250 kN.	49
Figura 26 – Defeitos superficiais na seção transversal do corpo de prova.....	50
Figura 27 – Tensão x Deformação ABS virgem	53
Figura 28 – Fratura frágil do corpo de prova 2 de ABS.....	54
Figura 29 – Bolha de ar no corpo de prova 5 de ABS.....	54
Figura 30 – Fratura do corpo de prova 6 de ABS.....	55
Figura 31 – Tensão x Deformação ABS1%OG.	57
Figura 32 – Fratura do corpo de prova 8 de ABS1%OG.....	58

Figura 33 – Fratura do corpo de prova 6 de ABS1%OC.....	58
Figura 34 – Análise da declividade das curvas tensão por deformação	59
Figura 35 – Adesão do grafeno na matriz do polímero	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades de uma lâmina de grafeno.....	22
Quadro 2 – Dimensões corpos de prova.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de injeção para o ABS virgem e com 1% de carga.....	51
Tabela 2 – Propriedades resultantes do ensaio de tração em ABS virgem.....	52
Tabela 3 – Propriedades resultantes do ensaio de tração em ABS1%OG.....	56
Tabela 4 – Comparativo das propriedades mecânicas entre ABS e ABS1%OG.	61

LISTA DE SIGLAS

ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
OG	Óxido de Grafeno
ABS1%OG	Acrilonitrila Butadieno Estireno com 1% de óxido de grafeno
CP	Corpo de prova
SAN	Estireno-Acrilonitrila

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Tema	13
1.2 Delimitação do Tema.....	13
1.4 Objetivos.....	14
1.4.1 Objetivo Geral	14
1.4.2 Objetivos Específicos	14
1.5 Justificativa	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 Acrilonitrila Butadieno Estireno – ABS	16
2.1.1 Acrilonitrila	17
2.1.2 Butadieno.....	17
2.1.3 Estireno.....	18
2.1.4 Processo de obtenção do ABS	18
2.1.5 Propriedades mecânicas e físico-químicas do ABS	20
2.2 Grafeno: Propriedades e Síntese	21
2.2.1 Clivagem micromecânica	25
2.2.2 Esfoliação do grafite em fase líquida	25
2.2.3 Esfoliação do grafite em fase química.....	27
2.2.4 Deposição por vapor químico - CVD.....	29
2.2.5 Crescimento epitaxial em substrato de SiC	30
2.2.6 Caracterização do grafeno	31
2.3 Compósitos e Nano-compósitos Poliméricos	32
2.4 Caracterização das propriedades mecânicas em materiais poliméricos	36
2.4.1 Ensaio de tração.....	37
2.4.2 Ensaio de impacto.....	38
2.5 Estudo da interação entre matriz e carga	39
2.5.1 Energia de superfície	39
2.5.2 Molhabilidade.....	40
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	42
3.1 Óxido de Grafeno	42
3.2 Polímero.....	43
3.3 Obtenção do Nano-compósito.....	44

3.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas dos Corpos de Prova	48
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Processamento.....	50
4.2 Propriedades mecânicas.....	51
5 CONCLUSÕES.....	63
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	63
REFERÊNCIAS	65
ANEXO A – RECOMENDAÇÕES DE TEMPERATURAS DE PROCESSAMENTO .	74

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia dos materiais poliméricos está em constante evolução. Ultimamente, diversas pesquisas têm tido papel fundamental para o aperfeiçoamento dos métodos de polimerização, o que, conseqüentemente, permite a obtenção de novos materiais e com diferentes propriedades mecânicas.

Neste cenário, a incorporação de cargas na matriz polimérica para formar compósitos e nano-compósitos se tornou frequente. A adição de cargas em polímeros tem como intuito modificar e melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, físico-químicas e reológicas dos materiais.

Sendo assim, um potencial material de carga para o aprimoramento das propriedades é o grafeno. Isso devido a suas características peculiares como elevada área e energia de superfície interfacial, o que de fato pode favorecer a adesão e conferir fortes interações a um nível molecular com a matriz do polimérica. Além disso, o grafeno ostenta excepcionais propriedades mecânicas e físico-químicas, como elevado módulo de elasticidade, elevada resistência a tração, excelente condutividade térmica e elétrica, bem como baixíssima densidade, e por isso, também tem se mostrado promissor em diversas outras áreas da tecnologia, como biomedicina, nano-eletrônica e eficiência energética.

O ABS, por sua vez, é um importante copolímero de engenharia, composto pela combinação de acrilonitrila, butadieno e estireno. Este termoplástico é muito utilizado na indústria devido a sua viabilidade econômica e facilidade de processamento, além de apresentar boas propriedades mecânicas quando comparado a outros polímeros de aplicação semelhante. É amplamente utilizado em componentes automotivos, telefones, eletrodomésticos, armas, capacetes, móveis, entre outros.

Portanto, o presente trabalho tem como principal intuito, incorporar de forma efetiva óxido de grafeno na matriz polimérica do ABS, via processos de extrusão e injeção, analisando os aspectos reológicos, e, posteriormente, comparar as propriedades mecânicas à tração obtidas com os atributos do copolímero virgem.

O início do estudo ocorre no capítulo 2, em que se contextualiza as propriedades mecânicas e físico-químicas do ABS, bem como formas de obtenção e processamento do mesmo.

Também, se apresenta brevemente a história do grafeno e seus precursores, destacando e justificando as suas fantásticas propriedades. Além disso, pode-se evidenciar as principais

metodologias de obtenção e caracterização do grafeno e seus subprodutos, como o óxido de grafeno, bem como verificar suas principais vantagens e desvantagens.

Da mesma forma, conceitos sobre compósitos e nano-compósitos são abordados, levando em conta quais metodologias e tipos de carregamentos têm sido utilizados atualmente, tendo em vista o aumento de propriedades mecânicas de resistência a tração, módulo de elasticidade, assim como características reológicas.

O capítulo 3 aborda a metodologia utilizada para a realização do experimento, apresentando os materiais empregados, ferramentas e equipamentos para obtenção e análise dos corpos de prova.

Posteriormente, o capítulo 4 demonstra os resultados obtidos a partir dos ensaios de tração realizados nos corpos de prova do copolímero virgem e carregado com 1% de óxido de grafeno, bem como a comparação das propriedades mecânicas dos dois materiais. O efeito da adição de grafeno nas características reológicas do material, bem como, a análise macrográfica da fratura dos corpos de prova, também são analisadas e discutidas.

Por fim, o capítulo 5 faz considerações finais sobre o experimento, levantando hipóteses e possíveis trabalhos futuros.

1.1 Tema

Avaliação da incorporação de grafeno como carga ao copolímero ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno), visando avaliar sua influência nas propriedades mecânicas a tração, bem como nas características reológicas.

1.2 Delimitação do Tema

O presente trabalho se limita ao estudo do efeito da adição de 1% de óxido de grafeno nas propriedades mecânicas e reológicas do polímero de engenharia ABS, por meio de processos convencionais de extrusão e injeção.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo das propriedades mecânicas e reológicas resultantes da incorporação de 1% de óxido de grafeno ao copolímero ABS, com base na fundamentação teórica e realização do experimento em laboratório.

1.4.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos compreendem:

- a) Incorporar de forma efetiva e homogênea, óxido de grafeno na matriz polimérica do ABS virgem;
- b) Avaliar qualitativamente as características reológicas da adição de óxido de grafeno no processamento por extrusão e injeção de ABS.
- c) Estudar as propriedades mecânicas resultantes do experimento, bem como comparar com as propriedades do ABS virgem, possibilitando concluir se a adição do óxido de grafeno na matriz do copolímero é benéfica ou maléfica;

1.5 Justificativa

A nanotecnologia é uma das áreas mais estudadas na atualidade. Tem apresentado crescimento nos mais diversos campos de estudos, sendo de suma importância para o aprimoramento de componentes mecânicos, eletrônicos, biomédicos, dentre outros. A descoberta de novos materiais e novas propriedades, como os polímeros condutores, e a utilização de nano-tubos de carbono, fulerenos e grafeno como cargas, impulsionaram o desenvolvimento dos nano-compósitos poliméricos.

O grafeno por sua vez, é o material mais revolucionário dos últimos tempos, devido as suas espetaculares propriedades mecânicas, físico-químicas e eletrônicas. Em 2004 foi caracterizado e identificado pela primeira vez. Desde então, vem sido incorporado com sucesso em matrizes poliméricas.

Portanto, pode-se dizer que a justificativa deste trabalho se dá a partir da utilização de óxido de grafeno como carga no copolímero ABS, incorporado via processos convencionais,

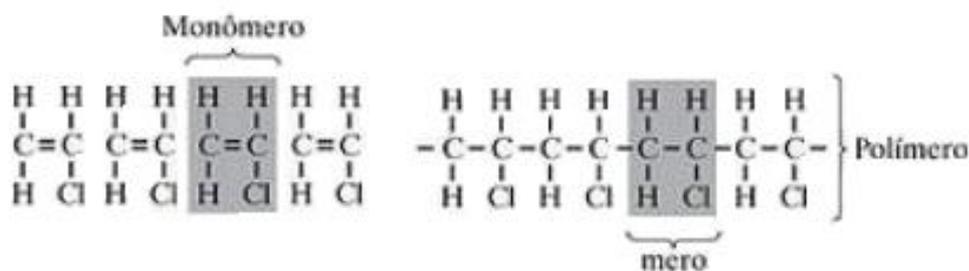
como de extrusão e injeção, o que de fato pode viabilizar a fabricação do material e revolucionar o campo da ciência e tecnologia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Acrilonitrila Butadieno Estireno – ABS

Segundo Shackelford (2008, p. 293), “O termo **polímero** significa simplesmente ‘muitos meros’, onde **mero** é o bloco de montagem da molécula da cadeia longa ou da rede”. Logo, um polímero é formado a partir de muitos monômeros idênticos, através de reação química, conforme exemplificado na figura 1. Quando a polimerização é realizada a partir de diferentes monômeros, o resultado é um **copolímero**.

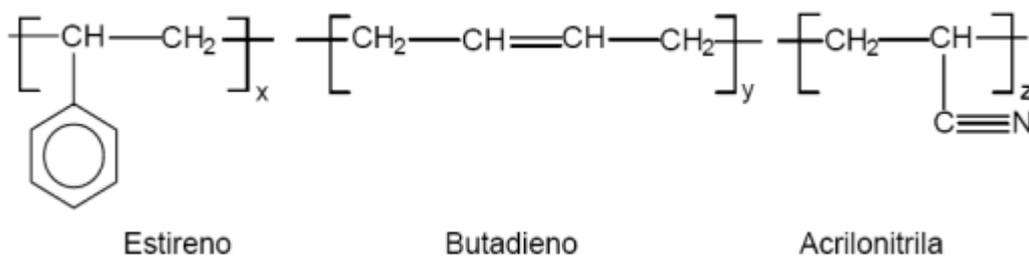
Figura 1 – Monômeros polymerizados



Fonte: Adaptação de Shackelford (2008).

O ABS é um importante copolímero de engenharia, formado por três monômeros, Acrilonitrila, Butadieno e Estireno, conforme observa-se na figura 2. Com razoáveis propriedades mecânicas numa ampla faixa de temperatura, -40°C à 100°C , apresenta elevada tenacidade, boa resistência térmica, elevada rigidez e dureza, bem como estabilidade dimensional.

Figura 2 – Estrutura molecular do ABS



Fonte: Araújo (2001).

2.1.1 Acrilonitrila

Sales (2016, p. 04) caracteriza a Acrilonitrila como um fluído com ponto de ebulição na ordem de 77°C, cujo o principal método de obtenção parte da amonoxidação do propileno. O processo ocorre em temperaturas de 375°C a 560°C, a pressão atmosférica, e promove a reação química entre o propileno, oxigênio e amoníaco, com a influência de um catalisador adequado (WIEBECK; HARADA, 2005).

Quando polimerizada, resulta um polímero com ponto de fusão indefinido, denominado Poliacrilonitrila. Este polímero apresenta elevada energia de coesão e resistência à agentes químicos, sendo solubilizada por apenas alguns solventes. Devido à estas características, agrega excelentes propriedades termoquímicas ao ABS. Além disso, maiores teores de Acrilonitrila resultam no aumento considerável de dureza do ABS, porém, em contrapartida, teores muito elevados prejudicam o processamento do copolímero (SANTOS; SIMIELLI, 2010).

2.1.2 Butadieno

Segundo Wiebeck e Harada (2005, p. 53) “O Butadieno é um produto químico muito reativo, empregado em várias sínteses, como na copolimerização com o estireno (proporção 3:1) em emulsão”. Esta combinação promove a formação de um copolímero cuja as propriedades elásticas são formidáveis, é denominada borracha NBR, amplamente utilizadas em pneus automotivos. Quanto ao ABS, o Butadieno (fase borracha do ABS) exerce grande influência no aumento da tenacidade do mesmo, porém, quanto maior o teor de Butadieno, menor é a dureza do copolímero.

A desidrogenação catalítica do Butano é um meio de obtenção do Butadieno, que consiste em prover a reação química do Butano na presença de vapor d’água e catalisador, geralmente alumina e óxido de cromo. Submetidos à elevadas temperaturas, 600°C – 900°C, e pressões baixas.

Segundo Sales (2016, p. 05) a desidrogenização catalítica do Butano é um dos métodos mais utilizados para a obtenção do Butadieno. O processo consiste em elevar a temperatura do gás Butano juntamente com vapor d’água, na ordem dos 700°C. Posteriormente, os componentes são introduzidos em um reator, seguido por um leito catalítico, e por fim, resfriados por água a temperatura ambiente. Feito isso, são removidos da mistura o dióxido de carbono e o hidrogênio resultante.

2.1.3 Estireno

O estireno também é empregado em diversas sínteses, como na copolimerização com a Acrilonitrila, resultando em um termoplástico denominado SAN (matriz do ABS), que apresenta resistência a tração superior ao ABS, porém tenacidade inferior (WIEBECK; HARADA, 2005).

O processo de obtenção do Estireno mais utilizado consiste na desidrogenação do Etil Benzeno. Primeiramente, o benzeno reage com o etileno a temperatura na ordem dos 100°C, na presença de diferentes catalizadores, como o cloreto de alumínio, que é o mais utilizado devido ao seu elevado rendimento, resultando em Etil Benzeno. Posteriormente, com o produto em fase gasosa, reage com catalisadores constituídos de óxidos metálicos, resultando no Estireno (WIEBECK; HARADA, 2005).

O Estireno confere ao ABS propriedades de brilho, rigidez e fluidez (SANTOS; SIMIELLI, 2010).

2.1.4 Processo de obtenção do ABS

Geralmente o ABS é obtido a partir dos processos de polimerização em massa e via emulsão.

Segundo Margolis (2006, p. 104) no processo de polimerização em massa, as propriedades estruturais do ABS podem ser modificadas e controladas a partir da viscosidade das fases, bem como alterando a velocidade de agitação, peso molecular e quantidade de Polibutadieno.

Neste processo, o Polibutadieno é moído e dissolvido em Acrilonitrila-Estireno, juntamente com uma proporção de solvente, abaixo de 5%, geralmente Etilbenzeno, que tem a finalidade de diminuir a viscosidade da mistura. Feito isso, a solução é introduzida em um reator, onde ocorre a reação. Na sequência, o tamanho e a distribuição das partículas são determinados a partir de uma severa agitação, para isso, utiliza-se misturadores.

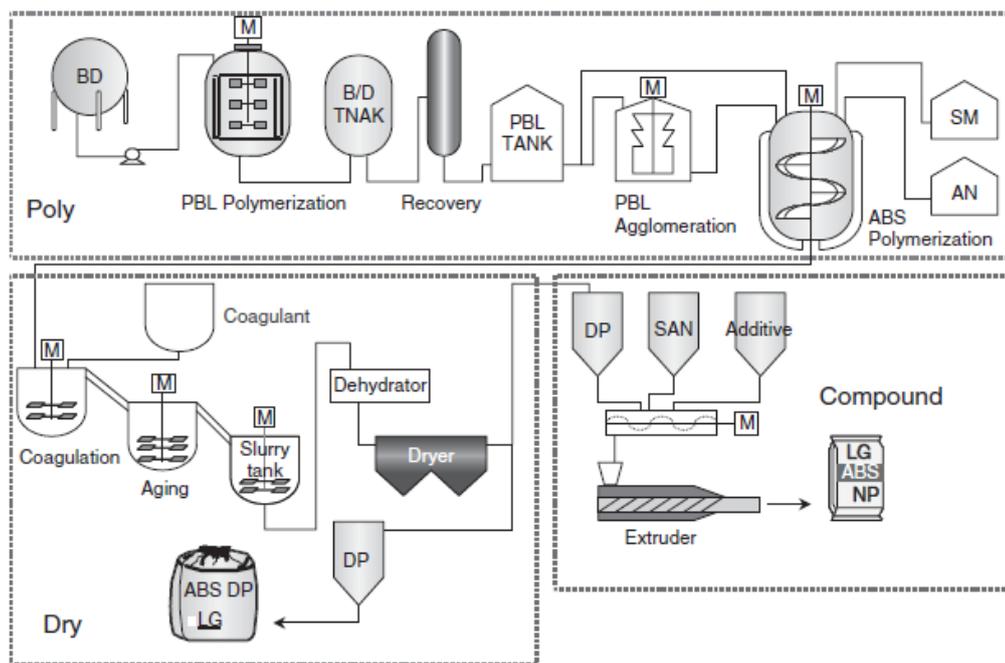
Ao atingir o grau de polimerização desejado, o polímero segue para etapas de remoção de resíduos, em que para isso, se utiliza água e metanol. Posteriormente ocorre a granulação do polímero.

