



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Propriedades do poliestireno modificado por nanomateriais

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Pedro Xavier Valente de Oliveira

Orientadores

Prof.ª Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Prof. Doutor António José Vilela Pontes

Júri

Presidente Professor Doutor António Rui de Almeida Figueiredo

Prof.ª Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Vogais Prof. Doutor José António Vilela Pontes

Investigadora Ana Paula da Fonseca Piedade



Universidade do Minho

Coimbra, Agosto, 2011

" O único lugar onde o sucesso vem antes que o trabalho é no dicionário."

[Albert Einstein]

Agradecimentos

Uma tese de mestrado apesar de ser um trabalho individual, conta com alguns percalços que não teriam sido resolvidos sem ajuda de algumas pessoas e às quais quero deixar o meu agradecimento...

... à Prof. Doutora Maria Teresa Freire Vieira, por me ter concedido a oportunidade de realização deste estudo. Desde já agradeço pela competência com que orientou, pelo tempo disponibilizado, pelos ensinamentos transmitidos e pela criação de todas as condições necessárias à realização deste trabalho, bem-haja, estou-lhe muito grato.

... à Universidade do Minho, na pessoa do Prof. Doutor António Pontes e da Andressa Pereira, pela disponibilidade imediata com que me receberam sempre que solicitada e por toda a ajuda realizada na execução dos ensaios;

... à Rita Farinha, pelo muito tempo disponibilizado quer na ajuda da realização experimental, quer no esclarecimento de dúvidas;

... à Investigadora Ana Paula da Fonseca Piedade, pela disponibilidade e ajuda na realização de ensaios e esclarecimento de dúvidas.

... aos meus familiares, especialmente aos meus pais, por me terem proporcionado a oportunidade de ter chegado até aqui mesmo sentindo que muitas das vezes não dava o meu melhor.

... à minha irmã por todos os ensinamentos ao longo da vida mas, principalmente por me ter convencido a vir para a universidade e pela ajuda prestada durante a realização do meu curso...

... a todos os colegas e amigos que trabalham no laboratório de Ensaios de Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes (IPN), pelo bom ambiente que me proporcionaram enquanto lá estive e por toda ajuda prestada na realização de ensaios.

... a todos os meus amigos que fiz por Coimbra, por me terem ajudado a integrar nesta maravilhosa cidade e por todo o apoio prestado nos momentos mais difíceis.

... e, por fim, aos meus amigos da terra natal por toda a compreensão que tiveram, pela ajuda e palavras de apoio sempre que necessitei ao longo desta grande caminhada.

A TODOS o meu OBRIGADO, sem vocês isto não seria possível!

Resumo

A incorporação de nanocargas metálicas em matrizes poliméricas, transformando-as em nanocompósitos, constitui um desafio para a investigação em engenharia, no sentido de se dispor de materiais com melhor desempenho físico/mecânico em serviço. No presente estudo foi efectuada a caracterização de nanocompósitos de matriz polimérica reforçada, primeiro por uma carga metálica nanocristalina e posteriormente com adição de nanotubos. A matriz era poliestireno e os reforços nanocristalinos de aço inoxidável, cobre ou cobre associado a nanotubos.

A nanocristalinidade pode ser conseguida, em materiais dúcteis, quando sujeitos a elevadas deformações mecânicas, como sejam as resultantes do corte por arranque de aparas. As aparas destes materiais são consideradas resíduos industriais, normalmente reciclados como matéria-prima convencional, no entanto, a sua possível nanocristalinidade pode transformá-los em materiais com características muito superiores às do produto microcristalino donde provieram, normalmente resultante da fundição. Em diversos tipos de aparas de cobre, oriundas da indústria metalomecânica, ficou patente, no presente estudo, o seu carácter nanocristalino. No sentido de adoptar uma possível estratégia de gestão destes “resíduos” como carga para nanocompósitos, foi efectuada uma simulação experimental do seu possível papel nas propriedades do poliestireno, através da deposição neste polímero de filmes finos nanocristalinos destes metais. À excepção do compósito revestido com cobre e aditivado posteriormente com nanotubos, os nanocompósitos apresentavam um módulo de elasticidade à flexão e uma tensão de ruptura à tracção superiores às do polímero simples. O nanocompósito resultante do revestimento com cobre foi o que mostrou os melhores resultados. Em contrapartida, no que diz respeito à dureza, o compósito revestido com aço tinha os maiores valores. Nenhum dos compósitos, depois de injectados, apresentava, em relação à do poliestireno, uma melhoria significativa da sua resistividade eléctrica. No entanto, discos de nanocompósitos de cobre e nanotubos exibiam, em determinadas zonas, boa condução eléctrica, pondo em evidência que as nanocargas utilizadas quando injectadas, não são suficientes para a percolação necessária à condução de corrente eléctrica no polímero.

Palavras-chave: aparas de cobre, nanocompósitos, pulverização catódica, poliestireno, resistividade, propriedades mecânicas.

Abstract

The incorporation of metal nanocargas in polymeric matrices, transforming them into nanocomposites with improved physical/mechanical performance, is a challenge for engineering research.

In the present study was carried out the characterization of the polymer matrix nanocomposites filled, first by a nanocrystalline metal charge and subsequently with the addition of nanotubes. The matrix was polystyrene and fillers were nanocrystalline stainless steel, copper or copper associated with nanotubes.

The nanocrystalline can be achieved in ductile materials, when subjected to high mechanical deformations, such as those resulting from cutting by pulling out the copper scrap. The copper scrap can be regarded as industrial residues, usually recycled as raw material standard, however, their possible nanocrystalline can turn them into materials with characteristics far superior to microcrystalline product came from where, usually resulting from the foundry. In various types of scrap copper, arising from the metal industry, is revealed in this study, the nanocrystalline character. In order to find a strategy for managing these residues as filler for nanocomposites, an experimental simulation was made of their possible role in the properties of polystyrene, by depositing in polymer nanocrystalline thin films of these metals. Other than the composite coated with copper and then additived with nanotubes, nanocomposites had a modulus of elasticity and tensile strength higher than a simple polymer. The nanocomposite coated with copper showed the best results. In contrast, with regard to hardness, the composite coated with steel had the highest values. None of the composites, after injected, presented a significant improvement in its electrical resistivity in relation to polystyrene. However, discs of copper and nanotubes nanocomposites exhibited, in some areas, good electrical conduction, highlighting that the nanocargas used when injected, are not sufficient for the percolation needed to conduct electric current in polymer.

Keywords: copper waste, nanocomposites, sputtering, polystyrene, resistivity, mechanical properties.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
INTRODUÇÃO	1
1.Revisão bibliográfica	4
1.1. Polímeros	4
1.1.1. Poliestireno	4
1.1.2. Algumas das propriedades dos polímeros convencionais	6
a) Propriedades mecânicas	6
b) Propriedades eléctricas	7
1.2. Nanomateriais ao serviço dos compósitos	9
2. Métodos experimentais	11
2.1. Materiais	11
2.2. Técnicas de processamento	12
2.2.1. Deposição do filme nanométrico	12
2.2.2. Incorporação dos nanotubos de carbono	15
2.2.3. Moldação por micro-injecção	16
2.2.4. Preparação de um disco por prensagem	20
2.3. Técnicas de caracterização	21
2.3.1. Determinação da perda de massa por calcinação	21
2.3.2. Caracterização mecânica	22
2.3.3. Ensaio de flexão em três pontos	24
2.3.4. Ultramicrodureza	26
2.3.5. Caracterização Eléctrica	27
2.3.6. Outras Caracterizações	29
a)Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	29
b)Microsonda electrónica	30
c)Difracção de Raios X	30
3. Discussão e Resultados	32
3.1. Perda de massa por calcinação	32
3.2. Caracterização Mecânica	33
3.3. Ultramicrodureza	35
3.4. Caracterização eléctrica	36
Conclusões	40
4. Referências bibliográficas	42
Anexo A	46
Reciclagem das aparas da indústria do cobre	46
Caracterização das aparas do cobre	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Poliestireno.....	5
Figura 2. Distribuição do consumo mundial de poliestireno em 2007 [14].	6
Figura 3. Cálice de Licurgo do século IV aC [25, 26].....	9
Figura 4. Esquema do equipamento de <i>Sputtering</i> [30].	13
Figura 5. Potência de deposição ao longo do tempo - Fonte Pulsada.	14
Figura 6. Misturadora utilizada para homogeneização dos nanotubos de carbono com o polímero revestido com cobre.	15
Figura 7. Evolução das curvas do binário em função do tempo para as misturas de PS+Cu com nanotubos de carbono.	16
Figura 8. Microinjectora Babyplast 6/10P.....	16
Figura 9. Molde utilizado na injeção dos provetes.	17
Figura 10. Esquema da moldação por microinjeção [33].	17
Figura 11. Provetes obtidos por microinjeção.	18
Figura 12. Poliestireno em pó revestido com aço.....	18
Figura 13. Poliestireno em grânulos revestidos com cobre.	19
Figura 14. Disco de poliestireno revestido com cobre e adição de nanotubos obtido por prensagem.....	21
Figura 15. Ilustração de um corpo submetido a um ensaio de tracção [35]	22
Figura 16. Gráfico tensão-deformação específica para termoplásticos [34].	23
Figura 17. Região elástica de um material [35].....	23
Figura 18. Região plástica de um material [35].....	24
Figura 19. Ilustração de um provete submetido a um ensaio de flexão em três pontos [36].	24
Figura 20. Máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-X.....	26
Figura 21. Ultramicrodurómetro Fishercope H100	26
Figura 22. Representação esquemática de uma curva típica de indentação [37].	27
Figura 23. Microscópio electrónico de varrimento - CEMUP.	29
Figura 24. EPMA utilizado no presente estudo.....	30
Figura 25. Percentagem da quantidade de aço e cobre presentes nos provetes injectados..	32
Figura 26. Percentagem de polímero presente nos provetes injectados.	33
Figura 27. Curva Força vs Deslocamento para o poliestireno.....	33
Figura 28. Tensão de ruptura dos nanocompósitos PS,PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC.	34
Figura 29. Ensaio de flexão de um provete	34
Figura 30. Módulo de elasticidade do PS e dos compósitos PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC.	35
Figura 31. Dureza de Vickers do PS simples e dos compósitos PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC.....	35
Figura 32. Picoamperímetro 6487 da marca KEITHLEY.....	36
Figura 33. Multímetro de precisão 8846A da marca FLUKE.	36
Figura 34. Ilustração da medição da resistência eléctrica de um provete condutor.	37
Figura 35. Partículas de cobre.	37
Figura 36. Nanotubos na zona condutora.	38
Figura 37. Imagem da área condutora analisada em SEM.	38

Figura 38. Dispersão das partículas de cobre numa área 100x100 μm	39
Figura 39. Fluxograma da produção do cobre [45].	47
Figura 40. Amostra de aparas de cobre fornecidas pela indústria.	48
Figura 41. Difractómetro de Raio X.	48
Figura 42. Difractograma da apara de cobre.	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Propriedades físicas do poliestireno [12, 13].	5
Tabela II. Métodos e unidades das propriedades mecânicas dos polímeros [6].	7
Tabela III. Método e unidade da resistividade dos polímeros [6].	8
Tabela IV. Efeitos genéricos da diminuição do tamanho das partículas de diferentes materiais [23].	10
Tabela V. Materiais utilizados e respectivas abreviaturas.	11
Tabela VI. Propriedades do <i>Polystyrene Powder</i> .	11
Tabela VII. Propriedades do poliestireno, PS 145D.	12
Tabela VIII. Condições de processamento para o PS, PS+SS (rev. 5h) e PS+Cu (rev. 5h).	20
Tabela IX. Resistividade eléctrica de alguns materiais [39].	28
Tabela X. Valores obtidos pela aplicação da equação Scherrer com correcção.	49

INTRODUÇÃO

Cavalcanti (1998) apelidou a década de 70 de década da água, a década de 80 de década do ar e a década de 90 de década dos resíduos sólidos.

O fim da revolução industrial marcou o início de um crescimento no consumo de matérias-primas proporcional à melhoria da qualidade de vida humana. No entanto, nas últimas décadas o balanço entre a quantidade de resíduos produzidos e o respectivo destino final parece ter sofrido um grave descontrolo, o que acarretou graves problemas ambientais, com os quais a população mundial se depara actualmente. Apesar do número crescente de problemas ambientais, das consequências que já se fazem sentir e de todos os alertas, a população mundial parece ainda pouco preocupada e desinteressada na promoção de um futuro sustentável.

Leripio (2004) define a sociedade actual como a “sociedade do lixo”, e alerta para o facto de apesar de estarmos “cercados de lixo”, só recentemente termos acordado para este triste aspecto da nossa realidade. Segundo este autor, nos últimos 20 anos a população mundial cresceu menos do que o volume de lixo por ela produzido. De facto, enquanto entre 1970 e 1990 a população do planeta aumentou em 18%, a quantidade de lixo sobre a Terra teve um aumento de 25% [1].

Os resíduos podem distinguir-se de acordo com o seu estado (sólido, líquido e gasoso) e proveniência, podendo ter origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e no sector dos serviços.

Os resíduos têm despoletado na Europa uma forte preocupação pela sua recuperação e reaproveitamento energético. A dificuldade na produção de energia, devida aos escassos recursos disponíveis, aliada ao elevado consumo energético, favorece a estratégia de reciclagem dos materiais e o aproveitamento térmico. Leripio (2004) menciona que na indústria do alumínio, por exemplo, 99% dos resíduos da produção são reutilizados, enquanto na indústria do plástico o reaproveitamento dos resíduos atinge os 88%. Relativamente aos resíduos municipais europeus, cerca de 24% são destinados à incineração, tendo 16% reaproveitamento energético [1].

Na União Europeia, em 2006 foram produzidas 6 toneladas de resíduos por pessoa, contudo mais de metade (cerca de 51,5%) não tiveram qualquer tipo de aproveitamento, tendo sido depositados em aterro [2].

O sector industrial é o que mais contribui para estes números expressivos, sendo por isso o sector que carece de melhor gestão dos resíduos. De facto, em 2006 na UE27 foram produzidas cerca de 3 toneladas por pessoa de resíduos industriais. Entre 1998 e 2007 registou-se um aumento de cerca de 50% na produção de resíduos industriais.

Os resíduos representam um problema para as empresas que os geram, no entanto a sua gestão é de primordial importância e deve ser efectuada respeitando as normas da legislação em vigor [2, 3].

A nível Europeu a Directiva 2001/118/CE estabelece a Lista Europeia de Resíduos, classificando os resíduos existentes nos vários sectores de actividade, e identifica os resíduos considerados perigosos.

A gestão de resíduos também está regulamentada, em cada país da Comunidade Europeia com legislação própria. Em Portugal o quadro jurídico para a gestão de resíduos é

definido pelo Decreto-Lei nº 239/97. Com a entrada em vigor do Decreto-Lei nº194/2000, algumas operações de gestão de resíduos necessitam da obtenção de Licença Ambiental, no contexto da Directiva nº 61/CE/1996 [2].

Importa referir que em Portugal encontra-se sob consulta pública até Julho de 2011 o Projecto de Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR 2011-2020).

O PNGR traz uma nova visão sobre a gestão dos resíduos, visando substituir o paradigma de uma sociedade de desperdício pelo paradigma de uma economia tendencialmente circular, com optimização dos recursos materiais e energéticos, incorporando-os de novo, sempre que for económica e tecnologicamente viável, nos bens e produtos [4].

A política ambiental europeia define como hierarquia de gestão de resíduos:

1. Prevenção / minimização.
2. Reciclagem / valorização do material.
3. Recuperação de energia / valorização energética.
4. Eliminação segura.

