

ROGERIO MASSANORI SAKAHARA

**Influência da Polidopamina e do SEBS-g-MA em compósitos com altíssima
concentração de Cobre para uso em Manufatura Aditiva de peças
metálicas – uso de processo Eco-Friendly**

Edição Revisada

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Wang Shu Hui

São Paulo

2023

ROGERIO MASSANORI SAKAHARA

**Influência da Polidopamina e do SEBS-g-MA em compósitos com altíssima
concentração de Cobre para uso em Manufatura Aditiva de peças
metálicas – uso de processo Eco-Friendly**

Edição Revisada

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Wang Shu Hui


São Paulo


2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 8 de dezembro de 2023

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

Catálogo-na-publicação

Sakahara, Rogerio Massanori

Influência da Polidopamina e do SEBS-g-MA em compósitos com altíssima concentração de Cobre para uso em Manufatura Aditiva de peças metálicas – uso de processo Eco-Friendly / R. M. Sakahara, W. S. Hui -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

253 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.materiais compósitos poliméricos 2.manufatura aditiva 3.impressão 3-d 4.materiais compósitos 5.cobre I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t. III.Hui, Wang Shu

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
AVALIAÇÃO DA TESE PELA BANCA EXAMINADORA

ALUNO: Rogerio Massanori Sakahara

TÍTULO DO TRABALHO:

“Influência da Polidopamina e do SEBS-g-MA em compósitos com altíssima concentração de Cobre para uso em Manufatura Aditiva de peças metálicas – uso de processo Eco-Friend”

DATA: 17/10/2023

HORA: 8h30 às 12h30

SALA: 4 – PMT

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra.:	Wang Shu Hui	Presidente da banca
Instituição:	PMT / EPUSP	Resultado: Aprovado
Prof. Dr.:	Leonardo Gondim de Andrade e Silva	Titular
Instituição:	IPEN – USP	Resultado: Aprovado
Prof. Dr.:	Francisco Rolando Valenzuela Diaz	Titular
Instituição:	PMT / EPUSP	Resultado: Aprovado
Prof. Dr.:	Eduardo Ariel Ponzio	Titular
Instituição:	UFF - Univ. Federal Fluminense	Resultado: Aprovado
Prof. Dr.:	Juliano Martins Barbosa	Suplente
Instituição:	UPM - Univ. Presbiteriana Mackenzie	Resultado: Aprovado

AVALIAÇÃO: APROVADO

À minha esposa Samara e minha filha Letícia

Agradeço por tudo que criamos juntos...

Agradeço, inclusive, por terem acreditado neste
caminho em específico, apesar de todos os desafios atrelados.

Obrigado de coração pelo amor e carinho sempre.

À minha mãe Taeko, minhas irmãs, Solange e Shirley, que sempre me motivaram com muito carinho e sempre me deram e me dão a iluminação para o meu desenvolvimento em vida.

Ao meu pai Mário Seiti em especial, mas incluo também: meu tio Tsutomu, tias Tsutae e Tetsuko, enfim, todos os meus tios, aos meus avós paternos e maternos que de alguma forma, onde quer que estejam, me dão força e iluminam o meu caminho.

AGRADECIMENTOS

À pessoa de maior importância deste trabalho: Profa. Dra. Wang Shu Hui. Pela motivação, paciência, perseverança e grande apoio durante todo o trajeto. Desde a primeira troca de e-mails até hoje. Sempre positiva e iluminada por dons únicos de sabedoria somada a inteligência, experiência e discernimento. Por sempre, independentemente de quaisquer circunstâncias e dificuldades, ter acreditado no meu potencial.

Ao amigo e parceiro deste trabalho Dr. Daniel José da Silva. Agradeço sua intensa contribuição, persistência, boa vontade e esforço.

Aos professores doutores da banca de defesa: Dr. Eduardo A. Ponzio, Dr. Francisco R. Valenzuela Diaz, Dr. Juliano M. Barbosa e Dr. Leonardo G. de Andrade e Silva que reservaram um precioso tempo e esforço.

Aos prezados Dr. Hélio Wiebeck, Dra. Pamela Sierra Garcia, Dra. Patrícia Schmid Calvão e Dr. Augusto Teruo Morita que deram apoio na definição da banca para a defesa.

À Suellen Alves por me auxiliar com as informações e direcionamentos do departamento PMT.

Aos meus prezados amigos Katia G. Philo, Almir Rosário, Fernando S. Santos, Rodimar, Norton, Giordano, Nelson Franco, Patrícia C. Santos, Guilherme Morador e Luis Felipe pelo profissionalismo e grande amizade ao longo destes anos.

Aos amigos eternos: Rodimar Nunes, Patrícia Miranda, Rose Zuge, Fábio Sakata, Emerson Roberto Santos, Daniel Horácio, R. Galvez, Selma B. Jaconis, Walker, Adriane Simanke, Alexandre Luz, A.C. Quental, Adair, Barbara I. Mano, Marcia Pires, Luciane Sereda, Luciane França, M. Farah, Fabiane, Mauro, Cristóvão Lemos, Lucas Polito, Ana Paula Azeredo, Camilo Delfino, Ana Paula Camilo, Manoela Cangussú, Fernando Silveira, Robson, Gerson, Cristiano Corrêa, Roberto Yamakawa, M. Cione, Marcus Vinícius Trisotto, Cândido, R. Lozano, Rodrigo Ravazi, Mônica P., Izaías S., J. Borges, M. Reis, Luiz Rocha, Edson Guerra, Camila Escobar, Ticiane Valera, Luiz A. Pessan, Sebastião V. Canevarolo, Aurianny L. A., Roberto Herrero, F. Meireles, Aguinaldo, André L. Carvalho, Jamil J., Felipe Mabília, Mariane Oide, Thiago Tosca, Thais Cheminski, Junio I., E.Marçal, Gislene Zehetmeyer, Jorge Fogolin, Murilo Feltran, Daniella La Torre, Evandro Zani, Rogerio Aparecido C. Roberto Formicola, Regiane Defácio D., Newton Atore, o, Rodrigo Pereira da S., Ivan Acuri, Edmar P. Nogueira,

André Edvaldo Borba, Celso, Daiane, Teramsan, Cristiane, Ariene, Felipe Boni, Shinichi, Marquene, Robert Wong, Jadielson, Dante, Samuel, Hermes, Yumi, Fábio Cirilo, Yuzi, Edson Marçal, Lorenzo Giacomazzi, Valdino Ramos, Rafael Gomes, Daniel Bahls, Octávio Pimenta Neto, Ivani Pizzitola, Martin Clemesha, Eduardo Miura, Roberto Herrero, Max Sakuma, Paula Ogata, Luiz Buzzinaro e Jambert pelo incentivo, torcida incondicional e grande amizade.

A todos os especialistas e amigos da escola politécnica USP, DEMa-UFSCar-EM93 e das empresas ligadas ao meu percurso acadêmico / profissional: Dow Química, Trinseo, Braskem, Chem4U, Cristal Master, Val Group, Unigel e CPE.

Aos profissionais e amigos que foram fundamentais para o andamento das etapas deste trabalho: Wilman Terçariol, Frederico Mendes Jr., Newton Fukumasu, Claudio Passatore, Erika, Gabrielle Camelo, Henrique T.Melo, Daniel Bayerlein, Larissa Pinheiro.

Aos líderes e amigos que apoiam o meu crescimento profissional: Luiz Henriques, Raphael Miranda, Cristino Santos, Adriane Simanke, Fábio Lamon, Vinícius Galhardi Grassi, Luiz Carlos Reinert Santos, Aline Arndt, Paulo Silva, Lana Spencer, Tina Killebew, Prof. Marcos Rogério Souza, Stefano Geronimi, Javan, Thomaz Ishikawa, Anselmo O.Boschi, Cristina Romano, Rui Cruz e Nelson Franco pelo trabalho de orientação e motivação.

Aos queridos amigos e familiares: Cleusa e Pedro, Dirce, Yassushi, Norton e família Rossato, Priscila Yukie, Yoshimi, Sayuri, Mayumi, Massa, Tio Shoji, Tia Nanae, Kenjinho, Toshi, Mikie, Simone P.F., Fábio e Priscila, Digo e Érika, Shindy e Michelli, Nelson KostECKi, Henrique T., Elan, Cesar, Marquinho, Vera e Rodrigo, Katia, Almir, Nel Anjos (Rincon), Elaine Monteiro, Karen Tateyama, A.Taketa, M.Rosenthal, Luis Felipe, Ricardo B., Armando S.S., Neustília, Celso, Celine e Fabio Inoue, Fabiana e Nig.Okada, F.Yoiti e Márcia, Moisés B., Rogério Lopes, Mário Dias, Marcio Graça, Aroldo, Michel, Pedro, Hiromi, Yuki e E.A.Kawai, Maurício M.P., José Roberto, Heribaldo, Sandrinho, Namie, Michael e Sofia, Shizumi, Sérgio e Renato, Edu, Ju, Otavinho e Ana, Marrie e Ago, Oswaldo e Cecília. Obrigado por sempre me acompanharem, pelas gentilezas, atenções e, enfim, por me trazerem tantos momentos de alegria que estão guardados comigo profundamente pela eternidade...

Por fim, a todos os meus amigos que fiz durante a vida. Sinto a energia da torcida e inspiração de cada um de vocês. Uma energia forte e pulsante que abastece e direciona positivamente minha vida... Agradeço de coração todos vocês... a cada um de vocês...

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VII
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	XVI
ÍNDICE DE FIGURAS	XVIII
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XXII
Lista de abreviaturas e símbolos	XXV
Contribuição acadêmica (trabalhos apresentados até Julho de 2023):	XXIX
RESUMO	XXXI
Palavras-chave	XXXI
ABSTRACT	XXXII
Key words	XXXII
1. OBJETIVO	34
2. INTRODUÇÃO	34
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
Manufatura aditiva	39
Manufatura aditiva direcionada para peças de cobre	41
Por que usar a manufatura aditiva para produzir peças de cobre?	42
Fusão de cama em pó = SLS Sinterização Seletiva a Laser = Powder Bed Fusion. Impressoras 3D fusion 3D de copper powder Bed	43
Cais de aglutinante = BJ = Binder Jetting = Jateamento de ligante. Impressoras 3D do aglutinador de cobre.	47
Extrusão de materiais = FDM ou FFF Fused Deposition Modeling. Impressoras 3D de deposição metálica de cobre e deposição metálica	50
Deposição de Energia Direcionada = DED, Fusão Seletiva a Laser = SLM e spray a Spray a frio.	54
Foto polimerização por IV = Foto polimerização em cuba = SLA = Estereolitografia = DLP = Processamento por Luz Direta	57
Avaliação das técnicas de MA	59
Uso do cobre para peças produzidas por impressão 3D	59
Polímeros utilizados como aditivo ou veículo para transporte e processamento do metal para uso na impressora 3D	61
ABS	61

Polidopamina	70
SEBS, Anidrido maleico e o SEBS graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA)	73
Processamento de compósitos para dispersão adequada das matérias-primas	84
Breve histórico sobre processamento de polímeros e compósitos	86
Atrito para fusão do polímero na etapa de dispersão do pó metálico na câmara de processamento termocinético.....	90
Forças de coesão e adesão	91
Tratamento superficial do metal. Encapsulamento prévio com polidopamina e posteriormente com SEBS-g-MA.	92
Efeitos da partícula metálica nas propriedades físicas e químicas do compósito	92
Polaridade dos compósitos com a utilização dos compatibilizantes e agentes interfaciais	93
Técnicas de caracterização utilizadas no trabalho.....	94
Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	94
EDS (Eletronical De Scanning).....	95
Resistência a tração	96
Ensaio de fluidez. Melt Volume Rate.....	97
Utilização de avaliações reológicas para determinação, caracterização e avaliação dos compósitos.	99
Medições de ângulo de contato, energia livre e construção do envelope de molhabilidade.	100
4. PARTE EXPERIMENTAL	116
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	116
4.1.1 Matérias-primas utilizadas.....	116
4.1.2 Equipamentos utilizados.....	118
4.2 PARTE 1: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	119
4.2.1 Métodos	119
4.2.1.1Preparo do substrato de cobre.....	119
4.2.1.2 Recobrimento do substrato de cobre com polidopamina	119
4.2.1.3 Preparo dos filmes poliméricos de ABS, SEBS-g-MA e suas misturas	120
4.2.1.4 Medida de ângulo de contato	125
4.2.1.5 Determinação de energia livre de superfície (ELS)	125
4.2.1.6 Construção do envelope de molhabilidade	128
4.2.2 Resultados e Discussão referentes a PARTE 1	129
4.3 PARTE 2: PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE COBRE EM ABS COMO MATRIZ	143
4.3.1 Métodos	143
4.3.1.1 Revestimento de micropartículas de cobre com Polidopamina	143

4.3.1.2	Preparação dos compósitos de cobre em matriz ABS.....	145
4.3.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS).....	147
4.3.1.4	Ensaio de tração em equipamento de testes universal (Instron).....	147
4.3.1.5	Ensaio de fluidez “Melt Volume Rate - M.V.R.” em equipamento de testes MF20 Instron.....	147
4.3.1.6	Medições reológicas oscilatórias de cisalhamento.....	148
4.3.2	Resultados e Discussão referentes a PARTE 2.....	149
4.3.2.1	Avaliações da superfície de cobre com o uso de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS).....	149
4.3.2.2	Análise das propriedades mecânicas.....	150
4.3.2.3	Análise dos resultados de módulo na tração.....	152
4.3.2.4	Análise dos resultados de resistência na tração no limite de escoamento.....	154
4.3.2.5	Análise dos resultados de alongamento na tração.....	156
4.3.2.6	Análise percentual final das propriedades mecânicas (resistência, módulo e alongamento) de acordo com os incrementos de polidopamina e SEBS-g-MA.....	159
4.3.2.7	Morfologia das amostras de Cobre + ABS produzidas.....	161
4.3.2.8	Avaliação via microscopia da adesão influenciada pela polidopamina e SEBS-g-MA.....	165
4.3.2.9	Densidade de energia coesiva (E_c).....	166
4.3.2.10	Viscosidade complexa.....	167
4.3.2.11	Espectro de relaxamento ponderado, $\lambda^*H(\lambda)$	171
4.3.2.12	Gráfico Cole-Cole.....	174
4.3.2.13	Módulo de armazenamento e perda.....	176
4.3.2.14	Fator de amortecimento ($\tan \delta$).....	179
4.3.2.15	Dissipação viscosa e a camada de interfase imobilizada (parâmetro b).....	181
4.3.2.16	Fatores de eficiência de reforço (r) e adesão (A).....	184
4.4	PARTE 3: SISTEMAS CONTENDO CONCENTRAÇÕES MAIS ELEVADAS DE COBRE.....	188
4.4.1	Características do cobre * Metalpó para compósitos com mais elevada concentração em matriz polimérica.....	188
4.4.2	Resultados e Discussão referentes a PARTE 3.....	189
4.4.2.1	Análise da superfície do cobre* Metalpó por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS).....	189
4.4.2.2	Preparação dos compósitos com cobre* Metalpó em matriz ABS.....	191
4.4.2.2	Avaliação via microscopia das amostras produzidas com cobre* Metalpó.....	193
4.4.2.3	Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133.....	193