O processo via emulsão ocorre a partir da polimerização do Butadieno em Polibutadieno, seguido da adição do copolímero Estireno-Acrilonitrila, juntamente com elementos catalisadores em um meio aquoso. Após a conclusão da polimerização, as partículas

de polímero são obtidas pela adição de ácidos ou sais, que removem o meio emulsivo, para posteriormente efetuar a secagem e extrusão, finalmente obtendo o ABS (MARGOLIS, 2006).

A figura 3, a seguir, ilustra de forma sucinta o processo de polimerização por emulsão explicado anteriormente, podendo-se observar a etapa de polimerização do butadieno em polibutadieno (PBL Polymerization), seguido da adição da acrilonitrila (AN) e do estireno (SM), juntamente com a adição dos catalizadores.

Figura 3 – Polimerização por emulsão.



Fonte: Margolis (2006).

Este processo tem como vantagem a possibilidade de produzir ABS com diversas composições, bem como utilizar maiores teores da fase elastomérica (butadieno) que outros processos.

Outra forma prática de obter o ABS é a partir da mistura mecânica de dois monômeros já polimerizados (Polibutadieno + Estireno-Acrilonitrila). Consiste primeiramente em realizar a fusão da mistura, para posteriormente efetuar a extrusão do copolímero (WIEBECK; HARADA, 2005).

Segundo Margolis (2006, p. 115) a estabilidade do fluxo de fusão, dependendo da temperatura, é a característica mais importante na etapa de extrusão, uma vez que está relacionada diretamente com a estabilidade geométrica da peça resultante.

Quanto ao seu processamento, conforme Shackelford (2008, p. 309), “Polímeros termoplásticos tornam-se mais moles sob aquecimento, devido a agitação térmica de suas

ligações secundárias fracas, entre moléculas lineares adjacentes”. O que justifica o fato de que o ABS pode ser facilmente conformado por mecanismos de moldagem, injeção e extrusão. Além disso, este copolímero pode ser conformado a frio, a partir de chapas extrudadas, desde que tenha sido tratado com resinas especiais.

Wiebeck e Harada (2005, p. 59), cita que para ser moldado por injeção, alguns parâmetros e cuidados devem ser seguidos. O ABS deve ser alocado em estufa por 4 horas à uma temperatura próxima dos 80°C. A pressão mínima de injeção deve ser 600Kgf/cm², podendo chegar até 2000Kgf/cm². A temperatura de injeção pode variar de 170°C a 280°C, de acordo com a configuração do molde. Recomenda-se também que a temperatura de moldagem não ultrapasse 240°C, para que se evite mecanismos de oxidação superficial. Além disso, os moldes devem ser pré-aquecidos.

Wiebeck e Harada (2005, p. 59), também dizem que “A contração do ABS está em torno de 0,4% a 0,6%”.

Com relação a extrusão, a secagem prévia da matéria prima é fundamental.

2.1.5 Propriedades mecânicas e físico-químicas do ABS

Como visto anteriormente, o ABS é constituído de um elemento elastomérico, denominado butadieno, e dois termoplásticos amorfos titulados acrilonitrila e estireno. O butadieno confere flexibilidade e tenacidade, enquanto a acrilonitrila agrega resistência termoquímica e rigidez, o estireno, por sua vez, atribui fluidez, brilho e dureza ao material (HEMKEMEIERI; SIMÕES JÚNIOR; BRAMBRATTI JÚNIOR, 2014, p. 34).

Geralmente, as concentrações dos monômeros variam numa faixa de 20% a 30% de Acrilonitrila, 20% a 30% de Butadieno e 20% a 60% de Estireno. O ABS típico contém cerca de 20% de Butadieno, 25% de Acrilonitrila e 55% de Estireno.

O copolímero apresenta densidade entre 1,01 g/cm³ e 1,08 g/cm³ e ponto de fulgor de 130°C a 150°C, segundo sua FISPQ. Além disso, a resistência ao escoamento pode variar de 31 MPa a 55 MPa, bem como sua tenacidade de 100 J/m³ à 450 J/m³ (MARGOLIS, 2006).

Segundo Cândido (2011, p.45), a suscetibilidade do Butadieno à degradação termo-oxidativa é um fator importante para a performance final do ABS, uma vez que a degradação diminui a aderência com a matriz, de modo a promover concentração de tensões e consequentemente reduzir a tenacidade do material.

2.2 Grafeno: Propriedades e Síntese

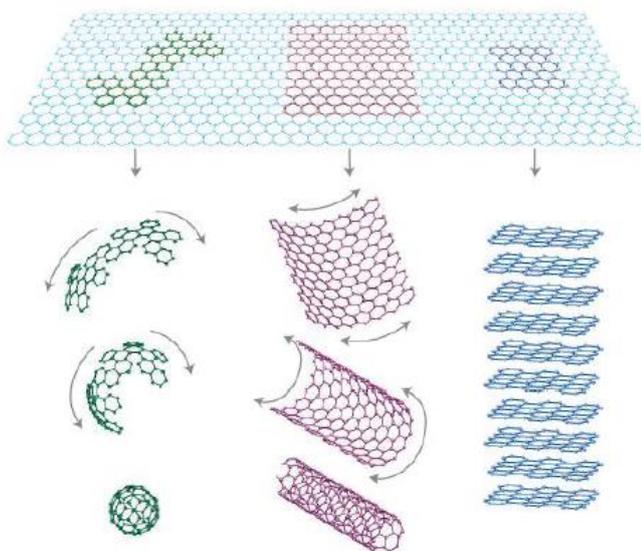
O físico Philip Wallace, em 1947, foi o primeiro a explorar a teoria por trás do grafeno, quando buscava analisar as características eletrônicas oriundas de uma placa de carbono com a espessura de apenas um átomo. Porém, o nome grafeno só foi inventado 40 anos mais tarde, quando foi utilizado para descrever folhas únicas de grafite.

O grafite é um alótropo tridimensional de carbono, que apresenta estrutura em camadas, na qual os átomos tetravalentes de carbono estão ligados a três outros átomos de carbono por ligação covalente, formando uma estrutura de rede hexagonal. Cada uma dessas camadas é denominada de folha de grafeno. Cada folha é posicionada paralelamente entre si, fazendo com que o quarto elétron da valência conecte as folhas umas às outras, a partir da ligação de Van der Waals (CARMIER, 2012).

No ano de 2004, em Manchester, os pesquisadores Andre Geim e K. Novoselov, isolaram as camadas atômicas, caracterizaram e identificaram o novo material pela primeira vez, o que lhes renderam o prêmio Nobel de física em 2010.

O material 2D caracterizado e isolado pelos pesquisadores de Manchester é tido como a origem de diversas formas gráficas, podendo ser embrulhado e formar fulerenos, enrolado e formar nano-tubos, ou empilhado, formando o grafite, conforme a figura 4 contextualiza a seguir.

Figura 4 – Formação de Fulerenos, Nano-tubos e Grafite, a partir do Grafeno.



Fonte: A.K. Geim; K.S Novoselov (2007).

Mehl et al., (2014, p.1639) define o grafeno como o primeiro material cristalino bidimensional isolado de forma estável. Constituído exclusivamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , interligados em uma estrutura hexagonal perfeita, similar a um favo de mel.

Devido suas características peculiares, tais como microestrutura e geometria, o grafeno ostenta excepcionais propriedades mecânicas e físico-químicas, incluindo elevado módulo de elasticidade, resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, além de grande área superficial e biocompatibilidade, o que permite que o grafeno seja ideal para diversas aplicações, desde nano-eletrônica e pesquisas de energia, bem como engenharia de nanocompósitos e biomateriais (FARIDBOD et al., 2016).

O quadro 1 demonstra as propriedades de uma única camada de grafeno, constatadas nos experimentos de A.K. Geim e K.S Novoselov.

Quadro 1 – Propriedades de uma lâmina de grafeno.

Mobilidade Eletrônica	200000 $\text{cm}^2/\text{V s}$
Módulo de Elasticidade	1 TPa
Resistência a Tração	130 GPa
Condutividade Térmica	5000W/mK
Condutividade Elétrica	6000 S/cm
Área de superfície	2630 m^2/g
Densidade	0,77 mg/m^2

Fonte: A.K. Geim; K.S Novoselov (2010).

He e Tjong (2016, p. 589), caracterizam o grafeno como “uma camada bidimensional de um átomo de espessura de átomos de carbono”. A elevada mobilidade de elétrons do grafeno, verificada no quadro 1, se dá devido a inexistência de gaps de energia, apresentando uma grandeza maior que a de um transistor de silício, que é um elemento responsável por revolucionar computadores e equipamentos eletrônicos.

Ainda observando o quadro 1, nota-se a elevadíssima condutividade térmica do grafeno, muito superior à do cobre, o que significa que tem capacidade de dissipar calor prontamente, o que é muito promissor para tecnologias microeletrônicas (HE; TJONG, 2016). Além disso, sua resistência a tração supera em 100 vezes a do aço mais resistente (GEIM; NOVOSELOV, 2010).

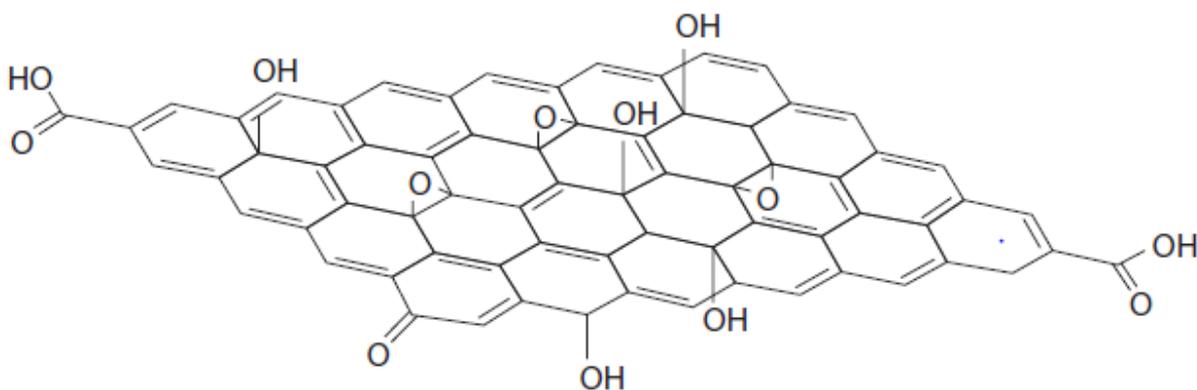
Entretanto, conforme Mehl et al., (2014, p.1639) o nome grafeno tem sido utilizado de forma mais ampla, abrangendo não só o material original, constituído por uma única camada de espessura monoatômica, mas também para o material constituído por múltiplas camadas e com presença de grupos funcionais.

Aliás, a maioria das pesquisas sobre o grafeno não envolve o grafeno “puro”, e sim materiais de carbono oriundos da redução do óxido de grafeno, devido a escalabilidade e facilidade destes métodos (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014). O que vai de encontro ao citado por Faridbod et al., (2016, p. 9), “[...] o grafeno e seus derivados, tais como óxido de grafeno, possuem grande potencial para ser produzido e usados em escala comercial [...]”, uma vez que o carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza.

Segundo Costa (2017, p. 27), o óxido de grafeno é “[...] um material bidimensional da família do grafeno que pode ser definido como uma rede atômica fina composta por átomos de carbono conectados por ligações sp^2 e sp^3 [...]”. Entretanto, é enganoso referir-se ao óxido de grafeno como apenas “grafeno”, uma vez que o primeiro apresenta grupos funcionais oxigenados à sua estrutura, como hidroxilas (OH), carbonilas (C=O), grupos epóxis (C-O-C) e carboxílicas (COOH), bem como defeitos topográficos, de modo a comprometer a estrutura da banda e degradar completamente as propriedades eletrônicas que tornam o grafeno único, tornando-o um material isolante (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

O óxido de grafeno é considerado um anfifílico, devido a possuir em sua estrutura química uma parte hidrofílica e polar, em consequência da presença dos grupos carboxílicos agregados e alocados predominantemente nas bordas da estrutura, e outra parte hidrofóbica e apolar, em função da presença de ilhas de anéis aromáticos com alguns grupos funcionais no reticulado, conforme pode-se observar na figura 5, a seguir (AYRAT; SIEGFRIED, 2016).

Figura 5 – Óxido de grafeno.

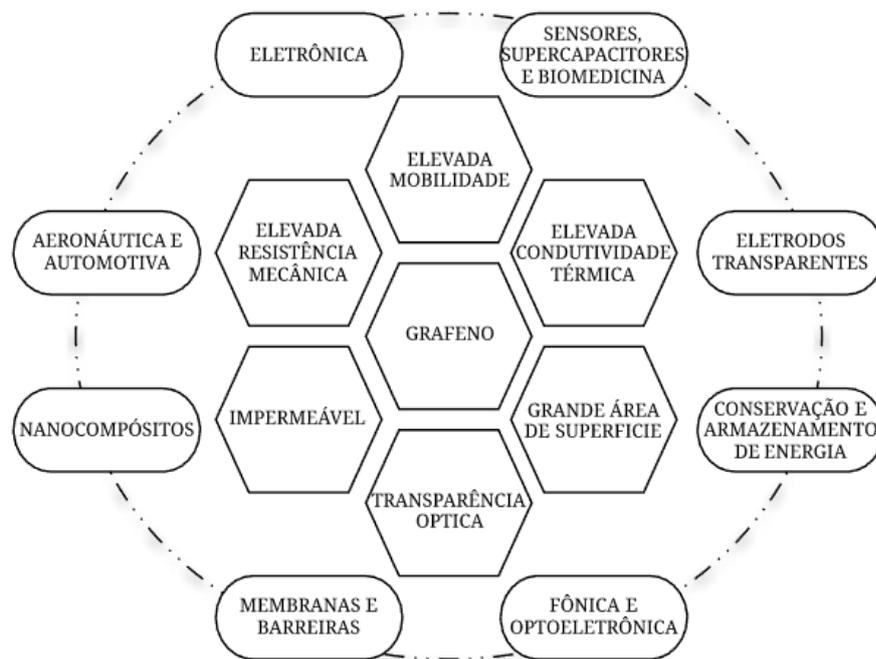


Fonte: Kamal; Calderon (2013).

O grafeno pode ser obtido através de diversos processos, que variam de acordo com o custo e a qualidade do material produzido. Para utilizar o grafeno em determinadas aplicações, é crucial escolher a técnica de produção apropriada, uma vez que características como número de camadas e condutividade variam de processo para processo.

A seguir, pode-se averiguar diversas aplicabilidades do grafeno em inúmeras áreas da tecnologia.

Figura 6 – Potenciais aplicações para o grafeno em diferentes áreas da ciência.



Fonte: Adaptado de Wang et al., (2016).

Segundo Burwell e Guy (2016, p.19) para as aplicações mais usuais, geralmente utiliza-se grafeno resultante de processos de esfoliação mecânica, em fase líquida, em fase química, crescimento epitaxial em SiC e deposição de vapor químico (CVD).

Os processos de fabricação citados acima se dividem em duas abordagens principais. *Top-down*, em que o grafeno é proveniente da separação das camadas empilhadas de grafite, característico dos processos de esfoliação mecânica e esfoliação em fase líquida e química, que explora o ultrassom com e sem a presença de surfactantes para a extração de camadas individuais. E *Bottom-up*, em que o grafeno é sintetizado a partir de moléculas de carbono nos processos de crescimento epitaxial sobre substratos de SiC, e deposição de vapor químico (CVD) (EDWARDS, 2013).

A abordagem *Bottom-up* resulta em grafenos de altíssima qualidade, o que os tornam excelentes para aplicações na área eletrônica, entretanto, não são aplicados em nano-compósitos poliméricos devido aos baixos rendimentos dos processos, quando comparados com a abordagem *Top-Down* (FARIDBOD et al., 2016).

Como alternativa, abordagens *Top-Down* estão se tornando cada vez mais atrativas, pelo fato de serem extremamente versáteis e apresentarem grande potencial para a produção em larga escala.

2.2.1 Clivagem micromecânica

É o método mais conhecido para a obtenção de uma ou poucas folhas de grafeno, devido sua acessibilidade e a atribuição do prêmio Nobel aos seus pesquisadores. Em 2004, Novoselov e Geim, empregaram a esfoliação mecânica a partir de um substrato de grafite, em que este fora repetidamente clivado com o auxílio de uma fita adesiva.

Novoselov et al., (2007, p. 1) faz uma interessante analogia quando cita que “embora o grafeno seja provavelmente produzido toda vez que se usa um lápis, é extremamente difícil encontrar pequenos cristais de grafeno no palheiro de milhões de flocos grafiticos”. O que se pode relacionar com a produtividade extremamente baixa do processo, bem como com a dificuldade de separar as folhas produzidas, consequentemente justificando a não aplicabilidade deste para produções em larga escala.

Entretanto, é a abordagem ideal para o estudo das propriedades físicas do grafeno, uma vez que a qualidade grafitica e a limpeza do método propiciam um material cristalograficamente perfeito. E de fato, muitas das propriedades obtidas, se não todas, foram a partir do grafeno obtido via clivagem micromecânica (YANG et al., 2016).

