



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Joana Raquel da Silva Rompante

**Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de microcápsulas de poliamida e grafeno**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do

Professor Doutor Zlatan Denchev

Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

Outubro de 2017

## DECLARAÇÃO

Nome: Joana Raquel da Silva Rompante

Endereço eletrónico: joanarompante@gmail.com Telefone: 912288192

Cartão do Cidadão: 14160016

Título da dissertação: Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de microcápsulas de poliamida e grafeno.

Orientadores:

Professor Doutor Zlatan Denchev

Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

Ano de conclusão: 2017

Mestrado 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.

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura:

## AGRADECIMENTOS

A realização deste projeto só foi possível graças ao contributo de variadas pessoas às quais deixo aqui o meu sincero agradecimento, em particular:

Ao Professor Doutor Zlatan Denchev e à Professora Doutora Conceição Paiva pela excelente orientação, disponibilidade, atenção e pronta-ajuda que tiveram comigo ao longo de todos estes meses.

À Doutora Nadya Dencheva por toda a ajuda prestada, assim como todos os conhecimentos que me transmitiu.

Agradeço também à aluna de doutoramento Filipa Oliveira por toda o auxílio que me proporcionou e pela sua disponibilidade e paciência para comigo.

Aos técnicos do departamento de Engenharia de Polímeros, ao Sr. Manuel Escourido, ao Sr. Francisco Mateus e ao Engenheiro Maurício Malheiro pela ajuda na realização dos ensaios.

Agradeço também a todos os meus colegas de laboratório por todo o apoio e incentivo que me transmitiram ao longo deste processo.

A todos os meus amigos em especial ao Pedro Silva por todo o apoio e amizade, pela força que me passou sem nunca me deixar desistir.

Aos meus pais que me proporcionaram a realização deste percurso académico e por todo o amor, carinho e apoio nesta jornada.

Ao Hélder Pinho por tudo!

A todos, Muito Obrigada!



## RESUMO

Este projeto apresenta duas fases principais: a exfoliação de diferentes tipos de grafite através de diversas soluções; a síntese de microcápsulas (MCC) de poliamida 6 contendo grafite exfoliada nos seus núcleos.

A exfoliação da grafite foi estudada sob a ação de um solvente (tolueno) ou por dissolução de um agente de dispersão, o aminopireno, em tolueno, por aplicação de ultrassons. Todas as suspensões foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelhos de forma a avaliar qual o tipo de grafite mais adequado para a fase seguinte – a síntese das microcápsulas.

A reação de polimerização foi realizada em suspensão na presença da grafite exfoliada em concentrações compreendidas entre 0,7% e 3,6%, tanto em tolueno como numa solução de aminopireno em tolueno. Destas reações resultam microcápsulas que contêm nos seus núcleos grafite exfoliada. Numa fase seguinte estas microcápsulas foram processadas por moldação por compressão para formar compósitos poliméricos que foram depois caracterizados.

Para avaliar as propriedades das microcápsulas e dos compósitos de PA6/GE foram realizados diversos ensaios de caracterização. A caracterização morfológica e estrutural foi baseada na análise granulométrica e microscopia eletrónica de varrimento. Tanto os pós como os compósitos foram submetidos a ensaios térmicos: calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica. Todas as placas moldadas foram caracterizadas quanto às propriedades mecânicas (ensaio de tração) e elétricas (resistividade volúmica).

OS resultados dos ensaios realizados mostram que os materiais com grafite exfoliada são resistivos e termicamente mais estáveis em relação à matriz de referência – PA6. Também se observou um aumento significativo do módulo de Young (29-43%) em relação à PA6.

Palavras-Chave: Grafite, exfoliação, microcápsulas, polimerização aniónica de lactamas, compósito polimérico, medições de condutividade



## ABSTRACT

This project presents two main phases: the exfoliation of different types of graphite by various solutions; synthesis of polyamide 6 microcapsules (MCC) containing graphene in their cores.

The graphite exfoliation was performed under the action of a solvent (toluene) or a dissolution of a dispersing agent (aminopyrene) in a solvent (toluene) via sonication. All the suspensions were characterized by UV-VIS spectroscopy, thermogravimetric analysis and FT-IR with ATR to understand which type of graphite is most suitable for the next phase – synthesis of the microcapsules.

The polymerization reaction was carried out in suspension in the presence of the exfoliated graphite (load) in concentrations ranging between 0,7% and 3,6%, both in toluene and in an aminopyrene solution in toluene. These reactions resulted in microcapsules containing exfoliated graphite in their core, which in a next stage were processed and transformed into polymeric composites by compression moulding technique that were later characterized.

To evaluate the microcapsules and PA6/GE composites, several characterization tests were performed. The morphological and structural characterization were done through particle size analysis and scanning electron microscopy. Both powders and composites were subjected to thermal tests: differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis. All the composites were also characterized by mechanical– tensile tests – and electrical tests – volume resistivity.

The results of the tests show that the materials with exfoliated graphite are electrically resistive and thermally more stable, observing improvements compared to the reference matrix – PA6. There are also significant improvements in relation to Young's modulus (29-43%) compared to the PA6.

Keywords: Graphite, exfoliation, microcapsules, activated anionic polymerization of lactams, polymer composite, conductivity measurements.





## ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xix
capítulo 1: introdução.....	1
1.1. Grafite.....	1
1.2. Grafeno.....	3
1.2.1. Exfoliação da grafite.....	4
1.3. Microencapsulação.....	9
1.4. Compósitos de matriz polimérica.....	11
1.4.1. Poliamida.....	12
1.5. Métodos de preparação de compósitos poliméricos termoplásticos.....	13
1.6. Polimerização aniónica ativada na produção de compósitos de PA6.....	14
1.7. Motivação e objetivos.....	16
Capítulo 2: Materiais e procedimentos experimentais.....	19
2.1. Preparação das suspensões em tolueno.....	19
2.1.1. Materiais e reagentes utilizados na preparação das suspensões aquosas.....	19
2.1.2. Designação das amostras.....	21
2.1.3. Procedimento experimental.....	22
2.1.3.1. Estudos da dispersão da grafite.....	22
2.2. Síntese de microcápsulas de PA6/Grafite exfoliada.....	26
2.2.1. Esquema da reação.....	26
2.2.2. Materiais e reagentes utilizados na reação polimérica.....	27
2.2.3. Procedimento experimental.....	27
2.3. Moldação por compressão dos compósitos de PA6/Grafite exfoliada.....	28
2.3.1. Designação das amostras.....	29
2.4. Técnicas de caracterização utilizadas.....	30

2.4.1. Caracterização morfológica e estrutural .....	30
2.4.1.1. Análise granulométrica .....	30
2.4.1.2. Microscopia eletrônica de varrimento – SEM .....	30
2.4.2. Análise espectral de polímeros.....	31
2.4.2.1. UV-visível .....	31
2.4.2.2. FT-IR: Refletância total atenuada (ATR).....	31
2.4.3. Caracterização térmica .....	32
2.4.3.1. Calorimetria diferencial de varrimento – DSC.....	32
2.4.3.2. Análise termogravimétrica – TGA .....	32
2.4.4. Caracterização mecânica .....	33
2.4.4.1. Ensaio de tração.....	33
2.4.5. Caracterização elétrica .....	34
2.4.5.1. Resistividade volúmica.....	34
Capítulo 3: Discussão de resultados.....	35
3.1. Preparação das suspensões aquosas.....	35
3.1.1. Estudos da dispersão da grafite.....	36
3.1.1.1. Estudo da influência dos diferentes parâmetros de exfoliação – Tipo de grafite, solução de exfoliação e tempo de ultrassons .....	36
3.1.1.2. Estudo da influência do tempo de aplicação de ultrassons na concentração das suspensões	39
3.1.1.3. Estudo da estabilidade das suspensões ao longo do tempo .....	41
3.1.2. Dispersão da grafite – Conclusões gerais.....	46
3.2. Síntese de microcápsulas de PA6/Grafite exfoliada.....	47
3.3. Caracterização morfológica e estrutural .....	50
3.3.1. Análise Granulométrica.....	50
3.3.2. Microscopia eletrônica de varrimento – SEM.....	56
3.4. Caracterização térmica .....	62
3.4.1. Calorimetria diferencial de varrimento – DSC .....	62
3.4.2. Análise Termogravimétrica - TGA .....	70
3.5. Caracterização mecânica .....	82
3.5.1. Ensaio de tração .....	82

.....	84
3.6. Caracterização elétrica.....	86
3.6.1. Resistividade volúmica .....	86
Capítulo 4: Conclusões e trabalhos futuros.....	89
Referências Bibliográficas .....	93
Anexo i – Ficha técnica da grafite GnP C.....	97
Anexo ii – Ficha técnica da grafite GnP H5.....	99
Anexo iii – Estudo da influência do tempo de aplicação de ultrassons na concentração das suspensões .....	101
Anexo iv – Estudo da estabilidade das suspensões ao longo do tempo .....	103
Anexo v – Imagens das análises SEM .....	105



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura tridimensional da grafite. [4].....	2
Figura 2: Folha de grafeno. [10].....	3
Figura 3: (a) Grafeno, (b) Fulereo, (c) Nanotubo, (d) grafite. [10] .....	3
Figura 4: Esquema representativo do processo de moinho de bolas. [17] .....	4
Figura 5: Representação esquemática do processo de oxidação da grafite. [45] .....	5
Figura 6: Estruturas moleculares dos derivados do pireno usados para exfoliar grafite. [18] ...	6
Figura 7: Estrutura química de solventes comuns usados no processo de exfoliação da grafite. [18] .....	7
Figura 8: À esquerda - Benzeno; À direita - Tolueno. [18] .....	8
Figura 9: Estrutura de uma microcápsula. Shell - casca; Core - núcleo. [22].....	9
Figura 10: Morfologia das microcápsulas: (a) mononuclear, (b) polinuclear, (c) matricial. [46] .....	10
Figura 11: Constituição de um material compósito. Matrix – Matriz; Reinforcing – reforço. [23] .....	11
Figura 12: Mecanismo reacional de uma AAROP. Legenda: B - Iniciador da reação; R - Ativador da reação. [24].....	15
Figura 13: Fluxograma das tarefas desenvolvidas na dissertação.....	17
Figura 14: Estruturas químicas - Tolueno (à esquerda); Tolueno (À direita). .....	20
Figura 15: (a) Grafite; (b) Solventes usados: tolueno e uma solução de aminopireno em tolueno; (c) Folhas de grafite exfoliadas; (d) Sonda de ultrassons.....	22
Figura 16: Reação de síntese de microcápsulas (MCC) de PA6/GE por AAROP. Legenda: C20 - Ativador; DL - Iniciador; ECL - Monómero de $\epsilon$ -caprolactama. ....	26
Figura 17: (a) MCC de PA6/Grafite exfoliada; (b) MCC antes da moldação por compressão; (c) Compósitos obtidos por moldação por compressão. ....	28
Figura 18: Efeitos do tempo de aplicação de ultrassons e concentração de aminopireno nas diferentes grafites utilizadas.....	38
Figura 19: Espectro UV-visível de: a) GnP H5 4; b) GnP C5; c) Gráfico de absorvância para 660 nm de GnP H5 e GnP C5. ....	40
Figura 20: Resultado do estudo da influência da ação da gravidade no comportamento das suspensões: a) solução de aminopireno em tolueno; b) tolueno. ....	42
Figura 21: Comparação da GnP H5 das diferentes soluções usadas.....	43

Figura 22: Curvas de TGA para as diferentes amostras estudadas. ....	45
Figura 23: Espectro de FT-IR com ATR para as amostras referidas na tabela 11. ....	46
Figura 24: Produtos em pó obtidos na síntese de MCC de PA6/GE: a) Em tolueno; b) Em solução de Py-NH <sub>2</sub> em tolueno. Da esquerda para a direita: aumento da quantidade de carga. ....	48
Figura 25: Peças de compósito de PA6/GE: a) Placas em tolueno; b) Placas em solução de Py-NH <sub>2</sub> em tolueno. Da esquerda para a direita para a direita: aumento da quantidade de carga.	49
Figura 26: Diâmetro equivalente da PA6. ....	51
Figura 27: Esfericidade das MCC de PA6 sem carga. ....	51
Figura 28: Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade das MCC de PA6/GE (0,7%) em tolueno. ....	52
Figura 29: Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade das MCC de PA6/GE (2,2%) em tolueno. ....	52
Figura 30: Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade das MCC de PA6/GE (3,6%) em tolueno. ....	53
Figura 31: Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade dos pós de PA6/GE (0,7%) numa solução de aminopireno em tolueno. ....	54
Figura 32: Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade dos pós de PA6/GE (2,2%) numa solução de aminopireno em tolueno. ....	54
Figura 33: Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade dos pós de PA6/GE (3,6%) numa solução de aminopireno em tolueno. ....	55
Figura 34: Imagens obtidas por SEM sobre a morfologia das MCC de PA6, J03 e J06. ....	57
Figura 35: Imagens obtidas por SEM sobre a porosidade das MCC de PA6, J03 e J06. ....	58
Figura 36: Imagens obtidas por SEM de PA6, J03 e J06 após moldação por compressão. ....	60
Figura 37: Resultados de DSC das MCC de PA6/GE em tolueno. Da esquerda para a direita: 1º Varrimento, cristalização, 2º varrimento. ....	62
Figura 38: Resultados de DSC dos compósitos de PA6/GE em tolueno. Da esquerda para a direita: 1º Varrimento; cristalização, 2º varrimento. ....	63
Figura 39: Resultados de DSC das MCC de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno. Da esquerda para a direita - 1º varrimento, cristalização, 2º varrimento. ....	66
Figura 40: Resultados de DSC dos compósitos de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno. Da esquerda para a direita; 1º varrimento, cristalização, 2º varrimento. ....	67
Figura 41: Curva de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE em tolueno. ....	71

Figura 42: Curva da primeira derivada de TGA referente às MCC de PA6 e de PA6/GE em tolueno.....	71
Figura 43: Curva de TGA referente aos compósitos da PA6 e da PA6/GE em tolueno.....	73
Figura 44: Curva da primeira derivada de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE em tolueno.....	73
Figura 45: Curva de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	75
Figura 46: Curva da primeira derivada de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	76
Figura 47: Curva de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	77
Figura 48: Curva da primeira derivada de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	78
Figura 49: Curva de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.....	79
Figura 50: Curva da primeira derivada de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.....	80
Figura 51: Curva de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.....	80
Figura 52: Curva a primeira derivada de TGA referente aos compósitos de PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.....	81
Figura 53: Curva tensão-deformação dos compósitos de PA6/GE em tolueno.....	84
Figura 54: Módulo de Young dos compósitos de PA6/GE em tolueno.....	84
Figura 55: Curva tensão-deformação dos compósitos de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	85
Figura 56: Módulo de Young dos compósitos de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	85
Figura 57: Curva I-V de todas as amostras.....	87
Figura 58: Resistividade dos compósitos de PA6/GE com a variação da quantidade de carga.....	87
Figura 59: Ficha técnica de GnP C.....	97
Figura 60: Ficha técnica de GnP C.....	98
Figura 61: Ficha técnica de GnP H5.....	99
Figura 62: Ficha técnica de GnP H5.....	100

Figura 63: Imagens obtidas por SEM das MCC de PA6 - 1000x e 10 000x. ....	105
Figura 64: Imagens obtidas por SEM das MCC de PA6 - 20 000x. ....	105
Figura 65: Imagens obtidas por SEM das MCC de PA6 - 50 000x e 100 000x. ....	106
Figura 66: Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 1000x e 2000x. ....	106
Figura 67: Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 4000x e 5000x. ....	106
Figura 68: Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 10 000x e 20 000x. ....	106
Figura 69: Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 20 000x, 50 000x e 100 000x. ....	106
Figura 70: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 1000x e 2000x. ....	106
Figura 71: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 5000x. ....	106
Figura 72: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 10 000x e 20 000x. ....	106
Figura 73: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 20 000x. ....	106
Figura 74: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 50 000x. ....	106
Figura 75: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 100 000x. ....	106
Figura 76: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 1000x e 2000x. ....	106
Figura 77: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 10 000x. ....	106
Figura 78: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 20 000x. ....	106
Figura 79: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 50 000x. ....	106
Figura 80: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 100 000x. ....	106
Figura 81: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 1000x e 2000x. ....	106
Figura 82: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 10 000x. ....	106
Figura 83: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 20 000x. ....	106
Figura 84: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 50 000x e 100 000x. ....	106
Figura 85: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 1000x e 2000x. ....	106
Figura 86: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 10 000x. ....	106
Figura 87: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 20 000x. ....	106
Figura 88: Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 50 000x e 100 000x. ....	106



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das grafites utilizadas.....	19
Tabela 2: Designação das amostras.....	21
Tabela 3: Condições de estudo das soluções.....	23
Tabela 4: Soluções finais.....	25
Tabela 5: Designação das amostras de PA6/GE. ....	29
Tabela 6: Resultados dos ensaios de preparação de suspensões em tolueno. ....	36
Tabela 7: Parâmetros do primeiro estudo.....	37
Tabela 8: Parâmetros do segundo estudo. ....	39
Tabela 9: Parâmetros do terceiro estudo. ....	41
Tabela 10: Amostras para análise de FT-IR com ATR.....	44
Tabela 11: Perdas de massa do ensaio de TGA. ....	45
Tabela 12: Rendimentos obtidos e quantidades de cargas reais encapsuladas em cada síntese de MCC de PA6/GE.....	47
Tabela 13: Entalpias e temperaturas de fusão - primeiro e segundo varrimentos.....	64
Tabela 14: Entalpias e temperaturas de cristalização - primeiro varrimento. ....	65
Tabela 15: Características da estrutura cristalina das MCC de PA6/GE em tolueno e respetivos compósitos - segundo varrimento. ....	65
Tabela 16: Entalpias e temperaturas de fusão - primeiro e segundo varrimentos.....	68
Tabela 17: Entalpias e temperaturas de cristalização - primeiro varrimento. ....	69
Tabela 18: Características da estrutura cristalina das MCC de PA6/GE numa solução aminopireno em tolueno e respetivos compósitos - segundo varrimento. ....	69
Tabela 19: Resultados numéricos do TGA das MCC da PA6 e de PA6/GE em tolueno. ....	72
Tabela 20: Resultados numéricos do TGA dos compósitos de PA6 e de PA6/GE em tolueno. ....	74
Tabela 21: Resultados numéricos de TGA das MCC de PA6 e de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.....	77
Tabela 22: Resultados numéricos do TGA dos compósitos de PA6 e de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno. ....	79
Tabela 23: Propriedades mecânicas dos compósitos de PA6/GE. ....	83
Tabela 24: Resultados das medidas I-V dos compósitos. ....	88
Tabela 25: Valores de absorvância para GnP H5 4 e GnP C5. ....	101

Tabela 26: Valores de absorvância para GnP H5 5 e GnP C6. ....	103
Tabela 27: Valores de absorvância para GnP H5 6, GnP C7 e DCA 3.....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

A – Absorvância

Å – Angströms

A – Área

AAROP – Polimerização aniônica ativada por abertura de ciclo

ATR – Refletância total atenuada

c – Concentração

cm – Centímetro

C20 – Ativador

*d* – Espessura

DCA – Cicloadição dipolar

DL – Iniciador

dm – Decímetro

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

E – Módulo de Young

ECL –  $\epsilon$ -caprolactama

FET – Transístor efeito-campo

FM – Fator de melhoramento

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho

GE – Grafite exfoliada

GnP – *Graphite Nanoplatelets*

GO – Óxido de grafeno

GPa – Gigapascal

h – Hora

I – Intensidade

J – Joule

l – Largura

LPE – Exfoliação da fase líquida

m – Metro

MA - Miliampere

MCC – Microcápsula

mg – Miligrama

min – Minuto  
ml – Mililitro  
MPa – Megapascal  
nm – Nanómetro  
Pa – Pascal  
PA – Poliamida  
PA6 – Poliamida 6  
PAH's – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
Py-NH<sub>2</sub> – Aminopireno  
R – Resistência  
Rot – Rotações  
SEM – Microscopia eletrónica de varrimento  
T – Temperatura  
T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização  
T<sub>f</sub> – Temperatura de fusão  
T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea  
TGA – Análise termogravimétrica  
ton – Tonelada  
v – Velocidade  
V – Volt  
W - Watt  
Φ – Esfericidade  
ΔH – Variação de entalpia  
°C – Graus celsius  
χ<sub>c</sub> – Grau de cristalinidade  
g – Grama  
μm – Microns  
Ω – Ohm  
% - Percentagem  
ρ – Resistividade  
λ – Comprimento de onda

# CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Desde o início da Humanidade que o Homem criou alternativas para a sua sobrevivência usando materiais tradicionais encontrados na Natureza, como madeira, metais e cerâmicas. Foi, no entanto, no século passado que um novo tipo de material começou a ser utilizado, revolucionando o mundo da ciência e tecnologia, – polímeros – tendo vindo a ser aplicado em diversos setores – automóvel, eletrónico, embalagem, medicina, têxtil, etc. [1]

O interesse e a investigação em materiais com melhores propriedades por forma a permitir a expansão nas distintas áreas de aplicação tem sido muito grande, fazendo com que na década de 60 surgissem os materiais compósitos poliméricos – junção de dois ou mais materiais de naturezas e propriedades distintas, permitindo desta forma obter um novo material com propriedades conjuntas superiores às de cada material em separado. [2, 3]

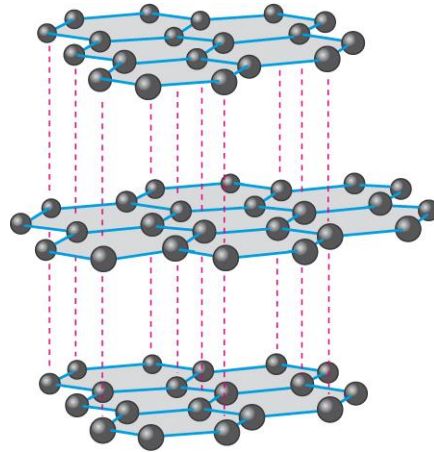
A grafite é um exemplo de um material usado na indústria dos plásticos como reforço de matrizes poliméricas. Esta apresenta propriedades interessantes, conseguindo-se através de diferentes métodos (por exemplo a microencapsulação) incorporá-la na matriz conferindo ao produto final excelentes propriedades, como condutividade elétrica. [4]

A microencapsulação é uma técnica usada em diversos setores industriais, tais como na área farmacêutica e medicinal no que diz respeito à libertação controlada de compostos bioativos. A área agrícola, por sua vez, é também um forte setor no qual a microencapsulação é usada em massa. [5] Já existem indicações do uso da microencapsulação de materiais provenientes de alótropos de carbono para sintetizar compósitos baseados em polímeros com propriedades controladas, o que poderá resultar em aplicações inovadoras em várias áreas técnicas. [6]

## 1.1. Grafite

O carbono é o principal elemento de toda a matéria orgânica, e é encontrado abundantemente na Natureza. O carbono está presente na Natureza sob diversas formas, sendo este fenómeno denominado alotropia. A alotropia é a propriedade que alguns elementos químicos apresentam de poder existir em mais do que uma forma estrutural distinta – formas alotrópicas ou alótropos. A grafite e o diamante são dois exemplos de formas alotrópicas do carbono, cada uma com propriedades e estruturas moleculares distintas. [7]

A grafite pode ser distinguida pela sua estrutura tridimensional formada através do empacotamento de camadas bidimensionais de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$ . Em cada camada, os átomos de carbono estão arranjados de forma hexagonal, ligados covalentemente entre si, estando as camadas bidimensionais ligadas por forças de *van der Waals* – **figura 1**. [4, 7]



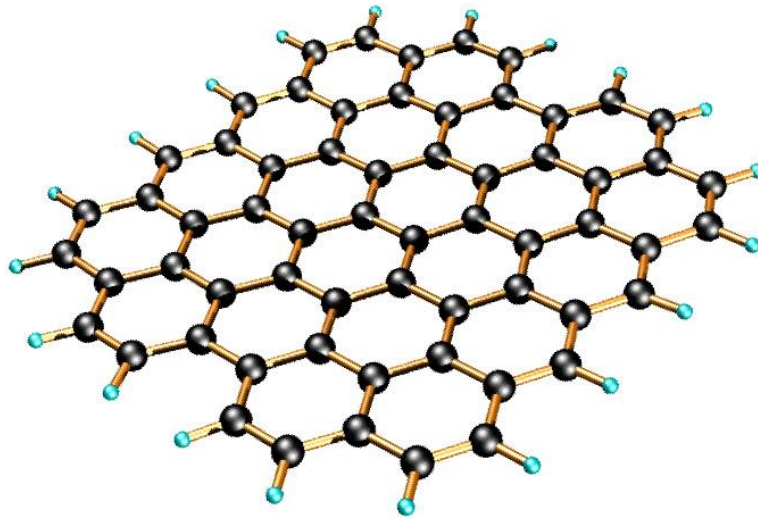
**Figura 1:** Estrutura tridimensional da grafite. [4]

Este material tem propriedades interessantes como a elevada condutividade térmica e elétrica, flexibilidade, inercia química considerável e também por apresentar características lubrificantes devido às camadas que formam a sua estrutura estarem ligadas por forças de *van der Waals*, o que leva a que as camadas possam deslizar umas sobre as outras com alguma facilidade. A grafite tem aplicações importantes, em que a principal é o lápis comum. Outras aplicações da grafite são a produção de cadinhos, moldes para armazenamento de metais fundidos, lubrificantes, calçado, reforço de pneus e elastômeros, raquetes de ténis de alto desempenho, etc. [4]

Existem diferentes tipos de grafite, com diferente morfologia e grau de cristalinidade. É frequente realizar tratamentos que induzem a exfoliação da grafite de forma a obter materiais com camadas mais finas. Como exemplo de grafites comerciais exfoliadas podem-se referir os materiais da XG Science, tais como a GnP C e GnP H5, diferindo, por exemplo nas dimensões das folhas e na sua densidade. [8, 9]

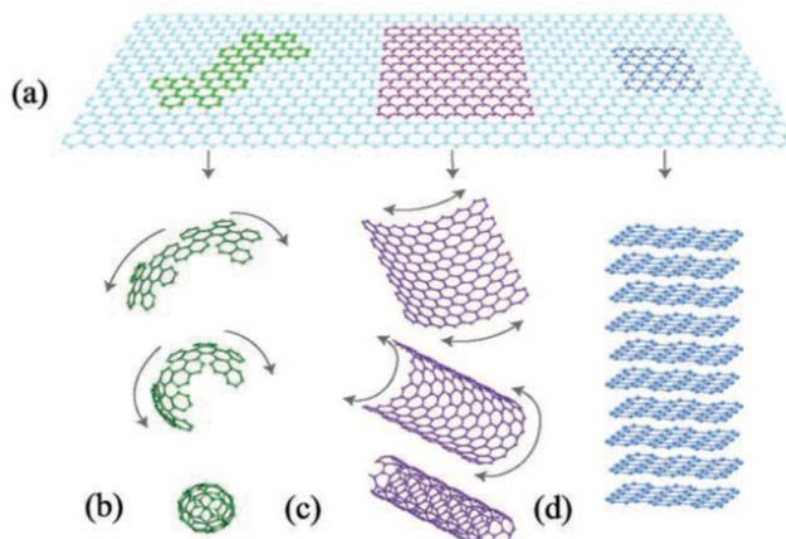
## 1.2. Grafeno

O grafeno – **figura 2**, com a estrutura de uma camada da grafite, é um material que se apresenta numa folha bidimensional composta por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  arranjados numa rede hexagonal.



**Figura 2:** Folha de grafeno. [10]

Material 2D como já referido, que serve de estrutura básica a diversos alótropos de carbono – pode formar fulereno (b), nanotubo quando enrolado (c) ou grafite quando empilhado (d), como se pode verificar na **figura 3**. De todos os materiais até hoje conhecidos, o grafeno é o mais fino (apenas um átomo de espessura) e também o mais forte, quando comparado com o diamante, para além de ser flexível. [10]



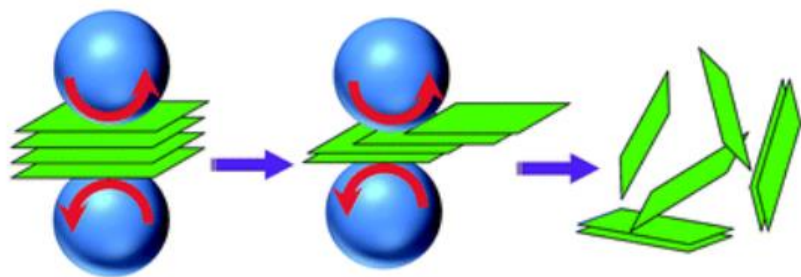
**Figura 3:** (a) Grafeno, (b) Fulereno, (c) Nanotubo, (d) grafite. [10]

O grafeno apresenta propriedades extraordinárias para além das referidas anteriormente, como a sua elevada condutividade térmica ( $\sim 5000 \text{ W/mK}$ ) e elétrica ( $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ), elevado módulo de Young (aproximadamente  $10^{12} \text{ Pa}$ ), impermeabilidade, sendo capaz de impedir a passagem de hélio, por exemplo, transparência, absorvendo cerca de 2,3% da luz que incide sobre ele. A alta resistência, o potencial para modificação química e a sua flexibilidade são características que têm suscitado grande interesse no grafeno. [10, 11]

É um material que pode ser usado em diversas aplicações, nomeadamente em dispositivos eletrónicos que necessitem de ser flexíveis, como suporte para fixar nanopartículas metálicas e/ou semicondutoras, etc. [12]

### 1.2.1. Exfoliação da grafite

O grafeno pode ser obtido a partir de qualquer alótropo de carbono, nomeadamente da grafite. Existem diversas maneiras pelas quais é possível obter grafeno, em que a mais bem-sucedida foi através de exfoliação mecânica (técnica da fita adesiva) que proporciona amostras com qualidade estrutural, de forma simples, mas em contrapartida com rendimentos bastante baixos, incompatível com qualquer possibilidade de aplicação. [13] No entanto, a necessidade de se produzir grafeno em grande escala a baixo custo de forma eficaz é bastante elevada, levando ao desenvolvimento de outras técnicas, como a utilização de moinho de bolas (**figura 4**), exfoliação em fase líquida, oxidação com formação de óxido de grafeno seguida da sua redução, etc. [14]



**Figura 4:** Esquema representativo do processo de moinho de esferas. [17]

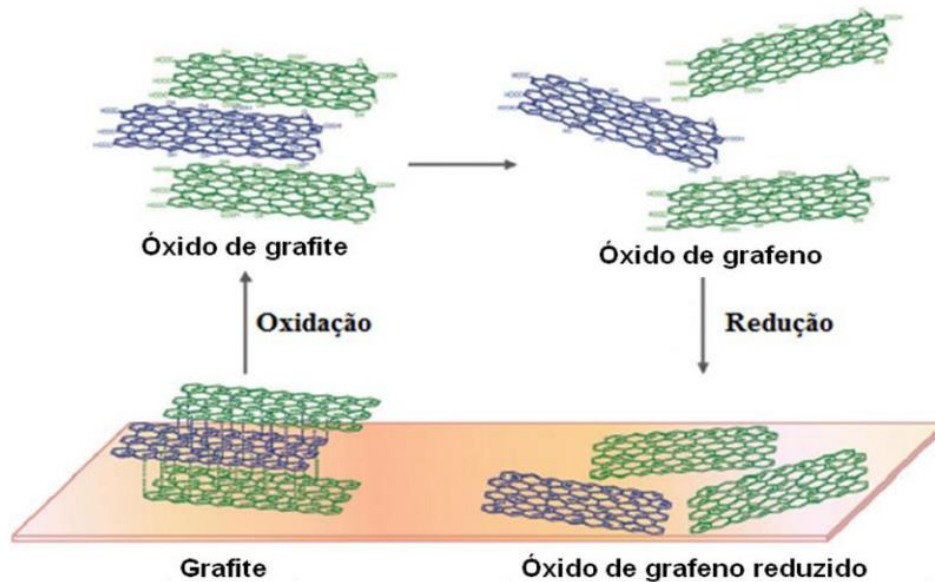


### 1.2.2. Exfoliação da grafite em fase líquida

Entre os diferentes métodos de obtenção de grafeno, a exfoliação em fase líquida é bastante promissora, possibilitando a produção de grandes volumes deste material. [15]

A exfoliação em fase líquida (LPE) pode ser alcançada usando água ou solventes orgânicos, estes últimos com energias de interação com o grafeno semelhantes às interações entre as folhas do mesmo. [16]

A funcionalização covalente da grafite com grupos funcionais que são solúveis em água, como por exemplo a oxidação da grafite, é um processo muito usado— **figura 5**. A ligação covalente do oxigênio com o carbono da grafite cria grupos funcionais à superfície da grafite, fundamentais para a produção de óxido de grafeno (GO) e sua dispersão em água. [13]

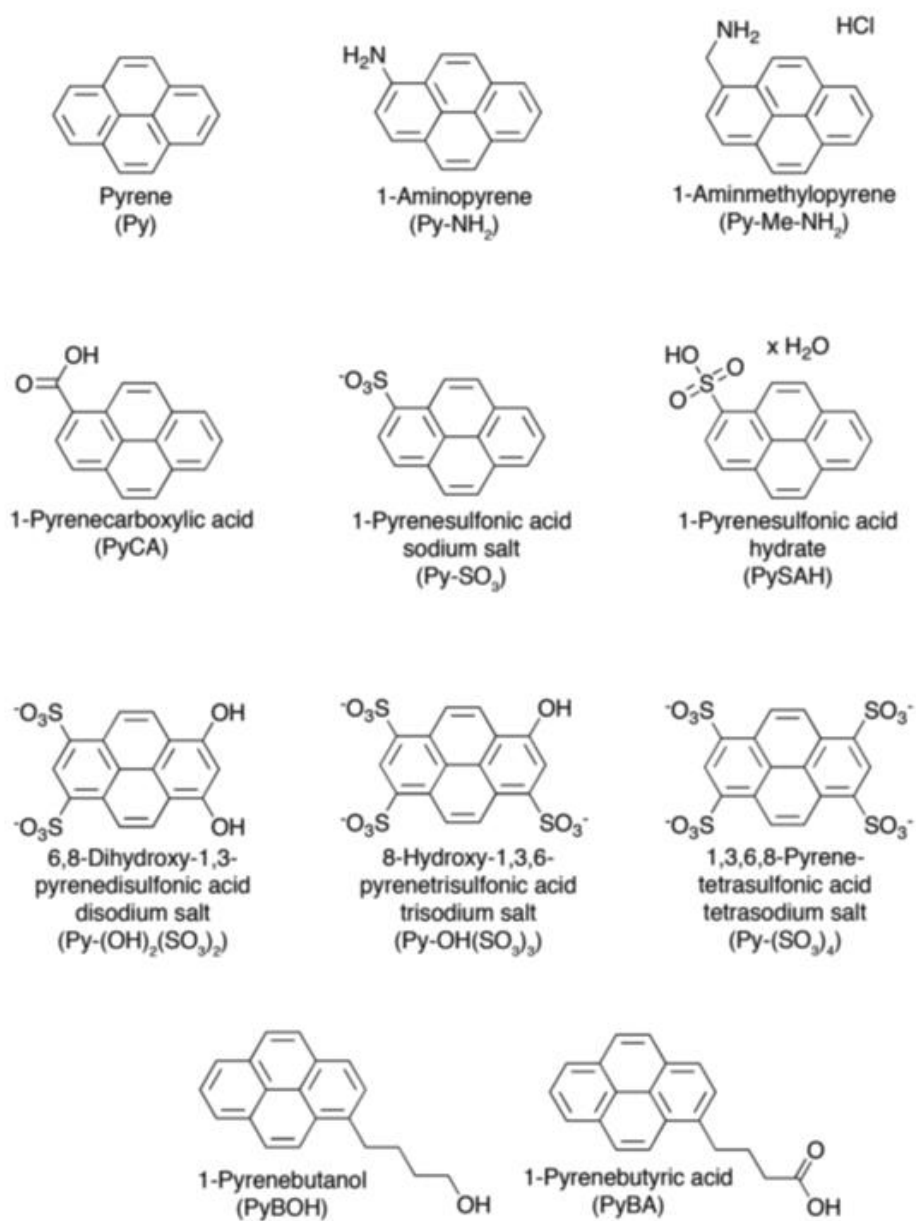


**Figura 5:** Representação esquemática do processo de oxidação da grafite. [45]

Apesar de através deste processo serem obtidas grandes quantidades de material, diversos grupos funcionais oxigenados permanecem na estrutura química do grafeno, apresentando também defeitos estruturais na rede de carbono o que significa baixa qualidade estrutural. [17]

Na funcionalização não-covalente do grafeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) com diversos grupos laterais têm sido muito estudados para o uso em exfoliação da grafite.

Derivados do pireno são compostos que têm sido alvo de estudo (**figura 6**) devido às suas interações  $\pi$ - $\pi$  com o grafeno.