4.4.2.4	Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133. Avaliação das amostras produzidas com Cobre Sigma	195
4.4.2.5	Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133. Avaliação comparativa das amostras produzidas com Cobre Sigma versus Cobre* Metalpó.....	197
4.4.2.6	Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133 das amostras produzidas com cobre* Metalpó.....	200
4.4.2.7	Análise das propriedades mecânicas das amostras produzidas com cobre* Metalpó. .	202
4.4.2.8	Análise dos resultados de módulo na tração das amostras produzidas com cobre* Metalpó.	203
4.4.2.9	Análise dos resultados de resistência à tração das amostras produzidas com cobre* Metalpó.	205
4.4.2.10	Análise dos resultados de alongamento na ruptura das amostras produzidas com cobre* Metalpó.	206
4.4.2.11	Análise percentual final das propriedades mecânicas (resistência, módulo e alongamento) das amostras produzidas com o cobre * Metalpó.	207
4.4.2.12	Análise comparativa das propriedades mecânicas das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.	209
4.4.2.13	Análise comparativa de resultados de Módulo de elasticidade das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.	210
4.4.2.14	Análise comparativa de resultados de Resistência à tração no limite de escoamento das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.	212
4.4.2.15	Análise comparativa de resultados de alongamento na tração das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.	215
5.	CONCLUSÕES.....	218
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	222
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	223
	Material Complementar	245

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Processos mais comuns utilizados para obtenção de peças metálicas: vantagens e desvantagens principais, características gerais.	40
Tabela 2: Impressoras 3D de fusão de pó habilitadas para cobre.	44
Tabela 3: Impressoras de cais aglutinante habilitados para cobre.	48
Tabela 4: Impressoras FDM 3D habilitadas para cobre.	51
Tabela 5: Equipamentos MA de Spray frio (DED) habilitados para cobre.	56
Tabela 6: impressoras SLA para impressão de cobre habilitadas.	58
Tabela 7: avaliação qualitativa entre os parâmetros das técnicas de MA.	59
Tabela 8: resumo comparativo dos principais equipamentos utilizados para processamento de compósitos.	89
Tabela 9: Substâncias químicas e matérias-primas utilizadas no trabalho experimental.	116
Tabela 10: Equipamentos utilizados no trabalho experimental.	118
Tabela 11: Soluções poliméricas de ABS e SEBS-g-MA.	121
Tabela 12: Nomenclatura e composição dos filmes poliméricos preparados por deposição rotativa.	123
Tabela 13: Líquidos utilizados para medir θ_m , modelos teóricos para determinar γ_{stotal} total e suas componentes.	126
Tabela 14: Dados de tensão superficial dos líquidos utilizados neste trabalho.	127
Tabela 15: Temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros utilizados neste trabalho. T_g de misturas poliméricas foram determinadas pela equação de Flory-Huggins.	128
Tabela 16: Ângulo de contato medidos (θ_m) dos líquidos na superfície das amostras.	131
Tabela 17: Resultados obtidos de energia livre de superfície (e suas componentes) para as amostras, usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).	132
Tabela 18: Valores de ELS (γ_{total}) e suas componentes reportados na literatura para materiais utilizados nesta pesquisa.	133
Tabela 19: Desvio acumulado ($\delta\gamma_{stotal}$) dos resultados de energia livre de superfície obtidos por cada um dos modelos teóricos.	134
Tabela 20: Resultados obtidos de trabalho de coesão (W_c) usando diferentes modelos teóricos clássicos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).	135

Tabela 21: Resultados de tensão interfacial (γ_{c-s}) do cobre e polidopamina/cobre com diferentes amostras obtidos com θ_m , usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).	137
Tabela 22: Resultados de trabalho de adesão superficial (W_{c-s}) do cobre e polidopamina/cobre com diferentes amostras obtidos com θ_m , usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).....	138
Tabela 23: Resultados de coeficiente de espalhamento (S_{c-s}) de diferentes amostras sobre a superfície de cobre e de polidopamina/cobre (cobre recoberto com polidopamina). Valores obtidos com θ_m , usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).	139
Tabela 24: Amostras de cobre + ABS planejadas e produzidas (✓) mediante o uso de equipamento termocinético (drais).....	145
Tabela 25: Amostras de cobre + ABS planejadas, produzidas (✓) por equipamento termocinético (drais) e as amostras que foi possível a obtenção de corpos de prova e posteriormente a análise dos resultados mecânicos (✓).	151
Tabela 26: Resultados mecânicos conforme ISO527 obtidos (módulo na tração, resistência à tração no limite de escoamento e alongamento) a velocidade de 50mm/min.	152
Tabela 27: Resultados comparativos com a amostra inicial sem cobre versus as demais amostras com e sem as variáveis (“tratamento com polidopamina” e “SEBS-g-MA”) tabela com as informações gerais.....	159
Tabela 28: Resultados comparativos com a amostra inicial sem cobre versus as demais amostras com e sem as variáveis (“tratamento com polidopamina” e “SEBS-g-MA”) tabela compilada resumida.	160
Tabela 29: Dados de cisalhamento reológico (a 230 ° C): densidade de energia coesiva (E_c), módulo de armazenamento crítico (G_c') e deformação crítica de oscilação (γ_c).....	167
Tabela 30: Parâmetros do modelo da lei da potência para a viscosidade complexa (a 230 ° C): índice de consistência (K), índice de potência (n) e coeficiente de ajuste (R^2).	170
Tabela 31: Dados de cisalhamento reológico: módulo de interseção dinâmica (G_c), frequência de interseção dinâmica (ω_c), declive terminal de G' e G''	179
Tabela 32: Amostras de cobre (Sigma e *Metalpó) + ABS planejadas e produzidas (✓) utilizando-se o equipamento termocinético (drais).	191
Tabela 33: Resultados em $cm^3/10min$ compilados de fluidez à temperatura de 230 °C (amostras produzidas com cobre Sigma e cobre* Metalpó) Melt Volume Rate (M.V.R. a 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg).	194
Tabela 34: Resultados em $cm^3/10min$ das amostras produzidas com cobre Sigma M.V.R. 230 oC (2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg) e comparativo com ABS2 e SEBS-g-MA.	195
Tabela 35: Resultados em $cm^3/10min$ de M.V.R. 230 oC comparativos entre as amostras produzidas com cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) e cobre* Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).	198

Tabela 36: Resultados em $\text{cm}^3/10\text{min}$ de M.V.R. a 230 oC / 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg de todas as amostras produzidas com cobre* Metalpó.....	201
Tabela 37: Compilamento dos resultados mecânicos obtidos com as amostras de maior concentração com uso do cobre* Metalpó.....	203
Tabela 38: Resultados comparativos com a amostras produzidas com cobre* Metalpó com as informações gerais e resultados mecânicos (módulo, resistência e alongamento na tração).	208
Tabela 39: Resultados comparativos em percentual dos resultados mecânicos (módulo, resistência e alongamento na tração) das amostras produzidas com cobre* Metalpó.	208
Tabela 40: Valores obtidos das microscopias utilizados para o cálculo de diâmetro médio do cobre *Metalpó (valores em $\mu\text{ m}$).	250
Tabela 41: Valores obtidos da microscopia utilizados para o cálculo de diâmetro médio do cobre Sigma (valores em $\mu\text{ m}$).....	251

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de Young de equilíbrio trifásico (sólido, líquido e gás).	100
Equação 2: Equação para cálculo do trabalho de adesão.....	101
Equação 3: Equação para cálculo de trabalho de coesão W_c	102
Equação 4: equação de Young-Dupré para cálculo de trabalho de adesão W_{ab}	102
Equação 5: equação generalizada de Wenzel-Cassie-Baxter.....	102
Equação 6: equação para cálculo do fator de rugosidade (r).	103
Equação 7: equação para cálculo do coeficiente de espalhamento (S_{ab}).	104
Equação 8: equação para cálculo da energia de superfície (γ_i) de um material i	104
Equação 9: média geométrica (equação com uso do método de Fowkes estendido por Owens e Wendt).	104
Equação 10: equação linear para cálculo das componentes dispersiva (γ_{sd}) e a componente polar (γ_{sp}) da energia de superfície do sólido.	105
Equação 11: equação para cálculo de tensão interfacial (γ_{ab}) entre duas fases (pelo método da média geométrica de Fowkes estendido por Owens e Wendt).	105
Equação 12: componentes dispersiva ($\gamma_{ld}\phi$) da energia de superfície do líquido.	106
Equação 13: componente polar ($\gamma_{lp}\phi$) da energia de superfície do líquido.	106
Equação 14: função envelope de molhamento $R(\phi)$	108
Equação 15: equação para o cálculo de parâmetro de molhabilidade $R(\phi)$ em função de ϕ e θ	108
Equação 16: equação para o cálculo de os parâmetros γ_{Ld} no envelope de molhabilidade calculado em função de ϕ e θ	108
Equação 17: equação para o cálculo de os parâmetros γ_{Lp} no envelope de molhabilidade calculado em função de ϕ e θ	109
Equação 18: energia livre de superfície (ELS) de polímeros ($\gamma_{p\text{total}}$) em função da temperatura.	109
Equação 19: equação para o cálculo do parâmetro γ_{Ld} no envelope de molhabilidade para um substrato polimérico em função da temperatura do polímero (T), ϕ e θ	110

Equação 20: equação para o cálculo do parâmetro γLp no envelope de molhabilidade para um substrato polimérico em função da temperatura do polímero (T), ϕ e θ	110
Equação 21: equação para o cálculo da média harmônica em virtude do método de Wu.	111
Equação 22: equação para o cálculo da tensão interfacial γ_{ab} entre duas fases (a e b) com o uso do modelo da média harmônica.	111
Equação 23: Equação de estado fazendo uso da regra de Berthelot.	112
Equação 24: Equação para o cálculo do trabalho de adesão W_{sl} (regra de Berthelot estendido). .	112
Equação 25: equação para o cálculo de tensão interfacial γ_{ab} entre duas fases (a e b) (regra de Berthelot).	112
Equação 26: Equação para cálculo de energia de superfície de um material (método de van Oss, Good e Chaudhury).	113
Equação 27: equação para o cálculo do componente ácido-base de curto alcance (γ_{iAB}).	113
Equação 28: equação de relação com o uso do modelo de Lifshitz-van der Waals ácido-base.....	114
Equação 29: equação para o cálculo do trabalho de adesão W_{ab} entre duas fases.....	114
Equação 30: equação para o cálculo de tensão interfacial total γ_{ab} entre duas fases.	114
Equação 31: equação para o cálculo da componente dispersiva do sólido γ_{sLW} com o uso de líquido de teste apolar ($\gamma_{LAB} = 0$).....	115
Equação 32: equação para cálculo de desvio acumulado $\delta\gamma_{stotal}$ dos resultados de energia livre de superfície de cada modelo γ_{stotal} em relação aos valores de referência $\gamma_s - referênciatotal$..	127
Equação 33: A e B equação 8 expandida.....	140
Equação 34: densidade de energia coesiva (E_c).....	166
Equação 35: equação do modelo da lei de potência	169
Equação 36: equação do fator de amortecimento ($\tan \delta$).	179
Equação 37: Equação de cálculo da dissipação viscosa (V_d)	181
Equação 38: equação do fenômeno interfacial (parâmetro b) da camada interfase imobilizada	182
Equação 39: equação de Einstein modificada para cálculo do fator de eficiência do reforço	184
Equação 40: fator de adesão (A) para avaliação da resposta mecânica ao cisalhamento	185

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Etapas da produção de peças metálicas com uso de manufatura aditiva.	35
Figura 2: Exemplos de peças de cobre produzidas pelo método de manufatura aditiva.	41
Figura 3: Dissipador de calor de cobre impresso em 3D de Markforged.	42
Figura 4: TruPrint 1000 Impressora 3D Green Edition da Trumpf.	43
Figura 5: Fabricação aditiva de peças de cobre da GNK Powder Metalurgy.	44
Figura 6: Processo de MA por fusão de cama em pó ou sinterização seletiva a laser.	46
Figura 7: Impressora de cais aglutinante P2500 da Digital Metal com pó de cobre.	47
Figura 8: Processo de MA por cais aglutinante ou jateamento de ligante.	49
Figura 9: Peças de cobre 3D impressas na impressora Metal X da Markforged.	50
Figura 10: Processo de MA por deposição por extrusão de materiais.	53
Figura 11: Impressora 3D de spray a frio WarpSpee3D.	54
Figura 12: Forro de bocal de foguete de cobre, brilhoso martelo do engenheiro de cobre, e um grampo de cabo de cobre 3D impresso por Spee3D.	55
Figura 13: Processo de MA por deposição de energia direcionada (DED).	56
Figura 14: Peças de cobre do hardware de fabricação aditiva PureForm da Holo.	57
Figura 15: Material de chorume de cobre para impressão 3D.	58
Figura 16: Processo de MA por fotopolimerização.	58
Figura 17: Motor elétrico PMS do VW ID.3 (uso do cobre necessário no rotor, na bobina e no estator).	61
Figura 18: Efeitos da composição química nas propriedades do ABS [80].	63
Figura 19: Aspecto físico do ABS produzido pelo processo de emulsão: aspectos intermediários e finais.	64
Figura 20: Aspecto físico do ABS produzido pelo processo de massa: aspectos intermediários e finais.	64
Figura 21: Representação esquemática da atuação do compatibilizante na interface de misturas.	69
Figura 22: Fluxograma da formação da polidopamina em superfície a ser recoberta.	71
Figura 23: Estrutura molecular do Cloridrato de dopamina $C_8H_{12}ClNO_2$ "DOPA" (2D à esquerda e 3D à direita).	72

Figura 24: Estrutura molecular do TRIS $C_4H_{12}ClNO_3$ Cloridrato de tris(hidroximetil) aminometano - 2D à esquerda e 3D à direita).	72
Figura 25: Estrutura das fases nos copolímeros do tipo A-B-A. Sendo: (A) Blocos rígidos e (B) Blocos flexíveis.	75
Figura 26: Estrutura molecular do SBS.	75
Figura 27: Estrutura do SEBS.	76
Figura 28: Estrutura molecular do anidrido maleico $C_4H_2O_3$ (2D à esquerda e 3D à direita).	77
Figura 29: Incorporação do anidrido maleico nos polímeros.	78
Figura 30: Substâncias mais utilizadas em reações de graftização.	79
Figura 31: Estrutura molecular do peróxido de benzoíla $C_{14}H_{10}O_4$ (2D à esquerda e 3D à direita).	81
Figura 32: Esquema do mecanismo de decomposição de peróxido de benzoíla.	81
Figura 33: Esquema de mecanismo de reações químicas de graftização de AMa em Polímeros.	83
Figura 34: esquema e maquinário termocinético (drais).	84
Figura 35: esquema das fases da mistura no interior da câmara de mistura do equipamento termocinético.	85
Figura 36: primeira extrusora corrotante interpenetrante.	86
Figura 37: esquema do princípio básico de misturas: dispersiva versus distributiva.	87
Figura 38: Ilustração de experiências (forças de coesão e adesão).	91
Figura 39: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS).	95
Figura 40: Máquina universal de testes Instron.	96
Figura 41: Equipamento de medição de fluidez Instron modelo MF20.	98
Figura 42: Tensões interfaciais γ_{sv} (entre sólido-vapor), γ_{sl} (entre sólido-líquido) e γ_{lv} (entre líquido-vapor) formando, no equilíbrio, um ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade (θ_e).	101
Figura 43: Envelope de molhabilidade para um substrato com uma série de líquidos (A, B, C e D), usando $\theta_e = 90^\circ$ [149 Adaptado].	107
Figura 44: sequência de etapas para recobrimento dos substratos de cobre com polidopamina. ...	120
Figura 45: Processo para diluição e obtenção: a) ABS em solução e b) SEBS-g-MA em solução.	121
Figura 46: esquema de obtenção das amostras em solução: ABSp, ABS05, ABS1, ABS2 e SEBS-g-MA.	122