2.2.2 Esfoliação do grafite em fase líquida

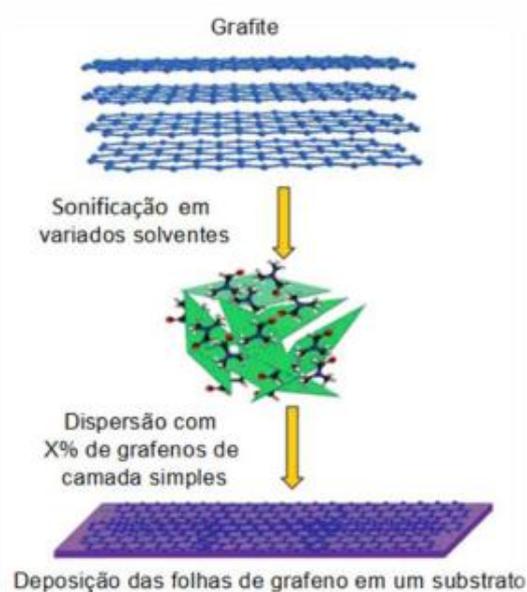
É o método mais utilizado nos últimos tempos, principalmente para a preparação de compósitos, devido as grandes quantidades de grafeno multicamadas que podem ser obtidas via este processo (MEHL, 2015). Para Zhang et al. (2009), a abordagem de esfoliação em fase líquida é confiável e reproduz com viabilidade filmes finos e transparentes de grafeno, em larga escala.

Geralmente, este processo se divide em três etapas: Primeiramente, dispersar o grafite em um solvente orgânico ou solução aquosa, para posteriormente submeter a solução a ondas

ultrassônicas por um determinado período, ocasionando a esfoliação do grafite, devido ao enfraquecimento das interações de van der Waals entre as camadas. Feito isso, se realiza a etapa de purificação, via processo de centrifugação, onde os aglomerados de grafite não esfoliados são separados e removidos da solução, resultando em grafeno multicamadas com distribuição mais homogênea e menor variação entre o número de camadas dos flocos (HERNANDEZ et al., 2008).

A figura 7, a seguir, ilustra o processo de esfoliação do grafite em fase líquida.

Figura 7 – Processo de esfoliação de grafite em fase líquida.



Fonte: Coleman (2011).

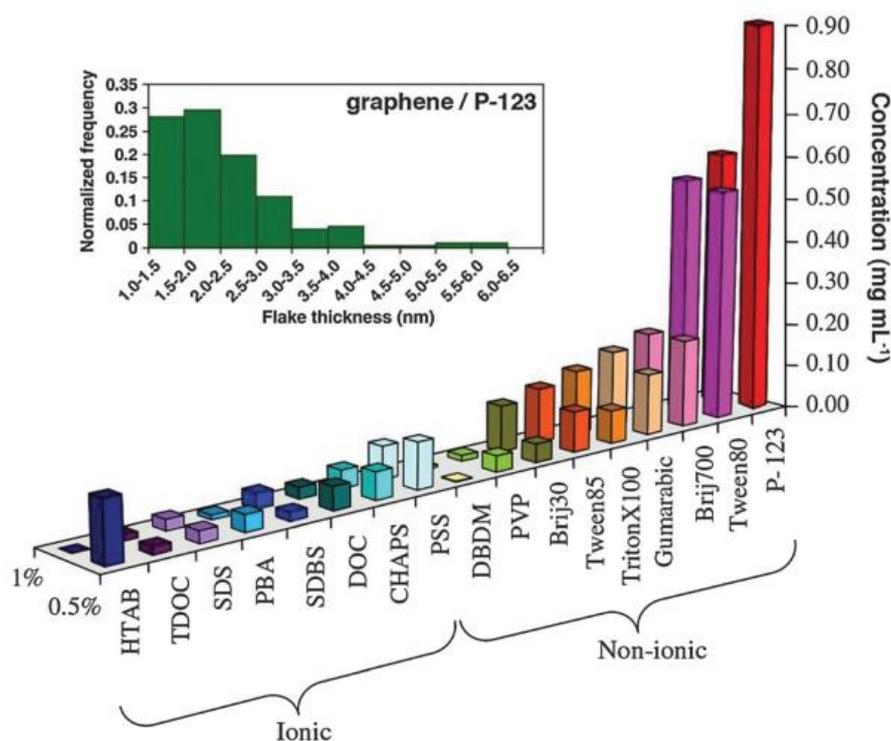
A utilização de moléculas orgânicas como surfactantes, podem promover a esfoliação do grafite em grafeno em meio aquoso, permitindo que as folhas esfoliadas permaneçam suspensas, o que é dificultado quando o grafite é esfoliado somente na água, devido à natureza hidrofóbica das folhas. A interação do meio gráfitico com o aquoso, confere maior rendimento, bem como maior quantidade de grafeno monocamada. Geralmente, esse processo garante óxidos de grafeno de 1 a 10 camadas, dependendo do elemento surfactante bem como do PH da solução (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

Pesquisas recentes demonstram que o grafite pode ser esfoliado mediante sonificação em meio aquoso e solventes orgânicos, utilizando uma vasta variedade de polímeros, tais como Polibutadieno e Poliestireno.

May et al., (2012) preveem que a máxima concentração de grafeno pode ser obtida quando o polímero e o solvente tiverem parâmetros de solubilidade semelhantes às folhas de grafeno.

Segundo Ciesielski e Samorì (2014, p. 393) o melhor resultado em dispersão de grafeno após apenas 2 horas de sonificação, foi obtida utilizando o copolímero tribloco Pluronic, P-123, conforme se verifica na figura 8, a seguir.

Figura 8 – Concentrações de grafeno obtidas em solução aquosa com surfactantes.



Fonte: Ciesielski; Samorì (2014).

2.2.3 Esfoliação do grafite em fase química

O mecanismo de esfoliação química confere produções em larga escala de óxido de grafeno (OG). De modo geral, a técnica é embasada na esfoliação das camadas de grafite via dispersão química, seguido por banho em ultrassom em meio aquoso (HERNANDEZ et al., 2008).

Para isso, adiciona-se elementos reagentes ou grupos funcionais no espaço entre as folhas de grafeno, conseqüentemente, degradando parcialmente os átomos da rede sp² em uma camada sp³, que possui menor estabilidade (KUMAR et al., 2016).

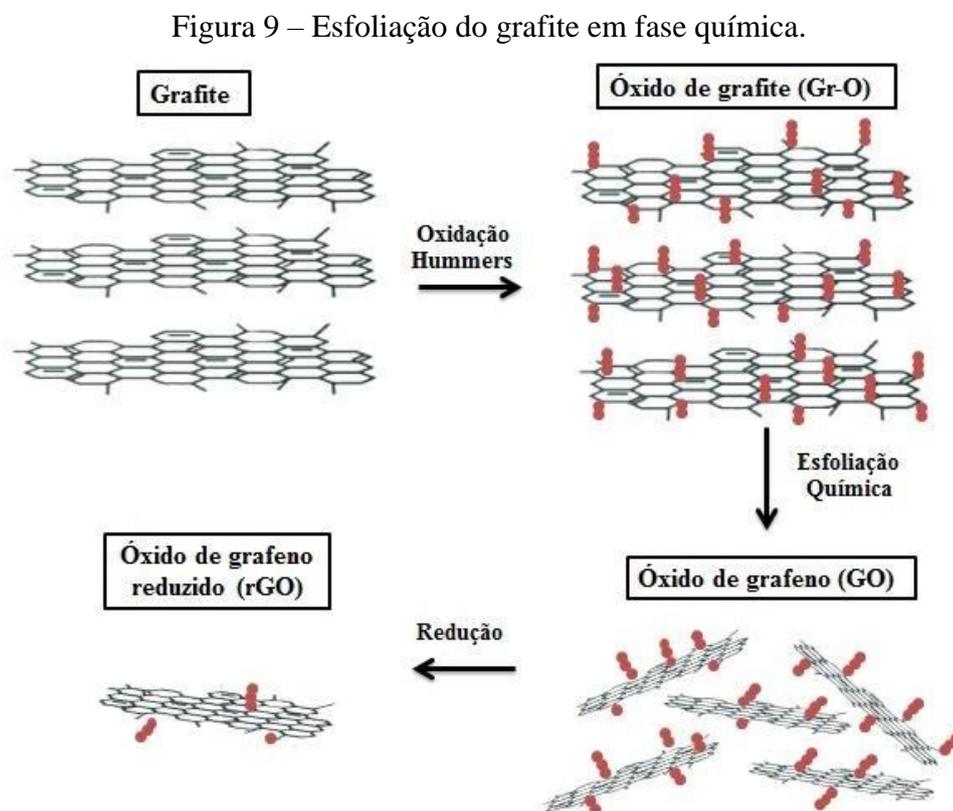
Geralmente, o óxido de grafeno é sintetizado via método de Brodie, Staudenmaier ou Hummers. Os dois primeiros utilizaram uma combinação de clorato de potássio (KClO₃) com ácido nítrico (HNO₃) para oxidar grafite. O método de Hummers processa o grafite com permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

Posteriormente, a ultrassonificação promove a esfoliação do material, pois atua como força de cisalhamento, além de propiciar cavitação devido a variações de pressão, fazendo com que o colapso das bolhas micrométricas ocasione a dispersão das camadas de grafite, formando o óxido de grafeno reduzido (MASON; LORIMER, 2002).

Por último, pode-se efetuar ainda uma etapa de redução química ou térmica do óxido de grafeno. Ambos os processos têm por finalidade de restaurar a estrutura grafítica, removendo os grupos funcionais oxigenados, porém a metodologia térmica é mais vantajosa devido sua praticidade, além disso, o rápido aquecimento promove o aumento de pressão interna do material, conseqüentemente esfoliando-o novamente (MARASCHIN, 2016).

No experimento de Maraschin, foram utilizadas temperaturas de 600°C e 1000°C, onde a segunda temperatura se mostrou mais eficiente para o processo de redução do óxido de grafeno.

A figura 9, a seguir, ilustra o mecanismo de esfoliação do grafite em fase química.



Fonte: Ciesielski; Samorì (2014).

2.2.4 Deposição por vapor químico - CVD

Devido a qualidade e a compatibilidade do produto final com a indústria de semicondutores, o processo CVD se torna industrialmente viável.

Inicialmente, esta abordagem empregava substratos constituídos de metais de transição, como Irídio, Platina, Rutênio e Níquel. Prevalendo-se da elevada solubilidade do carbono destes metais para precipitar o carbono do reservatório de solução sólida e formar camadas de grafeno em sua superfície.

Somani, Savita e Umeno (2006) obtiveram grafeno multicamadas a partir do substrato de níquel. O número de camadas fora estimado em 35, caracterizado via microscopia eletrônica de transmissão.

Com o auxílio do diagrama de fases de Ni-C, pode-se observar que a solubilidade do carbono em níquel ocorre em temperaturas superiores a 800°C, formando uma solução sólida. Com a queda da temperatura, se diminui a solubilidade, permitindo com que o carbono difunda do Ni (GUO et al., 2016).

Guo et al., (2016, p. 129) ainda cita que a formação da fase metaestável Ni₃C promove a precipitação do carbono a partir do níquel, e que o fenômeno ocorre nos contornos de grão do substrato, de modo que a concentração de grafite nos contornos seja substancialmente maior que dentro dos grãos, sendo assim, o número de camadas de grafeno varia significativamente ao longo da superfície do níquel.

Entretanto, o elevado custo destes catalisadores de alta pureza, simultaneamente com a imprecisão do número de camadas precipitadas, bem como uniformidade e espessura, tem induzido os pesquisadores a explorar metais com menor solubilidade de carbono (CELEBI et al., 2016).

Nos últimos anos, o cobre tem sido amplamente utilizado para a produção de grafeno (LI et al., 2009). Além disso, segundo Celebi et al., (2016, p. 226) o processo evoluiu a ponto de produzir grafeno de camada única, com uma qualidade eletrônica tão boa quanto ao mono camada produzido via esfoliação micromecânica, e em quantidades muito superiores.

No entanto, os filmes de cobre são geralmente obtidos em substratos de cristal único, como a safira, o que encarece o processo quando comparados a substratos de silício, por exemplo (TAO; AKINWANDE, 2016).

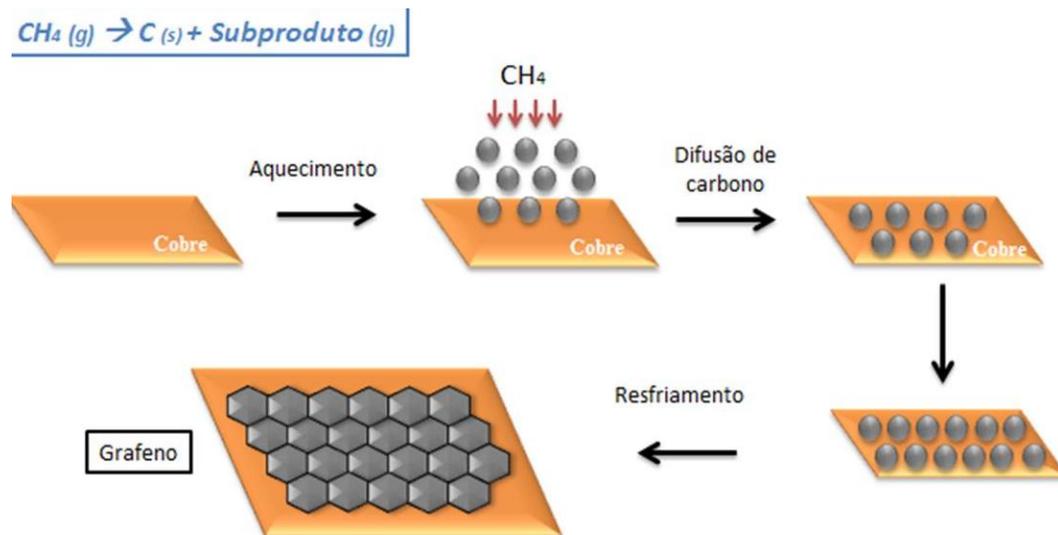
De forma sucinta, o processo consiste primeiramente em preparar o substrato, o que é um passo crucial, pois a superfície do mesmo deve ser polida, uma vez que arranhões e defeitos podem funcionar como locais de nucleação durante a síntese.

Posteriormente, ocorre a etapa de redução química, que envolve procedimentos com acéticos ou ácido clorídrico (LEVENDORF et al., 2009). Feito isso, o substrato é recozido em temperatura na ordem dos 1000°C e pressão atmosférica, desta forma, a superfície está preparada para a etapa de crescimento.

Então, precursores de carbono, como o metano e hidrocarbonetos, são inseridos na atmosfera, povoando a superfície e ocasionando a supersaturação de carbono inicial no catalisador, desencadeando a nucleação.

A figura 10, a seguir, ilustra o processo de obtenção do grafeno via CVD em substrato de cobre.

Figura 10 – Obtenção de grafeno via deposição por vapor químico em substrato de cobre



Fonte: Li; Colombo; Ruoff, (2016).

Esta abordagem necessita de posterior processamento para separar o filme de grafeno do substrato. Para isso, utiliza-se cloreto férrico em meio aquoso (GUO et al., 2016).

2.2.5 Crescimento epitaxial em substrato de SiC

Essa abordagem tornou-se comum entre os pesquisadores devido à excelente qualidade do grafeno obtido. Entretanto, este processo é limitado a aplicações eletrônicas de elevado desempenho, uma vez que o substrato de SiC é particularmente caro, além de requerer

temperaturas na ordem de 1500°C para a sublimação do silício, o que torna o crescimento epitaxial incompatível com muitos substratos e aumenta mais ainda o custo do material sintetizado (CELEBI et al., 2016).

De modo geral, o procedimento consiste em aquecer o substrato de SiC a temperaturas próximas a 1500°C, em atmosfera controlada, sob elevado vácuo. Isso proporciona a sublimação do silício, conseqüentemente deixando um plano rico em carbono. Subseqüentemente, a folha de grafeno cresce de forma epitaxial na superfície. O número de camadas de grafeno dependera da temperatura de decomposição (ZHANG; LI; PAN, 2009).

2.2.6 Caracterização do grafeno

Segundo Ciesielski e Samorì (2014, p. 383) “Uma ferramenta ideal de caracterização de grafeno deve ser rápida e não destrutiva, oferecer alta resolução, fornecer informações estruturais e eletrônicas e ser aplicável em escalas de laboratório e de produção em massa”.

A espectroscopia de absorção óptica é uma ferramenta importante para estimar a concentração de material gráfitico disperso em solução aquosa, obviamente quando a obtenção do grafeno ocorre via esfoliação de grafite em fase líquida.

A quantidade de camadas de grafeno esfoliado, geralmente é determinada por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica. A primeira analisa as arestas dos flocos de grafeno, utilizando padrões de difração de elétrons. A segunda estima o número de camadas através da razão da altura dos flocos de grafeno depositados pela distância da camada intermediária de grafite (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

Novoselov et al., (2007) comenta que a espectroscopia de espalhamento elástico de luz também pode determinar o número de camadas de grafeno, porém esta abordagem só é indicada para amostras esfoliadas em substratos otimizados, como no processo de esfoliação micromecânica, além disso, esta abordagem não fornece informações estruturais ou eletrônicas sobre o material.