Nos últimos anos, têm-se registado melhorias na gestão dos resíduos, tanto em Portugal como em toda a Europa. Para tal, têm contribuído as estratégias de gestão adoptadas pelas empresas, bem como o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de resíduos. O desenvolvimento destas novas técnicas incide principalmente no tratamento de resíduos perigosos. Contudo, em Portugal apenas 10% dos resíduos industriais são considerados perigosos [5].

O desenvolvimento da gestão dos resíduos abriu nos últimos anos uma nova perspectiva, nomeadamente a incorporação de resíduos noutros materiais, como carga ou reforço dos mesmos. Estudos recentes indicam que a incorporação de resíduos noutros materiais pode melhorar as propriedades dos mesmos, mantendo ou não as características do material original [6, 7, 8, 9].

Esta estratégia traz enormes benefícios quer a nível ambiental, dado que permite reduzir a quantidade de resíduos que vai para aterro e a quantidade de matéria-prima extraída, quer a nível económico, uma vez que leva à diminuição dos custos de aquisição da matéria-prima e dos encargos com o tratamento dos resíduos.

Muitas vezes, aquilo que possa ser considerado um desperdício pode ter melhores propriedades do que o material que lhe deu origem. Tal poderá ser caso do resíduo resultante do corte por arranque de apara de materiais metálicos de elevada ductilidade, como é o caso do aço inoxidável e do cobre. Nesta perspectiva o resíduo em vez de ser uma sucata passa a uma matéria-prima com valor acrescentado. Na verdade a rotura nas propriedades dos materiais pela ocorrência de nanomateriais (nanoparticulados/nanocristalinos) e nanoestruturados/nanocompósitos (Anexo A) permite, entre outras possibilidades, que se possa encarar a hipótese de adicionar estes “materiais” a outros convencionais, criando nanocompósitos com novas propriedades, indo de encontro à actual exigência de materiais cada vez com melhor desempenho, quer no que diz respeito a propriedades de uso quer em durabilidade.

O presente trabalho teve como objectivo a produção de um nanocompósito mimético de um possível nanocompósito constituído pelos mesmos materiais, mas em que o reforço provém de resíduos de apara metálica industrial. Neste estudo, a partir de poliestireno revestido com filmes finos nanométricos de aço ou de cobre, depositados por pulverização catódica, após microinjecção, foram avaliadas algumas das propriedades mecânicas essenciais e aquilatou-se a possível condutibilidade eléctrica resultante da incorporação destes materiais metálicos nanométricos associados ou não a nanotubos. O revestimento

dos polímeros foi efectuado como já referido pela técnica de pulverização catódica (*Sputtering*) uma vez que a técnica pode produzir revestimentos de espessura nanométrica e essencialmente nanocristalinas.

Por limitações de tempo não foi possível efectuar a comparação com a adição de aparas dos mesmos materiais, contudo seria de grande interesse a realização de estudos experimentais, no sentido de avaliar a viabilidade deste processo de gestão destes resíduos, podendo constituir este o objectivo de um estudo futuro.

Esta dissertação está dividida em três capítulos. Após uma introdução, o primeiro capítulo contempla uma revisão bibliográfica sobre alguns temas relevantes na elaboração deste estudo. Os materiais, as técnicas de processamento e caracterizações utilizadas neste estudo constituem o conteúdo do segundo capítulo. A apresentação dos resultados finais e respectiva discussão é efectuada no terceiro capítulo. E por fim, as principais conclusões do estudo efectuado encerram esta dissertação.

1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Polímeros

A utilização de polímeros pelo Homem remonta à pré-história, no entanto a síntese destes materiais apenas se iniciou no fim do século XIX. Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de pequenas unidades, designadas por monómeros, ligadas entre si por ligações covalentes. Os polímeros podem ocorrer na natureza, tais como a celulose, a borracha natural, o amido, entre outros; ou podem ser sintéticos, isto é, produzidos através de reacções de polimerização, sendo a maior parte destes, compostos orgânicos.

Quanto à estrutura cristalina, os polímeros podem ser considerados amorfos, quando nestes existe uma desordem completa de moléculas e não possuem capacidade de cristalização; semi-cristalinos, quando são formados por regiões amorfas e regiões cristalinas e cujas cadeias estão perfeitamente ordenadas; alguns polímeros são denominados cristalinos, no entanto, os polímeros, mas nunca são totalmente cristalinos [10, 11].

Após uma breve referência ao polímero seleccionado como matriz serão abordadas algumas das propriedades de interesse para o presente estudo.

1.1.1. Poliestireno

O estireno (Figura1) é um monómero obtido a partir do petróleo, encontrando-se também presente em plantas e frutos. A reacção química de polimerização dá origem a uma macromolécula, o poliestireno (PS). O estireno foi descoberto em 1839 por um farmacêutico alemão, quando este o destilou a partir de uma resina vegetal. Só mais tarde, em 1920, um químico alemão se apercebeu que o polímero era constituído por um aglomerado de cadeias longas de estireno, de elevada massa molar, a que designou por poliestireno. Este polímero foi então fabricado pela primeira vez na Alemanha, em 1930, pela BASF [11].

O poliestireno é um homopolímero do estireno ($C_6H_5C_2H_3$).

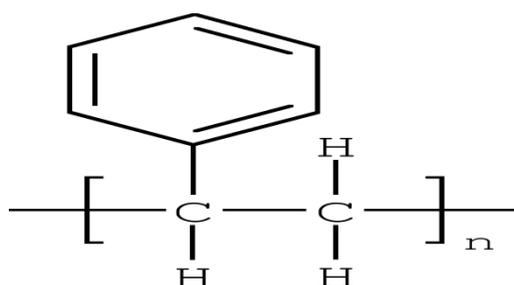


Figura 1. Poliestireno.

O poliestireno tem um aspecto brilhante e caracteriza-se por ser amorfo, incolor e inodoro. Este polímero possui boas propriedades como isolante eléctrico, boa estabilidade dimensional e um baixo teor de absorção de humidade. A facilidade de produção e processamento e o seu baixo custo constituem outras vantagens deste polímero.

Contudo, o poliestireno apresenta também algumas limitações, tais como a resistência limitada às radiações, ponto de amolecimento aproximadamente de 90°C, degradação a temperaturas superiores a 150°C, e o facto de não ser biodegradável. Além disso, apesar da sua rigidez, este polímero torna-se quebradiço quando é sujeito a um longo período de armazenamento.

A redução destas limitações, bem como a optimização de algumas vantagens, podem ser conseguidas através da modificação deste polímero por co-polimerização [11].

Na Tabela I são apresentadas outras propriedades físicas do poliestireno.

Tabela I. Propriedades físicas do poliestireno [12, 13].

Propriedades	Valores	Unidades
Densidade	1,04	g/cm ³
Constante Dieléctrica	2.5	
Condutividade Eléctrica	10 ⁻¹⁶	S/m
Condutividade térmica	0,08	W/(m.K)
Módulo de Young (E)	2380	MPa
Resistência a tracção	46-60	MPa
Temperatura de transição vítrea	95	°C
Ponto de fusão	240	°C
Vicat B	96.1	°C

O poliestireno é um dos principais constituintes de embalagens alimentares. Nos países mais desenvolvidos e industrializados estas representam 60% das embalagens produzidas. De facto, o baixo preço e as boas propriedades estruturais do poliestireno tornam este polímero no plástico ideal para produtos descartáveis de curta duração [14].

Nos últimos anos temos assistido a grandes mudanças nos nossos hábitos alimentares, devido às alterações nos estilos de vida, reflectindo-se estas alterações no consumo do poliestireno, o qual tem vindo a aumentar. De facto, é estimado que o consumo de poliestireno anual aumente em 3,0% entre 2010 e 2015, diminuindo para 2,3% a partir de 2015.

A produção global do consumo de poliestireno em 2010 foi cerca de 15,4 milhões de toneladas métricas e a utilização da capacidade global no mesmo ano foi de 69%, superior a 2009.

Os mercados com maior potencial de crescimento na procura de poliestireno são a Ásia, a Europa central e Oriental e o Médio Oriente [14].

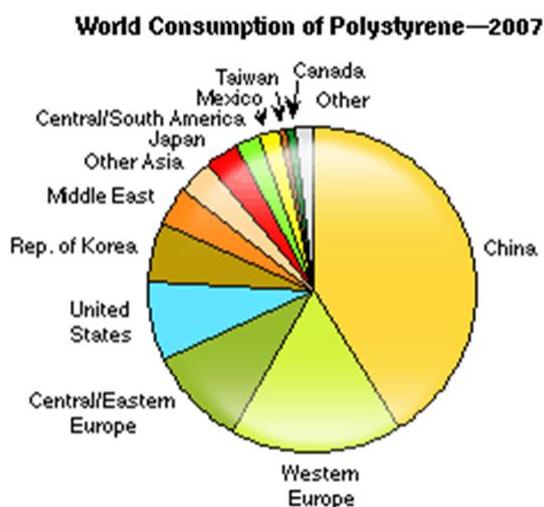


Figura 2. Distribuição do consumo mundial de poliestireno em 2007 [14].

1.1.2. Algumas das propriedades dos polímeros convencionais

a) Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são de grande importância e interesse tecnológico para a determinação das características de um dado polímero, dado o grau de exigência actual para as propriedades de desempenho dos componentes técnicos em serviço, para além das propriedades convencionais, é necessário encontrar novos caminhos que induzam o melhor desempenho destes materiais. A avaliação dos resultados das propriedades mecânicas de um polímero pode indicar a necessidade de alteração do polímero base, utilizando novas cargas, novos reforços, novos aditivos ou plastificantes. A determinação destas propriedades é efectuada através de ensaios [15].

Entre as propriedades mecânicas dos polímeros descrevem-se a seguir algumas das consideradas no presente trabalho como mais importantes [6].

- **Resistência à tracção**

A resistência à tracção, também designada por tensão de ruptura, é avaliada pela força aplicada ao polímero por unidade de área, no momento da ruptura.

- **Módulo de elasticidade à flexão**

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Pode também ser designado por módulo de Young, e aplica-se tanto à tracção como à compressão.

- **Dureza**

A dureza Vickers, método utilizado, mede a resistência à deformação plástica, produzida por um indentador, sob acção de uma carga e durante um tempo pré-estabelecido por norma.

Os ensaios das propriedades descritas anteriormente são realizados atendendo a condições padronizadas em normas, para os diferentes tipos de materiais. Na Tabela II estão descritas as normas que devem ser utilizadas para a realização dos ensaios de cada propriedade assim como as suas unidades correspondentes [6].

Tabela II. Métodos e unidades das propriedades mecânicas dos polímeros [6].

Propriedades	Método (s)	Unidades
Resistência à tracção	ASTM D 412, D 638 e D 882	<i>MPa, Pa, N/m², kgf/mm²</i>
Módulo de elasticidade	ASTM D 412 D 638 e D882	<i>MPa, GPa, kgf/mm²</i>
Dureza	ASTM E 384	<i>MPa, GPa</i>

b) Propriedades eléctricas

As propriedades isolantes dos polímeros constituem uma característica importante destes materiais. Embora as referidas propriedades sejam afectadas por condições ambientais, como a humidade e a temperatura, os polímeros sempre foram conhecidos como bons isolantes da corrente eléctrica, como comprova a sua vasta utilização no revestimento de cabos eléctricos. No entanto, tornar os polímeros condutores de corrente eléctrica tem-se revelado, nos últimos tempos, vantajoso. A adição de cargas, como a limalha de ferro ou negro de fumo, a um polímero pode transformá-lo num condutor, ainda que fraco, de corrente eléctrica, evitando a acumulação de electricidade estática o que poderia ser prejudicial em algumas aplicações [15].

A propriedade eléctrica em análise no presente trabalho é a resistividade eléctrica. A resistência dos polímeros à passagem da corrente eléctrica é medida como a resistividade eléctrica ou volumétrica entre as faces de uma unidade cúbica, para um dado material e uma dada temperatura [6].

Na Tabela III está a norma adoptada para a medida da resistividade dos polímeros e a unidade correspondente [6].

Tabela III. Método e unidade da resistividade dos polímeros [6].

Propriedades	Método	Unidade
Resistividade eléctrica	ASTM D 257	$\Omega.m$

Apesar do carácter isolante exibido pelos polímeros em geral, desde a segunda guerra mundial, que há a tentativa de transformá-los em materiais condutores de electricidade. Embora, esta ideia fosse, na época, considerada absurda, nos anos 50 surgiram os primeiros polímeros condutores. Estes materiais foram designados por polímeros condutores extrínsecos, dado que ao polímero considerado isolante era adicionada uma carga condutora, nomeadamente negro de fumo, fibras metálicas ou fibras de carbono. Mais recentemente, foi descoberta uma nova classe de materiais, cujo estudo se prolonga até aos dias de hoje, denominados polímeros condutores intrínsecos, uma vez que estes materiais não necessitam da incorporação de cargas condutoras para conduzirem corrente eléctrica. Esta descoberta, que valeu o prémio Nobel da Química em 2000, aconteceu acidentalmente em 1976 quando um aluno da Universidade de Tsukuba – Japão obteve um filme lustroso e prateado quando tentava sintetizar poliacetileno. Este polímero não atraiu grande interesse até que os professores F. Shirawa (Universidade de Tsukuba – Japão), A. Mac Diarmid (Universidade da Pensilvânia) e A. Heeger (Universidade da Califórnia em Santa Bárbara) descobriram que o polímero dopado com ácido ou base de Lewis aumentava a condutividade em até 13 ordens de grandeza [16, 17]. Os materiais compósitos são formados a partir de dois ou mais materiais, conjugados, para obter determinadas características, impossíveis de conseguir apenas com um material. A maior parte dos compósitos de engenharia é constituída por dois materiais: a matriz e o reforço (carga), que geralmente confere rigidez e resistência mecânica, mas pode também induzir alteração de propriedades como é exemplo a condutibilidade térmica e eléctrica.

A matriz e o reforço podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos, podendo estes últimos apresentarem-se sob a forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas [18, 19].

A modificação da condutibilidade eléctrica por adição de cargas condutoras maciças e em pó, tendo em atenção as características da matriz e da carga, foi abordado em detalhe por alguns autores [20, 21, 22].

Mamunya et al estudaram a condutibilidade eléctrica de compósitos de matriz termoendurecível com reforço de pós de metais com cerca 100 μm de diâmetro de partícula metálica muito inferior ao do grânulo, pondo em evidência a dependência da concentração do reforço na condutibilidade eléctrica. Para tal usaram a prensagem como meio de enformação do compósito. Além disso, estes autores usaram a teoria da percolação para estabelecer a correlação entre as características das partículas de reforço e o valor de t expoente da expressão que relaciona condutibilidade eléctrica com a concentração de carga adicionada e a concentração limite de percolação. Na verdade, segundo os autores o valor de t calculado teoricamente não coincide com o valor resultante da experimentação, pois a teoria não entra em consideração com as características do pó em si mesmo (tamanho da partícula, factor de forma) nem com a distribuição das partículas, nem com a interacção da partícula com a matriz. No entanto, nada é referido sobre o tamanho de grão dos metais usados como carga.

Apenas Pereira (2010) usa como carga, para melhorar a condutibilidade eléctrica, filmes com espessura submicrométrica, depositados sobre os grânulos, por pulverização catódica de aço, nada referindo sobre o seu carácter nanocristalino. Neste trabalho os grânulos revestidos, após processados por injeção, não apresentaram significativa melhoria da condutibilidade eléctrica, com certeza devido a não se ter atingido uma concentração de percolação [9].

