



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Sónia Daniela Ferreira Miranda

**Produção de filamentos compósitos de  
poliestireno/grafite exfoliada**

Dissertação de Mestrado

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do/da/de  
Professora Doutora Maria Conceição Paiva  
Professor Doutor José António Covas

Outubro de 2018

## DECLARAÇÃO

Nome: Sónia Daniela Ferreira Miranda

Endereço eletrónico: a68458@alunos.uminho.pt Telefone: 939497745

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 14591975

Título da dissertação: Produção de filamentos compósitos de poliestireno/grafite exfoliada

Orientador/a/es:

Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

Professora Doutor José António Colaço Gomes Covas

Ano de conclusão: 2018

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

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

Universidade do Minho, 31/10/2018

Assinatura:

## AGRADECIMENTOS

Só foi possível realizar esta dissertação porque contei sempre com a ajuda de algumas pessoas fundamentais, portanto não posso deixar de agradecer:

À minha orientadora, a Professora Doutora Maria Conceição Paiva, por toda a paciência, disponibilidade e conhecimentos transmitidos.

Ao Professor Doutor José Covas por toda a disponibilidade demonstrada ao longo destes meses.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros, principalmente ao Sr. João Paulo, que nos auxiliou aquando da extrusão. Ao sr. Mateus e ao sr. Manuel por toda a ajuda nos laboratórios. Ao Engenheiro Maurício por todo o auxílio prestado na realização dos vários ensaios.

Ao Doutor Paulo Teixeira por todo o auxílio prestado na extrusão dos filamentos.

À Magda, por toda a parceria e companheirismo, que se transformou em amizade!

Aos meus amigos da “terrinha”, pela amizade e suporte de anos!

Às minhas meninas do curso, sem elas estes anos não seriam os mesmos, nem teriam tanta animação.

Aos “Patos da Sheet”, por me terem acolhido e me terem deixado fazer parte desta família tão bonita!

A todas as outras pessoas que conheci nesta mui nobre academia e que de alguma forma fazem parte do meu coração!

Às chatas das minhas irmãs, sem elas nada teria tanta piada!

Aos meus avós por todo o amor e carinho!

E por último, à pessoa mais importante da minha vida, a minha mãe! Sem ela nada seria possível! Obrigada por ter sempre ensinamentos e carinho para me oferecer! Tê-la como mãe, é a minha maior sorte!

A todos o meu mais sincero,

Obrigada!



## RESUMO

A nanotecnologia tem vindo progressivamente a encontrar mais aplicações em diversas áreas. A utilização de nanocompósitos, em particular, permite produzir materiais com propriedades elevadas que não seriam possíveis com o polímero apenas, com a adição de uma pequena quantidade do nanomaterial de reforço. As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem da forma como estes são preparados. Ao produzi-los é necessário assegurar que é alcançada uma boa dispersão e distribuição de nanopartículas por toda a matriz polimérica, e que estabelece uma boa interface com o polímero. Algumas das nanopartículas que têm despertado interesse científico são os alótropos do carbono, tais como os nanotubos de carbono, grafeno e grafite.

No presente trabalho estudou-se o efeito da introdução de grafite exfoliada nas propriedades de compósitos com poliestireno. Assim, foram preparados compósitos de Poliestireno (PS) com grafites exfoliadas (EG) e funcionalizadas quimicamente, com diferentes composições. Estes nanocompósitos foram posteriormente extrudidos na forma de filamentos. Os filamentos obtidos foram caracterizados em termos de diâmetro, quanto à sua morfologia, dispersão das nanopartículas, resistividade elétrica, características térmicas e propriedades mecânicas.

Neste trabalho foi possível produzir filamentos compósitos cilíndricos com diâmetro regular de 1.75 mm, o que pode ser interessante para posterior aplicação em modelação por deposição de fundido (fused deposition modeling, FDM). Os filamentos apresentavam boa dispersão das nanopartículas, e as EG funcionalizadas apresentavam boa interface com o polímero. As características térmicas do polímero não foram alteradas pela presença das nanopartículas, e as propriedades mecânicas foram aumentadas, como se verificou pelos resultados de análise mecânica dinâmica. No entanto a quantidade de EG adicionada não foi suficiente para diminuir a resistividade elétrica do compósito relativamente ao polímero.



## ABSTRACT

Nanotechnology has been finding more applications in several areas. The use of nanocomposites with small quantities of reinforcing nanomaterial has allowed to produce high performance composites with properties that would not be possible to attain with the polymer alone. Nanocomposites' properties are depended on their preparation technique. The processing step should ensure good nanoparticle dispersion and distribution in the polymeric matrix and to stablish a good polymer/reinforcement interface. Carbon nanotubes, graphene and graphite are some of the nanoparticles that are showing interest for a wide range of applications.

In this project the influence of the incorporation of exfoliated graphite in polystyrene composite's properties was studied. Composites of polystyrene and functionalized exfoliated graphite were prepared with different compositions. These nanocomposites were extruded in filaments form. Then, the characterization of those filaments was carried out to evaluate diameter, morphology, nanoparticle dispersion, electric resistivity, thermal characteristic and mechanical properties.

In the present work nanocomposite filaments with regular cylindrical cross-section of 1.75 mm were produced. These filaments may be interesting for applications such as fused deposition modeling. The filaments showed a good dispersion of the nanoparticles and the functionalized nanoparticles established a good interface with the polymer. The thermal characteristics of the polymer were not affected by the presence of EG, and the composite mechanical properties were enhanced, as observed by dynamic mechanical analysis. However, the incorporation of EG was not sufficient to reduce the electrical resistivity of the nanocomposite filaments relative to the polymer.

**KEYWORDS:** Exfoliated grafite, Polystyrene, Composite filaments, mechanical properties, thermal properties.





## ÍNDICE

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos .....	xv
1. Introdução .....	1
1.1 Motivação .....	1
1.2 Objetivos e Planeamento do trabalho .....	2
1.3 Organização Da Dissertação.....	3
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 Grafite .....	5
2.1.1 Estrutura .....	5
2.1.2 Propriedades.....	6
2.1.3 Grafite Exfoliada .....	7
2.2 Funcionalização Química .....	8
2.2.1 Cicloadição dipolar 1,3 de iletos de azometina .....	8
2.3 Poliestireno.....	9
2.3.1 Aplicações.....	10
2.4 Extrusão .....	10
2.4.1 Misturas no processo de extrusão .....	11
2.4.2 Extrusoras de duplo fuso .....	11
2.4.3 Extrusão de nanocompósitos .....	12
2.5 Nanocompósitos Poliméricos .....	12
2.5.1 Produção de nanocompósitos.....	13
2.5.2 Nanocompósitos de grafite exfoliada .....	14
2.5.3 Nanocompósitos de Poliestireno/ grafite exfoliada.....	15

3.	Procedimento Experimental .....	17
3.1	Materiais .....	17
3.1.1	Funcionalização da grafite .....	17
3.1.2	Preparação dos nanocompósitos .....	18
3.1.3	Produção dos Filamentos .....	21
3.2	Caracterização dos nanocompósitos.....	22
3.2.1	Índice de fluidez .....	22
3.3	Caracterização dos filamentos nanocompósitos.....	22
3.3.1	Caracterização dimensional .....	22
3.3.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	22
3.3.3	Análise Termogravimetrica.....	23
3.3.4	Microscopia eletrónica de varrimento.....	23
3.3.5	Espetroscopia Raman.....	24
3.3.7	Ensaio de tração.....	25
3.3.8	Medição das propriedades elétricas .....	25
4.	Apresentação e discussão de resultados .....	27
4.1.1	Funcionalização da Química .....	27
4.1.2	Medição do índice de fluidez.....	28
4.1.3	Caracterização dimensional dos filamentos .....	30
4.1.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	31
4.1.5	Análise Termogravimetrica.....	32
4.1.6	Microscopia eletrónica de varrimento.....	35
4.1.7	Espetroscopia Raman.....	40
4.1.8	Análise dinâmico-mecânica.....	41
4.1.9	Ensaio de Tração.....	44
4.1.10	Medição das propriedades elétricas .....	46
5.	Conclusões.....	47
	Bibliografia.....	51
6.	Anexo I – Imagens obtidas por sem .....	55

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ilustração da estrutura da grafite [14].	5
<b>Figura 2:</b> estrutura da grafite exfoliada [14]	7
<b>Figura 3:</b> estrutura química do Poliestireno [34].	9
<b>Figura 4:</b> configurações dos parafusos de uma extrusora duplo fuso: A) co rotativa, B) contra rotativa.	11
<b>Figura 5:</b> Curvas de módulos de armazenamento para grafites exfoliada / epóxido [63].	15
<b>Figura 6:</b> Curvas de módulos de armazenamento para grafite exfoliada e funcionalizada/ epóxido [63].	15
<b>Figura 7:</b> Condutividade elétrica do nanocompósito PS- grafite expandida, em função do conteúdo de grafite.	16
<b>Figura 8:</b> Funcionalização química.	17
<b>Figura 9:</b> Mini linha de extrusão.	18
<b>Figura 10:</b> Fusos da mini extrusora duplo fuso co-rotativa.	19
<b>Figura 11:</b> Curvas de TGA da EG e da f-EG.	27
<b>Figura 12:</b> Curvas da 1º derivada da EG e da f-EG.	27
<b>Figura 13:</b> Índice de fluidez do PS e dos vários nanocompósitos.	28
<b>Figura 14:</b> Fotografia de frascos com o pó do PS e de alguns dos vários nanocompósitos: a) PS b) PS/f-EG 0.5% c) PS/f-EG 1% d)PS/f-EG 5% e)PS/f-EG 7%.	29
<b>Figura 15:</b> Diâmetro obtido nos filamentos.	30
<b>Figura 16:</b> Fotografia de alguns dos filamentos a) Poliestireno b) PS/f-EG 0.5% c) PS/f-EG 1% d) PS/f-EG 5% e) PS/f-EG 7%.	30
<b>Figura 17:</b> Curvas resultantes do ensaio de DSC a) 1ºAquecimento de PS/EG, b) 2º varrimento de PS/EG, c) 1º Aquecimento de PS/f-EG d) 2º varrimento de PS/f-EG.	31
<b>Figura 18:</b> Curvas TGA dos compósitos PS/EG.	33
<b>Figura 19:</b> Curvas da 1ª derivada dos compósitos PS/EG.	33
<b>Figura 20:</b> Curvas TGA dos compósitos PS/f-EG.	33
<b>Figura 21:</b> Curvas da 1ª derivada dos compósitos PS/f-EG.	33
<b>Figura 22:</b> Imagens obtidas por SEM do PS e de vários nanocompósitos.	39
<b>Figura 23:</b> Espectros Raman dos filamentos a) PS/EG e b) PS/f-EG.	40

<b>Figura 24:</b> Curvas do módulo de armazenamento dos filmes de PS/EG. ....	41
<b>Figura 25:</b> Curvas da tangente de perda dos filmes de PS/f-EG.....	42
<b>Figura 26:</b> Curvas do módulo de armazenamento dos filmes de PS/f-EG. ....	43
<b>Figura 27:</b> Curvas da tangente de perda dos filmes de PS/EG. ....	43
<b>Figura 28:</b> Tensão de rotura do PS e dos vários nanocompósitos. ....	44
<b>Figura 29:</b> Modulo de Young do PS e dos vários nanocompósitos.....	45
<b>Figura 30:</b> Condutividade elétrica dos filamentos em função da percentagem de carga. ....	46
<b>Figura 31:</b> Imagens obtidas por SEM de PS/EG 0.5%. ....	55
<b>Figura 32:</b> Imagens obtidas por SEM de PS/f-EG 0.5%.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades da grafite [17] [20]. .....	6
<b>Tabela 2:</b> Nanocompósitos preparados.....	18
<b>Tabela 3:</b> Condições de processamento do PS e dos nanocompósitos PS/EG. ....	20
<b>Tabela 4:</b> Condições de processamento de nanocompósitos PS/f-EG.....	20
<b>Tabela 5:</b> Velocidade dos rolos de puxo na extrusão dos PS/EG. ....	21
<b>Tabela 6:</b> Velocidade dos rolos de puxo na extrusão dos PS/f-EG. ....	21
<b>Tabela 7:</b> Tg dos diversos filamentos produzidos. ....	32
<b>Tabela 8:</b> Valores obtidos no ensaio de TGA.....	34



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

G- Grafite Exfoliada

PS- Poliestireno

Wt%- percentagem em peso

DSC- Calorimetria Diferencial de Varrimento

TGA- Análise Termogravimétrica

SEM- Microscopia eletrônica de varrimento

DMA- Análise mecânica dinâmica

E'- Módulo de armazenamento

E''- Módulo de perda

tan  $\delta$ - Fator de perda

A-Área

R-Resistência ( $\Omega$ )

$\rho$ - Resistividade volumétrica ( $\Omega.m$ )

d- Distancia entre elétrodos

$\sigma$ - Condutividade elétrica (S/m)

MFI- Índice de fluidez

Tg- Temperatura de transição vítrea





# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

Nos últimos anos, o avanço tecnológico, tem levado a que as exigências feitas aos materiais convencionais aumentem drasticamente, levando ao aparecimento de novos materiais. Em 1960 foram apresentados compósitos baseados em polímeros. Os anos passaram e atualmente a grande aposta da indústria cai sobre os nanocompósitos poliméricos. Destes materiais espera-se que sejam materiais multifuncionais, resistentes, de longa duração, de baixo peso e com baixo custo. No entanto, atualmente ainda se encontram alguns obstáculos para alcançar todas essas características, como custo das nanopartículas e a dificuldade na sua dispersão na matriz polimérica [1].

Os nanocompósitos de matriz de polímero com propriedades elétricas e mecânicas específicas podem ser obtidos ajustando o método de fabricação, as condições de processamento e as propriedades intrínsecas do material de reforço [2].

Com a incorporação de pequenas quantidades de nanoreforços em matrizes poliméricas, pode-se obter materiais com melhores propriedades mecânicas, óticas e elétricas, em relação ao polímero virgem [3]. Algumas das nanopartículas que têm despertado interesse científico, no passado recente, são os alótropos do carbono, como os nanotubos de carbono, grafeno e grafite.

Cada vez mais a comunidade científica tem apostado na grafite natural para melhorar a condutividade térmica de diversas aplicações, isto porque a grafite, além de ser anisotrópica e apresentar uma elevada condutividade numa das direções, é um material naturalmente abundante e de baixo custo [4].

Na literatura atual encontram-se vários estudos sobre nanocompósitos com a matriz polimérica Poliestireno com reforços como argila e fibras de celulose de cana de açúcar, no entanto apenas uma pequena quantidade se baseia em nanocompósitos de Poliestireno com grafite esfoliada [5] [6]. Por esse motivo o estudo proposto se apresentou relevante.

## 1.2 Objetivos e Planeamento do trabalho

Esta dissertação tem como objetivos a produção de filamentos de nanocompósito/poliestireno:

- Definição das composições dos nanocompósitos a produzir;
- Funcionalização da grafite esfoliada;
- Processamento dos nanocompósitos;
- Realização de ensaios de caracterização.

### 1.3 Organização Da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos:

O primeiro contem uma pequena motivação e os objetivos do projeto.

O segundo capítulo contem a revisão bibliográfica, sobre a grafite, a funcionalização, o poliestireno, a extrusão e sobre nanocompósitos.

No terceiro capítulo trata-se os materiais e equipamentos utilizados para a preparação dos nanocompósitos e no processamento dos filamentos. Neste capítulo também é descrito a preparação dos nanocompósitos, a extrusão dos filamentos e o procedimento experimental de cada um dos ensaios de caracterização. O quarto capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos.

Por fim, o quinto capítulo contem as conclusões do projeto.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Grafite

#### 2.1.1 Estrutura

A grafite trata-se de um material cristalino que é muito utilizado, estando na origem da estrutura de uma vasta gama de diversos nanomateriais [7].

A Grafite é o alótropo de carbonu constituído de camadas (folhas de grafeno) paralelas e empilhadas, com uma ligação  $sp^2$ - hibridizada. O espaçamento entre as camadas é de cerca de 0.335 nm e os flocos de grafite possuem tipicamente entre 0,4-60  $\mu\text{m}$  de espessura [8] [9] [10].

Como se pode observar pela Figura 1, dentro de cada plano de camada, um átomo de carbono forma ligações covalentes com três átomos de carbono adjacentes, formando ângulos de  $120^\circ$  entre si. Cada átomo de carbono contribui com um elétron de valência para o preenchimento de orbitais com simetria  $\pi$ , que fica deslocalizado gerando interações com a camada de grafeno vizinha baseadas em forças de *Van der Waals* entre as camadas [11] [12] [13]. Desta forma, as ligações que se estabelecem dentro do plano de uma única camada são muito superiores às ligações entre as camadas de grafeno. Estas características fazem da grafite um material anisotrópico, ou seja, as propriedades da grafite variam consoante a medição é realizada dentro do plano ou fora dele [11].