Uma abordagem que tem sido muito utilizada nas diversas bibliografias pesquisadas até então, é a espectroscopia de Raman, que segundo Novoselov et al., (2007), pode caracterizar qualquer tipo de amostra de grafeno. Aliás, pode identificar subprodutos do grafeno, bem como danos estruturais, grupos funcionais e modificações químicas introduzidas durante o processamento do grafeno (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014).

Ciesielski e Samorì (2014) ainda afirmam que a espectroscopia de Raman “é uma ferramenta inestimável para o controle de qualidade e para a comparação de amostras usadas

por diferentes grupos de pesquisa”, bem como para determinar o rendimento de esfoliação e tirar contraprova dos resultados obtidos via microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

2.3 Compósitos e Nano-compósitos Poliméricos

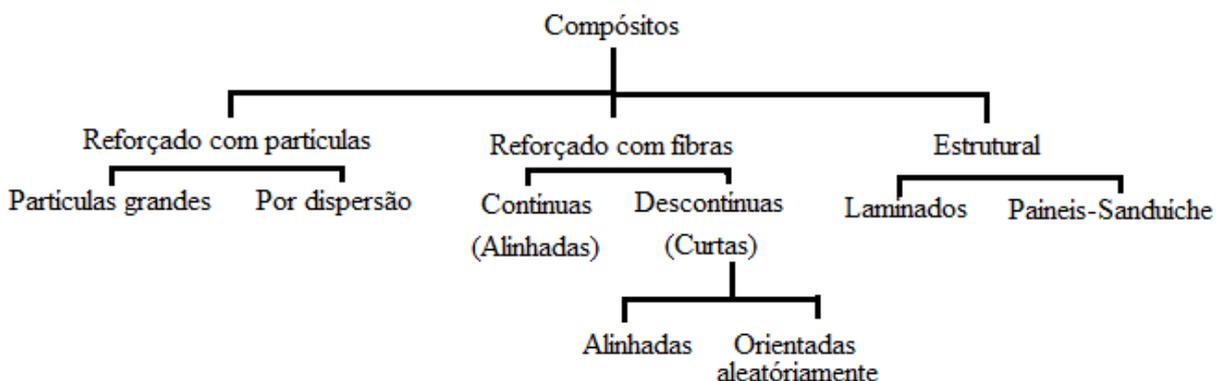
Os materiais poliméricos que possuem em sua matriz uma quantidade significativa de elementos sólidos (carga ou reforço), geralmente são denominados como polímeros reforçados. Segundo Shackelford (2008, p. 307) “um material de enchimento, ou carga, pode fortalecer um polímero, restringindo a mobilidade das cadeias”. Portanto, as cargas desempenham papel fundamental para obtenção de compósitos e nano-compósitos, uma vez que suas propriedades dependem diretamente da morfologia e dispersão na matriz polimérica.

De modo geral, qualquer material multifásico que apresente significativamente as propriedades das fases constituintes, pode ser considerado um compósito (CALLISTER, 2012).

Os compósitos podem ser definidos também como misturas não solúveis de dois ou mais elementos com diferentes composições e propriedades, podendo ser obtidos por combinação de metais, cerâmicas ou polímeros. Em função da diversidade de materiais que podem constituir as fases dos compósitos, os reforços são geralmente classificados como partículas, fibras curtas e fibras longas, com dimensões de escala micrométrica, compreendidas entre 0,003 mm e 0,03 mm (DIAS; BARROS, 2003).

A figura 11, abaixo, demonstra como os compósitos são classificados de acordo com o tipo de reforço.

Figura 11 – Tipos de compósitos e suas subclassificações



Fonte: Adaptado de Callister, (2012).

Tratando-se de compósitos reforçados com partículas, Callister (2012), afirma que “[...] a fase particulada é mais dura e mais rígida que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula [...]”. Assim, parte da tensão aplicada no material é transferida da matriz para as partículas, que conseqüentemente suportam uma fração da carga. Portanto, a melhora das propriedades mecânicas depende de uma forte ligação na interface matriz-partícula.

Geralmente, os compósitos convencionais exigem grande quantidade de aditivos de reforço para proporcionar mudanças importantes nas propriedades do material, o que resulta em implicações técnicas e no custo. Além disso, embora o intuito de adicionar cargas seja premiar o aumento das propriedades mecânicas, muitas vezes acabam contribuindo para causar fragilização e perda de resistência, podendo também introduzir complexidades no processamento (KAMAL; CALDERON, 2013).

Compósitos de matriz polimérica utilizam, geralmente, fibras como meio de reforço (carbono, vidro, aramida, etc.).

Hosokawa (2017) incorporou 12% em massa de fibras de Juta ao ABS reciclado, utilizando processo de moldagem por compressão a quente, promovendo o aumento em 13% de resistência a flexão e 9,4% da resistência a tração. Entretanto, a adição das fibras proporcionou queda do índice de fluidez do material, alcançando valores de 12% a 60% inferiores ao do ABS virgem.

Oliveira et al. (2010) obtiveram e caracterizaram um compósito de ABS reforçado com Grafite, moldados por injeção, para aplicações em placas bipolares de células a combustível. Propriedades como condutividade elétrica e resistência a flexão foram avaliadas, logo, se constatou que a resistência mecânica necessária para a aplicação estava adequada, porém deficiente quanto a propriedades eletrônicas.

Martins, Valera e Tenório (2012) realizaram a caracterização de um compósito constituído por 80% de ABS e 20% em cargas de dióxido de titânico, argila montmorilonita, hidróxido de alumínio e trióxido de antimônio, em que o intuito principal era obter um compósito eficaz para processos de retardar de chama. Ao todo, foram obtidas cinco amostras com diferentes composições, em todas a adição de cargas proporcionou redução da tenacidade, quando comparado com o copolímero puro, porém, se demonstrou efetivo para aplicações de retardantes de chama, uma vez que a adição das cargas promoveu uma redução na velocidade de propagação de chama.

Lustosa (2018) obteve um compósito de ABS com fibras de celulose do processamento em extrusora dupla rosca e injetora, constatando a eficácia do processo, já que o compósito apresentou boa dispersão do reforço na matriz polimérica. As fibras de celulose constituem 20% da massa do compósito, e proporcionaram melhora significativa das propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade em tração, resistência a flexão e módulo de elasticidade em flexão.

Amrishraj e Senthilvelan (2018) obtiveram compósito de ABS reforçado com nano-zircônia e PTFE através de processamento em extrusora de parafuso duplo. O experimento teve como propósito principal avaliar o comportamento de desgaste por deslizamento a seco do compósito. Logo, constatou-se que a adição de ambos enchimentos proporciona a redução significativa de desgaste, destacando o PTFE, que por sua vez, atua como lubrificante.

Ultimamente, com o crescimento da nanotecnologia, o desenvolvimento de nano-compósitos tem expandido consideravelmente, também pelo fato de que estes apresentam propriedades superior ao dos compósitos convencionais.

Callister (2012) cita nano-compósitos como uma subclasse dos compósitos, em que a matriz é geralmente reforçada por dispersão, aplicando partículas com dimensões nanométricas, menores que 100nm, onde a interação entre matriz e partícula ocorre a nível atômico ou molecular.

Dentre as principais vantagens dos nano-compósitos frente aos compósitos estão o menor peso, devido à menores quantidades de cargas de reforço utilizadas; propriedades melhores em muitos casos; e proporciona maior gama de combinações de propriedades específicas (KAMAL; CALDERON, 2013).

Outro ponto de relevância das nano-cargas, é sua grande área de superfície interfacial e razão de área de superfície e volume, que proporciona interações com a matriz polimérica a nível molecular, produzindo modificações nas propriedades do sistema. Esta é a principal característica que difere os nano-compósitos dos compósitos convencionais, já que proporciona uma melhora significativa nas propriedades do material com a aplicação de uma pequena quantidade de nano-carga.

Como dito anteriormente, uma vantagem da utilização de nano-cargas é a possibilidade de incrementar significativamente as propriedades mecânicas, incorporando quantidades relativamente pequenas, $\leq 1\%$ à 5% de fração de massa (KAMAL; CALDERON, 2013). Entretanto, conforme He e Tjong (2016), um passo crítico da formação de nano-compósitos poliméricos com propriedades físicas desejadas, independente do processo de fabricação, é a

obtenção da dispersão homogênea do reforço na matriz, sendo que um estado bem disperso assegura uma área superficial reforçada maximizada, afetando assim as cadeias poliméricas vizinhas e, portanto, as propriedades dos compósitos resultantes.

As principais abordagens utilizadas para incorporar nano-cargas em materiais poliméricos são: (a) polimerização *in situ* de monômeros na presença de nanopartículas; (b) dissolução do polímero em determinado solvente, seguido pela mistura com nanopartículas em dispersão; e (c) incorporação por fusão, na qual as partículas são incorporadas no polímero em estado de fusão (KAMAL; CALDERON, 2013).

A polimerização *in situ* (a), é uma técnica frequentemente utilizada para a obtenção de nano-compósitos poliméricos. O método consiste primeiramente na adição e dispersão do reforço em uma solução de monômeros, que na presença de um sistema catalítico, é polimerizado, promovendo a exfoliação da matriz polimérica. Posteriormente, o nano-compósito é precipitado em um solvente, que varia de acordo com o tipo de reforço, para então efetuar a lavagem e secagem do material (FIM, 2012).

Luong et al. (2011) obteve um nano-compósito de matriz em Poliimida (PI) reforçado com óxido de grafeno, a partir da abordagem *in situ*. Como esperado, ao adicionar 0,38% em peso de grafeno, a resistência a tração aumentou aproximadamente 8%, enquanto o módulo de elasticidade melhorou em 30%, quando comparado com a Poliimida virgem.

O método mais comumente empregado é o de mistura por solução (b), que consiste basicamente em três etapas: dispersão do material de reforço em solvente adequado, geralmente utilizando ultrassons, incorporação do polímero e por fim a remoção do solvente por destilação ou evaporação (GALPAYA et al. 2012).

Na literatura, encontram-se diversos casos em que se utilizou o método para incorporar grafeno, ou óxido de grafeno, com sucesso em determinadas matrizes poliméricas.

Melo et al. (2017) incorporaram óxido de grafeno ao nylon 6 (PA6) a partir do método de mistura por solução, utilizando ácido fórmico como solvente, e ultrassom como mecanismo de agitação mecânica. O nano-compósito sintetizado, fora então caracterizado utilizando técnicas como a espectroscopia de Raman e MEV, se constatando um baixo empilhamento e aglomeração do óxido de grafeno na matriz polimérica, comprovando assim a eficácia do método de mistura por solução.

Kim, Miura e Macosko (2010) estudaram e compararam os três métodos de dispersão, incorporando 3% em peso de óxido de grafeno ao termoplástico poliuretano, resultando no aumento em 10 vezes da resistência a tração. Quanto a caracterização morfológica, pode-se

averiguar que a mistura a base de solventes se demonstrou mais eficaz frente as outras abordagens.

A incorporação por fusão (c), é uma técnica mais prática e versátil, especialmente para polímeros termoplásticos, como é o caso do ABS. A técnica consiste no emprego de elevadas temperaturas e força de cisalhamento para promover a dispersão do reforço na matriz polimérica (GALPAYA et al. 2012). Este processo possui a vantagem na não necessidade da utilização de solventes tóxicos, entretanto, a dispersão do reforço na matriz é menos eficaz quando comparada com outros processos, especialmente quando se tem maiores cargas de enchimento, devido ao aumento da viscosidade do material.

Vallés et al. (2014) sintetizaram um nano-compósito baseado em óxido de grafeno em matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando o método de fusão. Para isso, utilizou-se uma extrusora de duplo parafuso, e posteriormente, as amostras extrudadas foram processadas por moldagem sob pressão.

Song et al. (2011) incorporaram o grafeno em uma matriz de polipropileno (PP), via mecanismos de fusão. O grupo obteve ganhos excepcionais nas propriedades mecânicas do material. Com a adição de 0,42% em volume de grafeno na matriz polimérica, se promoveu o aumento de aproximadamente 75% na resistência ao escoamento.

2.4 Caracterização das propriedades mecânicas em materiais poliméricos

É de suma importância para as áreas da ciência e tecnologia a análise das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, pois através de ensaios como de tração, flexão e impacto, pode-se avaliar propriedades como resistência a tração; módulo de elasticidade; ductilidade; entre outras, bem como avaliar os efeitos decorrentes do incremento de reforços e aditivos na matriz polimérica.

Materiais poliméricos, de modo geral, tem sua cadeia principal formada por átomos ligados covalentemente, enquanto as cadeias poliméricas são estruturadas por ligações de baixa energia, tais como ligações de van der Waals, interações entre dipolo e ligações de hidrogênio. Essas características são responsáveis pelo comportamento mecânico do material (CANEVAROLO, 2003).

2.4.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração uniaxial é um dos métodos mais utilizados, pois fornece a maioria dos dados relevantes para uma primeira análise sobre propriedades mecânicas dos materiais.

Para materiais de origem polimérica, utiliza-se como referência técnica a norma ASTM D-638, a qual auxilia para a especificação da velocidade de teste, ou seja, a taxa de deformação a ser aplicada, de acordo com o tipo de corpo de prova.

Conforme Castañeda et al. (2010, p.7) o método consiste em submeter o corpo de prova a uma taxa de deformação constante, efetuando medições da força necessária para a deformação a cada instante. Logo, a resistência a tração é definida como a força aplicada em relação a área da seção transversal submetida a deformação de acordo com o tempo de alongamento, conforme pode-se averiguar na equação a seguir.

$$\sigma = \frac{F}{A(t)}$$

A razão da variação do alongamento (Δl) e o comprimento inicial (l_0) é denominada deformação (ε), dada por:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

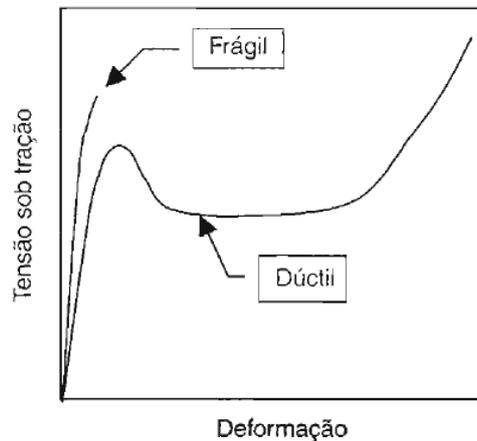
Ainda, pode-se obter a propriedade de módulo de elasticidade em tração (E), que está diretamente relacionada com a rigidez do material, expressa por:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Geralmente, o ensaio de tração ocorre até o corpo de prova fraturar, podendo apresentar diferentes mecanismos de fratura, caracterizadas como dúctil ou frágil.

A figura 12, a seguir, demonstra o comportamento dúctil e frágil observado em uma curva de tensão por deformação.

Figura 12 – Curvas características de fratura dúctil e frágil.



Fonte: Canevarolo, (2006).

Canevarolo (2003, p.342) comenta alguns tipos de comportamentos típicos que materiais de matriz polimérica apresentam ao serem submetidos a ensaios de tração.

- a) Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixa ductilidade: São materiais que podem ou não apresentar patamar de escoamento antes da ruptura;
- b) Polímeros com elevada tensão de escoamento, tensão de ruptura, módulo de elasticidade e moderada ductilidade;
- c) Polímeros com elevada tensão de escoamento, ductilidade, resistência a tração e módulo de elasticidade: São polímeros com elevada dureza e tenacidade, o autor cita o Polibocarbonato como exemplo;
- d) Polímeros com baixa tensão de escoamento e módulo de elasticidade, e elevada ductilidade e tensão de ruptura: Um exemplo de polímero com essas características é o Polietileno;

2.4.2 Ensaio de impacto

A propriedade de tenacidade está relacionada com a energia absorvida antes e durante o mecanismo de fratura do material. Portanto, reflete a quantidade de energia necessária para que ocorra a fratura.

Assim como no ensaio de tração, a fratura resultante no ensaio de impacto pode ser caracterizada como dúctil ou frágil, sendo que a fratura dúctil ocorre em materiais com elevada tenacidade e a fratura frágil está relacionada com baixas tenacidades.

Segundo Canevarolo (2006, p.207) a energia de impacto é o principal parâmetro utilizado para quantificar a resistência ao impacto. Sendo assim, os métodos de ensaio fazem

uso do princípio de absorção de energia, utilizando energia potencial de um pêndulo ou a queda de uma massa sobre o corpo de prova. Sob aspecto tecnológico, a metodologia mais comumente utilizada como teste de impacto é o Charpy, que consiste a submeter o corpo de prova com entalhe ao impacto de um pêndulo liberado de uma altura fixa. O entalhe tem finalidade de servir como concentrador de tensão, simulando a formação de uma trinca, de modo a minimizar a deformação plástica e reduzir o espalhamento da energia para a fratura.

O ensaio de impacto em materiais poliméricos é especificado de acordo com a norma ASTM D-256, que define dimensões dos corpos de prova, bem como tamanho do entalhe e forma de fixação do corpo de prova.

2.5 Estudo da interação entre matriz e carga

Está comprovado que a adição de cargas em materiais poliméricos confere a modificação de suas propriedades mecânicas, elétricas, morfológicas e reológicas. Segundo Sarto et al. (2016), a melhora dessas propriedades está diretamente relacionada com a devida dispersão da carga na matriz polimérica. Características como molhabilidade e energia de superfície que a carga possui afetam extremamente este processo.