1.2. Nanomateriais ao serviço dos compósitos

Os nanomateriais poderão contribuir para uma alteração consubstancial de propriedades convencionalmente atribuídas aos vários tipos de materiais, em particular no que diz respeito às propriedades mecânicas e eléctricas [23, 24].

No entanto, a utilização dos nanomateriais não é um fenómeno novo. De facto, existem relatos do uso destes materiais desde o tempo da alquimia, no qual ouro e metais preciosos coloidais eram utilizados para modificação da cor dos vidros em cálices e vitrais das catedrais medievais. O Cálice de Licurgo, ilustrado na Figura 3, data do século IV aC, e constitui um exemplo da utilização dos nanomateriais. A transmissão e refração da luz em interacção com as partículas nanométricas, dispersas na matriz vítrea do cálice, produzem mudanças na coloração [25, 26, 27].



Figura 3. Cálice de Licurgo do século IV aC [25, 26].

Na Tabela IV estão descritas as mudanças de comportamento e propriedades de alguns materiais aquando da redução das suas dimensões à escala nanométrica [23].

Tabela IV. Efeitos genéricos da diminuição do tamanho das partículas de diferentes materiais [23].

Quanto menor é a dimensão do tamanho da partícula de:	Efeito
Platina num substrato de alumina	Maior é a actividade catalítica.
Negro de fumo numa matriz de borracha	Maior é o reforço estrutural sobre as propriedades mecânicas.
Metais (Cu, Co, Ni, Fe) e ligas de cobre	Menor (?) é a condutividade eléctrica.
Cerâmicas de óxido de cério (CeO ₂)	Maior é a condutividade eléctrica.
Metais e ligas	Maior é a dureza e resistência mecânica.
Cerâmicas	Maior é a ductilidade, dureza e conformabilidade.
Cerâmicas de óxido de titânio (TiO ₂)	Menor é a temperatura de sinterização e a temperatura de formação de super-plasticidade.

Os novos nanomateriais são o alvo de grande parte das investigações desenvolvidas actualmente nesta área, entre os quais os nanotubos de carbono têm tido um papel relevante. Estes novos materiais sob a forma de nanocristalinos, nanoparticulados, nanoestruturados e nanocompósitos oferecem a possibilidade de desenvolvimento de produtos com propriedades muito diferentes de interesse para vários segmentos da indústria.

Mais recentemente surgiu uma nova classe de materiais, os nanocompósitos, em que os diversos estudos realizados apontam, comparativamente com os microcompósitos e macrocompósitos, para a existência de novas propriedades e melhoria de outras [18, 19].

Os nanocompósitos que nas últimas décadas têm sido alvo de maior atenção são os nanocompósitos de matriz polimérica, especificamente os reforçados com argilas. Na literatura é também frequente a publicação de estudos sobre nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com partículas metálicas e nanotubos para melhoria das suas propriedades eléctricas. [18, 19, 20, 21, 22]. No entanto, é de referir que há ainda poucos artigos sobre a adição de cargas nanométricas para além dos nanotubos.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os diversos equipamentos, materiais e métodos experimentais, utilizados neste trabalho, que permitiram a criação dos nanocompósitos, o fabrico de microprovetes e a determinação de algumas propriedades.

2.1. Materiais

Os materiais compósitos, bem como os respectivos reforços e matrizes, utilizados neste trabalho, estão descritos na tabela Tabela V.

Tabela V. Materiais utilizados e respectivas abreviaturas.

Matriz	Reforço	Compósito
Poliestireno (pó)	Revestimento de aço (<i>Sputtering</i>) Tempo de deposição: 5 horas	PS + SS (rev. 5 horas)
Poliestireno (grânulos)	Revestimento de cobre (<i>Sputtering</i>) Tempo de deposição: 5 horas	PS + Cu (rev. 5 horas)
Poliestireno (grânulos)	Revestimento de cobre (<i>Sputtering</i>) Tempo de deposição: 5 horas + Nanotubos de carbono	PS + Cu + NTC (rev. 5 horas)

O poliestireno utilizado como matriz reforçada com aço foi o *Polystyrene Powder* (250 μ m) comercializado pela Goodfellow. Na Tabela VI estão descritas algumas características relativas a este material.

Tabela VI. Propriedades do *Polystyrene Powder*

Propriedades	<i>Polystyrene-Powder</i>
Densidade (g/cm ³)	1,05
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,3-4,1
Condutibilidade eléctrica ⁽¹⁾ (S/m)	10 ⁻¹⁶

(1) Valor retirado da literatura não fornecido pelo fornecedor do material

O poliestireno utilizado como matriz para os compósitos reforçados com cobre foi o PS 145D comercializado pela BASF Plastics sobre a forma granulado (3mm). Na Tabela VII são apresentadas algumas das propriedades relativas a este material.

Tabela VII. Propriedades do poliestireno, PS 145D

Propriedades	PS 145D
Densidade (g/cm ³)	1,04
Módulo de elasticidade - flexão (GPa)	3,0
Condutibilidade eléctrica ⁽¹⁾ (S/m)	10 ⁻¹⁶

(1) Valor retirado da literatura não fornecido pelo fornecedor do material

O alvo utilizado para revestimento por pulverização catódica do poliestireno foi no caso do pó, aço inoxidável AISI304 (aço austenítico) e dos grânulos, cobre com um grau de pureza de 99,9% (Goodfellow).

2.2. Técnicas de processamento

2.2.1. Deposição do filme nanométrico

A pulverização catódica é um dos métodos mais utilizados para a deposição de filmes finos. Para tal, contribui o facto de esta técnica estar aliada a um processo físico simples e a grande flexibilidade na alteração e normalização dos parâmetros de deposição.

A pulverização foi observada pela primeira vez em 1852 por Grove e Plucker. Esta observação ocorreu quando após uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos condutores, no interior de um tubo de gás a pressão reduzida, a superfície do cátodo foi pulverizada pelos iões energéticos resultantes da descarga gasosa, e o material constituinte do cátodo depositado na forma de um filme fino sobre o ânodo e as paredes do tubo [28]. Este fenómeno foi considerado na altura como indesejado uma vez que destruía o cátodo e a grelha aceleradora do tubo de gás. Só cerca de uma centena de anos depois é que este fenómeno voltou a ser estudado e desenvolvido para a produção de filmes finos, estando o desenvolvimento tecnológico associado ao equipamento de vácuo. O equipamento da pulverização catódica é constituído por uma câmara de vácuo, um sistema de manipulação de gases, um alvo do material a depositar, um substrato e um sistema de criação e aceleração de iões. O alvo é ligado à fonte de voltagem negativa, formando o suporte do substrato como ânodo. O sistema de manipulação de gases tem como função introduzir na câmara de vácuo os gases que constituem a atmosfera da pulverização em quantidades controladas, sendo o gás introduzido o argón a baixas pressões. Inicialmente, é aplicado um campo eléctrico libertando electrões que vão chocar com os átomos do gás ionizando-os e formando Ar⁺. Por sua vez, estes iões são acelerados chocando com o alvo. Esta colisão resulta na libertação de átomos e agregados de átomos do material constituinte do alvo, que são condensados no substrato para formar o filme, libertando também uma pequena quantidade de electrões secundários que vão ser acelerados por colisão com o gás produzindo um volume de ionização para manter o plasma [29].

Actualmente, esta técnica é bastante utilizada para produção de filmes finos e mesmo de pós de diversos materiais, nos quais são de destacar os metais em particular o cobre e os aços inoxidáveis.

O estudo sistemático do revestimento por pulverização catódica de grânulos e partículas de pó micrométricas iniciou-se em 2003, sendo pioneira a Universidade de Coimbra. Para tal foi necessário, construir uma câmara com possibilidade de revestir de uma forma uniforme e homogénea pós de diversas dimensões de partícula, em particular nanométricas [30, 31].

Na Figura 4 podemos observar um esquema de um equipamento de *Sputtering* adequado para o revestimento de partículas de diferentes dimensões [30].

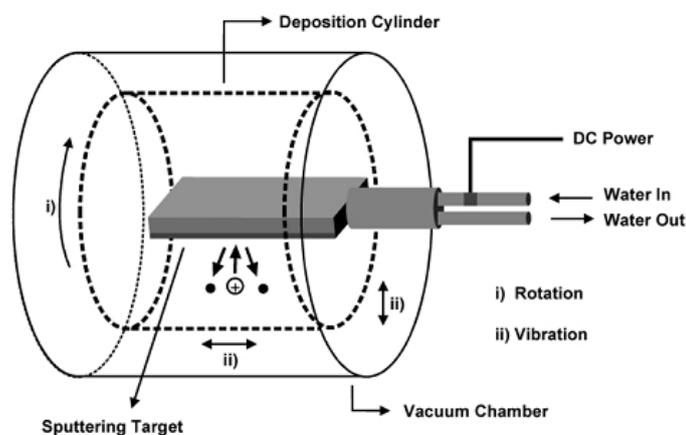


Figura 4. Esquema do equipamento de *Sputtering* [30].

Apesar do custo elevado da técnica de pulverização catódica, é de realçar a constante evolução que esta técnica apresenta, especialmente na produção de novos compósitos de materiais similares e dissimilares e compósitos nanoestruturados. A facilidade em variar o alvo a utilizar, quantidade de material a depositar, a composição química e física dos filmes finos e o seu tamanho de grão, alterando apenas as condições de deposição torna-a um técnica de elevado interesse para os objectivos que se pretendem atingir. Importa novamente salientar que os compósitos nanoestruturados/nanocristalinos apresentam diferentes propriedades físicas, mecânicas e eléctricas consoante o tamanho e as características do reforço [32].

A bibliografia demonstra que os filmes depositados a partir dos alvos usados no presente trabalho, embora de espessura submicrométrica, são nanocristalinos [9].

O revestimento de partículas e grânulos de polímeros com um filme metálico nanométrico, para ser posteriormente injectado, constituiu o objectivo deste trabalho. Neste procedimento seria de esperar que o polímero amolecasse no cilindro da micro-injectora e o filme nanométrico se desagregasse, permitindo a formação de uma mistura homogénea nos provetes injectados, com partículas com factores de forma variáveis e nanocristalinos.

Da pesquisa bibliográfica efectuada sobre técnica pulverização catódica, foi possível concluir que o revestimento de pós e grânulos de polímero é ainda inexistente ou encontra-se numa fase de desenvolvimento ainda muito incipiente. A única informação disponível na literatura refere-se apenas ao revestimento de partículas de cerâmica e metal.

a) Preparação dos compósitos de poliestireno e aço inoxidável (PS+SS)

O compósito foi preparado pelo revestimento das partículas de poliestireno com um filme fino de aço recorrendo à técnica de pulverização catódica, uma vez que esta técnica poderá constituir um método inovador de reforço de matrizes poliméricas com cargas metálicas.

Para a preparação do compósito de poliestireno com aço foram utilizadas as seguintes variáveis de deposição:

- Pressão última: 7×10^{-3} Pa
- Pressão de deposição: 0,5 Pa
- Gás inerte: Árgon 99,99
- Dimensões do alvo: 300x150mm
- Potência máxima de deposição: 500W
- Tempo de deposição: 5 horas

A câmara de deposição pode atingir no seu interior temperaturas elevadas. Uma vez que se tratava de um material polimérico em pó, cuja temperatura de amolecimento é da ordem dos 70 °C, foi necessário otimizar o sistema. Para tal, utilizou-se uma fonte de potência pulsada, fazendo com que o aquecimento não fosse constante.

O programa adoptado está representado na Figura 5, na qual se pode observar que a fonte aumentava a potência de deposição gradualmente até atingir 500 Watts, num período de 5 minutos. Ao atingir os 500 Watts, a fonte baixava a potência gradualmente até atingir os 0 Watts, também num período de 5 minutos. Este ciclo repetia-se sucessivamente durante as 5 horas de deposição.

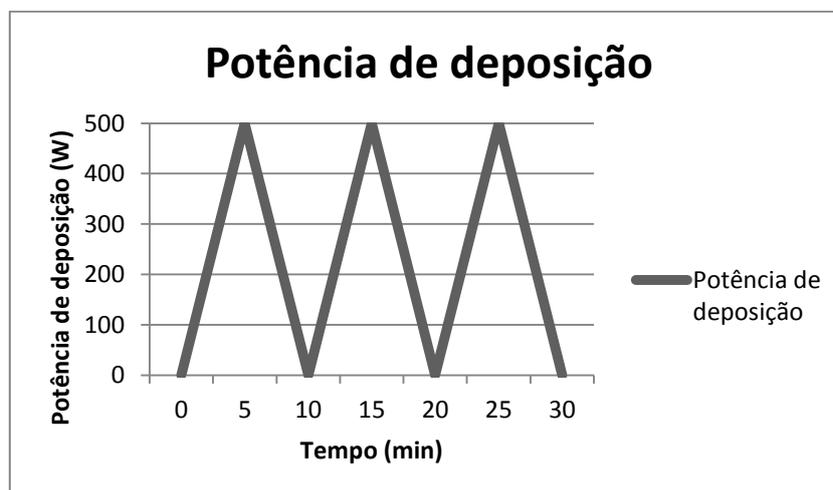


Figura 5. Potência de deposição ao longo do tempo - Fonte Pulsada.

b) Preparação dos compósitos de poliestireno e cobre (PS+Cu)

O compósito foi preparado com o revestimento dos grânulos de poliestireno com um filme uniforme de cobre recorrendo à técnica de pulverização catódica, uma vez que

esta técnica constitui um método inovador de reforço de matrizes poliméricas com cargas nanocristalinas metálicas.

Para a preparação do compósito de poliestireno com cobre foram utilizadas as seguintes variáveis de deposição:

- Pressão última: 7×10^{-3} Pa
- Pressão de deposição: 0,5 Pa
- Gás inerte: Árgon 99,99
- Dimensões do alvo: 300x150mm
- Potência máxima de deposição: 700W
- Tempo de deposição: 5 horas

2.2.2. Incorporação dos nanotubos de carbono

A incorporação dos nanotubos de carbono efectuou-se através da adição destes aos grânulos de poliestireno, os quais foram previamente revestidos com um filme de cobre por pulverização catódica. A misturadora Plastograph Brabender (Figura 6) constituiu o equipamento utilizado neste procedimento. Com o objectivo de determinar as melhores condições de processamento da mistura foram realizados vários testes, os quais permitiram concluir que as melhores condições seriam uma velocidade de rotação das pás de 60 rotações por minuto e uma temperatura de processo de 200°C.



Figura 6. Misturadora utilizada para homogeneização dos nanotubos de carbono com o polímero revestido com cobre.

A obtenção de uma mistura homogênea constituía um passo importante para a concretização dos objectivos do trabalho, pelo que seria de primordial importância a obtenção da homogeneidade da mistura. O valor do binário é um dos métodos de avaliação da homogeneidade da mistura. A misturadora permite avaliar o valor do binário com o tempo de mistura. O estado estacionário quando atingido revela que a sua homogeneidade foi alcançada.

Neste trabalho foram realizadas duas misturas nas mesmas condições de processamento adicionando 25g de poliestireno com cobre com 0,15g de nanotubos de carbono. As curvas do binário em função do tempo das misturas de poliestireno revestido com cobre misturado com nanotubos são análogas (Figura 7). Da análise das curvas

podemos concluir que ao fim de alguns minutos, após a adição dos nanotubos de carbono ao poliestireno com cobre, o valor do binário tende para um regime estacionário permanente, a que corresponde a um elevado grau de homogeneidade da mistura.