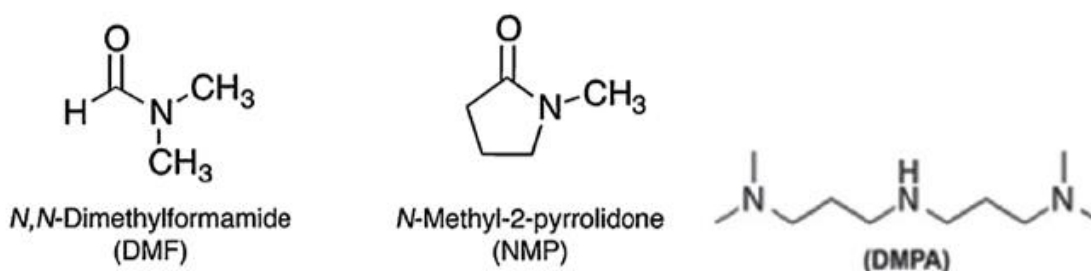


**Figura 6:** Estruturas moleculares dos derivados do pireno usados para exfoliar grafite. [18]

A adsorção destes compostos à superfície do grafeno ocorre através de interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos do pireno e do grafeno, reduzindo a energia livre de superfície da dispersão. Diferentes grupos funcionais, polares ou apolares, ligados ao pireno possibilitam a interação com solventes específicos. [18]

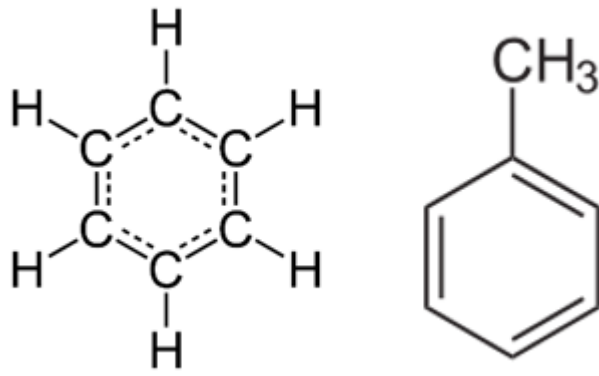
Para determinadas aplicações como transístores efeito-campo (FET's), o uso de água como meio de exfoliação não é recomendado pois a presença residual de água na interface com dielétricos pode desencadear problemas. Então a utilização de solventes orgânicos tem sido explorada. [18]

N-Metil-2-pyrrolidona (NMP), N,N-Dimetilformamida (DMF) são exemplos de solventes orgânicos com bons resultados no que toca à exfoliação da grafite. Outros solventes de natureza orgânica foram usados no processo de exfoliação, como compostos à base de fluor (por exemplo octofluoro-tolueno – C<sub>7</sub>F<sub>8</sub>) e também à base de amina (por exemplo N,N-dimetilpropilamina) (DMPA)). Na figura abaixo são apresentadas as estruturas químicas dos solventes referidos (**figura 7**). [17, 18]



**Figura 7:** Estrutura química de solventes comuns usados no processo de exfoliação da grafite. [18]

Em 2009 surgiu um estudo em que foram propostos diversos solventes pertencentes à classe de moléculas aromáticas perfluoradas (por exemplo C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> – hexafluorobenzeno; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CN – pentafluorobenzonitrilo), com o objetivo de se testar a sua eficiência na exfoliação da grafite. Para este fim, foram usados neste estudo perfluorados análogos de solventes à base de hidrocarbonetos, ou seja, benzeno, tolueno, etc – **figura 8**. [17]

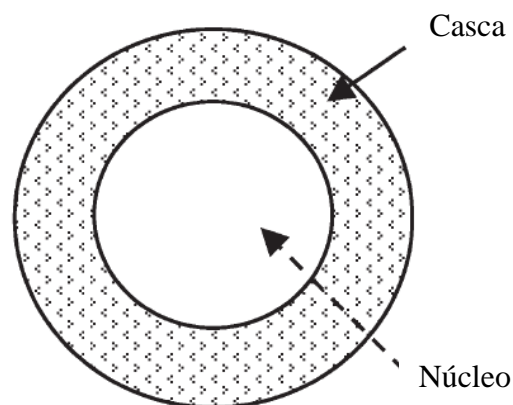


**Figura 8:** À esquerda - Benzeno; À direita - Tolueno. [18]

### 1.3. Microencapsulação

Nos anos de 1930 surgem os primeiros registos de tentativas de aplicação da técnica de microencapsulação, no entanto só nos anos 50 é que surgiu o primeiro material encapsulado.[19] Processo bastante usado principalmente nas áreas farmacêutica, medicinal, alimentar, agrícola, cosmética, etc. [5]

A microencapsulação é uma técnica na qual substâncias, que podem estar no estado líquido, sólido ou gasoso, são envolvidas por um agente encapsulante dando origem a partículas de dimensões microscópicas (entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ ). Uma microcápsula apresenta um núcleo (parte interna da microestrutura) onde está contido o agente ativo e um revestimento que protege o mesmo designado por casca ou membrana (parte externa da microestrutura) de espessura variável. A estrutura de uma microcápsula é apresentada de seguida na **figura 9**. [19, 20]

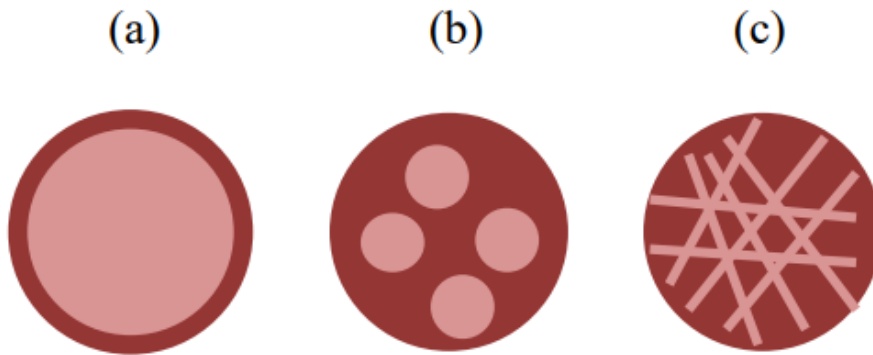


**Figura 9:** Estrutura de uma microcápsula. [22]

Como referido anteriormente, as substâncias a encapsular podem estar no estado líquido, sólido ou gasoso e o revestimento pode ser de diversos materiais, mas geralmente são de natureza polimérica. No entanto, vários aspetos têm de ser tidos em conta no que diz respeito à seleção do material encapsulante. Este deve ser selecionado em função de:

- Características físicas e químicas do material a ser encapsulado;
- Método utilizado para a produção das microestruturas;
- Aplicação pretendida para as micropartículas. [19]

As microcápsulas podem apresentar três morfologias distintas conforme o material do núcleo e o método usado para encapsular – mononuclear, polinuclear e matricial – como se verifica na figura abaixo representada (**figura 10**). [21]



**Figura 10:** Morfologia das microcápsulas: (a) mononuclear, (b) polinuclear, (c) matricial.

[46]

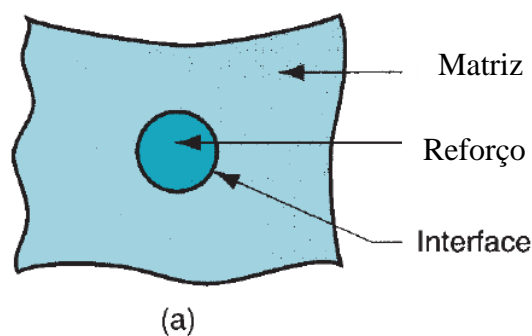
As microcápsulas mononucleares apresentam apenas casca em redor do núcleo (material a encapsular); já as polinucleares apresentam muitos núcleos dentro da membrana de material encapsulante; nas microcápsulas do tipo matricial o material do núcleo está uniformemente disperso na casca. [21]

As microcápsulas podem ser produzidas através de métodos químicos, físicos e físico-químicos. A escolha do método de produção depende de determinados fatores como o tipo de material a encapsular, da aplicação final e do método de libertação das microcápsulas. [22]

## 1.4. Compósitos de matriz polimérica

Compósitos são materiais formados por junção de pelo menos dois materiais originando um produto com melhores propriedades em comparação às exibidas por cada material individualmente. Estes materiais são compostos por pelo menos duas fases, uma contínua ou matriz (cerâmica, metálica ou polimérica), e outra a fase dispersa (fibras, partículas). [2, 23]

Os materiais da fase contínua e dispersa são geralmente imiscíveis, estando ligadas por uma interface, possuindo idealmente uma grande capacidade de adesão entre si. A constituição de um material compósito é apresentada de seguida na **figura 11**. [22, 23]



**Figura 11:** Constituição de um material compósito. [23]

A produção de um material com propriedades ótimas depende das características tanto da matriz como do reforço e da formação de uma boa interface entre fases. As características finais do compósito dependem de determinados fatores como:

- Propriedades mecânicas da matriz e da carga;
- Natureza química da matriz e da carga;
- Interações físicas, mecânicas e químicas da matriz e da carga (qualidade da interface);
- Morfologia da carga;
- Propriedades térmicas da matriz e da carga.

A matriz é responsável pela transferência e distribuição de tensões para a fase dispersa, permitindo deste modo que esta suporte os esforços mecânicos que lhe estarão sujeitos. Esta fase contínua pode ser classificada como metálica, cerâmica ou polimérica.

Os compósitos de matriz polimérica podem ser de natureza termoendurecível ou termoplástica. A principal diferença entre eles é o seu comportamento quando aquecidos, isto é, um polímero termoplástico permite moldar repetidas vezes devido à sua capacidade de fundir por ação da temperatura. Ao contrário dos termoplásticos, os materiais termoendurecíveis não

apresentam o mesmo comportamento devido à presença de reticulação entre as cadeias. Os termoplásticos apresentam outras vantagens significativas em relação aos termoendurecíveis como ciclos de processamento mais curtos devido à facilidade de moldação, possibilidade de reciclagem.

A escolha da fase contínua depende da aplicação do material compósito e das características pretendidas para o efeito. Do ponto de vista industrial, as matrizes termoplásticas são mais viáveis tendo em conta o número de peças que é possível produzir num curto espaço de tempo. [22, 23]

Entre os materiais termoplásticos destacam-se as poliamidas, as quais serão discutidas na seção **1.4.1.**

A fase dispersa pode ser particulada, fibrosa ou laminada, e é responsável pelo desempenho e propriedades do material. As cargas podem ser unidimensionais como as fibras, bidimensionais, como placas e tridimensionais, como esferas.

Os materiais compósitos podem ser distinguidos conforme o tamanho do reforço utilizado:

- **Microcompósitos** – cargas fibrosas de diâmetros inferiores a 0,05 mm.
- **Macrocompósitos** – cargas fibrosas de dimensões superiores a 0,1mm.
- **Nanocompósitos** – cargas de natureza inorgânica ou à base de carbono com dimensões à escala nanométrica.
- **Compósitos moleculares** – cargas macromoleculares com diâmetros na escala dos angströms (Å). [24]

#### 1.4.1. Poliamida

A poliamida é um material semi-cristalino, conhecido industrialmente como *nylon* e muito usado no ramo automóvel sendo este material chamado de material de engenharia.

A poliamida tem como principais características:

- Resistência química;
- Resistência ao desgaste;
- Fácil processamento;
- Bom acabamento superficial;
- Boas propriedades mecânicas;
- Estabilidade térmica.

Existem diversas poliamidas, entre elas a PA6, a mais usado comercialmente devido às suas excelentes propriedades a um custo acessível. [25]



## 1.5. Métodos de preparação de compósitos poliméricos termoplásticos

O facto de os polímeros termoplásticos terem a possibilidade de serem reciclados faz com que haja um enorme interesse no desenvolvimento de técnicas de fabrico de materiais compósitos de matriz termoplástica reforçados. Estes compósitos poliméricos podem ser obtidos através de técnicas convencionais de moldação, como por exemplo injeção e extrusão, onde os reforços são misturados com a matriz polimérica no estado fundido – processamento por fusão. Contudo este método apresenta certas desvantagens como:

- A possibilidade de degradação do material devido às forças de corte e temperaturas aplicadas;
- Má dispersão dos reforços que levam à formação de agregados;
- Necessidade de temperaturas e pressões de processamento elevadas tendo em conta a elevada viscosidade do polímero e a necessidade de dispersão nas partículas de reforço;
- Em alguns casos, pode haver a necessidade de mais do que um ciclo de fusão/recristalização;
- Não ser possível a utilização de grandes quantidades de reforço. [26]

Para além das técnicas de processamento por fusão, existem também as técnicas de processamento reativo. Estas técnicas consistem em dispersar as cargas no monómero ou numa solução de monómero e a polimerização pode começar *in situ* através de calor ou por iniciadores. A polimerização *in situ* facilita a distribuição homogénea das cargas e formação de uma interface entre o polímero e a carga. Desta técnica resulta um material polimérico de elevado peso molecular e com elevado grau de conversão, sem que se formem subprodutos indesejados. [27, 28]

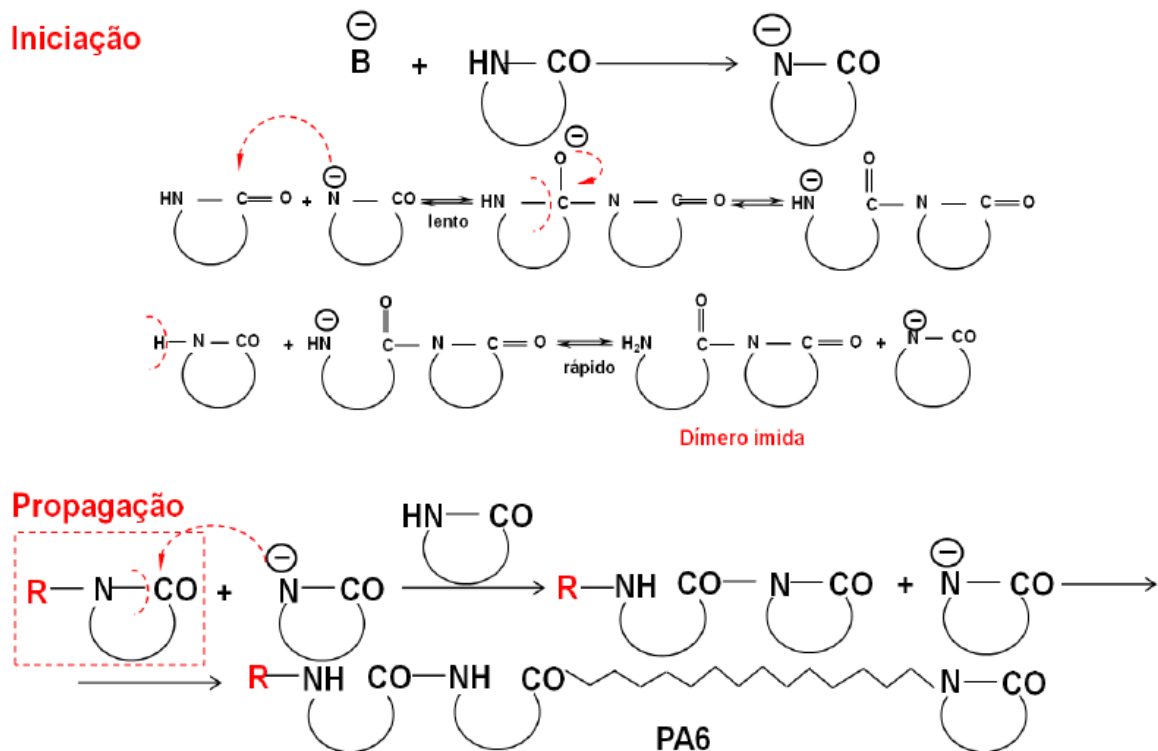
## 1.6. Polimerização aniónica ativada na produção de compósitos de PA6

A poliamida 6 pode ser obtida através de policondensação hidrolítica ou por polimerização aniónica ativada por abertura de ciclo (AAROP). Em ambos os métodos a PA é produzida a partir da abertura do ciclo do monómero de  $\epsilon$ -caprolactama.

A polimerização aniónica ativada apresenta significativas vantagens em comparação com o processo de policondensação hidrolítica como o facto de ser um processo mais rápido, podendo ocorrer em minutos e não em horas como no processo hidrolítico; uso de temperaturas entre 70-100°C mais baixas (150-170°C), limitando desta forma os processos de degradação térmica; possibilidade de melhor homogeneização entre as cargas e a matriz no processo de AAROP. [6, 29, 30]

A **figura 12** representa o mecanismo reacional da polimerização aniónica ativada por abertura de ciclo de  $\epsilon$ -caprolactama.

A polimerização aniónica não ativada por abertura do ciclo de lactama tem início quando o monómero reage com o iniciador, que é uma base forte levando à formação de aniões de ECL. O ativador da reação de polimerização é o dímero imida, cuja formação pode demorar bastante tempo – várias horas. Uma vez formado, o dímero imida na presença de iniciador e de moléculas de ECL produz uma propagação rápida da cadeia polimérica. Se o dímero imida for acrescentado logo no início do processo sem aguardar a sua formação *in situ*, a polimerização de ECL pode ser acelerada de forma significativa, tratando-se neste caso de polimerização aniónica por abertura de ciclo ativada (AAROP). [31]



**Figura 12:** Mecanismo reacional de uma AAROP. Legenda: B - Iniciador da reação; R - Ativador da reação. [24]

A molécula do ativador aparece no início de cada cadeia polimérica e é responsável por controlar o tempo de reação assim como a massa molecular do material. De acordo com os princípios da cinética da polimerização, o grau de polimerização e a massa molecular do polímero final aumentam com o aumento da concentração de monómero e com a diminuição da quantidade de ativador. Em contrapartida, com o aumento da quantidade de ativador, o tempo de polimerização diminui tal como a massa molecular. É, então necessário encontrar um equilíbrio entre estes fatores pois dependem todos da quantidade de ativador adicionada à reação. [31]

A reação de polimerização em massa apresenta algumas limitações, como o facto de que, caso a AAROP não se realize rápido o suficiente, na fase final do processo a mistura pode não se dar. Também a necessidade de funcionalização das cargas e os problemas durante os processos de fusão para a produção dos compósitos finais são desvantagens deste tipo de reação. Então, recentemente foi estudada uma possível solução para estes problemas em compósitos híbridos de PA6 – **AAROP em solução**. Neste método podem-se produzir cápsulas à micro e

nano-escala, onde no núcleo destas se encontram cargas bem dispersas. As cápsulas com as cargas são depois submetidas a processos de fusão originando o compósito final. [6, 30]

Na AAROP em solução, os tempos de polimerização são mais curtos (60 min), as temperaturas são mais baixas (~135°C), graus de conversão até 75% para as MCC de poliamida de elevado peso molecular (PAMC). Por este método é possível introduzir até 30% de materiais orgânicos, como é o caso dos metais. [6, 32]

## 1.7. Motivação e objetivos

Analisando a bibliografia sobre microencapsulação de alótropos de carbono em poliamida 6 foi constatado que ainda não existem estudos sobre a incorporação de grafite exfoliada neste processo. Também não está explorada a possibilidade de produzir compósitos com propriedades melhoradas baseadas em PA6 e grafite exfoliada através de consolidação de microcápsulas deste tipo. Assim, os objetivos desta tese são:

- Exfoliação da grafite por ultrassons em solventes orgânicos por forma a obter partículas com um pequeno número de folhas de grafeno, usando diferentes parâmetros e concentrações;
- Síntese de microcápsulas de PA6 com diferentes quantidades de grafite exfoliada.
- Produção de compósitos de PA6/Grafite exfoliada a partir destas microcápsulas usando o processo de moldação por compressão;
- Caracterização das microcápsulas e os compósitos de PA6/Grafite exfoliada por forma a relacionar as condições de síntese com os resultados obtidos;
- Caracterização morfológica;
- Caracterização térmica;
- Caracterização elétrica;
- Caracterização mecânica.

O fluxograma seguinte apresenta todas as tarefas desenvolvidas ao longo desta dissertação – **figura 13**.

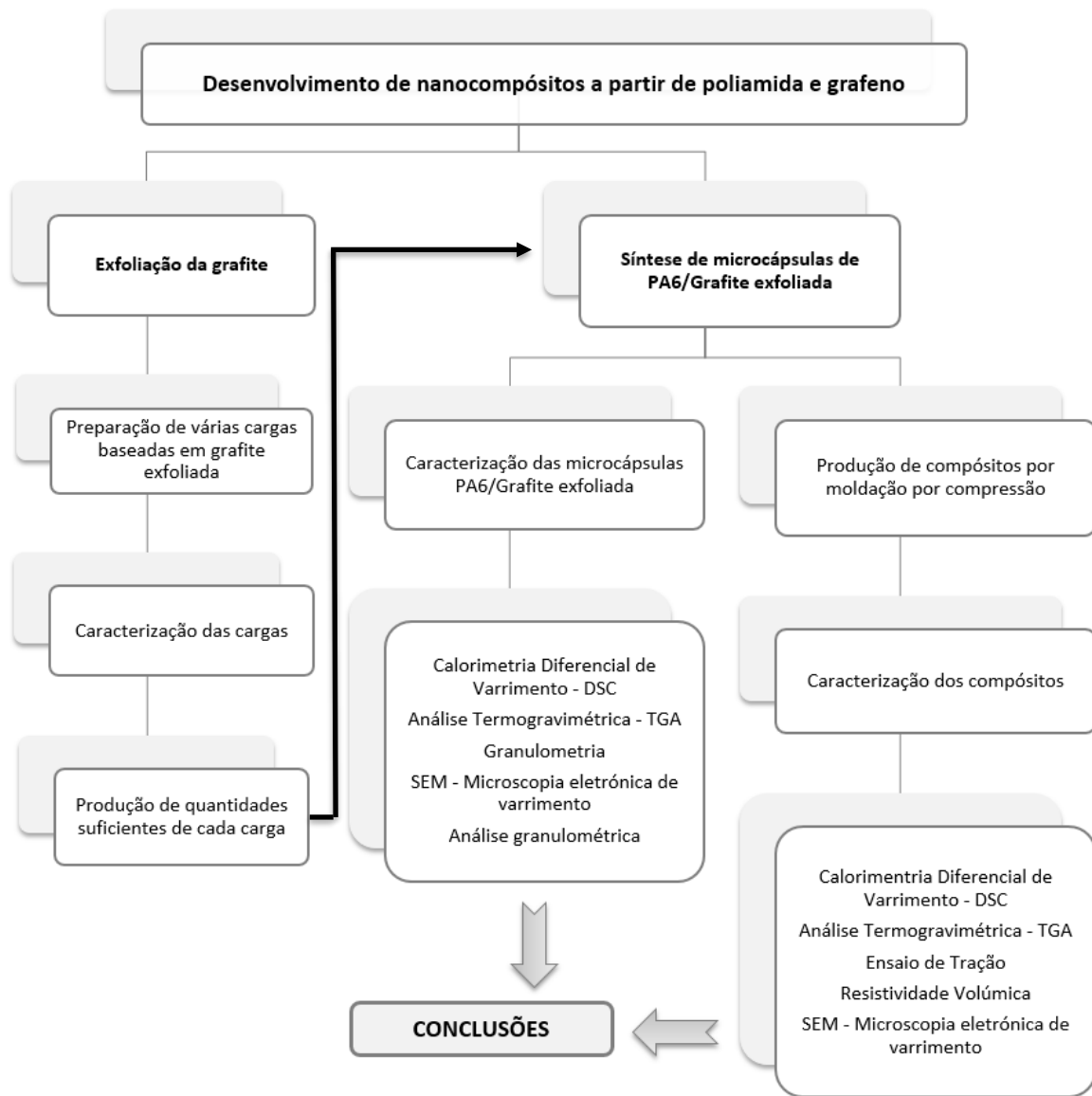


Figura 13: Fluxograma das tarefas desenvolvidas na dissertação.



## CAPÍTULO 2: MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais e todos os equipamentos e materiais necessários para a exfoliação da grafite e produção dos materiais em pó e respetivos compósitos poliméricos nesta dissertação.

Começamos este tópico com uma descrição da preparação das suspensões em tolueno e respetiva exfoliação da grafite preparando desta forma as cargas para microencapsulação. Com estas suspensões realizaram-se ensaios de caracterização (análise espectral e térmica). De seguida é descrita a forma como se obtiveram os materiais compósitos em pó (microcápsulas) através de uma reação de síntese e posterior transformação dos mesmos em compósitos moldados por compressão. Estes materiais foram também sujeitos a diversos ensaios de caracterização (morfológica e estrutural, análise térmica, mecânica e elétrica).

### 2.1. Preparação das suspensões em tolueno

#### 2.1.1. Materiais e reagentes utilizados na preparação das suspensões aquosas

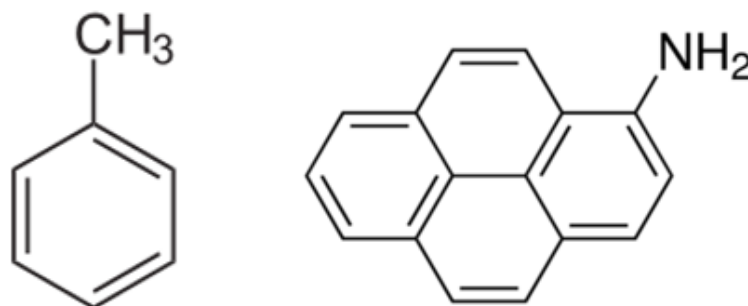
Neste projeto foram utilizadas as seguintes grafites: GnP *grade C* e GnP *grade H5*, geralmente designadas por GnP C e GnP H5 fornecidas pela *XG Sciences Inc. USA*, e uma grafite GnP H funcionalizada por uma reação de cicloadição dipolar 1,3 (DCA). Estas grafites apresentam as características indicadas na **tabela 1**. Estes dois tipos de grafite permitiram avaliar a estabilidade de suspensões de grafites com diferentes tamanhos de floco: GnP C, de flocos pequenos e elevada área superficial, e a GnP H5, de floco com maior dimensão.

**Tabela 1:** Características das grafites utilizadas.

Tipo de grafite	Densidade aparente	Diâmetro partícula	Áreas de superfície médias
GnP C (Anexo I)	0,2-0,4 g/cm <sup>3</sup>	>2 µm	750 m <sup>2</sup> /g
GnP H5 (Anexo II)	0,03-0,1 g/cm <sup>3</sup>	5 µm	60 m <sup>2</sup> /g

Relativamente à grafite funcionalizada por DCA, as superfícies das folhas de grafite foram quimicamente modificadas por cicloadição dipolar 1,3 de íletos de azometina gerados por decomposição térmica de paraformaldeído originando formaldeído, e pela sua reação com N-benziloxicarbonil glicina a 250°C durante 3 horas. [33]

Foi usado o tolueno como solvente, assim como soluções de aminopireno (**Figura 14**). Foi testada a estabilidade das suspensões de grafites neste solvente e na solução de aminopireno, sendo este último usado como agente de dispersão e possivelmente de exfoliação. Na **figura 14** estão representadas as estruturas químicas tanto do solvente (tolueno – *Fisher Scientific, UK, 99,99% de pureza*) como do agente de dispersão (aminopireno – previamente sintetizado no laboratório). [17]



**Figura 14:** Estruturas químicas - Tolueno (à esquerda); Aminopireno (À direita).



### 2.1.2. Designação das amostras

As soluções previamente preparadas foram designadas de acordo com o tipo de grafite e número da experiência como apresentado na **tabela 2**.

**Tabela 2:** Designação das amostras.

<b>DESIGNAÇÃO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>GnP C1</b>	Grafite GnP <i>grade</i> C em tolueno com 30 minutos de ultrassons
<b>GnP C2</b>	Grafite GnP <i>grade</i> C em tolueno com 240 minutos de ultrassons
<b>GnP C3</b>	Grafite GnP <i>grade</i> C numa solução de aminopireno ( $2 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 60 minutos de ultrassons
<b>GnP C4</b>	Grafite GnP <i>grade</i> C numa solução de aminopireno ( $1 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 60 minutos de ultrassons
<b>GnP C5</b>	Grafite GnP <i>grade</i> C numa solução de aminopireno ( $1 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 240 minutos de ultrassons
<b>GnP C6</b>	Grafite GnP <i>grade</i> C numa solução de aminopireno ( $2 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 240 minutos de ultrassons
<b>GnP H5 1</b>	Grafite GnP <i>grade</i> H5 em tolueno com 30 minutos de ultrassons
<b>GnP H5 2</b>	Grafite GnP <i>grade</i> H5 numa solução de aminopireno ( $2 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 60 minutos de ultrassons
<b>GnP H5 3</b>	Grafite GnP <i>grade</i> H5 numa solução de aminopireno ( $1 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 60 minutos de ultrassons
<b>GnP H5 4</b>	Grafite GnP <i>grade</i> H5 numa solução de aminopireno ( $1 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 240 minutos de ultrassons
<b>GnP H5 5</b>	Grafite GnP <i>grade</i> H5 em tolueno com 240 minutos de ultrassons
<b>DCA 1</b>	Grafite funcionalizada (DCA) em tolueno com 60 minutos de ultrassons
<b>DCA 2</b>	Grafite funcionalizada (DCA) numa solução de aminopireno ( $1 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> ) em tolueno com 60 minutos de ultrassons
<b>DCA 3</b>	Grafite funcionalizada (DCA) em tolueno com 240 minutos de ultrassons

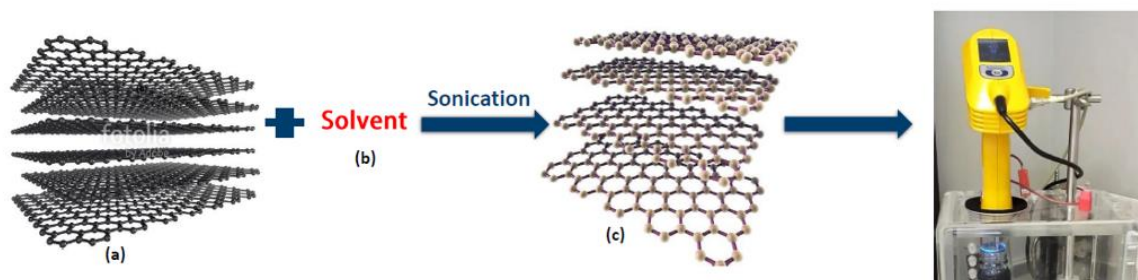
### 2.1.3. Procedimento experimental

Numa fase inicial deste projeto realizaram-se diversas experiências em pequenas quantidades como testes preliminares. Foram feitas experiências com o solvente (tolueno) e com o aminopireno (agente de dispersão) dissolvido em tolueno para os diferentes tipos de grafite. Todas estas soluções foram sujeitas a ultrassons durante diferentes períodos de tempo. O equipamento de ultrassons usado foi o *UP 200H* da *Hielscher* com uma sonda *MS7D*. Este procedimento foi efetuado com o intuito de obter suspensões estáveis das grafites, e se possível atingir um nível superior de exfoliação de forma a produzir suspensões de grafite com um pequeno número de folhas de grafeno. A exfoliação por ultrassons consiste em induzir cavitação nas soluções em estudo por forma a separar as folhas de grafite com a ajuda do solvente, agente de dispersão e energia mecânica proporcionada pela aplicação dos ultrassons. Algumas destas soluções foram centrifugadas após aplicação dos ultrassons. Posteriormente, todas estas soluções foram caracterizadas para avaliação da qualidade das suspensões produzidas.

Para cada experiência foram pesadas 10 mg de grafite, colocadas num frasco, e adicionados 10 ml de tolueno com a ajuda de uma pipeta volumétrica. A sonda do equipamento de ultrassons foi inserida no frasco. O frasco foi fixado com garras e parcialmente submerso em água de forma a manter a temperatura e reduziro efeito de aquecimento induzido pelos ultrassons.

#### 2.1.3.1. Estudos da dispersão da grafite

Após a preparação das soluções com os diferentes tipos de grafite em tolueno (com ou sem agente de dispersão), prosseguiu-se para etapa seguinte, que consistiu em submeter todas estas soluções a uma sonda de ultrassons por diferentes períodos de tempo (30, 60, 240min) a 20W de potência.



**Figura 15:** (a) Grafite; (b) Solventes usados: tolueno e uma solução de aminopireno em tolueno; (c) Folhas de grafite exfoliadas; (d) Sonda de ultrassons.

Inicialmente, utilizou-se uma concentração de 1mg/ml para cada tipo de grafite em tolueno e em solução de aminopireno (Py-NH<sub>2</sub>) em tolueno. Relativamente ao tempo de dispersão, foram usados diferentes tempos de acordo com as concentrações do agente de dispersão e o tipo de grafite usado. Assim, foram medidos 10 ml de solvente (tolueno ou tolueno + aminopireno) e pesados 10 mg de cada grafite, sendo que as concentrações de aminopireno testadas eram de  $1 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, como se verifica pela **tabela 3** apresentada de seguida.

**Tabela 3:** Condições de estudo das soluções.

DESIGNAÇÃO	GRAFITE	SOLVENTE	AGENTE	TEMPO	TEMPO
			DISPERSÃO/ CONCENTRAÇÃO (mol/dm <sup>3</sup> )	ULTRASSONS (min)	CENTRIFUGAÇÃO (min)
GnP C1	GnP C	Tolueno	-	30	10
GnP C2			-	240	10
GnP C3			Aminopireno/ $2 \times 10^{-4}$	60	10
GnP C4			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	60	10
GnP C5			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	240	-
GnP C6			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	240	-
GnP C7			-	240	-
GnP H5 1	GnP H5	Tolueno	-	30	10
GnP H5 2			Aminopireno/ $2 \times 10^{-4}$	60	10
GnP H5 3			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	60	10
GnP H5 4			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	240	-
GnP H5 5			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	240	-
GnP H5 6			-	240	-
DCA 1	DCA (grafite funcionalizada)	Tolueno	-	60	10
DCA 2			Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	60	10
DCA 3			-	240	-

A concentração de grafite em suspensão nas diferentes soluções preparadas foi avaliada por espectroscopia UV-visível.

Inicialmente foram preparadas duas soluções – **GnP C1** e **GnP H5 1** – apenas em tolueno para o mesmo tempo de ultrassons e posterior centrifugação (5500 rot/min) durante 10

minutos. O mesmo estudo foi realizado para um tipo de grafite funcionalizada (DCA) para 60 min de ultrassons e 10min de centrifugação – **DCA 1**.

Num segundo estudo, foram realizados ensaios de espectroscopia UV-visível (descrição do equipamento na pág.31) sobre as suspensões preparadas, para avaliar a influência do tempo de aplicação de ultrassons na concentração das suspensões. Para isso colocou-se a suspensão numa cuba de quartzo que foi colocada no espectrofotómetro de UV-visível e mediu-se a absorvância da suspensão, para  $\lambda=660$  nm, durante 240 minutos, com intervalos de 60 minutos. As soluções preparadas para este estudo foram as **GnP C5** e **GnP H5 4**.

Posteriormente, numa outra análise foram preparadas amostras dos diferentes tipos de grafite usados, e tanto para a GnP H5 e GnP C foram realizadas suspensões tanto em tolueno como na solução de aminopireno ( $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) em tolueno. Para a grafite funcionalizada (DCA) apenas foi preparada uma solução em tolueno. Nesta experiência fez-se a exfoliação por ultrassons durante 240min, ao fim deste tempo a solução foi analisada por espectroscopia UV-visível:

- Imediatamente após a exfoliação por ultrassons;
- De seguida de 15 em 15min durante 30 min;
- De 30 em 30 min até 240 min.

Este estudo foi realizado com o intuito de estudar a estabilidade da suspensão sem centrifugação – **GnP C6, GnP C7, GnP H5 5, GnP H5 6, DCA 3**.

A avaliação da presença de solvente adsorvido à superfície da grafite, foi feita por ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FT-IR) em modo de refletância total atenuada (ATR) (mais pormenores sobre equipamentos são proporcionados na pág.31). As grafites analisadas foram obtidas por filtração sob vácuo das amostras submetidas aos ensaios referidos. As grafites foram colocadas numa estufa de convecção a 80°C durante 2h e depois numa estufa de vácuo durante 48h. As amostras a analisar por TGA e FT-IR em ATR foram:

- GnP H5 de partida;
- GnP C de partida;
- Py-NH<sub>2</sub>;
- GnP H5 recolhida duma solução de Py-NH<sub>2</sub> em tolueno;
- GnP C recolhida duma solução de Py-NH<sub>2</sub> em tolueno;
- GnP H5 recolhida duma solução de Py-NH<sub>2</sub> em tolueno lavada com tolueno;
- GnP C recolhida duma solução de Py-NH<sub>2</sub> em tolueno lavada com tolueno;
- GnP H5 dispersa em tolueno;

- GnP C dispersa em tolueno.

Este estudo permitiu selecionar a forma de preparação das suspensões de grafite que foram usadas como reforço polimérico durante a preparação das microesferas de poliamida. As suspensões preparadas estão descritas na **tabela 4**. O volume de solução preparado foi de 100ml.

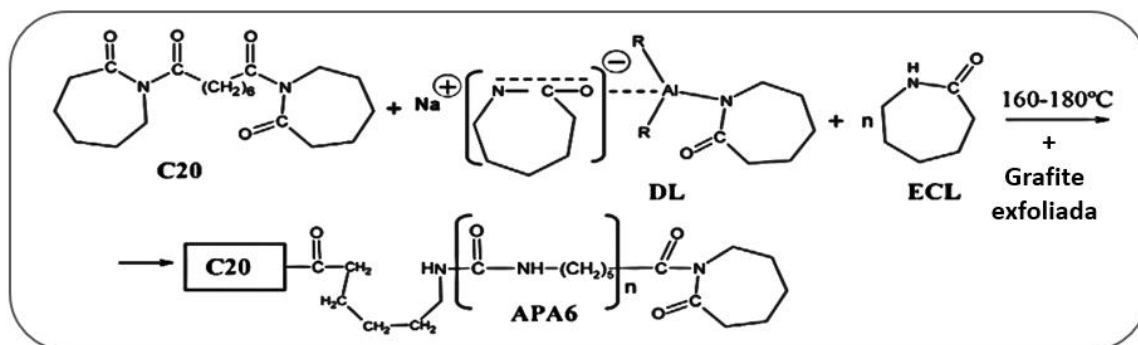
**Tabela 4:** Soluções finais.

EXPERIÊNCIA	GRAFITE	CONCENTRAÇÃO GRAFITE (mg/ml)	SOLVENTE	AGENTE DISPERSÃO/CONCENTRAÇÃO (mol/dm <sup>3</sup> )
1	GnP H5	1	Tolueno	-
2		3		
3		5		
4		1		
5		3		
6		5		

## 2.2. Síntese de microcápsulas de PA6/Grafite exfoliada

### 2.2.1. Esquema da reação

As microcápsulas de PA6 foram sintetizadas a partir de uma reação de polimerização designada por polimerização aniônica ativada por abertura de ciclo (AAROP), cujo esquema da reação está representado abaixo (**Esquema 1**). O procedimento experimental encontra-se descrito na seção 2.2.3.. [6, 30]



**Figura 16:** Reação de síntese de microcápsulas (MCC) de PA6/GE por AAROP. Legenda: C20 - Ativador; DL - Iniciador; ECL - Monómero de ε-caprolactama.

### 2.2.2. Materiais e reagentes utilizados na reação polimérica

O monómero de  $\epsilon$ -caprolactama (ECL) usado neste tipo de polimerização foi o *AP-Nylon® Caprolactam*, fornecido pela *BRÜGGEMANN Chemical*, Alemanha. O C20, ativador desta reação foi o *Bruggolen C20 (C20)* distribuído pela *BRÜGGEMANN Chemical*, Alemanha e o iniciador foi o sódio dicaprolactama – bis – (2-metoxietoxi) – aluminato (80% em massa em tolueno), *Dilactamate (DL)*.

A grafite, material a ser encapsulado neste projeto, foi a grafite *GnP grade H5* fornecida pela *XG sciences Inc.*, como já referido anteriormente. O solvente usado foi o tolueno e o agente de dispersão foi o aminopireno.