Além disso, existem diversos outros fatores que podem interferir na eficácia do grafeno como nano-carga. Um dos fatores é a baixa adesão interfacial entre grafeno e matriz polimérica, causada pela ausência de interações fortes entre estes, como ligações covalentes. Isso reduz a eficiência da transferência de tensão, resultando em más propriedades mecânicas (KAMAL; CALDERON, 2013).

2.5.1 Energia de superfície

Conforme Silverstein (1993), a região de interface entre os materiais tem elevado acúmulo de energia, devido a presença de ligações moleculares interrompidas. Esta energia se denomina energia de superfície, e como tem relação com a quantidade de átomos que compõem a superfície de interface, é proporcional a área de superfície do material.

No caso do grafeno, a energia de superfície foi relatada como sendo de 46,7 mJ/m² (Zhang et al., 2009). Segundo Costa (2017, p. 45), “quando um material sólido apresenta energia de superfície elevada, as interações possíveis com aquela superfície são bastante fortes e a adesão é mais favorecida”. Entretanto, como consequência de suas energias superficiais relativas, o grafeno pode ser disperso de forma deficiente ou eficiente em dada matriz. Portanto,

conforme Sarto et al. (2016, p.517), “o principal desafio é dispersar o grafeno em folhas individuais, minimizando o risco de reempacotamento das camadas, o que pode resultar em um aumento na espessura dos flocos, levando à perda de suas propriedades peculiares dependentes do tamanho”.

O reempacotamento das camadas está diretamente relacionado ao tamanho das partículas da carga, pois quanto menor são estas, maior é a área de superfície e de interface com a matriz do polímero, e por consequência ocorre o aumento da ação de forças de van der Waals, que portanto, aumenta a dificuldade de dispersão e adesão da carga na matriz do polímero (LIMA, 2007).

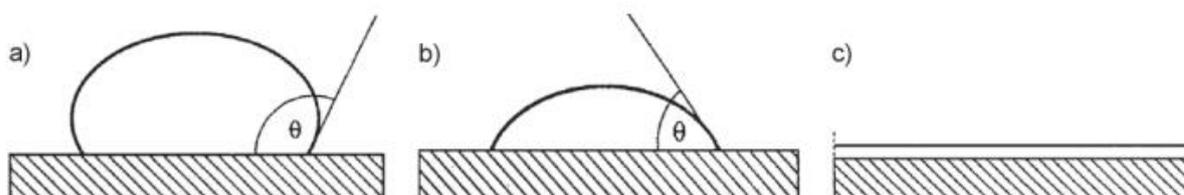
2.5.2 Molhabilidade

A molhabilidade é uma característica fundamental para que se obtenha fortes interações interfaciais entre fases distintas, pois ela indica a capacidade que as fases tem de manter contato entre si, tomando como consequência das forças de coesão e adesão entre as moléculas (COSTA, 2017).

A molhabilidade pode ser caracterizada a partir da medida do ângulo de contato entre um plano tangente à gota de um líquido e a superfície em que este líquido é depositado. Sendo que o ângulo depende diretamente das forças intermoleculares de adesão, que resulta no espalhamento da gota na superfície, e de coesão, que tendem a retrainir a gota em forma esférica (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, (2008).

A figura 13, a seguir, demonstra diferentes ângulos de contato entre uma superfície sólida e um líquido.

Figura 13 – Representação diferentes ângulos de contato.



Fonte: Adaptado Luz; Ribeiro e Pandolfelli (2018).

O item a) corresponde a um ângulo de contato maior que 90° , o que caracteriza a superfície como hidrofóbica; o item b) representa um ângulo de contato inferior a 90° , o que

significa dizer que a superfície possui estado hidrofílico e molhabilidade parcial; quanto a imagem c), corresponde a uma superfície completamente molhável e hidrofílica.

Geralmente, superfícies hidrofóbicas, possuem baixa energia de superfície, ou seja, a presença de ligações intermoleculares interrompidas não predomina, e por isso, formam ângulo de contato com valores superiores a 90° . Por outro lado, superfícies hidrofílicas apresentam maiores valores de energia de superfície, e por isso formam ângulos de contato menores que 90° (KARMANOV, 2000).

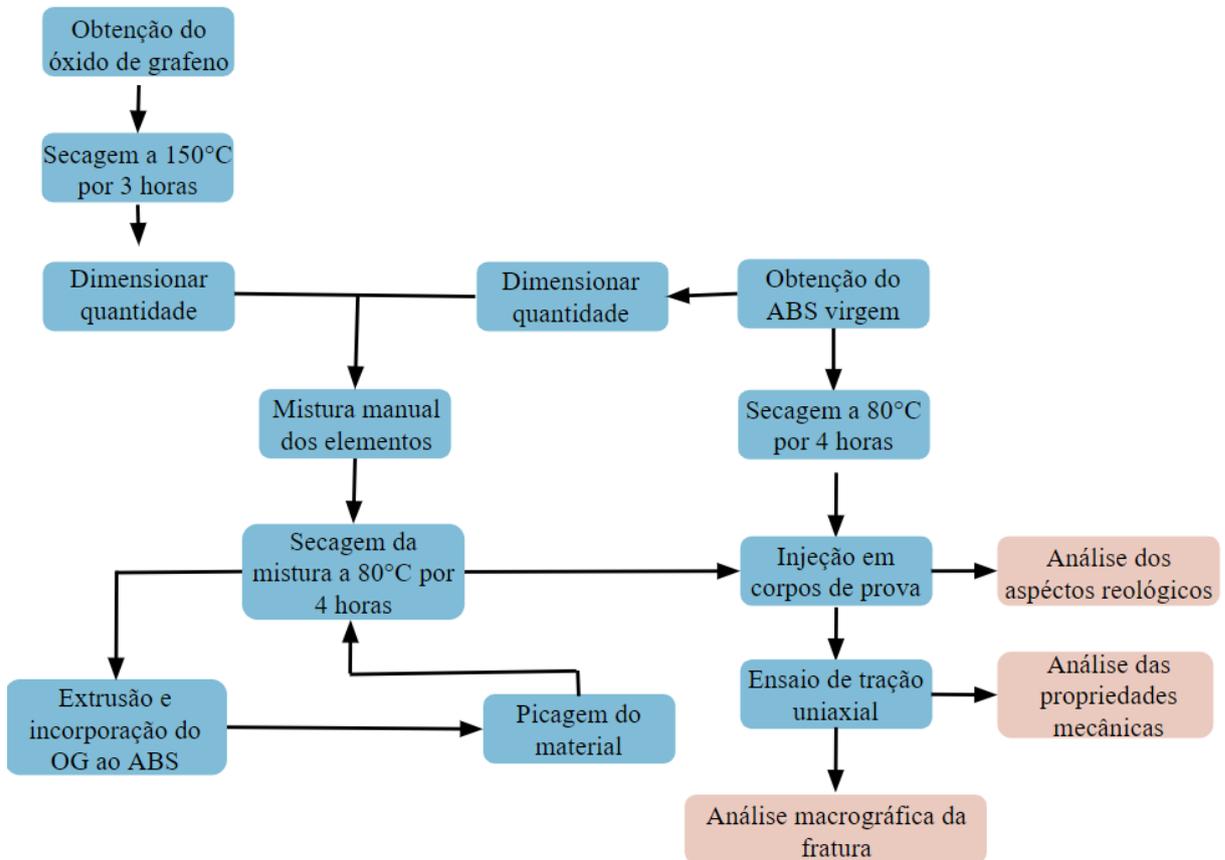
Wang et al. (2009) realizaram um estudo sobre a molhabilidade e energia de superfície do grafeno puro, obtido via método CVD e do óxido de grafeno, obtido via esfoliação em fase química. Os pesquisadores constataram um estado hidrofílico e energia superficial de $62,1 \text{ mJ/m}^2$ para o óxido de grafeno, quanto o grafeno puro fora caracterizado como hidrofóbico e com valor de energia superficial de $46,7 \text{ mJ/m}^2$.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

O presente trabalho consiste na incorporação do óxido de grafeno à matriz polimérica do ABS via processo de fusão, semelhante a metodologia utilizada por Vallés et al. (2014) na incorporação do grafeno à matriz do PMMA.

A figura 14, abaixo, apresenta o fluxograma metodológico realizado neste trabalho.

Figura 14 – Fluxograma do trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 Óxido de Grafeno

O reforço utilizado fora obtido via processo de exfoliação do grafite em fase líquida, que resultou em óxido de grafeno de 4 a 7 camadas. O material fora fornecido suspenso em solução aquosa, sendo necessário apenas etapa de secagem. Primeiramente, se efetuou a secagem da solução de óxido de grafeno em estufa, a temperatura de 150°C durante aproximadamente 3 horas.

Posteriormente, com o auxílio de uma balança centesimal, se quantificou a proporção de grafeno correspondente a 1% da massa de ABS, totalizando aproximadamente 14g. A figura 15, a seguir, demonstra o óxido de grafeno seco e alocado em um recipiente limpo, sendo pesado.

Figura 15 – Quantificando óxido de grafeno



Fonte: Capturado pelo autor.

3.2 Polímero

Para a execução do experimento, utilizou-se grânulos de ABS virgem. Primeiramente, se verificou o volume de material necessário para o enchimento do canhão da injetora para a confecção dos corpos de prova, constatando-se a quantidade de 2 litros, correspondente a aproximadamente 1400g de ABS. A figura 16, “A” e “B”, demonstram o copolímero na forma de grãos.

Figura 16 – ABS virgem



A

B

Fonte: Capturado pelo autor.

Posteriormente, alocou-se o copolímero em um recipiente, seguido da adição do Grafeno, para então efetuar uma mistura prévia e manual da carga com os grãos de ABS, tendo como intuito atingir uma distribuição homogênea e evitar a obtenção de filamentos com diferentes percentuais de carga após a etapa de extrusão. A figura 17, “A” e “B”, demonstram o ABS misturado manualmente com o óxido grafeno.

Figura 17 – ABS virgem x ABS com Grafeno



Fonte: Capturado pelo autor.

Feito isso, o material foi seco em estufa por 4 horas a temperatura de 80°C, conforme Wiebeck e Harada (2005, p. 59), para posteriormente ser processado via extrusão e injeção.

3.3 Obtenção da mistura ABS e Óxido de grafeno

Inicialmente o óxido de grafeno (OG) foi incorporado ao ABS puro, por extrusão, na proporção de 1% em massa e injetado aos corpos de provas, para posteriormente efetuar ensaios de tração, com o intuito de comparar as propriedades mecânicas do material obtido com as do ABS virgem.

O material foi processado no laboratório de polímeros da Unisinos, utilizando uma mini extrusora dupla rosca co-rotante, modelo AX16-DR, da marca AX Plásticos, conforme ilustra a figura 18.

Figura 18 – Extrusora dupla rosca AX16-DR



Fonte: Capturado pelo autor.

A extrusora foi inicialmente alimentada com ABS virgem para ajustar os parâmetros de temperatura e velocidade dos fusos de alimentação e descarga, logo, definiu-se que as temperaturas nas zonas de aquecimento variassem entre 190°C e 200°C, enquanto os fusos operassem à 80 RPM. Feito isso, fora adicionado no silo de alimentação o ABS com o Grafeno previamente misturado, que em seguida entra em contato com o fuso de alimentação, responsável pela dosagem do material, e então é direcionado para as zonas de aquecimento, onde o material é fundido e misturado, consequentemente promovendo a integração da carga na matriz polimérica.

Após passar pela extrusora, o material sai pela matriz previamente preparada, com espessura de aproximadamente 2,5 mm, na forma de filamento, conforme pode-se averiguar na figura 19, a seguir.

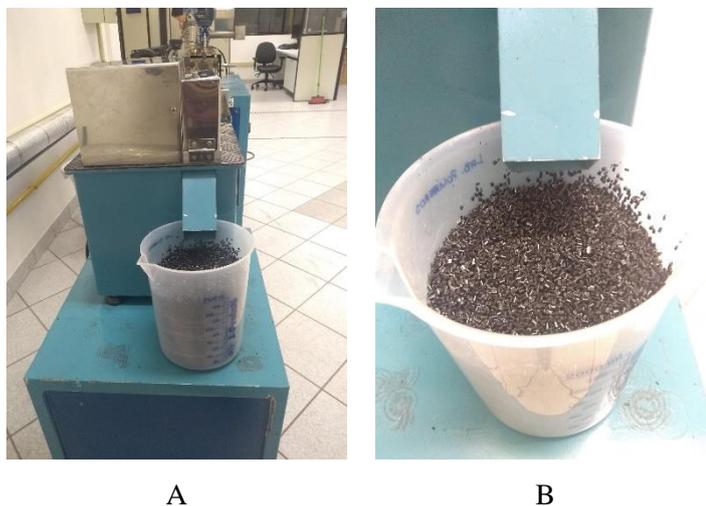
Figura 19 – Filamento de ABS com Grafeno



Fonte: Capturado pelo autor.

Posteriormente, o filamento é introduzido em um picador de facas, em que ocorre o cisalhamento da secção, resultando em grãos poliméricos na ordem de 2,5 a 3 mm, conforme observa-se na figura 20, ‘‘A’’ e ‘‘B’’.

Figura 20 – Grãos de ABS com Grafeno



Fonte: Capturado pelo autor.

Feito isso, o material fora alocado em estufa para processo de desumidificação durante 4 horas à 80°C.

A próxima etapa do experimento consiste na injeção dos corpos de prova para ensaio de tração. Para isso, utilizou-se a injetora JASOT de modelo IJ-260-100 do laboratório de mecânica da Unisinos.

Os parâmetros de injeção utilizados foram selecionados de acordo com a tabela de recomendações de processamento no anexo A. Além disso, características do equipamento de injeção foram determinantes para o emprego de alguns parâmetros recomendados na bibliografia, tais como temperatura do molde e velocidade de injeção.

Os critérios empregados no processo são citados abaixo:

- Temperatura de injeção entre 220 a 260°C, sendo que a temperatura varia para cada zona do canhão de uma injetora. Utilizou-se para a região do bico 260°C; enquanto na zona 1 – 245°C; zona 2 – 245°C e zona 3 – 220°C.
- Temperatura do molde – 40°C (Sem controle efetivo deste parâmetro).
- Velocidade de injeção constante em 100% da capacidade do equipamento.
- Pressão de injeção de 55 Kgf/cm².
- Pressão de recalque 50 kgf/cm².

- Velocidade de recalque em 60%.
- Ângulo de saída entre 1 e 2°.

A figura 21 demonstra o equipamento utilizado para a injeção dos corpos de prova.

Figura 21 – Injetora JASOT IJ-260-100



Fonte: Capturado pelo autor.

Primeiramente, se realizou a montagem e fixação molde na placa da injetora. Este molde resulta em dois corpos de prova para ensaio de tração e dois para ensaio de impacto.

A figura 22, “A” e “B”, a seguir, demonstra o molde devidamente fixado na placa da injetora.

Figura 22 – Fixação do molde de injeção.



A



B

Fonte: Capturado pelo autor.

Posteriormente, fora alocado o ABS virgem devidamente desumidificado no silo de alimentação da injetora, seguido do setup dos parâmetros da máquina e injeção dos corpos de prova. O mesmo procedimento fora efetuado para a injeção do ABS com 1 % de grafeno incorporado.

A figura 23, abaixo, demonstra substratos de prova recentemente desmoldados.

Figura 23 – Corpos de prova ABS c/ 1% de OG.



Fonte: Capturado pelo autor.

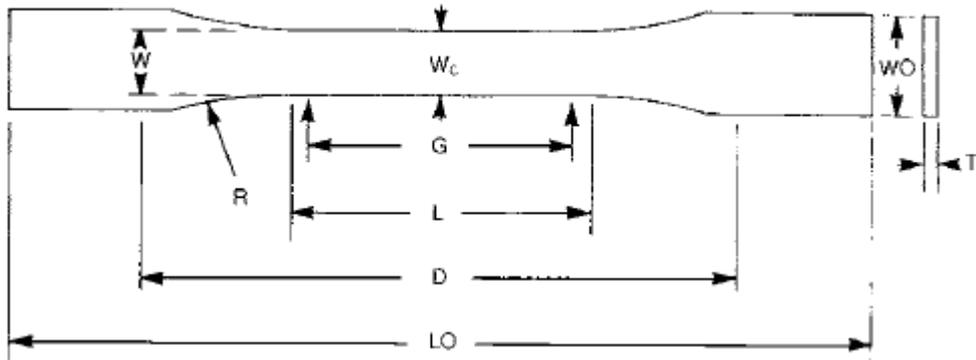
Foram obtidos 40 corpos de prova do copolímero virgem e 40 do copolímero com 1% de carga de óxido de grafeno. Estes foram catalogados de acordo com a sequência de processamento, ou seja, o CP1 foi o primeiro a ser injetado.

3.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas dos Corpos de Prova

O ensaio de tração é utilizado para adquirir informações básicas referente a propriedades de resistência mecânica dos materiais. O ensaio consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente ao corpo de prova, ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento longitudinal.

Quanto as especificações de forma geométrica dos corpos de prova, bem como velocidades de tensionamento e base medida, são utilizadas de acordo com a norma ASTM D638. A figura 24, demonstra o croqui do corpo de prova para ensaio de tração.