Figura 47: etapas da deposição rotativa ("spin coating") sobre as lâminas de vidro.....	124
Figura 48: Fotos dos diferentes líquidos sobre as amostras (método da gota séssil). A inclinação das imagens está associada ao não alinhamento da câmera fotográfica (uL significa microlitro, μL).	129
Figura 49: Fotos do diiodometano sobre as amostras (método da gota séssil). A inclinação das imagens está associada ao não alinhamento da câmera fotográfica (uL significa microlitro, μL).	130
Figura 50: Representação esquemática do revestimento das micropartículas de cobre (a) e preparação dos compósitos poliméricos (b).	144
Figura 51: Micrografias SEM e espectros de EDS das micropartículas de cobre após (a) e antes (b) da funcionalização com polidopamina. Micrografias SEM com barras de escala diferentes: 5 μm (a) e 500 μm (b).....	149
Figura 52: Micrografias SEM de ABS: SEBS-g-MA: Cu apresentando partículas de Cu não tratadas a (a) 1NY e (b) 2NY; e Cu após tratamento com DOPA (revestido por polidopamina) em (c) 1YY e (d) 2YY. Imagens coletadas em tensão de aceleração de 20kV.	162
Figura 53: Ilustração esquemática das ligações químicas formadas por reações in situ na interface entre o ABS: SEBS-g-MA e as micropartículas de cobre: (a) não revestidas; e (b) revestido por polidopamina	164
Figura 54: micrografias SEM para comparação das amostras 2NN (Figura da esquerda) versus 2YY (direita)	165
Figura 55: Viscosidade complexa ($ \eta^* $) versus frequência angular (ω) para as amostras a 230 ° C.	168
Figura 56: Espectros de relaxação ponderados e suas primeiras curvas derivadas para as amostras a 230 ° C.	172
Figura 57: Gráficos de Cole-Cole (η'' versus η') para as amostras a 230 °C.	176
Figura 58: Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') versus frequência angular (ω) para as amostras a 230 ° C.	177
Figura 59: Fator de amortecimento ($\tan \delta$) versus frequência angular (ω) para as amostras a 230 ° C.	180
Figura 60: (a) Dissipação viscosa V_d e (b) camada de interfase imobilizada (parâmetro b) versus ω para as amostras a 230 ° C.	183
Figura 61: (a) Fator de eficiência do reforço (r) e (b) fator de adesão (A) versus ω para as amostras a 230 ° C.	186
Figura 62: Micrografias SEM e espectros de EDS das micropartículas de cobre após (a) e antes (b) da funcionalização com polidopamina. Micrografias SEM com barras de escala diferentes: 5 μm (a) e 50 μm (b).....	190

Figura 63: Micrografias SEM das amostras produzidas com o cobre Sigma (a) *1ny, (b) *1yy, (c) *2ny, (d) *2yy, (e) *3yy, (f) *4yy, (g) *9yy. Micrografias SEM	193
Figura 64: aspecto da amostra de ABS + cobre recoberto com polidopamina + SEBS-g-MA recém retirada da câmara de processamento drais	245
Figura 65: visual da prensa utilizada no momento da produção da placa da amostra	246
Figura 66: aspecto da amostra prensada de ABS + cobre recoberto com polidopamina + SEBS-g-MA	247
Figura 67: Gráfico de Viscosidade complexa ($ \eta^* $) versus Módulo complexo ($ G^* $) para amostras testadas à temper. 230 °C	247
Figura 68: gráfico de gráfico de van-Gurp-Palmen para as amostras testadas na temper. 230°C.....	248
Figura 69: Gráfico de Han (G' versus G'') para amostras testadas na temper. 230°C	248
Figura 70: Microscopias utilizadas para cálculos de diâmetro médio do cobre *Metalpó.	249
Figura 71: Microscopia utilizada para cálculos de diâmetro médio do cobre Sigma.	251
Figura 72: Imagens comparativas entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1NN	252
Figura 73: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1YN	252
Figura 74: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1NY	253
Figura 75: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1YY	253
Figura 76: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2NN	253
Figura 77: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2YN	254
Figura 78: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2NY	254
Figura 79: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2YY	254

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Quantidade de cobre utilizado em veículos elétricos em comparação com carros convencionais (kg/veículo) (uso do cobre na bateria e nos motores elétricos).	60
Gráfico 2: Gráfico de tensão (MPa) x deformação (%)	97
Gráfico 3: Envelopes de molhabilidade ($\theta = 0^\circ$) determinados com os resultados de energia de superfície livre (ELS) obtidos pelo modelo MGa, em diferentes temperaturas: (A) 26 °C e (B) 220 °C.	142
Gráfico 4: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) de todas as amostras produzidas.	152
Gráfico 5: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.....	153
Gráfico 6: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.	154
Gráfico 7: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) de todas as amostras produzidas.....	154
Gráfico 8: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.	155
Gráfico 9: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja, 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.....	156
Gráfico 10: Alongamento na tração ISO527 (%) de todas as amostras produzidas.	157
Gráfico 11: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.	158
Gráfico 12: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja, 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.	158
Gráfico 13: Resultados percentuais comparativos com a amostra inicial sem cobre (100%) versus as demais amostras (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) gráficos em percentuais compilados dos resultados mecânicos (tração, módulo e alongamento).....	160
Gráfico 14: Curvas de fluidez a 230 °C (amostras produzidas com cobre Sigma e cobre* Metalpó) Melt Volume Rate (M.V.R. a 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg).....	194

Gráfico 15: Resultados visuais das amostras produzidas com cobre Sigma M.V.R. 230 °C (2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg) e comparativo com ABS2 e SEBS-g-MA.....	195
Gráfico 16: M.V.R. a 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.	196
Gráfico 17: M.V.R. 230 °C à 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja, 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.	197
Gráfico 18: Resultados visuais de M.V.R. 230 °C comparativos entre as amostras produzidas com cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) e cobre* Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).....	198
Gráfico 19: M.V.R. comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy), ou seja, 1NY versus 2NY / *1ny versus *2ny e 1YY versus 2YY / *1yy versus *2yy.	199
Gráfico 20: M.V.R. comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, *1ny, 2NY e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, *1yy, 2YY e *2yy), ou seja, 1NY versus 1YY / *1ny versus *1yy e 2NY versus 2YY / *2ny versus *2yy.....	200
Gráfico 21: Resultados visuais de M.V.R. a 230 oC / 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg de todas as amostras produzidas com cobre* Metalpó.	201
Gráfico 22: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) de todas as amostras produzidas com cobre* Sigma.....	204
Gráfico 23: Resistência à tração ISO527 (MPa) das amostras produzidas com cobre* Metalpó.....	205
Gráfico 24: Resultados de alongamento na ruptura ISO527 (MPa) das amostras produzidas com cobre* Metalpó.....	207
Gráfico 25: Resultados percentuais comparativos com a amostra sem cobre (ABS2=100%) versus amostras produzidas com cobre* Metalpó. Gráficos em percentuais compilados dos resultados mecânicos (Módulo, resistência e alongamento na ruptura).....	209
Gráfico 26: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras produzidas com cobre sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) versus cobre metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).	210
Gráfico 27: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy).	211
Gráfico 28: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy).	212

Gráfico 29: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras produzidas com cobre sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) versus cobre metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).....	213
Gráfico 30: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy).....	214
Gráfico 31: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy).....	215
Gráfico 32: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras produzidas com cobre sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) versus cobre metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).....	216
Gráfico 33: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy).	217
Gráfico 34: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy)....	218

Lista de abreviaturas e símbolos

A = fator de adesão

ABS = Terpolímero de Acrilonitrila Butadieno Estireno

ABS_p = amostra de ABS Magnum® 3325 MT Trinseo utilizado no trabalho

ABS05 = amostra de ABS_p com 0,5% de SEBS-g-MA Kraton® FG1901

ABS1 = amostra de ABS_p com 1% de SEBS-g-MA Kraton® FG1901

ABS2 = amostra de ABS_p com 2% de SEBS-g-MA Kraton® FG1901

A-B = modelo de Lifshitz-van der Waals ácido-base (van Oss, Good e Chaudhury) para cálculo de ângulo de contato

AMa = Anidrido Maleico

b = parâmetro b = camada de interfase imobilizada

BJ = Bider Jetting

DED = Deposição de Energia Direcionada

DIIO = Diiodometano

DMSO = Dimetilsulfóxido

DOPA = Cloridrato de dopamina - C₈H₁₂Cl NO₂

EE-B = modelo da Equação de Estado (regra de Berthelot) para cálculos de ângulo de contato

E_c = energia coesiva

ELS = energia livre de superfície (γ)

EtG = Etileno Glicol

FDM = Fused Deposition

FTIR = Infravermelho por Transformada de Fourier

G' = módulo de armazenamento

G'' = módulo viscoso ou módulo de perda

$G'c$ = módulo de armazenamento crítico

$|G^*|$ = módulo complexo

I.F. = Índice de Fluidez (o mesmo que M.F.R., porém utilizado no meio industrial assim como

M.F.I. = Melt Flow Index)

K = índice de consistência

MA = Manufatura Aditiva = tecnologia de impressão 3D

MEC = Metil-etil-cetona

MEV = SEM = Microscopia Eletrônica por Varredura

M.F.R. = MFR = Melt Flow Rate

M.F.I. = MFI = Melt Flow Index (o mesmo que M.F.R.: porém o MFI é utilizado informalmente no meio industrial assim como I.F. = Índice de Fluidez)

M.V.R. = MVR = Melt Volume Rate (similar ao M.F.R.), onde os resultados são determinados em $\text{cm}^3/10\text{min}$

MGa = modelo da Média geométrica para cálculos de ângulo de contato (Fowkes estendido por Owens e Wendt) – Método analítico

MGg = modelo da Média geométrica para cálculos de ângulo de contato (Fowkes estendido por Owens e Wendt) – Método gráfico

MH = modelo da Média Harmônica (Wu) para cálculos de ângulo de contato

$|\eta^*|$ = viscosidade complexa

$|\eta_0^*|$ = viscosidade complexa de taxa de cisalhamento zero

$|\eta_\infty^*|$ = viscosidade de taxa de cisalhamento infinita

η'' = viscosidade fora de fase

η' = viscosidade dinâmica

parâmetro b = b = camada de interfase imobilizada

r = eficiência de reforço

SEBS = elastômero termoplástico de Estireno, Etileno, Butadieno, Estireno.

SEBS-g-MA = SEBS graftizado com Anidrido Maleico

SEM = MEV = Scanning Electron Microscope

SLS = Sinterização Seletiva a Laser

$\tan \delta$ = fator de amortecimento

$\tan \delta_c$ = fator de amortecimento do compósito

$\tan \delta_p$ = fator de amortecimento da matriz polimérica

THF = Tetrahidrofurano

TRIS = Cloridrato de tris(hidroximetil) aminometano - $C_4H_{12}ClNO_3$

TRIOS = software de cálculos reológicos da empresa TA instruments

1NN = amostra com 1:1 de cobre Sigma com ABSp

1YN = amostra com 1:1 de cobre Sigma recoberto com polidopamina com ABSp

1NY = amostra com 1:1 de cobre Sigma com ABS2

1YY = amostra com 1:1 de cobre Sigma recoberto com polidopamina com ABS2

2NN = amostra com 2:1 de cobre Sigma com ABSp

2YN = amostra com 2:1 de cobre Sigma recoberto com polidopamina com ABSp

2NY = amostra com 2:1 de cobre Sigma com ABS2

2YY = amostra com 2:1 de cobre Sigma recoberto com polidopamina com ABS2

*1ny = amostra com 1:1 de cobre *Metalpó com ABS2

*1yy = amostra com 1:1 de cobre *Metalpó recoberto com polidopamina com ABS2

*2ny = amostra com 2:1 de cobre *Metalpó com ABS2

*2yy= amostra com 2:1 de cobre *Metalpó recoberto com polidopamina com ABS2

*3yy= amostra com 3:1 de cobre *Metalpó recoberto com polidopamina com ABS2

*4yy= amostra com 4:1 de cobre *Metalpó recoberto com polidopamina com ABS2

*9yy= amostra com 9:1 de cobre *Metalpó recoberto com polidopamina com ABS2

γ = taxa de cisalhamento

γ = ELS = energia livre de superfície sólida

γ_s^{total} = ELS total de um determinado sólido

γ_l^p = ELS de um determinado líquido, componente polar

γ_l^d = ELS de um determinado líquido, componente dispersiva

γ_c = deformação crítica de oscilação

λ_c = tempo de relaxamento de fusão

$\delta\gamma_s^{total}$ = somatória do desvio acumulado do ELS total de um sólido

θ = medida de ângulo de contato

uL = μ L = microlitro

Vd = dissipação viscosa

Wc = trabalho de adesão

ω = frequência angular

$\lambda^*H(\lambda)$ = espectro de relaxamento ponderado para cálculos reológicos

Contribuição acadêmica (trabalhos apresentados até Novembro de 2023):

Os resultados parciais deste trabalho foram apresentados em revista internacional, congressos e livro, conforme descritos em ordem cronológica:

Trabalho completo publicado na revista internacional “Journal of Applied Polymer Science”:

SAKAHARA, R.; WANG, S. H.; da SILVA, D. J.. "Composites of ABS with SEBS-g-MA and copper microparticles modified by mussel-bioinspired polydopamine: A comparative rheological study" (Research Article, No. app.20212045R1) Journal of Applied Polymer Science. 2021

Endereço eletrônico: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.51768>

Apresentação no congresso internacional “44th Annual Macro Symposium” - University of Michigan”

SAKAHARA, R.; HUI, W. S. ; SILVA, DANIEL J.D. "Polydopamine bioinspired compatibilizer for ABS/PEW/Copper composites" - 44th Annual Macro Symposium” - University of Michigan” – Online poster presentation - October 20th and 21st, 2021

Capítulo publicado no livro “Eng.de Materiais e Metalúrgica: tudo à sua volta, vol.2”:

Sakahara, Rogerio Massanori; Hui, Wang Shu ; Silva, Daniel José da ; Henriques, Luiz . COMPARAÇÃO ENTRE POLI (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) E POLIPROPILENO (PP). POR QUE POLÍMEROS COM ÍNDICE DE FLUIDEZ SIMILARES NÃO APRESENTAM O MESMO DESEMPENHO TÉRMICO E MECÂNICO? In: Henrique Ajuz Holzmann; João Allamuta. (Org.). Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua Volta 2. 1ed.Ponta Grossa - PR: Atena Editora, 2021, v. , p. 138-150. / Endereço eletrônico: <https://www.atenaeditora.com.br/post-ebo/3970>

Trabalhos completos publicados nos anais do “Congresso Brasileiro de Polímeros de 2019 – 15° CBPol”:

SAKAHARA, R. M.; HUI, W. S. ; HENRIQUES, L. . Avaliação comparativa de algumas resinas de ABS tendo como referência o polipropileno. In: 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019.