### 2.2.3. Procedimento experimental

A síntese das MCC deu-se num balão redondo de vidro com capacidade para 250ml, equipado com um agitador magnético, um termómetro e um condensador de refluxo e uma entrada para azoto gasoso ( $N_2$ ).

Antes de adicionar a solução de grafite, esta é colocada mais uma vez nos ultrassons (*Ultrasonic Processor UP 200 Ht da Hielscher*) durante 20min com uma amplitude de 80% e ciclos de 0,5segundos.

Neste balão adicionaram-se 0,25 mol do monómero de  $\epsilon$ -caprolactama (ECL) e 100,300 e 500mg de grafite *GnP grade H5* dissolvidas em 100 ml de solvente em atmosfera de  $N_2$ . O balão com a mistura foi colocado sob uma manta de aquecimento e esta foi aquecida sob agitação e refluxo (aproximadamente 15min). No fim destes 15minutos, a temperatura da reação foi fixada nos 150°C a uma velocidade de agitação sensivelmente constante (500 rpm). Após a reação estabilizar, foi então adicionado o sistema catalítico (iniciador+ativador). A adição do sistema catalítico foi realizada em duas partes, ou seja, após 1h da adição da primeira parte do sistema, adicionou-se a quantidade em falta, deixando a reação ocorrer durante mais 1h30min, dando um tempo total de reação de 2h30min. No fim da reação, o material em pó foi filtrado sob vácuo a quente, sendo lavado diversas vezes com metanol e de seguida colocado numa estufa de vácuo a 80 °C durante 48h. Tipicamente o rendimento obtido para esta reação é entre 45-60%. [6, 32]

### 2.3. Moldação por compressão dos compósitos de PA6/Grafite exfoliada

Os compósitos poliméricos de PA6/Grafite exfoliada foram preparados por moldação por compressão numa prensa *Moore 2*, do fabricante *George E. Moore & Son (UK)*. A moldação das placas foi realizada sob os seguintes parâmetros de processamento:

- Temperatura da prensa= 230 °C;
- Pressão= 5 MPa;
- Tempo = 8min (primeiro minuto sem pressão);
- Temperatura de arrefecimento final= 80°C (arrefecimento com circulação de água nos pratos da prensa).

Para a produção de cada placa foram usadas 6,5g de material em pó previamente colocado numa estufa de vácuo a 80°C durante **24 horas**. O material a moldar foi uniformemente distribuído num molde de dimensões 75 x 90 cm com 0,1 cm de espessura, que foi colocado de seguida na prensa, como mostrado na **figura 17**:



**Figura 17:** (a) MCC de PA6/Grafite exfoliada; (b) MCC antes da moldação por compressão; (c) Compósitos obtidos por moldação por compressão.



### 2.3.1. Designação das amostras

As amostras foram designadas pela inicial do nome do investigador seguido do número da síntese das MCC, tal como apresentado na **tabela 5**.

**Tabela 5:** Designação das amostras de PA6/GE.

<b>DESIGNAÇÃO</b>	<b>CARGA TEÓRICA, %</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>PA6</b>	-	Matriz pura de PA6
<b>J01</b>	0,7	Material em pó/compósito de PA6 com 0,7% de grafite exfoliada em tolueno
<b>J02</b>	2,2	Material em pó/compósito de PA6 com 2,2% de grafite exfoliada em tolueno
<b>J03</b>	3,6	Material em pó/compósito de PA6 com 3,6% de grafite exfoliada em tolueno
<b>J04</b>	0,7	Material em pó/compósito de PA6 com 0,7% de grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno
<b>J05</b>	2,2	Material em pó/compósito de PA6 com 2,2% de grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno
<b>J06</b>	3,6	Material em pó/compósito de PA6 com 3,6% de grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno

Após a obtenção das microcápsulas e dos compósitos, procedeu-se à sua caracterização.

## 2.4. Técnicas de caracterização utilizadas

### 2.4.1. Caracterização morfológica e estrutural

#### 2.4.1.1. Análise granulométrica

Este tipo de caracterização morfológica e estrutural consiste na medição da distribuição de tamanho dos pós que são constituídos pelas microcápsulas poliméricas sintetizadas previamente. [34]

Este ensaio foi realizado por microscopia ótica de campo claro. A análise granulométrica foi realizada num microscópio de transmissão *Olympus BH-2* da *Olympus* equipado com uma câmara digital *Leica DF280* da *Leica* com objetiva de 4x e ocular de 1,67. O *software Leica Application Suite* foi usado na análise das imagens e tratamento de dados, permitindo obter os parâmetros importantes para este estudo, tais como o diâmetro equivalente e esfericidade das micropartículas.

#### 2.4.1.2. Microscopia eletrónica de varrimento – SEM

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite obter informações sobre a morfologia das microestruturas assim como a sua composição química. [35]

Este ensaio permite observar de que modo os parâmetros de síntese das microcápsulas e os de processamento (moldação por compressão) influenciam a sua morfologia. É possível analisar a estrutura das micropartículas e verificar se existe algum efeito na interface entre a matriz polimérica e o reforço. Para além disto, pode-se também analisar a granulometria e porosidade das amostras, bem como a presença de aglomerados e a dispersão da carga na matriz.

Foram analisados os pós e os respetivos compósitos da matriz polimérica (PA6) para os compósitos contendo as frações mássicas de carga mais elevadas, nas duas soluções de exfoliação (J03 e J06). As amostras em estudo foram tratadas antes de serem submetidas à análise SEM, sendo que os compósitos foram mergulhados em azoto líquido, tendo sido de seguida fraturados (de modo a evitar deformação plástica). As seções resultantes foram revestidas com ouro-paládio (Au-Pd) com cerca de 1,5 nm de espessura. Já as amostras do material em pó também foram revestidas com Au-Pd com 2,5 nm de espessura. Em ambos os casos o Au-Pd foi usado como revestimento para tornar a amostra eletricamente condutora, sendo que este é um requisito para a realização do ensaio.

O equipamento usado nas análises SEM foi o *Nano SEM – Fei Nova 200*.

## 2.4.2. Análise espectral de polímeros

### 2.4.2.1. UV-visível

Este ensaio de espectroscopia opera na região do ultravioleta (100 – 400 nm) e do visível (400 – 800 nm), em que as moléculas sofrem transições eletrônicas.

O equipamento usado foi o espectrofotômetro *Shimadzu UV-240 1 PC*. A amostra (suspensão de grafite em tolueno ou solução de aminopireno em tolueno), é inserida no percurso óptico do equipamento. A radiação UV-visível atravessa a amostra num determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) ou gama de comprimentos de onda e o equipamento mede a radiação absorvida pela amostra. A quantidade de luz absorvida quando o feixe de radiação atravessa a amostra em estudo depende de:

- Concentração da amostra em análise -  $c$ ;
- Absortividade da espécie absorvente -  $\lambda$ ;
- Largura da cuvete -  $l$  (1cm).

Existe então uma lei que relaciona todos estes parâmetros acima mencionados – Lei de *Beer-Lambert*: [36]

$$A = \lambda \times c \times l \quad (1)$$

### 2.4.2.2. FT-IR: Refletância total atenuada (ATR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma das técnicas mais usadas para análise química de materiais, principalmente na identificação de materiais poliméricos.

Método de análise que se baseia no estudo do espectro da amostra na região do infravermelho cujo comprimento de onda varia entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . [37] Neste projeto foi usado uma variante do ensaio de FT-IR designado de ATR em que só foram analisadas amostras em pó. O equipamento usado foi o espectrofotômetro *Jasco 4100*.

### 2.4.3. Caracterização térmica

#### 2.4.3.1. Calorimetria diferencial de varrimento – DSC

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que consiste em medir a quantidade de calor transferido para ou a partir de uma amostra durante o aquecimento ou arrefecimento realizado a velocidade constante, ou quando aquecido a uma temperatura constante (ensaio isotérmico).[38]

O DSC é um método utilizado para determinar temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), graus de cristalinidade ( $\chi_c$ ), historial térmico do material, etc.

O grau de cristalinidade é calculado a partir da equação 1:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H_f^0} \quad (2)$$

em que  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão das amostras medida por DSC,  $w$  é a fração mássica do polímero existente na amostra em análise e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino.[39] Neste projeto o valor de  $\Delta H_f^0$  usado para a PA6 foi de 190 J/g. [40]

Os ensaios de DSC foram realizados com amostras em pó e os respetivos compósitos num equipamento *DSC 200 F3 Maia* da *Netzsch*. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio que depois de pesados foram prensados manualmente. De seguida colocou-se a amostra no equipamento sendo sujeita a um aquecimento até aos 260 °C. A velocidade de cada ensaio foi de 10 °C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>. Para as amostras em pó, as massas médias usadas no ensaio de DSC foram entre 6-8 mg e para os compósitos foram entre 8-10 mg. O *software* usado no tratamento dos dados obtidos foi o *software Proteus* da *Netzsch*.

#### 2.4.3.2. Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA) consiste na medição da variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou tempo. No entanto, cada composto submetido a análise possui uma sequência de reação respetiva a uma determinada gama de temperaturas e velocidade de aquecimento, tendo em conta a sua composição. [41]

Neste projeto, as análises de TGA são muito importantes para avaliação dos seguintes aspetos:

- Verificar qual a influência do solvente/agente de dispersão na exfoliação da grafite;
- Determinar as percentagens reais das cargas que constituem os compósitos;

- Avaliar como as cargas influenciam a degradação dos compósitos poliméricos moldados;
- Conhecer a influência do sistema catalítico (iniciador+ativador) da reação de polimerização na degradação térmica das amostras em análise.

O TGA foi, numa primeira fase, usado a uma velocidade de ensaio de 10 °C/min dos 40 °C até aos 800 °C. Numa segunda etapa, a análise foi efetuada a uma velocidade de 20 °C/min dos 40 °C até aos 600 °C. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera de N<sub>2</sub> ambiente inerte) e o equipamento utilizado foi o *TA Q500* da *TA Instruments*. As massas médias das amostras analisadas eram entre 10-20 mg para os pós e placas e para as amostras iniciais (grafites obtidas através de filtração sob vácuo – **seção 2.1.3.1.**) foram entre 1-3 mg.

#### 2.4.4. Caracterização mecânica

##### 2.4.4.1. Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste em sujeitar um provete com determinada geometria e dimensões a um deslocamento a velocidade constante que o alonga até à rotura. O provete é colocado entre duas amarras do equipamento sendo o deslocamento aplicado na direção axial. [42] O equipamento está equipado com uma célula de carga que mede a força aplicada ao longo do ensaio.

Os provetes foram previamente cortados na prensa *Moore 2* a 80 °C utilizando um cortante de acordo com a norma DIN 53504. As dimensões dos provetes eram 25 x 4 mm. Antes do ensaio ser realizado, foram efetuadas as medidas de largura e espessura em 3 pontos a cada provete e calculadas as suas médias. Todos os ensaios de tração foram realizados numa máquina *Instron 5969*, a temperatura ambiente controlada (aproximadamente 23°C) a uma velocidade de 50mm/min usando uma célula de carga de 1kN, e 25 mm de distância entre amarras.

Para cada amostra, foram feitos em 7 ensaios, sendo selecionados os 6 com características mais homogéneas. O Módulo de Young (E) foi determinado usando o *software OriginPro 2016* traçando-se uma reta tangente na zona inicial da curva tensão-deformação. Para cada provete foram calculadas as tensões e deformações de cedência e rotura. O *software* usado para este efeito foi o *Excel*.

Calculou-se de seguida um parâmetro designado por fator de melhoramento (FM), que consiste em analisar se as propriedades mecânicas dos compósitos melhoraram em relação à da matriz polimérica (PA6) e quantificá-las. O fator de melhoramento é dado por:

$$FM (\%) = \frac{\text{Propriedade mecânica compósito} - \text{Propriedade mecânica PA6}}{\text{Propriedade mecânica PA6}} \cdot 100 \quad (3)$$

#### 2.4.5. Caracterização elétrica

Os ensaios de caracterização elétrica foram realizados com o intuito de estudar a influência das diferentes cargas e a adição do agente de dispersão (aminopireno) ao solvente (tolueno) e se as amostras com a adição da grafite passaram de isolantes a condutoras de eletricidade.

##### 2.4.5.1. Resistividade volúmica

A resistividade volúmica consiste em aplicar um potencial elétrico entre as duas extremidades do provete em análise. [42]

Para a realização desse ensaio foram usados os provetes cortados para o ensaio de tração. Neste ensaio foi usada tinta de prata para otimizar a realização deste ensaio, e foi utilizada em ambos os lados do provete, a uma distância de 25 mm (distância entre eléctrodos).

Os ensaios de resistividade volúmica foram realizados no equipamento *Picoammeter/ Voltage Source Model 2635 B da Keithley*. O ensaio foi realizado à pressão e temperatura ambiente, variando a diferença de potencial entre -10V e 10V e medindo a intensidade de corrente correspondente. A amostra e os respetivos contactos eléctricos encontravam-se dentro de uma gaiola de Faraday.

## CAPÍTULO 3: DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O capítulo 3 apresenta os resultados obtidos no seguimento deste projeto, assim como a discussão dos mesmos tendo em conta todos os procedimentos e técnicas utilizadas.

Os resultados serão apresentados em duas partes, uma primeira relativa à caracterização das suspensões aquosas de acordo com os diversos estudos referidos no capítulo anterior (2.1.3.1.); uma segunda parte em que os produtos em pó (MCC) e os respetivos compósitos serão também apresentados e discutidos de acordo com cada técnica de caracterização utilizada.

Todos os resultados demonstrados neste capítulo, referentes à segunda parte, têm como referência a matriz polimérica de poliamida 6 (PA6), por forma a se avaliar qual a influência das diferentes concentrações de grafite exfoliada e da adição do agente de dispersão ao solvente no desenvolvimento das micropartículas e posterior transformação em compósitos.

### 3.1. Preparação das suspensões aquosas

As suspensões em tolueno foram realizadas com diversos tipos de grafite com a possível adição de um agente de dispersão ao mesmo (aminopireno) para estudar a possibilidade de aumentar a estabilidade da suspensão.

As quantidades de grafite, solvente e agente de dispersão usadas nos estudos iniciais foram pequenas pois foram ensaios exploratórios do comportamento das suspensões sob os diversos parâmetros aplicados.

Na **tabela 6** estão apresentados os valores teóricos e reais das massas de grafite e potência de ultrassons assim como os resultados das centrifugações das amostras submetidas às mesmas. No fim das centrifugações, é possível observarem-se partículas em suspensão ou pode não se verificar nada em suspensão, apresentando-se tudo no fundo do frasco – apenas depósito.

**Tabela 6:** Resultados dos ensaios de preparação de suspensões em tolueno.

DESIGNAÇÃO	GRAFITE	MASSA TEÓRICA GRAFITE (mg)	MASSA REAL GRAFITE (mg)	POTÊNCIA TEÓRICA ULTRASSONS (W.h)	POTÊNCIA REAL ULTRASSONS (W.h)	CENTRIFUGAÇÃO
GnP C1	GnP C	10	10,7	20	14	Apenas depósito
GnP C2			10,8		14	Apenas depósito
GnP C3			10,1		14	Apenas depósito
GnP C4			10,5		13	Apenas depósito
GnP C5			10,1		16	-
GnP C6			10,6		18	-
GnP C7			10,1		16	-
GnP H5 1	GnP H5	10	10,7	20	16	Apenas depósito
GnP H5 2			10,2		15	Apenas depósito
GnP H5 3			10,5		16	Apenas depósito
GnP H5 4			10		16	-
GnP H5 5			10,5		17	-
GnP H5 6			10		17	-
DCA 1	DCA (grafite funcionalizada)	10	10,2	20	14	Apenas depósito
DCA 2			10,3		16	Apenas depósito
DCA 3			10,2		16	-

### 3.1.1. Estudos da dispersão da grafite

Neste tópico serão descritos os estudos feitos nesta primeira etapa da dissertação relativa à exfoliação da grafite em grafeno. Para cada estudo realizado serão apresentados os resultados e posterior discussão dos mesmos.

#### 3.1.1.1. Estudo da influência dos diferentes parâmetros de exfoliação – Tipo de grafite, solução de exfoliação e tempo de ultrassons

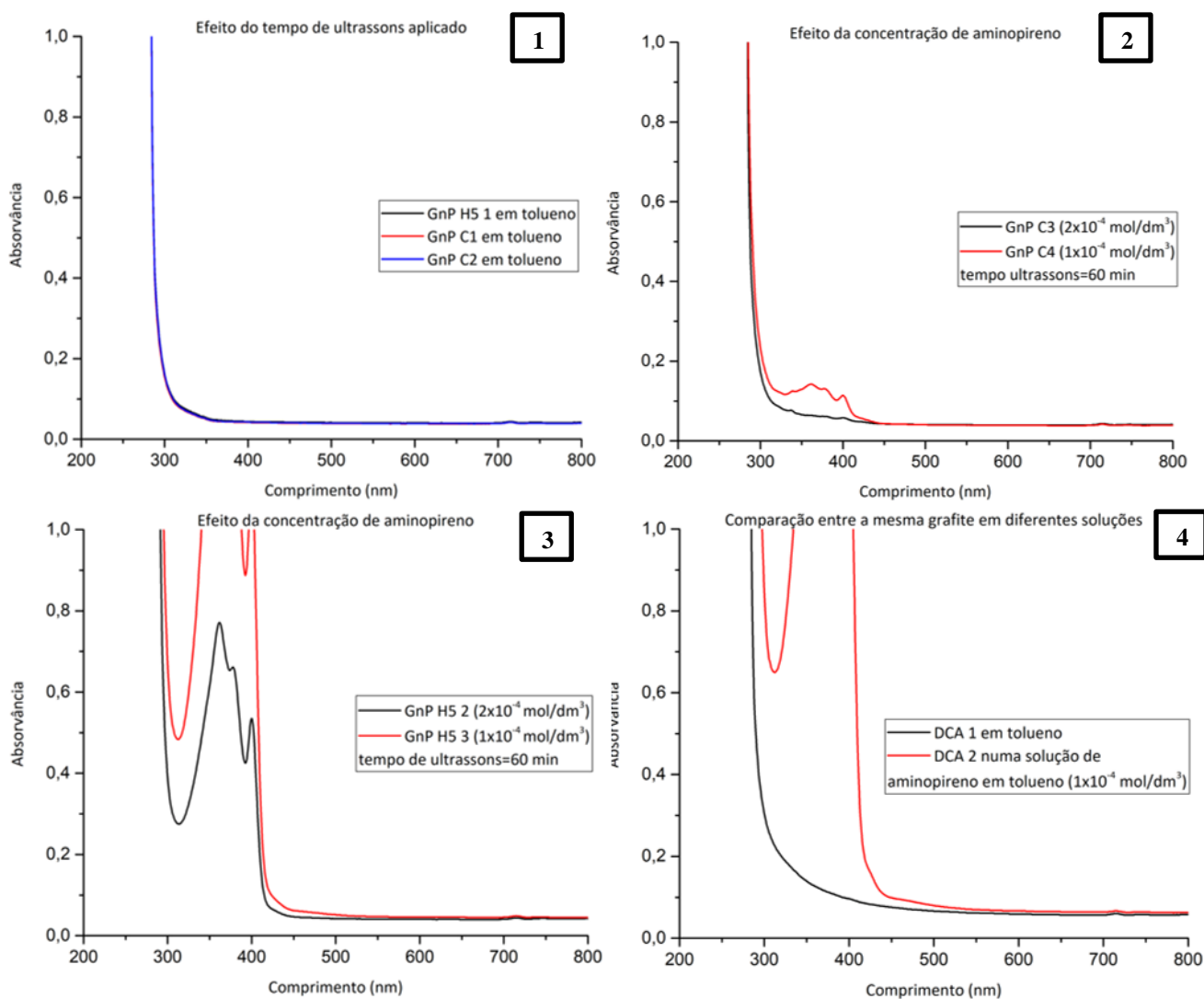
Neste primeiro estudo foram realizadas diversas experiências (**tabela 7**) em que foram usados diferentes tipos de grafite, assim como variados tempos de ultrassons e solução onde a grafite foi dispersa para posterior exfoliação. Estas soluções foram posteriormente analisadas por espectroscopia de UV-visível.



**Tabela 7:** Parâmetros do primeiro estudo.

DESIGNAÇÃO	SOLVENTE	AGENTE	TEMPO	TEMPO
		DISPERSÃO/CONCENTRAÇÃO (mol/dm <sup>3</sup> )	ULTRASSONS (min)	CENTRIFUGAÇÃO (min)
GnP C1	Tolueno	-	30	10
GnP C2		-	240	10
GnP C3		Aminopireno/ 2x10 <sup>-4</sup>	60	10
GnP C4		Aminopireno/ 1x10 <sup>-4</sup>	60	10
GnP H5 1		-	30	10
GnP H5 2		Aminopireno/ 2x10 <sup>-4</sup>	60	10
GnP H5 3		Aminopireno/ 1x10 <sup>-4</sup>	60	10
DCA 1		-	60	10
DCA 2		Aminopireno/ 1x10 <sup>-4</sup>	60	10

Os resultados do ensaio de espectroscopia são apresentados de seguida. Na **figura 18** é apresentado um grupo de gráfico em que se avaliam diferentes parâmetros de exfoliação.



**Figura 18:** Efeitos do tempo de aplicação de ultrassons e concentração de aminopireno nas diferentes grafites utilizadas.

Pelo **gráfico 1**, em que se avalia o efeito do tempo de aplicação de ultrassons, nada se pode concluir uma vez que as curvas se sobrepõem. Avaliando agora o efeito da concentração de aminopireno para a GnP *grade C* – **gráfico 2** – verifica-se que, para a menor concentração do agente de dispersão, os valores de absorvância são superiores, indicando uma maior concentração da suspensão. Para a GnP *grade H5* a diferentes concentrações de aminopireno – **gráfico 3** – verificam-se valores de absorvância bastante mais elevados, também para a concentração mais baixa, relativamente ao observado para as suspensões com GnP C. Isto significa que na suspensão GnP H5 3 existe uma concentração da suspensão notavelmente mais elevada, quando se comparam as quatro suspensões com aminopireno – **GnP C3, GnP C4, GnP H5 2 e GnP H5 3**. Quando se compara o mesmo tipo de grafite (DCA) em soluções diferentes, observa-se que na suspensão com aminopireno, a concentração de grafeno é bastante superior comparativamente à suspensão em tolueno.

De um modo geral, conclui-se que os melhores resultados em termos de concentração de grafeno nas suspensões são apresentados para aquelas em que se usou aminopireno dissolvido em tolueno para exfoliar a grafite.

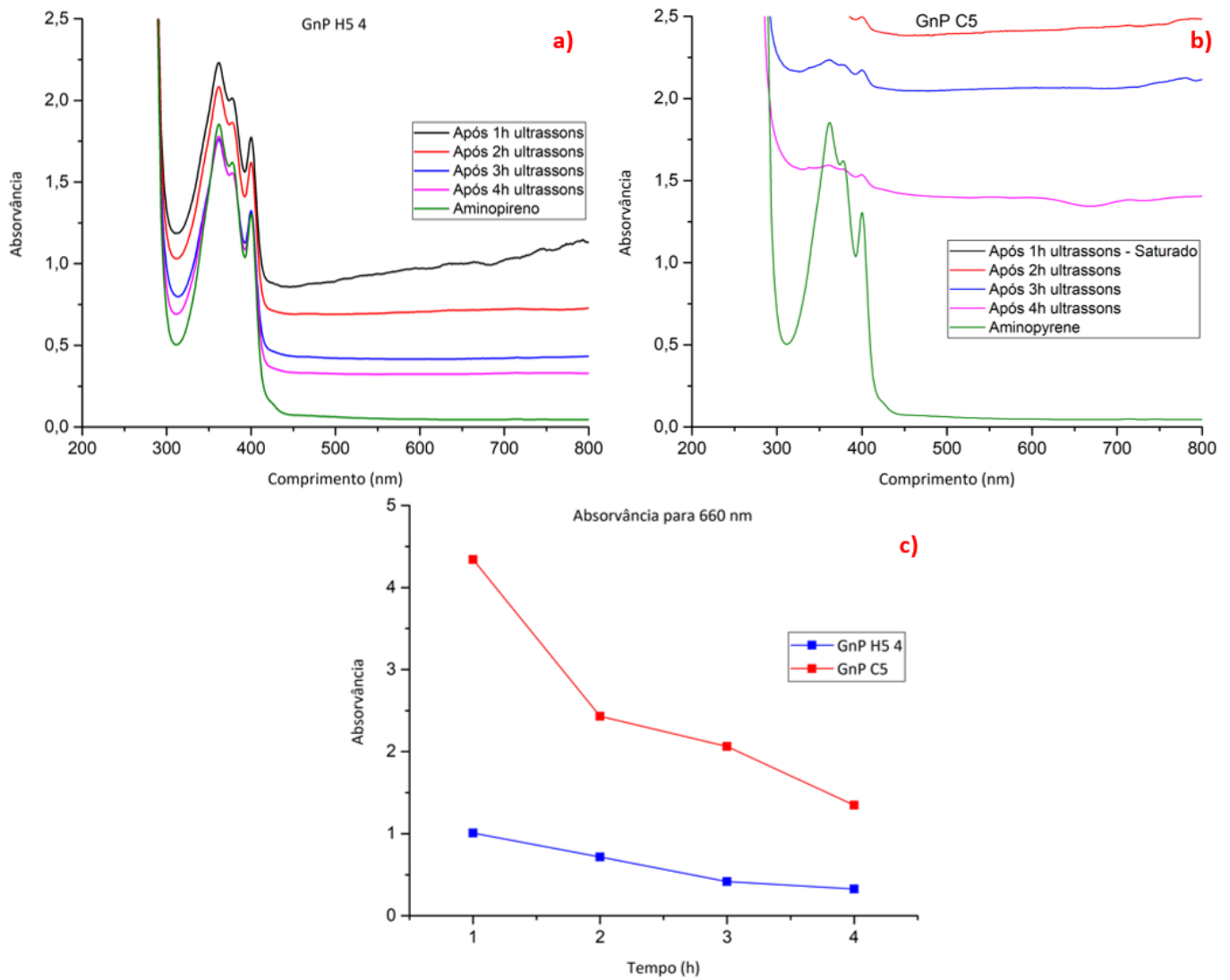
### 3.1.1.2. Estudo da influência do tempo de aplicação de ultrassons na concentração das suspensões

Num segundo estudo realizaram-se ensaios de espectroscopia uv-visível a cada 60 min de ultrassons durante 240 min. Este estudo teve como objetivo avaliar a concentração das suspensões ao longo do tempo de aplicação de ultrassons, medindo a absorvância para 660 nm de comprimento de onda. As suspensões realizadas para este estudo são apresentadas na **tabela 8**.

**Tabela 8:** Parâmetros do segundo estudo.

DESIGNAÇÃO	SOLVENTE	AGENTE DISPERSÃO/ CONCENTRAÇÃO (mol/dm <sup>3</sup> )	TEMPO ULTRASSONS (min)
GnP H5 4 GnP C5	Tolueno	Aminopireno/ $1 \times 10^{-4}$	240

As curvas respetivas aos ensaios de espectroscopia uv-visível ao longo dos 240 min são apresentadas na **figura 19** assim como um gráfico que representa as duas curvas referentes às suspensões em análises. No anexo III encontra-se uma tabela com os valores de absorvância para as suspensões em estudo.



**Figura 19:** Espectro UV-visível de: a) GnP H5 4; b) GnP C5; c) Gráfico de absorvância para 660 nm de GnP H5 e GnP C5.

Quando se estuda a influência do tempo de aplicação de ultrassons na concentração das suspensões para dois tipos de grafite, verifica-se uma maior concentração da suspensão imediatamente após 1h. Quanto maior o tempo de aplicação de ultrassons, menor a concentração das suspensões, para ambas as grafites. No entanto, para as suspensões com GnP C, os valores de absorvância para os diferentes tempos de ultrassons, são superiores aos obtidos para GnP H5.

### 3.1.1.3. Estudo da estabilidade das suspensões ao longo do tempo

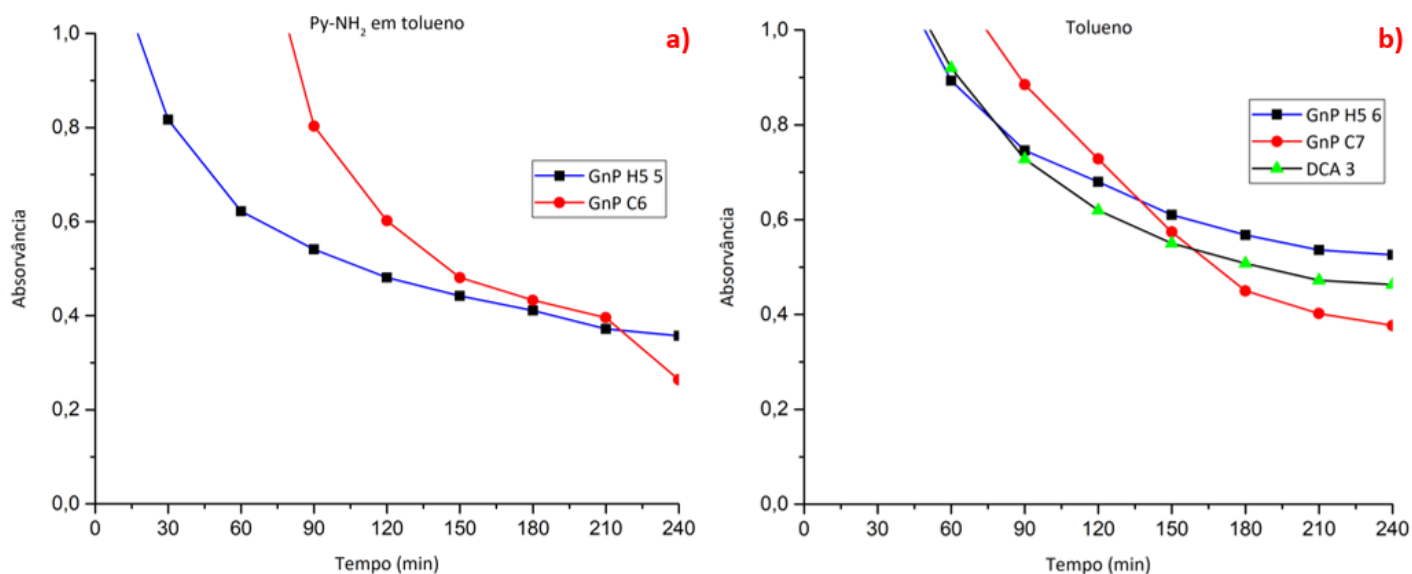
Para este estudo foram preparadas amostras dos diferentes tipos de grafite tanto em tolueno como em solução de aminopireno em tolueno, no entanto para a grafite funcionalizada apenas se realizou a suspensão em tolueno.

As soluções foram exfoliadas por ultrassons durante 240 min em que ao fim deste tempo as soluções foram analisadas por espectroscopia uv-vis imediatamente após a exfoliação por ultrassons, de seguida de 15min em 15min durante 30min e de 30min em 30min até 240min. Esta experiência foi realizada para estudar o comportamento das suspensões por ação da gravidade (sem centrifugação) para 660 nm de comprimento de onda. As experiências preparadas para este estudo estão apresentadas na **tabela 9**.

**Tabela 9:** Parâmetros do terceiro estudo.

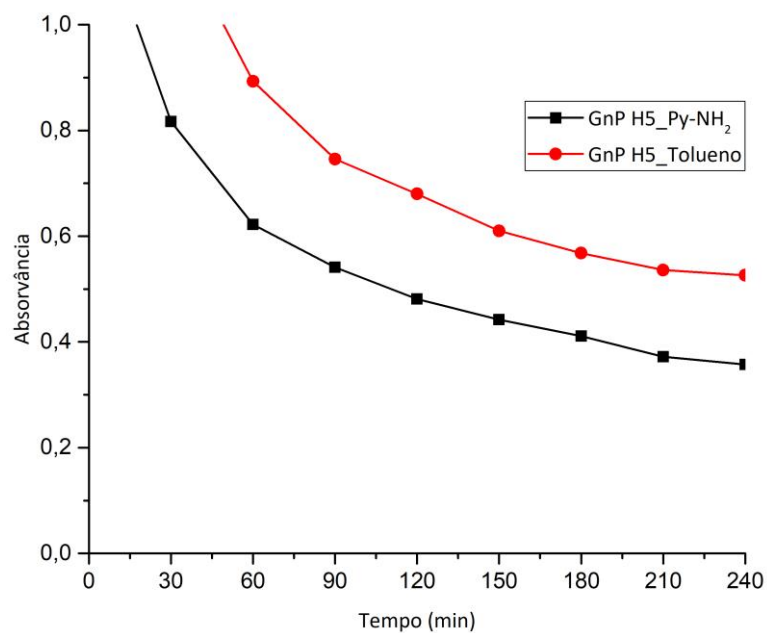
DESIGNAÇÃO	SOLVENTE	AGENTE	TEMPO
		DISPERSÃO/CONCENTRAÇÃO (mol/dm <sup>3</sup> )	ULTRASSONS (min)
GnP H5 5	Tolueno	Aminopireno/ 1x10 <sup>-4</sup>	240
GnP C6		Aminopireno/ 1x10 <sup>-4</sup>	
GnP H5 6		-	
GnP C7		-	
DCA 3		-	

De seguida apresentam-se os resultados sob a forma de gráficos onde são comparadas todos os tipos de grafite entre si para o mesmo solvente ou agente de dispersão.



**Figura 20:** Resultado do estudo da influência da ação da gravidade no comportamento das suspensões: a) solução de aminopireno em tolueno; b) tolueno.

Analisando as curvas referentes às diferentes suspensões realizadas, verifica-se que as amostras **GnP H5 5** e **GnP C6** ao fim de 240min de descanso ainda apresentam partículas em suspensão mantendo-se relativamente constante a partir dos 90min de repouso. Quanto às suspensões feitas em tolueno – **GnP H5 6**, **GnP C 7** e **DCA3** – observa-se que, de forma análoga estas suspensões ao fim de 240min de repouso apresentam partículas ainda em suspensão e valores de absorvância satisfatórios. Verifica-se também que os valores de absorvância tendem a estabilizar a partir dos 150min de descanso. É possível observar-se pelos gráficos apresentados em cima que as amostras com **GnP H5** são as que apresentam melhores resultados em suspensão. Então, de maneira a se entender qual a melhor opção para exfoliar, elaborou-se um gráfico apenas com as curvas referentes às amostras com **GnP H5** em tolueno e na solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 21:** Comparação da GnP H5 das diferentes soluções usadas.

Através deste gráfico observa-se que a **GnP H5** em ambas as soluções é bastante estável, no entanto em tolueno os valores de absorvância são superiores. Então, conclui-se que o tolueno é responsável por promover a estabilidade da grafite em suspensão, devido ao facto deste material ser usado como solvente no processo de exfoliação.

As tabelas com os valores de absorvância referentes às suspensões analisadas encontram-se no anexo IV.

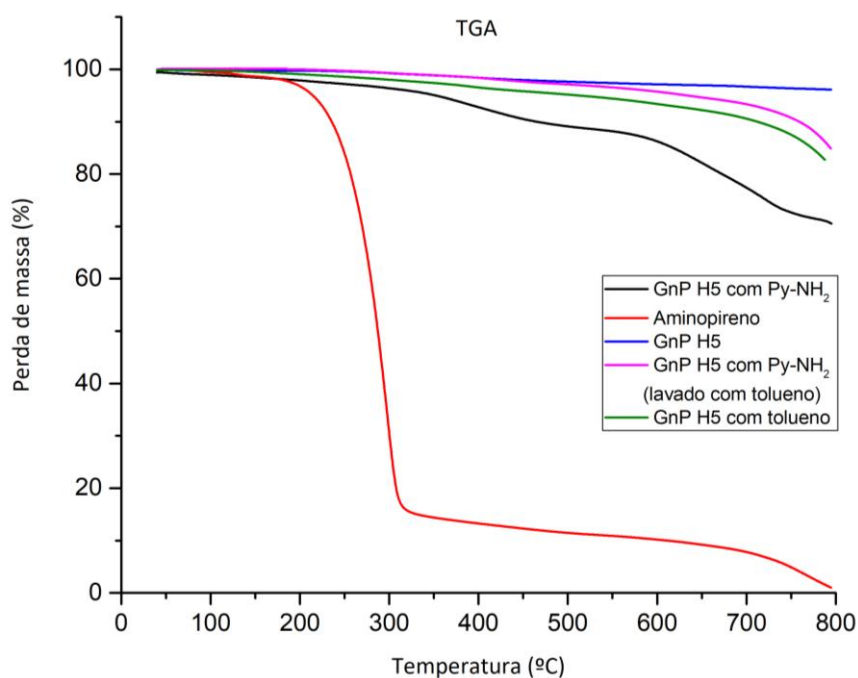
De modo a se perceber melhor se existia agente de dispersão (aminopireno) adsorvido à superfície da grafite (nos ensaios de espectroscopia não era perceptível a sua presença) foram realizados ensaios de TGA e FT-IR em ATR. As amostras para análise encontram-se na **tabela 10**. Algumas das amostras foram lavadas com tolueno por forma a se perceber se o aminopireno ficou realmente adsorvido à superfície, pois caso contrário a lavagem com tolueno vai fazer com que este saia aquando da lavagem.

**Tabela 10:** Amostras para análise de FT-IR com ATR.

AMOSTRA	SOLVENTE	AGENTE DISPERSÃO/CONCENTRAÇÃO (mol/dm <sup>3</sup> )	TEMPO ULTRASSONS (min)	LAVAGEM COM TOLUENO
GnP H5 pura	-	-	-	-
GnP C pura	-	-	-	-
Py-NH <sub>2</sub>	-	-	-	-
GnP H5				X
GnP C		Aminopireno/ 1x10 <sup>-4</sup>		X
GnP H5	Tolueno		240	✓
GnP C				✓
GnP H5		-		X
GnP C		-		X

As suspensões realizadas foram filtradas sob vácuo, contudo não foi possível filtrar as amostras com grafite C pois esta passava pelo filtro de teflon, passando a serem analisadas apenas aquelas com grafite H5. Em seguida observam-se as curvas de TGA para as diferentes amostras estudadas assim como uma tabela – **tabela 11** – com os valores de perdas de massa das mesmas.