Figura 24 – Corpo de prova conforme norma ASTM D638



Fonte: Norma ASTM D638.

As dimensões dos corpos de prova obtidos foram caracterizadas como tipo I, e suas dimensões são observadas no quadro 2, abaixo.

Quadro 2 – Dimensões corpos de prova.

W	Wc	Wo	T	G	L	D	LO
13	13	19	3,3	50	57	115	165

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para corpos de prova do tipo 1, a norma define uma velocidade de aplicação da carga de tração de 5 mm/min.

O equipamento servo hidráulico utilizado para efetuar o ensaio é da marca MTS, modelo 370.25 e possui uma capacidade carga de 250 kN, conforme pode-se averiguar na figura 25, abaixo.

Figura 25 – Servo hidráulico MTS 370.25 250 kN.



Fonte: Capturado pelo autor.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Processamento

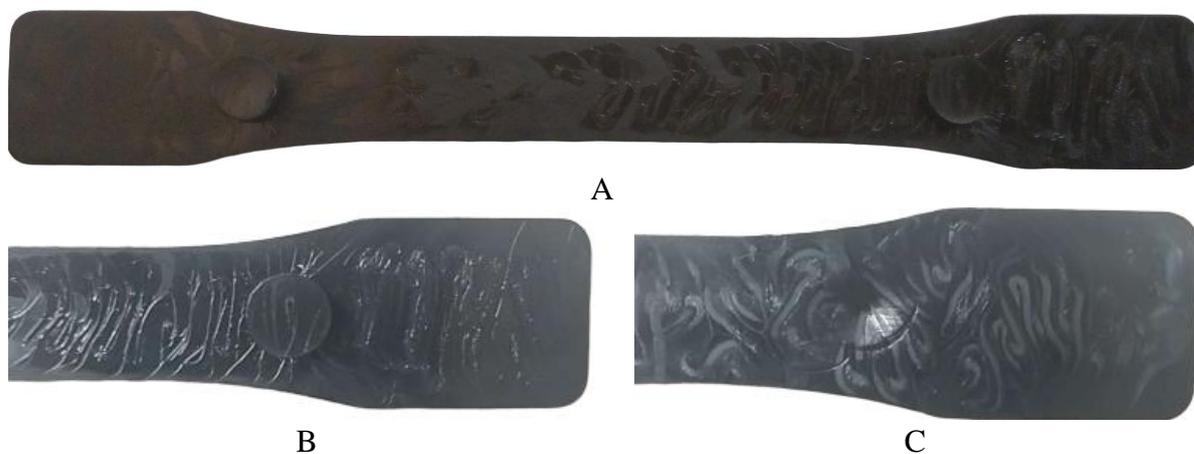
Durante a etapa de obtenção dos corpos de prova via moldagem por injeção tentou-se manter os parâmetros o mais constante possível, entretanto, o ABS com OG apresentou algumas características de processamento diferentes das demonstradas pelo copolímero virgem. Primeiramente, observou-se que o ABS1%OG possui melhores características reológicas que o copolímero virgem, pois apresentou melhor processamento e propensão a injeção do material na cavidade. Logo, como a temperatura de injeção se manteve constante, pode-se constatar que a adição de 1% de óxido de grafeno ocasionou no aumento do índice de fluidez do copolímero, consequentemente, ocasionando o aumento da velocidade com que o material sai do bico de injeção.

Silva (2017) analisou a influência do teor de grafeno multicamadas nas propriedades do polipropileno, via extrusão e injeção. Durante o processamento, também se observou diferenças de fluidez dos materiais, fazendo com que os parâmetros de injeção tivessem que ser modificados.

Os primeiros corpos de prova de ABS1%OG injetados apresentaram defeitos de rechupe ao solidificar. O fenômeno pode estar relacionado ao aumento da contração do material na solidificação. Para minimizar o efeito, optou-se pelo aumento da pressão de recalque para 65 kgf/cm², contra 50 kgf/cm² para o ABS virgem.

A figura 26 A, B e C demonstra os defeitos superficiais no substrato de ABS1%OG.

Figura 26 – Defeitos superficiais na seção transversal do corpo de prova.



Fonte: Capturado pelo autor.

Os detalhes “A” e “B” demonstram defeitos associados a velocidade de solidificação, provavelmente pela falta de controle efetivo da temperatura do molde, enquanto o detalhe “C” demonstra a formação de rechupe na parte de traz do corpo de prova.

A qualidade superficial da peça está diretamente relacionada com a temperatura com que a mesma é processada. Segundo Blasio (2007), defeitos como rechupe e escorrimento do material pelo bico de injeção são ocasionados pela utilização de elevadas temperaturas. Como ambos os defeitos foram observados durante o processamento, com o intuito de minimiza-los, se diminuiu a temperatura de injeção para 245°C, o que de fato proporcionou corpos de prova com melhores características superficiais.

Silva (2017), ao constatar a diferença de fluidez entre o polipropileno virgem e o mesmo carregado com grafeno de 3 à 10 camadas, durante o processo de injeção em corpos de prova, também optou pela redução das temperaturas de injeção, justificando que ao diminuir a temperatura, o material atinge viscosidade propícia à pressão de injeção selecionada, logo, ocorre a diminuição do surgimento poros e defeitos superficiais como rechupe, conduzindo assim, um melhor desempenho do processo.

A tabela 1, a seguir, demonstra um comparativo dos principais parâmetros de injeção utilizados para o ABS virgem, bem como os para o copolímero com 1% de OG, modificados com o intuito de minimizar os defeitos superficiais que surgiram em razão da adição da carga.

Tabela 1 – Parâmetros de injeção para o ABS virgem e com 1% de carga

Parâmetros de injeção								
Material	Temperaturas (°C)				Pressão injeção	Velocidade injeção	Pressão recalque	Velocidade recalque
	Bico	Z1	Z2	Z3				
ABS	260	245	245	220	55 Bar	100% da	50 Bar	60% da
ABS1%OG	245	230	230	220		capacidade	65 Bar	capacidade

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Propriedades mecânicas

O ensaio de tração uniaxial permite analisar propriedades mecânicas como tensão de escoamento, tensão limite de resistência a tração, tensão de ruptura e módulo de elasticidade.

A tabela 2, a seguir, demonstra os resultados obtidos a partir do ensaio de 10 corpos de prova do ABS virgem.

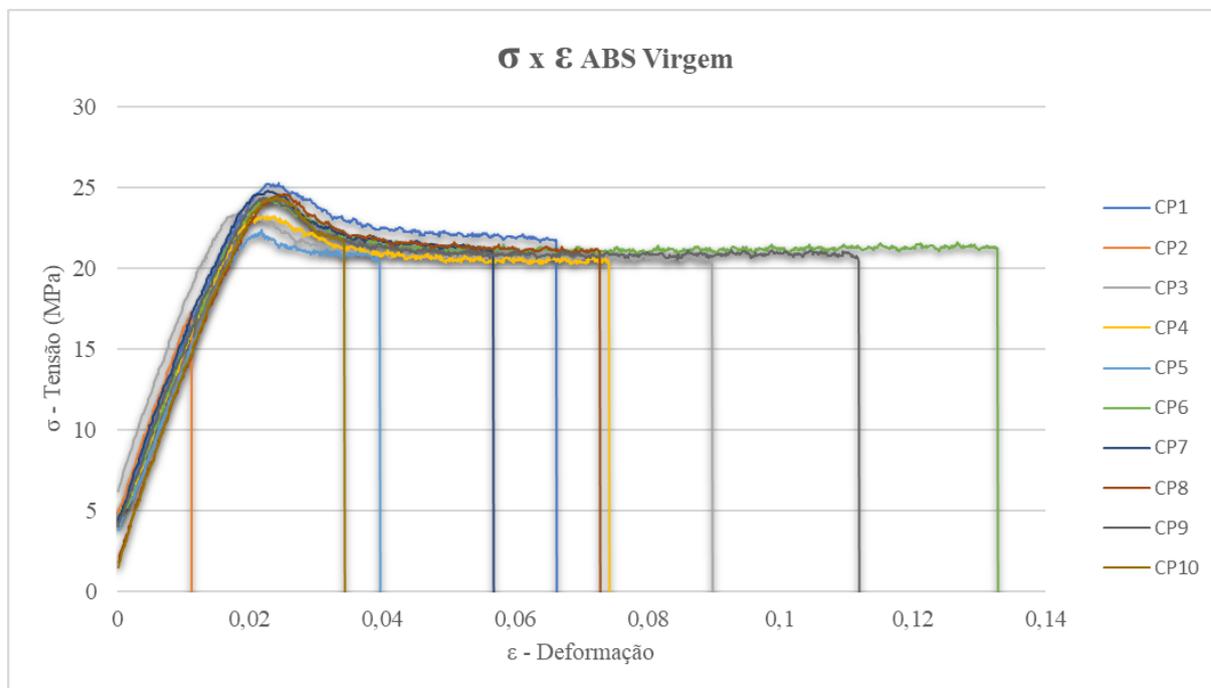
Tabela 2 – Propriedades resultantes do ensaio de tração em ABS virgem.

Propriedades mecânicas resultantes do ensaio de tração uniaxial em ABS virgem										
Propriedades	Resultados por corpo de prova									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
Força de Escoamento (kgf)	110,361	75,611	102,883	101,440	97,748	106,414	108,380	107,533	106,452	106,199
Força Máxima (kgf)	110,403	75,611	102,883	101,560	97,748	106,414	108,380	107,533	106,452	106,704
Força Ruptura (kgf)	110,403	75,611	89,493	89,776	97,748	92,694	108,380	103,083	91,473	106,704
Tensão Escoamento (MPa)	25,423	17,284	23,518	23,188	22,345	24,326	24,775	24,581	24,334	24,276
Tensão Lim. Resistência (MPa)	25,400	17,300	23,500	23,200	22,300	24,300	24,800	24,600	24,300	24,400
Tensão de Ruptura (MPa)	23,433	17,284	20,458	20,522	22,345	21,189	24,775	23,564	20,910	24,392
Redução em Área (%)	5,0	9,1	6,1	12,1	16,5	9,1	9,1	12,1	9,1	9,1
Alongamento (%)	1,8	0,9	3,2	3,9	1,1	4,4	1,4	1,8	3,2	0,9
Tensão de Escoamento média	23,40 MPa									
Tensão Lim. Resistência a tração média	23,41 MPa									
Tensão de Ruptura média	22,1 MPa									
Média de redução da área	9,72%									
Alongamento médio	2,28%									

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 27, a seguir, demonstra as curvas de tensão versus deformação geradas a partir dos resultados obtidos nos ensaios de tração efetuados nos corpos de prova de ABS virgem.

Figura 27 – Tensão x Deformação ABS virgem



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a tabela 2 e a figura 26, pode-se constatar que as tensões de escoamento e de ruptura tiveram pouca dispersão, conferindo maior confiabilidade na análise, pois 9/10 corpos de prova apresentaram tensão de escoamento próxima a 24 MPa, e tensão de ruptura próxima a 22 MPa.

Entretanto, observa-se grande dispersão nos valores de alongamento dos substratos. Esta dispersão pode estar associada aos parâmetros de processamento utilizados, uma vez que o equipamento não possuía controle efetivo da temperatura do molde, conseqüentemente o resfriamento do material não seguiu o gradiente de temperatura de 80°C recomendado pelos fabricantes de ABS, além disso, esta temperatura era modificada a cada vez que o molde era aberto para retirar o substrato injetado.

O CP2 fraturou precocemente quando a tensão atingiu o valor de 17 MPa, o que pode estar associado a elevadas velocidades de solidificação devido ao molde não estar na temperatura adequada, conseqüentemente ocasionando a fragilização do material, conforme pode-se observar pela característica da fratura mostrada na figura 28, a seguir.

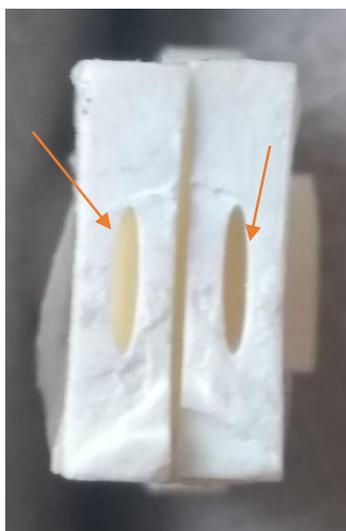
Figura 28 – Fratura frágil do corpo de prova 2 de ABS.



Fonte: Capturado pelo autor.

Desconsiderando CP2, todos os outros substratos apresentaram patamar de escoamento. Dentre estes, o CP5 foi o que apresentou menor resistência a tração (22,3 MPa), bem como 2º menor alongamento (1,05%). Portanto, optou-se por analisar a sua fratura, conforme figura 29, para melhor entender as baixas propriedades resultantes.

Figura 29 – Bolha de ar no corpo de prova 5 de ABS.



Fonte: Capturado pelo autor.

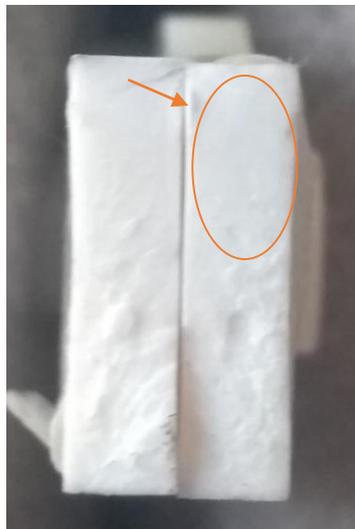
Prontamente se constata a formação de uma bolha de ar, e por consequência disso, a área da seção que deve resistir as forças de tração é minimizada. Logo, valores menores de força são suficientes para fraturar do corpo de prova.

Este tipo de defeito está relacionado a parâmetros de processamento como temperatura do bico e temperatura do molde, mas também pode estar relacionado a uma secagem ineficiente do material, bem como com seu índice de fluidez (HARADA, 2008).

O substrato de número 6 foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas, pois sua resistência a tração ficou em 24,3 MPa, acima do valor médio de 23,4 MPa, combinado com um alongamento de 4,38%, sendo a maior deformação dentre os corpos de prova

ensaiados. Por isso, se optou por se efetuar uma análise macrográfica de sua fratura, ilustrada na figura 30, a seguir.

Figura 30 – Fratura do corpo de prova 6 de ABS.



Fonte: Capturado pelo autor.

O CP6 apresentou fratura típica de polímeros termoplásticos, que devido à baixa redução da área da seção, pode ser caracterizada como frágil. Nota-se que visualmente não há presença de defeitos de processamento, e que a trinca teve origem no ponto destacado pela seta, bem como área de nucleação da trinca destacada pela geometria circular, até fraturar fragilmente.

Quanto a análise do polímero de engenharia carregado com 1% de óxido de grafeno, pode-se observar que assim como no caso do material virgem, houve grande dispersão dos valores de alongamento dos corpos de prova, porém a deformação permaneceu dentro de uma mesma faixa, levando a crer que a adição da carga não teve influência na propriedade de ductilidade do material. Entretanto, prontamente pode-se constatar um considerável aumento das propriedades mecânicas à tração.

A tabela 3, a seguir, demonstra os excelentes resultados obtidos a partir do ensaio de 10 corpos de prova do polímero de engenharia ABS, carregado com 1% de óxido de grafeno (ABS1%OG).

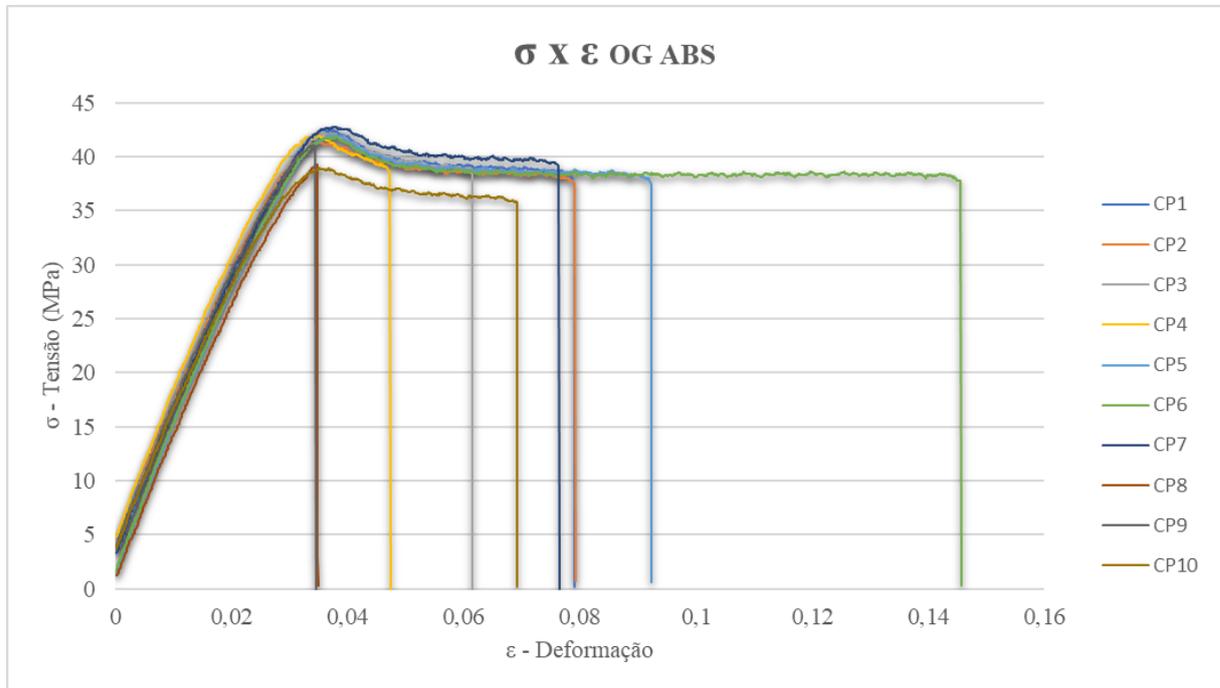
Tabela 3 – Propriedades resultantes do ensaio de tração em ABS1%OG.