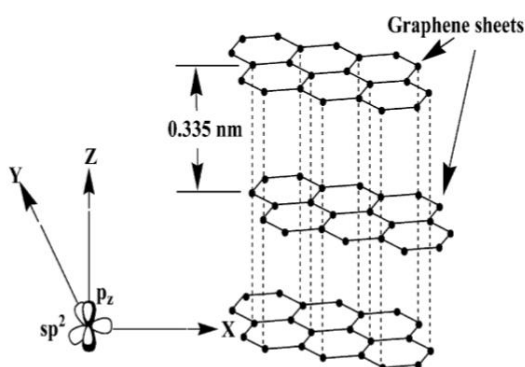


Figura 1: Ilustração da estrutura da grafite [14].

O empilhamento dos planos de cada camada pode ocorrer de duas formas distintas, sendo elas: Hexagonal (ABABAB...) ou romboédrica (ABCABC...) [15]. Normalmente, a sequência de empilhamento

mais comum é a hexagonal, onde os átomos de carbono em todas as outras camadas são sobrepostos uns sobre os outros. Este é a forma mais estável em que a grafite se pode encontrar. Na ligação romboédrica os átomos de carbono de cada terceira camada são sobrepostos [11].

### 2.1.2 Propriedades

A grafite trata-se de um material que apresenta uma cor preto-acinzentado com brilho metálico e é opaca à luz visível [16]. No que diz respeito às propriedades mecânicas, como foi visto anteriormente, os átomos de carbono do mesmo plano são ligados por fortes ligações covalentes, resultando em excelentes características na direção do plano [17]. Nesta direção a grafite apresenta um módulo de Young de cerca de 1000 GPa e uma resistência à tração de cerca de 100 GPa, sendo um dos materiais mais resistentes encontrados na natureza [18]. Além disso, as camadas de grafeno são mantidas próximas umas das outras por forças de *Van der Waals*, estas forças são de fraca intensidade, resultando num módulo de Young de cerca de 35 GPa na direção normal ao plano [19]. Estas fracas ligações de *Van der Waals* permitem que as camadas de grafeno deslizem umas sobre as outras, conferindo à grafite baixo atrito e a capacidade de ser lubrificante [17]. Pela Tabela 1 pode observar-se algumas das propriedades da grafite.

**Tabela 1:** Propriedades da grafite [17] [20].

Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (GPa)	Resistividade ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	condutividade elétrica ( $\text{Scm}^{-1}$ )
1000 (direção do Plano)	100 (direção do plano)	50 (no plano)	$10^4$

A grafite é considerada um semi-metal sendo condutora na direção paralela ao plano e isolante na direção perpendicular ao plano basal. Isto é, os elétrons de valência deslocalizados formam uma faixa de condução entre os planos basais, onde se podem mover, resultando numa baixa resistividade elétrica paralela aos planos basais. Isto torna a grafite um bom condutor de eletricidade nessa direção, com uma condutividade elétrica na ordem de  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  à temperatura ambiente [8] [21] [22].

No entanto, na direção perpendicular aos planos basais, os elétrons estão mais afastados entre si e não se conseguem mover entre planos, isto, resulta numa elevada resistividade elétrica, manifestando um comportamento isolante. No entanto, é necessário ressaltar que aumentando a temperatura, a resistividade na direção paralela aos planos basais aumenta e diminui na direção perpendicular [11].

### 2.1.3 Grafite Exfoliada

A obtenção de grafeno a partir de grafite no seu estado natural requer tratamentos de forma a induzir a sua exfoliação[21]. Para ser possível utilizar a grafite exfoliada as suas camadas necessitam de ser separadas de modo a serem posteriormente dispersas homogeneamente na matriz polimérica. Existem diferentes métodos para modificar a grafite natural, como a exfoliação por solventes, intercalação de metais alcalinos seguida de expansão térmica, e métodos em solução aquosa com agentes exfoliantes [17]. Ao modificar a grafite natural por expansão térmica dá-se a expansão dos flocos, dando origem à grafite expandida (EG), que apresenta baixa densidade e alta resistência à temperatura [23] . Como se pode observar pela Figura 2 , EG é composta por flocos entre 100 a 400 nm de espessura e apresenta boa afinidade com polímeros e compostos orgânicos [17] [9].

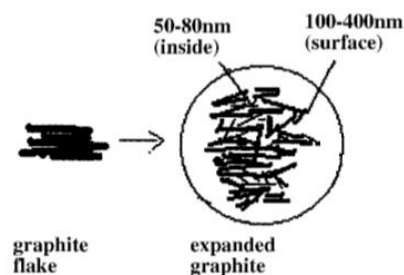


Figura 2: estrutura da grafite exfoliada [14]

Em 1910 Aylsworth J. W. propôs a utilização de EG como reforço polimérico e desde então várias pesquisas demonstraram que a EG possui a capacidade de melhorar significativamente propriedades físicas e químicas de um composto [4].

## 2.2 Funcionalização Química

Os nanomateriais de carbono baseados no grafeno possuem boas características mecânicas e elétricas, no entanto, apesar dessas boas propriedades, são materiais de baixa solubilidade e tendência para agregação. A funcionalização química de nanoestruturas de carbono tem-se mostrado uma ferramenta útil para a melhoria da compatibilidade com várias matrizes poliméricas, facilitando assim a preparação de compósitos.

A funcionalização química covalente baseia-se na ligação covalente de grupos funcionais ao carbono dos nanomateriais [20]. Estas ligações podem ocorrer quer nas extremidades ou na parede do grafeno [24]. A forma mais convencional para a realização deste processo recorre ao grupo carboxílico, no entanto, ao longo dos anos, foram desenvolvidos outros processos, tais como o da cicloadição dipolar 1,3, reações de adição eletrofílica, adição de radicais livres e adição nucleofílica [24] [25] [26].

Um das vantagens da realização de funcionalização covalente é que leva à formação de interfaces fortes e bastante estáveis com o polímero. No entanto, a funcionalização covalente leva à mudança de hibridização de  $sp^2$  para  $sp^3$  e ocorre em simultâneo a perda do sistema  $\pi$  nas camadas de grafeno, afetando as suas propriedades elétricas [26] [27].

Outro meio de modificação de superfície de nanomateriais é a funcionalização não covalente, que se baseia em interações  $\pi - \pi$ , forças de *Van der Waals*, interações iónicas e pontes de hidrogénio, sendo controlada pela termodinâmica [28] [29]. Uma das vantagens da funcionalização por métodos não covalentes, é que não ocorre a destruição do sistema  $\pi$ , não afetando a estrutura e propriedades do material, como a condutividade elétrica e a resistência mecânica [28] [30]. De forma geral a funcionalização não covalente leva a uma maior biocompatibilidade e reatividade, no entanto a funcionalização covalente é mais robusta e é mais facilmente controlada [28] [30].

### 2.2.1 Cicloadição dipolar 1,3 de iletos de azometina

Uma das reações de funcionalização covalente que tem sido aplicada com sucesso a grafeno e derivados trata-se da cicloadição dipolar 1,3 de iletos de azometina. Esta é uma das reações bem-sucedidas e de fácil aplicação, produzindo material altamente funcionalizado.

Esta funcionalização baseia-se na reação de um aminoácido com o paraformaldeído, gerando o dipolo, que reage com a parede da grafite. Assim forma-se uma estrutura de pirrolidina nas paredes da grafite.



Em 1993, Maggini e Scorrano, relataram pela primeira vez a funcionalização do fulereno com base na ciclo adição dipolar 1,3. Mais recentemente esta funcionalização foi estudada por Paiva et al, usando nanotubos de carbono [27] [31].

### 2.3 Poliestireno

É considerado o termoplástico com uma grande durabilidade, que se caracteriza pela sua resistência à biodegradação, rigidez, fragilidade, transparência, fraca estabilidade térmica e baixo peso, tratando-se de um polímero amorfo [32] [33].

Este polímero é formado pela polimerização do estireno através de um mecanismo de adição de radicais livres em que o calor ou os iniciadores iniciam o processo, decompondo-se termicamente formando radicais livres ativos que iniciam o processo de polimerização [34]. No caso do monómero de estireno reagir com ele próprio dará origem a um homopolímero e assim o PS é constituído por monómeros de estireno ligados por forças covalentes, onde os monómeros de estireno são compostos apenas por carbono, hidrogénio e contém um anel benzénico [35] [34].

Na Figura 3 ilustra a estrutura química do Poliestireno.

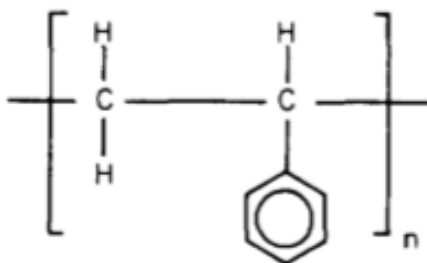


Figura 3: estrutura química do Poliestireno [34].

O poliestireno (PS) é dos polímeros sintéticos mais antigos, tendo surgido em 1839 quando o farmacêutico Eduard Simon o descobriu. No entanto, a sua produção cresceu de forma abrupta apenas durante a segunda guerra mundial [33] [36].

Com a intenção de melhorar o processamento e as propriedades do PS, muitas vezes são adicionados aditivos polares e plastificantes durante o processo de polimerização. Isto, dá origem a poliestireno modificado. Existem vários tipos de PS modificado, como Poliestireno de alto impacto (HIPS) e o Poliestireno expandido (EPS) [34] [33]. Estes polímeros modificados são caracterizados menor rigidez, menor módulo de elasticidade, menor dureza e temperatura de transição vítrea.

### 2.3.1 Aplicações

Nos últimos anos o interesse no PS tem vindo a crescer dado que tem baixo custo e fácil processamento, sendo possível aplicá-lo em diferentes setores e em várias aplicações versáteis. Este polímero é amplamente usado numa diversa gama de produtos, frequentemente na forma de copolímero, sendo muito requisitado em revestimentos, borrachas sintéticas, aparelhos eletrónicos, brinquedos, painéis de construção e tubos, no entanto o mercado das embalagens é o sector em que é mais fortemente utilizado, em particular na forma de EPS [35] [34] [33] [37].

## 2.4 Extrusão

A extrusão é uma das técnicas mais utilizadas no fabrico de produtos de alta qualidade, tratando-se de um processo de transformação de polímeros [38]. Neste processo, o material que se encontra na forma de grânulo ou pó, é introduzido na tremonha, sendo de seguida forçado através de um canal com uma determinada secção transversal, adquirindo a sua geometria [38] [39] [40]. Isto é, a matéria prima é arrastada ao longo do parafuso e funde, devido ao calor conduzido e dissipado. Em simultâneo dá-se a homogeneização do material, que é de seguida pressurizado e forçado a passar pela fiação, onde adquire então a geometria desta [39] [41] [40]. A matéria prima deste processo são polímeros, ou mistura de polímeros e vários aditivos, esta matéria prima deve ser bem misturada e homogeneizada durante o processo [38].

Os requisitos exigidos de todas as linhas de extrusão são: transporte homogéneo do material, produção de um fundido termicamente e mecanicamente homogéneo; processamento do polímero evitando à degradação e a capacidade de ser uma técnica de produção em grande escala, rentável economicamente [42]. Tipicamente, uma linha de extrusão é composta por extrusora, sistema de refrigeração, para calibrar as dimensões finais do produto e mecanismo de tração que puxa o extrudido a uma velocidade linear [40].

A qualidade do extrudido é extremamente condicionada pelo design do parafuso [43] [44].

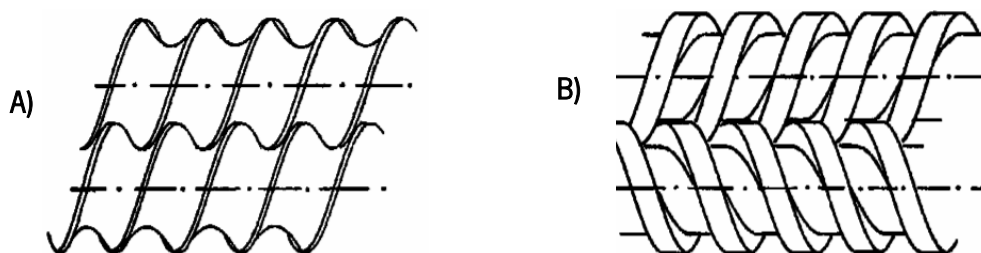
#### 2.4.1 Misturas no processo de extrusão

Um bom desempenho no processo de extrusão é fundamental para induzir a formação de uma mistura homogênea. De forma geral, existem dois tipos diferentes de mistura, sendo elas a mistura dispersiva e a mistura distributiva [45]. O tipo de mistura é dependente das características dos materiais, como a viscosidade e a tensão superficial, e das condições operatórias, como perfis de velocidade e temperatura [38]. Na mistura distributiva, as partículas de menor dimensão são distribuídas ao longo do volume, existindo um rearranjo espacial. Enquanto que a mistura dispersiva baseia-se na redução do tamanho das partículas [38] [46] [47]. As extrusoras mono fuso não são adequadas para induzir boa mistura dispersiva dos nanomateriais no polímero [46].

#### 2.4.2 Extrusoras de duplo fuso

Nos últimos anos, extrusoras de duplo-fuso, tem vindo a ocupar um papel cada vez mais importante na transformação de polímeros, isto porque permitem ultrapassar algumas desvantagens das extrusoras mono fuso. Este tipo de extrusora, possui dois parafusos de diâmetros iguais, que rodam lado a lado [48] [49]. As extrusoras-duplo fuso, podem ser classificadas consoante o movimento exercido pelos parafusos, isto é, se ambos os parafusos se movimentarem na mesma direção, a extrusora é considerada co rotativa. No caso de os parafusos rodarem em direções opostas, a extrusora é considerada contra rotativa [42] [50] [48].

Pode observar-se as rotações dos parafusos na Figura 4.



**Figura 4:** configurações dos parafusos de uma extrusora duplo fuso: A) co rotativa, B) contra rotativa.

As extrusoras co rotativas oferecem melhor capacidade de mistura, isto porque à medida que os parafusos se movem, o material percorre uma trajetória em forma de 8, portanto todos os componentes são bem misturados durante o processo [51] [47]. Este processo de extrusão é adequado para materiais sensíveis ao calor, isto porque o material é transportado ao longo da extrusora sem ficar aprisionado [42].

### 2.4.3 Extrusão de nanocompósitos

Um nanocompósito de boa qualidade necessita de apresentar distribuição homogênea das nanopartículas e apresentar uma excelente dispersão destas. No polímero fundido, é necessário realizar uma mistura com aplicação de elevadas tensões de corte. Para tal recorre-se principalmente a extrusoras duplo fuso contra rotativas para o seu processamento. Estas extrusoras apresentam um alto desempenho, sendo capazes de fundir, misturar intensivamente e desvolatizar o material [52] [47]. Geralmente estas extrusoras são modulares, ou seja, são constituídas por partes que podem ser dispostas sequencialmente de forma a induzir efeitos de mistura específicos, criando um determinado perfil. Estes módulos são elementos de mistura e elementos com a função deslocar o material ao longo dos fusos, de o empurrar no sentido da saída através da fiação. O conjunto deve induzir a boa distribuição das nanopartículas no compósito, assim como a dispersão dos aglomerados de nanopartículas [14].

## 2.5 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos conquistaram um nível tão importante na sociedade atual, que são mesmo já considerados os materiais do século XXI [53] [54] [55]. Estes são materiais compostos, em que pelo menos uma das fases tem dimensões à escala nanométrica e é o material de reforço, e onde outra das fases se trata da matriz polimérica [56]. Surgiram da necessidade que existiu de ultrapassar certas limitações dos microcompósitos [54].

Os nanocompósitos devem apresentar propriedades melhores do que as do material polimérico respetivo apenas com a adição de uma pequena quantidade do material de reforço, enquanto que os compósitos tradicionais requerem uma elevada quantidade de reforço para melhorar as propriedades. Os nanocompósitos são leves e apresentam melhores propriedades térmicas, mecânicas, óticas e elétricas, quando comparados com os compósitos convencionais [57].

O principal motivo para o investimento na investigação em nanocompósitos que usam como material de reforço os alótropos do carbono é a capacidade que estes possuem de melhorar as propriedades elétricas e mecânicas. A condutividade elétrica dos nanocompósitos é explicada pela teoria da percolação, isto é, num nanocompósito em que a matriz polimérica é isolante, para que se torne condutor é necessário que a quantidade de reforço adicionado, esteja acima de um determinado valor, ou limiar de percolação elétrico. Este limiar indica a quantidade crítica de reforço que é necessário adicionar à matriz para que se forme uma rede contínua de partículas, dando origem a um nanocompósito eletricamente condutor [18] [58].

Para obter as propriedades desejadas é necessário que o reforço seja bem disperso e distribuído pela matriz polimérica, caso contrário existirão aglomerados de partículas e as propriedades desejadas ficam comprometidas. Além disso, outro fator que influencia as propriedades do nanocompósito é a interface entre a matriz e o material de reforço. Ou seja, a matriz polimérica e o reforço precisam de apresentar uma boa interface entre ambos, isto porque, uma boa adesão melhora a transferência de força da matriz para o reforço através da interface [57]. Portanto, a superfície do material de reforço pode ser funcionalizada para melhorar a dispersão e a ligação interfacial entre a matriz polimérica e o reforço [54].

Dadas todas as suas características vantajosas, os nanocompósitos poliméricos destinam-se muitas vezes a aplicações na área automóvel, na indústria da construção, indústria aeroespacial, e em eletrônica [55].