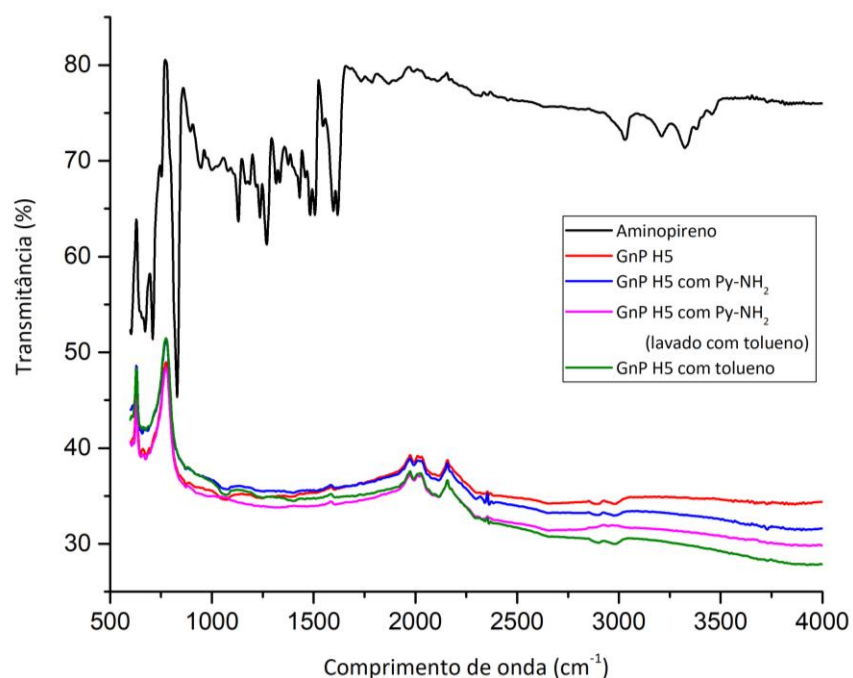
**Figura 22:** Curvas de TGA para as diferentes amostras estudadas.

**Tabela 11:** Perdas de massa do ensaio de TGA.

AMOSTRA	SOLVENTE	AGENTE DE DISPERSÃO	LAVAGEM COM TOLUENO	PERDA DE MASSA (%)
GnP H5 pura		-	-	3
Py-NH <sub>2</sub>		-	-	99
GnP H5	Tolueno	✓	X	28
GnP H5		✓	✓	15
GnP H5		X	X	18

A grafite H5 apresenta uma perda de massa de aproximadamente 3%, como se pode verificar pela **tabela 11**. Verifica-se também que o Py-NH<sub>2</sub> a partir dos 200°C, sensivelmente, degrada, observando-se uma drástica queda da massa (83% aproximadamente) até aos 300°C. A partir desta temperatura o aminopireno (Py-NH<sub>2</sub>) continua a degradar chegando a um valor de perda de massa total de aproximadamente 99% a 800 °C. Quando se analisam as amostras GnP H5 verifica-se que aquela tratada na de aminopireno em tolueno sem lavagem apresenta um valor de perda de massa elevado (28%). No entanto, a amostra tratada em solução de aminopireno e lavada em tolueno após o tratamento apresenta uma perda de massa inferior, semelhante à perda de massa observada para a amostra de GnP H5 tratada apenas em tolueno, mostrando que o aminopireno não se encontrava fortemente adsorvido à superfície das

partículas de GnP H5. Para melhor compreensão destes resultados, realizaram-se ensaios de FT-IR em ATR. Os resultados são apresentados de seguida.



**Figura 23:** Espectro de FT-IR com ATR para as amostras referidas na tabela 11.

Numa primeira análise observa-se que todas as soluções apresentam um espectro bastante semelhante ao referente à GnP H5 pura, diferindo muito do obtido para o agente de dispersão (Py-NH<sub>2</sub>). Não se observa, deste modo, evidência de adsorção de aminopireno à superfície da GnP H5. No entanto é de notar que a GnP H5 absorve intensamente no infravermelho, sendo possível que não se detete aminopireno por falta de sensibilidade.

### 3.1.2. Dispersão da grafite – Conclusões gerais

De entre as diferentes suspensões e ensaios realizados às mesmas, verifica-se que o aminopireno influenciou positivamente a exfoliação da grafite. A GnP H5 foi o tipo de grafite com melhor comportamento em todos os estudos realizados na primeira fase deste projeto. Como referido anteriormente, as soluções de GnP H5 em tolueno apresentam valores de absorvância superiores, no entanto, tanto as amostras em tolueno como em solução de aminopireno em tolueno mostram boa estabilidade ao fim de 240min (4h) de repouso. Por esta razão, na fase seguinte desta dissertação (microencapsulação de PA6 e grafite exfoliada) foram realizadas as soluções que originaram um reforço polimérico da matriz de PA6. As suspensões realizadas para esta nova fase já foram apresentadas na **tabela 11**. Foram feitas três suspensões

com diferentes percentagens de grafite para as diferentes soluções – tolueno e solução de aminopireno em tolueno.

### 3.2. Síntese de microcápsulas de PA6/Grafite exfoliada

Todas as reações de síntese de poliamida6 com grafite exfoliada realizadas através do processo de polimerização aniónica ativada por abertura de ciclo correram de forma controlada. Como já referido no **capítulo 2**, as sínteses foram feitas por polimerização aniónica ativada por abertura de ciclo de ECL, com o sistema catalítico selecionado (ativador (C20) e iniciador (DL)). Tudo isto foi realizado na presença de um solvente (tolueno) ou de uma solução de aminopireno em tolueno.

Na **tabela 12** são apresentados os rendimentos e as cargas reais encapsuladas em cada síntese realizada. A carga teórica é a quantidade de grafite exfoliada que se pretendia encapsular e a carga real é a quantidade verdadeiramente encapsulada, medida através do TGA.

Da síntese de polimerização da matriz pura de PA6 resultou um rendimento de 56,2%. Os rendimentos das sínteses de PA6/Grafite exfoliada são apresentados de seguida, variando entre 52,7% e 66,6%.

**Tabela 12:** Rendimentos obtidos e quantidades de cargas reais encapsuladas em cada síntese de MCC de PA6/GE.

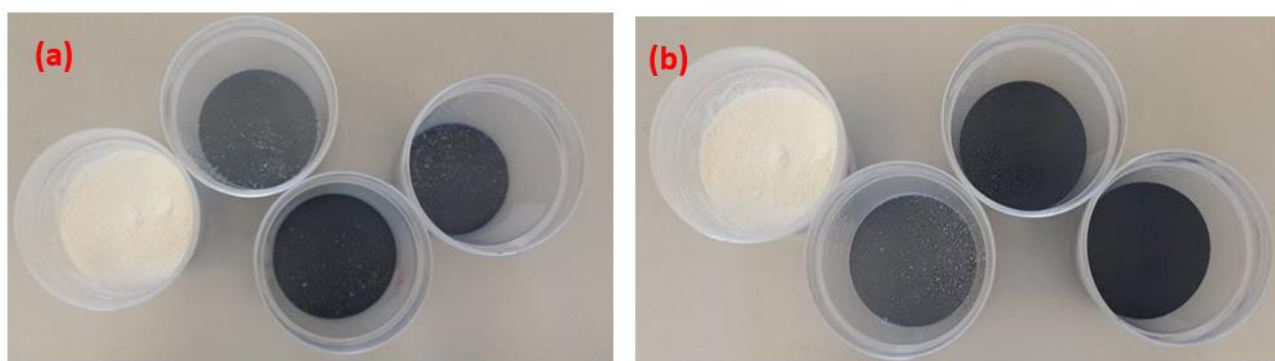
AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	RENDIMENTO, %	CARGA REAL, %
PA6	-	56,2	-
J01	0,7	57,2	0,24
J02	2,2	54,5	1,2
J03	3,6	66,6	3,85
J04	0,7	52,7	0,14
J05	2,2	55,9	1,43
J06	3,6	57,2	2,58

À medida que a quantidade de carga aumenta, o rendimento da reação aumenta ligeiramente. No entanto, nas polimerizações em que foi usado apenas tolueno para exfoliar a grafite, verifica-se que para a amostra com concentração intermédia – **J02** – o rendimento é mais baixo. Este menor rendimento pode dever-se a perdas no processo de lavagem. Para a maior concentração em tolueno – **J03** – observa-se que o rendimento é de uma ordem acima das restantes amostras.

Analisando as amostras com Py-NH<sub>2</sub>, verifica-se uma certa estabilidade nas reações de polimerização, ou seja, os valores de rendimento obtidos para as sínteses com este agente de dispersão são semelhantes entre si, não se verificando muitas perdas durante o processo. Isto pode dever-se ao grupo NH<sub>2</sub> presente na estrutura do aminopireno participar, possivelmente na reação de polimerização, incorporando-se na cadeia de PA6.

No entanto, tendo em conta a semelhança entre os rendimentos, tanto das amostras em tolueno como daquelas em solução de aminopireno em tolueno, verifica-se que o aminopireno não tem efeito no rendimento das soluções. Observa-se que, de uma forma geral, os rendimentos para as amostras com cargas são semelhantes ao obtido para a matriz pura. Isto significa que a grafite exfoliada não impede a reação de polimerização, mas também não tem influências positivas.

A **figura 24** representa os produtos em pó obtidos na síntese de MCC de PA6/GE. Nesta imagem é possível analisar o aspeto visual e gradiente de cor dos pós obtidos.



**Figura 24:** Produtos em pó obtidos na síntese de MCC de PA6/GE: a) Em tolueno; b) Em solução de Py-NH<sub>2</sub> em tolueno. Da esquerda para a direita: aumento da quantidade de carga.

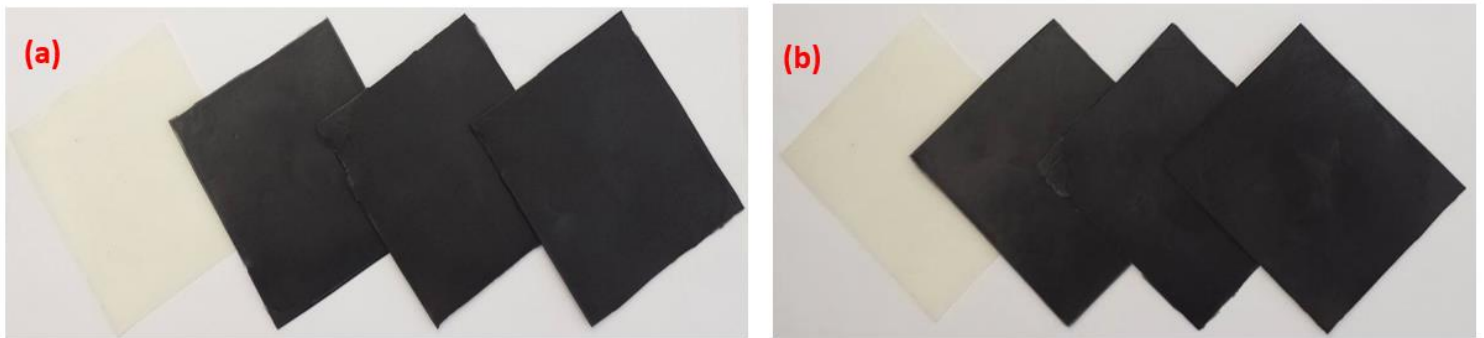
Nesta figura é possível ver, de forma mais pormenorizada, as diferentes tonalidades das MCC de PA6/GE, tendo em conta as quantidades de cargas, solvente e agente de dispersão usados. Visualmente é possível distinguir a quantidade de carga através das diferentes tonalidades dos pós, isto é, verifica-se que, no geral, com o aumento da concentração de grafite exfoliada incorporada, mais escuro é o pó obtido, como era expectável. A comparação visual da grafite pura e das MCC com carga (grafite exfoliada) permite concluir que as partículas desta são bem cobertas com PA6 dentro de cada microcápsula. No entanto, é possível observar-se que nas amostras em tolueno – (a) – os pós obtidos para a maior concentração apresentam uma tonalidade mais clara em relação aos pós obtidos para a concentração intermédia. Isto pode

dever-se ao facto de durante a síntese terem existido alguns imprevistos, como uma pequena explosão, resultado de sobreaquecimento local por causa de uma agitação inapropriada.

Observa-se também que os pós são mais escuros para as amostras com grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno, que se pensa ser derivado ao grupo  $\text{NH}_2$  presente no aminopireno, que entra na reação de polimerização de ECL, alterando a espessura da casca de PA6 sobre cada partícula, ou afetando a cristalinidade da casca ou até mesmo o aspeto visual das MCC.

Após a obtenção das microcápsulas de PA6 com grafite exfoliada, estes pós foram processados através de moldação por compressão, de forma a se obterem placas de compósito de PA6/GE.

A **figura 25** representa os compósitos de PA6 com grafite exfoliada obtidos, para as diferentes quantidades de carga, e respetivo solvente/agente de dispersão.



**Figura 25:** Peças de compósito de PA6/GE: a) Placas em tolueno; b) Placas em solução de Py-NH<sub>2</sub> em tolueno. Da esquerda para a direita para a direita: aumento da quantidade de carga.

### 3.3. Caracterização morfológica e estrutural

#### 3.3.1. Análise Granulométrica

Pelas reações de polimerização foram obtidas microcápsulas de poliamida 6 com diâmetros que variam essencialmente entre 10-35  $\mu\text{m}$ , carregadas com diferentes concentrações de grafite exfoliada.

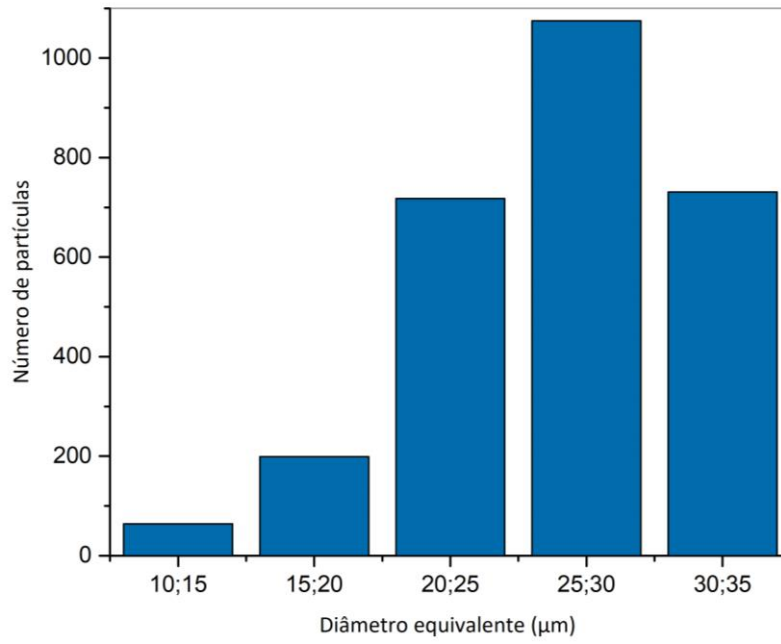
O tipo de meio (tolueno/solução com agente de dispersão), a temperatura, a velocidade de agitação e a concentração do monómero são parâmetros que influenciam o tamanho e a forma das micropartículas obtidas por polimerização aniônica ativada. [43]

Através de técnicas de microscopia ótica, nomeadamente microscopia de campo claro, foi possível determinar a distribuição dos tamanhos dos pós em análise, como o diâmetro equivalente e a esfericidade das partículas.

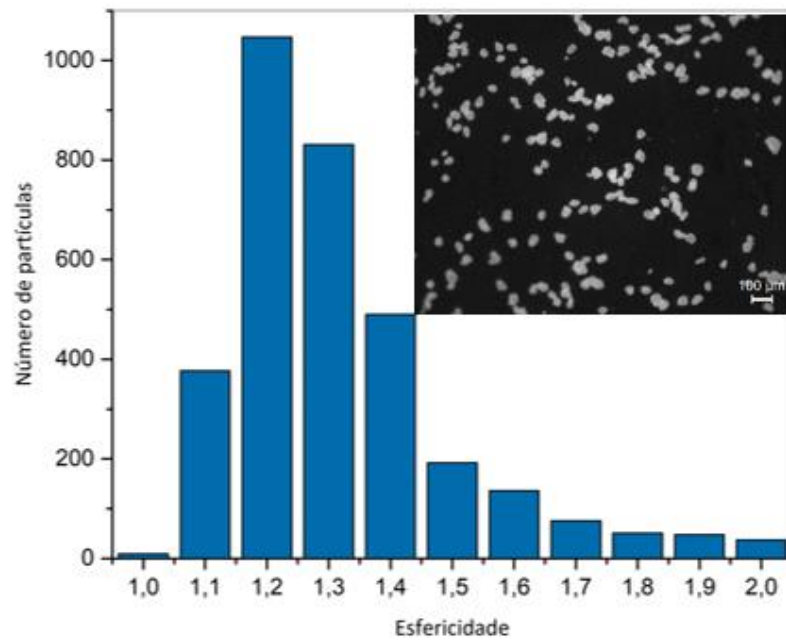
O diâmetro equivalente de uma partícula corresponde ao diâmetro do círculo com a mesma área que a partícula apresenta. É possível então, através do diâmetro equivalente estimar a dimensão de partículas não-esféricas. A esfericidade, designada por  $\varphi$ , é um parâmetro pelo qual se define o quão esférica é uma partícula, isto é, relaciona a superfície de uma esfera de volume igual ao de uma partícula com a superfície da partícula real. Para uma partícula esférica,  $\varphi=1$ . [44]

Analisaram-se as amostras através do *software Leica Application Suite*, onde as áreas das partículas foram individualmente identificadas. O *software* faz a contagem do número de micropartículas e mede a respetiva área, calculando o seu diâmetro equivalente e estimando a esfericidade. Os resultados obtidos estão representados nos histogramas para os parâmetros em análise – diâmetro equivalente e esfericidade – em função do número de partículas.

Nas **figuras 26 e 27** estão apresentados os histogramas, respetivamente, do diâmetro equivalente e de esfericidade das microcápsulas de matriz polimérica, PA6, assim como uma imagem das MCC à lupa microscópica.



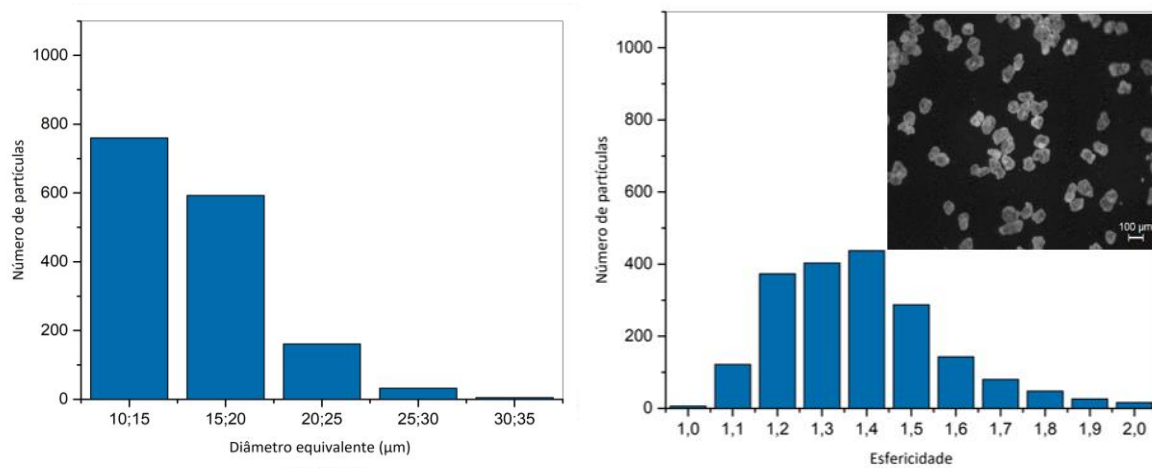
**Figura 26:** Diâmetro equivalente da PA6.



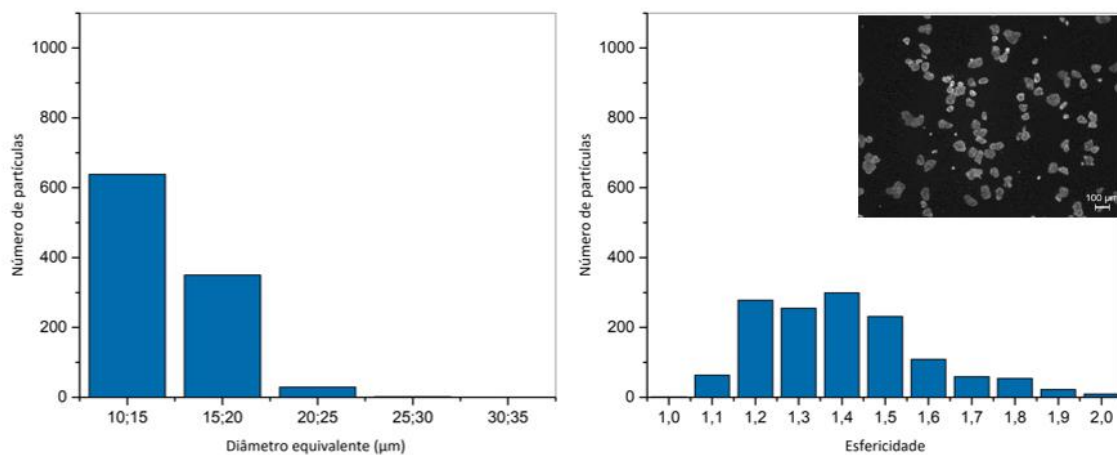
**Figura 27:** Esfericidade das MCC de PA6 sem carga.

Observando os histogramas relativos à matriz de PA6 pura, verifica-se que as micropartículas apresentam diâmetros equivalentes que variam tipicamente entre 10 e 35  $\mu\text{m}$ . Verifica-se que, maioritariamente, as partículas apresentam um diâmetro equivalente entre 25-30  $\mu\text{m}$ . Relativamente à esfericidade é possível ver que, na sua maioria, as microestruturas apresentam um afastamento de 1,2 em relativamente à forma esférica.

As **figuras de 28 a 30** mostram os histogramas referentes ao diâmetro equivalente e à esfericidade do material PA6 com grafite exfoliado em tolueno para as diferentes concentrações usadas.

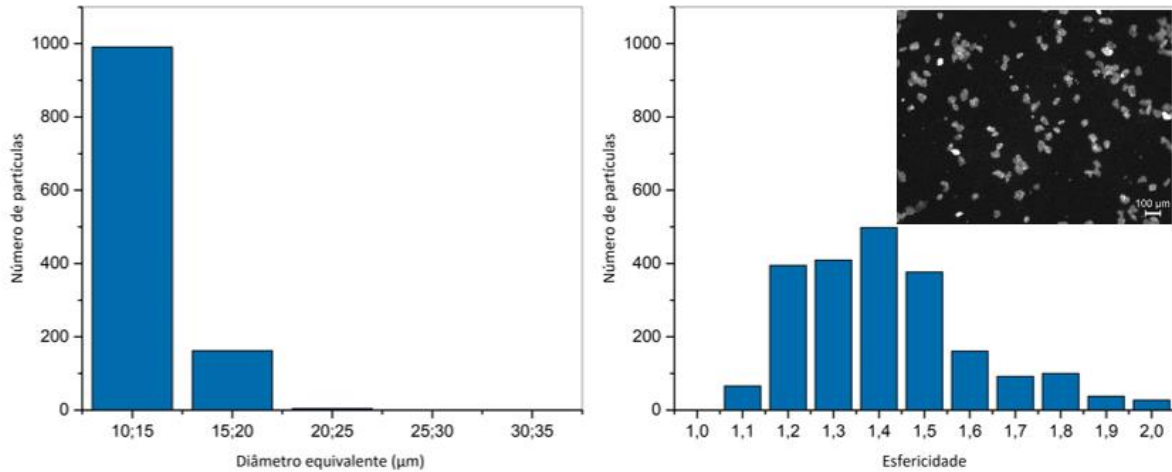


**Figura 28:** Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade das MCC de PA6/GE (0,7%) em tolueno.



**Figura 29:** Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade das MCC de PA6/GE (2,2%) em tolueno.





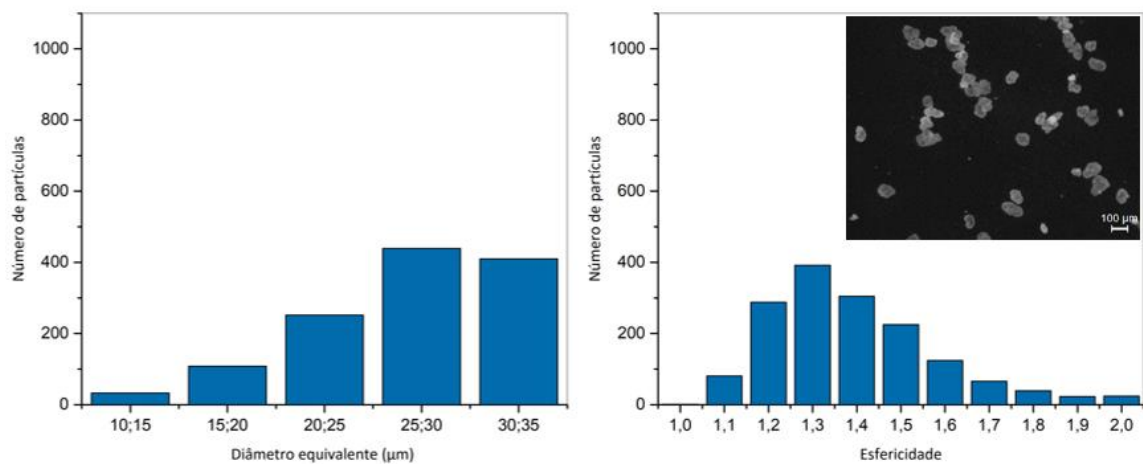
**Figura 30:** Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade das MCC de PA6/GE (3,6%) em tolueno.

Avaliando os histogramas para as diferentes quantidades de carga (grafite exfoliada em tolueno) verifica-se que, maioritariamente as partículas apresentam um diâmetro equivalente entre 10-15  $\mu\text{m}$ . Contudo, para a menor quantidade de carga observa-se que, para além do elevado número de partículas com 10-15  $\mu\text{m}$ , também existe um número considerável de MCC com um diâmetro equivalente superior – 15-20  $\mu\text{m}$ . Este fenómeno pode ser devido a aglomerados de micropartículas com diâmetros equivalentes inferiores presentes na amostra, mas pode também ser porque a quantidade de carga é muito pequena, formando-se algumas MCC sem carga. Isto pode também influenciar a esfericidade, tendo em conta o valor deste parâmetro para a menor quantidade de carga utilizada –  $\phi = 1,4$  – valor superior relativamente ao obtido para as MCC de PA6.

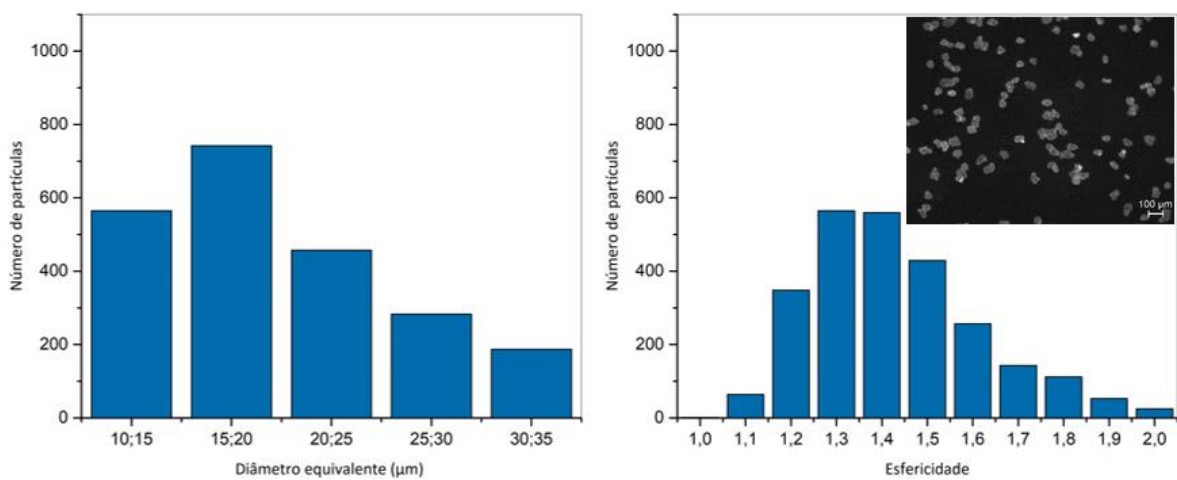
Como já referido, com uma quantidade de carga superior observa-se uma menor frequência de partículas nas diversas classes na determinação do diâmetro equivalente, e um aumento na classe dos 10-15  $\mu\text{m}$ . Relativamente à esfericidade não se observam diferenças significativas entre as diferentes percentagens, mantendo-se um afastamento de 1,4 em relação à forma esférica.

Comparativamente aos histogramas obtidos para a matriz pura de PA6, verifica-se uma diminuição bastante acentuada do diâmetro equivalente e um aumento da esfericidade.

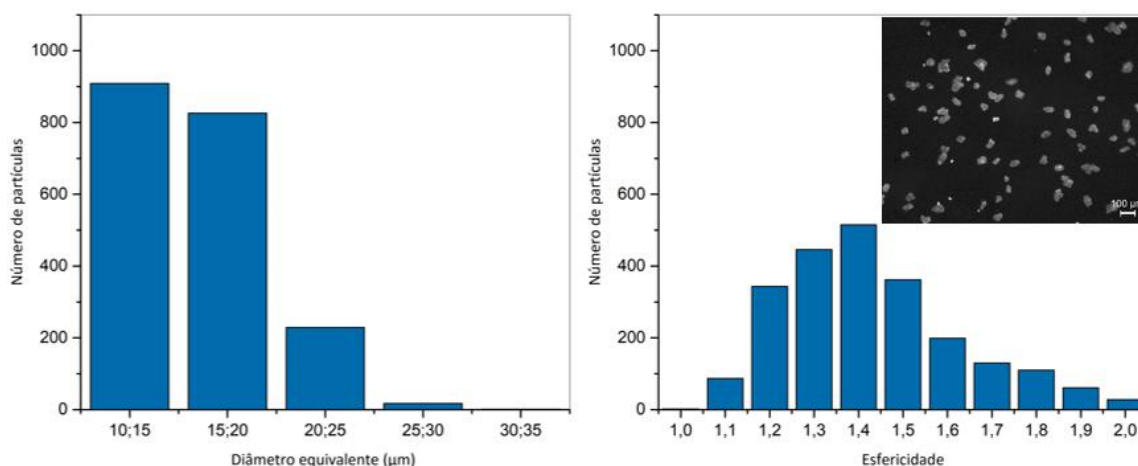
Nas **figuras** de **31** a **33** estão apresentados os histogramas do diâmetro equivalente e da esfericidade do material PA6 com grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 31:** Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade dos pós de PA6/GE (0,7%) numa solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 32:** Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade dos pós de PA6/GE (2,2%) numa solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 33:** Histograma do diâmetro equivalente e esfericidade dos pós de PA6/GE (3,6%) numa solução de aminopireno em tolueno.

Estas amostras em análise – PA6/grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno – apresentam uma distribuição de tamanhos das amostras obtidas em tolueno mostradas acima.

Pela análise dos histogramas para a menor quantidade de carga observa-se um comportamento semelhante ao da matriz pura de PA6, isto é, verifica-se uma distribuição em que os valores de diâmetro equivalente predominantes coincidem com os da PA6. Relativamente à esfericidade, a distribuição desta é muito semelhante à da PA6 em termos de simetria, e completamente diferente das outras MCC (que apresentam distribuições bimodais).

Por outro lado, com o aumento da quantidade de carga incorporada nas MCC, verifica-se um aumento significativo do número de microestruturas com diâmetro equivalente menor – 10-15 µm – principalmente para a amostra com maior quantidade de carga. Relativamente à esfericidade, à medida que a percentagem de carga aumenta, esta tende a aumentar um pouco.

De uma forma geral, para todas as amostras, quanto maior a quantidade de carga, maior a frequência de partículas com 10-15 µm de diâmetro equivalente. No entanto, a esfericidade tende a manter-se entre 1,2-1,4. Desta análise concluiu-se que a presença de nanopartículas de carbono em suspensão (com ou sem aminopireno) durante a polimerização levou à formação de MCC com dimensões inferiores relativamente às MCC de PA6 apenas.

### 3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento – SEM

As análises SEM permitem avaliar a morfologia das microcápsulas assim como a sua porosidade, e a morfologia do compósito após a moldação por compressão. De seguida são apresentadas imagens que ilustram a morfologia das MCC, tanto da PA6 como das amostras com grafite exfoliada – **J03** e **J06** – a diferentes ampliações (**figura 34**). Após isto são apresentadas as imagens que ilustram a porosidade das amostras acima referidas (**figura 35**)

## MORFOLOGIA DAS MICROCÁPSULAS

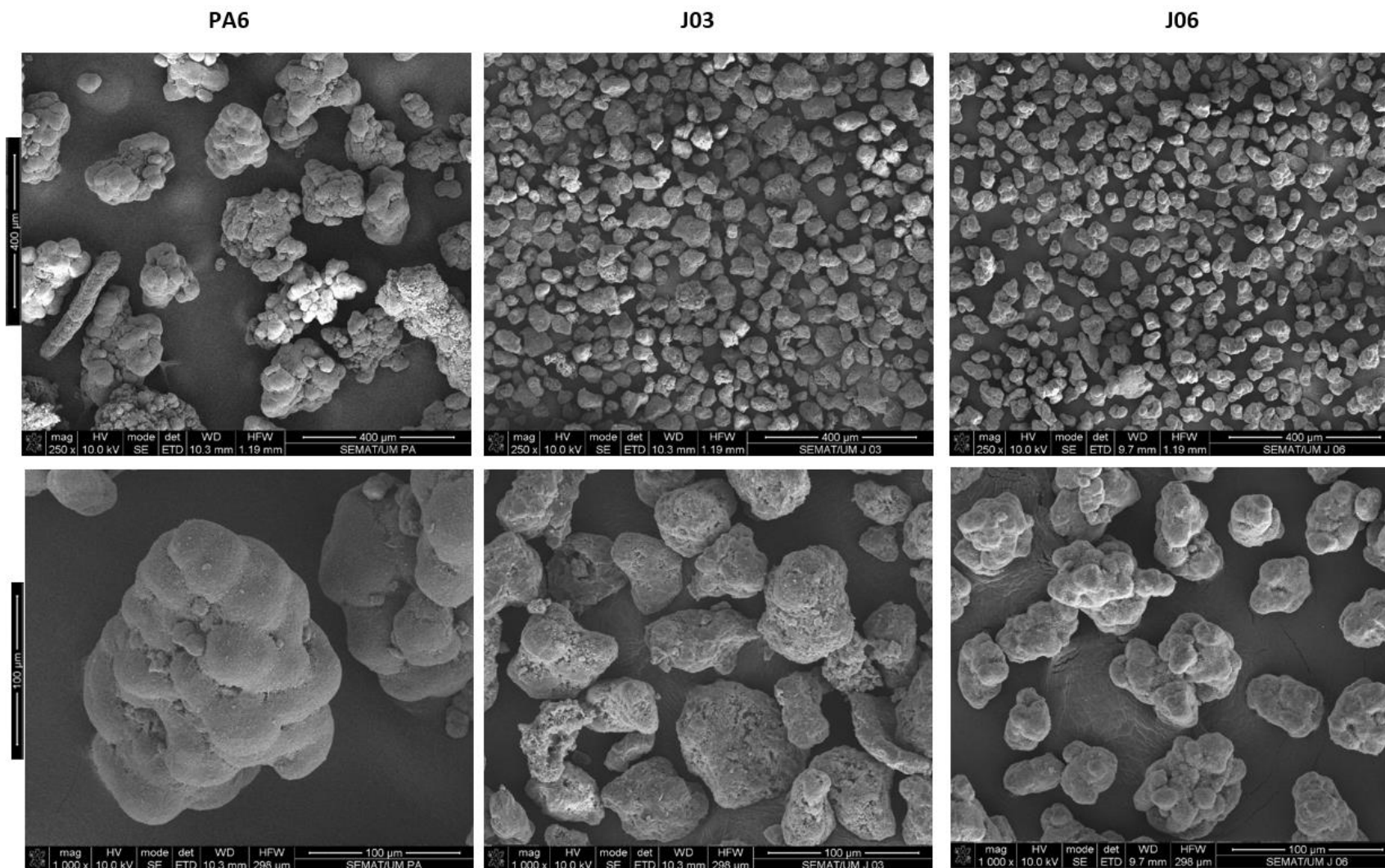


Figura 34: Imagens obtidas por SEM sobre a morfologia das MCC de PA6, J03 e J06.