SAKAHARA, R. M.; HUI, W. S. ; PASSATORE, C. R. . Avaliação comparativa sobre métodos de mistura de carbonato de cálcio em polipropileno utilizando extrusora dupla rosca e equipamento termocinético. In: 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019.

RESUMO

A produção de peças metálicas a partir do método de manufatura aditiva, impressão 3D, envolvem quatro etapas: 1. produção do compósito metálico; 2. moldagem por impressão 3D pelo método de deposição do material fundido (FDM - Fused Deposition Modeling); 3. extração do ligante (debinding) e 4. Sinterização. Este trabalho foi concentrado na 1ª etapa: produção do compósito metálico. O compósito estudado trata-se de uma combinação de um pó metálico (cobre), uma matriz polimérica (ABS) que serve como veículo para o transporte do metal e por fim, dois agentes interfaciais (polidopamina e SEBS-g-MA) que tiveram o papel de auxiliar a adesão do metal com a matriz polimérica durante todas as etapas de processamento. A originalidade deste trabalho consiste na utilização de um equipamento termocinético robusto o suficiente para produzir compósitos com altíssimas concentrações de cobre com o uso da polidopamina, que foi inspirada na natureza, onde os mexilhões invertebrados utilizam-na para se aderirem em superfícies com excelentes resultados de força de ligação. Como ponto de partida desta avaliação foi feita uma pré análise de polaridade com o uso da técnica de medição dos ângulos de contato das matérias-primas. Para isso, as diferentes combinações de matérias-primas poliméricas (com e sem os agentes interfaciais) foram utilizadas para recobrir superfícies de lâminas de cobre a fim de observar a alteração da polaridade. Observou-se um gradiente de melhora principalmente para as amostras recobertas com polidopamina. Para o uso adequado desta última matéria-prima para recobrimento foi necessária uma etapa de polimerização específica com uso de Cloridrato de tris(hidroximetil) aminometano (TRIS) e cloridrato de dopamina (DOPA). As superfícies das respectivas amostras de cobre recobertas também foram avaliadas por microscopia e EDS. Esta avaliação prévia sobre a polaridade foi fundamental para o prosseguimento e produção dos compósitos deste trabalho, ou seja: ABS + cobre em pó e ABS + cobre em pó encapsulado com a substância (polidopamina) em equipamento termocinético (drais). Inclusive, foi também avaliado a sinergia do uso das duas matérias-primas de função similares: polidopamina e SEBS-g-MA. Após a produção dos compósitos, foram estudados: as propriedades mecânicas, bem como resultados do comportamento reológico destas amostras fazendo uso da técnica de reômetro capilar e, por fim a verificação da morfologia com o auxílio de microscopia eletrônica. A partir destes resultados, um teste secundário foi feito com o objetivo de produzir amostras com maiores concentrações de cobre, sob os mesmos parâmetros de processo contudo utilizou-se o cobre em partículas menores (*Metalpó). Conclui-se que a polidopamina pode ser utilizada com vantagem como agente interfacial, porém o efeito mais evidente foi obtido sinergicamente nas amostras produzidas em conjunto com o SEBS-g-MA. Além disso, os compostos produzidos com cobre de menor partícula apresentam a mesma sinergia e resultados similares aos de partícula maior, com a vantagem da possibilidade de aumento da concentração do metal.

Palavras-chave: Materiais compósitos, Cobre, Materiais compósitos poliméricos, Manufatura aditiva, Impressão 3-D, polímeros, Adesivos, Ligantes, Blendas.

ABSTRACT

The production of metal parts from the additive manufacturing method, 3D printing involves four steps: 1. production of the metal composite; 2. 3D printing molding by the fused deposition modeling (FDM) method; 3. Ligand extraction (debinding) and 4. Sintering. This work was focused on the 1st stage: production of the metallic composite. The studied composite is a combination of a metal powder (copper), a polymeric matrix (ABS- vehicle for transporting the metal), and two interfacial agents (polydopamine and SEBS-g-MA – used for the adhesion of the metal with the polymeric matrix during all stages of processing). The originality of this work consists in the use of a thermokinetic equipment robust enough to produce composites with very high concentrations of copper with the use of polydopamine, which was inspired by nature, where invertebrate mussels use it to adhere to surfaces with excellent bonding strength results. As a starting point of this evaluation, a polarity pre-analysis of the raw materials was made with the use of the technique of measurement of the contact angles. Thus, different combinations of polymeric raw materials (with and without interfacial agents) were used to coat copper sheet surfaces to observe the change in polarity. An improvement gradient was observed mainly for samples coated with polydopamine. For the proper use of this last raw material for coating, a specific polymerization step was required with the use of aminomethathene hydrochloride tris (hydroxymethyl) (TRIS) and dopamine hydrochloride (DOPA). The surfaces of the respective copper samples were also evaluated by microscopy and EDS. This previous evaluation of polarity was fundamental for the continuation and production of the composites of this work, which were ABS + copper powder , and ABS + copper powder encapsulated with the substance polydopamine in thermokinetic equipment (drais). In addition, the synergy of the use of two raw materials with similar functions (polydopamine and SEBS-g-MA) was also evaluated. After the production of the composites, the mechanical properties were studied, as well as the results of the rheological behavior by using the capillary rheometer technique and, finally, the morphology verification with the aid of electron microscopy. After these results, as an attempt to acquire samples with the highest concentration of metal possible, a further group of composites with smaller copper (*Metalpó) were produced, under the same procedures and analysis and they seemed to be successfully developed. It was concluded that polydopamine can be used with advantage as an interfacial agent, but the most evident effect was obtained synergistically in the samples produced with both interfacial agents (polydopamine + SEBS-g-MA). Furthermore, samples with smaller particles of copper have this same synergy and results with the advantage of concentrating more metal.

Key words: Composite materials, Cooper, Polymeric composite materials, Additive manufacturing, 3-D printing, polymers, Adhesives, Binders, Blends

1. OBJETIVO

O principal objetivo do trabalho foi a produção de compósitos com altíssimos teores de cobre na forma de pó utilizando-se um equipamento mais robusto possível.

Devido a esse objetivo principal surgiu a necessidade de avaliação dos tipos de processos existentes e também dos dois ligantes e agentes interfaciais: polidopamina e o SEBS-g-MA. Avaliou-se, portanto, primeiramente a polaridade das combinações destas matérias-primas utilizando-se a técnica do ângulo de contato a partir da gota séssil depositada por líquidos previamente concebidos e utilizados em larga literatura. Com estes resultados da polaridade da superfície, o embasamento para adequação e produção dos compósitos tornou-se mais direcionado.

Outro objetivo prévio ao processamento e produção dos compósitos foi a avaliação da eficácia da polimerização da polidopamina na superfície do cobre. Para isso, foram utilizadas as técnicas de microscopia com EDS acoplado.

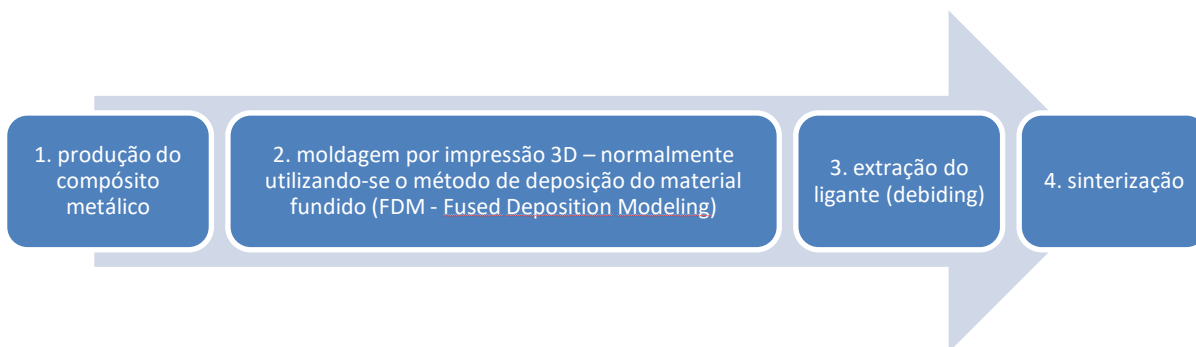
Após estas etapas prévias relacionadas às matérias-primas: objetivou-se a produção das amostras propriamente dita e com isso a avaliação comparativa das amostras em teores de 1:1 e 2:1 de cobre e matriz polimérica. Estas avaliações comparativas foram feitas por meio de resultados de resistência mecânica (módulo na tração e resistência à tração) e ductilidade (por meio do alongamento) utilizando-se o equipamento universal (Instron), bem como resultados do comportamento reológico utilizando-se a técnica de reômetro capilar.

Por fim, o último objetivo foi produzir amostras com teores até o limite máximo possível de cobre utilizando-se um cobre especial de menor dimensão, cobre *Metalpó.

2. INTRODUÇÃO

As etapas da técnica de produção de peças metálicas a partir da MA estudada neste trabalho pode ser visualizada pela Figura 1.

Figura 1: Etapas da produção de peças metálicas com uso de manufatura aditiva.



(fonte: V. M. Lira [74] adaptado)

Este trabalho foi concentrado na 1ª etapa da Figura 1, onde o objetivo principal se concentrou no estudo dos compósitos de cobre metálico em pó e ABS. Devido à alta complexidade da produção destes compósitos uma das matérias-primas essenciais utilizadas neste trabalho foi o SEBS-g-MA. Este agente interfacial foi escolhido devido à sua utilização eficaz em diversos compósitos [1-6]. Outra matéria-prima de função similar utilizado neste trabalho foi a polidopamina. A escolha desta substância foi devido à observação dos mexilhões invertebrados que se aderiam em superfícies com excelente poder de adesão e desta forma inspirou a sua utilização em diversas áreas [7-10], bem como em compósitos [11-15, 16-24]. A técnica de polimerização da polidopamina utilizada neste trabalho foi feita utilizando-se as substâncias: Cloridrato de aminometilmetano tris (hidroximetil) (TRIS) e cloridrato de dopamina (DOPA) [8-10, 25-28].

Os compósitos estudados neste trabalho tiveram o enfoque no uso como matérias-primas para a manufatura aditiva (MA), também conhecida como impressão 3D, isto devido a sua atenção como uma alternativa tecnologicamente viável para a produção de bens com geometrias complexas pelo reduzido uso de matéria-prima e consumo de energia, além da baixa produção de resíduos de fabricação [29, 30].

O uso da modelagem de deposição fundida (FDM), ou fabricação de filamento fundido (FFF), foi direcionado neste trabalho visto que é uma tecnologia MA emergente, altamente versátil e promissora porque seu equipamento é de fácil utilização, comparativamente acessível e permite a obtenção de estruturas 3D complexas com poucas etapas pós-processamento (como limpeza, polimento ou pintura) [31, 32]. Além disso, existe grande flexibilidade na escolha do material (preço acessível e grande diversidade) para a impressão 3D FDM. Além disso, o

trabalho se torna bastante atraente, pois as impressoras FDM são de custo mais vantajosos do que outras tecnologias MA, como por exemplo: a microssinterização a laser (LMS), fusão a laser seletiva (SLM), fusão por feixe de elétrons (EBM), fusão por feixe de elétrons (EBM), sinterização a laser selecionada (SLS), estereolitografia (SLA) e modelagem de rede projetada a laser (LENS) [33] que são utilizadas para produção de peças metálicas.

Outra vantagem para o uso da tecnologia de 3D FDM trata-se do fato que a formação de defeitos microestruturais é amenizada comparado com o uso de impressão de metal convencional 3D de alta energia. Basicamente, a impressão 3D FDM de produtos metálicos é feita em consequência da deposição de filamentos fundidos constituídos de pó metálico em uma matriz polimérica e, após um processo de remoção (debinding) e sinterização para remoção da fase polimérica e consolidação do pó metálico, forma-se uma peça metálica 3D [34]. Este procedimento de impressão FDM é indicado principalmente para produzir peças com ligas metálicas com alto ponto de fusão. Uma das poucas particularidades negativas do processo FDM para utilização em peças metálicas é que há a necessidade de remoção da matriz polimérica por intermédio dos processos de debinding e sinterização após a produção da peça produzida. Com isso, existe a necessidade de cuidados na escolha do solvente para o debinding. Outra particularidade positiva no uso do processo de sinterização é o uso de câmaras fechadas para produção controlada de óxidos, principalmente o CuO, podendo a peça final ser utilizada em dispositivos com diferentes aplicações em semicondutores multifuncionais.

Uma vez que as impressoras 3D FDM são mais baratas do que as demais, o uso deste processo para a prototipagem rápida aumentou substancialmente nas últimas décadas, principalmente usando outros materiais não poliméricos como metais [36] e cerâmicas [37], aumentando-se desta forma a utilização da técnica de MA com estes materiais com este objetivo [33].

Para a escolha do material polimérico, observa-se que o poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) é um terpolímero com boa resiliência mecânica devido às unidades de butadieno em sua estrutura polimérica. Este polímero tem unidades estirênicas que fornecem boa processabilidade e também tem unidades de acrilonitrila elevam as interações químicas polares entre as cadeias de polímero; essas duas substâncias formam uma mesofase polimérica com uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente alta de 102 a 107 ° C [38, 39]. Desta forma, o terpolímero apresenta excelentes propriedades para uso em aplicações tecnológicas devido à estabilidade dimensional, tenacidade e aparência de superfície [40].

Além disso, o ABS soma a excelente ductilidade por apresentar alta resistência ao impacto, durabilidade e alta estabilidade dimensional, podendo ser aplicado em amplas áreas, por exemplo na confecção de carcaças de computadores e equipamentos eletrônicos, bem como na produção de dispositivos estruturais isolantes para a indústria automotiva [41].

Muitos produtos químicos têm sido usados para incorporar novos grupos funcionais na interface entre as matérias-primas de um compósito e geralmente aumentam a adesão por meio da formação de ligações químicas primárias nesta região crítica dos sistemas multifásicos. O anidrido maleico (AMa) tem sido amplamente aplicado para esse fim, atuando como agente de acoplamento para compatibilizar diversos sistemas poliméricos multifásicos [4], incluindo aqueles baseados em matriz polimérica ABS. Geralmente, AMa é grafitizado na cadeia polimérica de um polímero, como SEBS e polipropileno isotático (PP) atuando como um compatibilizante. O SEBS enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) tem sido usado como um agente de endurecimento e compatibilizador polimérico de diferentes sistemas poliméricos, como PLA: SEBS [5], PP: celulose [4] e ABS: SEBS [6].

Atualmente, a prioridade tem sido dada a produtos químicos não tóxicos para tornar os novos materiais mais amigáveis do ponto de vista ambiental e da saúde [25]. Desta forma, os revestimentos de superfície por polidopamina e seus derivados químicos têm sido adotados como uma interessante alternativa para aumentar a adesão entre metais, cerâmicas e polímeros [16]. Esse processo de modificação de superfície é inspirado no método de adesão adotado por mexilhões invertebrados para fixação em diferentes substratos, úmidos ou secos, com alta força de ligação. Este mecanismo de proteína adesiva de mexilhão bioinspirado tem potencial para aplicação em várias áreas [7], principalmente na ciência dos materiais [8-10, 16-20], .