#### 2.5.1 Produção de nanocompósitos

As propriedades dos nanocompósitos dependem da forma como estes são preparados. Ao preparar nanocompósitos é necessário assegurar que é alcançada uma boa dispersão e distribuição de partículas por toda a matriz polimérica. Atualmente, existem três processos diferentes de produção de nanocompósitos poliméricos. São eles, a mistura em solução, polimerização *in situ* e mistura por fusão do polímero [55] [59].

Na mistura em solução, é usado um solvente, no qual a matriz polimérica é dissolvida, formando uma solução onde o material de reforço é disperso. Depois da mistura o solvente é evaporado [18] [55] [60]. Esta técnica tem limitações de aplicação em larga escala, em particular quando os solventes usados são perigosos, por motivos ambientais [18].

No caso da polimerização em *in situ*, o método ocorre pela polimerização do monómero na presença do nanoreforços, resultando no crescimento das moléculas de polímero em torno das nanopartículas estabelecendo-se uma forte interação entre a matriz polimérica e o material de reforço [18]. Estudos anteriores observaram que esta técnica dá origem a nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas e com um nível de percolação mais baixo [18] [60]. No entanto esta técnica apresenta limitações para a produção em grande escala de nanocompósitos[18].

Por fim, a mistura por fusão do polímero trata-se de um método em que a mistura da matriz polimérica e do material de reforço pode ser realizada por métodos tradicionais de transformação de

termoplásticos, que são fáceis de implementar a nível industrial. Neste método recorre-se a processamento mecânico, por exemplo, através de uma extrusora [60] [61]. Este é o método mais económico e “amigo do ambiente”, uma vez que não é necessário recorrer a solventes [18] [61].

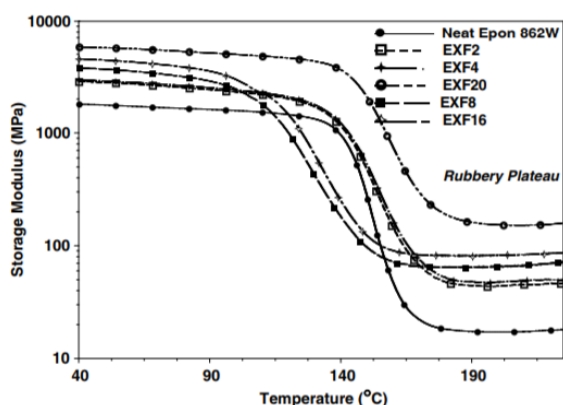
### 2.5.2 Nanocompósitos de grafite exfoliada

Existem vários estudos sobre nanocompósitos reforçados com alguns dos alótropos do carbono, no entanto sobre a grafite exfoliada (EG) a informação é mais limitada. A grafite exfoliada é um dos materiais mais rígidos encontrados na natureza e apresenta boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

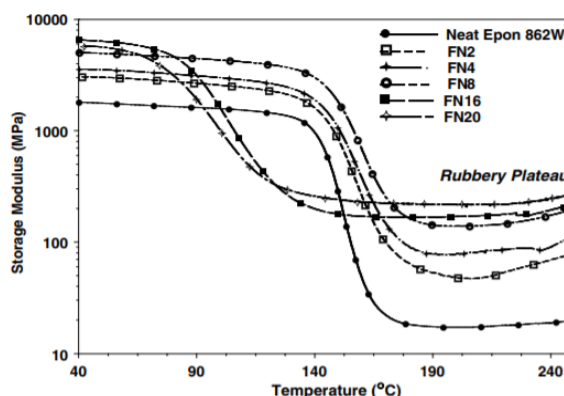
No trabalho realizado por Debelak et al. (2007), foram preparados compósitos de grafite exfoliada com três polímeros diferentes, com percentagem de incorporação na matriz polimérica entre 0% e 20 %. Este estudo pretendeu verificar a forma como os nanocompósitos são afetados com a variação do tamanho das partículas, portanto, os compósitos foram preparados com partículas de três tamanhos diferentes. Com este trabalho experimental, verificaram que o módulo de elasticidade aumentou com o aumento da incorporação da grafite (nos três tamanhos diferentes de grafite exfoliada). No entanto verificou-se que inicialmente com pequenas concentrações de grafite o módulo aumenta de forma muito discreta, mas a partir de um determinado limite começa a aumentar muito mais rapidamente. Em relação à resistividade elétrica observaram uma transição em que os compósitos deixaram de serem isolantes tendo-se transformado em condutores (com uma diferença de oito ordens de grandeza), tendo-se verificado que os nanocompósitos com partículas de maior dimensão apresentam uma maior condutividade térmica [22].

No estudo realizado por Alshammari et al. prepararam-se nanocompósitos de PET reforçados com grafite exfoliada através da técnica de mistura por fusão, com percentagens de incorporação desde 0% até 18% em peso. Depois de extrudidos os nanocompósitos foram preparadas placas de 1mm de espessura por moldação por compressão a quente. Verificou-se que a percolação elétrica se deu com a incorporação de 5,7% em peso de grafite exfoliada no compósito, observando-se a transição de material isolante para condutor [62].

Em 2008 Ganguli et al. preparou compósitos de matriz epóxico com grafite exfoliada e grafite exfoliada e funcionalizada quimicamente, com percentagens de incorporação que foram desde 2 até 20 wt%. Como se pode observar pelos gráficos das Figuras 5 e 6, o módulo de armazenamento do compósito com grafite funcionalizada aumentou em comparação ao compósito com grafite não funcionalizada.



**Figura 5:** Curvas de módulos de armazenamento para grafites exfoliada / epóxico [63].



**Figura 6:** Curvas de módulos de armazenamento para grafite exfoliada e funcionalizada/ epóxico [63].

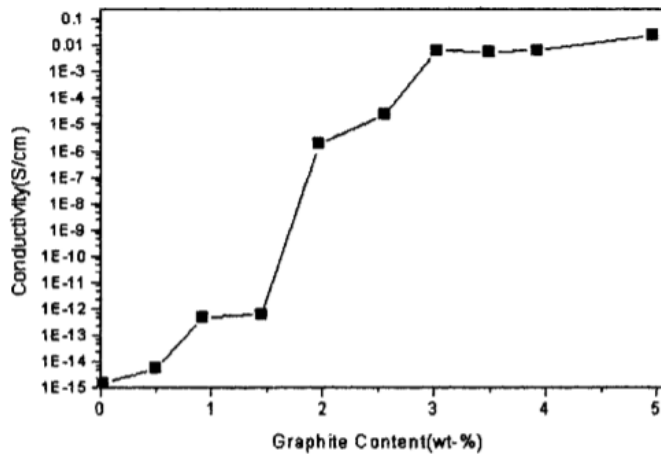
Neste estudo também se mostra que, com o aumento de carga, a viscosidade de compósitos de grafite funcionalizada e não funcionalizada aumenta. Provavelmente tal deve-se à redução de volume livre. Em relação à condutividade térmica, os nanocompósitos de grafite funcionalizada com uma percentagem de incorporação de 20 wt% melhorou cerca de 21 vezes quando comparada com a matriz epóxico pura [63].

### 2.5.3 Nanocompósitos de Poliestireno/ grafite exfoliada

Uma das características do poliestireno que é um entrave à sua utilização em certas aplicações é a fraca estabilidade térmica, portanto, nos últimos anos tem-se vindo a investigar cada vez mais esta propriedade do material. Em pesquisas recentes foram relatados casos em que se verificou que recorrendo a algum dos alótropos do carbono, é possível aumentar a estabilidade térmica do PS e melhorar as suas propriedades [32].

No estudo de Chen et al, produziu nanocompósitos de PS reforçado com grafite exfoliada. Estes nanocompósitos foram produzidos através de polimerização *in situ*.

Como se pode verificar pela Figura 7 o compósito apresenta excelentes propriedades de condutividade elétrica e deu-se a transição de material isolador para condutor com uma percentagem de 1,8% em peso de EG, isto é, o limiar de percolação deste nanocompósito é de 1,8% [64].



**Figura 7:** Condutividade elétrica do nanocompósito PS- grafite expandida, em função do conteúdo de grafite.

Em relação às propriedades mecânicas, Chen verificou que a resistência à tração do compósito é um pouco superior à do polímero virgem e o módulo de elasticidade aumentou com a quantidade de EG adicionada, o que demonstra que a grafite exfoliada funciona como reforço da matriz polimérica [64].



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada no presente trabalho foi o Poliestireno em pó, fornecido pela empresa *Resinex*.

Como material de reforço, foi utilizada a grafite exfoliada Micrograf HC11 da empresa Nacional do Brasil com um grau de pureza de 99.5% e dimensões nominais das partículas: diâmetro equivalente médio de 9,9  $\mu\text{m}$ .

##### 3.1.1 Funcionalização da grafite

Para a realização da funcionalização da grafite exfoliada, recorreu-se à reação de cicloadição dipolar 1,3, por um método desenvolvido por Paiva et al [65].

Neste processo realizou-se a mistura de 5g do aminoácido, *N*-benziloxycarbonilglicina com 50 ml de éter dietílico. Esta suspensão foi depois deixada à temperatura ambiente durante cerca de 5 minutos, em agitação magnética. De seguida, foi adicionado 3,5g de paraformaldeído e a suspensão foi novamente deixada em agitação cerca de 5 minutos, à temperatura ambiente.

Posteriormente, foram adicionados 5 g de EG e 50 ml de éter dietílico. Quando esta suspensão já estiver bem misturada, aquece-se a suspensão, que é deixada em agitação até o solvente evaporar por completo e restar apenas material sólido.

Com o material sólido, aumentou-se a temperatura até 250°C, tendo-se mantido assim durante 3 horas. Por fim, o material sólido resultante é arrefecido e lavado com 150ml de etanol absoluto, 150ml de hexano, 150 ml de acetona e 150 ml de etanol novamente. Após todas estas etapas a mistura sólida é seca durante a noite numa estufa à temperatura de 60°C, continuando a secagem numa estufa de vácuo a 40°C durante 2 horas.



Figura 8:Funcionalização química.

### 3.1.2 Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados com percentagens nominais de incorporação de cerca de 0.5%, 1%, 5% e 7% de grafite exfoliada (EG) e de grafite exfoliada e funcionalizada (f-EG). As composições nominais preparadas e as respetivas designações são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Nanocompósitos preparados.

Material	Percentagem nominal de reforço (wt%)	Designação
PS	0	PS
	0,5	PS/EG 0,5%
PS + EG	1	PS/EG 1%
	5	PS/EG 5%
	7	PS/EG 7%
	0,5	PS/f-EG 0,5%
PS + f-EG	1	PS/f-EG 1%
	5	PS/f-EG 5%
	7	PS/f-EG 7%

As misturas da matriz em pó com o material de reforço foram feitas manualmente, recorrendo a um almofariz. De seguida as nanopartículas de reforço foram dispersas no polímero fundido usando uma mini-extrusora que se encontra representada na Figura 9.



**Figura 9:** Mini linha de extrusão.

Esta linha de extrusão de laboratório, é composta por uma extrusora de duplo-fuso co-rotativa, feita acoplada à extrusora (com diâmetro orifício de 3 mm) e uma unidade de puxo constituída por dois rolos. A mini-extrusora de duplo fuso é constituída por quatro blocos que permitem retirar amostras de material ao longo do fuso da extrusora.

Os fusos, que se encontram na Figura 10 possuem uma razão de  $L/D=26$  (onde  $L=337\text{mm}$  e  $D=13\text{mm}$ ), foram dispostos de forma a que a geometria apresentada por estes, seja ótima para a dispersão da grafite.



**Figura 10:** Fusos da mini extrusora duplo fuso co-rotativa.

Como se pode verificar pela Figura 10, os fusos possuem três zonas de mistura que se encontram separadas por elementos de transporte. A primeira destas zonas possui cinco elementos de mistura na direção do fluxo, seguidos de três com a direção contrária ao fluxo. Já na segunda e terceira zonas todos os elementos de mistura apresentam a direção contrária ao fluxo, sendo que a segunda possui quatro e a terceira apresenta cinco.

Antes de se iniciar o processo de extrusão, cada uma das composições foi seca por cerca de 4 horas numa estufa.

Ao iniciar o processamento, o material é introduzido na tremonha usando um alimentador volumétrico previamente calibrado de modo a que o débito seja o ótimo para ser possível obter filamento com 1.75 mm de diâmetro. O alimentador volumétrico foi calibrado de cada vez que se iniciava a extrusão de uma nova composição.

O processamento do PS puro e dos nanocompósitos de PS/EG foi realizado a uma temperatura de 180°C ao longo do cilindro e de cerca de 190° C na feira. Para a extrusão dos nanocompósitos de PS/f-EG o perfil de temperaturas foi alterado, como se pode observar pelas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3:** Condições de processamento do PS e dos nanocompósitos PS/EG.

	PS	PS/EG 0,5%	PS/EG 1%	PS/EG 5%	PS/EG 7%
Temperatura no cilindro (C°)	180	180	180	180	180
Temperatura na feira (C°)	190	190	190	190	190
Velocidade de fuso (Rpm)	80	80	80	80	80
Débito (g/h)	80	78.75	78.75	89.2	98.91

O aumento de temperatura ao longo do cilindro e na feira tornou-se necessária quando se pretendeu extrudir os nanocompósitos com grafite funcionalizada (PS/f-EG), isto porque o material ao sair da feira encontrava-se mais viscoso, portanto foi necessário aumentar a temperatura para aumentar a mobilidade do fundido no processamento.

Este aumento resulta da incorporação das nanopartículas, tal como discutiu Nasir et al, observando que as partículas de grafite funcionalizada possuem tendência para criar aglomerados e desta forma dificultar a mobilidade do material fundido durante o processamento, obrigando ao aumento da temperatura para uma melhor fluidez [13].

**Tabela 4:** Condições de processamento de nanocompósitos PS/f-EG.

	PS/f-EG 0,5%	PS/f-EG 1%	PS/f-EG 5%	PS/f-EG 7%
Temperatura no cilindro (C°)	190	190	190	190
Temperatura na feira (C°)	195	195	195	195
Velocidade de fuso (Rpm)	80	80	80	80
Débito (g/h)	78.72	78.72	78.72	78.72

### 3.1.3 Produção dos Filamentos

Apos a extrusão, os filamentos produzidos foram estirados na horizontal recorrendo a dois rolos de puxo e arrefeceram em contacto com o ar. Como se pode observar pelas Tabelas 5 e 6, foi necessário calibrar a velocidade dos rolos de puxo para cada uma das composições extrudidas, uma vez que cada uma delas apresentava percentagens de incorporação de grafite diferentes. Portanto o material introduzido no alimentador apresentava densidades diferentes. Os filamentos, depois de serem estirados pelos rolos de puxo e arrefecidos pelo contacto com o ar, foram medidos em diferentes pontos ao longo do seu comprimento para garantir que apresentavam o diâmetro desejado e que este era constante.

**Tabela 5:** Velocidade dos rolos de puxo na extrusão dos PS/EG.

	PS	PS/EG 0,5%	PS/EG 1%	PS/EG 5%	PS/EG 7%
Velocidade 1º rolo (m/min)	7.75	9.98	12.31	12.31	9.21
Velocidade 2º rolo (m/min)	2.74	3.65	3.65	3.65	2.95

**Tabela 6:** Velocidade dos rolos de puxo na extrusão dos PS/f-EG.

	PS	PS/f-EG 0,5%	PS/f-EG 1%	PS/f-EG 5%	PS/f-EG 7%
Velocidade 1º rolo (m/min)	7.75	10	15.44	15.45	9.23
Velocidade 2º rolo (m/min)	2.74	3.75	3.77	3.68	3.60

## 3.2 Caracterização dos nanocompósitos

### 3.2.1 Índice de fluidez

A determinação do índice de fluidez (MFI) é um ensaio muito recorrente na indústria para caracterizar o material quanto ao escoamento do fundido [66]. Portanto, para uma caracterização inicial dos compósitos antes do processo de extrusão, realizou-se a medição do MFI de cada amostra utilizando o equipamento *Serial N° 3/ 2606 (DAVENSTEST LTD)*, seguindo a norma Portuguesa 2940. Cada ensaio foi realizado à temperatura de 200°C, com a carga de 5Kg, e as várias amostras foram retiradas com um tempo de corte de 30 segundos.

## 3.3 Caracterização dos filamentos nanocompósitos

### 3.3.1 Caracterização dimensional

Durante o processo de extrusão era pretendido que todos os filamentos produzidos apresentassem um diâmetro de 1,75 mm. Os filamentos obtidos para cada composição foram caracterizados quanto ao diâmetro da secção transversal. Foram medidos os diâmetros ao longo dos filamentos em 15 pontos diferentes, utilizando um paquímetro digital.

### 3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para a caracterização térmica dos filamentos de polímero virgem e dos filamentos dos vários compósitos, recorreu-se à calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Os diversos ensaios foram realizados no equipamento *DSC 200 F3 Maia da Netzsch*, tendo-se realizado dois ensaios para cada amostra.

Cada uma das amostras dos filamentos com uma massa compreendida entre 9-10 mg foram colocadas dentro do cadinho de alumínio, sendo de seguida fechados com recurso a uma prensa manual.