## POROSIDADE DAS MICROCÁPSULAS

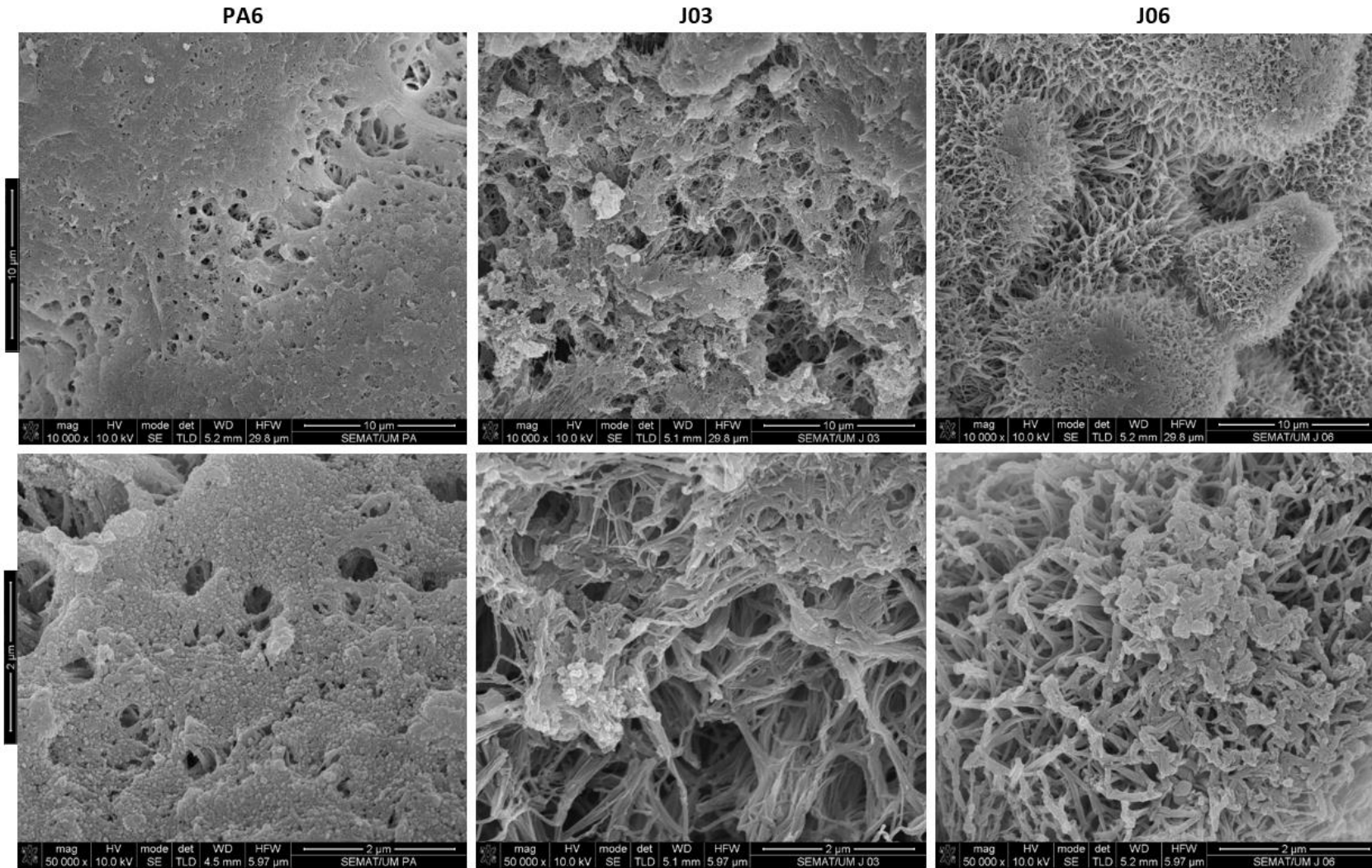


Figura 35: Imagens obtidas por SEM sobre a porosidade das MCC de PA6, J03 e J06.

Avaliando primeiramente as imagens relativas às MCC tanto da PA6 como das referentes às amostras J03 e J06, observam-se diferenças notáveis tanto no que respeita à sua morfologia como em termos de porosidade

Para todas as amostras analisadas verifica-se uma diminuição significativa do tamanho das partículas da PA6 para J03 e J06, da mesma forma que se verificou nas análises granulométricas. Relativamente às microcápsulas de PA6 sem grafite verifica-se a existência de partículas que aparentam ser formadas por diversos aglomerados de dimensões inferiores, unidos, o que pode dever-se ao facto de se ter adicionado o sistema catalítico em duas etapas, originando duas etapas de polimerização. Nas amostras J03 e J06 é possível observar-se maior homogeneidade e uniformidade dos tamanhos dos pós, ao contrário do que é observado nas MCC de PA6.

É possível também verificar que as microcápsulas de PA6 sem grafite se aproximam mais da forma esférica que as de J03 e J06, em concordância com os resultados no estudo granulométrico.

A partir das imagens relativas à porosidade das microcápsulas, observa-se que as referentes a J03 e J06 formam estruturas muito porosas comparativamente às MCC de PA6. As MCC de J03 e J06 apresentam estruturas filamentosas, contudo nas MCC de J06 é possível observar-se uma estrutura mais organizada e alveolar. As imagens de SEM das MCC contendo GnP não mostram a presença destas partículas de carbono, o que deve indicar que estas se encontram totalmente encapsuladas dentro das MCC.

De seguida são apresentadas as imagens de SEM relativas aos compósitos das amostras de PA6, J03 e J06 (**figura 36**).

## COMPÓSITOS

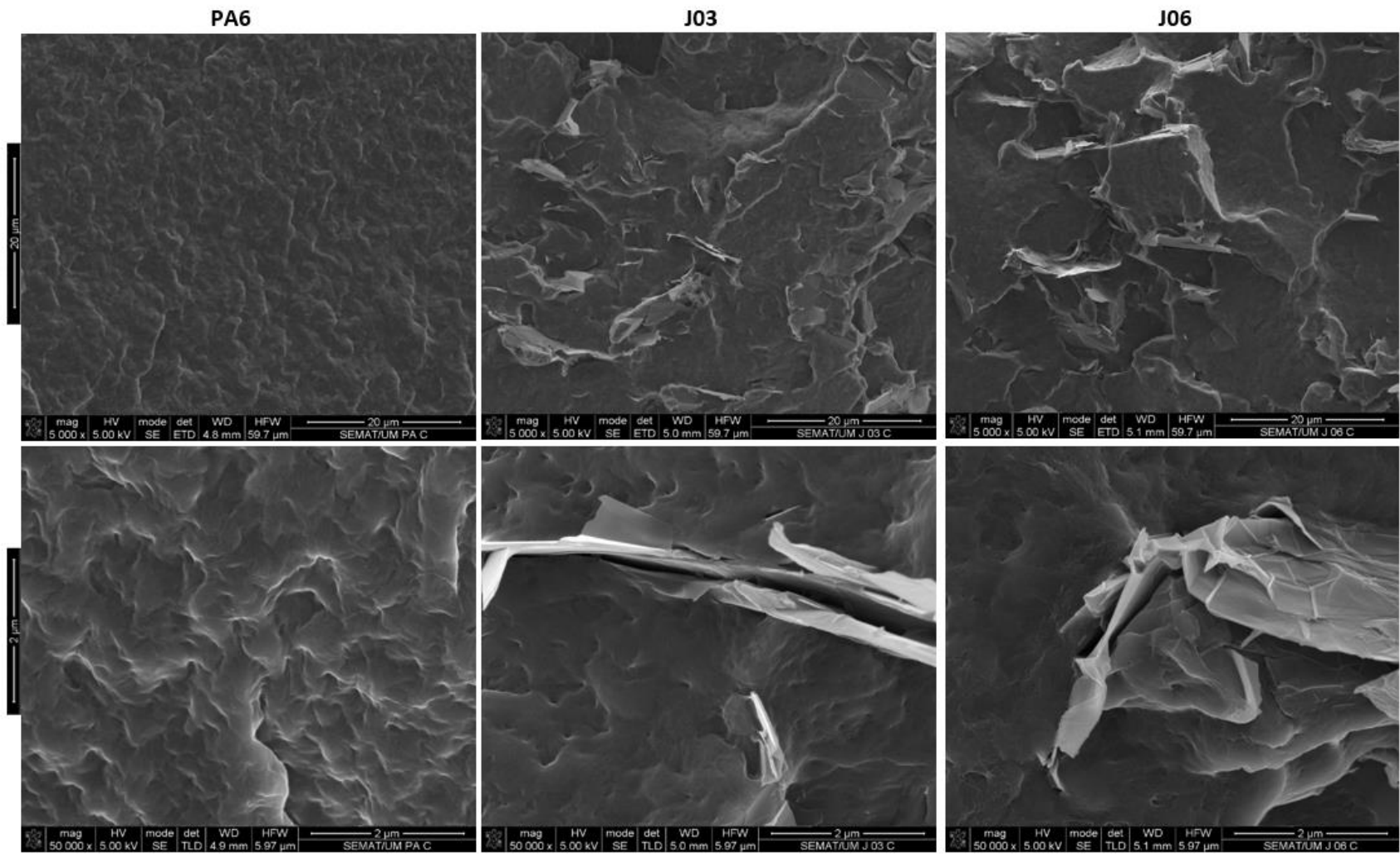


Figura 36: Imagens obtidas por SEM de PA6, J03 e J06 após moldação por compressão.



As imagens de SEM dos compósitos mostram as folhas de grafite exfoliada dispersas de forma homogénea, mesmo após moldação.

Nos compósitos J03 e J06 verifica-se, de forma geral, uma boa interface entre as folhas de grafite exfoliada e a matriz polimérica.

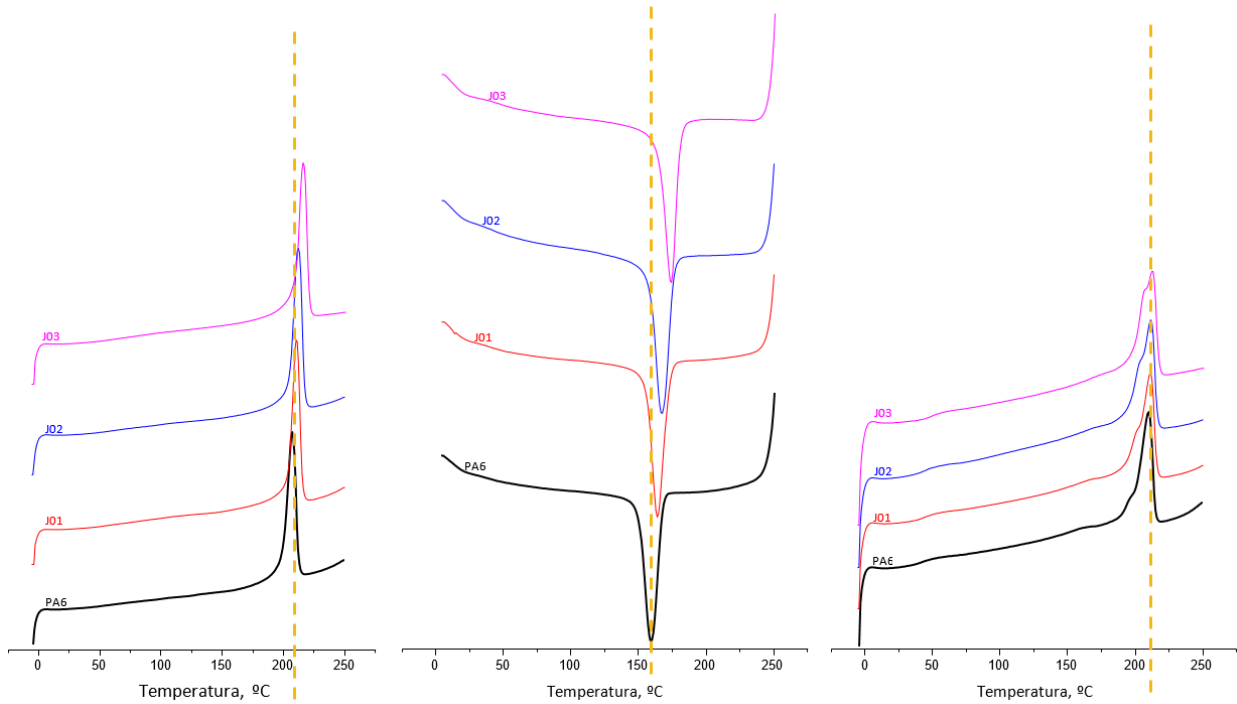
Conclui-se que a introdução de grafite exfoliada na matriz polimérica levou à diminuição do tamanho das microcápsulas e ao aumento da sua porosidade em relação à microcápsula de PA6. Contudo, as MCC de J06 apresentam uma estrutura de poros muito mais regular do que as restantes amostras em análise, o que pode dever-se à presença de aminopireno (mas que necessita ainda de ser demonstrado).

No que toca aos compósitos, de um modo geral é possível observar-se boa molhabilidade entre a grafite exfoliada e a matriz de PA6. No entanto, em J06 a presença de aminopireno não apresenta, em termos de interface um efeito óbvio.

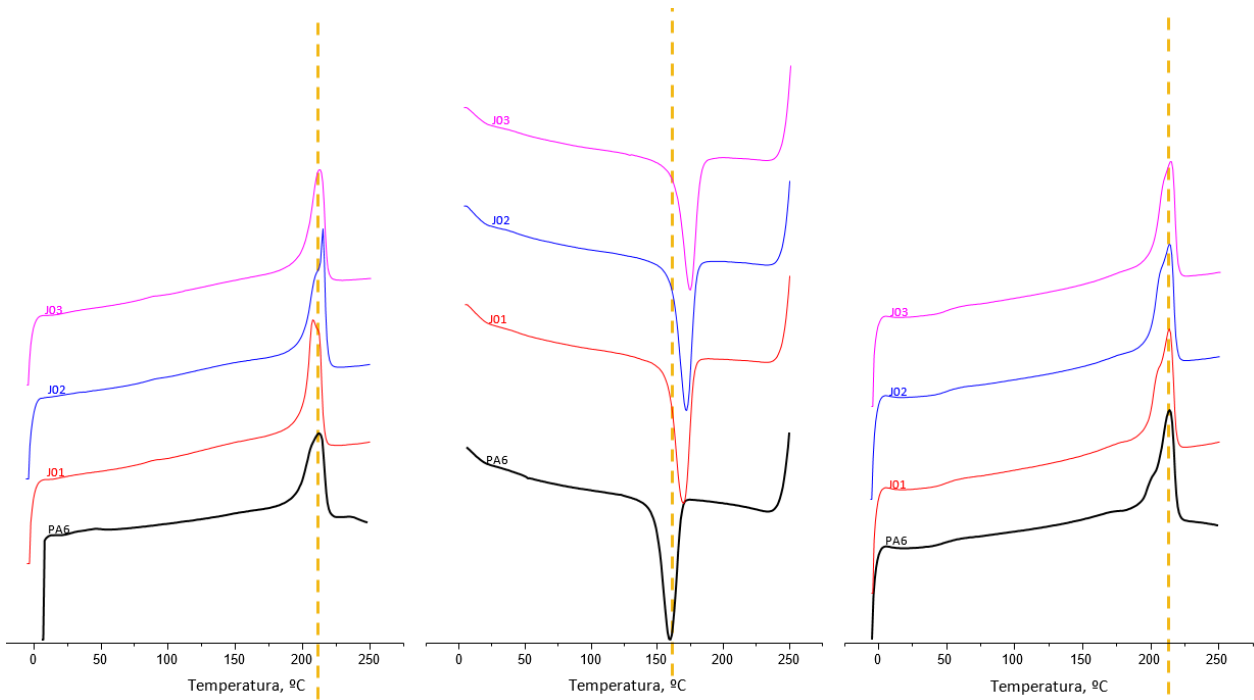
### 3.4. Caracterização térmica

#### 3.4.1. Calorimetria diferencial de varrimento – DSC

Nas figuras abaixo representadas são apresentados os resultados das análises de DSC realizadas às microcápsulas de PA6/grafite exfoliada para diferentes concentrações em diferentes meios – Solvente e solvente com agente de dispersão – e respectivos compósitos.



**Figura 37:** Resultados de DSC das MCC de PA6/GE em tolueno. Da esquerda para a direita: 1º Varrimento, cristalização, 2º varrimento.



**Figura 38:** Resultados de DSC dos compósitos de PA6/GE em tolueno. Da esquerda para a direita: 1º Varrimento; cristalização, 2º varrimento.

Pela análise das curvas de DSC referentes ao primeiro e segundo varrimentos das MCC, verifica-se que com o aumento da quantidade de carga usada, a temperatura de fusão  $T_f$  tende a aumentar, enquanto que nos compósitos observam-se temperaturas de fusão semelhantes entre as diferentes curvas de ambos os varrimentos. É possível ver os valores exatos através da **tabela 13**. Uma possível explicação deste fenómeno poderá estar relacionada com o facto de que todos os compósitos foram obtidos através de moldação por compressão, que inclui fusão e uma recristalização da PA6 nas mesmas condições. Nas MCC, a maior concentração de carga poderá influenciar o crescimento da  $T_f$  durante o primeiro varrimento enquanto que as MCC no segundo varrimento comportam-se de forma semelhante aos compósitos durante o 1º varrimento.

**Tabela 13:** Entalpias e temperaturas de fusão - primeiro e segundo varrimentos.

AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	PRIMEIRO VARRIMENTO		SEGUNDO VARRIMENTO		
		$\Delta H_f$ (J/g)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_f$ (°C)	
PA6	MCC	62,7	211,3	43,4	208,6	
	Compósito	-	68,6	212,8	67,5	214
J01	MCC	0,7	87,3	210,8	46,6	211,2
	Compósito		59,5	207,7	51,5	213,4
J02	MCC	2,2	93,1	212,2	44,8	211,5
	Compósito		58,1	215,3	52	213,7
J03	MCC	3,6	92,5	216,4	45,7	212,9
	Compósito		56,1	213	51	214,8

É de salientar que no 1º varrimento as MCC demonstram um pico simples enquanto que durante o 2º varrimento destas amostras, picos mais complexos, com pelo menos dois máximos, são observados. A fusão dos compósitos também demonstra dois picos de fusão – menos acentuados no 1º varrimento e mais claros no 2º varrimento. Nestas circunstâncias, os múltiplos picos de fusão devem ser relacionados com a presença de duas fases cristalinas características da PA6 –  $\alpha$  e  $\gamma$  – nas amostras estudadas, tanto na forma de MCC como de compósitos.

O pico de fusão principal – aquele em que a temperatura é mais elevada – é alusivo à forma cristalina  $\alpha$ , enquanto que o pico mais pequeno é relativo à forma  $\gamma$  com uma temperatura mais baixa. [30]

Quando se analisam as curvas relativas à cristalização, verifica-se que, tanto para as MCC como para os compósitos, à medida que se aumenta a quantidade de carga, maior o desvio na direção das temperaturas mais elevadas em relação à temperatura de cristalização  $T_c$  da matriz de PA6. Isto significa que a incorporação de grafite exfoliada influencia a cristalização do material, em que o fundido cristaliza mais facilmente, à temperatura mais elevada, o que significa que esta carga possa atuar como agente nucleante. Os valores exatos dos parâmetros obtidos estão expressos na **tabela 14**.

**Tabela 14:** Entalpias e temperaturas de cristalização - primeiro varrimento.

AMOSTRA		CARGA TEÓRICA, %	CRISTALIZAÇÃO	
			$\Delta H_c$ (J/g)	$T_c$ (°C)
PA6	MCC	-	51,9	151,1
	Compósito		55,2	159,7
J01	MCC	0,7	48,2	163,9
	Compósito		56,5	169,8
J02	MCC	2,2	51,6	167,2
	Compósito		54	172
J03	MCC	3,6	46,3	174,1
	Compósito		51	174,9

O grau de cristalinidade foi determinado através da equação 2 expressa no capítulo 2.4.3.1.. Na **tabela 15** são apresentados os resultados para este parâmetro – Grau de cristalinidade.

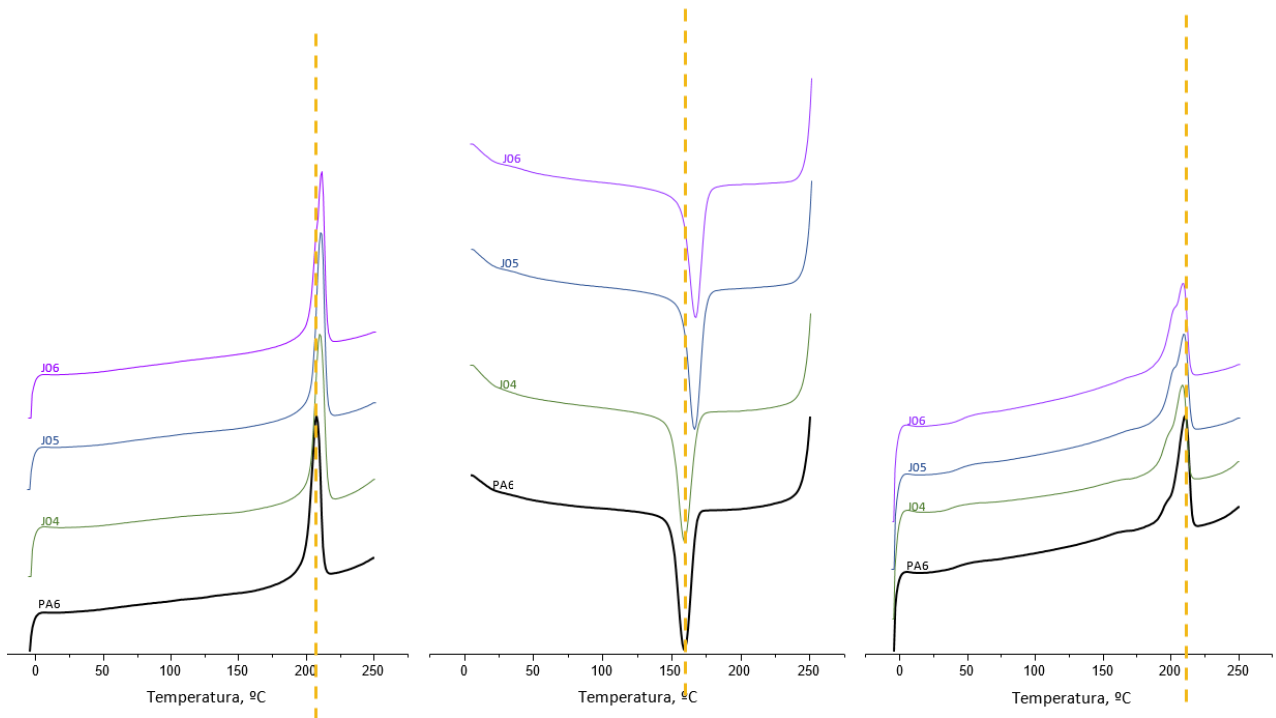
**Tabela 15:** Características da estrutura cristalina das MCC de PA6/GE em tolueno e respectivos compósitos - segundo varrimento.

AMOSTRA		CARGA TEÓRICA, %	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\chi_c$ (%)
	Compósito	67,5	46,8	35,5	
J01	MCC	0,7	46,6	46,7	29,1
	Compósito		51,5	55,1	31,9
J02	MCC	2,2	44,8	45,6	26,8
	Compósito		52	49,1	32,5
J03	MCC	3,6	45,7	48,6	27,9
	Compósito		51	48,8	31,6

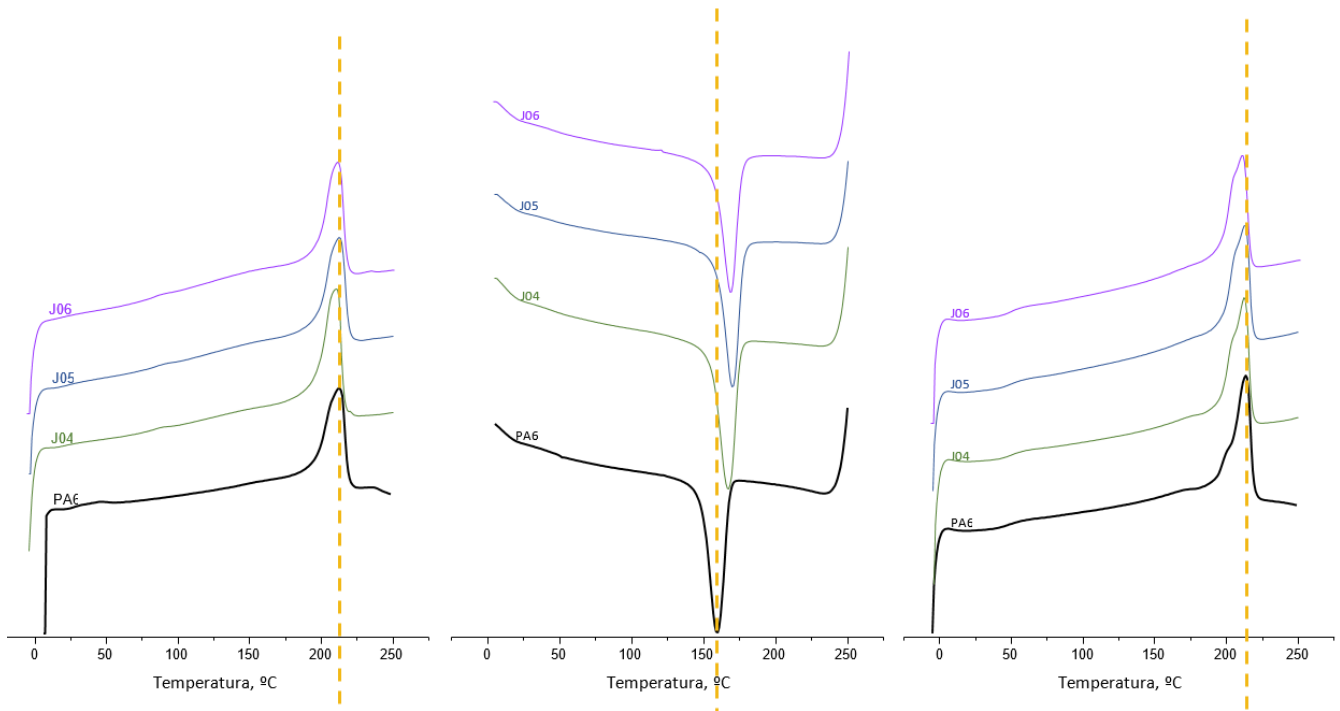
Avaliando os valores obtidos de  $T_g$  para as diferentes amostras em estudo, observou-se que esta aumenta conforme o aumento da quantidade de carga, tanto para as microcápsulas como para os compósitos.

Relativamente ao grau de cristalinidade verifica-se um aumento nas MCC à medida que se aumenta a percentagem de carga. No entanto, o mesmo não acontece nos compósitos, ou seja, observa-se uma diminuição, não significativa, do grau de cristalinidade.

No que diz respeito às amostras na solução de aminopireno em tolueno, nas figuras abaixo estão apresentados os termogramas resultantes dos ensaios de DSC feitos às microcápsulas de PA6/GE e respectivas placas moldadas. Na **tabela 16** estão apresentados os valores correspondentes aos diversos parâmetros anteriormente enunciados.



**Figura 39:** Resultados de DSC das MCC de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno. Da esquerda para a direita - 1º varrimento, cristalização, 2º varrimento.



**Figura 40:** Resultados de DSC dos compósitos de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno. Da esquerda para a direita; 1º varrimento, cristalização, 2º varrimento.

Ao contrário do que se verificou nos casos anteriores, a  $T_f$  de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno mantém-se bastante próxima da  $T_f$  da matriz pura de PA6. No entanto, para o primeiro varrimento, tanto nas MCC como nas placas moldadas, a  $T_f$  da PA6 foi superior comparativamente às restantes amostras. Já no segundo varrimento, para as microcápsulas a  $T_f$  foi inferior e nos compósitos foi superior, relativamente às outras amostras em análise.

**Tabela 16:** Entalpias e temperaturas de fusão - primeiro e segundo varrimentos.

AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	PRIMEIRO VARRIMENTO		SEGUNDO VARRIMENTO		
		$\Delta H_f$ (J/g)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_f$ (°C)	
PA6	MCC	62,7	211,3	43,4	208,6	
	Compósito	-	68,6	212,8	67,5	214
J04	MCC	0,7	87,1	209,8	39,9	208,5
	Compósito	0,7	58,2	210,6	49,1	212,6
J05	MCC	2,2	82,2	210,7	36,3	209,9
	Compósito	2,2	47	212,2	42,3	213
J06	MCC	3,6	83,9	211,1	37,4	209,1
	Compósito	3,6	46,2	211,5	41,9	210,9

Com as amostras em solução de aminopireno em tolueno, no segundo varrimento também se verifica o aparecimento das duas fases cristalinas características da poliamida 6 –  $\alpha$  e  $\gamma$ . Nestas amostras, assim como nas acima discutidas, as duas fases,  $\alpha$  e  $\gamma$  são mais perceptíveis para as MCC com maior quantidade de carga.

A temperatura de cristalização  $T_c$ , tanto nas MCC como nos compósitos das amostras com carga é superior relativamente à matriz polimérica. Uma vez mais se verifica que a incorporação de grafite exfoliada, seja em tolueno ou numa solução de aminopireno em tolueno, promove a cristalização do material, provavelmente através de uma nucleação heterogénea.

Na **tabela 17** são apresentados os valores exatos para a cristalização.



**Tabela 17:** Entalpias e temperaturas de cristalização - primeiro varrimento.

AMOSTRA		CARGA TEÓRICA, %	CRISTALIZAÇÃO	
			$\Delta H_c$ (J/g)	$T_c$ (°C)
PA6	MCC	-	51,9	151,1
	Compósito		55,2	159,7
J04	MCC	0,7	39,5	159,1
	Compósito		53	167
J05	MCC	2,2	41,3	166,4
	Compósito		50,5	169,9
J06	MCC	3,6	41,5	167,3
	Compósito		47,7	168,8

O grau de cristalinidade foi calculado para cada um dos casos, sendo apresentados na **tabela 18**.

**Tabela 18:** Características da estrutura cristalina das MCC de PA6/GE numa solução aminopireno em tolueno e respectivos compósitos - segundo varrimento.

AMOSTRA		CARGA TEÓRICA, %	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\chi_c$ (%)
	Compósito		67,5	46,8	35,5
J04	MCC	0,7	39,9	40,3	25,1
	Compósito		49,1	50	30
J05	MCC	2,2	36,3	41,6	23
	Compósito		42,3	47,7	22,7
J06	MCC	3,6	37,4	47,6	22,7
	Compósito		41,9	48,2	25,3

Verifica-se que com o aumento da quantidade de carga, os valores de  $T_g$  aumentam, o que seria esperado tendo em conta os resultados em tolueno.

As microcápsulas de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno apresentam graus de cristalinidade superiores aos da matriz polimérica, no entanto a diferença é pouco

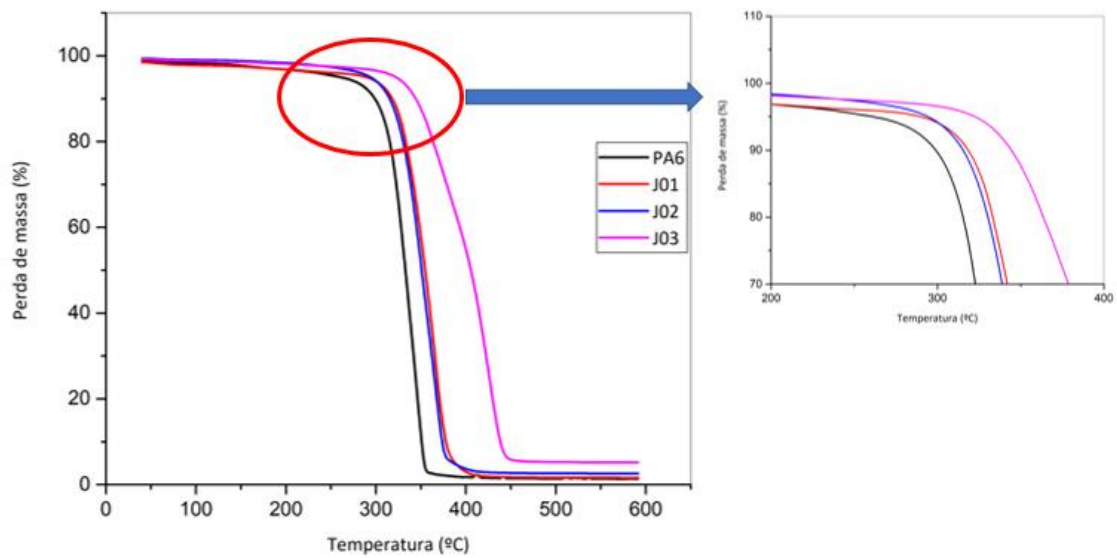
significativa, na margem de erro do equipamento de DSC. Nos compósitos verifica-se o contrário, o  $\chi_c$  tende a diminuir com o aumento da quantidade de carga.

#### 3.4.2. Análise Termogravimétrica - TGA

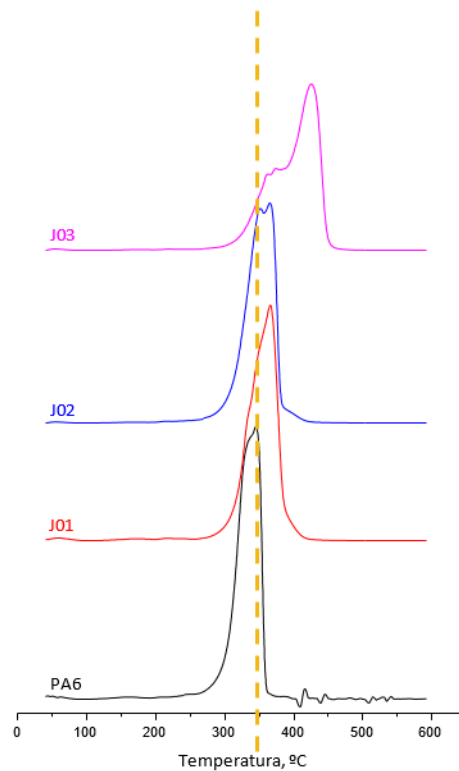
A análise termogravimétrica realizou-se principalmente com o intuito de estimar as quantidades reais de cargas que constituem os produtos em pó, conseguindo-se avaliar a partir disto a eficácia do método de síntese de microcápsulas de PA6 com grafite exfoliada nos seus núcleos. Neste projeto, este trabalho permitiu também avaliar a estabilidade térmica do material uma vez que o processo de polimerização ocorreu na presença de um ativador e um iniciador. Os resultados obtidos são apresentados da seguinte forma:

- PA6/GE em tolueno para as diferentes concentrações para as MCC e compósitos;
- PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno para as diferentes concentrações para as MCC e compósitos;
- PA6/GE em tolueno e numa solução de aminopireno em tolueno para uma só concentração para as MCC e compósitos.

As **figuras 41 e 42** mostram as curvas relativas ao ensaio e a respectiva primeira derivada das MCC de PA6/GE em tolueno.



**Figura 41:** Curva de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE em tolueno.



**Figura 42:** Curva da primeira derivada de TGA referente às MCC de PA6 e de PA6/GE em tolueno.

Numa primeira análise das curvas termogravimétricas referentes às MCC, verifica-se que as perdas de massa iniciam a temperaturas acima dos 200 °C. Comparando as amostras de PA6/GE em tolueno à matriz polimérica de PA6 observa-se que o material com maior incorporação de carga apresenta uma taxa de degradação mais lenta. Verifica-se que a curva termogravimétrica para a amostra com maior percentagem de carga em tolueno se apresenta bastante mais desviada para temperaturas mais elevadas em relação à matriz pura e restantes amostras, indicando que a degradação mais lenta exige temperaturas mais elevadas ( $T_{onset}$  – **tabela 19**). Este efeito era esperado indicando uma boa distribuição da carga na matriz e uma boa exfoliação da grafite.

Aos 600 °C, a quantidade de resíduo final de PA6 é de 1,35%. Este valor é subtraído ao resíduo final das amostras com carga, obtendo-se a quantidade real de carga incorporada na matriz de PA6. A quantidade de carga real varia entre 0,24% e 3,85%. Na **tabela 19** estão apresentados os resultados numéricos no TGA para as MCC de PA6 e de PA6/GE em tolueno.

**Tabela 19:** Resultados numéricos do TGA das MCC da PA6 e de PA6/GE em tolueno.

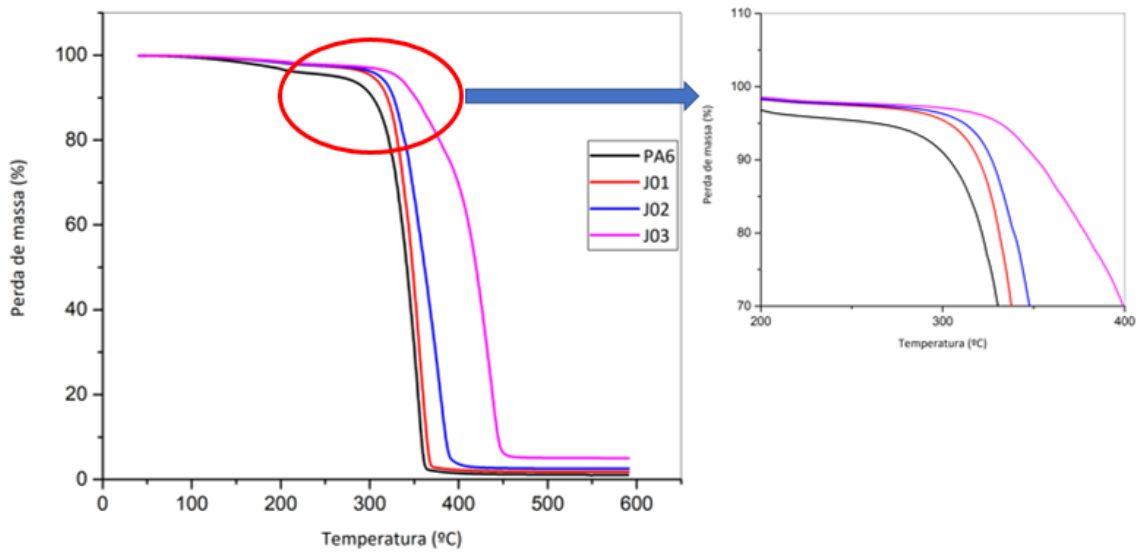
AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	$T_{onset}$ , °C	$T_{max\ deg}$ , °C	$v_{max\ deg}$ , %/°C	PERDA MASSA, %	RESÍDUO FINAL, %	CARGA REAL, %
<b>PA6</b>	-	313,8	344,5	2,27	74,9	1,35	-
<b>J01</b>	0,7	322,9	365,8	1,96	68,8	1,59	<b>0,24</b>
<b>J02</b>	2,2	326,1	351,7	1,79	50,8	2,57	<b>1,2</b>
			365,1	1,83	23,7		
			362,7	0,63	18,8		
<b>J03</b>	3,6	338,6	374,1	0,68	7,3	5,20	<b>3,85</b>
			425,1	1,38	46,7		

**LEGENDA:**  $T_{onset}$ , °C – Temperatura de onset;  $T_{max\ deg}$ , °C – Temperatura a que a velocidade de degradação é máxima (temperatura do máximo da primeira derivada);  $v_{max\ deg}$ , %/°C – Velocidade de degradação máxima (velocidade de decomposição no máximo da primeira derivada).

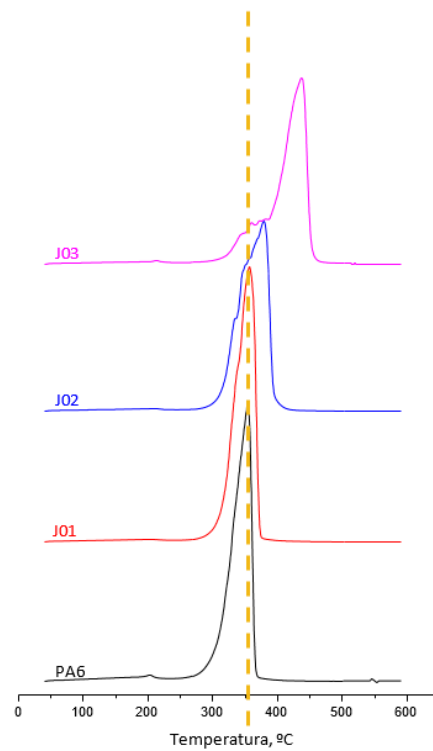
Tendo em conta as curvas obtidas para a primeira derivada, observam-se variações no processo de degradação conforme o aumento da quantidade de carga.