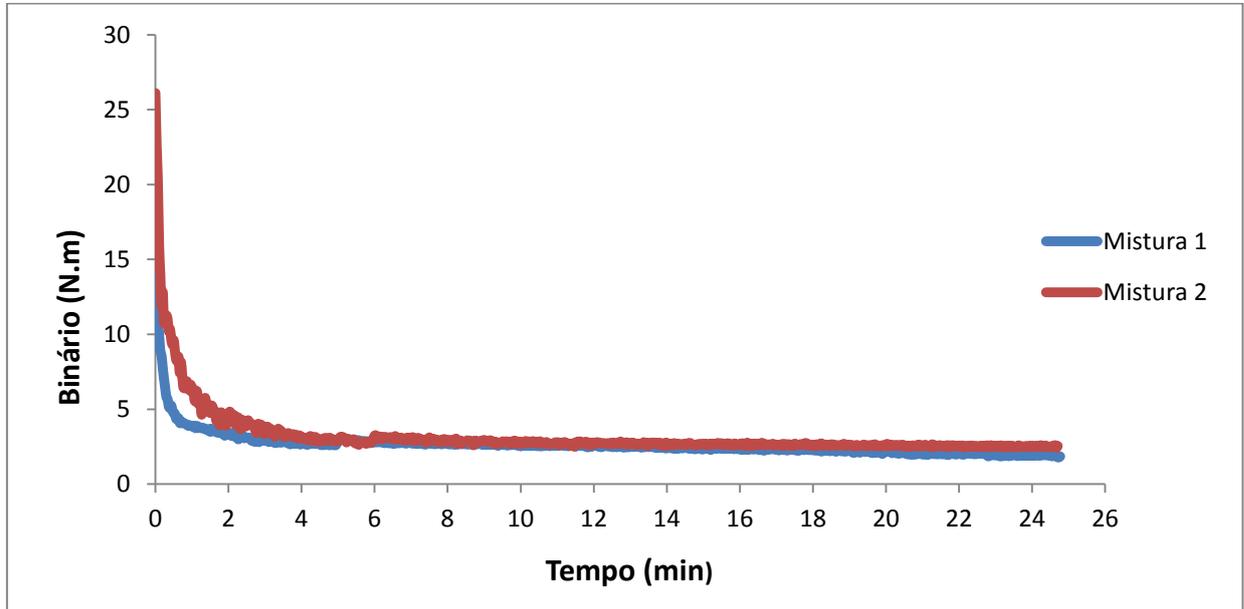


Figura 7. Evolução das curvas do binário em função do tempo para as misturas de PS+Cu com nanotubos de carbono.

2.2.3. Moldação por micro-injecção

A moldação por microinjecção é muito semelhante à moldação por injecção convencional, diferindo na velocidade de injecção e temperatura do molde. As micromoldações efectuadas neste trabalho foram produzidas no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. O equipamento utilizado foi a microinjectora Babyplast 6/10P (Figura 8).



Figura 8. Microinjectora Babyplast 6/10P.

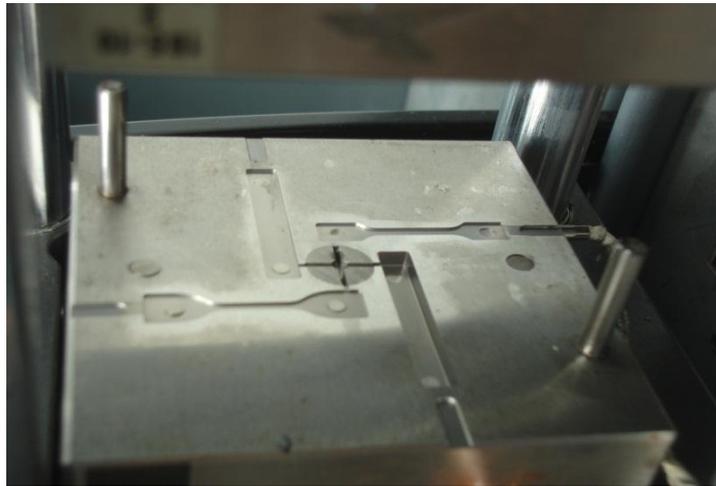


Figura 9. Molde utilizado na injeção dos provetes.

O processo de injeção pode ser dividido em quatro fases principais, as quais estão representadas na Figura 10.

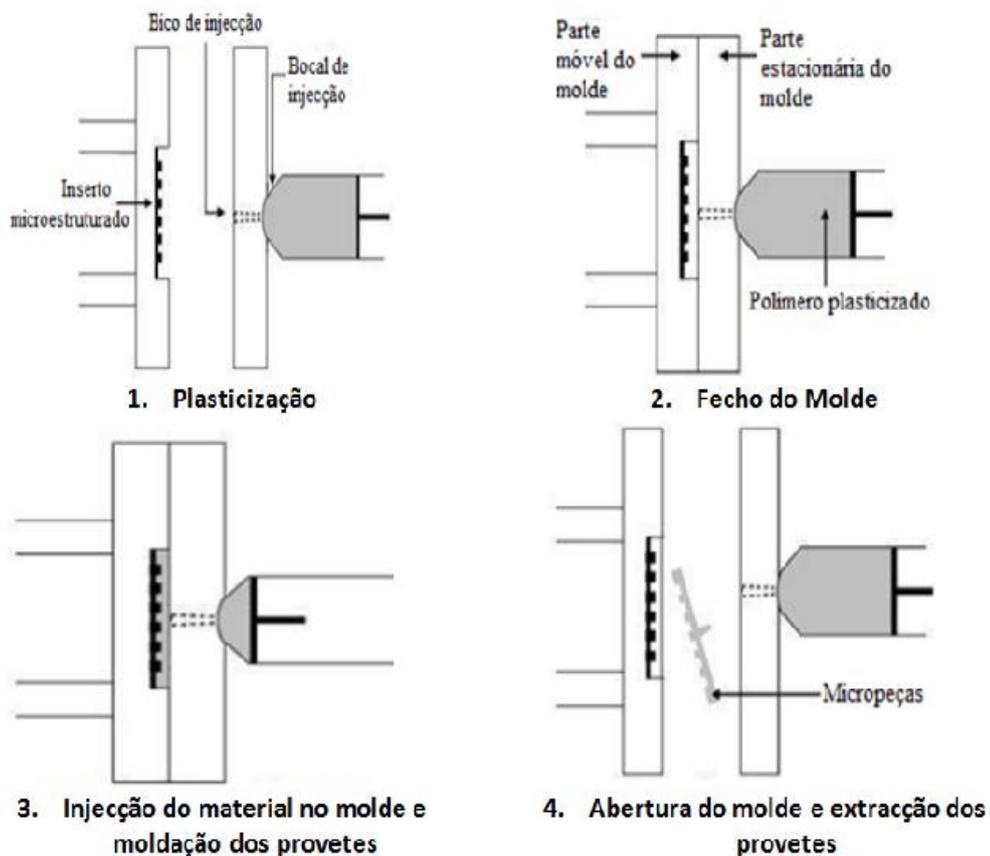


Figura 10. Esquema da moldação por microinjeção [33].

O fabrico é rápido para peças de tamanho reduzido, cerca de 40 segundos para cada ciclo de 4 provetes injectados (Figura 11) e utiliza uma pequena quantidade de material, constituindo uma das principais vantagens da moldação por microinjecção.



Figura 11. Provetes obtidos por microinjecção.

2.2.3.1. Preparação das amostras por microinjecção

Neste ponto são descritos os procedimentos que foram efectuados na preparação dos diferentes compósitos utilizados na microinjecção.

a) Compósitos de PS + SS

Após revestimento do poliestireno em pó com um filme de aço, (Figura 12) este foi processado na microinjectora para obter microprovetes de flexão e tracção.

O procedimento de preparação dos microprovetes foi o seguinte:

1. Colocou-se na estufa a 70°C durante cerca de 4 horas o poliestireno simples e os compósitos de poliestireno em pó revestido com filme de aço (tempo de deposição: 5 horas).
2. Iniciou-se a injeção dos microprovetes de PS simples para acertar as condições de processamento. Depois de acertadas as condições injectaram-se 30 amostras dos microprovetes de PS simples.
3. Injectou-se 30 microprovetes da mistura de PS+SS (rev.5h).



Figura 12. Poliestireno em pó revestido com aço.

b) Compósitos de PS + Cu

O poliestireno em grânulos foi revestido com um filme de cobre, sendo depois processado na microinjectora para produzir os provetes necessários aos testes a efectuar.

O procedimento de preparação dos microprovetes foi o seguinte:

1. Colocou-se na estufa a 70°C durante cerca de 4 horas o compósito de poliestireno em grânulos revestido com filme de cobre (tempo de deposição: 5 horas).
2. Iniciou-se a injeção de 30 microprovetes da mistura de PS+Cu (rev. 5h).



Figura 13. Poliestireno em grânulos revestidos com cobre.

Na Figura 13 está patente ao aspecto dos grânulos antes da microinjecção.

c) Compósito PS + Cu + NTC

Após revestimento dos grânulos de poliestireno foram adicionados nanotubos numa misturadora até obter uma mistura homogénea. A mistura foi triturada e processada posteriormente na microinjectora para obter os microprovetes necessários aos testes a efectuar.

O procedimento de preparação dos microprovetes foi o seguinte:

1. Colocou-se na estufa a 70°C durante cerca de 4 horas a mistura de poliestireno com cobre e nanotubos (tempo de deposição: 5 horas).
2. Iniciou-se a injeção de 30 microprovetes da mistura de PS+Cu+Ntc (rev. 5h).

As condições de processamento foram fixadas nos valores típicos utilizados na moldação por injeção, apresentadas na ficha técnica do poliestireno sendo acertadas posteriormente por tentativa/erro.

Na Tabela VIII apresentam-se as condições finais de processamento utilizadas na produção dos microprovetes de PS, PS+SS (rev. 5h), PS+Cu (rev. 5h) e PS+Cu+Ntc (rev.5h).

Tabela VIII. Condições de processamento para o PS, PS+SS (rev. 5h) e PS+Cu (rev. 5h).

	PS	PS+SS (rev. 5h)	PS+Cu (rev. 5h)	PS+Cu+Ntc (rev.5h)
Pressão de injeção (bar)	120	130	130	130
Tempo de pressão de injeção (s)	2,5	2,5	2,5	2,5
2ª pressão de injeção (bar)	10	10	10	15
Tempo da 2ª pressão de injeção (s)	1	1	1	1
Tempo de arrefecimento (s)	20	20	20	30
Descompressão (mm)	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatura do molde (°C)	60	60	60	60
Perfil de Temperaturas (°C)	-Bico		230	
	-Cabeçote		220	
	-Plasticização		210	

2.2.4. Preparação de um disco por prensagem

O poliestireno, em grânulos revestidos com cobre, foram processados em condições similares às usadas para microinjeção para este tipo de *feedstock*. A mistura foi triturada e processada posteriormente numa prensa a quente obtendo-se um disco com 40mm de diâmetro e 2mm de espessura (Figura 14).

O procedimento de preparação do disco foi o seguinte:

1. Colocou-se o *feedstock* na estufa a 70°C durante cerca de 4 horas o compósito da mistura de poliestireno com cobre e nanotubos (tempo de deposição: 5 horas).
2. Seguidamente introduziu-se o material num molde em forma de disco e levou a uma prensa a quente.

A prensa foi aquecida a 200°C e seguidamente foi introduzido o molde com o material e durante 30min. Este foi submetido a uma pressão constante, no fim do qual foi arrefecido através dum sistema de refrigeração de água, e retirado o disco do molde.



Figura 14. Disco de poliestireno revestido com cobre e adição de nanotubos obtido por prensagem.

2.3. Técnicas de caracterização

2.3.1. Determinação da perda de massa por calcinação

A Norma Portuguesa NP2216 estabelece o método para a determinação da perda de massa por calcinação de materiais plásticos reforçados com fibra de vidro. Com o apoio desta norma foi possível aplicar o método a plásticos com cargas metálicas.

Este ensaio teve como objectivo a determinação da percentagem de aço e cobre nos nanocompósitos injectados. Uma vez que o polímero é inteiramente combustível nas condições do ensaio, a perda de massa é igual ao conteúdo de polímero. A quantidade de aço e cobre foi determinada pela diferença de massas.

Os aparelhos e utensílios utilizados foram:

- Mufla eléctrica
- Estufa ventilada
- Exsicador com sílica
- Cadinhos
- Balança de precisão 0,1mg

Seguindo as condições impostas pela norma realizaram-se 5 ensaios, tendo os provetes uma massa aproximadamente de 2 g. A determinação da perda de massa por calcinação efectuou-se através do procedimento seguinte:

1. Secou-se os provetes de cada material a 50°C numa estufa ventilada.
2. Pesou-se os cadinhos e registou-se os respectivos valores.
3. Calcinou-se os cadinhos vazios à temperatura do ensaio (625°C) até que duas pesagens consecutivas não diferissem mais de 1mg. Cada pesagem foi efectuada após arrefecimento no exsicador até à temperatura ambiente.
4. Colocou-se aproximadamente 2 gramas de provete em cada cadinho, pesou-se o cadinho com o provete e registou-se o valor.
5. Aqueceu-se o cadinho com o provete na mufla à temperatura de 625°C durante 30 minutos.
6. Deixou-se o cadinho com o resíduo arrefecer no exsicador até a temperatura ambiente.
7. Pesou-se o cadinho com o resíduo e registou-se o respectivo valor.

8. Repetiu-se o ciclo das operações descritas nos pontos 5, 6 e 7 até que a diferença entre duas pesagens sucessivas fosse inferior a 1mg.

A perda de massa por calcinação de cada provete, expressa em percentagem da massa inicial é calculada pela equação:

$$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

sendo,

m_1 a massa do cadinho, expressa em gramas (g);

m_2 a massa inicial do cadinho com o provete (g);

m_3 a massa do cadinho com o resíduo, após calcinação (g).

O valor de perda de massa é a média aritmética dos resultados obtidos para cada provete.

2.3.2. Caracterização mecânica

Um dos problemas da caracterização mecânica de microprovetes é encontrar equipamento para a realização de testes. Das principais propriedades mecânicas com interesse para os materiais poliméricos, são entre outras: a resistência à tracção, ao módulo de elasticidade à flexão e dureza...

O ensaio de tracção fornece informações básicas sobre a resistência de um material. O ensaio consiste em aplicar uma carga uniaxial crescente a um corpo de prova especificado, medindo as variações de comprimento ao mesmo tempo em que a carga está a ser aplicada. A Figura 15 ilustra o comportamento de um corpo quando sujeito a um ensaio de tracção [34, 35].

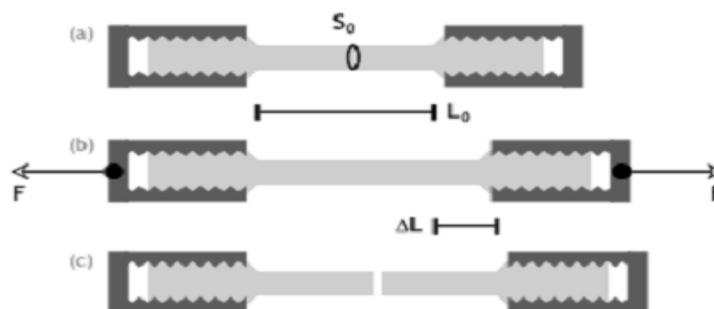


Figura 15. Ilustração de um corpo submetido a um ensaio de tracção [35]

A partir das forças aplicadas e da respectiva deformação do corpo submetido ao ensaio, é possível construir a curva tensão-deformação. O equipamento disponível permitiu levar a cabo estes ensaios, no entanto com algumas limitações como a falta de extensómetros adequados, que permitissem registar a curva com a devida precisão.

O gráfico representado na Figura 16 permite observar o comportamento característico típico de um termoplástico quando submetido a um esforço de tracção [34].