Os ensaios foram realizados a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, com um varrimento entre os 60 e 125°C, tendo usado o nitrogénio como gás de purga.

Ao analisar os resultados obtidos foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>).

### 3.3.3 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TGA) trata-se de uma técnica dinâmica em que a massa da amostra é registada em função da temperatura ou do tempo, num programa pré-determinado de aquecimento, normalmente a velocidade constante [67]. Portanto, esta técnica consiste na medição de perda de massa em função da temperatura ou do tempo.

Recorreu-se à análise de TGA com o objetivo de analisar a influência que a grafite exfoliada tem na estabilidade térmica dos vários filamentos compósitos.

Nesta técnica o procedimento consiste em limpar e fazer a tara do cadinho de platina, de seguida colocar a amostra no cadinho (5-20 mg tipicamente). O equipamento utilizado foi o *TA Q500 da TA Instrumentes*. Os vários ensaios foram realizados a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, variando a temperatura entre 40° e 800 °C, em fluxo de nitrogénio.

### 3.3.4 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica de caracterização muito importante para a nanotecnologia, visto que possibilita a observação de partículas de dimensões nanométricas.

Para analisar a morfologia dos filamentos e estudar a dispersão da grafite exfoliada na matriz polimérica, recorreu-se ao SEM. Antes da realização do ensaio, foram preparadas as amostras dos vários filamentos. Esta preparação consistiu em mergulhar as amostras em azoto líquido durante cerca de um minuto, de seguida, cada amostra foi quebrada de forma a obter uma fratura frágil. Por fim, as amostras preparadas foram fixadas num suporte, usando fita-cola de carbono de dupla face, foram recobertas com uma camada muito fina de uma mistura de ouro/platina e foram observadas utilizando o equipamento *NanoSEM-FEI Nova 200*.

### 3.3.5 Espectroscopia Raman

A microscopia de Raman trata-se de uma técnica não destrutiva, que permite obter informações sobre a estrutura química e física, propriedades de compósitos, e avaliar a dispersão da grafite exfoliada na matriz polimérica [60]. Nesta técnica é usada uma fonte de luz monocromática que ao atingir uma amostra, pode ser dispersa de forma elástica ou inelástica. O espectro de Raman analisa a radiação dispersa de forma inelástica, permitindo caracterizar a constituição química da amostra assim como algumas características físicas [68]. Analisa transições entre estados vibracionais permitindo obter informações sobre a geometria molecular, sobre a constituição química da amostra. Os materiais à base de carbono apresentem espectros característicos, onde os picos G e D se encontram por volta de 1560 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ . A banda G dá informação acerca das vibrações no plano dos átomos de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  e a banda D no espectro da grafite, fornece informações sobre os defeitos existentes na sua estrutura [69].

Para analisar os vários filamentos produzidos, estes foram colados a uma lamela de vidro com a ajuda de fita-cola de dupla face e para a análise recorreu-se ao microscópio de Raman *LabRAM HR Evolution* da Horiba.

### 3.3.6 Análise mecânica dinâmica

A análise mecânica dinâmica (DMA) é um ensaio de caracterização mecânica em que se aplica uma pequena deformação cíclica ao material e se estuda a resposta deste material. A resposta dos materiais pode ser estudada em função da temperatura, do tempo, da frequência de deformação ou de combinações destes parâmetros. Quando a amostra em estudo é um material polimérico esta é uma técnica não destrutiva que fornece informação sobre as características viscoelásticas do material. Aplica-se uma tensão oscilatória à amostra e a deformação que resulta assim como o atraso da resposta relativamente à aplicação da tensão (ou deformação) é determinada em função da frequência, ou da temperatura (mantendo a frequência constante). Este ensaio permite obter o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e fator de perda ( $\tan \delta$ ) [70].

Para a realização destes ensaios foram preparados filmes a partir dos filamentos por moldação por compressão, para cada um dos compósitos, na prensa SPECAC. A partir destes filmes foram recortados retângulos com uma área de cerca de  $20 \times 4 \times 0.04$  mm. A espessura de cada amostra foi medida em três pontos diferentes, usando um micrómetro. Os ensaios foram realizados com recurso ao



equipamento de DMA *Tritec 2000B (Triton Technology, UK)*, utilizando uma frequência constante de 1 Hz variando a temperatura de 30 °C a 120°C.

### 3.3.7 Ensaio de tração

A caracterização mecânica dos compósitos produzidos foi também realizada pelo ensaio de tração. Nestes ensaios um provete com um comprimento fixo (L) é submetido à aplicação de uma carga axial (P) e a força é medida como a tensão necessária para deformar a amostra a velocidade constante (pré-definida).

Para a realização destes ensaios, amostras de cada filamento foram moldadas por compressão numa prensa hidráulica. De seguida cada amostra foi cortada com a forma de um provete retangular. Os ensaios foram realizados no equipamento *Instron 5543*.

Durante o ensaio foram testados pelo menos 6 provetes, tendo sido usada uma célula de carga de 1kN, realizando o ensaio a velocidade de 1 mm/min.

### 3.3.8 Medição das propriedades elétricas

De forma a determinar a resistividade dos filamentos nanocompósitos produzidos, recorreu-se ao picoamperímetro/fonte de tensão da *Keithley, 6487*. Para a realização dos ensaios, colocou-se uma amostra de cada filamento entre dois elétrodos, com uma distância de 7 mm entre elétrodos, e submeteu-se a uma diferença de potencial variando entre -10 e 10 V. A medição realizou-se com a amostra e elétrodos protegidos por uma gaiola de *Faraday*.

A resistividade da amostra foi medida pelo declive da curva I-V obtida, que permitiu obter o valor da resistência [R] de cada amostra. A resistividade volúmica,  $\rho_v$  [ $\Omega.m$ ], foi obtida atendendo à geometria da amostra utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{RA}{d}$$

Onde A é a área da secção transversal da amostra e d a distância entre elétrodos.

Por fim, para determinar a condutividade das amostras é necessário realizar o inverso da resistividade, ou seja:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$



## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 4.1.1 Funcionalização da Química

A funcionalização química da grafite exfoliada foi analisada através do TGA. Esta análise foi realizada ao pó da grafite exfoliada (EG) e ao pó da grafite funcionalizada (f-EG). Nas Figuras 11 e 12 podemos observar o resultado desta análise. Como se observa na Figura 11 a EG é estável ao longo da faixa de temperaturas analisadas, o que já era esperado, pois trata-se de um material puro e muito resistente termicamente em atmosfera inerte. No caso da grafite funcionalizada é possível verificar através da sua curva de degradação térmica que esta começa a perder massa aproximadamente a 300 °C. Esta perda ocorre porque quando se realiza a funcionalização química, durante as 3 horas em que a suspensão se mantém a 250°C o paraformaldeído, como consequência do aquecimento, decompõe-se em formaldeído e reage com o *N*-benziloxycarbonilglicina, dando origem ao 1,3 dipolo, que reage com a superfície da EG, formando uma pirrolidina. Portanto, a perda de massa na curva da f-EG, representa a degradação desses grupos químicos que ficam presentes na superfície da EG, indicando que a funcionalização covalente ocorreu efetivamente.

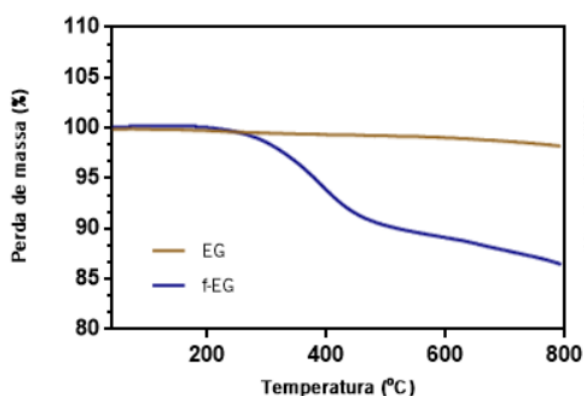


Figura 11: Curvas de TGA da EG e da f-EG.

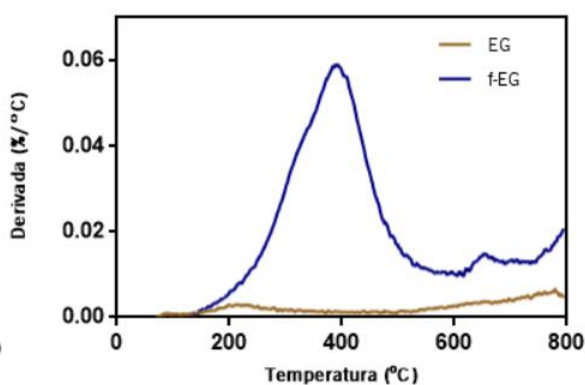


Figura 12: Curvas da 1ª derivada da EG e da f-EG.

#### 4.1.2 Medição do índice de fluidez

O índice de fluidez (MFI) trata-se de uma característica do polímero que é influenciada por variáveis tais como a existência de ramificações no polímero, massa molecular, entre outras.

Este é inversamente proporcional à viscosidade do material fundido, ou seja, um material com elevado MFI apresenta baixa viscosidade do fundido [66].

Na Figura 13, encontram-se representados os valores do MFI obtidos para o PS e nanocompósitos. Como se pode averiguar pelo gráfico apresentado, o MFI diminui em função do aumento da concentração de grafite exfoliada, quer para PS/EG como para PS/f-EG. Tal ocorre porque o aumento de reforço limita a mobilidade molecular do polímero, portanto, ocorre um aumento da viscosidade deste. Além disso, como já se referiu anteriormente, Nasir et al., relataram que as nanopartículas de grafite possuem uma tendência para formar aglomerados e desta forma dificultar a mobilidade do material fundido durante o processamento.

Ao comparar a variação de MFI entre os nanocompósitos PS/EG e o PS/f-EG, verifica-se que possuem a mesma tendência à medida que a percentagem de incorporação de nanopartículas aumenta. No entanto os compósitos de PS/f-EG possuem, para cada percentagem de reforço, um MFI ligeiramente inferior, ou seja, maior viscosidade. Esta observação corrobora com o que se verificou durante a extrusão destes compósitos.

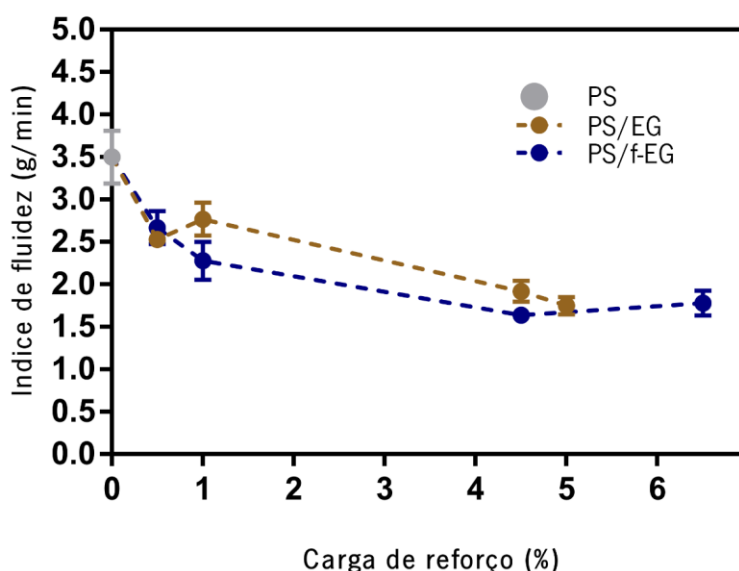
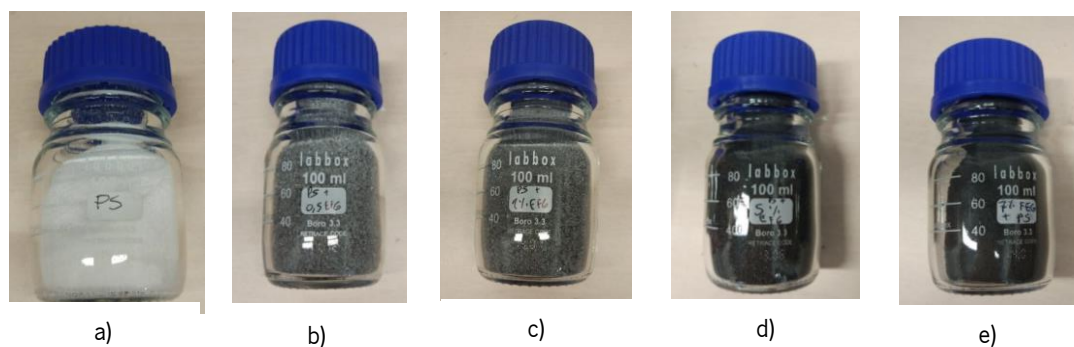


Figura 13: Índice de fluidez do PS e dos vários nanocompósitos.

Na Figura 14, encontram-se imagens das amostras de PS e alguns dos nanocompósitos, dando uma percepção visual do aumento da percentagem de incorporação das nanopartículas nos nanocompósitos preparados.



**Figura 14:** Fotografia de frascos com o pó do PS e de alguns dos vários nanocompósitos: a) PS b) PS/f-EG 0.5% c) PS/f-EG 1% d)PS/f-EG 5% e)PS/f-EG 7%

#### 4.1.3 Caracterização dimensional dos filamentos

A produção de filamentos tinha como objetivo a preparação de filamentos com diâmetros próximos de 1.75 mm. Os filamentos produzidos tinham diâmetros compreendidos num intervalo de 1.65 até 1.80 mm, isto porque se verificaram dificuldades na estabilização do sistema de puxo. Ao observar a Figura 15 conclui-se que os filamentos obtidos se encontram dentro do intervalo pretendido. No entanto verifica-se que os filamentos de poliestireno com a grafite exfoliada e funcionalizada apresentam diâmetros superiores aos restantes filamentos. Na Figura 16 encontram-se imagens representativas dos filamentos extrudidos. Ao observar a superfície dos filamentos, verificou-se que os que são constituídos por grafite funcionalizada, possuem uma superfície com algumas rugosidades quando comparados com os restantes.

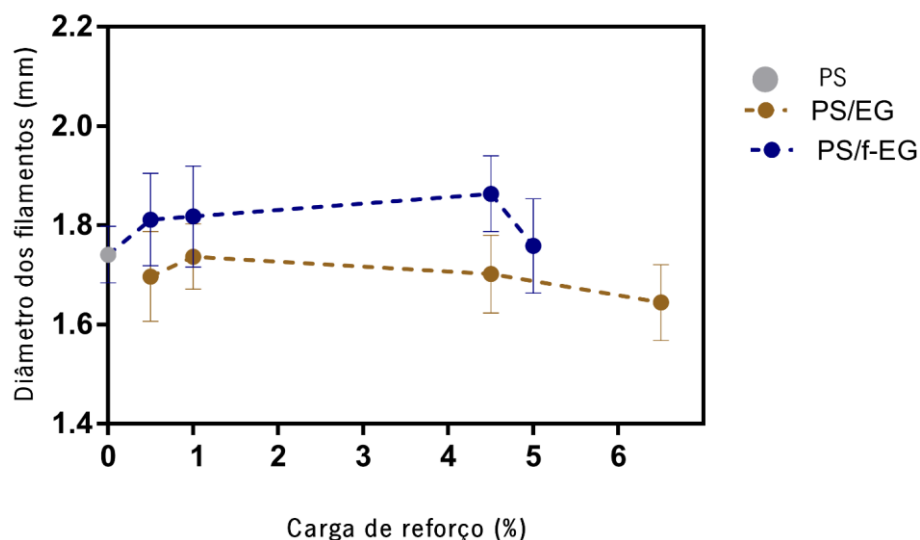


Figura 15: Diâmetro obtido nos filamentos.