Pode-se concluir que a temperatura a que a degradação inicia é mais elevada para os compósitos. Para a amostra J03 é possível concluir-se que a velocidade de degradação é substancialmente inferior e que a temperatura a que se inicia a degradação ( $T=338,6$  °C) é consideravelmente superior.

As **figuras 43** e **44** representam as curvas de TGA e as curvas da primeira derivada da PA6 e da PA6/GE em tolueno para os compósitos.



**Figura 43:** Curva de TGA referente aos compósitos da PA6 e da PA6/GE em tolueno.



**Figura 44:** Curva da primeira derivada de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE em tolueno.

Avaliando as curvas termogravimétricas dos compósitos de PA6 e de PA6/GE preparadas em tolueno verifica-se que estas apresentam um comportamento semelhante ao obtido para as MCC acima ilustrados, notando-se uma diminuição gradual da taxa de degradação, dando mais ênfase à amostra J03 (maior quantidade de carga) que apresenta a taxa de degradação mais baixa, com uma diferença de aproximadamente 100°C da matriz polimérica PA6. Isto é uma diferença muito grande que poderá ter até uma importância prática.

A quantidade de resíduo final da PA6 aos 600°C é de 1,06% para os compósitos. Como já mencionado anteriormente, este valor é retirado ao obtido para as restantes amostras, ficando-se a saber qual a quantidade de carga real incorporada. A percentagem varia entre 0,34% e 3,96%. Na **tabela 20** estão apresentados os resultados numéricos no TGA.

**Tabela 20:** Resultados numéricos do TGA dos compósitos de PA6 e de PA6/GE em tolueno.

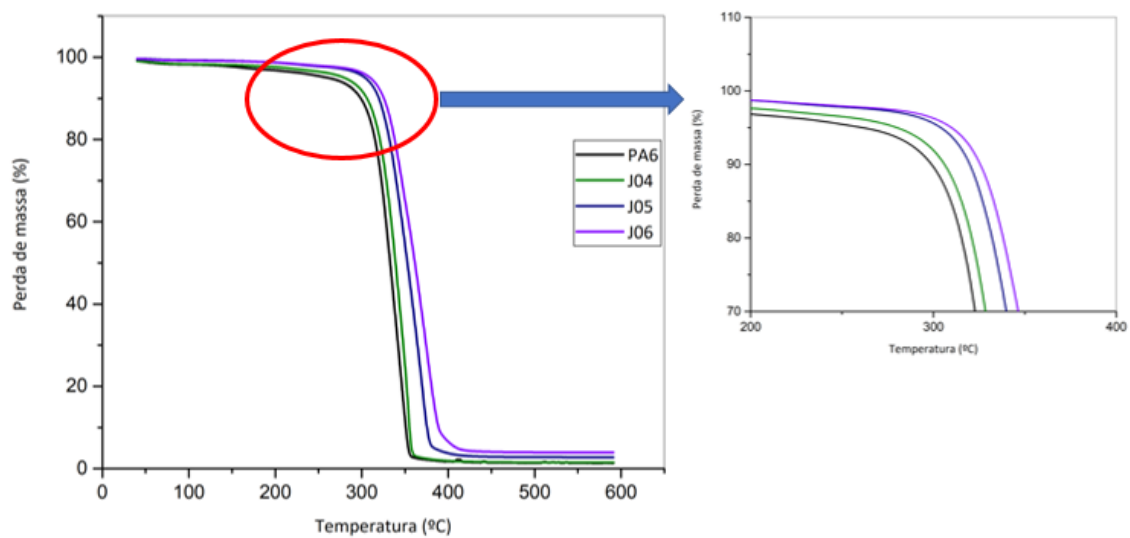
AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	T <sub>onset</sub> , °C	T <sub>max deg</sub> , °C	v <sub>max deg</sub> , %/°C	PERDA MASSA, %	RESÍDUO FINAL, %	CARGA REAL, %
PA6	-	318,5	354	2,65	78,99	1,06	-
J01	0,7	320,7	356,1	2,63	70,20	1,81	<b>0,75</b>
J02	2,2	321,3	335,2	0,83	16,4	2,55	<b>1,5</b>
			378,8	1,81	62,05		
			359,9	0,39	12,78		
J03	3,6	327,3	372,2	0,41	4,65	5,02	<b>3,96</b>
			381,9	0,42	4,02		
			436,9	1,77	56,46		

Quando se analisam as curvas da primeira derivada, observa-se que da PA6, próximo dos 200°C verifica-se um acontecimento, contudo este acontecimento volta-se a repetir na amostra J03, embora não tão visível.

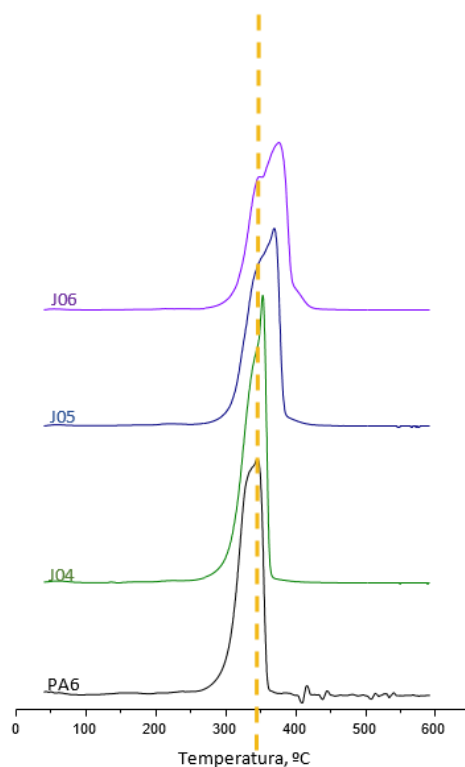
Analisando a **tabela 20**, verifica-se que os resultados obtidos de carga real para os compósitos são bastante semelhantes aos obtidos para as MCC, à exceção da amostra com menor quantidade de carga – **J01**. Esta apresenta uma carga real acima do dobro da obtida para a **J01** das MCC. Estas diferenças podem ser devidas a efeitos de amostragem.

Tendo em conta as semelhanças entre os resultados obtidos para as MCC e para os compósitos de PA6 e de PA6/GE em tolueno, conclui-se que o processamento – moldação por compressão – não afetou as propriedades térmicas do material. Conclui-se também que as amostras com carga (compósitos e MCC) são termicamente mais estáveis que a PA6 da matriz, podendo estas diferenças chegar a 75-100 °C.

De seguida são apresentados os resultados para as amostras com grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno para as MCC – **figuras 50 e 51** – e para os compósitos – **figuras 54 e 46**.



**Figura 45:** Curva de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 46:** Curva da primeira derivada de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.

Na **tabela 21** estão apresentados os resultados obtidos no TGA para as MCC e para as placas moldadas de PA6 e de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno para as diferentes percentagens de carga.

Mais uma vez se verifica que as perdas de massa iniciam a partir dos 300°C e que os produtos resultantes das sínteses de PA6/GE apresentam uma taxa de degradação mais lenta comparativamente à matriz polimérica. Aos 600°C a PA6 apresenta um resíduo final de 1,35% e a carga real das restantes amostras variam entre 0,14% e 2,58%.

Avaliando as curvas da primeira derivada, observa-se que com o aumento de grafite incorporada, alarga a gama de temperaturas a que se observam os processos de decomposição da PA6. Verifica-se também que o início da degradação é deslocado para temperaturas superiores à medida que aumenta a quantidade de grafite.

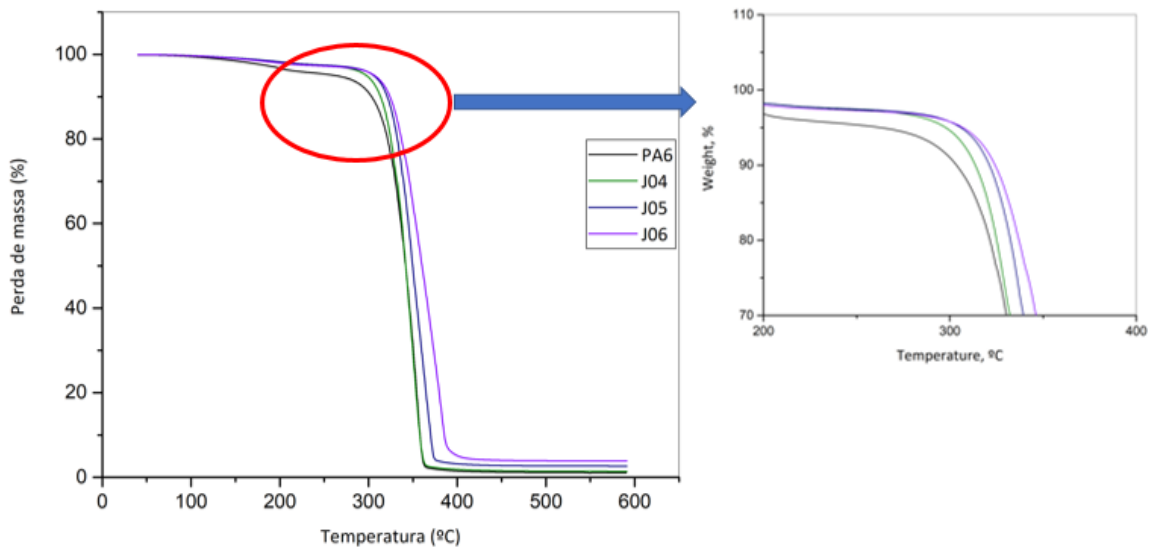
Como já referido anteriormente, o aumento da quantidade de carga não impede a reação de polimerização e torna a degradação mais lenta levando a que os materiais de PA6/GE sejam termicamente mais estáveis comparados com a PA6 da matriz.



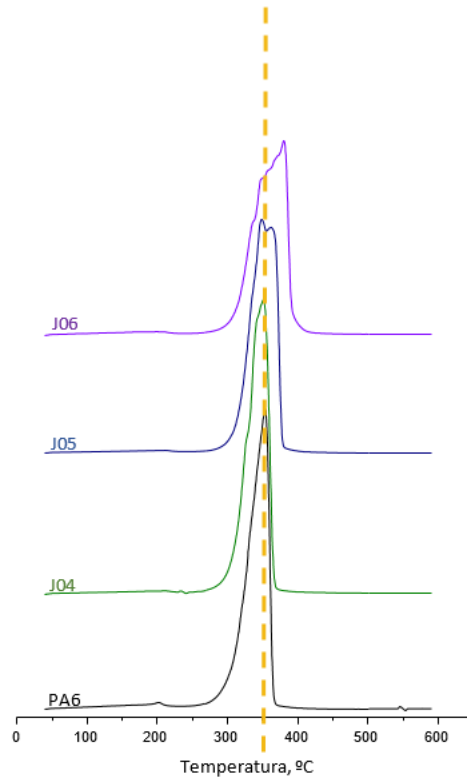
**Tabela 21:** Resultados numéricos de TGA das MCC de PA6 e de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.

AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	T <sub>onset</sub> , °C	T <sub>max deg</sub> , °C	V <sub>max deg</sub> , %/°C	PERDA MASSA, %	RESÍDUO FINAL, %	CARGA REAL, %
PA6	-	313,8	344,5	2,27	74,9	1,35	-
J04	0,7	317,3	352,3	2,75	80,02	1,49	<b>0,14</b>
J05	2,2	323,8	369,2	1,89	78,17	2,78	<b>1,43</b>
J06	3,6	325,9	347,3 375,6	1,28 1,61	30,72 40,64	3,93	<b>2,58</b>

Relativamente às placas moldadas, as figuras seguintes ilustram as curvas integrais e as curvas da primeira derivada dos materiais analisados pelo ensaio de TGA. Na **tabela 22** são apresentados os resultados obtidos para os compósitos ,de forma mais detalhada.



**Figura 47:** Curva de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 48:** Curva da primeira derivada de TGA referente aos compósitos de PA6 e da PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.

Tal como se verificou anteriormente, as perdas mássicas iniciam-se a temperaturas superiores a 300°C, em que a amostra com maior percentagem de grafite exfoliada apresenta taxa de degradação mais baixa relativamente à matriz polimérica, revelando-se, mais uma vez, materiais termicamente estáveis.

Verifica-se que como o aumento da quantidade de carga, aparece mais do que apenas um processo de degradação.

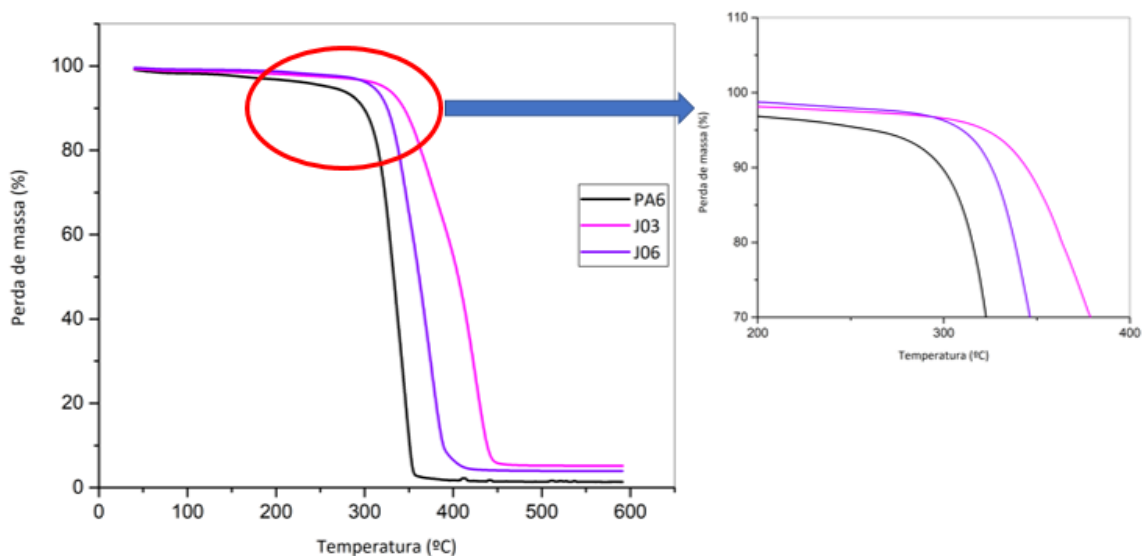
Como mencionado anteriormente, o resíduo final da PA6 para os materiais compósitos é de 1,06% e as restantes amostras apresentam cargas reais entre 0,34% e 2,81%.

**Tabela 22:** Resultados numéricos do TGA dos compósitos de PA6 e de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.

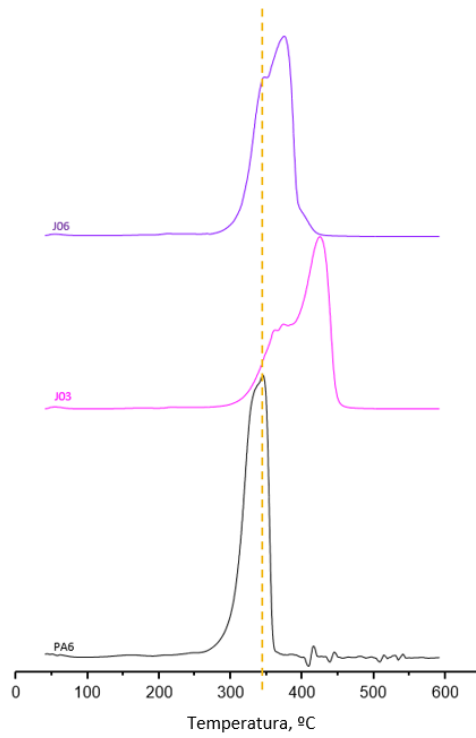
AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	T <sub>onset</sub> , °C	T <sub>max deg</sub> , °C	v <sub>max deg</sub> , %/°C	PERDA MASSA, %	RESÍDUO FINAL, %	CARGA REAL, %
PA6	-	318,5	354,0	2,65	78,99	1,06	-
J04	0,7	320,6	351,4	2,60	74,23	1,40	<b>0,34</b>
J05	2,2	326,1	348,4	2,07	46,90	2,65	<b>1,59</b>
			362,0	2,07	27,29		
			335,1	0,96	17,95		
J06	3,6	328,4	351,1	1,38	18,93	3,87	<b>2,81</b>
			356,4	1,44	7,34		
			372,1	1,58	23,50		
			380,8	1,71	14,03		

Tendo em conta estes resultados, verifica-se que os materiais com carga, tanto em ambas as soluções e formas – MCC e compósitos – têm maior estabilidade térmica em relação à matriz polimérica.

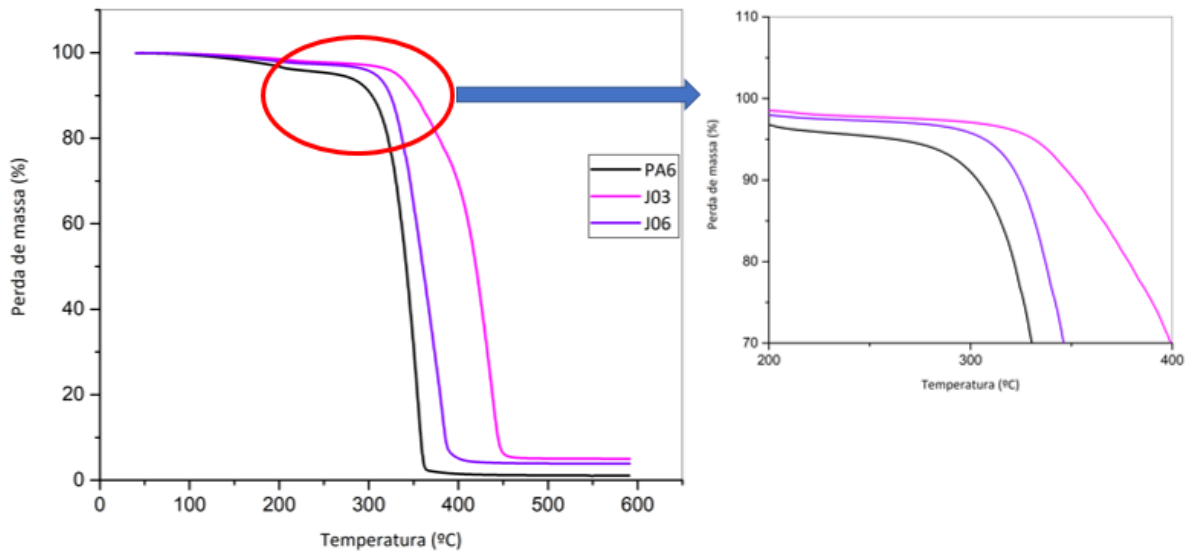
No entanto, por forma a mais tarde se perceber qual das soluções usadas na exfoliação da grafite foi mais eficaz, de seguida são apresentados os resultados para uma amostra com cada tipo de solução usada para exfoliar grafite – tolueno e numa solução de aminopireno em tolueno – primeiro para as MCC e de seguida para os compósitos. As **figuras 49 a 52** representam as curvas integrais e as curvas da primeira derivada da PA6 e de PA6/GE.



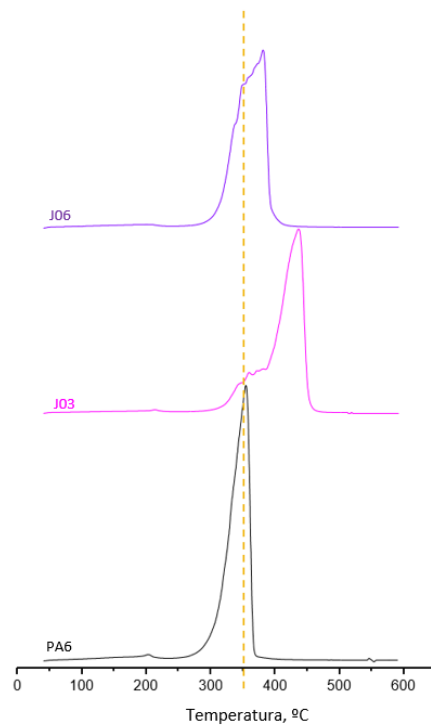
**Figura 49:** Curva de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.



**Figura 50:** Curva da primeira derivada de TGA referente às MCC de PA6 e da PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.



**Figura 51:** Curva de TGA referente aos compostos de PA6 e da PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.



**Figura 52:** Curva a primeira derivada de TGA referente aos compósitos de PA6/GE em ambas as soluções para a maior percentagem de carga.

Analisando as figuras acima apresentadas, observa-se que, tanto para as microcápsulas como para as placas moldadas, a amostra **J03** – maior concentração de grafite exfoliada em tolueno – apresenta a taxa de degradação mais lenta comparativamente **J06**.

Conclui-se que apesar de a presença de aminopireno influenciar a morfologia das MCC tornando-as mais regulares e com porosidade homogênea, isso não melhorou muito a estabilidade térmica do material.

### 3.5. Caracterização mecânica

#### 3.5.1. Ensaio de tração

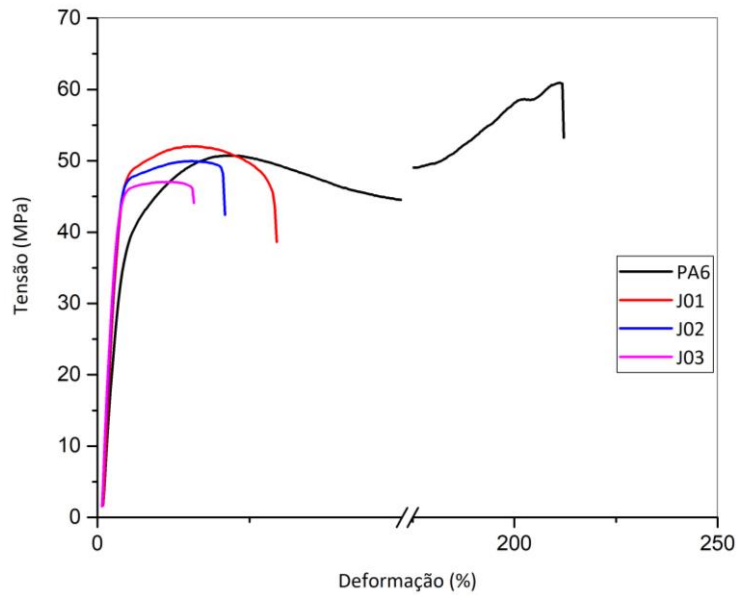
A partir deste ensaio pretende-se verificar as melhorias no comportamento à tração dos produtos moldados com diferentes quantidades de carga e soluções de exfoliação em relação à matriz de PA6.

Na **tabela 23** estão apresentados os resultados médios do ensaio de tração dos compósitos de PA6 e de PA6/GE nas soluções usadas.

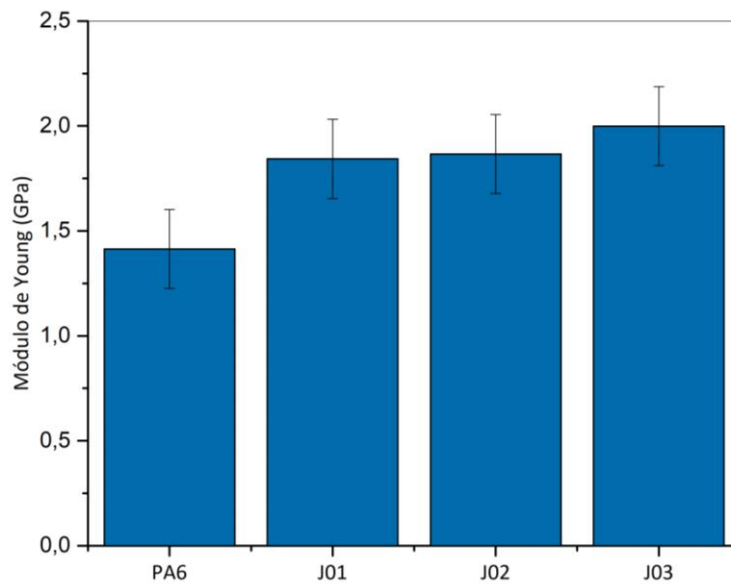
**Tabela 23:** Propriedades mecânicas dos compósitos de PA6/GE.

AMOSTRA	CARGA REAL, %	MÓDULO YOUNG, GPa	FM MÓDULO YOUNG, %	TENSÃO CEDÊNCIA, MPa	FM TENSÃO CEDÊNCIA, %	DEFORMAÇÃO CEDÊNCIA, %	TENSÃO ROTURA, MPa	FM TENSÃO ROTURA, %	DEFORMAÇÃO ROTURA, %
<b>PA6</b>	-	1,4 ± 0,05	-	61,1 ± 5,31	-	205,5 ± 24,24	59,2 ± 5,23	-	208,06 ± 25,42
<b>J01</b>	0,75	1,8 ± 0,04	29	52,00 ± 1,52	-14,9	14,3 ± 1,64	44,6 ± 2,85	-24,7	25,43 ± 3,84
<b>J02</b>	1,5	1,9 ± 0,06	36	50,1 ± 1,04	-18,1	15,7 ± 0,67	48,4 ± 2,02	-18,2	21,38 ± 4,98
<b>J03</b>	3,96	2,00 ± 0,06	43	47,7 ± 1,06	-21,7	11,4 ± 1,70	46,6 ± 0,98	-21,2	15,97 ± 1,62
<b>J04</b>	0,34	1,8 ± 0,05	29	51,9 ± 0,98	-15,1	15,1 ± 1,37	42,9 ± 2,98	-27,5	29,63 ± 4,17
<b>J05</b>	1,59	1,9 ± 0,05	36	49,2 ± 1,80	-19,5	14,00 ± 0,98	43,93 ± 1,44	-25,8	29,81 ± 5,79
<b>J06</b>	2,81	1,9 ± 0,08	36	48,4 ± 2,45	-20,8	14,00 ± 1,05	45,42 ± 2,45	-23,2	24,69 ± 2,59

Nas **figuras 58 a 61** estão representadas as curvas tensão-deformação e a variação do módulo de Young dos compósitos de PA6/GE em tolueno e numa solução de aminopireno em tolueno com diferentes quantidades de grafite exfoliada. Estes materiais mostram aumento do módulo de Young relativamente ao polímero.

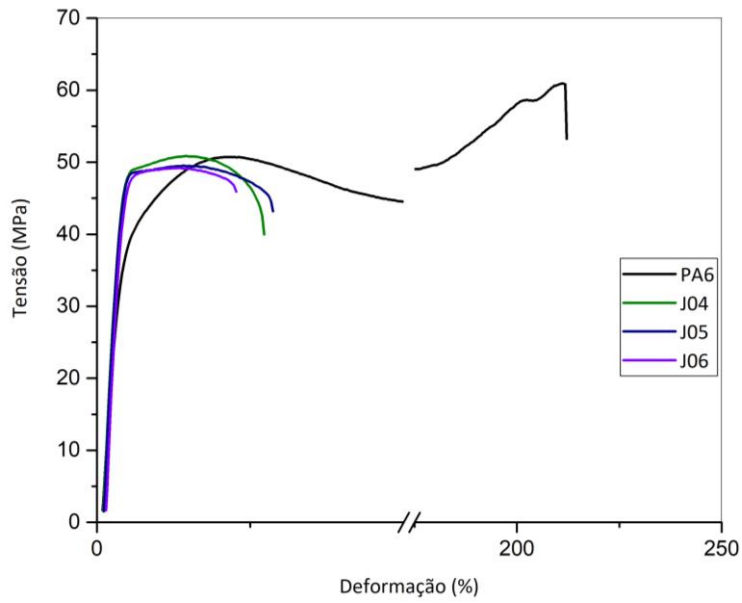


**Figura 53:** Curva tensão-deformação dos compósitos de PA6/GE em tolueno.

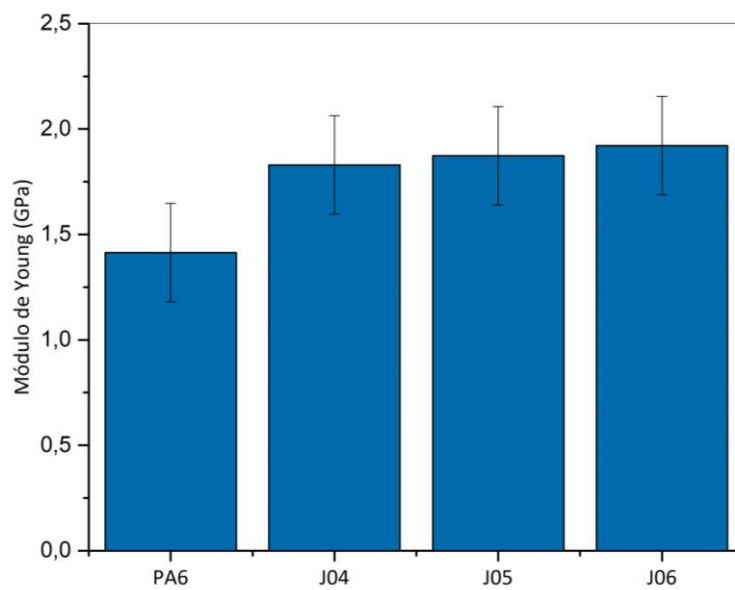


**Figura 54:** Módulo de Young dos compósitos de PA6/GE em tolueno.





**Figura 55:** Curva tensão-deformação dos compósitos de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.



**Figura 56:** Módulo de Young dos compósitos de PA6/GE numa solução de aminopireno em tolueno.

Pela **tabela 23** e pelos gráficos apresentados, observa-se que, tanto nos compósitos de PA6/GE em tolueno como na solução de aminopireno em tolueno, o módulo de Young melhora relativamente à matriz polimérica, verificando-se um aumento gradual com a quantidade de carga usada. No entanto, tanto a tensão de cedência como a de rotura diminuem em relação à matriz polimérica, e o mesmo acontece quando se analisam os valores das deformações de cedência e rotura. Observa-se que com o aumento da quantidade de carga incorporada, tanto as tensões como as deformações acima mencionadas, diminuem. Pode-se, desta forma, concluir-se que estes materiais são mais frágeis que a poliamida 6.

No que toca ao módulo de Young, quando se reforça a matriz polimérica com grafite exfoliada em tolueno, verifica-se uma diferença mais significativa à medida que se aumenta a quantidade de carga do que nas amostras em que se adicionou aminopireno ao tolueno para exfoliação. No entanto quando se avaliam os valores de módulo de Young para as diferentes amostras juntamente com as percentagens de carga realmente encapsulada, verifica-se que as amostras J01 e J04 apresentam o mesmo valor de módulo mas em J04 a carga realmente encapsulada é bastante inferior a J01. Isto pode significar que o aminopireno tem uma influência positiva no melhoramento das propriedades mecânicas. O mesmo se verifica para as restantes amostras.

Independente da solução usada para exfoliar a grafite, à medida que se aumenta a quantidade de carga, os compósitos falham a uma deformação entre 16% e 25% para o tolueno e entre 25% e 30% para a solução de aminopireno em tolueno, valores significativamente mais baixos em relação à PA6. A introdução da grafite exfoliada só melhora o módulo de Young, sendo que o aumento pode ultrapassar os 40% no sistema J03. As tensões de cedência e de rotura são mais baixas do que os respetivos valores da matriz (tensão de cedência: é – 22%; tensão de rotura: até -28%), não se registando uma quebra catastrófica nesta propriedade.

### 3.6. Caracterização elétrica

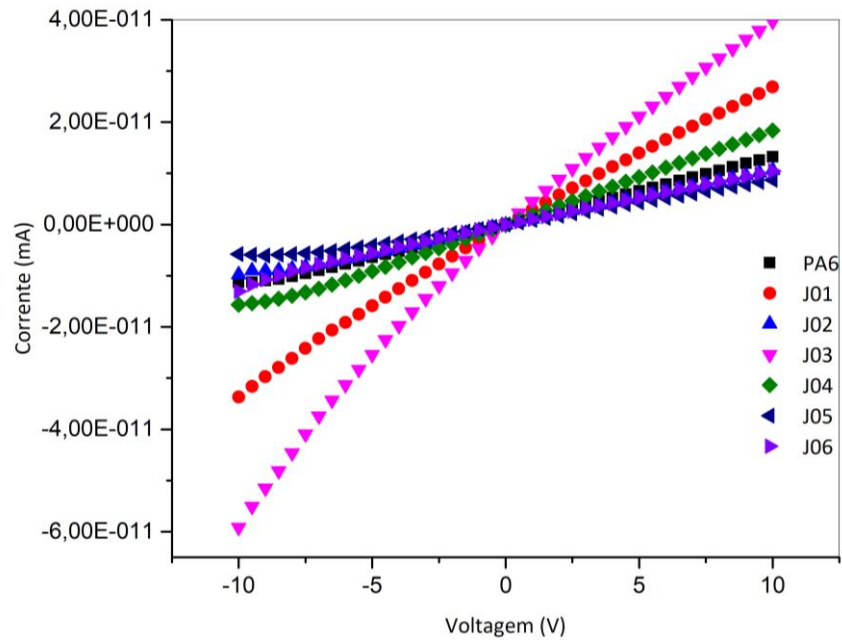
#### 3.6.1. Resistividade volúmica

Traçando as curvas de intensidade de corrente-voltagem (I-V) é possível determinar se os materiais são condutores e qual o seu valor de condutividade elétrica. A **figura 57** mostra as curvas I-V para todas as amostras analisadas.

A resistência, R, do material é obtida pelo inverso do declive da reta. Uma vez calculada esta, é possível calcular a resistividade volúmica,  $\rho$ , a partir da seguinte equação:

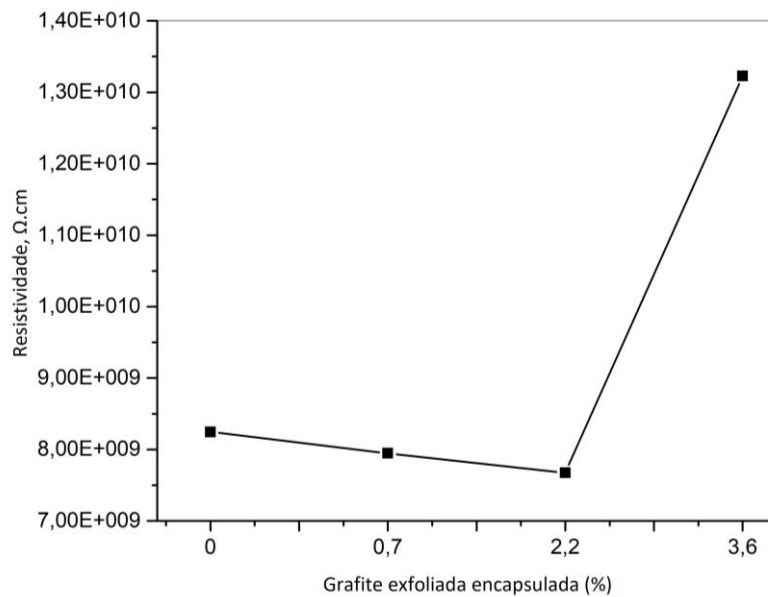
$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (4)$$

em que,  $A$  e  $d$  são respetivamente, a área e espessura do eletrodo.



**Figura 57:** Curva I-V de todas as amostras.

Na **figura 58** é possível observar a variação da resistividade dos materiais em análise em função da quantidade de carga usada.



**Figura 58:** Resistividade dos compostos de PA6/GE com a variação da quantidade de carga.

A **tabela 24** estão apresentados os resultados da resistividade dos produtos obtidos de PA6/GE.

**Tabela 24:** Resultados das medidas I-V dos compósitos.

AMOSTRA	CARGA TEÓRICA, %	RESISTIVIDADE ( $\Omega$ .cm)	DESVIO- PADRÃO	COEFICIENTE DE REGRESSÃO, $R^2$
<b>PA6</b>	-	8,25E+09	3,44E+08	9,92E-01
<b>J01</b>	0,7	7,95E+09	6,48E+09	9,96E-01
<b>J02</b>	2,2	7,67E+09	2,96E+09	9,96E-01
<b>J03</b>	3,6	1,32E+10	1,03E+10	9,74E-01
<b>J04</b>	0,7	1,20E+10	5,63E+09	9,69E-01
<b>J05</b>	2,2	1,44E+10	2,65E+09	9,91E-01
<b>J06</b>	3,6	2,13E+10	9,52E+09	9,60E-01

Pela tabela é possível verificar que todas as amostras apresentam valores de resistividade dentro da mesma ordem de grandeza, sendo todas as amostras isoladoras. Contudo, observa-se que, para as duas soluções usadas para exfoliar a grafite, com o aumento da percentagem de carga incorporada, mais resistivo é o material.

O desvio-padrão apresenta valores bastante elevados, no entanto era esperado tendo em conta o facto de o método de medição de condutividade elétrica não ser muito rigoroso.

É possível concluir que a quantidade de grafite adicionada não foi suficiente para atingir a percolação elétrica.

## CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O objetivo deste projeto foi desenvolver nanocompósitos a partir de microcápsulas de poliamida e grafite exfoliada, produzir os respectivos compósitos e caracterizar todos os produtos preparados. Os resultados discutidos no capítulo anterior permitem concluir que este objetivo foi atingido.

Relativamente à exfoliação da grafite foi possível concluir que, num primeiro estudo, os melhores resultados, em geral, foram alcançados pela grafite GnP H5 para os diferentes parâmetros usados (diferentes soluções de exfoliação e tempos de ultrassons).

Após a realização de um segundo estudo em que o intuito era perceber qual a influência do tempo de aplicação de ultrassons na concentração das suspensões conclui-se que, mais uma vez a grafite GnP H5 apresentou melhores resultados comparativamente aos outros tipos de grafite usados. Ou seja, ao longo de 4h, a suspensão com GnP H5 ainda apresentava partículas em suspensão. Contudo, visto que o valor de absorvância tende a estabilizar a partir das 3h de ultrassons, poderá não haver necessidade de exfoliar a grafite por mais que este tempo.