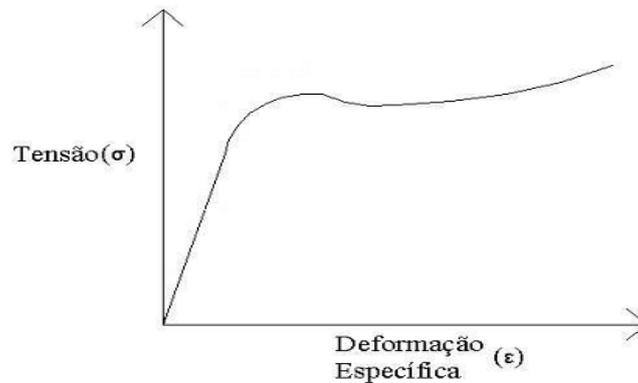


Figura 16. Gráfico tensão-deformação específica para termoplásticos [34].

A Figura 17 mostra em detalhe as principais características elásticas de um material.

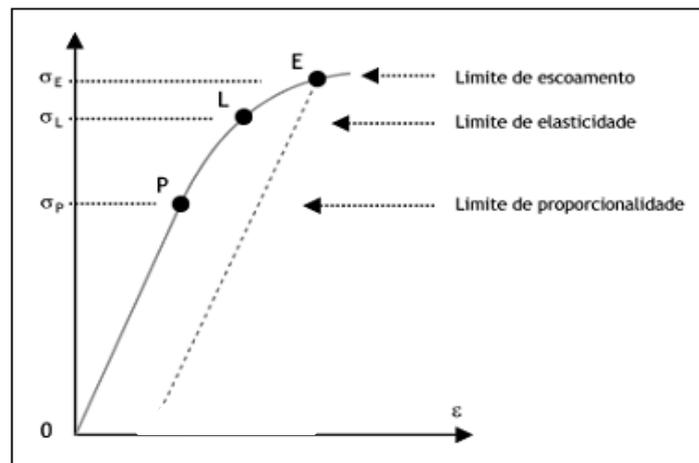


Figura 17. Região elástica de um material [35].

A região plástica inicia-se a partir do ponto L onde as deformações passam a ser permanentes.

Após o limite de escoamento há uma significativa redução da área de secção transversal e a tensão real segue algo como a curva tracejada da Figura 18. Mas a convenção é usar tensão aparente em relação à área inicial [35].

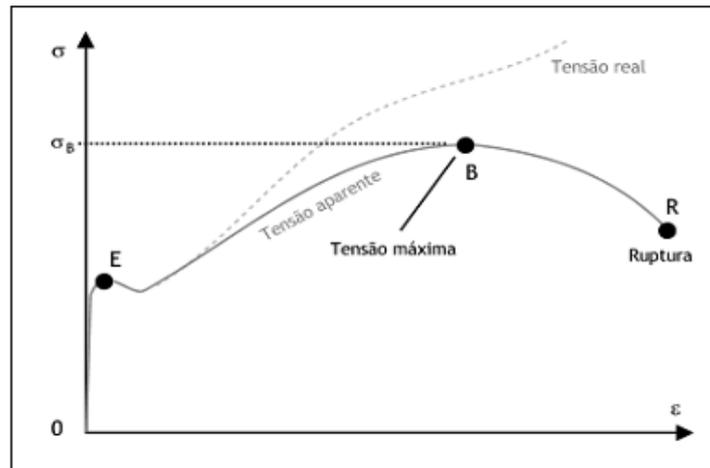


Figura 18. Região plástica de um material [35].

Ainda na região plástica (Figura 18) no ponto B está representada a tensão máxima, σ_B , a qual pode também ser denominada por resistência à tracção do material, e o ponto R representa a tensão de ruptura [35].

Neste trabalho os ensaios de tracção foram realizados na máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-X (Figura 20). Para cada material injectado foram realizados 5 ensaios, à temperatura ambiente, com uma velocidade constante de 1mm/min e uma célula de carga de 1kN. O resultado final destes ensaios é composto pela média dos 5 ensaios.

2.3.3. Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão tem como objectivo determinar a tensão e flecha à rotura em materiais frágeis, para além de permitir determinar outras propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade à flexão. A grande vantagem dos ensaios de flexão é permitir a utilização de provetes com geometrias mais simples, que no caso da injeção significa decréscimo do custo do micromolde.

O ensaio de flexão em três pontos consiste em apoiar um provete rectangular de dimensões normalizadas em dois pontos distanciados de um comprimento ($2L$) e aplicar uma força (F) de flexão a velocidade constante no centro deste, ficando a amostra sujeita a uma força crescente até atingir o ponto de ruptura. A Figura 19 ilustra um ensaio de flexão em três pontos ao qual é submetido um provete [36].

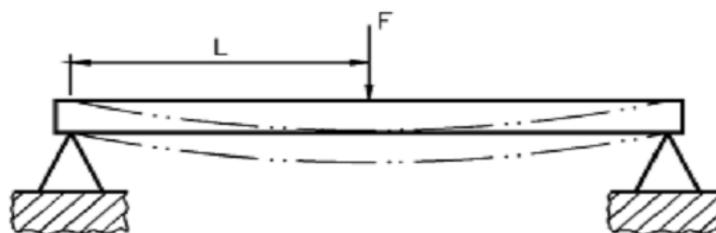


Figura 19. Ilustração de um provete submetido a um ensaio de flexão em três pontos [36].

Segundo a norma ASTM D790-03, quando um material plástico homogéneo é testado em flexão, é aplicada uma carga no centro do provete que está suportado em dois pontos. A tensão máxima no exterior da superfície do provete ocorre no centro deste, podendo esta tensão ser calculada num ponto qualquer da curva carga-deflexão a partir da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

onde:

σ é a tensão no centro da superfície do provete (MPa);

P é a carga num determinado ponto da curva carga-deflexão (N);

L é a distância entre os apoios do provete (mm);

b é a largura do provete (mm);

d é a espessura do provete (mm).

A deformação máxima também pode ser calculada para qualquer deflexão utilizando a seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2}$$

onde:

ε é a deformação na superfície exterior (mm/mm);

D é a deflexão máxima no centro do provete (mm);

L é a distância entre apoios do provete (mm);

d é a espessura do provete (mm).

Dentro do limite elástico, o módulo de elasticidade é a razão entre a tensão e a deformação correspondente, e pode ser calculado desenhando uma linha tangente à parte mais íngreme da recta inicial da curva carga-deflexão, utilizando a seguinte equação:

$$E = \frac{L^3 m}{4bd^2}$$

onde:

E é o módulo de elasticidade (MPa);

L é a distância entre apoios do provete (mm);

b é a largura do provete (mm);

d é a espessura do provete (mm);

m é o declive da curva carga-deflexão obtido no ensaio (N/mm).

Neste trabalho os ensaios de flexão foram realizados na máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-X (Figura 20). Para tal, foram realizados 5 ensaios, com uma célula de 1kN, com uma velocidade de 1mm/min e uma distância entre apoios de 9,6mm. Nestes ensaios os resultados finais são compostos, também, pela média dos 5 ensaios.



Figura 20. Máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-X

2.3.4. Ultramicrodureza

O ensaio de dureza é um ensaio mecânico muito utilizado pela sua simplicidade e pelo facto de não ser destrutivo. Este ensaio representa a resistência de um material à deformação plástica, quando este é indentado com um penetrador de dureza mais elevada. Existem vários tipos de ensaios de dureza dependendo do tipo de material e a forma do indentador. No presente trabalho foi utilizado indentador Vickers. A dureza é calculada através do quociente entre a carga aplicada (P) e a área projectada da indentação (A) após remoção do indentador. Dependendo da escala disponível para aplicação da carga, temos várias designações para a microdureza: micro-, submicro- e nanodureza. De realçar nestes dois últimos casos a existência de registo da carga e da descarga, permitindo acompanhar o modo como a deformação está a ocorrer no material durante o ensaio e assim avaliar outras propriedades do material, como por exemplo o módulo elasticidade [6, 38].

O ensaio de dureza divide-se em quatro partes distintas: aplicação da carga, manutenção à carga máxima, descarga e manutenção à carga mínima. A fase de aplicação da carga inicia-se no momento de contacto com a amostra, e é finalizada quando se atinge o valor pré-definido da carga máxima. Após esta fase a carga máxima mantém-se durante um intervalo de tempo pré-estabelecido, com a finalidade de estabilizar a evolução da deformação devido à inércia do indentador. A descarga inicia-se quando o indentador inicia o movimento de retrocesso até à carga mínima [19, 37]. Por fim, a carga mínima é mantida durante alguns segundos, terminando quando deixa de existir o contacto entre o indentador e a amostra. A deformação permanece após o recuo do indentador [6, 38].



Figura 21. Ultramicrodurómetro Fishercope H100

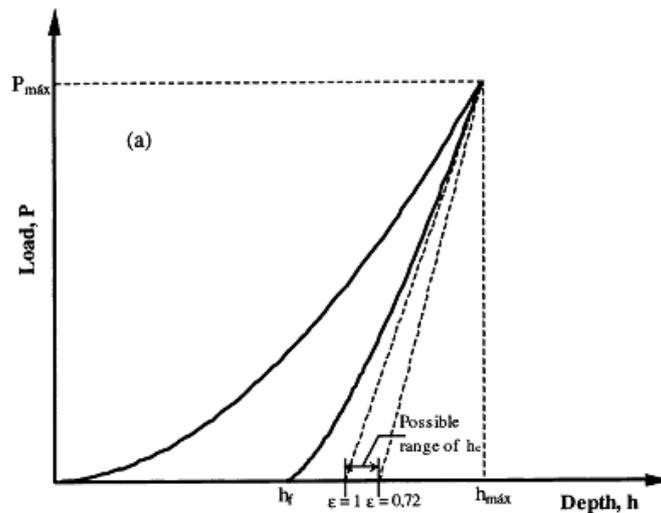


Figura 22. Representação esquemática de uma curva típica de indentação [37].

O equipamento utilizado nestes ensaios foi o ultramicrodurómetro Fisherscope H100 (Figura 21), composto por uma unidade de controlo e avaliação, por um computador que permite a aquisição de dados, por um sistema de amortecimento de vibrações, e por uma cabeça de medição que contém um indentador do tipo Vickers em diamante e piramidal, e respectiva unidade de posicionamento. O ensaio iniciou-se com um ajustamento da cabeça de medição sendo importante nesta fase que as faces do provete estejam paralelas. Seguidamente, os valores da profundidade da indentação em função da carga aplicada foram adquiridos pelo computador e gravados num ficheiro para serem posteriormente tratados pelo software Hardness 6.10. Para a medição das durezas foram realizados vinte e quatro ensaios para cada tipo de nanocompósito e para o poliestireno simples, tendo sido utilizadas cargas máximas de 50 mN.

2.3.5. Caracterização Eléctrica

A resistividade eléctrica (ρ) é definida como a capacidade que um material tem para se opor à passagem da corrente eléctrica e é medida em Ωm . Quanto maior for o seu valor relativamente a um material, mais difícil é a passagem da corrente eléctrica.

Existem vários factores que influenciam a resistividade eléctrica entre os quais:

- o material que constitui o condutor;
- a temperatura a que se encontra o material;
- a área da secção transversal;
- o comprimento.

Ao contrário da resistividade, a condutibilidade eléctrica (σ) é definida como a facilidade com que um material conduz a corrente eléctrica e é medida em $(\Omega\text{m})^{-1}$. A sua expressão matemática é o inverso da resistividade:

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

A expressão da resistividade eléctrica está relacionada com a resistência eléctrica (R) que depende da geometria do condutor, sendo para muitos materiais independente da corrente eléctrica:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

onde,

A é a área da secção recta perpendicular à direcção da corrente,
l é a distância entre o eléctrodos.

A condutividade eléctrica é uma propriedade dos materiais em que os valores são mais característicos e distantes. Como exemplo temos o facto de a condutividade eléctrica poder variar 23 ordens de grandeza entre diferentes classes de materiais. Em função dos valores de condutividade ou resistividade, os materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes. Na Tabela IX são apresentados os valores da resistividade de diferentes materiais de engenharia.

Tabela IX. Resistividade eléctrica de alguns materiais [39].

Material	Resistividade Ωm
Condutores	
Prata	$1,7 \times 10^{-6}$
Cobre	$1,8 \times 10^{-6}$
Alumínio	3×10^{-6}
Ferro	13×10^{-6}
Semicondutores	
Fe_3O_4	10^{-2}
B_4C	0,5
Silício	2×10^{-5}
Isolantes	
Al_2O_3	$> 10^{14}$
Nylon	10^{14}
PTFE (Teflon)	10^{16}
Poliestireno	10^{18}

2.3.6. Outras Caracterizações

a) Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscope*) é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil actualmente disponível, encontrando diversos campos de aplicação na área da engenharia, ciência dos materiais, ciências biológicas, entre outros [37].

O seu princípio de funcionamento consiste num varrimento superficial da amostra por um feixe de electrões finamente focado, que chocando com a amostra liberta sinais electrónicos. Estes sinais são depois recolhidos e utilizados para modelar o brilho de cada ponto da imagem obtida num monitor de visualização [37].

Um microscópio electrónico de varrimento utiliza electrões em vez de luz para formar uma imagem, produzindo imagens de elevada resolução e pode conseguir-se actualmente grandes ampliações. Os sinais emitidos mais importantes para a formação de imagem são dados pelos electrões secundários e retrodifundidos, uma vez que estes são os que fornecem a topografia de superfície da amostra. A emissão dos electrões secundários está confinada a uma pequena área de impacto do feixe de electrões e permite uma maior resolução da imagem que se pretende obter. As imagens que se obtêm apresentam uma aparência tridimensional que é dada pela grande profundidade de campo do microscópio electrónico de varrimento [37].

Além dos sinais descritos acima, em resultado do bombardeamento dos electrões, também são emitidos Raios X. A análise desta radiação pode conter informação quantitativa e qualitativa sobre a composição química da amostra. Esta análise pode ser feita em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente 1µm permitindo a identificação de fases e defeitos [37].

O equipamento utilizado nesta análise foi um SEM da marca FEI e modelo Quanta 400 FEG Quanta, pertencente ao Centro de Materiais da Universidade do Porto-CEMUP (Figura 23).



Figura 23. Microscópio electrónico de varrimento - CEMUP.

b) Microsonda electrónica

A microanálise por microsonda electrónica é uma técnica não destrutiva que permite a caracterização química de uma amostra sólida [40, 41].

Esta técnica consiste na espectrometria de Raios X, emitidos por uma amostra, depois de esta ter sido bombardeada por um feixe de electrões. A emissão de Raios X provém de uma vizinhança próxima da superfície da amostra, vocacionando esta técnica para o estudo da composição local de um material. No entanto, também é possível utilizá-la em modo de varrimento possibilitando a análise em área das amostras [40, 41].

As ordens de grandeza dos limites de detecção, para uma amostra espessa, utilizando EPMA (*Electron Probe Micro-Analysis*), numa análise qualitativa em modo de sonda fixa com um diâmetro de $1\mu\text{m}$, são: $Z \geq 5$ (Boro) - elementos detectados, $M_{\text{min}}: 10^{-15} - 10^{-13}$ g - massa detectável, $N_{\text{min}}: 10^{-7} - 10^{-9}$ - número mínimo de átomos detectáveis [41].

Na análise quantitativa a concentração de um elemento é determinada através da intensidade, sob a forma de taxas de contagem, de uma emissão característica Raio X. A intensidade da amostra é comparada com a intensidade de um padrão, nas mesmas condições experimentais, que contém o elemento desejado numa concentração conhecida.