Propriedades mecânicas resultantes do ensaio de tração uniaxial em ABS1%OG										
Propriedades	Resultados por corpo de prova									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
Força de Escoamento (kgf)	186,199	180,994	184,008	183,888	183,988	183,158	187,212	171,928	179,635	170,492
Força Máxima (kgf)	186,199	180,994	184,008	183,888	183,988	183,158	187,212	171,928	179,635	170,492
Força Ruptura (kgf)	186,199	180,994	184,008	183,888	173,474	167,857	187,212	171,928	179,635	170,492
Tensão Escoamento (MPa)	42,894	41,374	42,063	42,035	42,058	41,869	42,795	39,302	41,063	38,973
Tensão Lim. Resistência (MPa)	42,9	41,4	42,1	42,0	42,1	41,9	42,8	39,3	41,1	39,0
Tensão de Ruptura (MPa)	42,894	41,374	42,063	42,035	39,655	38,371	42,795	39,302	41,063	38,973
Redução em Área (%)	8,4	9,1	9,1	10,5	9,1	11,2	9,1	9,1	9,1	9,1
Alongamento (%)	1,6	1,8	1,4	0,9	2,1	5,3	1,8	0,5	0,5	1,4
Tensão de Escoamento média	41,44 MPa									
Tensão Lim. Resistência a tração média	41,46 MPa									
Tensão de Ruptura média	40,85 MPa									
Média de redução da área	9,37%									
Alongamento médio	1,72%									

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 31, a seguir, demonstra as curvas de tensão versus deformação obtidas a partir de 10 corpos de prova de ABS com 1% de óxido de grafeno incorporados à matriz polimérica.

Figura 31 – Tensão x Deformação ABS1%OG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a tabela 3 e a figura 30, pode-se constatar que assim como no ABS virgem, também houve pouca dispersão dos valores de tensão obtidos, uma vez que 7/10 corpos de prova apresentaram tensão de escoamento próximo a 42 MPa, enquanto a tensão de ruptura se aproximou dos 40 MPa.

Os substratos 8 e 9 fraturaram precocemente ao alongarem aproximadamente 0,5% e atingirem uma tensão de 39,3 MPa e 41 Mpa respectivamente, o CP10 foi o que apresentou menor resistência a tração, aproximadamente 39 Mpa.

Ao analisar a fratura dos elementos de forma macrográfica, se constata que assim como nos substratos de ABS virgem, a falha pode ter ocorrido devido a defeitos relacionados a velocidade solidificação do material, uma vez que a falta de controlo efetivo sobre este parâmetro pode resultar em defeitos superficiais, e conforme pode-se averiguar pela fratura do CP8 na figura 32, a trinca é originada e se propaga da superfície do corpo de prova para a região central, resultando na fratura frágil do material.

A seta na figura indica a região de origem e propagação da trinca.

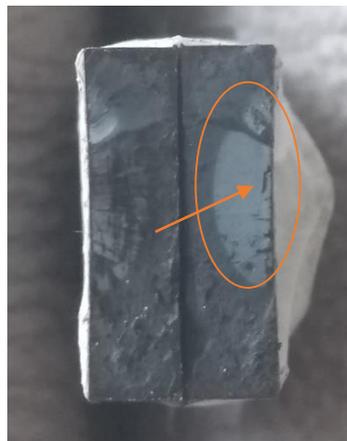
Figura 32 – Fratura do corpo de prova 8 de ABS1%OG.



Fonte: Capturado pelo autor.

O substrato 6 foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas, pois sua resistência a tração ficou em aproximadamente 42 MPa, combinado com um alongamento de 5,26%, sendo o maior dentre os corpos de prova ensaiados, incluindo os de ABS virgem. Por isso, se optou por analisar a mecânica de sua fratura, ilustrada na figura 33, a seguir.

Figura 33 – Fratura do corpo de prova 6 de ABS1%OC.



Fonte: Capturado pelo autor.

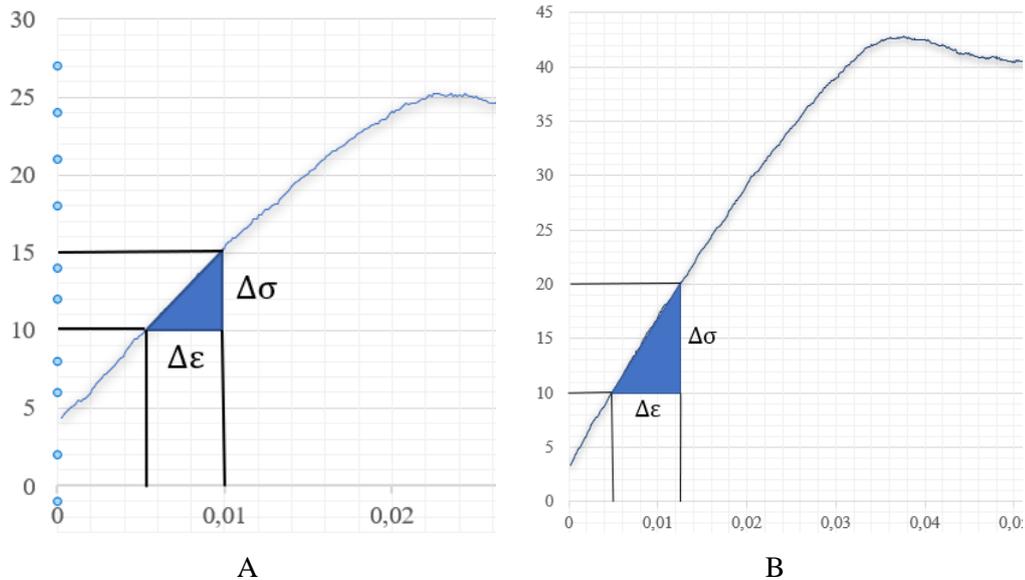
Nota-se que, visualmente, não há presença de defeitos de processamento, e que a trinca teve origem no ponto destacado pela seta, bem como área de nucleação da trinca destacada pela geometria circular, até fraturar fragilmente.

Analisando a região de deformação elástica das curvas geradas a partir do ensaio de tração uniaxial, se constata que há um padrão linear de deformação até o patamar de

escoamento, possibilitando estimar o módulo de elasticidade de ambos os materiais, uma vez que esta grandeza pode ser obtida através da declividade da reta.

A figura 34, “A” e “B”, a seguir, demonstra os trechos correspondentes a deformação elástica das curvas de tensão por deformação do material virgem e do mesmo com 1% de carga, respectivamente, contextualizando o método empregado para calcular o módulo de elasticidade.

Figura 34 – Análise da declividade das curvas tensão por deformação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Cossolino e Pereira (2010), o módulo de elasticidade (E) é uma grandeza proporcional à rigidez de um material quando o mesmo é submetido a forças trativas ou compressivas, e pode ser dado pela razão da variação da tensão ($\Delta\sigma$) e variação da deformação ($\Delta\epsilon$), conforme expressão a seguir.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon}$$

Logo, se constatou um valor médio de 1076 MPa para o copolímero virgem, contra 1300 MPa para o ABS1%OG, ou seja, em média, houve um incremento de aproximadamente 21% no módulo de elasticidade do material, e portanto, é necessário aplicar uma tensão muito maior para que o ABS1%OG deforme o mesmo que o material virgem, em razão do aumento de sua rigidez.

Walled, Khan e Jan (2016) incorporaram grafeno de 5 a 8 camadas na matriz polimérica do ABS via processo de polimerização in Situ. Foram comparadas amostras com diferentes

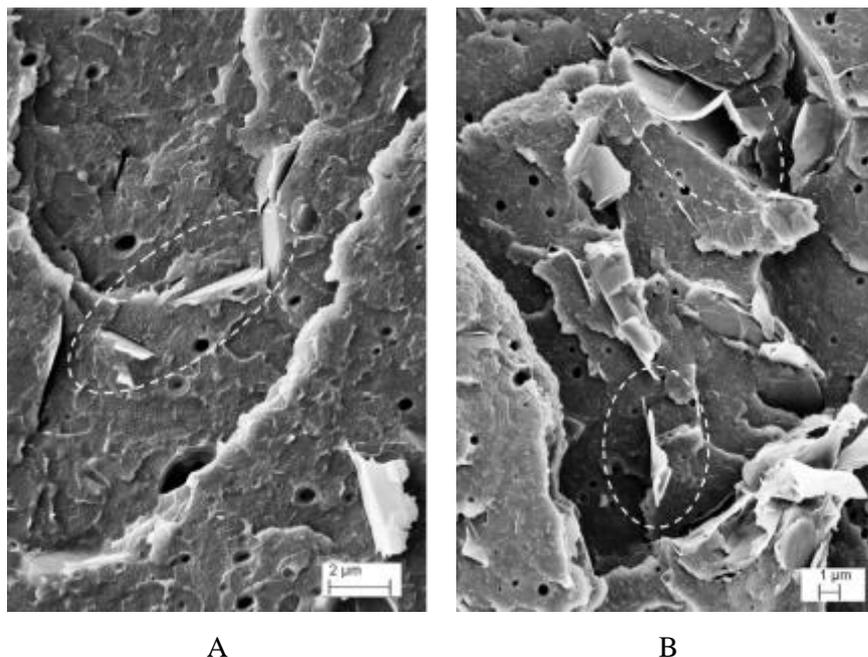
composições, em que o percentual de grafeno variou em 0,05%; 0,24%; 0,5% e 1,2% em volume.

Os autores obtiveram ganhos satisfatórios nas propriedades de resistência a tração e módulo de elasticidade quando avaliado o substrato de ABS com 0,24% vol. de grafeno, constatando um aprimoramento de 43% e 71%, respectivamente. Entretanto, os substratos com maiores concentrações de grafeno (0,5% vol. e 1,2% vol.) apresentaram queda brusca nas propriedades mecânicas, o que fora justificado pela restrição no movimento da cadeia polimérica, bem como o reempacotamento das camadas de grafeno, ocasionados pelo excesso de carga.

Dul, Fambri e Pegoretti (2015) incorporaram grafeno na matriz polimérica do ABS e compararam as propriedades térmicas e mecânicas do copolímero virgem com as do nanocompósito obtido via moldagem por injeção e por modelagem de deposição por fusão (Impressora 3D). Na ocasião, foram acrescentados ao polímero 4% em peso de grafeno com até 10 camadas (multilayer), resultando no incremento de 25% no módulo de elasticidade quando moldado por injeção e 32% quando modelado em impressora 3D.

Entretanto, os autores obtiveram uma queda perceptível nas propriedades de tensão limite de resistência a tração e tensão de ruptura, o que foi atribuído a baixa adesão da carga na matriz polimérica, conforme pode-se averiguar na região em destaque da figura 35 “A” e “B”.

Figura 35 – Adesão do grafeno na matriz do polímero



A

B

Fonte: Dul; Fambri; Pegoretti (2015).

Já no experimento de Walled, Khan e Jan (2016), ao analisar a morfologia do material, constatou-se que as camadas de grafeno foram bem dispersas na matriz do polímero, ocasionando o incremento da resistência mecânica do material. Outra observação levada em conta é que a nano-carga foi distribuída uniformemente e preferencialmente na fase SAN, bem como ao redor da fase butadieno.

Como era de se esperar após a revisão bibliográfica, a adição do óxido de grafeno na matriz polimérica do ABS conferiu o aumento das propriedades mecânicas do material quando o mesmo é submetido a cargas trativas, o que leva a crer que houve a devida dispersão do reforço na matriz polimérica.

A tabela 4, a seguir, faz um comparativo entre valores médios de resistência mecânica a tração, obtidos a partir dos ensaios de tração realizados nos substratos do copolímero virgem e com 1% de carga.

Tabela 4 – Comparativo das propriedades mecânicas entre ABS e ABS1%OG.

Comparativo das propriedades mecânicas			
Propriedades mecânicas (MPa)	ABS	ABS1%OG	Incremento médio
Tensão de escoamento média	23,40	41,44	77,07%
Tensão Lim. Resistência a tração média	23,41	41,46	77,1%
Tensão de Ruptura média	22,1	40,85	85%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que em média houve um aumento considerável de 18 Mpa, aproximadamente 77%, nas propriedades de resistência a escoamento e a tração. Além disso, a tensão de ruptura teve um significativo incremento de 85%, comprovando que o grafeno é um potencial material a ser utilizado como carga.

Como visto anteriormente, o óxido de grafeno é constituído por diversas camadas empilhadas, e este apresenta excelente hidrofiliabilidade devido à presença de grupos funcionais polares em sua superfície, como carboxilas, hidroxilas e grupos epóxi (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014). Segundo Kim, Miura e Macosko (2010), estas reações de oxidação auxiliam na funcionalização da superfície, tornando-a receptiva à outras funcionalizações.

Lembrando que, para que ocorra a devida dispersão da carga na matriz do polímero, a mesma necessita ser “molhada” por ele.

O estado hidrofílico está diretamente relacionado com capacidade da superfície reter moléculas de água, ou seja, o óxido de grafeno é suscetível ao molhamento, além disso, devido

ao seu estado hidrofílico, possui elevada energia de superfície, conforme relatado por Wang et al. (2009), quando constataram um valor de energia superficial de 62,1 mJ/m².

A adesão da carga na matriz também está relacionada a afinidade química entre estes. Soltani e Katbab (2010) utilizaram ácido para tratar o grafite natural e gerar grupos funcionais polares nas camadas, o que conferiu melhor adesão e interação físico-química entre a carga e o polímero. A ligação de hidrogênio tende a melhorar a adesão com determinadas matrizes, resultando no aumento das propriedades mecânicas. Entretanto, conforme Potts et al. (2011), “uma melhor transferência de tensão é observada em sistemas que exibem ligação covalente entre o polímero e a superfície da nano-carga”.

Gao et al., (2014) constataram a existência de fortes interações covalentes entre a estrutura do óxido de grafeno e o grupo Fenil das cadeias de Estireno-Acrilonitrila (fase SAN) do ABS.

Portanto, o incremento das propriedades mecânicas resultantes da incorporação de 1% de óxido de grafeno ao copolímero ABS, pode estar associado a forte interação interfacial da carga com a matriz polimérica, devido a suscetibilidade que o óxido de grafeno tem ao molhamento, bem como a afinidade química com o ABS, comprovada em outros experimentos, conferindo um estado bem disperso, assegurando uma área superficial reforçada e maximizada em nano-escala.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho foram de acordo com as perspectivas propostas inicialmente. Consistiu em incorporar o óxido de grafeno ao copolímero ABS, via processos de extrusão e posterior injeção em corpos de prova, bem como efetuar ensaios de tração uniaxial seguidos da comparação da resistência mecânica do copolímero virgem com a do material obtido.

Em decorrência dos resultados obtidos, pode-se evidenciar a eficácia do método de fusão utilizado para integrar o óxido de grafeno ao copolímero. Entretanto, é incontestável que para que se obtenham as melhores propriedades possíveis, parâmetros de processamento devem ser estudados e otimizados, potencializando a dispersão da carga na matriz polimérica, bem como evitando defeitos durante a solidificação do material, conforme pode-se averiguar em alguns corpos de prova obtidos no experimento, devido ao fato de não se ter controle efetivo da temperatura do molde e conseqüente resfriamento e solidificação do material.

Também, averiguou-se que a adição de 1% de carga propiciou melhora significativa nos aspectos reológicos do material, pois o mesmo se mostrou com maior fluidez durante a injeção na cavidade do molde.

Por fim, independente das dificuldades apresentadas durante o processamento dos corpos de prova e assim como ocorrido em muitos outros experimentos referenciados neste trabalho, pode-se atingir excelentes resultados a partir das excepcionais propriedades mecânicas e físico-químicas do grafeno e seus similares, como o óxido de grafeno. Com a adição de apenas 1% em peso de carga na matriz polimérica do ABS virgem, se obteve um incremento de 77% na resistência a tração e 85% na resistência a ruptura do material, além disso, houve um aumento em 21% do módulo de elasticidade, comprovando que de fato o grafeno é um potencial material a ser utilizado como carga, devido a sua incrível capacidade de incrementar as propriedades mecânicas e reológicas, evidenciadas neste trabalho.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar a morfologia do material obtido e comprovar de fato a dispersão da carga na matriz polimérica;
- Verificar propriedades termoquímicas do material obtido;
- Otimizar os parâmetros de processo de extrusão e moldagem por injeção;

- Comparar a obtenção do ABS1%OG via metodologias de polimerização in situ, dissolução e fusão;
- Comparar a resistência mecânica resultante da incorporação de diferentes percentuais de carga;
- Comparar as propriedades mecânicas do ABS com a incorporação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, comprovando a influência dos grupos funcionais na molhabilidade bem como nas propriedades eletrônicas;
- Utilizar ABS reciclado;

REFERÊNCIAS

AMRISHRAJ, D.; SENTHILVELAN, T. Dry Sliding wear behavior of ABS Composites reinforced with nano Zirconia and PTFE. **Materialstoday: Proceedings**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 7068-7077, 11 abr. 2018. DOI 10.1016/j.matpr.2017.11.371.