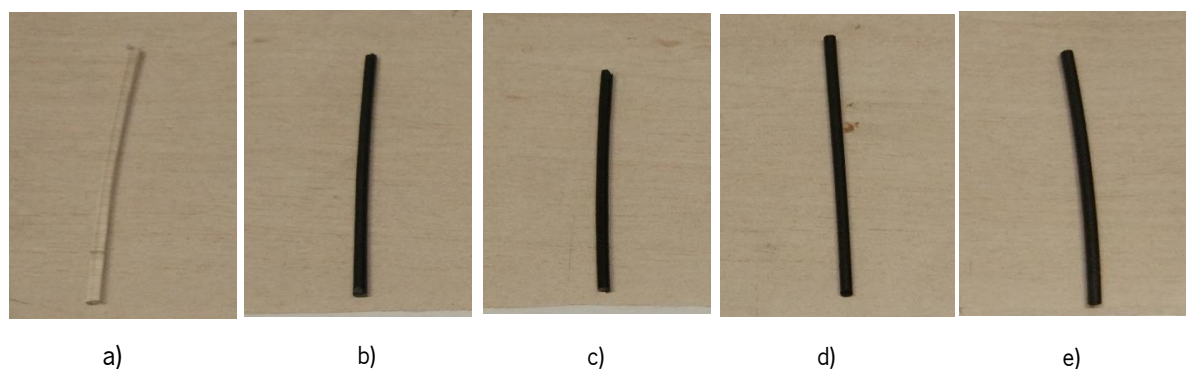
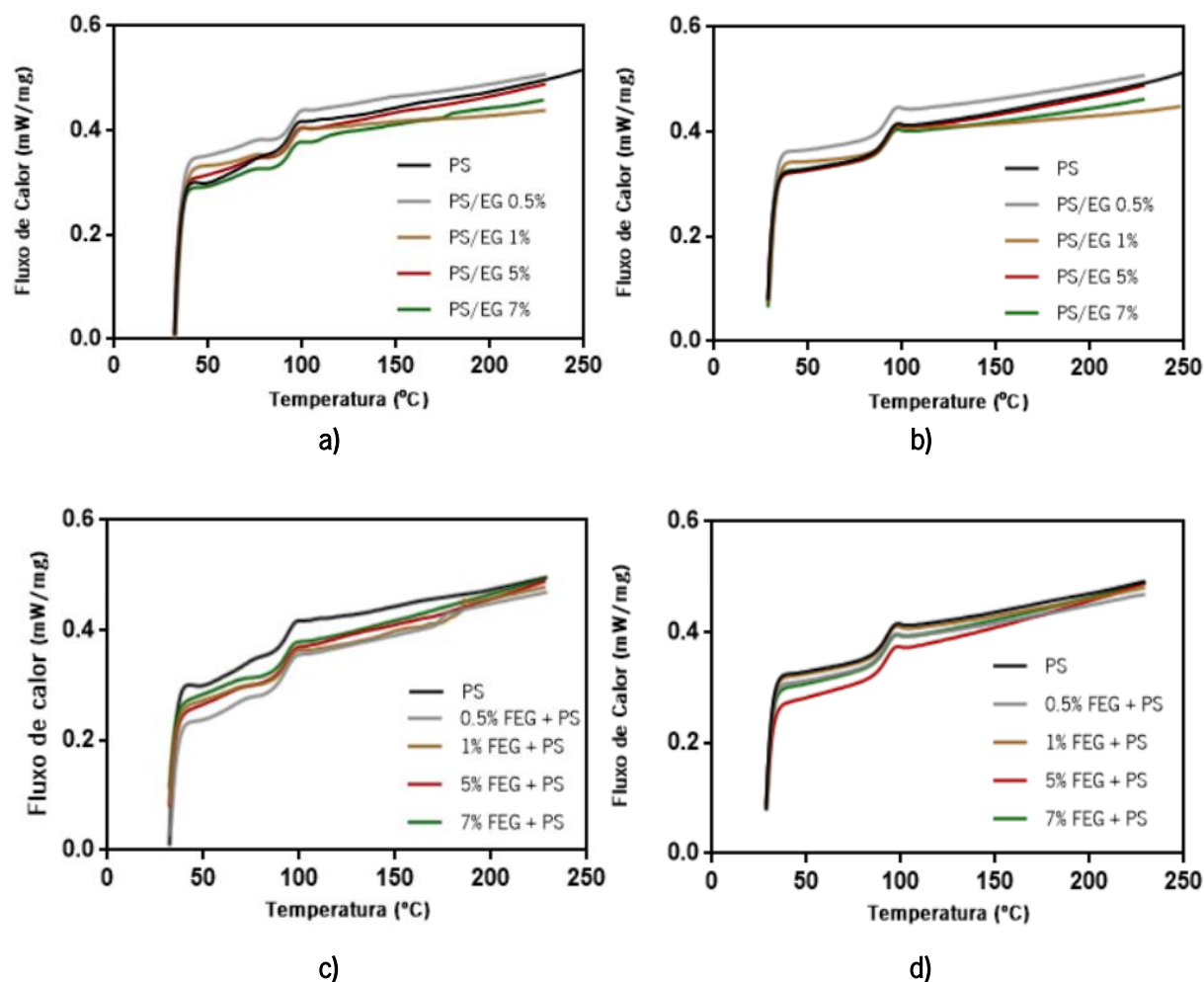


Figura 16: Fotografia de alguns dos filamentos a) Poliestireno b) PS/f-EG 0.5% c) PS/f-EG 1% d) PS/f-EG 5% e) PS/f-EG 7%.

#### 4.1.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Foram realizados ensaios de DSC para averiguar de que forma é que a incorporação da grafite exfoliada (EG) e da grafite exfoliada e funcionalizada (f-EG) influenciam o comportamento térmico da matriz do poliestireno. A Figura 17 Apresenta os resultados do poliestireno e dos diversos nanocompósitos.



**Figura 17:**Curvas resultantes do ensaio de DSC a) 1ºVarrimento de PS/EG, b) 2º varrimento de PS/EG, c) 1º Varrimento de PS/f-EG d) 2º varrimento de PS/f-EG.

Ao analisar os gráficos obtidos do primeiro varrimento, observa-se a presença de tensões internas na amostra que se sobrepõem com a temperatura de transição vítrea. Para se tentar eliminar essas tensões (eliminar a historia térmica das amostras), realizou-se o ensaio até uma temperatura a que o material se encontrasse no estado líquido e fez-se um segundo varrimento.

Ao observar a Figura 17 e a Tabela 7 verifica-se que a temperatura de transição vítrea do poliestireno é de cerca de 91.5 °C no primeiro aquecimento, enquanto o segundo aquecimento é de

85.6° C. Ao analisar os resultados, verifica-se que os nanocompósitos produzidos apresentam temperaturas de transição vítrea semelhantes ao PS puro, portanto a grafite não altera o comportamento térmico do polímero nos nanocompósitos.

Tabela 7: Tg dos diversos filamentos produzidos.

	Carga nominal (%)	Tg no 1° Varrimento (°C)	Tg no 2° Varrimento (°C)
PS		91.5	85.6
PS/EG	0,5	91.7	86.0
	1	92.2	85.8
	5	90.0	85.9
	7	91.7	85.8
PS/f-EG	0,5	89.5	85.6
	1	89.5	86.1
	5	89.5	85.9
	7	88.4	86.0

#### 4.1.5 Análise Termogravimétrica

Os filamentos produzidos foram caracterizados por TGA para verificar o perfil térmico dos filamentos de poliestireno e dos nanocompósitos produzidos. Com isto é possível observar de que forma as grafites EG e f-EG afetam a degradação térmica do poliestireno.

Nas Figuras 18 e 20 encontram-se representadas as perdas de massa dos nanocompósitos de grafite exfoliada (EG) e de grafite exfoliada e funcionalizada (f-EG). Ao observar estas figuras, verifica-se que a degradação dos nanocompósitos se inicia aproximadamente a 300 °C e conclui-se que a presença de grafite não afetou significativamente a temperatura de degradação do PS.



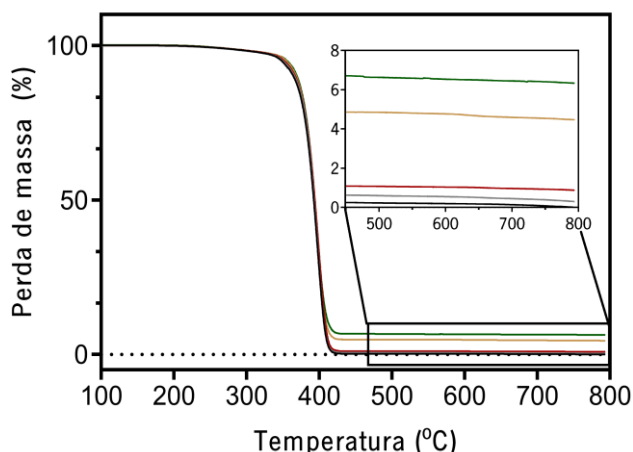


Figura 18: Curvas TGA dos compósitos PS/EG.

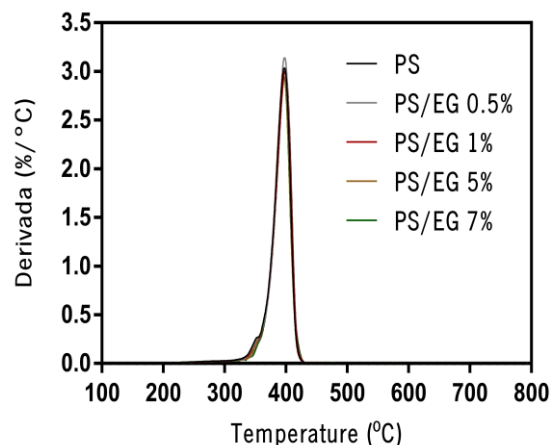


Figura 19: Curvas da 1ª derivada dos compósitos PS/EG.

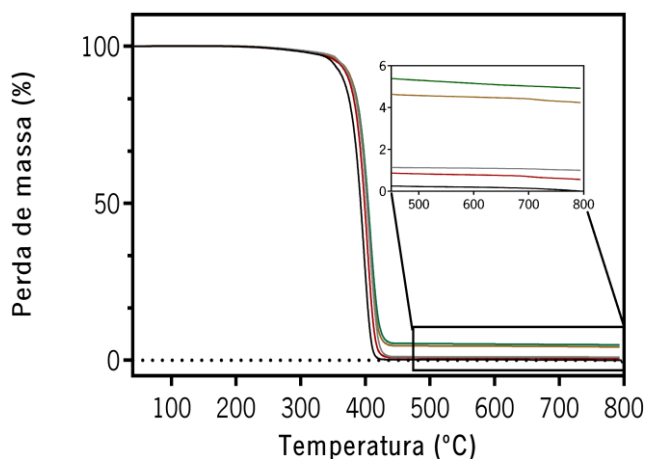


Figura 20: Curvas TGA dos compósitos PS/f-EG.

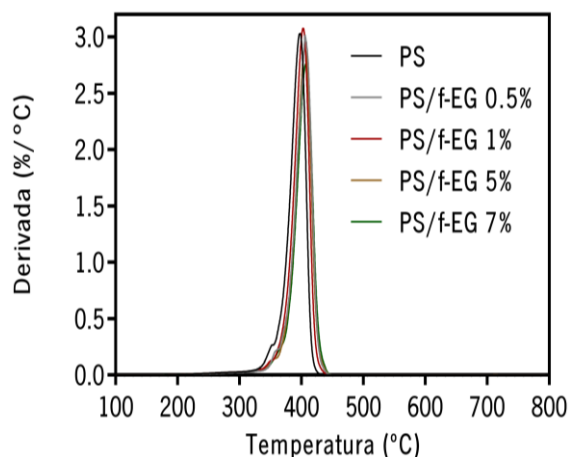


Figura 21: Curvas da 1ª derivada dos compósitos PS/f-EG.

Na tabela 8 pode observar-se que com o aumento da percentagem de carga de grafite, existe uma menor perda de massa (devido ao resíduo de grafite), além disso pode verificar-se que os nanocompósitos reforçados com f-EG, sofrem uma maior perda de massa quando comparado com os nanocompósitos reforçados com EG. Tal esta relacionado com a perda dos os grupos químicos presentes na superfície da grafite funcionalizada.

Na tabela 8 encontram-se também os valores da temperatura de início de degradação correspondente a cada amostra. Além disto, é possível verificar quais são as percentagens de carga reais que constituem cada filamento. De notar que de uma forma geral a percentagens de carga real não se encontram muito afastadas da carga nominal. No entanto verifica-se que os nanocompósitos com grafite exfoliada (EG) se

encontram mais próximos da carga nominal. Porém, os nanocompósitos de grafite exfoliada e funcionalizada (f-EG) apresentam mais oscilações de carga relativamente ao valor pretendido.

**Tabela 8:** Valores obtidos no ensaio de TGA.

	Carga nominal (%)	Perda de massa (%)	Resíduo de Resíduo Final (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max. deg</sub> (°C)	Carga real (%)
PS	0	99.87	0.1997	375.88	397.41	0
	0,5	99.42	0.5515	375.90	397.54	0.35
	1	98.91	1.040	375.93	398.94	0.84
PS/EG	5	95.33	4.772	376.08	396.49	4.57
	7	93.61	6.541	376.53	396.45	6.34
PS/f-EG	0,5	98.92	1.108	386.37	406.13	0.91
	1	99.23	0.7861	381.37	401.64	0.59
	5	95.59	4.508	383.98	404.23	4.31
	7	94.91	5.158	376.51	405.61	4.96

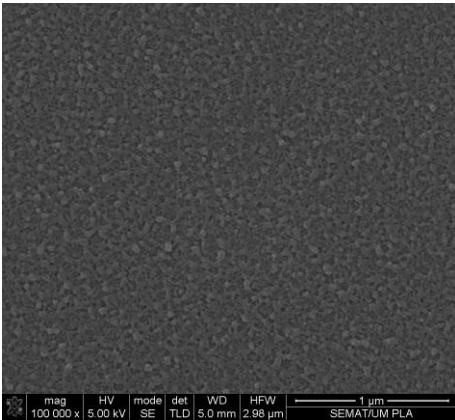
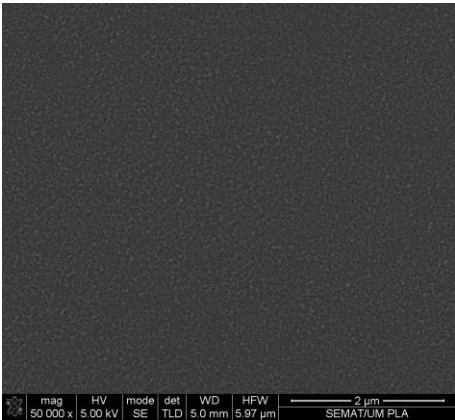
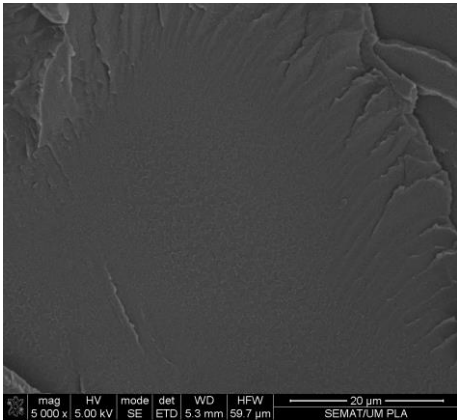
#### 4.1.6 Microscopia eletrônica de varrimento

A técnica de SEM permitiu observar a morfologia dos nanocompósitos e a dispersão da grafite na matriz de poliestireno. Nas Figuras 22 encontram-se as imagens obtidas da secção transversal dos filamentos de PS e dos nanocompósitos com percentagens de incorporação de 1 wt%, 5wt% e 7wt%, quer de EG como de f-EG, no anexo 1 encontram-se as percentagens de 0.5 wt%. Ao observar as imagens obtidas por SEM, verifica-se que o PS apresenta um aspeto liso e homogéneo, o que é natural em fratura frágil de polímeros.

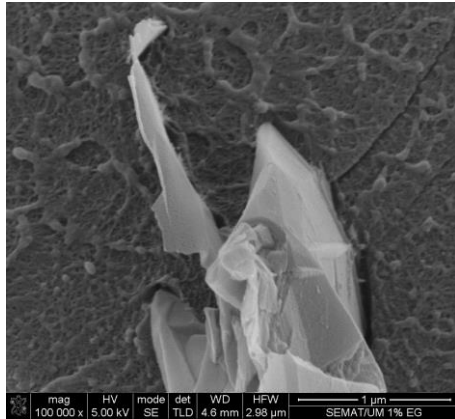
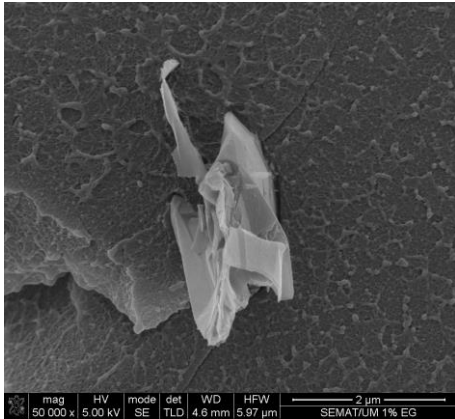
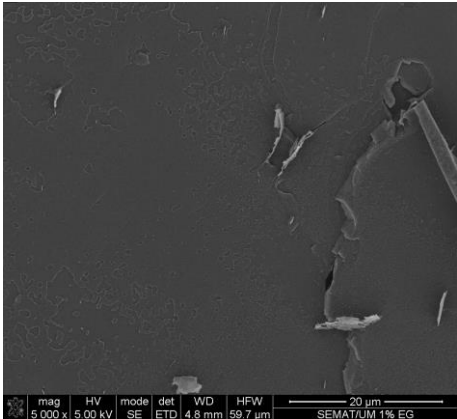
As figuras seguintes mostram que tanto a grafite funcionalizada (f-EG) como a não funcionalizada (EG), apresentam boa interface com a matriz polimérica e encontram-se de uma forma geral bem distribuídas nos nanocompósitos. No entanto, quando se compara todas as imagens, verifica-se que os filamentos de nanocompósitos com grafite não funcionalizada apresentam melhor dispersão da grafite na matriz, porém a interface entre o polímero e a grafite funcionalizada parece ser pior.

Por outro lado, os filamentos de PS/EG parecem possuir partículas de carga de dimensões inferiores às partículas de grafite funcionalizada.