O equipamento de EPMA utilizado para o presente estudo, para avaliar a composição química elementar, foi uma sonda da marca CAMECA, modelo Camebax SX - 50, a qual podemos observar na Figura 24 [41].



Figura 24. EPMA utilizado no presente estudo.

c) Difracção de Raios X

A difracção de Raios X exige uma pequena quantidade de amostra, permite a identificação das espécies cristalinas presentes no material analisado, tem a capacidade de distinção das diferentes variedades alotrópicas ou polimórficas de um composto, e ainda fornece informações sobre as orientações preferenciais dos cristais, o tamanho das cristalites, os parâmetros da rede cristalina e o nível de tensões [42, 43].

O resultado produzido pelo método de difração de Raios X é constituído por um difractograma com uma série de picos para distintos valores do ângulo 2θ . Um material cristalino dá origem a um difractograma com picos bem definidos a determinados ângulos de difracção, enquanto um material amorfo é caracterizado por uma ausência de periodicidade ou ocorre um pico muito alargado ou mesmo sem vestígio de difracção [42, 43].

A identificação dos compostos químicos presentes na amostra realiza-se comparando os difractogramas padrão ICDD (do inglês, “International Center for Diffraction Data”) com o difractograma obtido da amostra, uma vez que cada elemento ou composto cristalino apresenta um difractograma característico relativamente às suas posições angulares e intensidade relativa dos seus picos [6].

3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

3.1. Perda de massa por calcinação

A perda de massa por calcinação foi a técnica utilizada na determinação dos componentes presentes nos provetes injectados de PS+SS e PS+Cu.

O ensaio realizado permitiu obter os resultados representados na Figura 25 e Figura 26.

Na Figura 25 é possível observar que o provete PS+SS apresenta uma quantidade de aço de cerca de 3,5% em massa, enquanto o provete PS+Cu apresenta uma quantidade de cobre de cerca de 6% em massa, em ambos os casos para uma deposição de 5 horas.

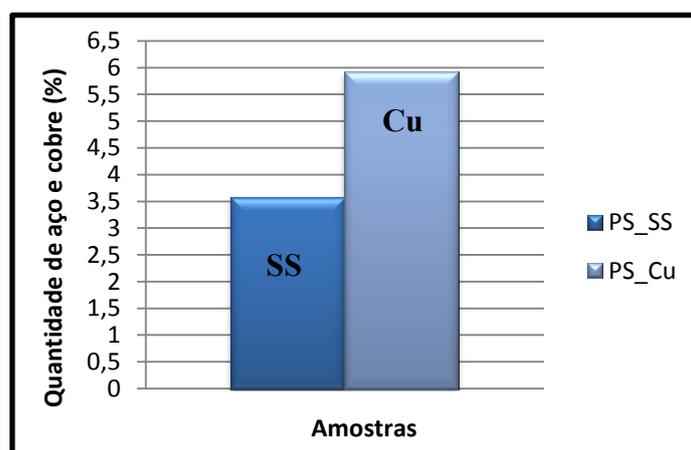


Figura 25. Percentagem da quantidade de aço e cobre presentes nos provetes injectados.

Por conseguinte, para o provete PS+SS a quantidade de polímero é cerca de 96,5%, enquanto para o provete PS+Cu é cerca de 94%, como se observa na Figura 26. Esta diferença seria de esperar para o mesmo tempo de revestimento, uma vez que o cobre tem uma taxa de deposição superior à do aço devido ao potencial de *sputtering* dos elementos essenciais constitutivos dos alvos. Assim, o potencial de *sputtering* do cobre é significativamente inferior ao do ferro.

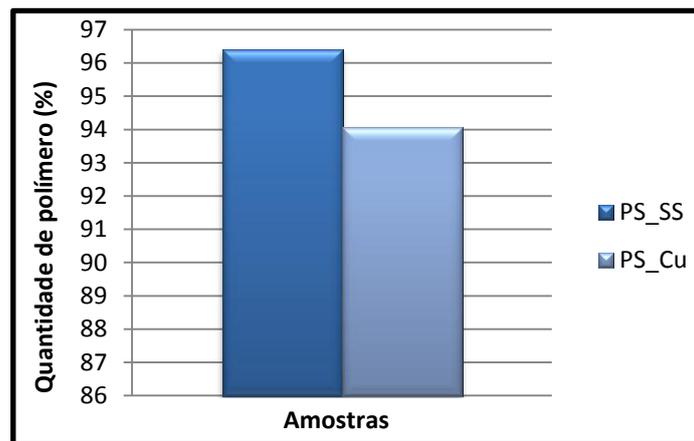


Figura 26. Percentagem de polímero presente nos provetes injectados.

3.2. Caracterização Mecânica

Os ensaios de tracção foram realizados nos provetes PS, PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC e tiveram como objectivo medir a tensão de ruptura, que é expressa pela força que o material pode suportar antes de se fracturar e que pode variar fortemente em função da natureza das interacções entre a matriz e o reforço.

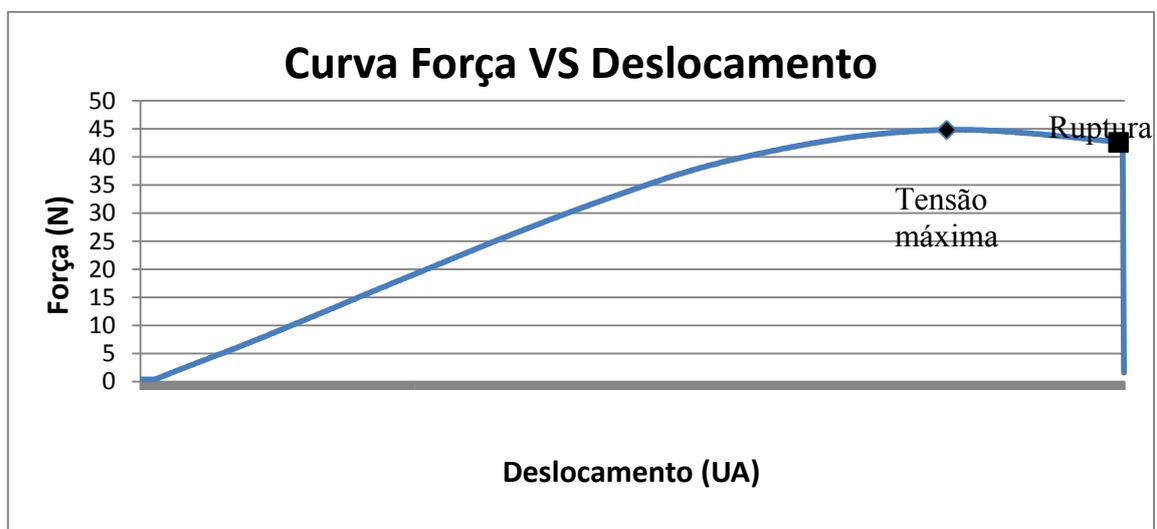


Figura 27. Curva Força vs Deslocamento para o poliestireno.

De acordo com o gráfico de barras da Figura 28 a tensão à ruptura melhorou nos compósitos PS+SS e PS+Cu em relação à medida para o polímero simples. O compósito PS+Cu foi o que apresentou melhor tensão de ruptura, o que pode ser explicado pelo facto do cobre ser mais dúctil, ou seja suportar maior deformação. Já com a incorporação dos nanotubos de carbono no polímero com cobre há um decréscimo na tensão de ruptura do compósito significativo, ocorrendo a rotura para valores mais baixos do poliestireno. Tal deve com certeza estar relacionado com a presença do cobre no polímero ou com o tipo de nanotubos utilizados.

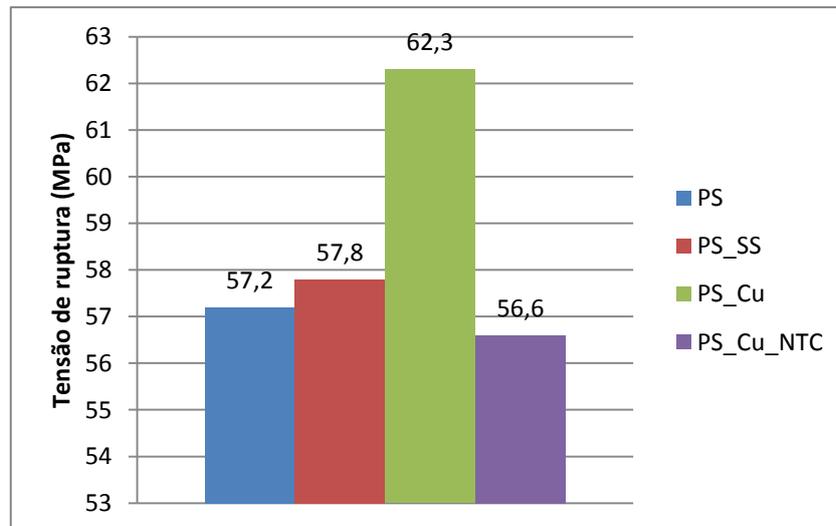


Figura 28. Tensão de ruptura dos nanocompósitos PS,PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC.

Outro ensaio realizado para avaliar o desempenho mecânico dos nanocompósitos foi o ensaio de flexão.

Os ensaios de flexão (Figura 29) tiveram como objectivo determinar o módulo de elasticidade que nos indica a rigidez de um material. Este geralmente é melhor para os compósitos formados comparativamente com o polímero simples (matriz).



Figura 29. Ensaio de flexão de um provete

O módulo de elasticidade ou de Young, expressa a facilidade ou dificuldade de deformação elástica. Para o cálculo do módulo de elasticidade foram traçadas as curvas força vs deslocamento. Posteriormente, traçaram-se as linhas de tendência de cada uma dessas curvas (apenas na região elástica) e calculou-se o declive logo os módulos de elasticidade.

Como se observa na Figura 30, o módulo de elasticidade à flexão aumenta no poliestireno reforçado com aço ou com cobre, em relação ao poliestireno simples. No entanto, os provetes de poliestireno reforçados com cobre e nanotubos de carbono sofreram

um decréscimo no módulo de elasticidade em relação aos provetes de poliestireno simples. Isto pode ser devido à diminuição da interacção intercadeias do polímero motivado pela presença de nanotubos. Além disso, importa também salientar que estes foram os únicos provetes que atingiram a ruptura neste ensaio o que significa que têm um comportamento mais frágil relativamente aos restantes provetes, em acordo com o detectado no ensaio de tracção.

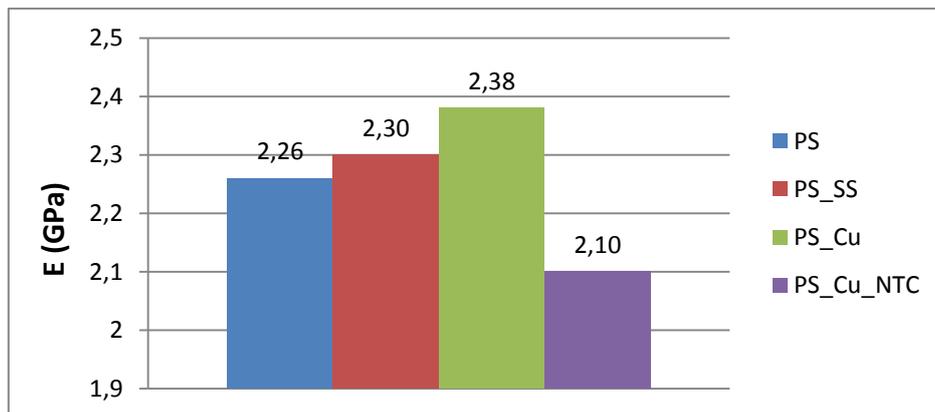


Figura 30. Módulo de elasticidade do PS e dos compósitos PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC.

3.3. Ultramicrodureza

Os resultados apresentados na Figura 31 indicam que o nanocompósito com uma dureza maior é o PS+SS, e que todos os compósitos apresentam valores de dureza superiores à do poliestireno simples. Estes resultados eram previsíveis, uma vez que estando os compostos reforçados com metal, os valores de dureza aumentariam, e relativamente ao compósito revestido com aço, o respectivo valor seria superior dado que a dureza do aço depositado nanocristalino é superior à do cobre nanocristalino. Quanto ao compósito reforçado com cobre e nanotubos, este apresenta uma dureza superior ao poliestireno simples, no entanto em relação ao nanocompósito com cobre o valor é mais baixo.

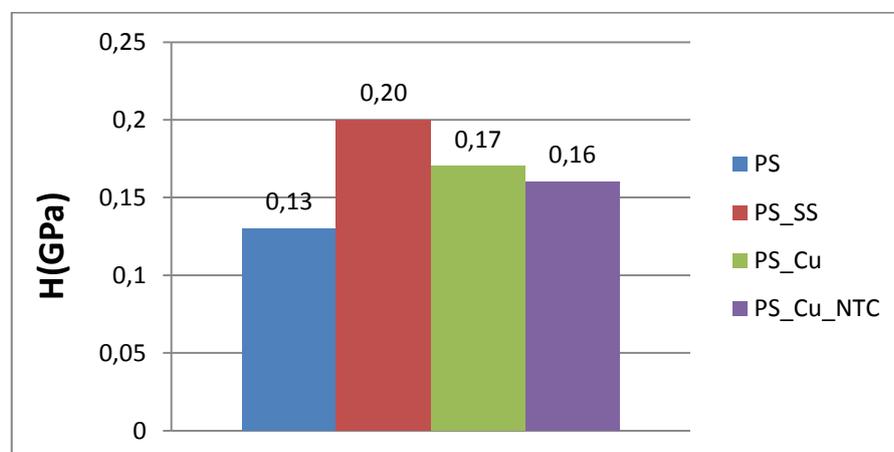


Figura 31. Dureza de Vickers do PS simples e dos compósitos PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC.

3.4. Caracterização eléctrica

A caracterização eléctrica incidu sobre os provetes injectados de PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC. Testes prévios foram efectuados no sentido fazer uma triagem dos provetes dos nanocompósitos estudados. Para estes ensaios foi utilizado um Picoamperímetro 6487 da marca KEITHLEY (Figura 32) e um Multímetro de precisão 8846A da marca FLUKE (Figura 33). Se no picoamperímetro aparecesse a mensagem “*OVERFLOW*” (Figura 34) no visor do aparelho significava que o polímero era condutor. Caso o nanocompósito não fosse condutor o multímetro emitia uma mensagem indicando “*OVERLOAD*”.



Figura 32. Picoamperímetro 6487 da marca KEITHLEY.

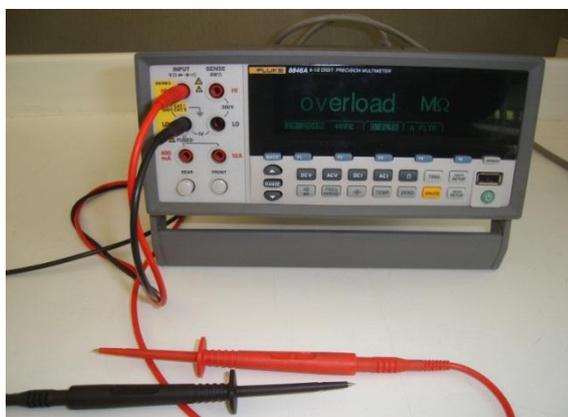


Figura 33. Multímetro de precisão 8846A da marca FLUKE.

Para os provetes de PS+SS, PS+Cu e PS+Cu+NTC foi comprovado que estes não eram condutores. Adicionalmente, efectuou-se o polimento do provete reduzindo a área da secção que a corrente eléctrica teria que atravessar e eliminando, assim, a possível existência de uma película de polímero nas extremidades que impedisse a condução eléctrica. Além disso, também foram revestidas as extremidades do provete com verniz de prata, com o objectivo de aumentar a superfície de contacto. Contudo, mesmo com estas alterações os provetes continuaram a não conduzir corrente eléctrica.