Porosidade, circularidade, capacidade de impressão e distorção de monocamadas impressas são parâmetros 3D FDM para avaliação quantitativa e qualitativa, e podem ser analisados por diferentes técnicas (microscópio eletrônico de varredura, microscopia óptica, paquímetro etc.), conforme detalhado na literatura [42– 44]. Nesse sentido, a caracterização reológica de sistemas de polímeros para impressão 3D FDM é uma ferramenta poderosa para identificar se há uma correspondência entre a viscosidade do material e a característica da zona de impressão 3D para o equipamento FDM. De acordo com Calafel et al. [45], a zona de impressão 3D depende das características operacionais da impressora FDM, como velocidade de impressão e dimensões da agulha (raio, diâmetro e comprimento). Normalmente, a viscosidade aparente do sistema termoplástico deve estar entre 1000 Pa.s (a uma taxa de

cisalhamento, $\dot{\gamma}$, de 5 s⁻¹) e 10 Pa.s (com $\dot{\gamma} = 1000$ s⁻¹) na temperatura de impressão do polímero [45]. Além disso, medições reológicas do comportamento fundido de sistemas poliméricos são fundamentais para entender sua relação estrutura-propriedade e a processabilidade, identificando a formulação e as condições de processamento ou impressão 3D mais adequadas [5].

Avaliações prévias de matérias-primas são primordiais para o sucesso de um trabalho de obtenção de compósitos bem dispersos com suas matérias-primas bem aderidas. Portanto, medições de polaridade superficial de cada componente a partir da avaliação da sua molhabilidade com uso de líquidos conhecidos é feita para prever a interação entre eles. Para isso, a medição dos ângulos de contato formados e sua análise por meio da obtenção posterior da energia livre de cada substrato é avaliada obtendo-se um gráfico denominado “envelope de molhabilidade” que permite determinar, visualmente se um substrato é completamente molhado por um líquido e se há fortes interações intermoleculares entre duas fases na interface, chamado de trabalho de adesão [46, 47].

Para a produção propriamente dita de compósitos de muita complexidade, inclusive relacionados ao tamanho e tipo de matérias-primas é necessário a avaliação prévia dos equipamentos e processos possíveis para esta finalidade. O equipamento termocinético “drais” é um misturado por batelada com construção robusta e com a possibilidade de obtenção de pequenas quantidades de amostras; podendo-se, portanto, flexibilizar a economia no uso de matérias-primas e direcionamentos corretos para estudos acadêmicos [48, 49].

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Manufatura aditiva

A fabricação aditiva foi desenvolvida na década de 1980 para atender à demanda industrial associada à fabricação de estruturas complexas, com poucos defeitos e custos reduzidos especificamente para a criação de modelos de visualização ou protótipos de futuras peças [31, 50] sem a necessidade de utilizar moldes e também sem a necessidade de se padronizar um processo produtivo.

Devido a este conceito, este processo foi inicialmente chamado de prototipagem rápida e somente recentemente foi normatizado com o termo “manufatura aditiva” embora popularmente ainda seja chamado de impressão 3D.

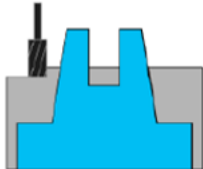
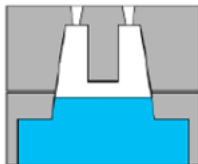
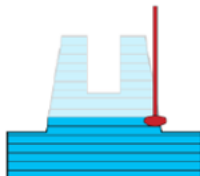
Na tabela 1 observa-se os tipos de processos utilizados mais comuns utilizados na área de metais:

Processo de remoção de substratos: trata-se de um dos processos mais tradicionais onde se utiliza um ferramental para retirada (desbaste) da matéria-prima metálica que normalmente é comercializada em blocos ou tarugos compactados pelo processo de fusão e posterior solidificação. A remoção do excedente deste processo gera uma alta quantidade de material descartado, chamados de “cavacos”. Exemplos: tornos, frezas e perfuradores.

Processo de conformação: trata-se de processos que utilizam moldes e não envolvem remoção da matéria-prima. Entram neste grupo de processos: estampagem, forja, fundição, solda e uso de metalurgia do pó e seu processo de sinterização posterior.

Por fim, o processo de manufatura aditiva: trata-se do processo em estudo deste trabalho, onde o material é adicionado camada por camada até a obtenção da peça final.

Tabela 1: Processos mais comuns utilizados para obtenção de peças metálicas: vantagens e desvantagens principais, características gerais.

processamento	PROCESSOS SUBTRATIVOS	PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO	PROCESSOS ADITIVOS
vantagens	*processos e equipamentos consolidados e conhecidos	*necessidade de utilização de moldes/matrizes *velocidade alta para produção de várias peças	*pouco uso de matéria(s) prima(s) *peças únicas e de alta complexidade *excelente para prototipagens
desvantagens	*alta quantidade de material perdido (cavacos)	*Muitas etapas para produção de peça	*Pouca flexibilidade para produção de muitas peças
características	*Remoção de material *Semi-acabados *Utilização de ferramentas *CAD-CAM opcional	*Utilização de moldes/matrizes *Engloba forja, estampagem, fundição, solda, injeção, metalurgia do pó, etc.	*Material aplicado em camadas *Sem moldes ou ferramentas *CAD CAM obrigatório
figura explicativa			

(fonte: Aula_Manufatura_Aditiva.pdf – Profa. Clarianne Natali de Campos – USP – S.Carlos, adaptado)

Mediante estas primeiras informações comparativas entre estes processos gerais pôde-se verificar uma vantagem extremamente importante da manufatura aditiva comparada a outros processos: a possibilidade de produzir peças altamente distintas e remodeladas para quaisquer aplicações, até mesmo aplicações e formatos ainda inexistentes.

Outra vantagem muito importante é de que não é utilizada nenhum ferramental para a remoção do excesso (desbaste) como no caso dos processos tradicionais de tornos e frezas. Também não é necessário nenhum molde, matriz ou mesmo outro maquinário além do software adequado e a máquina de manufatura aditiva (MA).

Devido a estes e outros benefícios que ainda devem ser explorados especificamente projeto a projeto, a MA tem atraído muita atenção de todos os setores principalmente nesta última década. Em consequência a não necessidade de construção de ferramentais ou matrizes durante a fase inicial do projeto torna o processo altamente veloz e com dispêndio mínimo de energia e matéria-prima [29, 30]. Hoje, os novos equipamentos desenvolvidos para tecnologias AM são reconhecidos como um conjunto de técnicas de processamento altamente versáteis adequadas para produtos polímeros, metálicos, cerâmicos, compostos, alimentícios e farmacêuticos [51-56].

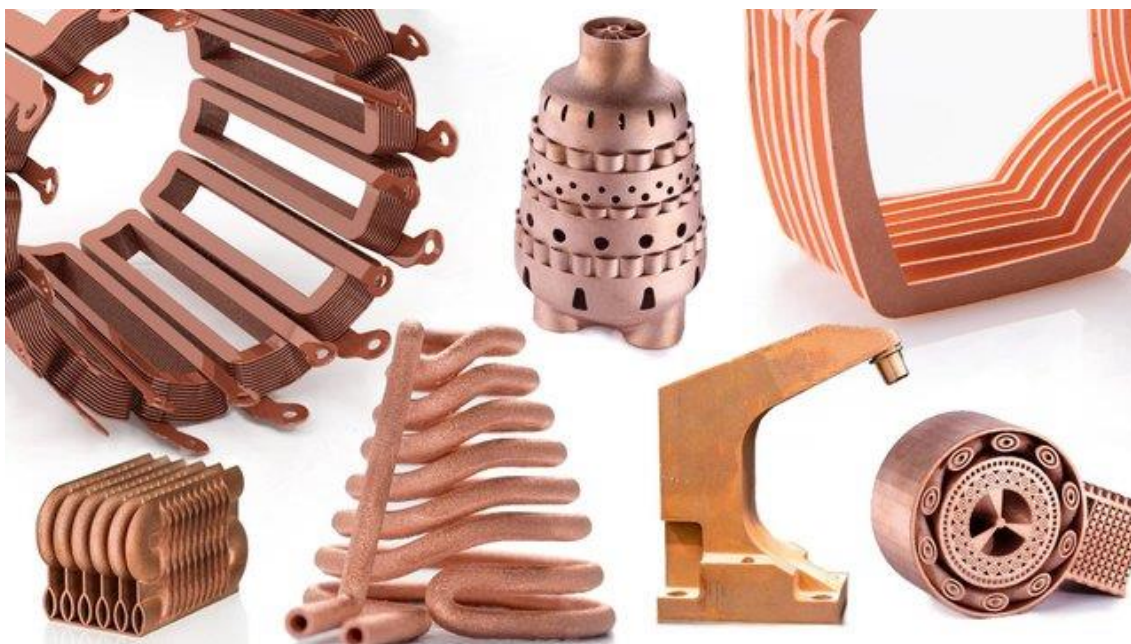
Atualmente, as tecnologias AM são classificadas em sete categorias pelo Comitê F42 da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) [57-59]: (1) Folha de Laminação; (2) Extrusão de Materiais (ME); (3) Fusão de cama em pó (PBF); (4) Depoimento de Energia

Direcionada (DED); (5) Molhamento de material (MJ); (6) Cais de aglutinante (BJ); (7) Fotopolimerização por IV [60, 61].

Manufatura aditiva direcionada para peças de cobre

No caso específico deste trabalho, o material utilizado foi o cobre. Este material é um dos mais materiais mais promissores para utilização do processamento de manufatura aditiva já que pode ser aplicado para quase todas as aplicações metálicas, desde motores elétricos até dissipadores de calor.

Figura 2: Exemplos de peças de cobre produzidas pelo método de manufatura aditiva.



(fonte: Trumpf [62])

As aplicações mais inovadoras de peças de cobre produzidas por manufatura aditiva se aplicam a sistemas de propulsão de cobre impressos em 3D para foguetes, dissipadores de calor de CPUs e bobinas de cobre de motores elétricos. Isto se deve a união das características de processamento da manufatura aditiva e das características que são intrínsecas do material cobre fazendo com que a peça final tenha aplicações e desempenhos únicos [60, 61, 63].

Mais adiante, exploramos com alguns detalhes mais específicos sobre o cobre e sua aplicação principalmente na área automotiva.

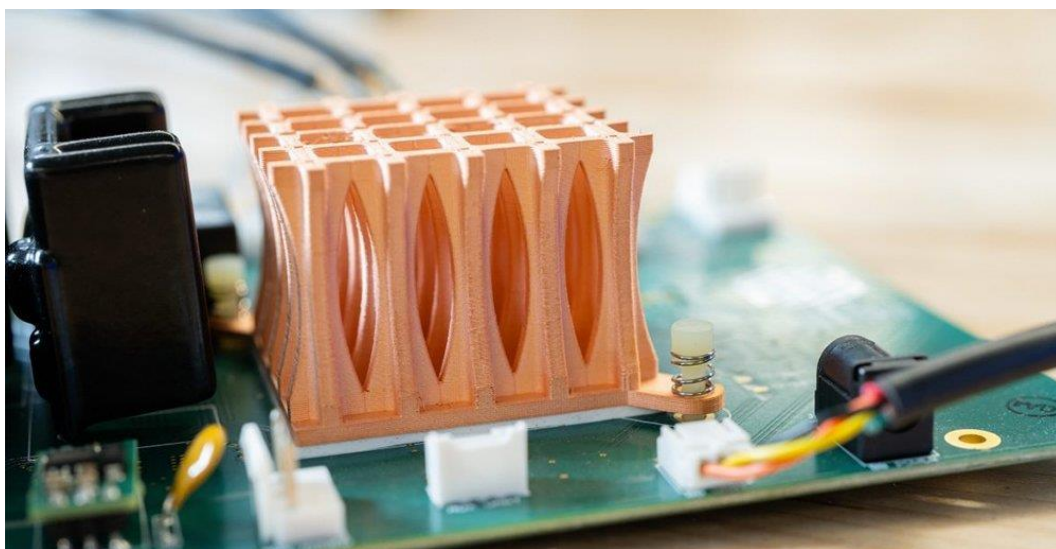
Por que usar a manufatura aditiva para produzir peças de cobre?

A impressão 3D ou manufatura aditiva permite a produção de formas excepcionalmente complexas, detalhes finos, estruturas internas e enchimentos de treliça que são possíveis somente este tipo de fabricação. Esses recursos reduzem o peso, aumentam a eficiência e reduzem o tempo de fabricação e montagem porque os conjuntos de várias partes podem ser impressos em 3D como uma única unidade.

A impressão 3D também permite uma fabricação mais eficiente deste metal relativamente caro, reduzindo o desperdício, uma vez que utiliza apenas a quantidade de material necessária para cada parte. Para as empresas interessadas na impressão 3D de cobre, a redução dos custos das matérias-primas é fundamental.

São inúmeras as vantagens na utilização da impressão 3D para produção de peças de cobre. Podemos citar por exemplo: a personalização de peças, a redução drástica dos custos de produção e a otimização do desempenho da peça.

Figura 3: Dissipador de calor de cobre impresso em 3D de Markforged.



(Fonte: Markforged [64])

Embora não existam muitas impressoras 3D que possam imprimir com cobre, ainda há uma grande variedade em tecnologia de impressão e preço.

As impressoras FDM que usam filamentos de compósitos de cobre como os estudados neste trabalho podem produzir joias de cobre, itens decorativos e outras peças que são quase 100% cobre. Enquanto para uma fabricação mais avançada, impressoras 3D que usam pó de cobre, hastes ou pasta de cobre e polímero produzem peças industriais com excelentes propriedades mecânicas e condutoras que podem atender a padrões internacionais, como o IACS (International Annealed Copper Standard).

Segue, portanto, um resumo sobre as tecnologias existentes e um compilamento geral sobre o processo de manufatura aditiva direcionado para este material.