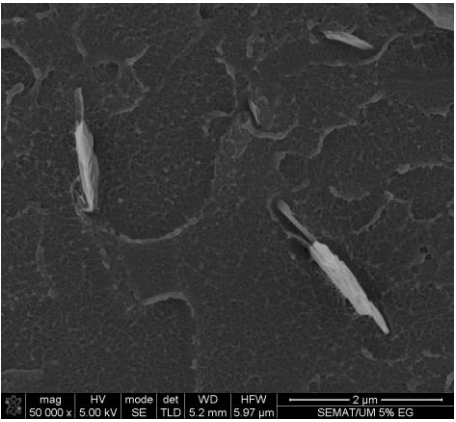
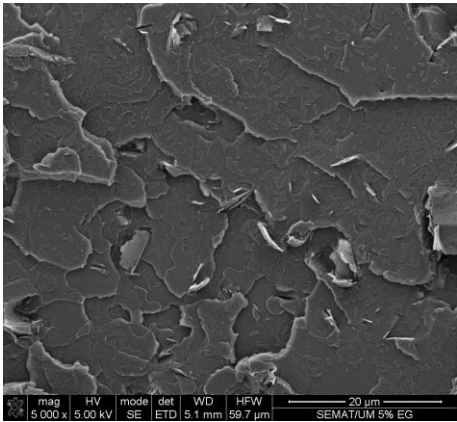
PS



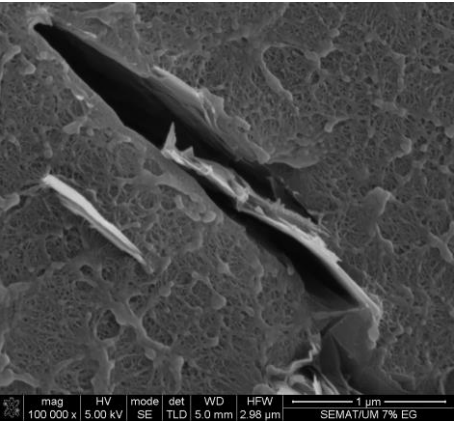
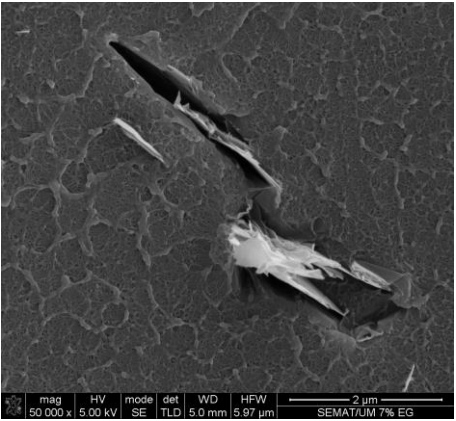
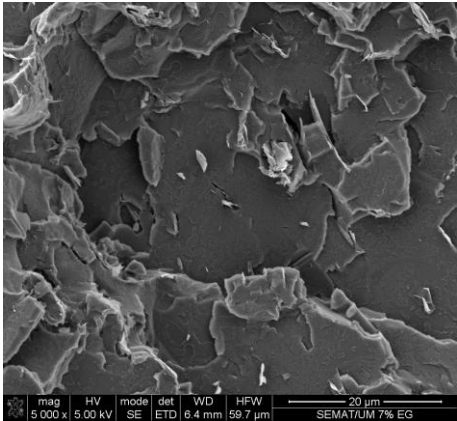
PS/EG 1%



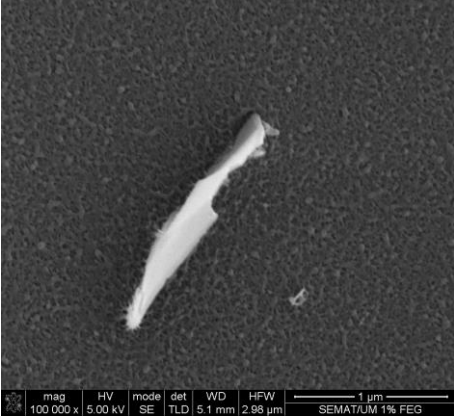
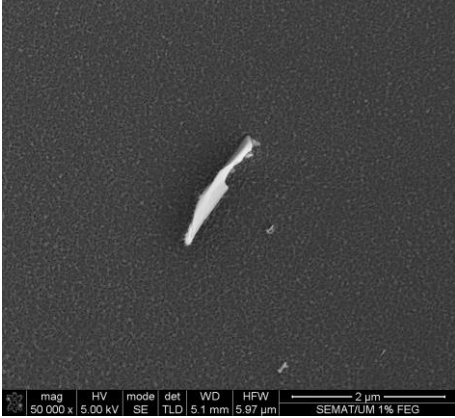
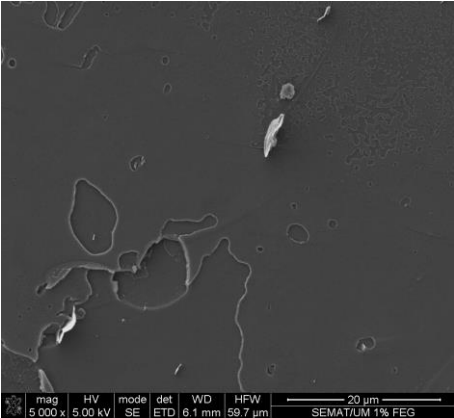
PS/EG 5%



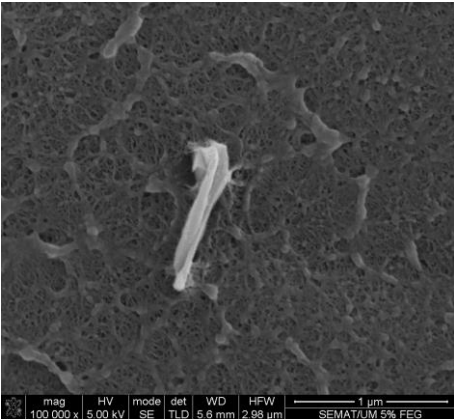
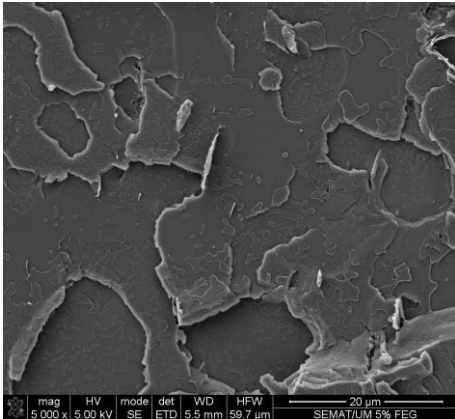
PS/EG 7%



PS/f-EG 1%



PS/f-EG 5%



PS/f-EG 7%

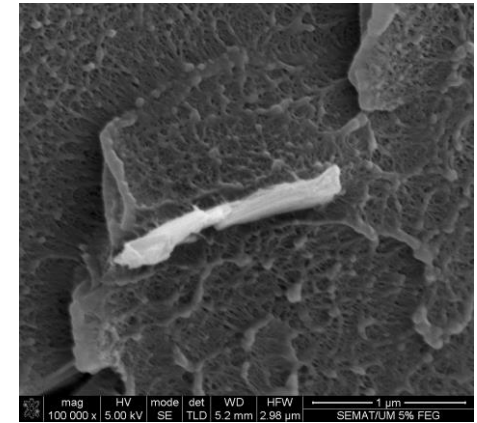
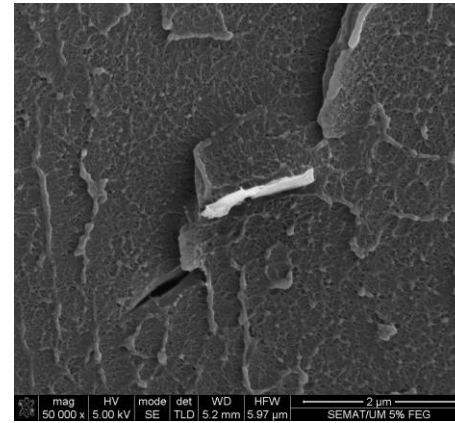
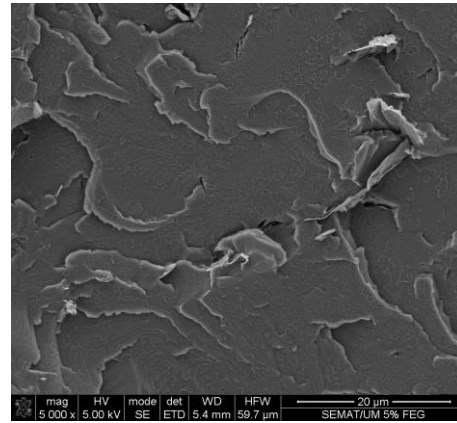


Figura 22: Imagens obtidas por SEM do PS e de vários nanocompósitos.

#### 4.1.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais importantes na caracterização de materiais à base de carbono. Na Figura 23 encontram-se representados os espectros dos diferentes filamentos nanocompósitos. Pode observar-se que todos os espectros apresentam as 3 bandas características de materiais à base de carbono, ou seja, apresentam picos a  $1369\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ .

A banda próxima de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , conhecida como banda G, refere-se às ligações  $\text{sp}^2$  entre os carbonos na configuração planar. Já a banda D, que se trata do pico próximo de  $1369\text{ cm}^{-1}$  no espectro, o seu aparecimento refere-se à presença de átomos de carbono  $\text{sp}^3$  e indica a presença de defeitos na rede hexagonal do carbono. Por fim, a última banda típica de um espectro característico de materiais de base carbono, trata-se da 2D, que é o pico próximo de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Este pico é muito utilizado para identificar grafeno. A presença destas 3 bandas no espectro denunciam a presença de grafite nos filamentos compósitos. Porém, quando se analisa o espectro do PS puro que se encontra na Figura 23, verifica-se que este também apresenta picos próximos de  $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $1369\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ , que se sobrepõem aos picos da EG, e consequentemente a técnica de espectroscopia de Raman não permite reconhecer a presença de EG nos compósitos.

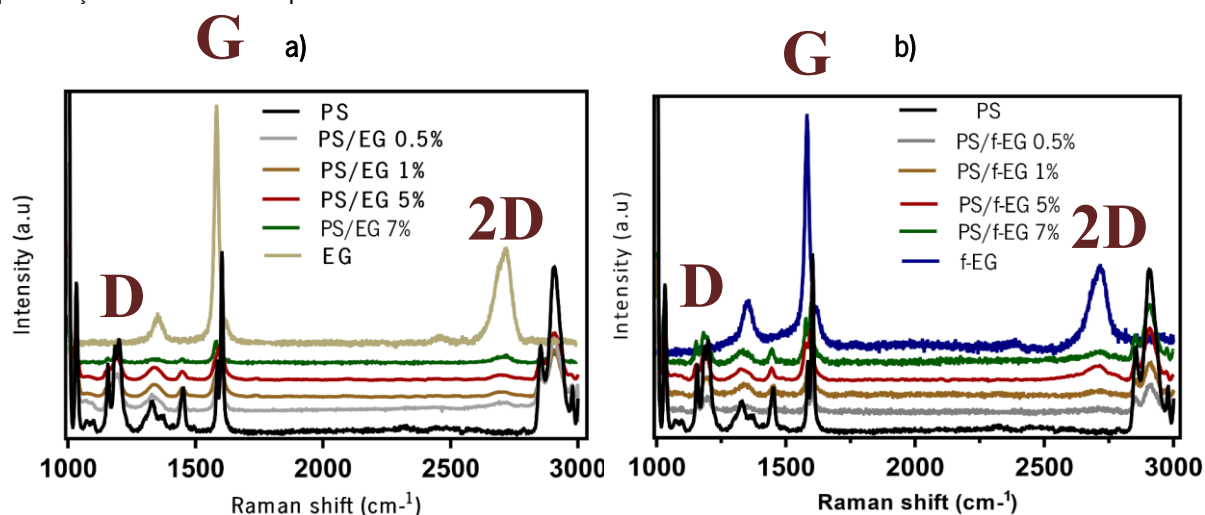


Figura 23: Espectros Raman dos filamentos a) PS/EG e b) PS/f-EG.



## 4.1.8 Análise dinâmico-mecânica

A técnica de DMA é adequada para caracterizar as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos materiais. Foram realizados três ensaios de cada amostra dos filmes produzidos por moldação por compressão. A realização destes ensaios teve como principal objetivo avaliar de que forma a incorporação das grafites EG e f-EG afetou as propriedades mecânicas do poliestireno.

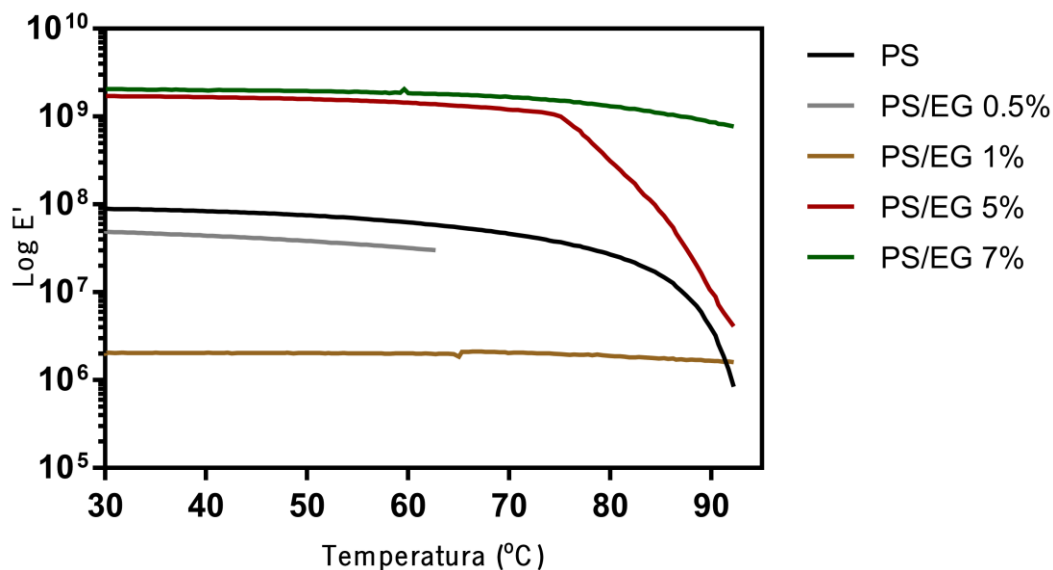


Figura 24: Curvas do módulo de armazenamento dos filmes de PS/EG.

A Figura 24 apresenta a variação de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura do PS puro e dos compósitos PS/EG. Observa-se que o módulo de armazenamento aumenta, com o aumento da percentagem de incorporação de grafite, notando-se uma grande diferença entre as percentagens de 5, 7wt% e as restantes. As curvas obtidas apresentam um comportamento dinâmico-mecânico que é característico de polímeros amorfos, ou seja, a temperatura de transição vítrea é caracterizada pela queda do módulo de armazenamento durante o aquecimento.

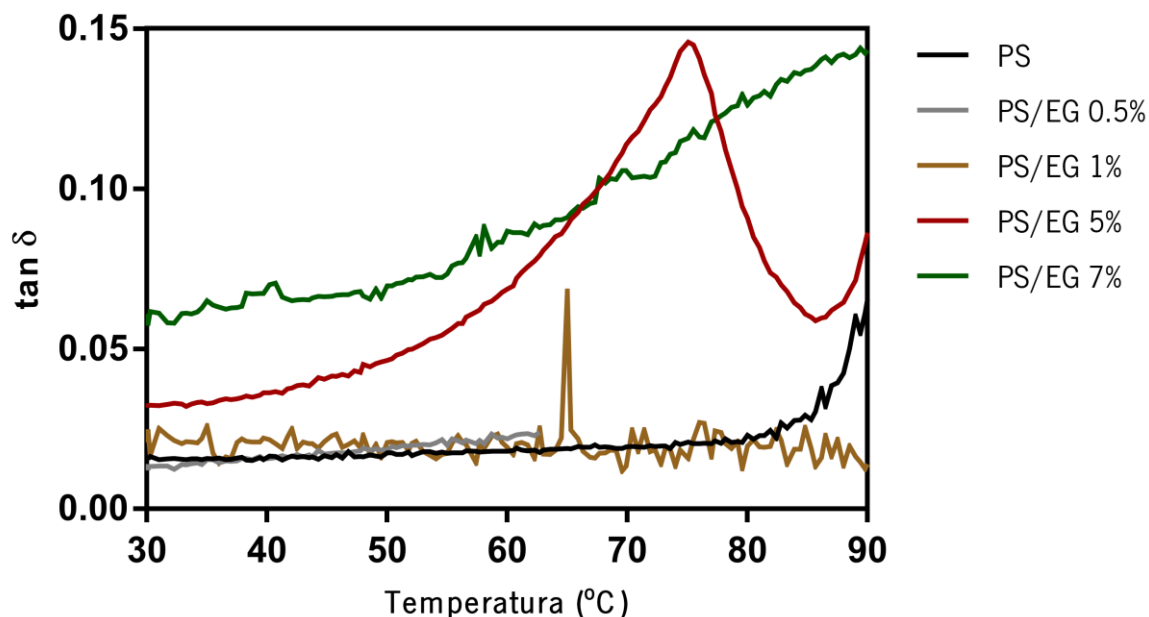


Figura 25: Curvas da tangente de perda dos filmes de PS/f-EG.