Num terceiro e último estudo desta fase do projeto, conclui-se que a grafite GnP H5 é mais estável em suspensão para as diferentes soluções, no entanto apresenta melhor resultado quando exfoliada em tolueno.

De forma geral, conclui-se que o aminopireno não tem grande influência na melhoria das suspensões e que a grafite H5 foi a que mostrou melhores resultados em termos de exfoliação.

No que toca à microencapsulação de grafite exfoliada em PA6, conclui-se que as microcápsulas de PA6/GE foram sintetizadas com sucesso. Os rendimentos das reações são semelhantes aos da matriz polimérica, e variam entre 52,7% e 66,6%, com o aumento da quantidade de carga, concluindo-se desta forma que a carga não impede o processo de polimerização. Conclui-se que com o aumento da quantidade de carga incorporada, os pós ficam mais escuros, verificando-se mais este efeito nas amostras com grafite exfoliada numa solução de aminopireno em tolueno.

Relativamente ao ensaio de análise granulométrica conclui-se que se obtiveram microcápsulas de PA6 com diâmetros equivalentes entre 10-35  $\mu\text{m}$ , em que os diâmetros 10-15  $\mu\text{m}$  foram predominantes nas microcápsulas com diferentes percentagens de carga. Em relação à esfericidade, as MCC de PA6 apresenta um valor de 1,2 enquanto que as restantes amostras, maioritariamente apresentam 1,4, afastando-se ainda mais da forma esférica.

Conclui-se que, de uma forma geral, para as duas soluções usadas, com uma quantidade de carga superior, o número de partículas nas diversas classes tende a diminuir, concentrando-se na classe com diâmetro equivalente de 10-15  $\mu\text{m}$ . Deste ensaio conclui-se que o aminopireno não tem grande influência nas dimensões das micropartículas obtidas.

Em relação às análises SEM pode-se concluir que, com o aumento da quantidade de carga incorporada nas MCC, o tamanho das partículas diminui e a porosidade aumenta. Nas MCC de J03 e J06 é possível observar-se a homogeneidade e uniformidade dos tamanhos dos pós comparativamente ao observado nas MCC de PA6. Estas amostras apresentam também estruturas altamente porosas e filamentosas comparativamente às MCC de PA6. Nos compósitos observaram-se as folhas de grafite exfoliada dispersas de forma homogênea, mesmo após moldação. De uma forma geral, verificou-se uma boa interface entre as folhas de grafite e a matriz polimérica. Concluiu-se que a incorporação de grafite exfoliada na matriz levou à diminuição do tamanho das MCC e ao aumento da sua porosidade relativamente à PA6.

Quanto aos ensaios de DSC concluiu-se que, relativamente às MCC em tolueno, com o aumento da quantidade de carga, a temperatura de fusão tende a aumentar tanto no primeiro como no segundo varrimentos, enquanto que nos compósitos estas são semelhantes entre as curvas de ambos os varrimentos. O único pico apresentado no primeiro varrimento pode ser atribuído à fase cristalina  $\alpha$  da PA6. O 2º varrimento mostra o aparecimento de duas fases cristalinas,  $\alpha$  e  $\gamma$ , tanto nas MCC como nas placas moldadas. Conclui-se que, quer para as MCC quer para as placas, quanto maior a quantidade de carga, maior a  $T_c$  e a  $T_g$ , já o grau de cristalinidade, nas MCC aumenta com a carga, mas diminui nos compósitos.

Relativamente às amostras numa solução de aminopireno em tolueno, a temperatura de fusão tanto das MCC como dos compósitos foi semelhante à da matriz pura de PA6, verificando-se no segundo varrimento também o aparecimento das duas fases cristalinas. Tanto nas MCC como nas placas, a  $T_c$  e a  $T_g$  aumentam com a quantidade de carga. Também o grau de cristalinidade aumenta nas MCC, mas nos compósitos tende a diminuir.

Pelos ensaios de TGA concluiu-se que, quer para as MCC quer para os compósitos, em ambas as soluções, as perdas de massa se iniciam a aproximadamente 200°C, e que as amostras com maiores percentagens de carga (J03 e J06) apresentam uma taxa de degradação mais lenta comparativamente à PA6. Verifica-se então que, o aumento da quantidade de carga não impede a reação de polimerização, tornando a taxa de degradação mais lenta, que por sua vez torna os materiais termicamente mais estáveis. Concluiu-se também os melhores resultados foram obtidos para as amostras em tolueno.

Avaliando os resultados do ensaio de tração, observa-se que, em ambas as soluções, o módulo de Young melhora em relação à PA6 com o aumento da percentagem de carga, verificando-se melhorias entre 29-43% para as amostras em tolueno e 29-36% para as amostras numa solução de aminopireno em tolueno.

Independentemente da solução usada na exfoliação da grafite, com o aumento da percentagem de carga, os compósitos atingem a rotura bastante mais cedo que a matriz de PA6. Por último, pela caracterização elétrica foi possível concluir que as amostras apresentam valores de resistividade dentro da mesma ordem de grandeza. De forma geral, verificou-se que com maior percentagem de carga os materiais são mais resistentes.

Através um método inovador estudado recentemente – **AAROP em solução** – foi possível realizar a segunda etapa deste projeto (microencapsulação de grafite exfoliada, transformando as MCC obtidas em compósitos por moldação por compressão), obtendo-se resultados bastante satisfatórios.

Este projeto permitiu perceber que com pequenas quantidades de grafite exfoliada é possível obterem-se produtos com excelentes propriedades térmicas. Como tal, sugere-se a continuação deste projeto, na tentativa de se obterem microcápsulas com maior percentagem de grafite exfoliada por forma a se atingirem produtos com condutividade elétrica; usar outros tipos de grafite, com funcionalizações diferentes, em solventes diferentes por forma a melhorar a exfoliação.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Hage Jr., “Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros,” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, pp. 6–9, 1998.
- [2] R. L. Pascini, “Compósitos poliméricos,” 2010.
- [3] P. Camargo; K. Satyanarayana; F. Wypych, “Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities,” *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [4] H. Kim and C. W. Macosko, “Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 9, pp. 3317–3327, 2008.
- [5] J. Brasileiro, “Microencapsulação de compostos bioativos : inovação em diferentes áreas,” 2011.
- [6] F. Oliveira, N. Dencheva, P. Martins, S. Lanceros-Méndez, and Z. Denchev, “Reactive microencapsulation of carbon allotropes in polyamide shell-core structures and their transformation in hybrid composites with tailored electrical properties,” *Express Polym. Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 160–175, 2016.
- [7] A. Hirsch, “The era of carbon allotropes,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. November, p. 2010, 2010.
- [8] H. O. Pierson and H. O. Pierson, “3 – Graphite Structure and Properties,” in *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, 1993, pp. 43–69.
- [9] B. Li and W.-H. Zhong, “Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 17, pp. 5595–5614, 2011.
- [10] L. Martínez; S. Torres; H. Gomes; A. Silva, “Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!,” *Quim. 128*, pp. 21–27, 2013.
- [11] S. P. Lonkar, Y. S. Deshmukh, and A. A. Abdala, “Recent advances in chemical modifications of graphene,” *Nano Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 1039–1074, 2015.
- [12] L. Chacon; R. Metz; P. Dieudonné; J. Bantignies; S. Tahir; M. Hassanzadeh; E. Sosa; R. Atencio, “Graphite Nanoplatelets Composite Materials: Role of the Epoxy-System in the Thermal Conductivity,” *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 75–87, 2015.
- [13] A. J. G. Zarbin and M. M. Oliveira, “NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS?,” *Quim. Nov.*, vol. 36, no. 10, pp. 1533–1539, 2013.
- [14] M. Terrones; A. Méndez; J. Delgado; F. Urías; Y. Cantú; F. Macías; A. Elías; E. Sandoval; A. Márquez; J. Charlier; H. Terrones, “Graphene and graphite nanoribbons:

Morphology, properties, synthesis, defects and applications,” *Nano Today*, vol. 5, no. 4, pp. 351–372, 2010.

[15] J. P. NASCIMENTO, “Esfoliação Química Do Grafite Natural Em Misturas De Solventes Orgânicos: a Obtenção De Grafenos De Poucas Camadas,” 2013.

[16] 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.

[17] E. Cunha, “Functionalized graphene for polymer composites,” Universidade do Minho, 2016.

[18] A. Ciesielski and P. Samorì, “Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 381–398, 2014.

[19] F. Oliveira, “Microencapsulação : Inovação em diferentes áreas,” 2006.

[20] F. Oliveira, “Study of the activated anionic polymerization of lactams in the presence of inorganic ingredients,” Universidade do Minho, 2012.

[21] S. Jyothi; A. Seethadevi; K. Prabha; P. Muthuprasanna; P. Pavitra, “Microencapsulation: A review,” *Int. J. Pharma Bio Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. P509–P531, 2012.

[22] S. Ghosh, “Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective,” 2006.

[23] M. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and systems*, 4th ed. United States of America, 2010.

[24] F. M. M. Oliveira, “Microencapsulação de alótropos de carbono em Poliamida 6 e a Sua Aplicação em Compósitos Condutores,” Universidade do Minho, 2014.

[25] Y. Kasashima; T. Kaneda; F. Akutsu; K. Naruchi; M. Miura, “Synthesis and properties of aromatic polyamides and polyamides from 9,10-0-Dihydro-9,10-0-benzoanthracene-1,4-diamine,” *Polym. J.*, vol. 26, no. 10, pp. 1179–1185, 1994.

[26] P. A. L. S. P. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, vol. 25, no. 1. KGaA, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co., 2003.

[27] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, “Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview,” *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 17, pp. 1511–1575, 2006.

[28] A. S. Pouzada, A. M. Brito, F. M. Oliveira, N. V. Dencheva, Z. Z. Denchev, and S. Lanceros-Méndez, “Semi-automatic laboratory equipment for reactive injection molding,” *PMI 2012 - Int. Conf. Polym. Mould. Innov.*, no. Vi, 2012.

[29] O. Nuyken and S. D. Pask, “Ring-opening polymerization-An introductory review,” *Polymers (Basel)*, vol. 5, no. 2, pp. 361–403, 2013.

- [30] N. Dencheva, Z. Denchev, S. Lanceros-Méndez, and T. Ezquerra Sanz, “One-Step in Situ Synthesis of Polyamide Microcapsules with Inorganic Payload and Their Transformation into Responsive Thermoplastic Composite Materials,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 301, no. 2, pp. 119–124, 2016.
- [31] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th ed. New York: A John Wiley&Sons, Inc., Publication, 1950.
- [32] C. Brêda, N. Dencheva, S. Lanceros-Méndez, and Z. Denchev, “Preparation and properties of metal-containing polyamide hybrid composites via reactive microencapsulation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 23, pp. 10534–10554, 2016.
- [33] R. M. Santos, C. Vilaverde, E. Cunha, M. C. Paiva, and J. A. Covas, “Probing dispersion and re-agglomeration phenomena upon melt-mixing of polymer-functionalized graphite nanoplates,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 1, pp. 77–86, 2016.
- [34] M. J. Orts, B. Campos, M. Pico, and A. Gozalbo, “Methods of granulometric analysis: application in the granulometry control of raw materials,” *Tile Brick Int. Man.*, vol. 9, pp. 143–150, 1993.
- [35] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, “MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores,” *Dados Int. Cat. na Publicação*, p. 60, 2007.
- [36] J. M. G. Martinho, “Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível,” *Bol. da Soc. Port. Química*, vol. 52, no. 3, pp. 44–46, 1994.
- [37] Z. Denchev, “Spectroscopy Methods - General.” Universidade do Minho.
- [38] M. H. Casimiro, J. P. Leal, M. H. Gil, and C. A. Nieto de Castro, “Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológicos - Parte I: Fundamentos Teóricos,” *Química*, vol. 100, pp. 29–36, 2005.
- [39] Z. Denchev, “Thermal Analysis of Polymers,” *Sel. Appl. Therm. Anal.*, pp. 8–38.
- [40] G.-F. Shan, W. Yang, M. Yang, B. Xie, J. Feng, and Q. Fu, “Effect of temperature and strain rate on the tensile deformation of polyamide 6,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 10, pp. 2958–2968, 2007.
- [41] S. Vyazovkin, “Thermogravimetric Analysis,” *Charact. Mater.*, no. 1, pp. 1–5, 2012.
- [42] C. Cramez, “Propriedades e ensaios - Propriedades mecânicas.” pp. 29–46, 2006.
- [43] VALE; DM; N. Dencheva; Z. Denchev, “Dually reinforced all-polyamide laminate composite via microencapsulation strategy,” *Polym. Eng. Sci.*, pp. 806–820, 2016.
- [44] Malvern Ltd., “A basic guide to particle characterization,” *Whitepaper*, 2015.

[45] T. Garcia Maraschin, “Preparação De Óxido De Grafeno E Óxido De Grafeno Reduzido E Dispersão Em Matriz Polimérica Biodegradável Dissertação Para a Obtenção Do Título De Mestre Em Engenharia E Tecnologia De Materiais,” Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.

[46] A. Moreira, “Microencapsulação de Óleos Essenciais Tese de Mestrado,” Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.

# ANEXO I – FICHA TÉCNICA DA GRAFITE GNP C



## xGNP® Graphene Nanoplatelets

*A unique carbon nonomaterial with multifunctional properties*

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

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

**xGNP® Graphene Nanoplatelets** are compatible with almost all polymers, and can be an active ingredient in inks or coatings as well as an excellent additive to plastics of all types. Our unique manufacturing processes are **non-oxidizing**, so our material has a pristine graphitic surface of sp<sup>2</sup> carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity.

### *Available as bulk powder or in dispersions:*

#### **xGNP®** bulk dry powder

- Grade C
- Grade H
- Grade M

#### **xGNP®** dispersions

- Aqueous
- IPA
- Organic solvents
- Resins and custom

### *Potential applications include:*

- Ultracapacitor electrodes
- Anode materials for lithium-ion batteries
- Conductive additive for battery electrodes
- Electrically conductive inks
- Thermally conductive films and coatings
- Additive for lightweight composites
- Films or coatings for EMI shielding
- Substrate for chemical and biochemical sensors
- Barrier material for packaging
- Additive for super-strong concrete
- Additive for metal-matrix composites

[www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com)  
Phone: +01.517.703.1110  
Fax: +01.517.703.1113  
Email: [info@xgsciences.com](mailto:info@xgsciences.com)

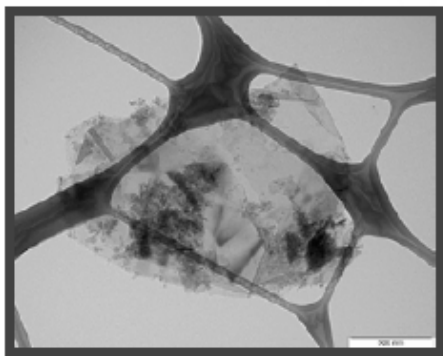


Figura 59: Ficha técnica de GnP C.



## xGnP® Grade C Product Characteristics

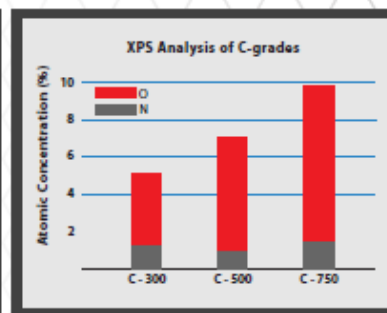
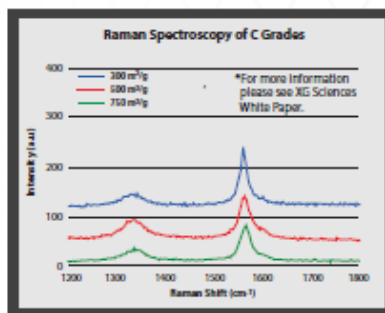
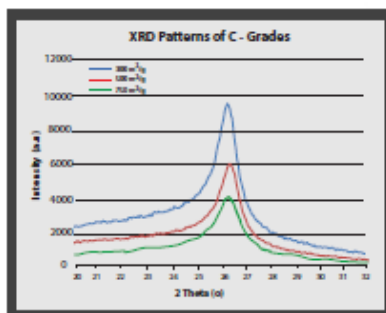
xGnP® **Graphene Nanoplatelets** are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade C** particles typically consist of aggregates of sub-micron platelets that have a particle diameter of less than two microns and a typical particle thickness of a few nanometers, depending on the surface area. **Grade C** particles can be ordered with average surface areas of **300, 500 and 750 m<sup>2</sup>/g**.



### Characteristics of Bulk Powder

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

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



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

[www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com)

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

**XG sciences**  
THE MATERIAL DIFFERENCE

General Inquiries: [info@xgsciences.com](mailto:info@xgsciences.com)

Sales Inquiries: [sales@xgsciences.com](mailto:sales@xgsciences.com)

Korean Sales: [sales@xgsciences.com.kr](mailto:sales@xgsciences.com.kr)

© 2013 XG Sciences, Inc. All rights reserved.

[www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com)



Figura 60: Ficha técnica de GnP C.

## ANEXO II – FICHA TÉCNICA DA GRAFITE GNP H5

 **XG sciences**  
THE MATERIAL DIFFERENCE



**xGNP®**

**TECHNICAL DATA SHEET**

### xGnP® Graphene Nanoplatelets

*A unique carbon nonomaterial with multifunctional properties*

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

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

**xGnP® Graphene Nanoplatelets** are compatible with almost all polymers, and can be an active ingredient in inks or coatings as well as an excellent additive to plastics of all types. Our unique manufacturing processes are **non-oxidizing**, so our material has a pristine graphitic surface of sp<sup>2</sup> carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity.

#### *Available as bulk powder or in dispersions:*

**xGnP®** bulk dry powder

- Grade C
- Grade H
- Grade M

**xGnP®** dispersions

- Aqueous
- IPA
- Organic solvents
- Resins and custom

#### *Potential applications include:*

- Ultracapacitor electrodes
- Anode materials for lithium-ion batteries
- Conductive additive for battery electrodes
- Electrically conductive inks
- Thermally conductive films and coatings
- Additive for lightweight composites
- Films or coatings for EMI shielding
- Substrate for chemical and biochemical sensors
- Barrier material for packaging
- Additive for super-strong concrete
- Additive for metal-matrix composites

[www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com)

Phone: +01.517.703.1110

Fax: +01.517.703.1113

Email: [info@xgsciences.com](mailto:info@xgsciences.com)

© 2013 XG Sciences, Inc. All rights reserved.

[www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com)

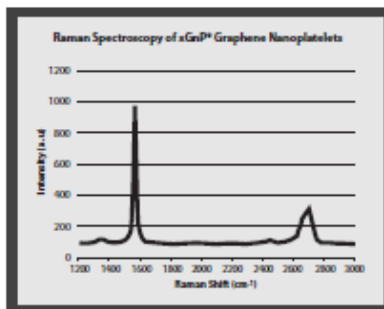


Figura 61: Ficha técnica de GnP H5.



## xGnP® Grade H Product Characteristics

xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade H** particles have an average thickness of approximately **15 nanometers** and a typical surface area of **50 to 80 m<sup>2</sup>/g**. **Grade H** is available with average particle diameters of **5, 15 or 25 microns**.



### Characteristics of Bulk Powder

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

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

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

Please contact XG Sciences or visit [www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com) for the most current technical information.

[www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com)  
 Phone: +01.517.703.1110  
 Fax: +01.517.703.1113

 **XG sciences**  
 THE MATERIAL DIFFERENCE

General Inquiries: [info@xgsciences.com](mailto:info@xgsciences.com)  
 Sales Inquiries: [sales@xgsciences.com](mailto:sales@xgsciences.com)  
 Korean Sales: [sales@xgsciences.com.kr](mailto:sales@xgsciences.com.kr)





## ANEXO III – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE APLICAÇÃO DE ULTRASSONS NA CONCENTRAÇÃO DAS SUSPENSÕES

**Tabela 25:** Valores de absorvância para GnP H5 4 e GnP C5.

AMOSTRA	ABSORVÂNCIA		
	GnP H5 4	GnP C5	
<b>COMPRIMENTO DE ONDA (nm)</b>	660		
<b>TEMPO (h)</b>	1h	1,007	4,34
	2h	0,716	2,431
	3h	0,418	2,064
	4h	0,326	1,347



## ANEXO IV – ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS SUSPENSÕES AO LONGO DO TEMPO

**Tabela 26:** Valores de absorvância para GnP H5 5 e GnP C6.

AMOSTRA	ABSORVÂNCIA	
	GnP H5 5	GnP C6
AGENTE DE DISPERSÃO/SOLVENTE	Aminopireno/Tolueno	
COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	660	
TEMPO (h)	0	5
	15	2,349
	30	1,712
	60	1,38
	90	0,803
	120	0,602
	150	0,481
	180	0,433
	210	0,396
	240	0,264

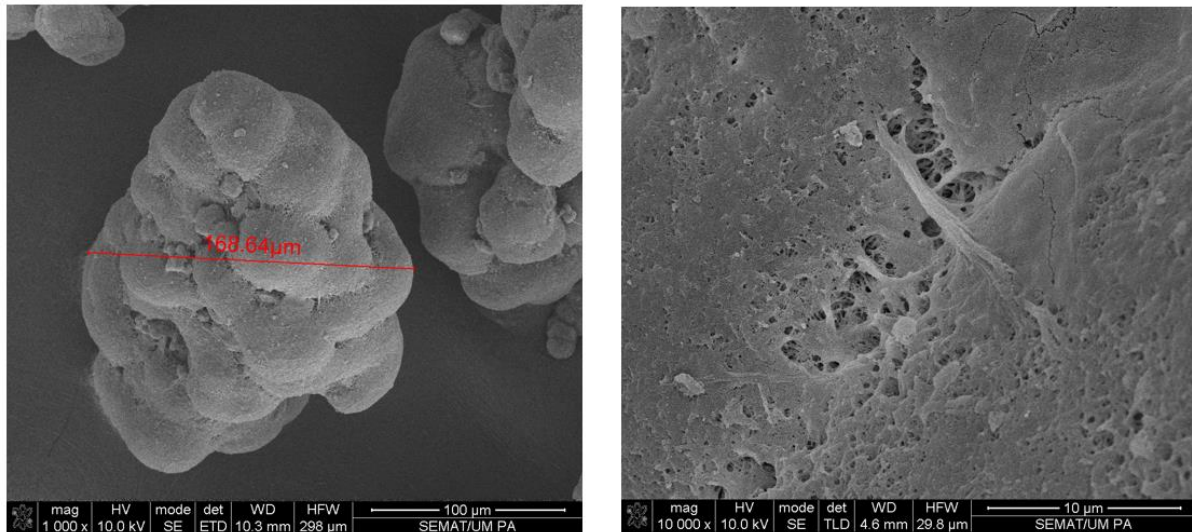
**Tabela 27:** Valores de absorvância para GnP H5 6, GnP C7 e DCA 3.

<b>ABSORVÂNCIA</b>				
<b>AMOSTRA</b>	<b>GnP H5 6</b>	<b>GnP C7</b>	<b>DCA 3</b>	
<b>SOLVENTE</b>	Tolueno			
<b>COMPRIMENTO DE ONDA (nm)</b>	660			
<b>TEMPO (h)</b>	0	5	3,864	5
	15	1,501	1,933	1,992
	30	1,191	1,446	1,212
	60	0,893	1,106	0,92
	90	0,746	0,885	0,728
	120	0,68	0,728	0,62
	150	0,61	0,574	0,55
	180	0,568	0,45	0,508
	210	0,536	0,412	0,472
	240	0,526	0,377	0,463

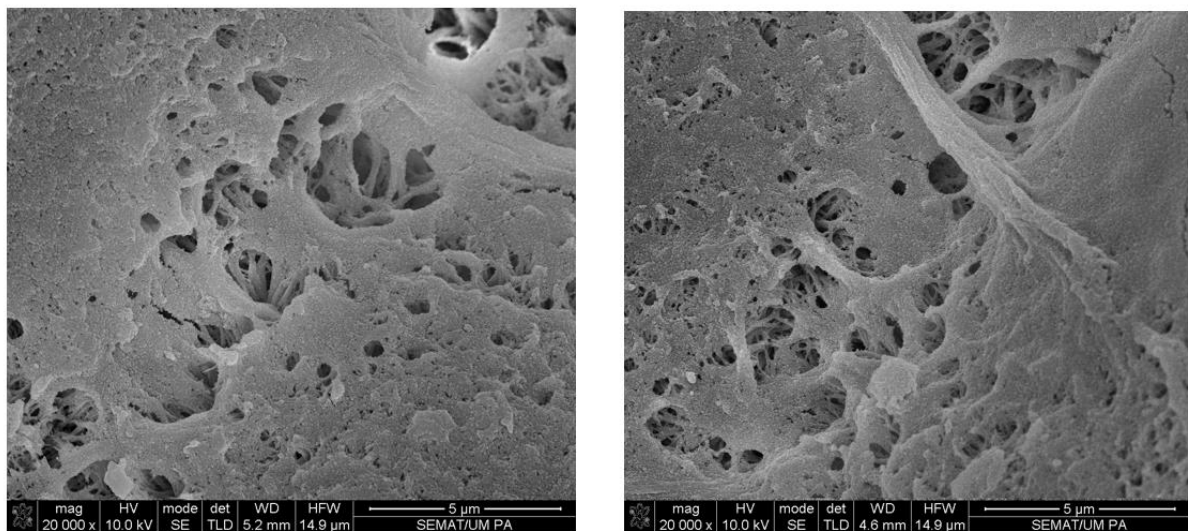
## ANEXO V – IMAGENS DAS ANÁLISES SEM

- Microcápsulas

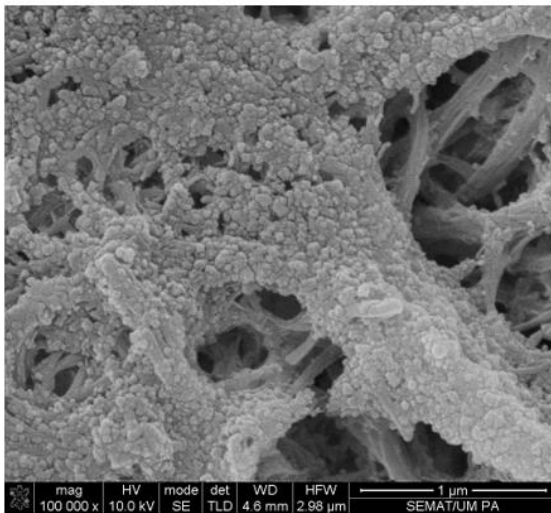
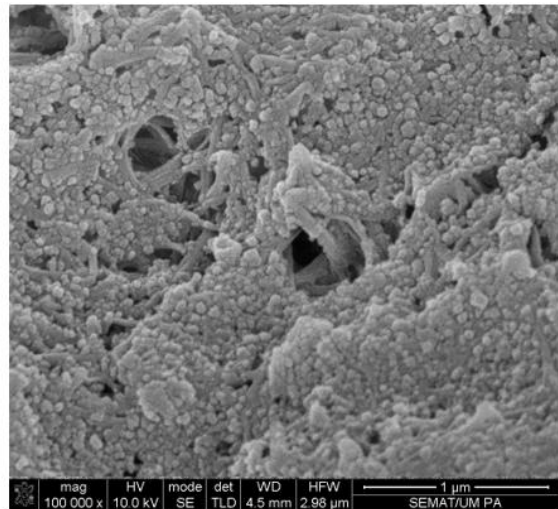
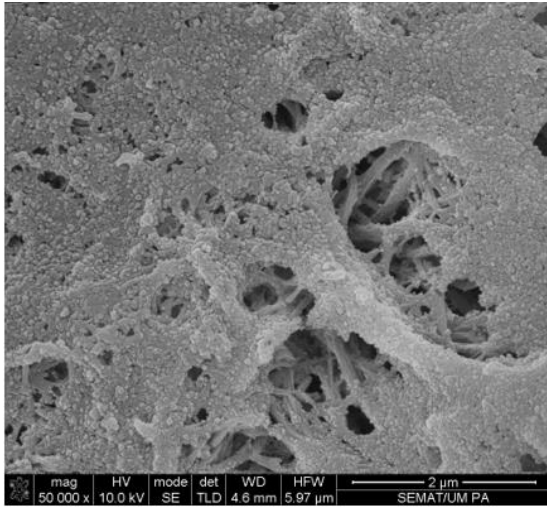
- PA6



**Figura 63:** Imagens obtidas por SEM das MCC de PA6 - 1000x e 10 000x.



**Figura 64:** Imagens obtidas por SEM das MCC de PA6 - 20 000x.



**Figura 65:** Imagens obtidas por SEM das MCC de PA6 - 50 000x e 100 000x.

- J03

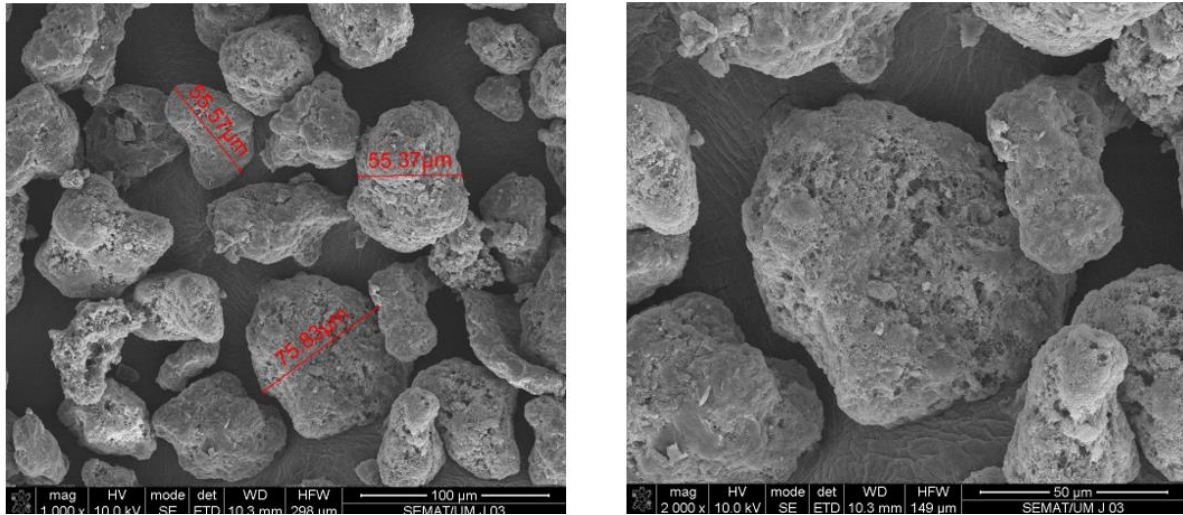


Figura 66: Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 1000x e 2000x.

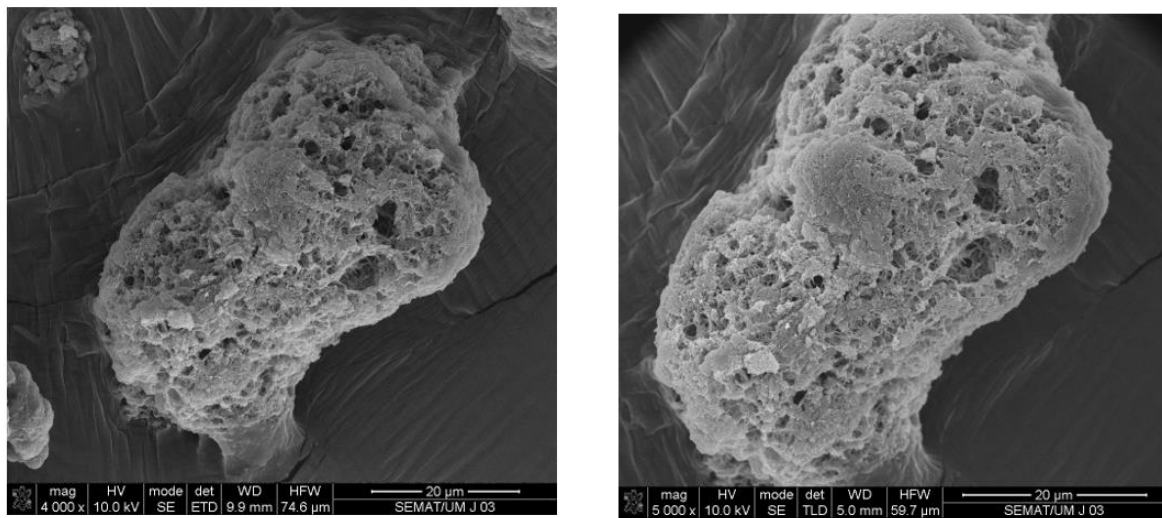
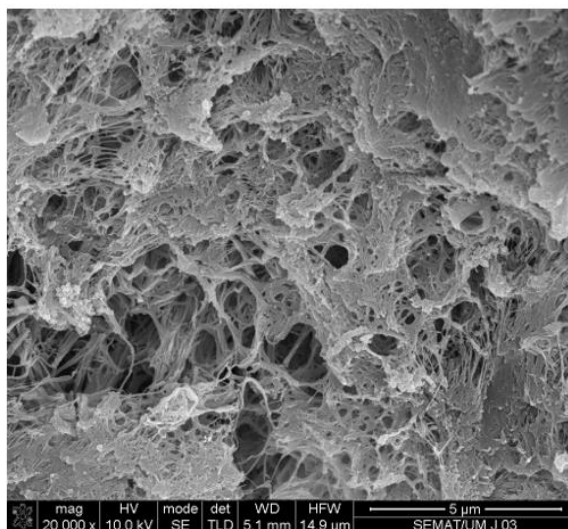
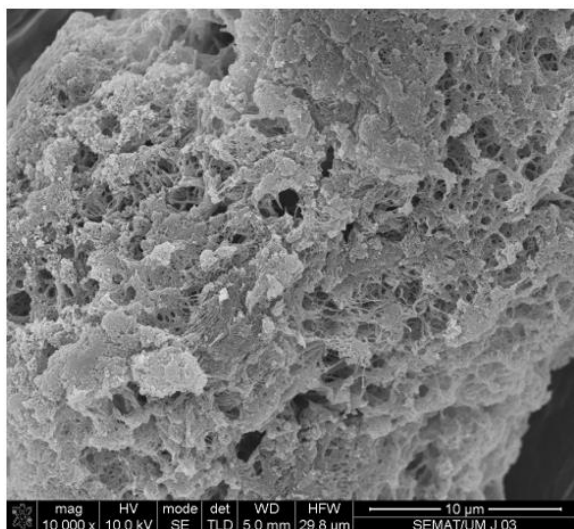
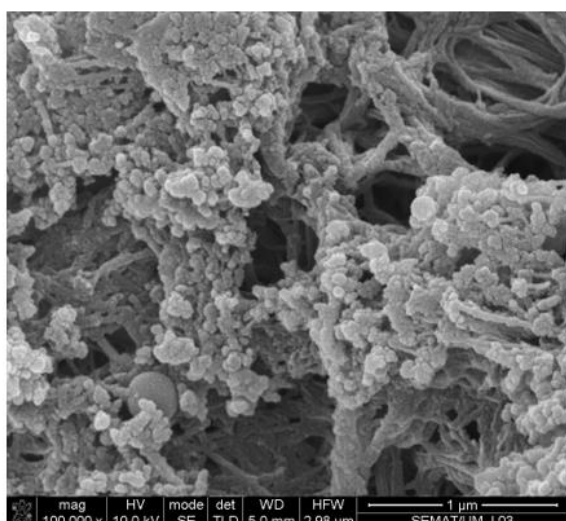
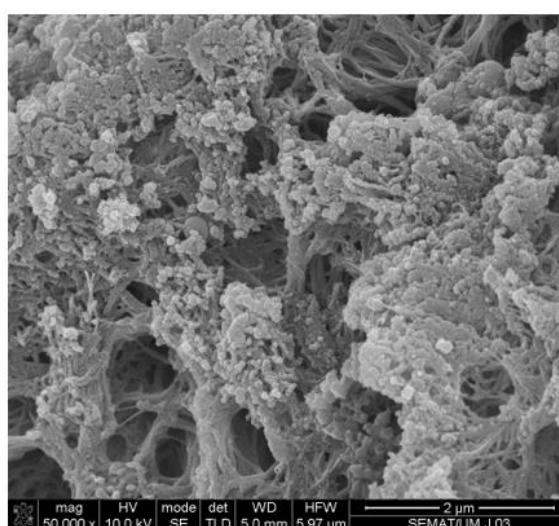
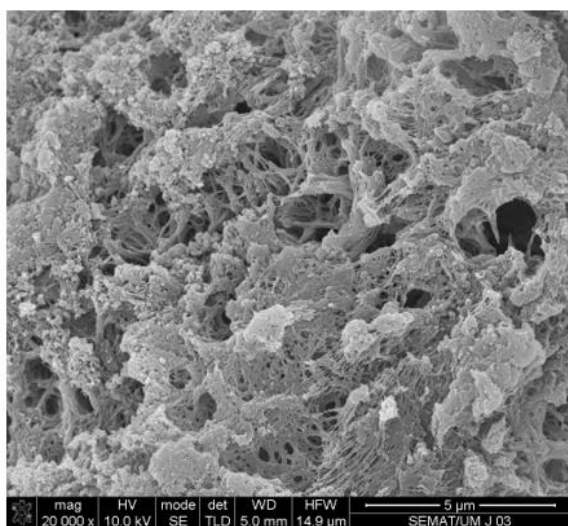


Figura 67: Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 4000x e 5000x.



**Figura 68:** Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 10 000x e 20 000x.



**Figura 69:** Imagens obtidas por SEM das MCC de J03 - 20 000x, 50 000x e 100 000x.



- J06

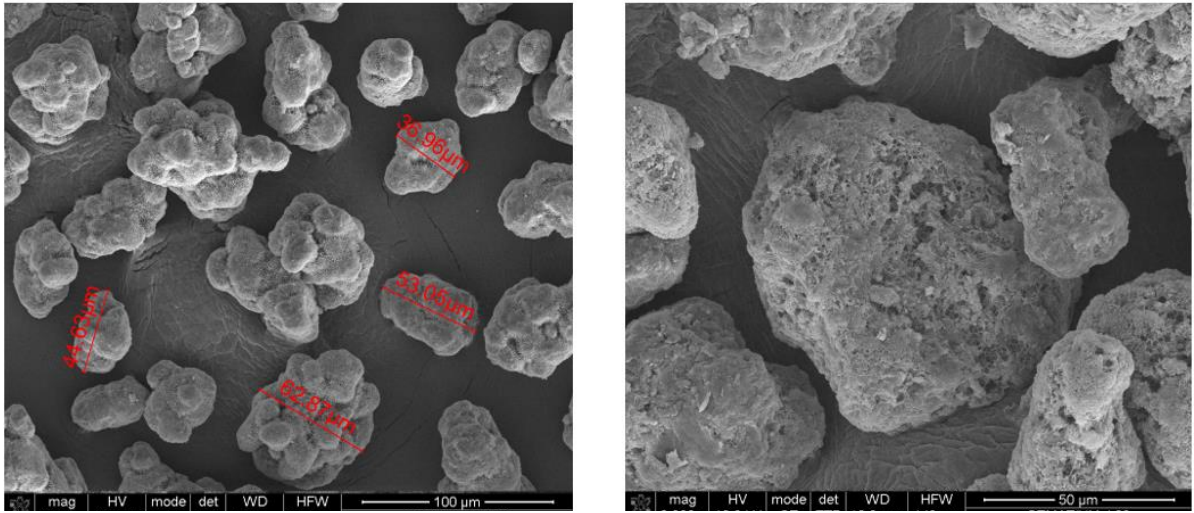


Figura 70: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 1000x e 2000x.