Fusão de cama em pó = SLS Sinterização Seletiva a Laser = Powder Bed Fusion. Impressoras 3D fusion 3D de copper powder Bed

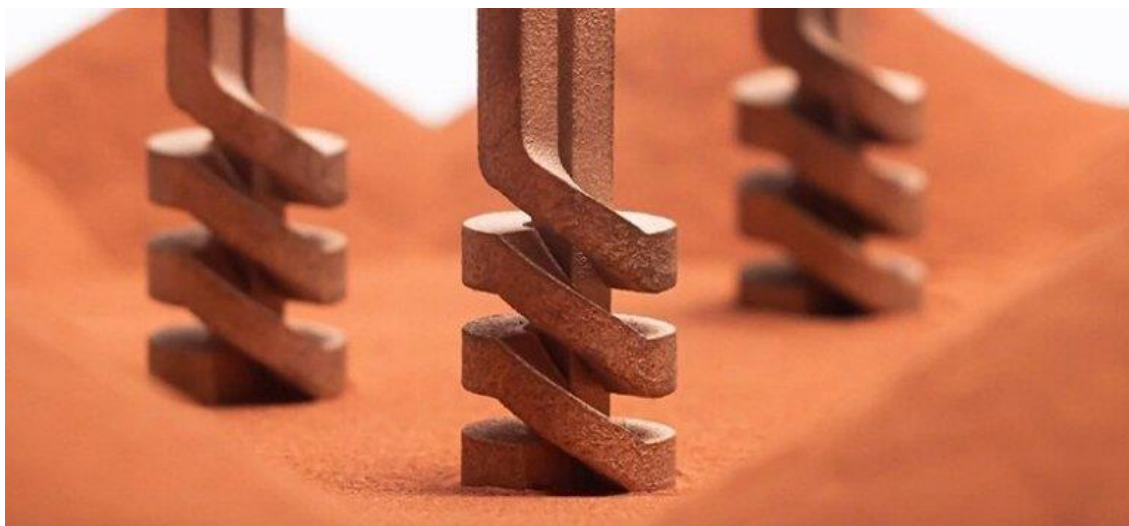
Figura 4: TruPrint 1000 Impressora 3D Green Edition da Trumpf.



(fonte: Trumpf [65])

A fusão de cama em pó é um dos métodos de impressão 3D de metal mais populares, e vários fabricantes de máquinas recentemente introduziram cobre em sua lista de opções de material.

Figura 5: Fabricação aditiva de peças de cobre da GNK Powder Metallurgy.



(fonte: GNK [66])

Tabela 2: Impressoras 3D de fusão de pó habilitadas para cobre.

<u>Marca</u>	<u>Impressora</u>	<u>Materiais</u>
EOS	M 290	Matéria-prima própria EOS
EOS	AMCM M 290 DUAL FDR	CuCP
EOS	EOS M 400	CuCrZr
GE	Arcam EBM Q10plus	Matéria-prima própria GE
Trumpf	TruPrint 1000 Green Edition	CuCrZr
Xact Metal	XM200C	CuAlFe

(Fonte: autoria própria)

Chamada também de Sinterização Seletiva a Laser, a fusão de cama em pó constrói objetos tridimensionais pela superposição de camadas homogêneas de polímeros em pó. Com o processo iniciado, uma fina camada de pó, que se solidifica com a incidência de um laser, é depositada dentro de um cilindro. Camadas adicionais são depositadas em forma de roletes sobre a camada já sinterizada e ligadas quimicamente entre si por ação do calor do equipamento de emissão de laser .

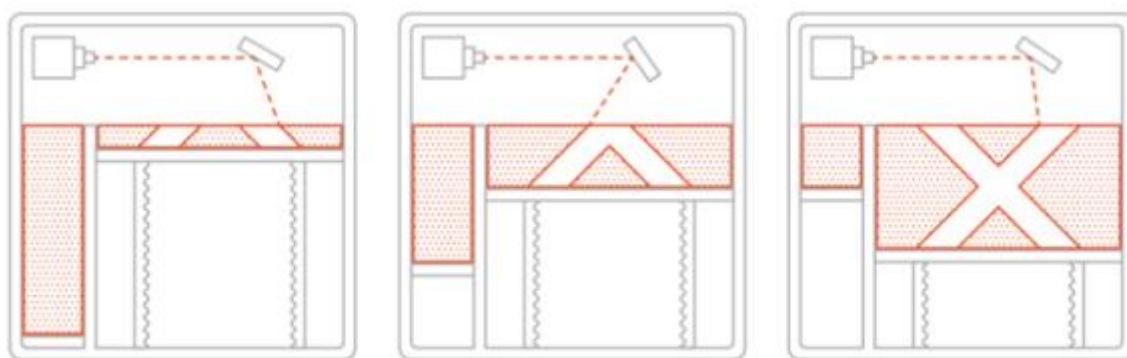
A sinterização à laser da 3D Systems utiliza um laser CO2 para a sinterização do pó (matéria-prima), que algumas vezes pode ser até mesmo levado ao ponto de fusão, ocorrendo então a formação do corpo da peça, camada por camada. O processo é iniciado com o material sendo espalhado e nivelado por um cilindro sobre a plataforma dentro de uma câmara, sendo esta aquecida na proximidade do ponto de fusão do pó e mantida em atmosfera inerte (utiliza-se nitrogênio), evitando oxidação e possível explosão das partículas mais finas. Após o sistema de varredura fornecer a energia restante necessária para a sinterização das partículas na superfície construída, a plataforma desce e o processo é reiniciado para a construção de uma nova camada. Um problema recorrente apresentado nessa técnica é o processamento de material além da profundidade especificada (quando não existe uma camada anterior processada, devido à energia fornecida pelo meio e pelo laser). O pó não utilizado serve de suporte para construção de partes desconexas, múltiplas construções (peças separadas) empilhadas, não sendo necessária a remoção de suportes ao final do processo. O pó excedente é removido (por escova, ar comprimido...) e reutilizado (dentro de um determinado limite, devido à degradação decorrente do reuso ao longo do tempo).

Vários materiais podem ser utilizados como matéria-prima, sendo um único equipamento que processa vários tipos de materiais (polímeros, cerâmicas e metais). Fabrica tanto peças para visualização quanto funcionais, e, dependendo da escolha do material, se aproximando bastante (em relação à propriedades) do produto final. É desnecessária a retirada de suportes, podendo-se empilhar várias peças para a fabricação. Pouco pós-processamento ao final. A pós cura só é exigida quando se escolhe como matéria-prima o metal com polímero, que requer que a peça seja levada ao forno de alta temperatura.

O acabamento superficial da peça fica restrito ao tamanho das partículas utilizadas. O custo elevado do equipamento e o alto consumo de energia pesam financeiramente na hora da escolha deste equipamento.

O pó não sinterizado funciona como suporte e é removido quando a peça estiver completa. Uma grande vantagem desse processo é a maior disponibilidade de materiais: poliamida, elastômeros, cerâmica e metal com polímeros aglutinantes para aplicações em ferramental leve. Os parâmetros mais importantes para a fabricação de objetos obtidos por sinterização a laser são: a potência do laser, a velocidade de deslocamento do feixe e o espaçamento entre as passadas do feixe do laser. Os protótipos oferecem considerável resistência mecânica e térmica. No entanto, o custo ainda é fator negativo por ser muito elevado comparativamente às outras técnicas.

Figura 6: Processo de MA por fusão de cama em pó ou sinterização seletiva a laser.



(fonte: All3DP [67])

Cais de aglutinante = BJ = Binder Jetting = Jateamento de ligante. Impressoras 3D do aglutinador de cobre.

Figura 7: Impressora de cais aglutinante P2500 da Digital Metal com pó de cobre.



(Fonte: Digital Metal [68])

Tabela 3: Impressoras de cais aglutinante habilitados para cobre.

<u>Marca</u>	<u>Impressora</u>
Digital Metal	DM P2500
ExOne	X1 160 Pro
ExOne	X1 25 Pro
ExOne	Innovent+ Pro
ExOne	M-Flex

(Fonte: autoria própria e internet [69])

Esta tecnologia inventada pelo grupo de tecnologia do MIT, também é conhecida pelos nomes: “impressão em pó”, “impressão a jato de tinta 3D”, “impressão em pó”.

Basicamente, são utilizados dois materiais: um material à base de pó e um agente de ligação. O agente atua como um adesivo entre as camadas de pó.

Geralmente, o aglutinante é extrudado em forma líquida de um cabeçote de impressão, basta pensar em uma impressora 2D de jato de tinta regular. Depois de uma camada terminar, a placa de construção é abaixada e o processo repetido.

A desvantagem deste método de impressão em 3D é a integridade estrutural dos objetos. Ou seja, a resolução é baixa neste tipo de tecnologia de impressão, apesar de ter alguns meios de contornar esta desvantagem, comparativamente a outros métodos esta característica se torna a pior das desvantagem.

Primeiro, uma camada de material de impressão 3D é implantada por uma carruagem. Um segundo carro com uma matriz de jato de tinta térmica passa da direita para a esquerda, depositando um par de agentes químicos em toda a área de trabalho. Um é um agente de fusão, para criar uma camada sólida do material e o outro é um agente detalhador, para determinar o

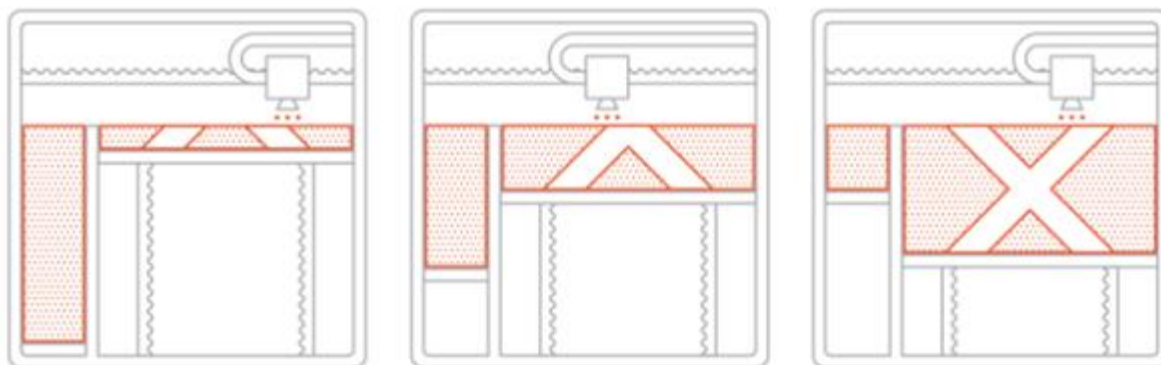
contorno físico da camada que está sendo criada. Finalmente, a energia é aplicada para catalisar o agente de fusão juntamente ao pó.

Pode ser entendido como um método híbrido entre os métodos de jateamento de material e powder bed fusion. Assim, de maneira análoga ao powder bed fusion, forma-se uma camada de particulado. Entretanto, esse particulado é unido quimicamente por um agente ligante líquido que é jateado sobre áreas específicas dessa camada, formando o sólido.

Assim como o powder bed fusion, o jateamento de ligante possibilita a fabricação de materiais metálicos. Nesse sentido, as peças produzidas são funcionais. Todavia, por não haver um processo de sinterização, essas peças apresentam propriedades mecânicas inferiores às produzidas pelo método de powder bed fusion.

Por outro lado, o jateamento de ligante permite a produção de peças mais volumosas e, quando comparado ao powder bed fusion, apresenta menores custos.

Figura 8: Processo de MA por aglutinante ou jateamento de ligante.



(Fonte: All3DP [67])

Extrusão de materiais = FDM ou FFF Fused Deposition Modeling. Impressoras 3D de deposição metálica de cobre e deposição metálica

Figura 9: Peças de cobre 3D impressas na impressora Metal X da Markforged.



(Fonte: Markforged [64])

A abordagem mais econômica das peças de cobre de impressão 3D é com máquinas que extrudam filamentos. Filamento metálico para impressão de peças metálicas consiste em uma base de plástico com partículas metálicas infundidas uniformemente dentro dele. O filamento trata-se de um composto como o estudado neste trabalho que tem a capacidade de produzir peças metálicas fortes, resistentes a químicos e quase sólidas após a etapa de debinding e sinterização.

Quase qualquer impressora de modelagem de deposição fundida (FDM) pode imprimir peças metálicas sólidas com este filamento de polímero com pó de cobre. Atualmente, a única opção no mercado é da fabricante de filamentos The Virtual Foundry. A empresa diz que seu filamento de cobre pode ser impresso em qualquer impressora 3D de filamento com um bico endurecido e hot end que consiga chegar na temperatura de 225 °C. As peças, como já explicado anteriormente, não são metálicas logo após a cama de impressão e requerem passos extras de após a impressão (debinding e sinterização).

Outros tipos de filamento de cobre têm partículas de cobre suficientemente baixas somente para obtenção de efeito metálico, deste modo são destinados para fins apenas decorativos.

Uma empresa chilena chamada Copper3D produz um filamento com alta concentração de cobre que não produz peças metálicas, mas sim que apresentam propriedades antibacterianas e antimicrobianas. De acordo com a empresa, a NASA está até testando o filamento para uso em "contaminação microbiana interplanetária".

Além das impressoras FDM tradicionais, outras duas que extrudam filamentos também oferecem cobre, mas estes usam seus próprios materiais proprietários. A Desktop Metal, por exemplo, usa um filamento metálico ligado, enquanto a Markforged usa um pó de metal que é ligado em uma matriz de plástico. Impressoras desses fabricantes produzem peças de metal sólido destinadas a usos industriais, como máquinas-ferramentas, bobinas de indução, dissipadores de calor e protótipos funcionais.

Tabela 4: Impressoras FDM 3D habilitadas para cobre.

<u>Marca</u>	<u>Impressora</u>
Desktop Metal	Sistema de estúdio
Markforged	Metal X

(Fonte: autoria própria)

Esta é a técnica MA de mais baixo custo entre todas as demais. Por isso, é uma das mais utilizadas no mundo. Perdendo apenas pela técnica de estereolitografia (SLA). A técnica FDM baseia-se na deposição de camadas resultantes do aquecimento, com temperaturas de processo próximo a 200°C, e fusão dos filamentos de material termoplástico. Simultaneamente, outros fios fundidos formam o suporte para as superfícies suspensas do modelo, a fim de oferecer sustentação. Os filamentos destinados à confecção podem ser de poliéster, polipropileno, ABS, elastômeros ou cera. Esses materiais conferem durabilidade e resistência ao protótipo. A

plataforma da máquina de FDM onde se deposita o material movimenta-se no eixo Z e o cabeçote extrusor, composto por dois bicos (um para alimentar as camadas do modelo e o outro para o suporte), movimenta-se no plano XY.

Os filamentos são direcionados por guias rotativas e ficam estocados dentro da máquina, em ambiente a vácuo aquecido, para evitar que a umidade forme bolhas no material e impeça a continuidade da deposição. Preferencialmente, todo o ambiente de construção também deve encontrar-se fechado em um ambiente de temperatura controlada.

O princípio básico de funcionamento desta técnica é a construção de protótipos por meio da extrusão da matéria-prima. Uma “matriz da extrusora” com movimentação no eixo X-Y, expelle o material fundido no estado semilíquido ou pastoso, construindo portanto a primeira camada na plataforma, que é abaixada do mesmo valor da espessura de construção desejada. Esta tecnologia também necessita de suporte, que é construído de um material mais frágil que o material em que o objeto é construído (disponíveis atualmente: cera, poliéster, ABS ou policarbonato) sendo de fácil remoção manual.