Na Figura 25, encontra-se representada a  $\tan \delta$  (razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento) dos compósitos PS/EG função da temperatura. Esta  $\tan \delta$  relaciona a energia que é dissipada por mecanismos viscoelásticos com a energia que é armazenada.

Como se pode observar pela Figura 25, o compósito com 5 wt% de EG apresenta um pico evidente. Este pico permite determinar a temperatura de transição vítrea da amostra. Neste caso a temperatura de transição vítrea, medida como a temperatura do máximo de  $\tan \delta$ , é de 75.5 °C. Esta temperatura está relacionada com a queda na curva do módulo de armazenamento do compósito PS/EG 5%, apresentado na Figura 24.

Na Figura 26 encontram-se as curvas do módulo de armazenamento referente aos nanocompósitos PS/f-EG. Como se pode analisar, neste caso o nanocompósito com percentagem de incorporação de 1wt%, apresenta um módulo de armazenamento superior aos restantes que possuem maiores percentagens de incorporação. Observa-se que nestas curvas ainda é mais evidente que os nanocompósitos apresentam o comportamento característico dos polímeros amorfos. Sendo possível observar quedas abruptas nas curvas do módulo de armazenamento. Estas quedas abruptas refletem-se em picos nas curvas da tangente, como se observa na Figura 30.

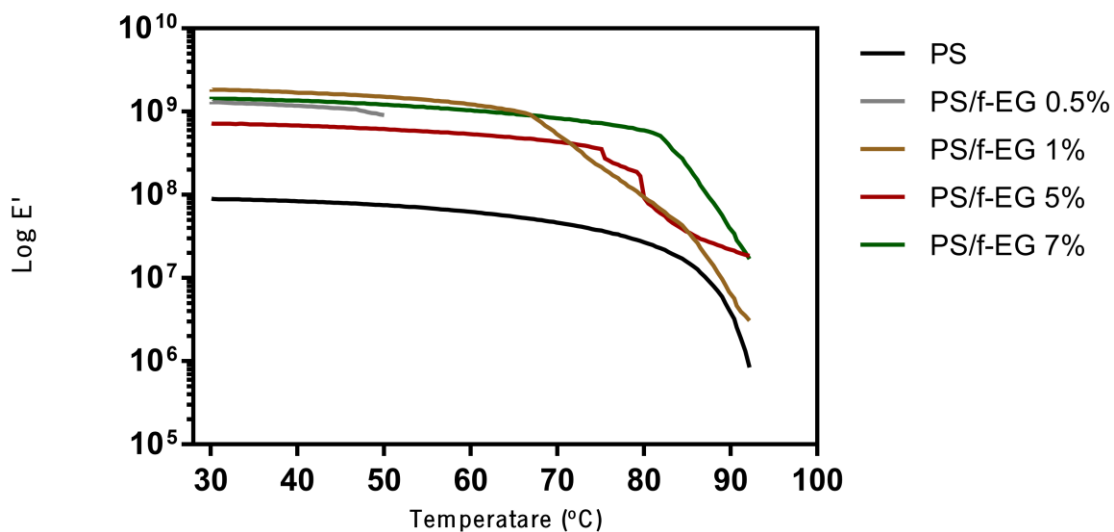


Figura 26: Curvas do módulo de armazenamento dos filmes de PS/f-EG.

Como visto anteriormente, através destes picos na curva tangente, é possível determinar a temperatura de transição vítrea. Portanto ao observar a Figura 27, conclui-se que a Tg dos compósitos com a percentagem de incorporação de 1, 5 e 7 wt% é de cerca 66.9 °C, 80°C e 81.4 °C, respectivamente.

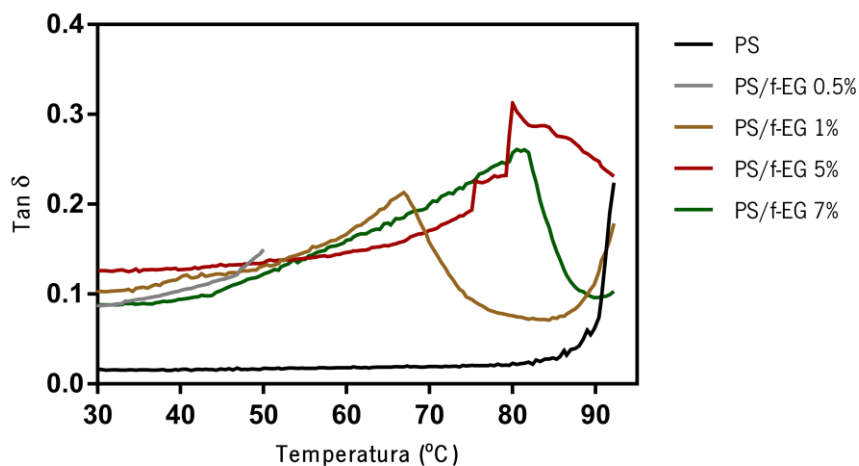


Figura 27: Curvas da tangente de perda dos filmes de PS/f-EG.

#### 4.1.9 Ensaio de Tração

De forma a complementar a caracterização mecânica dos nanocompósitos, foram preparadas seis amostras dos filamentos, moldadas por moldação por compressão a quente. Estas amostras foram sujeitas a ensaios de tração axial, de forma a analisar o efeito da incorporação da grafite nas propriedades mecânicas do poliestireno. Na Figura 28, encontram-se representados os valores de tensão de rotura calculados através dos resultados obtidos nos ensaios de tração uniaxial.

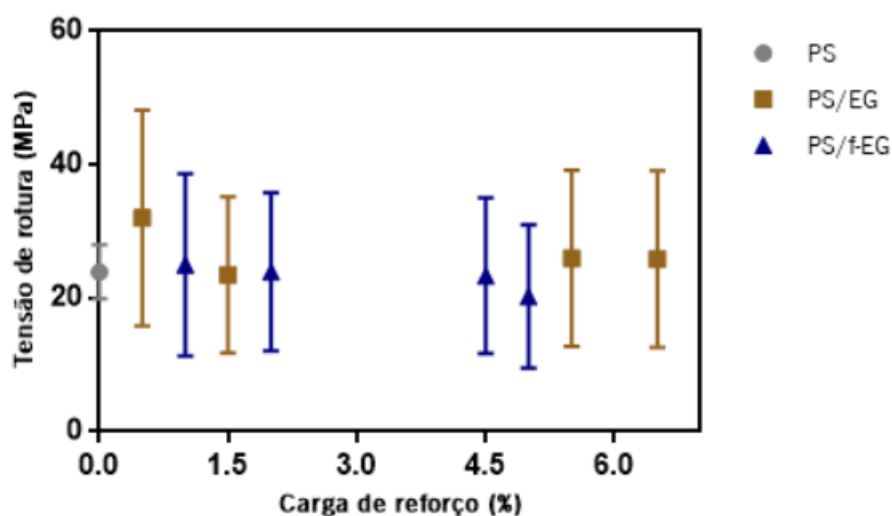


Figura 28: Tensão de rotura do PS e dos vários nanocompósitos.

Ao observar o gráfico da Figura 28, verifica-se que a grafite quase não influenciou a tensão de rotura da matriz, existindo apenas um pequeno aumento desta nos diversos nanocompósitos, quando comparados com as amostras de PS puro (carga 0).

Na Figura 29, encontram-se representados os valores de módulo de Young do PS e dos vários nanocompósitos. O módulo de Young aumentou ligeiramente para os compósitos quando comparado com o PS (carga 0), no entanto verifica-se que o módulo dos nanocompósitos com EG aumentaram de uma forma mais significativa do que os restantes.

De uma forma geral, conclui-se que a incorporação das grafites na quantidade de 0.5, 1, 5 e 7wt%, não afetaram significativamente as propriedades mecânicas da matriz de poliestireno, estes resultados podem estar relacionados com o facto destes ensaios não serem muito reprodutivos.

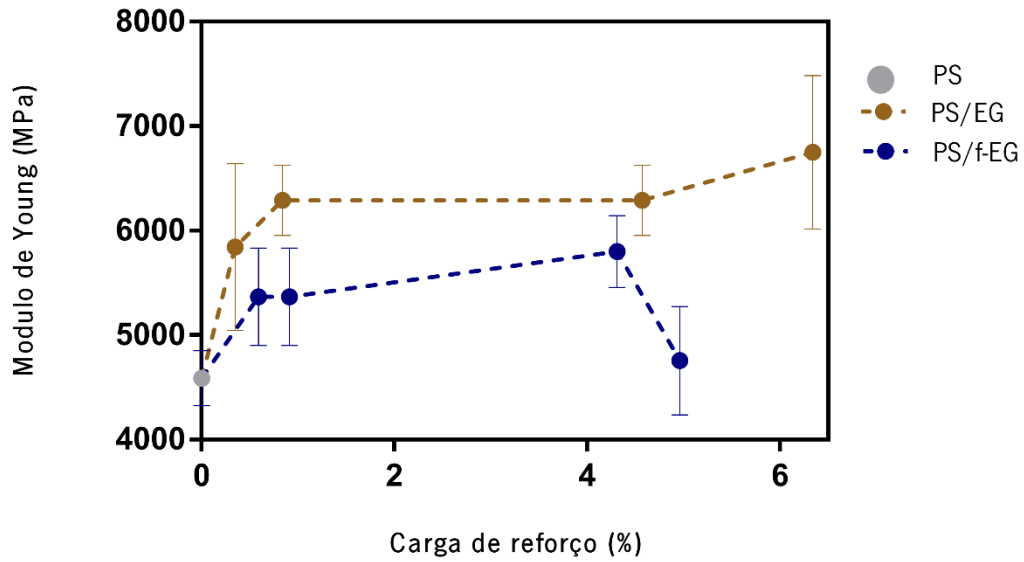


Figura 29: Módulo de Young do PS e dos vários nanocompósitos.

4.1.10 Medição das propriedades elétricas

Cada um dos filamentos nanocompósitos produzidos foi sujeito a um ensaio para determinar de que forma é que a grafite (quer a EG como a f-EG) influencia a resistividade do compósito. Como se sabe o PS é um polímero altamente resistivo e a incorporação de grafite pode reduzir essa resistividade. A Figura 30, mostra que os filamentos de PS/EG e PS/f-EG apresentam os mesmos comportamentos para cada percentagem de incorporação da respetiva grafite. Reparando no gráfico obtido, notasse que não existe diferença evidente ente o filamento de PS puro e os diversos nanocompósitos, portanto, como é evidente ao analisar a Figura, o limiar de percolação não foi atingido, isto é, a percentagem de incorporação de carga não foi suficiente para a criação de uma rede conectora que permite a deslocação dos eletrões nos filamentos.

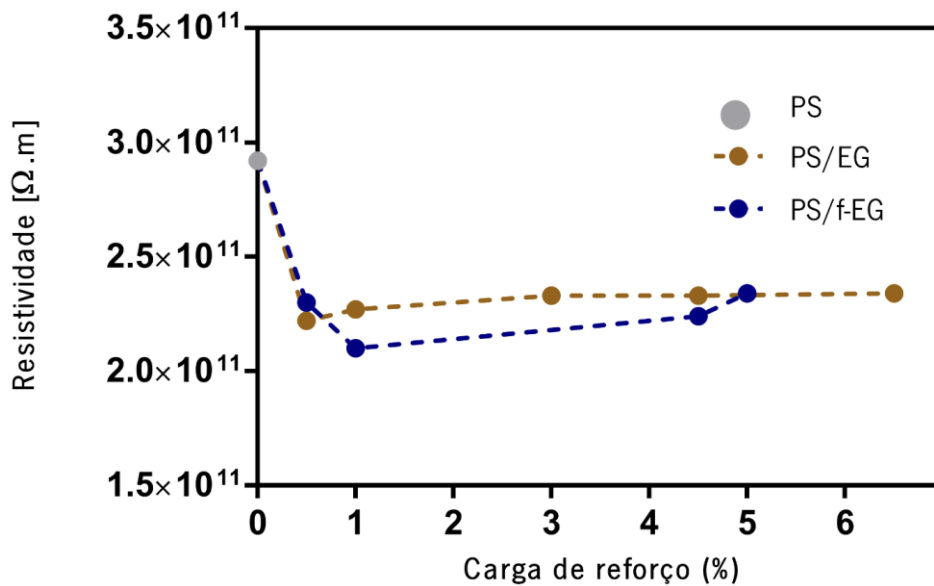


Figura 30: Condutividade elétrica dos filamentos em função da percentagem de carga.

## 5. CONCLUSÕES

A realização deste projeto teve como principal propósito a produção de nanocompósitos de poliestireno com grafite exfoliada e grafite exfoliada e funcionalizada, com o objetivo de analisar a influência da incorporação do material do reforço e a sua dispersão na matriz polimérica. Para tal foram preparados nanocompósitos com percentagens de incorporação de cerca de 0.5, 1, 5, 7 wt% de EG e f-EG, que foram preparados por extrusão numa mini extrusora duplo fuso. Apesar da dificuldade sentida na calibração desejada para os filamentos extrudidos, verifica-se que estes foram extrudidos dentro do intervalo dimensional desejado.

Para analisar os nanocompósitos e os filamentos produzidos recorreu-se a estudos térmicos, mecânicos, entre outros.

O MFI das várias composições mostrou uma redução com o aumento da percentagem de incorporação, tal deve-se ao facto de as nanopartículas de grafite dificultarem a mobilidade molecular do compósito.

Um dos desafios foi realizar a funcionalização da grafite de forma eficiente. Esta foi confirmada pelo TGA que se realizou ao pó da EG e da f-EG, verificou-se que a funcionalização ocorreu de forma correta, existindo uma perda de massa no ensaio realizado ao pó da f-EG, esta perda de massa é indicativa da degradação dos grupos químicos formados na superfície da grafite durante a funcionalização.

Relativamente à caracterização térmica, os ensaios de DSC e de TGA mostraram que a incorporação da grafite não afetou a degradação térmica do PS. Sendo que, através do TGA, verificou-se que os nanocompósitos de PS/EG apresentam uma percentagem de incorporação mais próxima da percentagem nominal. Além disso, os nanocompósitos reforçados com f-EG, sofrem uma maior perda de massa quando comparados com os nanocompósitos reforçados com EG. Possivelmente, isto deve-se à perda dos grupos químicos ligados covalentemente na superfície da grafite funcionalizada.

Ao observar os resultados dos ensaios SEM, averigua-se que de uma forma geral a grafite se encontra bem dispersa no polímero e formou uma boa interface com a matriz polimérica.

No que diz respeito aos ensaios mecânicos, verifica-se através das curvas de DMA que as amostras produzidas apresentam um comportamento dinâmico-mecânico que é característico de polímeros amorfos, além disso, o módulo de armazenamento aumenta com o aumento da incorporação de carga, verificando-se que para as concentrações maiores o módulo aumenta consideravelmente. No

entanto através dos resultados dos ensaios de tração, conclui-se que a incorporação das grafites não influencia significativamente as propriedades mecânicas do PS.

Por fim, no que diz respeito às propriedades elétricas dos filamentos produzidos, verifica-se que a percentagem de incorporação de grafite não foi suficiente para se atingir o limiar de percolação.



## PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a dar continuidade ao projeto realizado até agora, segure-se os seguintes tópicos de trabalho:

- Explorar percentagens baixas de reforço para melhorar as propriedades mecânicas do compósito;
- Otimizar o processamento de forma a obter melhor precisão no diâmetro do filamento;
- Selecionar um poliestireno com propriedades reológicas mais interessantes para a produção de filamento de modo obter filamentos com boas características para FDM.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. M. F. M. Ventura, "Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas," *Ciência Tecnol. dos Mater.*, vol. 21, pp. 10–19, 2009.
- [2] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, "A route for polymer nanocomposites with engineered electrical conductivity and percolation threshold," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 2, pp. 1089–1103, 2010.
- [3] A. Yasmin, J. J. Luo, and I. M. Daniel, "Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 9, pp. 1179–1186, 2006.
- [4] S. Desai and J. Njuguna, "Enhancement of thermal conductivity of materials using different forms of natural graphite," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 40, no. 1, 2012.
- [5] C. F. de P. Oliveira, N. R. Demarquette, D. J. Carastan, and G. J. M. Fachine, "Fotodegradação de compósitos de poliestireno/argila montmorilonita: efeito do tipo de argila e presença de sal," *Polímeros*, vol. 22, no. 1, pp. 13–21, 2012.
- [6] A. Zizumbo, A. Licea-Claverie, E. Lugo-Medina, E. Garcia-Hernández, D. Madrigal, and R. Zitzumbo, "Polystyrene composites prepared with polystyrene grafted-fibers of sugarcane bagasse as reinforcing material," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 1, pp. 33–41, 2011.
- [7] H. Xuemei and Y. Hao, "Fabrication of polystyrene/detonation nanographite composite microspheres with the core/shell structure via pickering emulsion polymerization," *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013.
- [8] D. A. Nguyen, Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, C. M. Shin, and B. K. Kim, "Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet," *Polym. Int.*, vol. 58, no. 4, pp. 412–417, 2009.
- [9] A. Naz, A. Kausar, M. Siddiq, and M. A. Choudhary, "Comparative Review on Structure, Properties, Fabrication Techniques, and Relevance of Polymer Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotube and Graphite Fillers," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 2, pp. 171–198, 2016.
- [10] K. S. Krishnan and N. Ganguli, "Large anisotropy of the electrical conductivity of graphite [3]," *Nature*, vol. 144, no. 3650, p. 667, 1939.
- [11] H. O. Pierson, "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes," *Handb. Carbon, Graph. Diam. Fullerenes*, pp. 25–69, 1993.
- [12] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, "Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008.
- [13] A. Nasir, A. Kausar, and A. Younus, "Polymer/Graphite Nanocomposites: Physical Features, Fabrication and Current Relevance," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, no. 7, pp. 750–770, 2015.
- [14] J. J. Karippal, H. N. Narasimha Murthy, K. S. Rai, M. Krishna, and M. Sreejith, "The processing and characterization of MWCNT/Epoxy and CB/Epoxy nanocomposites using twin screw extrusion," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 12, pp. 1207–1213, 2010.
- [15] M. Terrones *et al.*, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications," *Nano Today*, vol. 5, no. 4, pp. 351–372, 2010.
- [16] J. G. Speight, "Handbook of petroleum product analysis (2nd edition)," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [17] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, 2011.
- [18] A. Naz, A. Kausar, and M. Siddiq, "Influence of Graphite Filler on Physicochemical Characteristics

- of Polymer/Graphite Composites: A Review,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 6, pp. 604–625, 2016.
- [19] D. M. Riggs, R. J. Shuford, and R. W. Lewis, “Graphite Fibers and Composites,” *Handb. Compos.*, pp. 196–271, 1982.
- [20] I. Jeon and D. W. Chang, “Functionalization of Carbon Nanotubes,” *Carbon Nanotub. - Polym. Nanocomposites*, pp. 91–110, 2011.
- [21] B. Neha, K. S. Manjula, B. Srinivasulu, and S. C. Subhas, “Synthesis and Characterization of Exfoliated Graphite / ABS Composites,” *Open J. Org. Polym. Mater.*, vol. 2, no. October, pp. 74–78, 2012.
- [22] B. Debelak and K. Lafdi, “Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 9, pp. 1727–1734, 2007.
- [23] N. York, “Review Exfoliation of graphite,” *New York*, vol. 22, no. 12, pp. 4190–4198, 1987.
- [24] E. Vázquez and M. Prato, “Functionalization of carbon nanotubes for applications in materials science and nanomedicine,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, no. 4, pp. 853–861, 2010.
- [25] J. Yu *et al.*, “The Covalently Organic Functionalization of Graphene: Methodologies and Protocols,” *Curr. Org. Chem.*, vol. 20, pp. 1284–1298, 2016.
- [26] M. Assali *et al.*, “Non-Covalent Functionalization of Graphene Sheets with Surfactants and their Antibacterial Activity,” *Palest. Med. Pharm. J.*, vol. 1, no. 2, pp. 65–72, 2016.
- [27] M. C. Paiva *et al.*, “Controlled functionalization of carbon nanotubes by a solvent-free multicomponent approach,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7379–7386, 2010.
- [28] V. Georgakilas *et al.*, “Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 9, pp. 5464–5519, 2016.
- [29] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, “Chemistry of carbon nanotubes,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 3, pp. 1105–1136, 2006.
- [30] G. S. B. M. Soltani Nejad, M. Khatami, “Effect of gold nanoparticles on postoperative peritoneal adhesions in rats,” *Nanomed. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 217–222, 2015.
- [31] M. Maggini, G. Scorrano, and M. Prato, “Addition of Azomethine Ylides to C60: Synthesis, Characterization, and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 21, pp. 9798–9799, 1993.
- [32] S. E. Hachani, A. Meghezzi, M. Slimani, and N. Nebbache, “Influence of talc incorporation on the thermal properties of polystyrene composites,” *Int. J. Chem. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 1236–1242, 2016.
- [33] C. C. Ibeh, *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. 2011.
- [34] Environmental Protection Agency, “Organic Chemical Process Industry 6.6.3-1,” vol. 91.
- [35] J. L. Gurman, L. Baier, and B. C. Levin, “Polystyrene: A Review of the Literature and on the products of Thermal Decomposition and Toxicity.pdf,” *Fire Mater.*, vol. 11, no. January, pp. 109–130, 1987.
- [36] C. Lynwood, *Polystyrene: Synthesis, Synthesis, Characteristics and Applications*. 2014.
- [37] M. Worzakowska, “Poly(trimethylolpropane trimethacrylate) modified with esters derivatives of 3-phenylprop-2-en-1-ol,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 132, no. 1, pp. 225–232, 2018.
- [38] A. Domingues, N., Covas, J. A., Gaspar, “Modelação da Mistura de Polímeros em Extrusoras Monofuso,” 2004.
- [39] T. Whelan and D. Dunning, “The Dynisco Extrusion Processors Handbook,” 1988.
- [40] M. Lipponen, “Designing extrusion die for 3D filament manufacturing,” p. 49, 2015.
- [41] J. A. Covas and A. Gaspar-Cunha, *Chapter 5 - Polymer Extrusion - Setting the Operating Conditions and Defining the Screw Geometry*. 2011.
- [42] C. P. Buckley and C. B. Bucknall, “Extrusion 1,” p. 16, 1998.

- [43] U. V Vis, "Technical Guide," no. May, 2005.
- [44] C. H. Verlag, "Table of Contents Chan I . Chung Extrusion of Polymers Theory & Practice ISBN : 978-3-446-42409-8 For further information and order see or contact your bookseller .," pp. 3–8.
- [45] P. Kubik *et al.*, "The influence of design and processing parameters on the mixing performance of a fluted mixer," *Annu. Tech. Conf. - ANTEC, Conf. Proc.*, vol. 2, pp. 1481–1488, 2013.
- [46] S. Extruders, "Compounding with," vol. 16, no. 4, pp. 251–262, 1997.
- [47] A. Lawal and D. M. Kalyon, "Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 17, pp. 1325–1338, 1995.
- [48] C. G. Gogos, Z. Tadmor, D. M. Kalyon, P. Hold, and J. A. Biesenberger, "Polymer Processing: an Overview.," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 83, no. 6, pp. 33–58, 1987.
- [49] T. Goma-Bilongo, F. Couenne, C. Jallut, Y. Le Gorrec, and A. Di Martino, "Dynamic modeling of the reactive twin-screw corotating extrusion process: Experimental validation by using inlet glass fibers injection response and application to polymers degassing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 35, pp. 11381–11388, 2012.
- [50] P. Andersen, "Fundamentals of twin-screw extrusion polymer melting: Common pitfalls and how to avoid them," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1664, no. 2015, pp. 1–6, 2015.
- [51] J. Breitenbach, "Melt extrusion: from process to drug delivery technology," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 54, no. 2, pp. 107–117, 2002.
- [52] S. Yamada *et al.*, "Analytical and Experimental Evaluation of Dispersive Mixing Performance of Special Rotor Segments in a Corotating Twin-Screw Extruder," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 15, pp. 1577–1585, 2016.
- [53] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008.
- [54] P. Henrique, C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [55] L. Chen, D. Rende, L. S. Schadler, and R. Ozisik, "Polymer nanocomposite foams," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 12, pp. 3837–3850, 2013.
- [56] N. Uthaman, A. Majeed, and Pandurangan, "Impact Modification of Polyoxymethylene (POM)," *E-Polymers*, pp. 1–9, 2006.
- [57] K. Waseem and H. Nawaf, "Polymer nanocomposites–synthesis techniques, classification and properties," *Sci. Appl. Tailored Nanostructures*, pp. 50–67, 2016.
- [58] B. Ribeiro, E. Cocchieri, and M. Leali, "Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli ( sulfeto de fenileno ) reforçados com nanotubos de carbono Electrical and Thermal study of carbon nanotubes reinforced poly ( phenylene sulfide ) nanostructured composite," vol. 25, no. 1, pp. 94–100, 2015.
- [59] P. Aeron, G. Cep, and A. E. Gomes, "17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.," no. 1, pp. 3247–3258, 2006.
- [60] I. Different, "Chapter 2," pp. 13–59, 2015.
- [61] A. C. C. Esteves, A. Barros-Timmons, and T. Trindade, "Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos," *Quim. Nova*, vol. 27, no. 5, pp. 798–806, 2004.
- [62] B. A. Alshammari, A. N. Wilkinson, and G. Almutairi, "Electrical , Thermal , and Morphological Properties of Poly ( ethylene terephthalate ) -Graphite Nanoplatelets Nanocomposites," vol. 2017, 2017.
- [63] S. Ganguli, A. K. Roy, and D. P. Anderson, "Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 5, pp. 806–817, 2008.

- [64] J. Roussel and B. Boutevin, "Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization," *Polym. Int.*, vol. 50, no. 9, pp. 980–985, 2001.
- [65] R. Araújo, M. C. Paiva, M. F. Proença, and C. J. R. Silva, "Functionalization of carbon nanofibres by 1,3-dipolar cycloaddition reactions and its effect on composite properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 5, pp. 806–810, 2007.
- [66] P. D. D. C. De, M. C. G. Rocha, and F. M. B. Coutinho, "Índice de Fluidez," pp. 33–37.
- [67] "2 . THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS Methods and Classification Methods of the Thermal Analysis :"
- [68] E. Raman, E. Raman, C. V. Raman, M. Raman, and N. M. Raman, "Espectroscopia\_Raman\_4.pdf," 1928.
- [69] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [70] N. Pagnoncelli Lorandi, M. Odila Hilário Cioffi, and H. Ornaghi Jr., "Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos," *Sci. cum Ind.*, vol. 4, no. 1, p. 48, 2016.

## 6. ANEXO I – IMAGENS OBTIDAS POR SEM

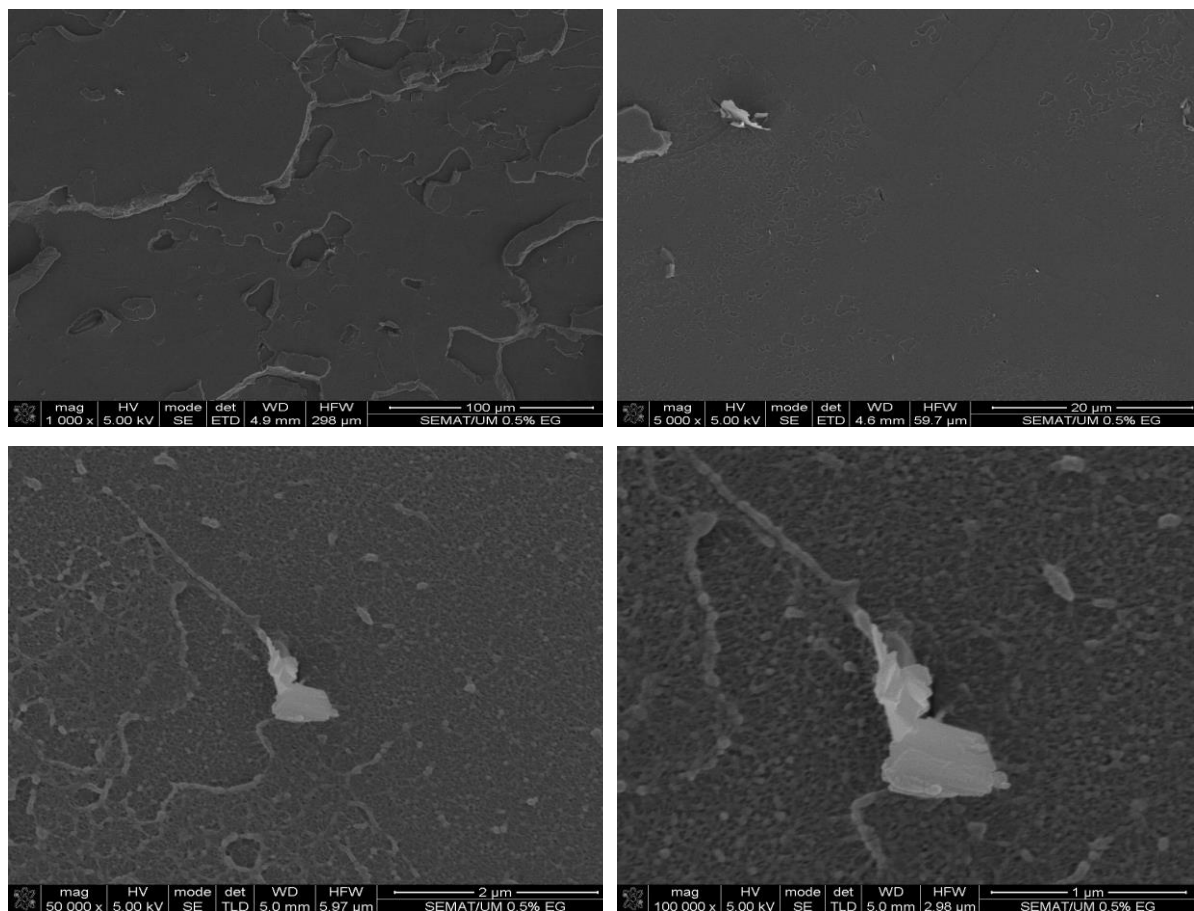


Figura 31: Imagens obtidas por SEM de PS/EG 0.5%.

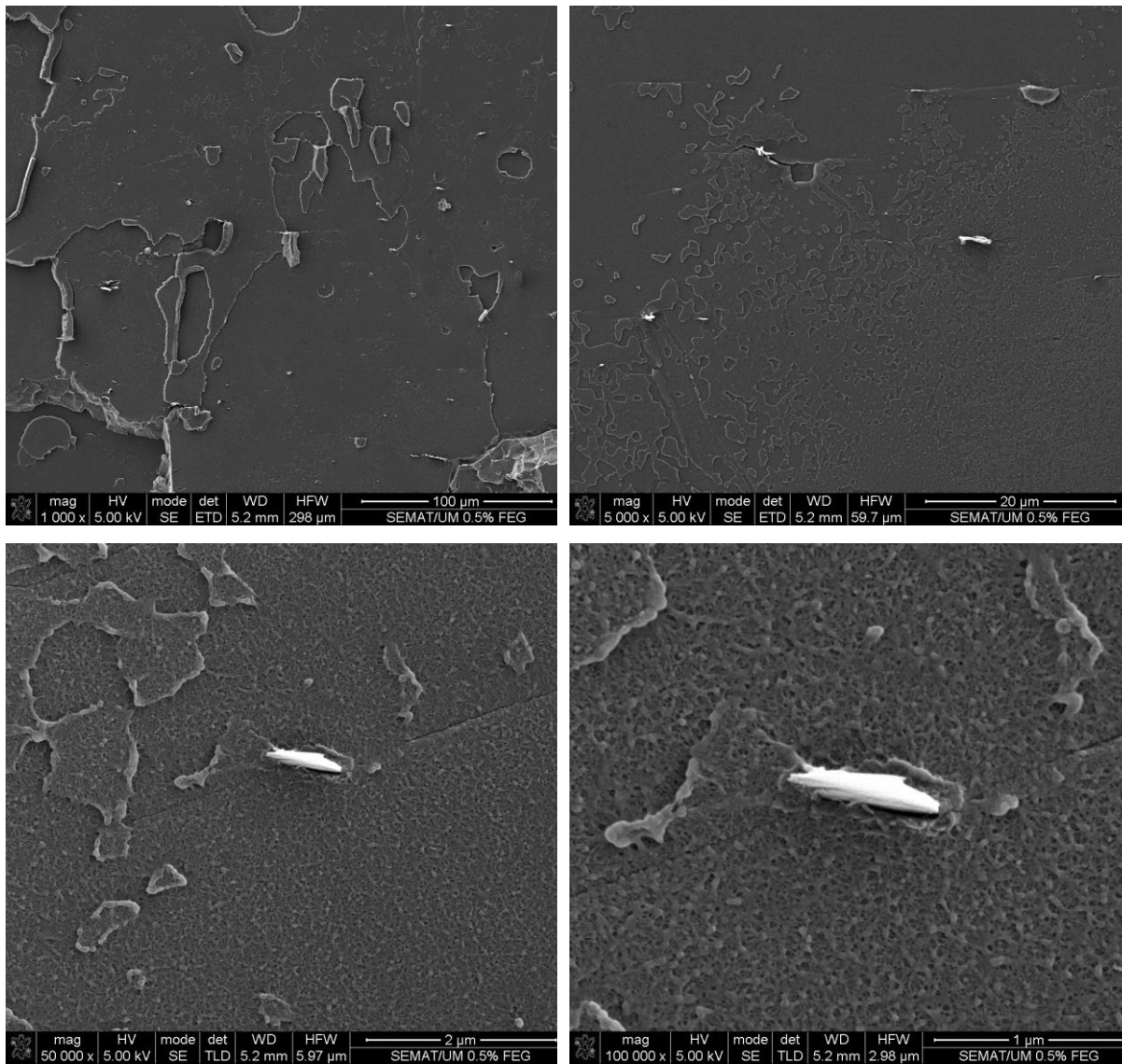


Figura 32: Imagens obtidas por SEM de PS/fEG 0.5%.