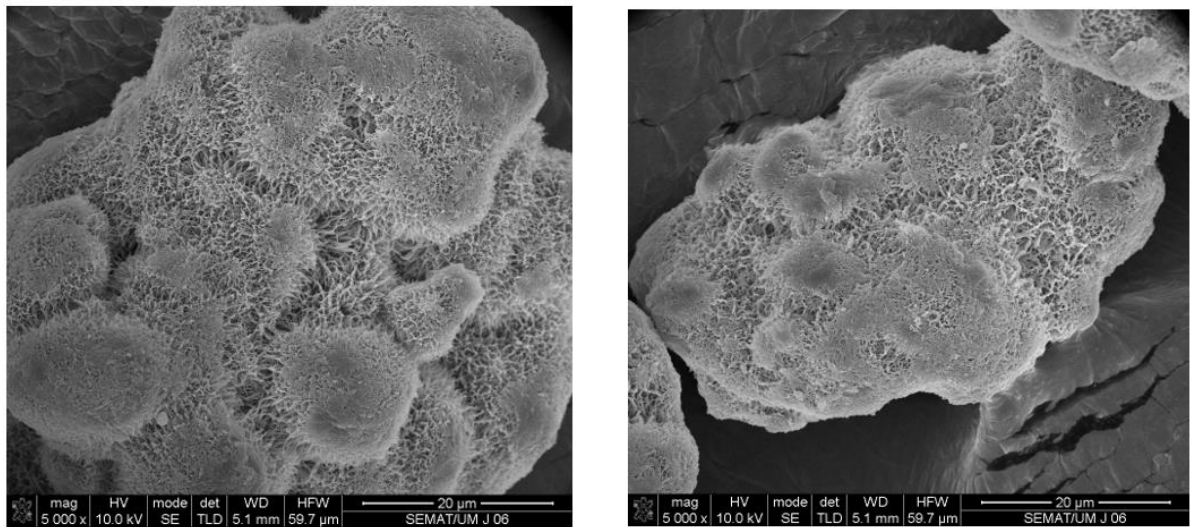
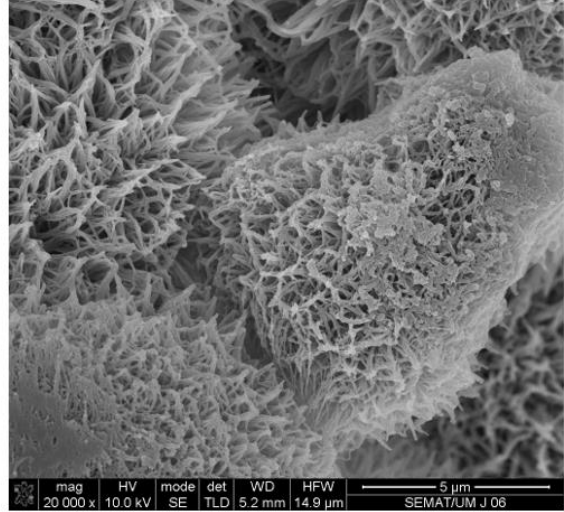
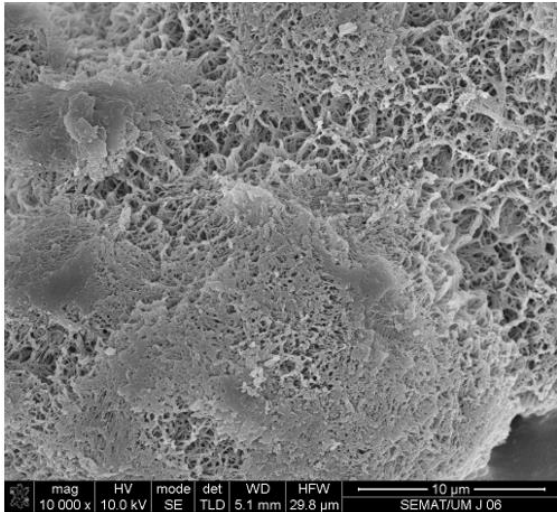
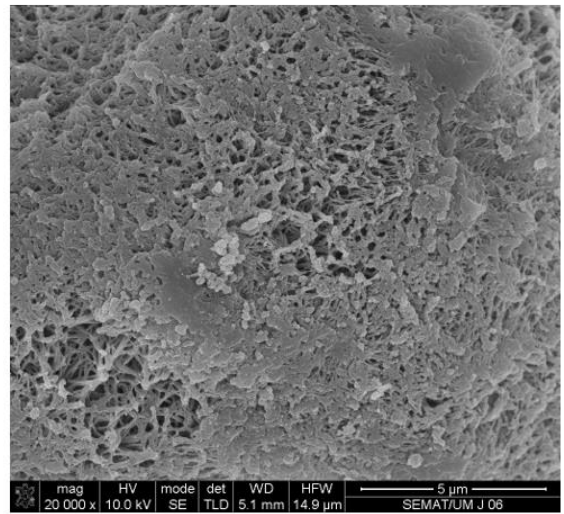
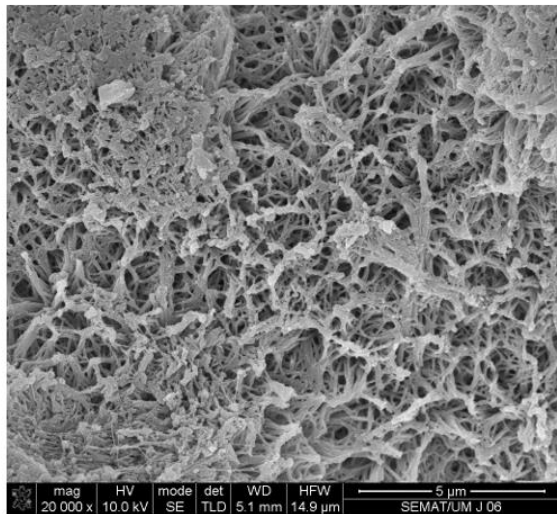


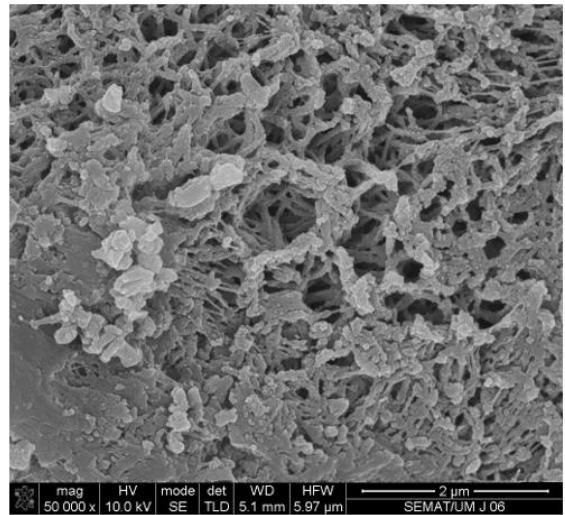
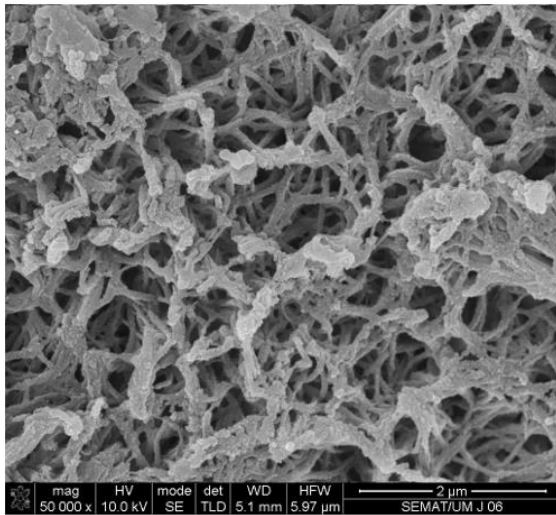
Figura 71: Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 5000x.



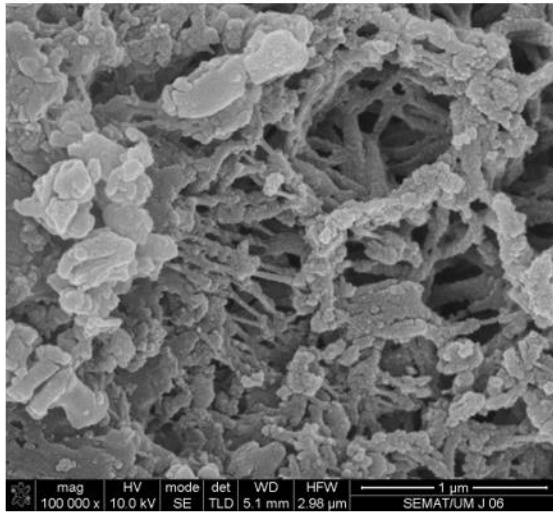
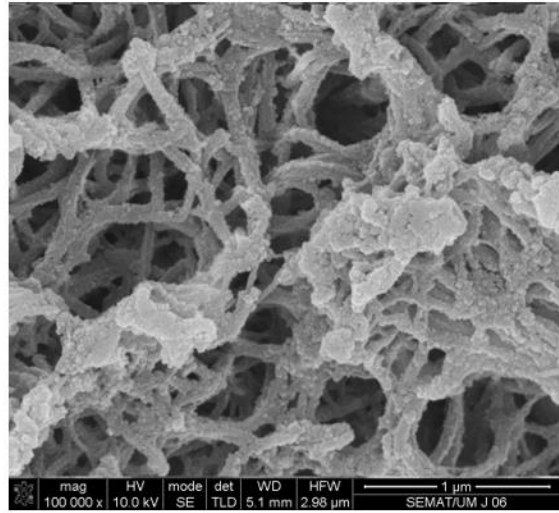
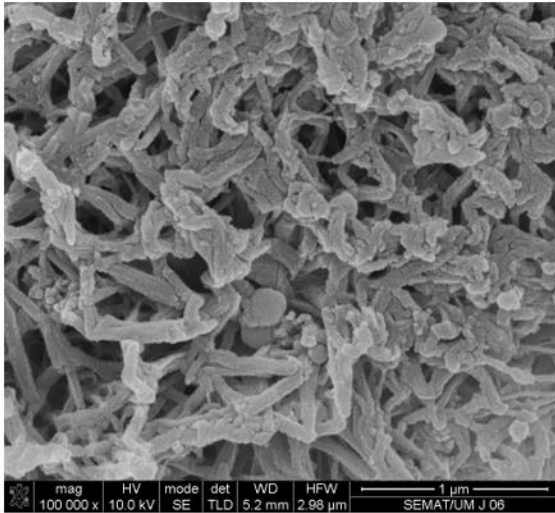
**Figura 72:** Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 10 000x e 20 000x.



**Figura 73:** Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 20 000x.



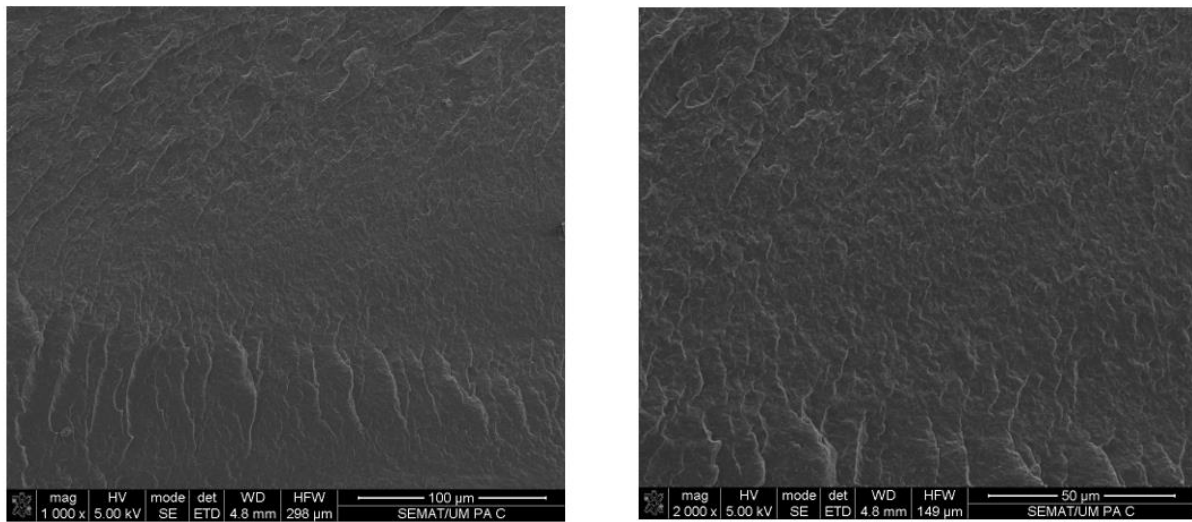
**Figura 74:** Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 50 000x.



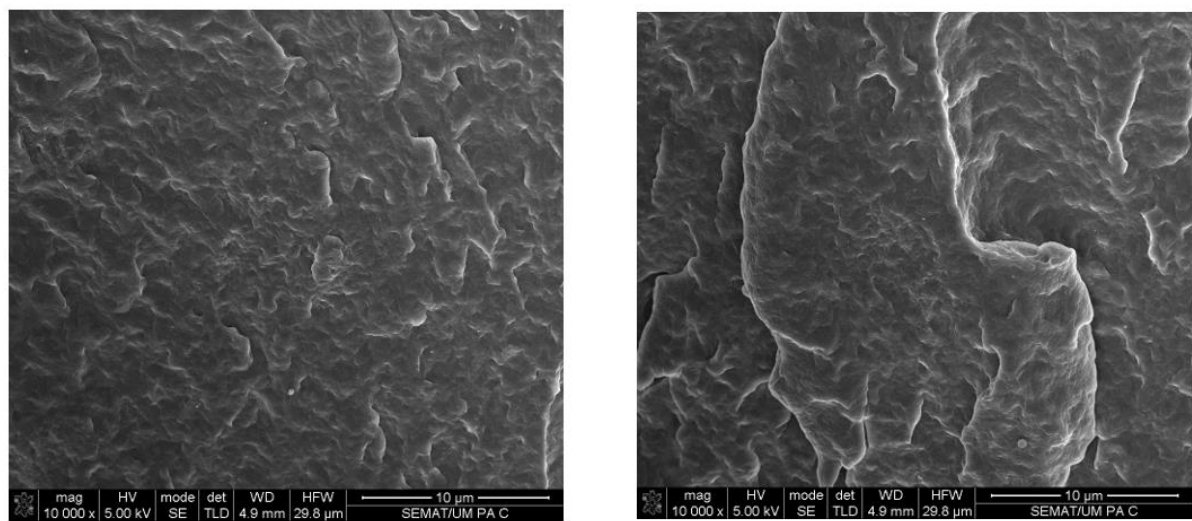
**Figura 75:** Imagens obtidas por SEM das MCC de J06 - 100 000x.

- Compósitos

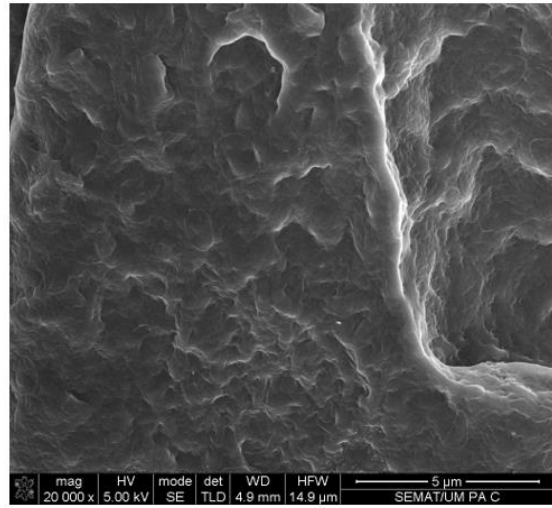
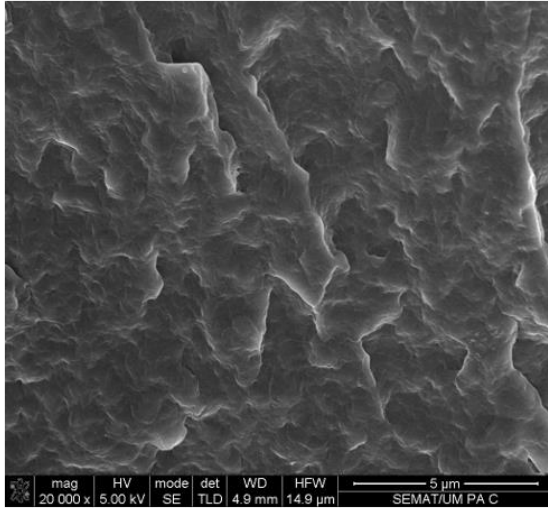
- PA6



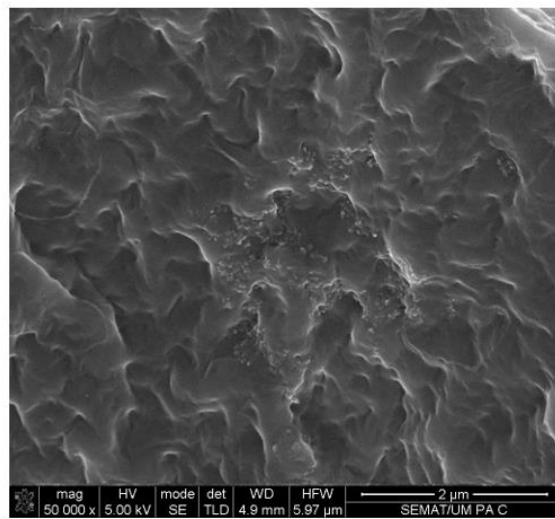
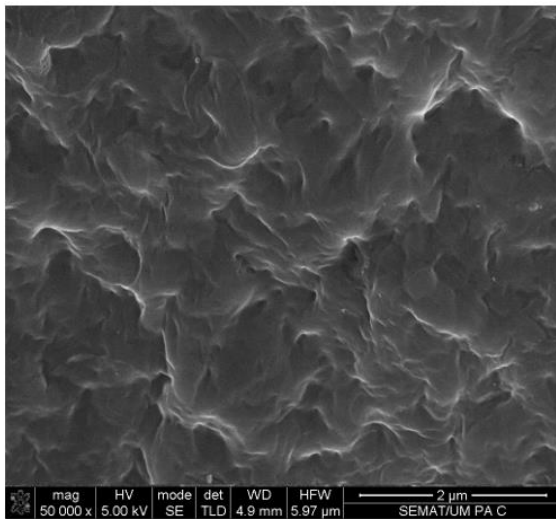
**Figura 76:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 1000x e 2000x.



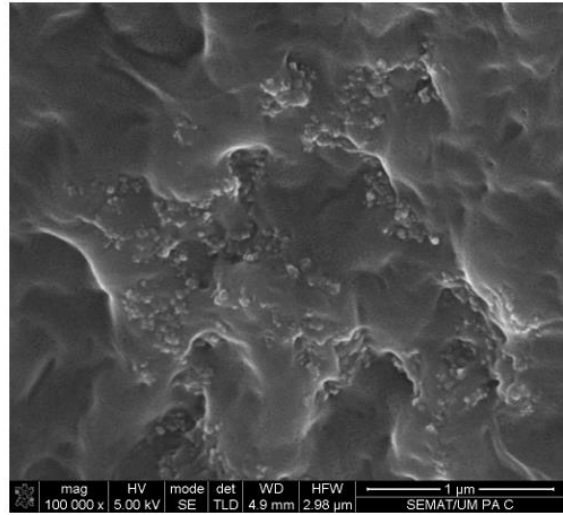
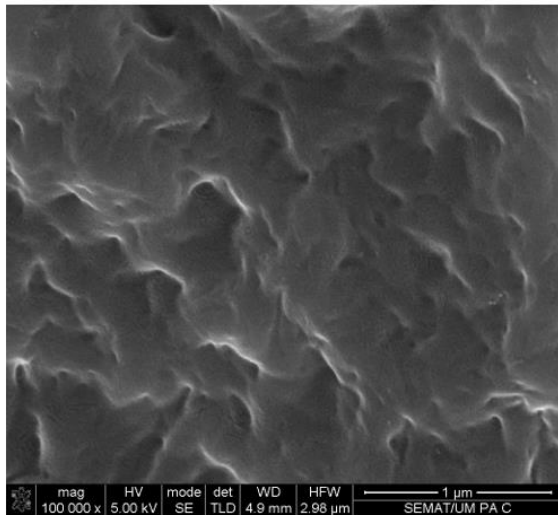
**Figura 77:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 10 000x.



**Figura 78:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 20 000x.

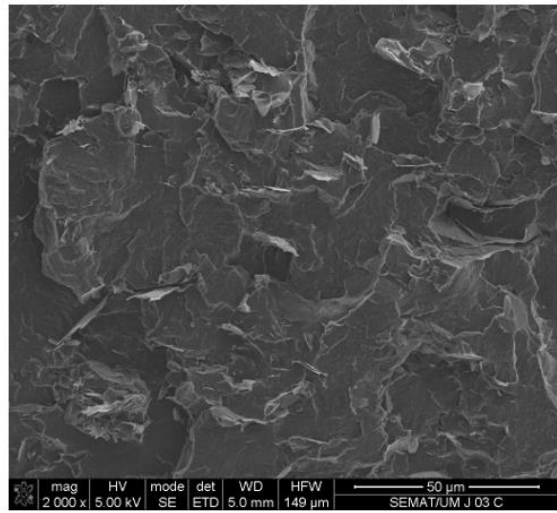
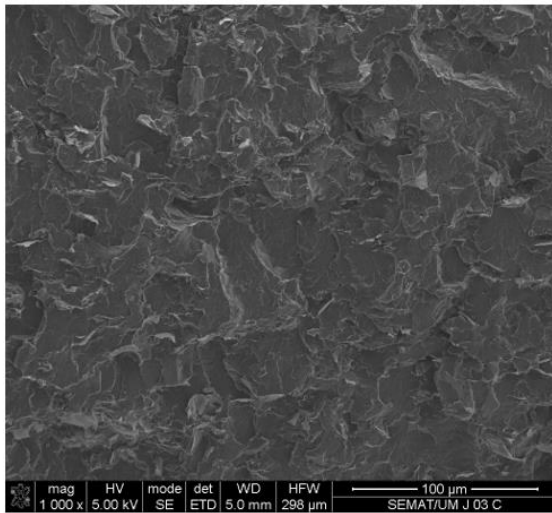


**Figura 79:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 50 000x.

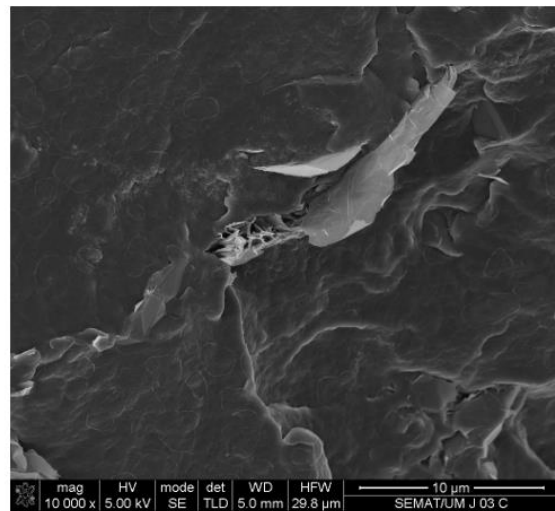
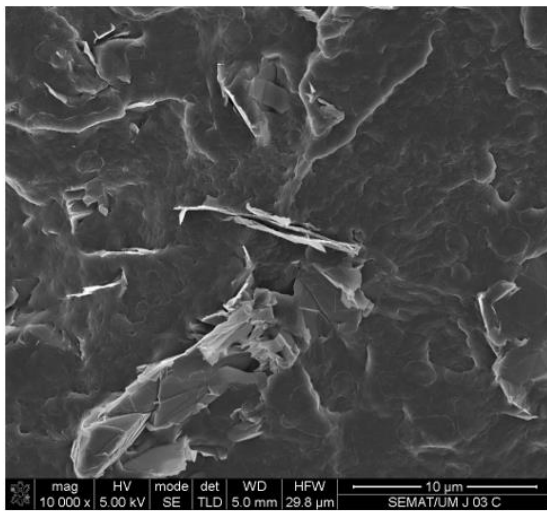


**Figura 80:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de PA6 - 100 000x

- J03

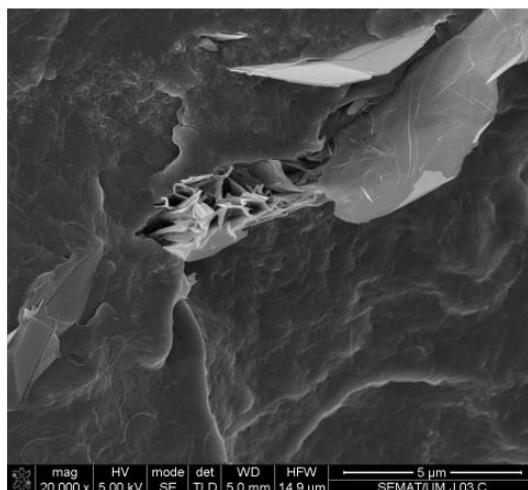
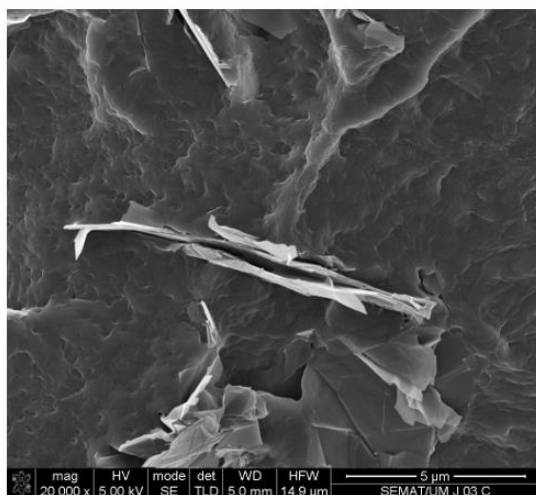


**Figura 81:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 1000x e 2000x.

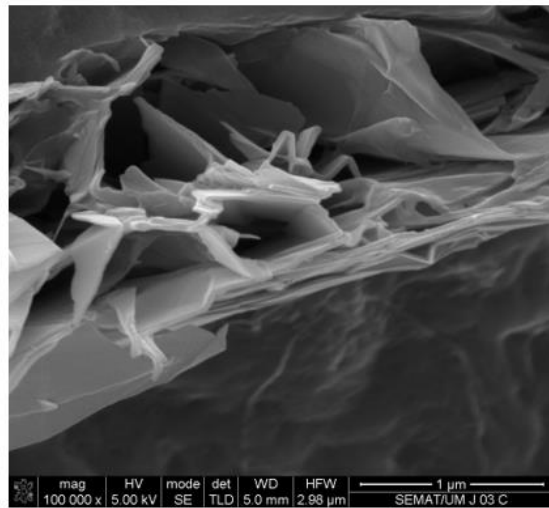
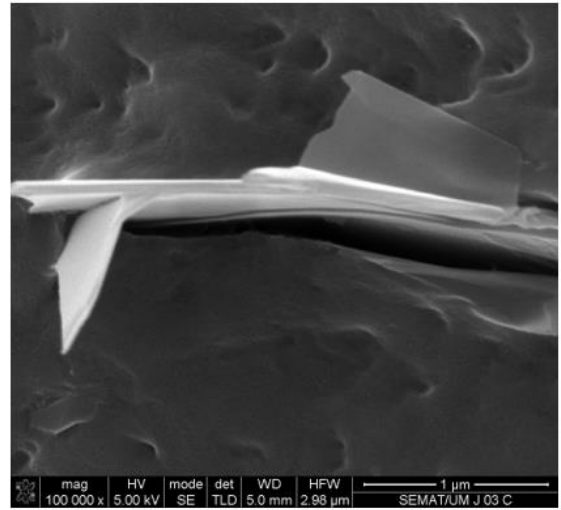
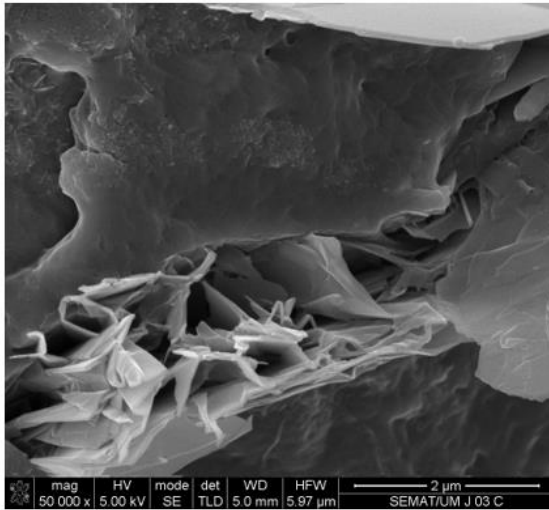


**Figura 82:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 10 000x.



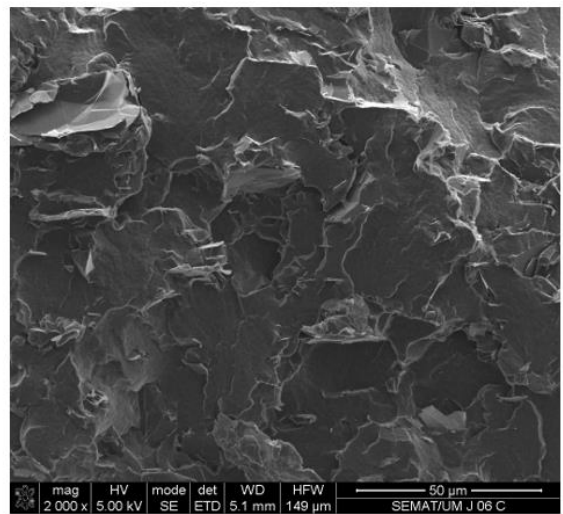
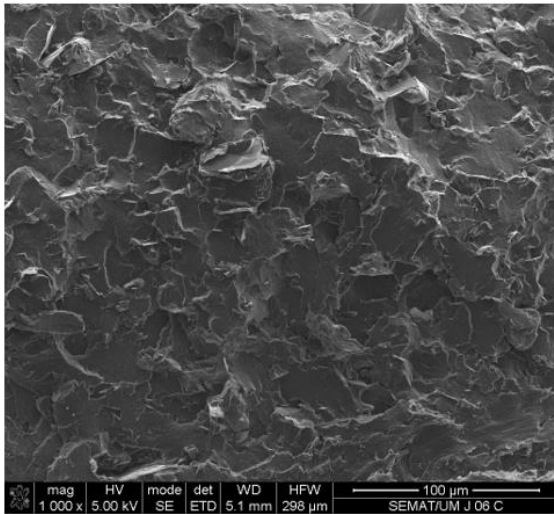


**Figura 83:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 20 000x.

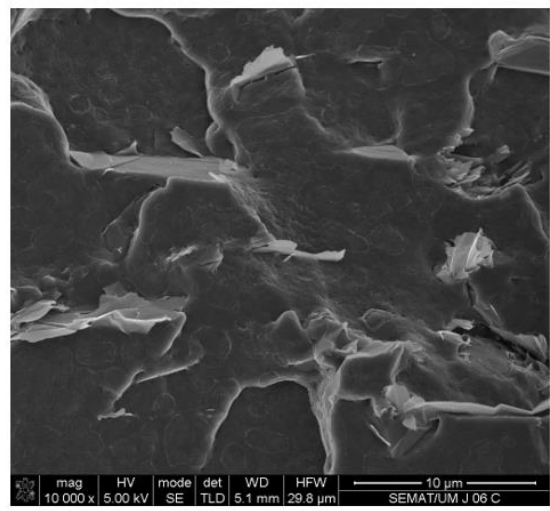
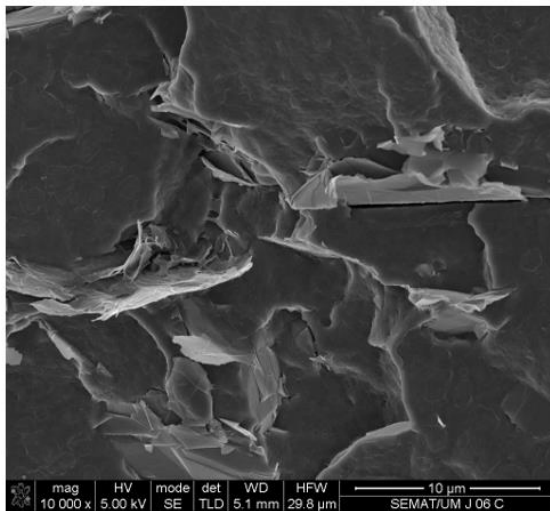


**Figura 84:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J03 - 50 000x e 100 000x.

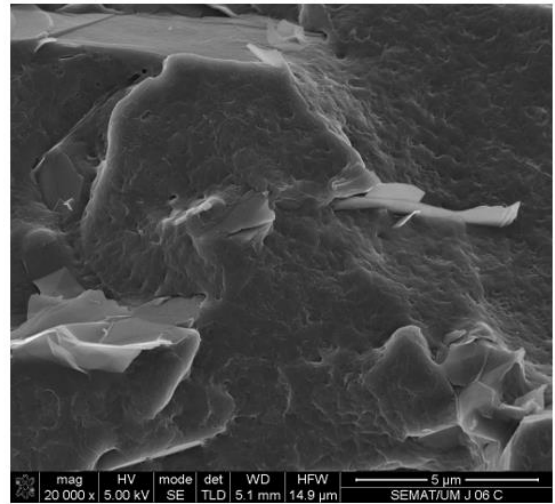
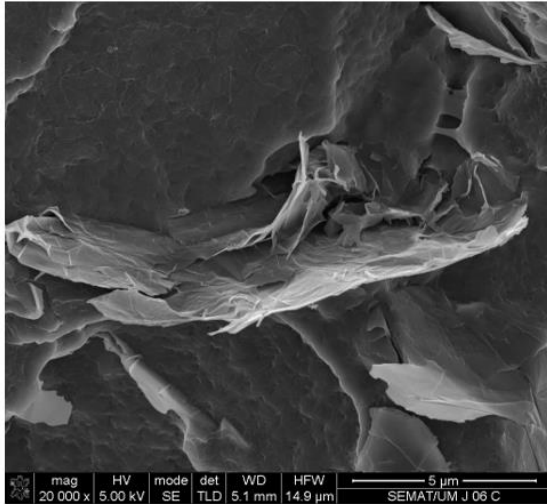
- J06



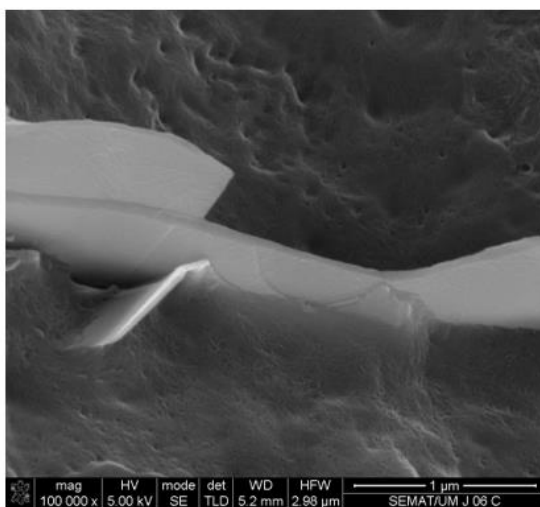
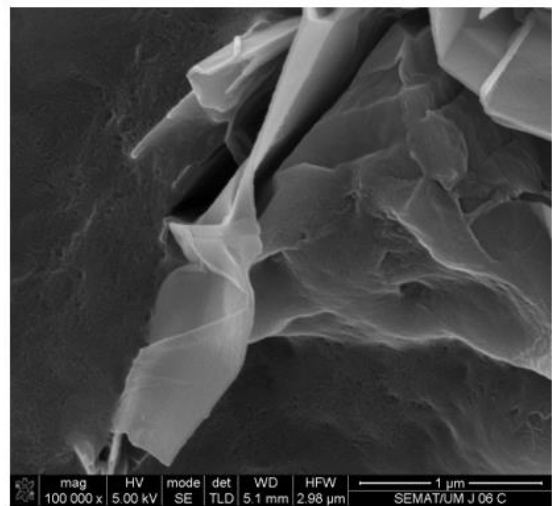
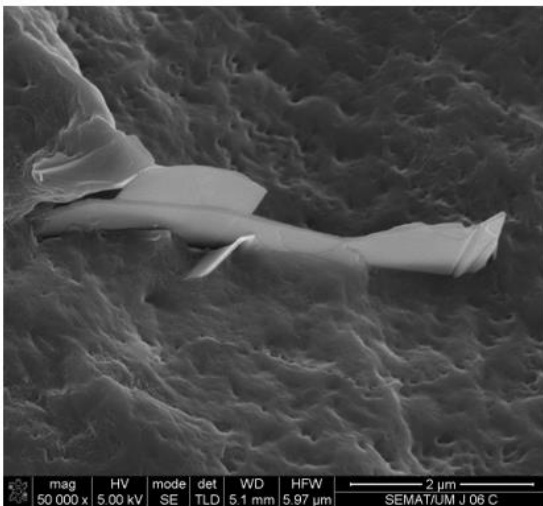
**Figura 85:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 1000x e 2000x.



**Figura 86:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 10 000x.



**Figura 87:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 20 000x.



**Figura 88:** Imagens obtidas por SEM dos compósitos de J06 - 50 000x e 100 000x.