No entanto, o nanocompósito prensado permitiu detectar condução eléctrica em algumas zonas do disco, tal poderá ser indício, como já referido pelo Staufer citado Mamunya [22], que há necessidade nos polímeros de uma concentração crítica de carga para haver percolação, e logo para ocorrer condução. A prensagem ao não conduzir a uma

homogeneidade da distribuição da carga no polímero, ao contrário da injeção, pode criar locais onde a concentração de percolação é ultrapassada, associada a outras onde tal não ocorre logo não condutoras.

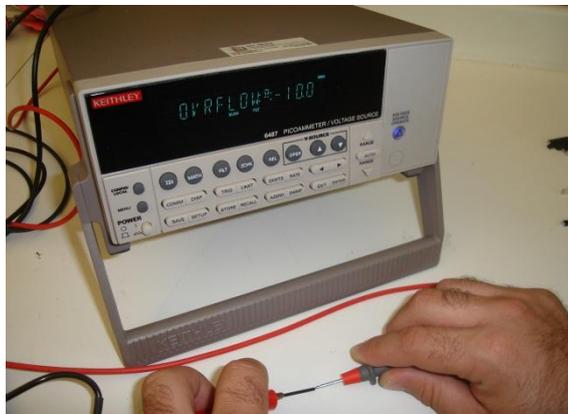


Figura 34. Ilustração da medição da resistência eléctrica de um provete condutor.

Com o objectivo de analisar detalhadamente a distribuição quer das nanopartículas de cobre nanocristalinas quer dos nanotubos de carbono o disco prensado foi, por um lado observado em detalhe através do SEM, e por outro foram estabelecidos mapas distribuição elemental por recurso à microsonda electrónica.

A análise em SEM possibilitou a visualização das partículas de cobre. Como se observa na Figura 35 as partículas de cobre apresentam um diâmetro/comprimento na ordem dos 100 nm, podendo assim confirmar o carácter nanométrico das partículas resultantes do revestimento dos grânulos. Além disso, é claro que elas realmente estão dispersas finamente na matriz do poliestireno.

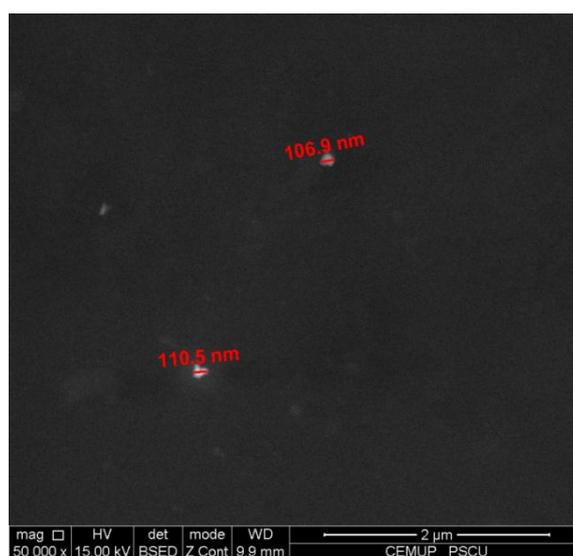


Figura 35. Partículas de cobre.

No SEM foi, também, possível observar que há aglomerados de nanotubos de carbono na zonas condutoras (Figura 36).

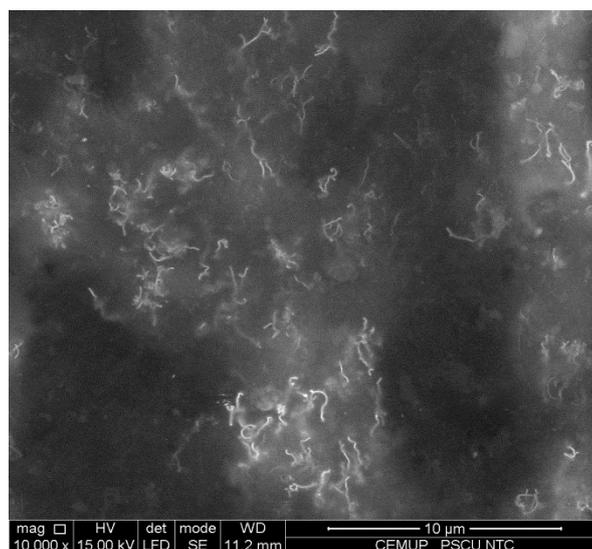


Figura 36. Nanotubos na zona condutora.

Assim, conclui-se que a utilização da prensagem levou à formação de zonas com aglomerados de nanotubos. Nestas zonas, não foi possível visualizar as partículas de cobre nanométrico por recurso a SEM, mas com auxílio concomitante da microsonda (EPMA), foi possível detectá-las, na zona mostrada na Figura 37. Duma forma mais clara é possível observar que há uma dispersão muito fina e homogénea das partículas de cobre na área analisada, no entanto, foram também observados alguns aglomerados na zona central (Figura 38).

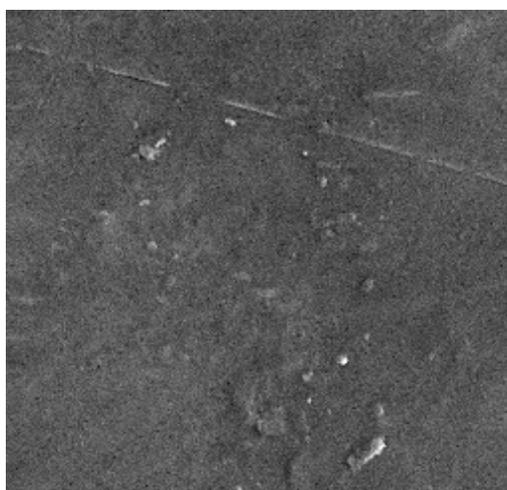


Figura 37. Imagem da área condutora analisada em SEM.

Assim, pode concluir-se que os aglomerados de nanotubos de carbono e as partículas de cobre finamente distribuídas poderão ter formado nesta zona uma rede de percolação favorável à condutibilidade eléctrica.

Os resultados da avaliação da condutibilidade eléctrica para todos os nanocompósitos estudados, à semelhança do que já apontava Pereira [9], para nanocompósitos resultantes de grânulos revestidos com aço inox nanocristalino,

microinjectados, novamente apontam para uma deficiente quantidade de cobre e de nanotubos no nanocompósito, mesmo utilizando, no caso presente, cobre, com uma maior condutibilidade do que aço, associado a nanotubos, para facilitar o contacto entre as diversas partículas nano ou submicrométricas de cobre nanocristalino.

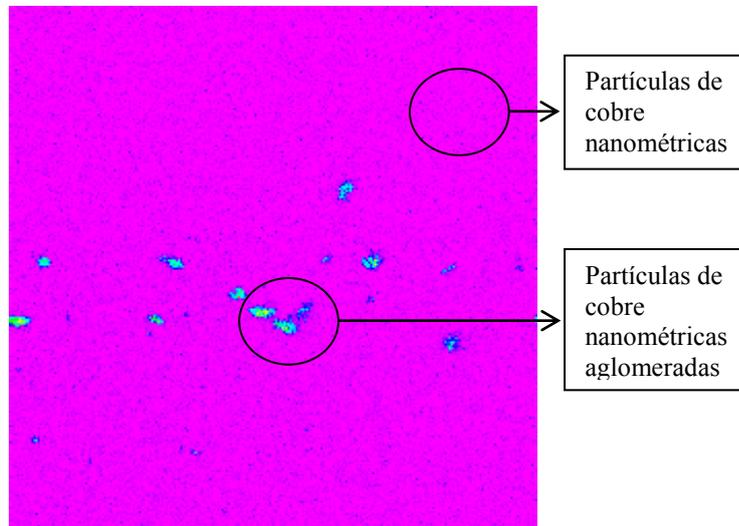


Figura 38. Dispersão das partículas de cobre numa área 100x100 μm.

CONCLUSÕES

O estudo realizado sobre as propriedades do poliestireno modificado por nanomateriais nanocristalinos permitiu concluir que houve uma melhoria ao nível das propriedades mecânicas, excepto aquando da adição de nanotubos de carbono. No que diz respeito às propriedades de resistência à tracção e módulo de elasticidade à flexão, obteve-se uma melhoria nos nanocompósitos em relação ao polímero simples, à excepção do compósito com adição suplementar de nanotubos de carbono. Aliás, os nanocompósitos com nanotubos de carbono tiveram um decréscimo em grande parte das propriedades mecânicas em relação às do polímero simples. A excepção foi na dureza, em que os valores desta propriedade para estes nanocompósitos multi-reforço se aproximam dos valores do nanocompósito só com cobre, permitindo, mesmo assim, concluir que os nanotubos provocaram um decréscimo na dureza, mas não o suficiente para piorar a dureza em relação ao polímero simples. Assim, pode concluir-se que os nanocompósitos reforçados com o cobre são os que apresentam melhores resistências à tracção e módulo de elasticidade à flexão. Nos ensaios de dureza os compósitos reforçados com aço são os que apresentam o valor mais elevado, que deverá ser atribuído ao facto do aço nanocristalino apresentar maior dureza em relação ao cobre também nanocristalino.

No entanto, o objectivo de melhorar as propriedades eléctricas, transformando os nanocompósitos em condutores, após a produção do *feedstock* e posterior injeccção, não se concretizou, os microinjectados continuavam não condutores, tal como o material constituinte da matriz. Contudo, relativamente às propriedades eléctricas, para mesmo *feedstock* quando houve, durante o processamento, condições de criação de zonas heterogéneas com maior concentração em cobre e nanotubos em detrimento de outras zonas menos ricas em nanoreforços, ficou claro que a existência de condutibilidade eléctrica nas zonas enriquecidas, deve-se a uma concentração de nanomateriais superior em certas zonas à atingida por microinjecção. Esta por contribuir para uma distribuição mais homogénea do reforço está ainda aquém da concentração necessária para a percolação necessária à condução. De notar que o tamanho dos microprovetes pode também ter um papel prejudicial na avaliação do carácter condutor do nanocompósito.

A produção dos nanocompósitos desde o seu revestimento até à injeção dos microprovetes foi conseguida com bastante sucesso, sem problemas de sobreaquecimento do substrato, que seria fatal, e com homogeneidade e uniformidade de distribuição de revestimento no grânulo ou no pó de poliestireno.

Este estudo permitiu demonstrar e reforçar que as aparas de cobre resultantes do corte por arranque de aparas são nanocristalinas, e como tal podem contribuir para novas propriedades de materiais em que sirvam de reforço/aditivo/carga.

..

Proposta de desenvolvimento para trabalhos futuros

O tema desta pesquisa constitui um assunto de grande importância na investigação, quer na área de engenharia de materiais, quer na área de engenharia ambiental. O desenvolvimento de materiais com melhores propriedades, bem como a incorporação de resíduos em materiais, poderão constituir soluções para diversos problemas tecnológicos e ambientais. Dado que os estudos nesta área são ainda escassos, a investigação e desenvolvimento de trabalhos futuros é de grande interesse. A seguir são apresentadas algumas propostas para futuros estudos que conduziram a um estudo mais aprofundado sobre o tema.

- Utilização de outras técnicas de produção dos provetes utilizados nos ensaios das propriedades dos compósitos;
- Utilização de diferentes materiais, inclusive polímero reciclado;
- Incorporação do resíduo, aparas de cobre nanocristalinas e avaliação das respectivas propriedades.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Kraemer, M.E.P.**, “A questão ambiental e os resíduos industriais”, Acedido em 15 Agosto de 2011 em: <http://www.amda.org.br/objeto/arquivos/111.pdf>.
2. **Kloek, W. e Blumenthal, K.**, “Environment and energy”, Eurostat, Statistics in Focus, 2009.
3. **Castro, F., Vilarinho, C., Soares, D.**, “Gestão de Resíduos Industriais por Incorporação em Materiais para Construção Civil”, Quito: Congresso Iberoamericano de Metalurgia e Materiais, 2004.
4. Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020, Acedido em 15 Agosto de 2011 em:
http://www.confagri.pt/SiteCollectionDocuments/S%C3%ADntesePNGR%202011_CONFAGRI.pdf.
5. “Caracterização da produção de resíduos não urbanos em Portugal, em 2009”, Agencia Portuguesa do Ambiente, Acedido em 15 de Agosto de 2011 em:
http://www.apambiente.pt/Destaques/Documents/Res%C3%ADduos%20em%20Portugal/Relat%C3%B3rio_RNU_2009%C3%BAltimavers%C3%A3o.pdf.
6. **Azevedo, M.S.**, “Comparação da incorporação em PEAD de cargas de óxido de alumínio sintético e de resíduo.” Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente, Coimbra: Universidade Coimbra, 2010.
7. **Lavrador, C.**, “Estudo da viabilidade da incorporação de resíduos de ardósia em barro vermelho”, Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente, Coimbra: Universidade de Coimbra, 2009.
8. **Neto, V.I.C.**, “Efeito do óxido de alumínio nanométrico no barro vermelho”, Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente, Coimbra: Universidade de Coimbra, 2010.
9. **Pereira, A.G.**, “Processamento de polímeros com cargas condutoras usando micro-injecção”, Tese de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, 2010.
10. **Ferreira, J.C.C.G.**, (2004) “Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado quimicamente”. Tese de Mestrado em Química – Universidade do Minho.
11. **Almeida, P.M.M.C., Magalhaes, V.H.S.**, (2004) “Polímeros”, Universidade Fernando Pessoa - Faculdade de Ciências e Tecnologia – Disciplina de Materiais, Porto.

12. **Basf Plastic** (2004), “BASF 145D – Product information”. Acedido em 7 de Julho de 2011 em: <http://208.101.52.204/basf/145d.pdf>.
13. **Boedeker Plastics**, “Polystyrene Specifications”. Acedido em 7 de Julho de 2011 em: http://www.boedeker.com/polyst_p.htm.
14. **Shariq, K., Funada, C.**, (2008) “Polystyrene”, SRI Consulting. Acedido a 13 de Julho de 2011 em: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.1500/>
15. **Dalfré, G.M.**, “Cruzetas de poliemros reciclados: Caracterização dos materiais, análise numérica e ensaios de modelos reduzido”, Tese de mestrado em Engenharia de estruturas, São Carlos: Universidade de São Paulo, 2007.
16. **Mehl, H.**, (2011), Tese de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Sector de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
17. **Pratt, C.**, (1996), “Conducting polymers”. Acedido em 15 de Julho de 2011 em: <http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/cpoly.pdf>.
18. **Shegley, J.E., Mischke, C.R., Budynas, R.G.**, (2004), “Projecto de Engenharia Mecânica”, 7ª Ed., Bookman.
19. **Silva, A.L.B.B., Silva E.O.**, (2003), “Conhecendo materiais poliméricos”. Grupo de Pesquisa em Novos Materiais – Universidade Federal de Mato Grosso.
20. **Lux, F.**, “Conducting islands concept for highly conductive polyaniline - recent results of TEM -, X-ray-diffraction-, EPR-, D.C. conductivity- and magnetic susceptibility-measurements”, *Journal Material Science*, pp. 285-301, 1993.
21. **Zhang, M.Q., Xu, J.R., Zeng, H.M., Huo, Q., Zhang, Z.Y and Yun, F.C.**, *Journal Material Science*, pp. 4226–4232, 1995.
22. **Mamunya, Ye.P., Davydenko, V.V., Pissis, P., Lebedev, E.V.**, “Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders”, *European Polymer Journal*, pp. 1887-1897, 2002.
23. **Gutsch, A., Muhlenweg, H., Kramer, M.**, “Tailor-made nanoparticles via gas-phase synthesis”, pp. 30-46, 2005.
24. **Agencia Brasileira de Desenvolvimento Industrial –ABDI**, “Relatorio Semestral da Fronteira Tecnológica Mundial- Nanotecnologia”, Belo Horizonte, Agosto de 2010.
25. **Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C.**, “The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology”, *Gold Bulletin*, Publisher: World Gold Council, Volume 40, Number 4, pp. 270-277, 2007.