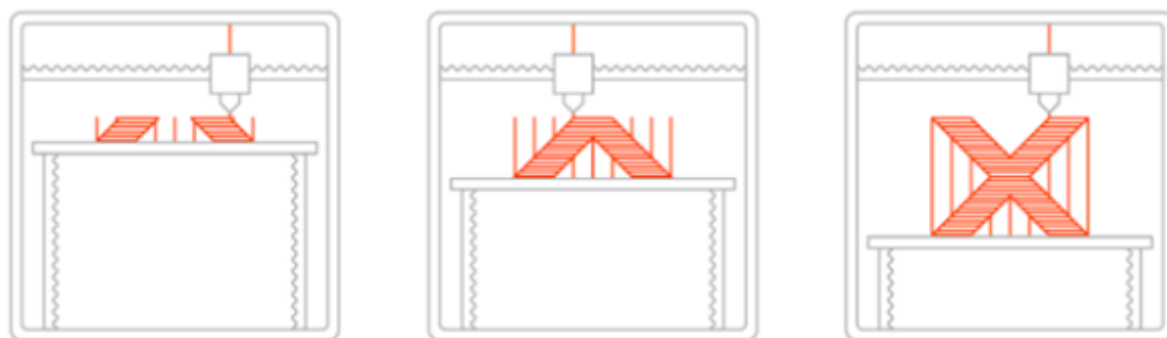
Essa técnica apresenta as seguintes vantagens: - Peças construídas de alta resistência, possibilitando em alguns casos testes funcionais; - não utiliza laser, gastando assim menos energia. Também não há necessidade de controle do gás, sendo possível a instalação e utilização do equipamento em ambientes não industriais.

Apesar destas vantagens citadas, a precisão do processo não é muito alta, formando degraus visíveis a olho nu. Como nas outras técnicas, esta também demanda construção de suporte, sendo necessária sua posterior remoção. A velocidade do processo de construção é relativamente baixa comparado com as demais técnicas.

O software, que é composto por CAD/CAPP/CAM, não é integrado à máquina. Esta é conectada a um computador com o sistema que monitora os comandos de construção. Cada camada possui um planejamento de rota por onde o bico extrusor (matriz) deposita os fios fundidos. Com estas máquinas não existe desperdício de material e existe pouca necessidade de limpeza, em oposição à SLA. Outra diferença notável é a ocupação de um espaço bem menor, pois os motores de acionamento necessitam de menos potência e resfriamento que os lasers.

Em termos de custos (de aquisição, operação e material), também se verifica grandes diferenças entre as duas tecnologias, devido à qualidade que proporcionam. Enquanto FDM satisfaz plenamente o uso interno em empresas, atividades acadêmicas e lotes de produtos customizáveis para comercialização, a SLA é uma tecnologia voltada para a engenharia de produtos mais exigentes – produção de moldes e protótipos funcionais com dimensões críticas. Já em relação ao tempo total de produção, incluindo o pós-processamento, há empate entre as duas tecnologias. Apesar do tempo de fabricação da SLA ser menor, o objeto precisa passar por alguns tratamentos antes de ser utilizado.

Figura 10: Processo de MA por deposição por extrusão de materiais.



(Fonte: All3DP [67])

Deposição de Energia Direcionada = DED, Fusão Seletiva a Laser = SLM e spray a Spray a frio.

Figura 11: Impressora 3D de spray a frio WarpSpee3D.



(Fonte: Spee3D [70])

Estes três métodos de impressão 3D metálicos estão combinados nesta sessão devido à aplicação comum para revestir peças metálicas com outro metal e construir peças metálicas com camada de pó metálico por camada.

A Deposição de energia dirigida (DED) é um sistema desenvolvido pela Optomec, com sede no Novo México – EUA. Semelhante ao SLS em relação ao uso de lasers de alta potência, a técnica DED produz estruturas 3D camada por camada, produzindo peças com alta densidade e resistência ideais para aplicações mecânicas. Em 2019, a Optomec desenvolveu um novo processo de DED para o cobre para produzir trocadores de calor para uso em aplicações aeroespaciais, químicas e outras aplicações industriais.

O WarpSpee3D da Spee3D é único que utiliza este processo via deposição 3D supersônica. Também conhecida como “spray a frio”, trata-se de uma tecnologia de fabricação aditiva que injeta pó metálico em um fluxo supersônico de gás pressurizado sem fundir o metal, já que a ligação ocorre por um processo com deformação plástica. As peças produzidas por

esta técnica são utilizadas para aplicações de camadas superficiais de cobre com função antimicrobiana em portas, corrimãos e placas de toque; com grande aceitação em hospitais, escolas e outros locais públicos. O spray frio é o método de impressão 3D de metal mais rápido comparada a outras técnicas. A Spee3D imprimiu um forro de bico de foguete aeroespacial de 17,9 kg (foto da Figura 12) em cobre puro no WarpSpee3D em cerca de três horas a um custo de apenas US\$ 716, diz a empresa. Peças como essas são tipicamente usinadas a partir de cobre sólido forjado em um processo que leva semanas e custa dezenas de milhares de dólares.

Uma desvantagem do DED e do spray frio é que eles são limitados na produção de geometrias muito complexas.

Figura 12: Forro de bocal de foguete de cobre, brilhoso martelo do engenheiro de cobre, e um grampo de cabo de cobre 3D impresso por Spee3D.



(Fonte: Spee3D [70])

Tabela 5: Equipamentos MA de Spray frio (DED) habilitados para cobre.

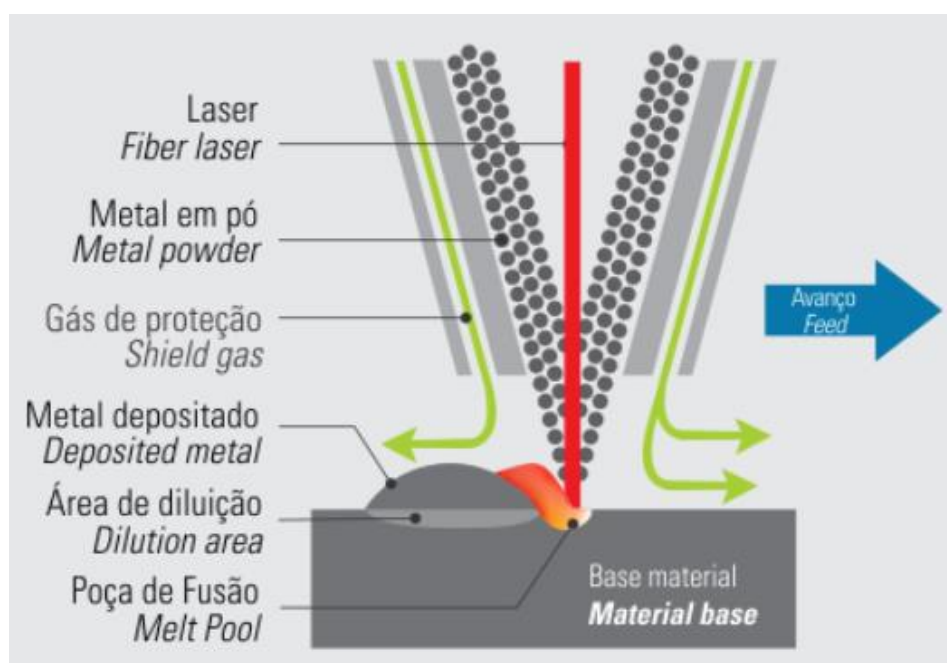
<u>Marca</u>	<u>Impressora</u>
Spee3D	WarpSpee3D
Optomec	Sistemas LENS AM

(Fonte: autoria própria)

Já a técnica SLM é por vezes considerado uma subcategoria do tipo de impressora SLS 3D, onde o SLM usa um feixe de laser de alta potência para derreter completamente os pós metálicos em peças tridimensionais sólidas.

Os materiais típicos utilizados são aço inoxidável, alumínio, titânio e cromo cobalto.

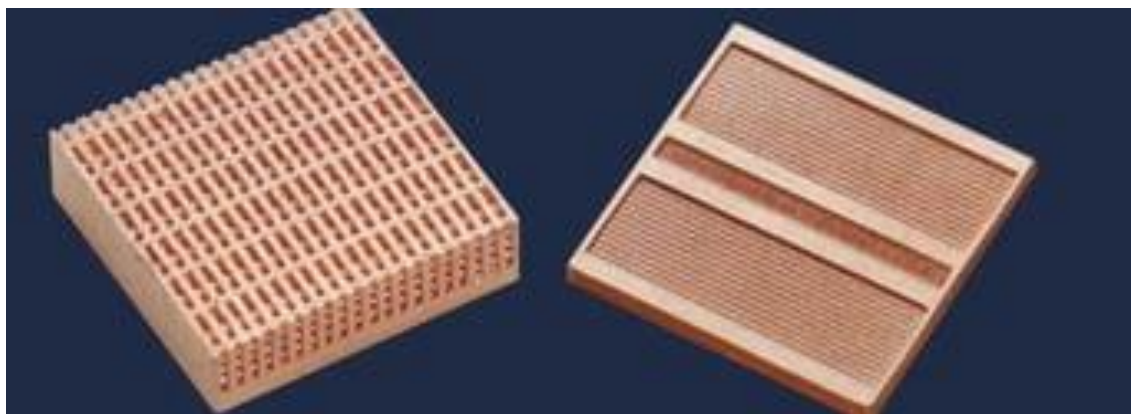
Figura 13: Processo de MA por deposição de energia direcionada (DED).



(Fonte: romi.com [71])

Foto polimerização por IV = Foto polimerização em cuba = SLA = Estereolitografia = DLP = Processamento por Luz Direta

Figura 14: Peças de cobre do hardware de fabricação aditiva PureForm da Holo.



(Fonte: Holo [72])

A impressão 3D metálica é semelhante à impressão 3D de resina comum, porém é utilizado uma luz UV projetada em um “chorume” fotossensível para solidificá-la camada por camada. O aspecto do “chorume” é mostrado na Figura 15 (2ª Figura da esquerda para a direita), onde uma pequena quantidade de aglutinante é somada ao polímero líquido cheio de pó metálico, formando um líquido. Uma vez que as peças são impressas, eles têm mais passos para passar antes das peças metálicas finais. A Metal DLP é uma das empresas pioneiras por produzir peças com alto nível de detalhes.

A start-up Holo, com sede na Califórnia, concluiu recentemente uma instalação onde planeja imprimir peças de cobre puro em 3D em suas impressoras 3D. A Holo se concentrará em soluções de peças de cobre para fins de resfriamento de computadores de alto desempenho, veículos elétricos, antenas RF e trocadores de calor.

A Admatec, fabricante de impressoras 3D holandesas, oferece impressoras que também usam um chorume de cobre para fabricar peças de cobre altamente detalhadas.

Figura 15: Material de chorume de cobre para impressão 3D.



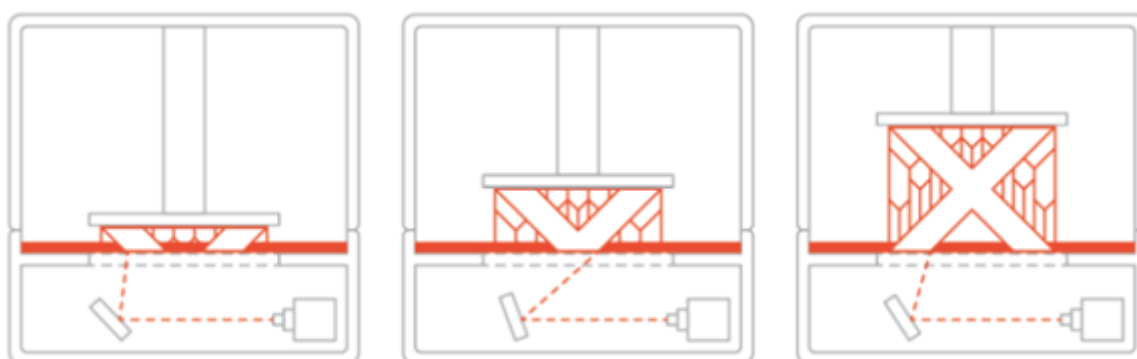
(Fonte: Admatec [73])

Tabela 6: impressoras SLA para impressão de cobre habilitadas.

<u>Marca</u>	<u>Impressora</u>
HoloAM	PureForm
Admatec	Admaflex 130

(Fonte: autoria própria)

Figura 16: Processo de MA por fotopolimerização.



(Fonte All3DP [67])

Avaliação das técnicas de MA

Com as informações presentes até o momento pôde-se compilar as vantagens, desvantagens e comparar algumas características importantes para a escolha da melhor técnica de manufatura aditiva. Sendo assim, a tabela 7 mostra este compilarmento [74].

Tabela 7: avaliação qualitativa entre os parâmetros das técnicas de MA.

processamento por MA	FDM	SLA	SLS	cais aglutinante	DED
vantagens	custo baixo, características mecânicas simples do equipamento, parâmetros simples para processamento	boa precisão da peça	integridade da peça, melhora na rigidez da peça	pouca ou nenhuma necessidade de finalização da peça	velocidade de produção alta
desvantagens	limitação de materiais, sendo direcionado somente para uso de polímeros	parâmetros complexos para processamento	complexidade mecânica na construção dos equipamentos	integridade baixa das peças com pouca resistência mecânica das peças	dificuldade de produzir peças muito complexas
variedade de materiais	grande variedade de opções para polímeros e compósitos	pequena	grande	média	média
qualidade superficial	boa	regular	boa	boa	regular
pós-acabamento	bom	regular	bom	bom	regular
precisão	boa	excelente	boa	regular	regular
propriedades de impacto	boa	regular	boa	baixa	boa
propriedades de rigidez	excelente	baixa	excelente	baixa	boa
custo do protótipo	baixo	alto	alto	médio	alto

(Fonte: V. M. Lira [74] adaptado)

Uso do cobre para peças produzidas por impressão 3D

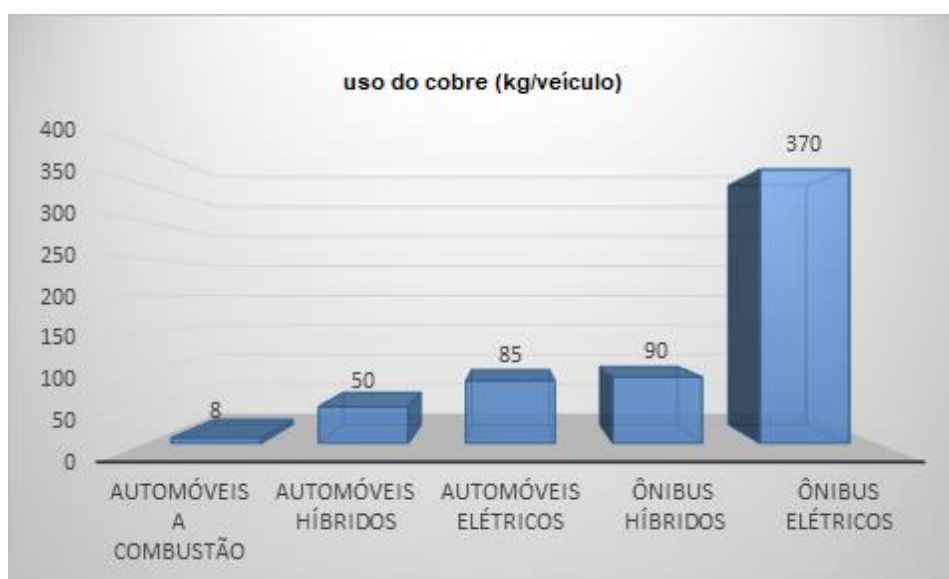
O uso do cobre como matéria-prima para este estudo se deveu por estes inúmeros motivos, porém os principais, foram:

- Facilidade de obtenção,
- Custo relativo a demais matérias-primas existentes,
- Características únicas de altíssima condutividade elétrica e térmica

Devido a estas características que são praticamente únicas do cobre, a demanda por peças complexas de cobre está crescendo à medida que a impressão 3D abre ainda mais aplicações e possibilidades para este metal.