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2001.

ASTM D256-10 - "Standard test methods for determining the izod pendulum impact for plastics".

ASTM D638-10 - "Standard test method for tensile properties of plastics".

AYRAT, M. D., SIEGFRIED, E. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. **John Wiley & Sons**, 2016.

BLASIO, Carlos Anibal de. **Solução de Defeitos na Moldagem por Injeção de Termoplásticos**. Orientador: Cecília A. Carvalho Zavaglia. 2007. 174 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263408>. Acesso em: 14 out. 2019.

BURWELL, Gregory; GUY, Owen J. Fabrication Considerations for Graphene Devices. *In*: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood *et al.* **Graphene Science Handbook - Fabrication Methods**. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

CÂNDIDO, Luis Henrique Alves. **Estudo do ciclo de reciclagem de materiais em blendas Acrilonitrila-Butadieno-Estireno/Policabornato**. 2011. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, [S. l.], 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/32618>. Acesso em: 3 nov. 2019.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia dos Materiais, 8º Ed.** [S. l.]: Livros Técnicos e Científicos Ltda., 2010.

CANEVAROLO, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Ltda., 2003. 435 p. v. 2. ISBN 9788588098190.

CANEVAROLO, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. rev. São Paulo: Artliber Ltda., 2006. 282 p. v. 2. ISBN 978-8588098107.

CARMIER, Pierre. Electronic Transport in Graphene: Theory and Applications. *In*: MUKHOPADHYAY, Prithu; GUPTA, Rakesh K. **Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites**. 1. ed. New York: CRC Press, 2012. v. 1, cap. 2, p. 59-95. ISBN 9780429103759 - CAT# KE78038.

CASTAÑEDA, Héctor *et al.* Análisis del Módulo Elástico y Resistencia a la Ruptura en Mezclas de Nanocompuestos de ABS/TPU. **Conciencia Tecnológica**, Aguascalientes, México, n. 39, p. 5-11, 1 jun. 2010. Disponível em: Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94415753002>. Acesso em: 3 nov. 2019.

CELEBI, Kemal *et al.* Graphene Synthesis by Chemical Vapor Deposition on Copper. *In*: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood *et al.* **Graphene Science Handbook - Mechanical and Chemical Properties**. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

CIESIELSKI, Arthur; SAMORI, Paolo. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], 3 set. 2013. 43, p. 381-398. DOI 10.1039/C3CS60217F.

COLEMAN, J. N. et al. Two-dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, vol. 331, p. 568-571, 2011.

COSSOLINO, L.C; PEREIRA, A.H.A. (publicado online em: 21/10/2010). Módulos Elásticos: Visão Geral e Métodos de Caracterização. Informativo Técnico Científico. Disponível em: <http://www.atcp.com.br/imagens/produtos/sonelastic/artigos/RT03-ATCP.pdf>.

COSTA, Mariana Caldeira Ferraza Da. **Grafeno e seus derivados**: Estudo das propriedades de superfície e processos de transferência para substratos poliméricos. Orientador: Guilhermino José Macedo Fachine. 2007. 125 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2017. Disponível em: <http://tede.mackenzie.br/jspui/handle/tede/3577>. Acesso em: 14 out. 2019.

DIAS, Salvador J. E.; BARROS, Joaquim A. O. Materiais compósitos de CFRP no reforço ao corte de vigas de betão armado. **Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia (FEUP)**, Porto, Portugal., 17 ago. 2003.

DUL, Sithiprumnea; FAMBRI, Luca; PEGORETTI, Alessandro. Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v.85, p. 181-191, 1 jun. 2016. DOI 10.1016/j.compositesa.2016.03.013. Disponível em: Acesso em: 22 set. 2019.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, Vol. 5, p. 38–51, 2013.

FARIDBOD, Farnoush *et al.* Functionalized Graphene Synthesis and Its Applications in Electrochemistry. *In: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood et al. Graphene Science Handbook - Fabrication Methods*. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

FIM, Fabiana de Carvalho. **Síntese e Propriedades de Nano-compósitos de Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos Através de Polimerização In Situ**. 2012. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS., BR., 2012.

GALPAYA, Dilini *et al.* Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites. **Graphene**, [S. l.], p. 30-49, 12 out. 2012. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/graphene/>. Acesso em: 22 jun. 2019.

GAO, Chong *et al.* Graphene Networks with Low Percolation Threshold in ABS Nanocomposites: Selective Localization and Electrical and Rheological Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], p. 12252-12260, 27 jun. 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/am501843s>. Acesso em: 22 set. 2019.

GEIM, Andre; NOVOSELOV, Konstantin. The rise of graphene. *Nature Mater* **6**, 183–191 (2007) doi:10.1038/nmat1849

GEIM, Andre; NOVOSELOV, Konstantin. Graphene: The perfect atomic lattice. **The Nobel Prize in Physics**, [S. l.], p. 1-10, 5 out. 2010. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2019.

GUO, Shirui *et al.* Graphene-Based Biological and Chemical Sensors. *In: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood et al. Graphene Science Handbook - Mechanical and Chemical Properties.* [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

HARADA, Júlio. Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos. São Paulo: Artliber, 2008. 308 p.

HE, Linxiang; TJONG, Sie Chin. Graphene/Polymer Nanocomposites for Electrical and Electronic Applications. *In: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood et al. Graphene Science Handbook - Electrical and Optical Properties.* [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

HEMKEMEIERI, Marcelo; SIMÕES JÚNIOR, Jociel; BRAMBRATTI JÚNIOR, Nelson de. Aspectos ambientais da substituição de componentes em fibra de vidro por componentes em ABS (Acrilonitrila butadieno estireno) em uma indústria de produção de carrocerias de ônibus. **Ciência & Engenharia, Vol. 23**, p. 33-38, jul. -dez. 2014.

HERNANDEZ, Yenny *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, [S. l.], p. 563–568, 10 ago. 2008.

HOSOKAWA, Meire Noriko. **Aproveitamento do Copolímero ABS Reciclado na Moldagem de Compósitos com Fibras de Juta e Avaliação de Propriedades.** 2017. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, SP., 2017.

KAMAL, Musa R.; CALDERON, Jorge Uribe. Nanoparticles and Polymer Nanocomposites. *In: MUKHOPADHYAY, Prithu; GUPTA, Rakesh K. Graphite, Graphene and Their Polymer Nanocomposites.* 1. ed. New York: CRC Press, 2013. cap. 10, p. 353-387. ISBN 9781439827796.

KARMANOV, I. Wetting or non-wetting liquid? **Phys. Edu.**, vol.77, p.58-59, 2000.

KIM, Hyunwoo; MIURA, Yutaka; MACOSKO, Christopher W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. **Chemistry of Materials**, [S. l.], p. 3441-3450, 17 maio 2010.

KUMAR, Rajesh *et al.* Synthesis Strategies for Graphene. *In: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood et al. Graphene Science Handbook - Fabrication Methods*. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

LEVENDORF, Mark *et al.* Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors. **Nano Letters**, Vol. 9, [S. l.], p. 4479–4483, 27 ago. 2009.

LI, X., COLOMBO, L., RUOFF, R. S. Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition. **Advanced Materials**, p. 1-6, 2016.

LI, Xuesong *et al.* Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. **Nano Letters**, Vol. 9, [S. l.], p. 4268-4272, 27 ago. 2009.

LI, Xuesong *et al.* Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science** Vol. 324, New York, p. 1312-1314, 5 jun. 2009.

LIMA, Antônio Bastos Torres. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2007. doi:10.11606/D.3.2007.tde-27062007-185421. Acesso em: 2019-11-03.

LIN, Yu-Ming *et al.* Wafer-scale graphene integrated circuit. **Science** Vol. 332, [S. l.], p. 1294-1297, 10 jun. 2011.

LUONG, Nguyen Dang *et al.* Enhanced mechanical and electrical properties of polyimide film by graphene sheets via in situ polymerization. **Polymer**, Vol. 52, [S. l.], p. 5237-5242, 24 set. 2011. Disponível em: www.elsevier.com/locate/polymer. Acesso em: 22 jun. 2019.

LUSTOSA, Emanuela Camargo de Barros. **Aplicação de Fibras de Celulose Modificadas com Nanopartículas de Sílica (SiO₂) em Compósitos com Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS)**. 2018. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Florestais) - Universidade de Brasília - UnB, Brasília, BR., 2018.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C.. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 174-183, June 2008. DOI/10.1590/S0366-69132008000200007.

MARTINS, Priscila Alves; VALERA, Ticiane Sanches; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Obtenção e Caracterização do ABS com Adição de TiO₂ e Argila Nano-compósito e

Retardância a Chama. *In: Congresso ABM - Internacional, 67^o.*, Rio de Janeiro, RJ, BR., p. 3227-3237, 2002.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Orientador: Nara Regina de Souza Basso. 2016. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10923/9540>. Acesso em: 3 nov. 2019.

MARGOLIS, J.M. **Engineering plastics handbook**. [S. l.]: McGraw-Hill, 2006. ISBN 9780071457675. DOI 10.1036/0071457674. Disponível em: <https://epdf.pub/engineering-plastics-handbook-mcgraw-hill-handbooks.html>. Acesso em: 3 nov. 2019.

MASON , Timothy J. ; LORIMER, John P. **Applied sonochemistry : the uses of power ultrasound in chemistry and processing**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

MAY, Peter *et al.* Role of Solubility Parameters in Understanding the Steric Stabilization of Exfoliated Two-Dimensional Nanosheets by Adsorbed Polymers. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], p. 11393-11400, 2 maio 2012.

MEHL, Hiany. **NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR GRAFENO E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**. Orientador: Aldo J. G. Zarbin. 2015. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/41480>. Acesso em: 3 nov. 2019.

MEHL, Hiany *et al.* EFEITO DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS REACIONAIS NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO VIA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO GRAFITE. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 30 abr. 2014. DOI 10.5935/0100-4042.20140252. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n10a12.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2019.

MELO, C. C. N. *et al.* Nano-compósito Polimérico de Poliamida-6 Reforçado com Óxido de Grafeno: Processamento Via Mistura em Solução. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, Vol. 3, Pelotas, RS., BR., p. 33-39, 17 abr. 2017.

OLIVEIRA, M. C. L. *et al.* Obtenção e caracterização de compósitos grafite-ABS moldados por injeção para uso em células a combustível tipo PEM. *In: 19º CBECIMAT - Congresso Brasileiro Em Ciência e Engenharia De Materiais*, Campos do Jordão - SP., p. 3748, 2010.

POTTS, Jeffrey R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, [S. l.], v. 52, p. 5-25, 7 jan. 2011. DOI 10.1016/j.polymer.2010.11.042. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386110010372>. Acesso em: 3 nov. 2019.

RAZZINO, Carlos A. *et al.* Avaliação Do Efeito De Incorporação De Fibras De Vidro Curtas Nas Propriedades Mecânicas Da Blenda PBT/ABS. **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Carlos, BR., p. 1270-1271, 2006.

SALES, Jorge Nascimento de. **Estudo do efeito da incorporação das argilas branca de Cubati e Cloisite Na® nas propriedades do termoplástico acrilonitrila butadieno estireno submetido à radiação ionizante**. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, University of São Paulo, São Paulo, 2016. doi:10.11606/D.85.2017.tde-13122016-082332. Acesso em: 2019-11-03.

SARTO, M.S *et al.* Graphene-Based Nanocomposites with Tailored Electrical, Eletromagnetic and Electromechanical Properties. *In: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood et al. Graphene Science Handbook – Eletrical and Optical Properties*. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

SIMIELLI, E. R., & SANTOS, P. R. (2010). **Plástico de engenharia: Principais tipos e sua moldagem por injeção**. São Paulo: Artiliber.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais 6º Ed.** [S. l.]: Pearson Universidades, 2008.

SILVA, Rita Isabel Sousa. **Influência do teor de grafeno nas propriedades do polipropileno isotático**. Orientador: Maria Teresa Freire Vieira. 2017. 60 f. Dissertação (Programa de Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10316/83425>. Acesso em: 14 out. 2019.

SILVERSTEIN, T. P. Polarity, miscibility and surface tension of liquids, **J. Chem. Edu.**, vol.70, p.253, 1993.

SOLTANI, R., and A. A. KATBAB. “The role of interfacial compatibilizer in controlling the electrical conductivity and piezoresistive behavior of the nanocomposites based on RTV silicone rubber/graphite nanosheets.” **Sensors and Actuators A: Physical** **163**(1): 213–219, 2010. DOI 10.1016/j.sna.2010.07.019.

SOMANI, Prakash. R; SOMANI, Savita. P.; and UMENO, Masayoshi. “Planer Nano-Graphenes from Camphor by CVD,” **Chemical Physics Letters**, Vol. **430**, No. 1-3, **2006**, pp. **56-59**.

SONG, Pingan *et al.* Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. **Polymer**, Vol. **52**, [S. l.], p. 4001-4010, 18 ago. 2011.

TAO, Li; AKINWANDE, Deji. Wafer-Scale Chemical Vapor Deposition of High-Quality Graphene on Evaporated Cu Film. *In*: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood *et al.* **Graphene Science Handbook - Fabrication Methods**. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

TEXTER, John. Visible Optical Extinction and Dispersion of Graphene in Water. *In*: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood *et al.* **Graphene Science Handbook - Electrical and Optical Properties**. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

VALLÉS, Cristina *et al.* The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide. **Journal of Materials Science**, Vol. **49**, [S. l.], p. 6311–6320, 17 jun. 2014.

WAHEED, Qaiser; KHAN, Ahmad Nawaz; JAN, Rahim. Investigating the reinforcement effect of few layer graphene and multi-walled carbon nanotubes in acrylonitrile-butadiene-styrene. **Polymer**, [S. l.], v. 97, p. 496-503, 5 ago. 2016. DOI 10.1016/j.polymer.2016.05.070. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386116304694>. Acesso em: 22 set. 2019.

WANG, Chundong *et al.* Graphene Grown with Plasma- Enhanced Process and Its Applications in Lithium-Ion Batteries. *In*: ALIOFKHAZRAEI, Mahmood *et al.* **Graphene Science Handbook - Fabrication Methods**. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2016.

WANG, S., ZHANG, Y., ABIDI, N., CABRALES, L. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. **Langmuir**, vol. 25, no. 18, p. 11078-11081, 2009.

WIEBECK & HARADA. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.

ZHANG, Fan *et al.* Nonisothermal Crystallization Kinetics of in Situ Nylon 6/Graphene Composites by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Vol. 49, [S. l.], p. 1381-1388, 3 ago. 2011.

ZHANG, Hao-Bin *et al.* The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites. **Carbon**, Vol. 50, [S. l.], p. 5117–5125, 3 jul. 2012.

ZHANG, Yanping; LI, Haibo; and PAN, Likun. Capacitive behavior of graphene-ZnO composite film for supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 634, [S. l.], p. 68-71, 01 set. 2009. DOI 10.1016/j.jelechem.2009.07.010

ZHANG, Wei *et al.* Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. **Journal of Materials Chemistry**, Vol. 21, [S. l.], p. 3367-3369, 30 abril. 2009. DOI 10.1039/B906197E

ANEXO A – RECOMENDAÇÕES DE TEMPERATURAS DE PROCESSAMENTO

Tabela - Recomendações para as faixas de temperaturas para cada zona do canhão de uma injetora (fonte manual das injetoras Romi série Primax)

MATERIAL	SÍMBOLO	BICO	ZONA2	ZONA3	ZONA4	ZONA5	MOLDE
Poliétileno de alta densidade	PEAD	210-240	220-250	210-240	190-220	190-220	30-50
Polipropileno	PP	240-270	240-270	230-260	220-250	220-250	30-50
Poliestireno	PS	220-280	210-280	180-230	150-180	150-180	30-50
Acrilonitrilo Butadieno Estireno	ABS	210-240	210-240	200-300	190-220	190-220	60-80
Estireno acrilonitrilo	SAN	200-230	190-220	190-220	180-210	180-210	50-70
Policloreto de vinila flexível	PVC	150-180	150-180	140-170	130-160	130-160	20-40
Policloreto de vinila rígido	PVC	170-200	170-200	160-190	150-180	150-180	40-60
Polimetacrilato de metila	PMMA	200-220	190-210	180-200	170-190	170-190	50-80
Polioximetileno Homopolímero	POM	190-210	180-200	170-190	170-190	170-190	60-90
Polioximetileno Copolímero	POM	180-200	170-190	170-190	160-180	160-180	60-90
Polycarbonato	PC	290-310	300-320	290-310	280-300	280-300	80-120
Poliamida 6	PA6	230-250	230-250	220-240	210-230	210-230	60-80
Poliamida 6.6	PA6.6	260-280	260-280	250-270	240-260	240-260	60-100
Polibutireno Teraftalato	PBTP	240-260	230-250	230-250	210-230	210-230	60-80
Acetato de celulose	CA	190-220	210-230	200-220	190-210	190-210	40-60
Polioxifenileno	PPO	270-290	280-300	270-290	250-270	250-270	80-100

www.moldesinjecaoplasticos.com.br