26. **Killick, D.**, “Optical and electron microscopy in material culture Studies”, In: *Learning from Things*, edited by: W. David Kingery, Smithsonian Institution Press, London, Chapter 14, pp. 204-230, 1996.
27. **Durán, N., Marcato, P.D., Teixeira, Z.**, “Nanotecnologia e nanobiotecnologia: Conceitos básicos”, Acedido em 8 de Agosto de 2011 em: http://www.cienciaviva.org.br/arquivo/cdebate/012nano/Nanotecnologia_e_Nanobiotecnologia.pdf.
28. **Ohring, M.**, “The Materials Science of Thin Films”, Academic Press Inc., San Diego, 1992.
29. **J. Tutor-Sánchez, H. Rodríguez-Coppola, G. Armelles-Reig**, “*Nanoestructuras Semicondutoras – Fundamentos y Aplicaciones*”, CYTED, Capítulo 2: Técnicas de Producción de Nanoestructuras Semicondutoras, (2003).
30. **Fernandes, C.M., Ferreira, V.M., Senos, A.M.R., Vieira, M.T.**, “Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder”, *Surface and Coating Technology*, 2003, pp. 103-108.
31. **Barreiros, F.M., Vieira, M.T., Castanho, J.M.**, “Fine tuning injection feedstock by nano coating SS powder”, *Metal Powder Report*, Volume 64, pp. 18-21, 2009.
32. **Fernandes, C.M., Senos, A.M.R., Vieira, M.T., Antunes, J.M.**, “Mechanical characterization of composites prepared from WC powders coated with Ni rich binders”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, pp.491–498.
33. **Giboz, J., Copponex, T., Mélé, P.**, “Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review”, *Journal of micromechanics and microengineering*, pp. 96–109, 2007.
34. **Carvalho, M.P., Santos, M.A.V.**, “Caracterização da resina termoplástica de polipropileno utilizada na fabricação de cadeiras plásticas”, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul-Faculdade de Engenharia, 2007.
35. **MSPC-Informações Técnicas**, Acedido em 11 de Agosto de 2011 em: <http://www.mspc.eng.br/ciemat/ensaio110.shtml>.
36. **Dalcin, G.B.**, “Ensaio dos materiais”, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Santo Ângelo, 2007.
37. **Carvalho, N.F.A.**, “Síntese do Composto MnSiN₂ por Síntese Mecânica” Dissertação feita no âmbito da disciplina de Projecto da Licenciatura em Engenharia de Materiais, Coimbra: Universidade Coimbra, 2007.
38. **Antunes, J.M., A. Cavaleiro, A., Menezes L.F., Simões M.I., Fernandes J.V.**, “Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter”, *Surface and Coatings Technology*, vol.149, pp.27–35, 2002.

39. “Matweb”, Acedido em 20 Agosto de 2011 em: <http://www.matweb.com>.
40. “Descrição das técnicas experimentais”, RepositóriUM – Universidade do Minho, Acedido em 17 Agosto de 2011 em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Cap%C3%ADtulo%201.pdf>.
41. **Saraiva, M.I.M.**, “Nanocristalinidade no Cobre 2D e 3D e suas implicações na dureza e no módulo de elasticidade”, Projecto de Engenharia de Materiais, Coimbra: Universidade de Coimbra, 2006.
42. **Filho, J.M.**, “Tópicos em caracterização de materiais”, Universidade Estadual Paulista, Acedido em 15 de Agosto de 2011 em: <http://www.sorocaba.unesp.br/professor/jrborto/2008S2/POSMAT/RaiosX.pdf>.
43. **Padilha, A.F., Filho, F.A.**, “Técnicas de Análise Microestrutural”, Brasil, Editora: Hemus, 2004.
44. “O cobre- parte I”, Acedido em 20 Agosto de 2011 em: <http://pt.shvoong.com/exact-sciences/chemistry/1404480-cobre-parte/>.
45. Gerência Sectorial de Mineração e Metalurgia, “Área de operações Industriais 2 – AO2”, 2007, Acedido em 20 Agosto de 2011 em: <http://www.youblisher.com/files/publications/13/72976/pdf.pdf>.
46. **Batista, T.S.A.**, “Desenvolvimento de nanomateriais absorvedores no ultravioleta para aplicação em filtros solares”, Tese de Doutoramento do curso de Pós-Graduação em Física – Área Física da Matéria Condensada, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2010.

ANEXO A

RECICLAGEM DAS APARAS DA INDÚSTRIA DO COBRE

O cobre é um metal de cor vermelho-claro, bastante duro, maleável, flexível e ductilíssimo, sendo, a seguir ao alumínio, o metal não ferroso mais utilizado. Actualmente, este metal tem grande importância devido às boas propriedades de condução de electricidade e calor. Contudo, já em tempos antigos era notória a importância deste metal, uma vez que foi o primeiro metal empregue pelo homem no fabrico de utensílios [44]

A indústria do cobre primário organiza-se em torno de quatro tipos de produtos que são originados nas diferentes etapas dos processos de extracção, fundição e refino. Os quatro tipos de cobre são os seguintes:

- Minério de cobre: corresponde ao mineral extraído da mina, cujo conteúdo oscila entre 0,7% e 2,5% de cobre;
- Concentrado de cobre: corresponde ao minério de cobre que, através de um processo de moagem das rochas e mistura com água e reagentes, passa a apresentar entre 30% e 38% de cobre fino;
- Cobre fundido: corresponde aos concentrados que, por meio de processos pirometalúrgicos, transformam-se no chamado cobre blister (98,5%) e, posteriormente, no ânodo de cobre, cujo teor é de 99,7% de cobre;
- Cobre refinado: corresponde aos ânodos e às soluções (no caso da lixiviação) que são refinados por processo de electrólise, resultando nos cátodos, com pureza de 99,9% de cobre [45].

Relativamente ao cobre secundário podem citar-se dois tipos de sucata:

- Sucata para refinação – a sucata industrial de processo, assim como a sucata comprada de terceiros no mercado, com necessidade de processamento de refinação;
- Sucata para uso directo - direccionada aos transformadores, sem necessidade de refinação. [45]

O cobre tem extenso uso nas indústrias de fios e cabos eléctricos, a qual absorve mais de 50% deste metal, sendo o restante utilizado em ligas especiais, tubos, laminados e extrudidos.

Na Figura 39 é apresentado o fluxograma da produção do cobre, onde podemos observar que o gás sulfídrico é utilizado como produto na produção de ácido sulfúrico, reduzindo assim o impacte ambiental.

O processo de produção do cobre foi sofrendo algumas modificações ao longo dos tempos, as quais visavam obter uma melhor eficiência ambiental. Como exemplo, temos a substituição, a partir dos anos 50, dos fornos de revérbero por fornos eléctricos *flash* na

etapa da fundição. Esta mudança resultou numa redução da poluição e na conservação de energia [45].

Contudo, a produção do cobre continua a gerar problemas ambientais, pelo que é necessário pensar na sua reciclagem. Actualmente, a indústria já recicla o cobre que sobra na sua produção, no entanto, existem resíduos de cobre que continuam a ser depositados em aterro. Quase todos os aparelhos electrónicos contêm cobre na sua composição, pelo que é necessária a recolha destes produtos para reciclagem de todos os seus constituintes, especialmente do cobre.

A caracterização das aparas de cobre (Figura 40), as quais são consideradas resíduos, constituiu um dos objectivos do presente estudo. Caso estas aparas fossem nanocrystalinas, e uma vez que o revestimento dos polímeros utilizados neste estudo é constituído por um filme nanométrico de cobre, estas aparas poderiam ser utilizadas como carga numa matriz polimérica para transformação de polímeros em condutores.

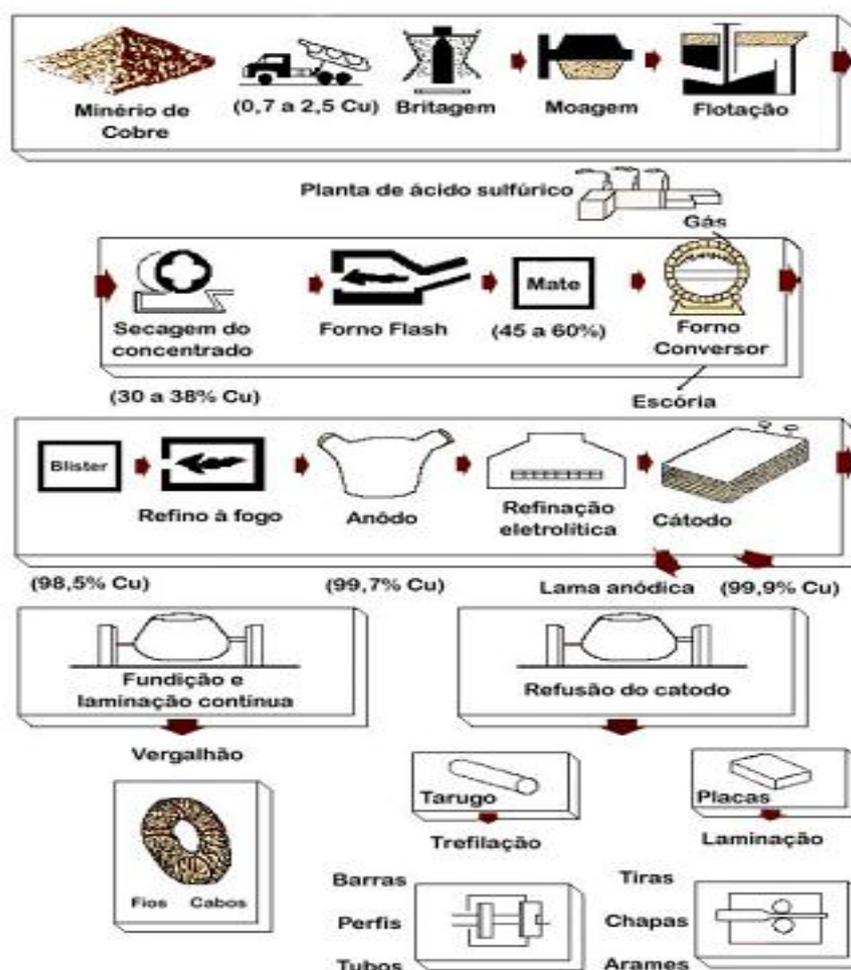


Figura 39. Fluxograma da produção do cobre [45].



Figura 40. Amostra de aparas de cobre fornecidas pela indústria.

Caracterização das aparas do cobre

Para demonstrar a estrutura das aparas de cobre, em particular o seu carácter nanocristalino utilizou-se a técnica de difracção de Raios X.

Esta análise estrutural foi realizada com o equipamento de difracção de Raios X da marca Philips, modelo X'Pert (Figura 41), pertencente ao Laboratório de Ensaio de Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes. Este equipamento possui um detector unidireccional em arco de círculo de 120° , com uma resolução de $0,03^\circ$ e geometria Bragg-Brentano. O anticátodo utilizado foi o de cobalto com comprimentos de onda de $K\alpha_1=0,178896$ nm e $K\alpha_2=0,179285$ nm.

O tamanho (diâmetro) médio das cristalites, como indicação da cristalinidade, é definido como o tamanho médio do domínio no qual uma partícula da apara tem uma estrutura cristalina que difrata coerentemente. A estimativa do diâmetro da cristalite pode ser calculada pela fórmula de *Scherrer* a partir da largura a meia altura dos picos [46].



Figura 41. Difractómetro de Raio X.

A fórmula seguinte representa a equação de *Scherrer*:

$$T_c = \frac{K \times \lambda}{(FWHM) \times \cos \theta}$$

onde:

T_c é o tamanho médio da cristalite;

K é a constante tomada com o 0,9;

λ é o comprimento de onda dos Raios X;

FWHM é a largura a meia altura do pico (rad);

θ é o ângulo de Bragg dos picos (rad).

Na Figura 42 está representado o difractograma de aparas de cobre, no qual se pode observar os quatro picos correspondentes ao cobre. Para cada pico foi aplicada a equação de *Scherrer* com correcção para determinar o tamanho das cristalites.

Tabela X. Valores obtidos pela aplicação da equação Scherrer com correcção.

	Valores obtidos			Média (nm)
	FWHM (radianos)	θ (radianos)	T_c (nm) ⁽¹⁾	
Pico1	0,007657	0,44548	23	16
Pico2	0,011268	0,520405	16	
Pico3	0,019672	0,783225	12	
Pico4	0,024003	0,970494	12	

(1) $T_c = k \times \lambda / (FWHM) \times \cos \theta$; sendo: $k=0,9$ e $\lambda=0,1542\text{nm}$.

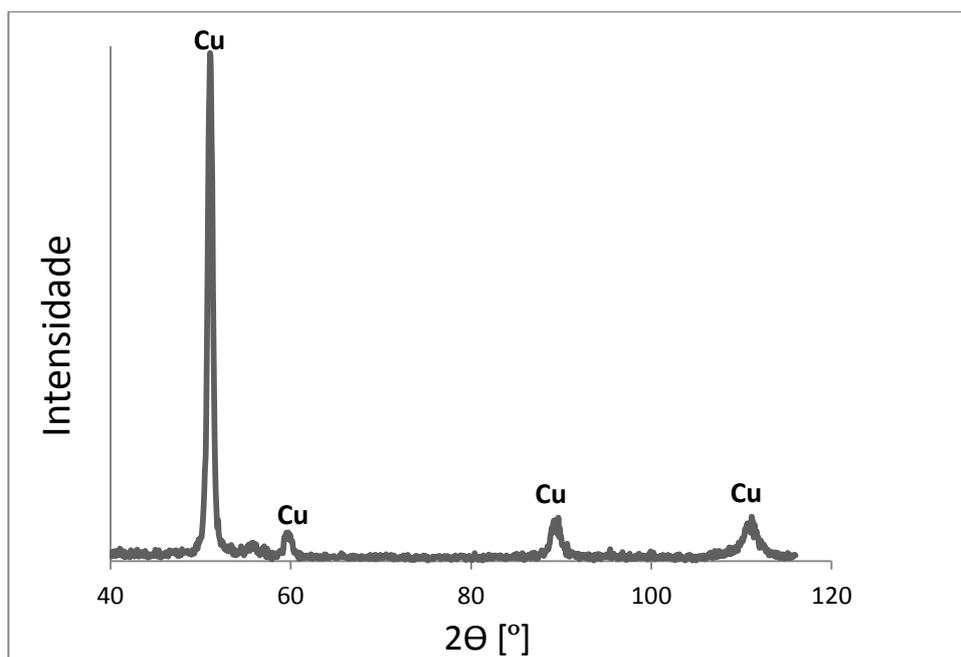


Figura 42. Difractograma da apara de cobre.

Os resultados após a aplicação da equação de Scherrer com correção são apresentados na Tabela X e indicam que o tamanho médio das cristalites é 16 nm. Assim, podemos comprovar que as aparas de cobre são nanocristalinas e que num estudo futuro estas poderão ser utilizadas como reforço da matriz polimérica em substituição do revestimento nanocristalino resultante da pulverização catódica de alvos de cobre.