A escolha do cobre como uma das matérias-primas também se deveu à grande tendência no aumento de produção de automóveis movidos à energia elétrica. Com auxílio do gráfico 1 pôde-se observar uma comparação da utilização deste material em veículos comuns em contrapartida com os veículos elétricos. Ou seja, o cobre, devido às suas particularidades únicas, é um material muito demandado para utilização em componentes destes veículos. Assim sendo, espera-se uma crescente demanda e necessidade por novas técnicas que possam melhorar o desempenho destas peças e o uso mais racional com o uso do processo de manufatura aditiva.

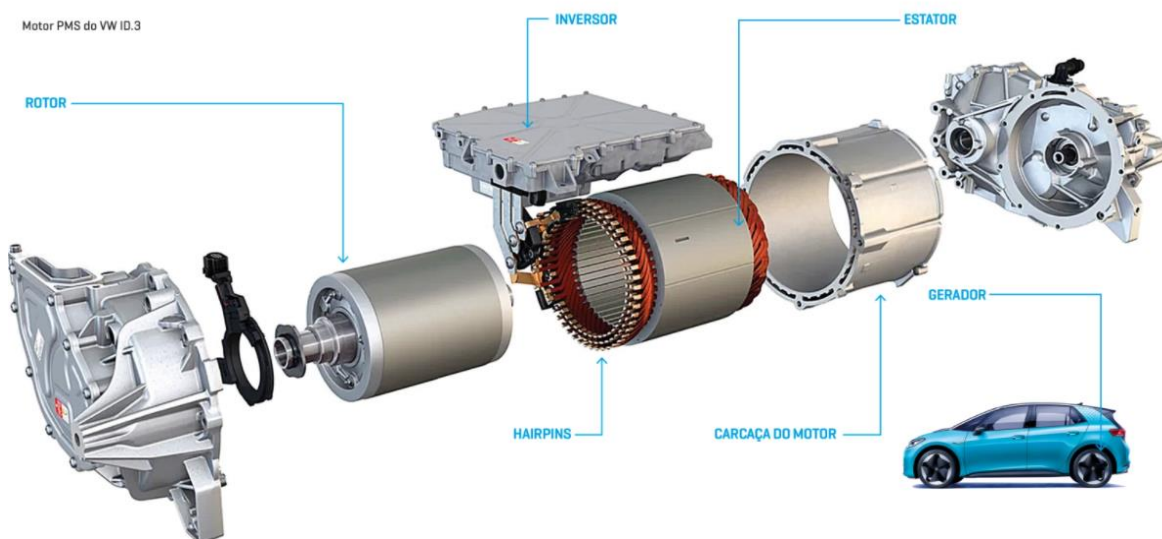
Gráfico 1: Quantidade de cobre utilizado em veículos elétricos em comparação com carros convencionais (kg/veículo) (uso do cobre na bateria e nos motores elétricos).



(Fonte: cooper.org [75] adaptado)

A Figura 17 mostra um exemplo onde o uso do cobre é necessário em todas as partes do gerador de um motor elétrico automotivo.

Figura 17: Motor elétrico PMS do VW ID.3 (uso do cobre necessário no rotor, na bobina e no estator).



(Fonte: ekkogreen.com.br [76])

Polímeros utilizados como aditivo ou veículo para transporte e processamento do metal para uso na impressora 3D

ABS

Apesar de seu custo mais elevado quando comparado com polímeros mais comuns como o polipropileno ou o poliestireno, o ABS é amplamente conhecido por sua versatilidade e ainda leva muita vantagem devido ao seu melhor balanço de propriedades: rigidez versus ductilidade. Trata-se de um polímero de engenharia amorfo com sistema multifásico composto por fase particulada de borracha (polibutadieno - PB) distribuída em uma matriz contínua de copolímero (polímero de acrilonitrila e estireno - SAN) (Figura 18).

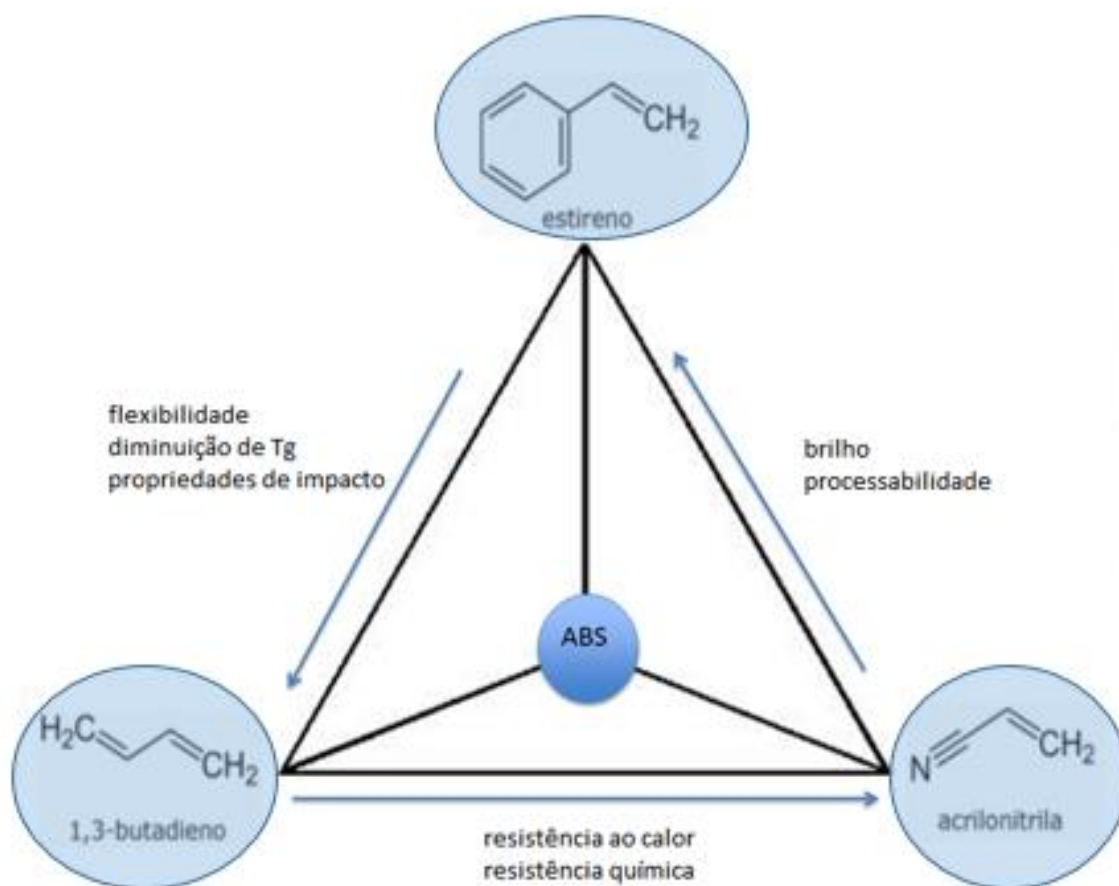
As características mais comuns deste material que fazem dele o melhor para utilização neste trabalho são: 1. Propriedades reológicas excelentes com a versatilidade adequada para processabilidade no fundido, 2. Propriedades mecânica finais adequadas para consequente

manuseio e transformação em forma de carretéis, que é uma das formas mais comuns para utilização como matéria-prima nem impressoras 3D pelo método FDM, 3. Propriedades de baixa contração que auxiliam no processamento da peça impressa em 3D e 4. fraca resistência a solventes, particularmente aromáticos, cetonas e ésteres, facilitando na fase final de retirada do polímero (debinding) para a obtenção da peça metálica produzida pelo método de impressão 3D.

Estas particularidades intrínsecas deste material são explicadas por sua composição química.

A faixa percentual varia entre 15 a 35% de acrilonitrila, 40 a 50% de estireno e 5 a 30% de borracha de butadieno (BR ou PB). Essencialmente, a proporção de PB no ABS é responsável pelo aumento da flexibilidade e da resistência ao impacto, bem como pela redução da temperatura de transição vítrea, T_g , tornando-o mais versátil para aplicações a baixas temperaturas (Figura 18). O diagrama na Figura 18 apresenta resumidamente a influência relativa dos componentes do ABS nas suas propriedades físicas e químicas. Incrementando-se a proporção de estireno no ABS promove-se uma maior rigidez e processabilidade, enquanto o aumento da acrilonitrila resulta, conseqüentemente, em maior resistência a altas temperaturas.

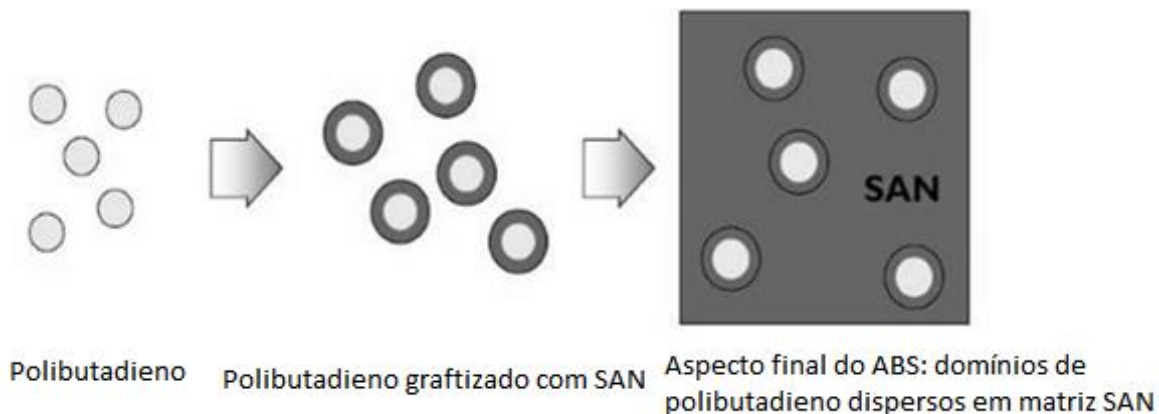
Figura 18: Efeitos da composição química nas propriedades do ABS.



(Fonte: autoria própria [80])

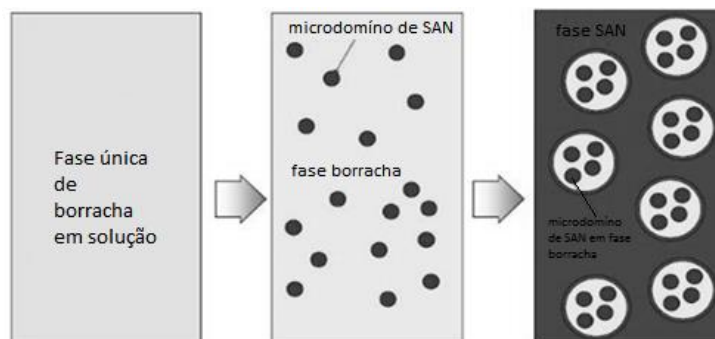
Com relação à obtenção, as resinas de ABS são essencialmente produzidas por dois processos de polimerização, emulsão e em massa [77–79], que conferem características bastante distintas, uma vez que cada uma delas desenvolve morfologias únicas. Nas Figuras 19 e 20 são mostradas as particularidades da característica morfológicas encontradas para os dois processos de obtenção do ABS [80].

Figura 19: Aspecto físico do ABS produzido pelo processo de emulsão: aspectos intermediários e finais.



(Fonte: autoria própria [80])

Figura 20: Aspecto físico do ABS produzido pelo processo de massa: aspectos intermediários e finais.



(Fonte: autoria própria [80])

A polimerização em emulsão é realizada em duas etapas; preparação de partículas PB seguida pela adição de uma mistura de estireno e acrilonitrila dentro da emulsão e copolimerização, que também forma uma camada de enxerto nas partículas de PB. O processo em emulsão gera melhores graus de brilho quando comparado ao ABS produzido pela tecnologia de massa, pois produz uma dispersão mais fina de partículas de borracha na matriz SAN. No entanto, a polimerização em massa, que envolve também duas etapas, preparação prévia de PB particulado, seguida pela dispersão das partículas de PB pré-formadas na mistura de estireno e acrilonitrila e polimerização, é capaz de produzir produtos de resistência ao calor superior e cor mais clara (menos amarelado) do que por polimerização em emulsão. Com relação à morfologia da fase dispersa, na polimerização em massa ocorre uma grande

quantidade de inclusões de copolímero de estireno-acrilonitrila nas partículas de PB (acima de 50%), enquanto para os tipos de ABS sintetizados por polimerização em emulsão, este percentual de inclusões é mais baixo (em torno de 10%) [79].

Neste trabalho, foi utilizado um grade de ABS consagrado no mercado automotivo e foi escolhido devido à sua grande utilização em diversos produtos injetados. Trata-se do Magnum*3325 MT do fornecedor Trinseo. Este estudo de avaliação foi detalhadamente descrito como capítulo 12 do livro de título “Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua volta 2” da editora Atena onde é feito um estudo das propriedades mecânicas finais de alguns ABSs e uma comparação com alguns grades de polipropileno, já que é o material diretamente concorrente para peças injetadas automotivas [81].

Misturas poliméricas

Importância

Misturas poliméricas podem ser definidas como misturas físicas entre dois ou mais tipos de polímeros, com ligações não-covalentes entre eles [82]. A produção deste tipo de mistura permite modificar as propriedades de termoplásticos, obtendo novos materiais de engenharia com desejáveis combinações de propriedades. O objetivo dessas misturas pode ser:

- melhorar alguma propriedade específica de um determinado termoplástico;
- diminuir o preço de um polímero de engenharia de alta performance pela diluição com um polímero de baixo custo [83, 84];
- desenvolvimento de materiais com um maior conjunto de propriedades desejadas pela combinação e/ou sinergia entre as propriedades dos componentes puros;
- reciclagem industrial e/ou municipal dos resíduos de plásticos [84].

O mercado de misturas poliméricas tem crescido continuamente durante as últimas décadas. Vários trabalhos científicos [85, 86] e patentes [87–89] têm sido desenvolvidos neste

campo. Os maiores mercados consumidores encontram-se nos setores automotivo, elétrico eletrônico, de embalagens, de construção e de utensílios domésticos [84].

As propriedades de uma interface entre duas fases colocadas em contato serão afetadas pelas características físicas e químicas de cada uma das fases envolvidas. As propriedades físico-químicas de superfície, neste caso, dizem respeito à composição química, à estrutura cristalina/molecular, às ligações químicas e à tensão superficial de cada fase (neste caso: metal e polímero), os quais afetam o tipo de interação (ligação química covalente, iônica, por pontes de hidrogênio, por forças de van der Waals, etc) que podem se estabelecer entre as diferentes fases.

Miscibilidade e compatibilidade em misturas poliméricas e compósitos poliméricos

Um dos principais interesses relacionadas à pesquisa na área de misturas é o direcionamento para se aumentar a compatibilidade entre os componentes da mistura. Isto porque uma grande parte dos polímeros é imiscível e/ou incompatível, fazendo com que as misturas apresentem morfologia instável e com propriedades mecânicas pobres [90]. Especialmente, a resistência ao impacto é baixa devido à imiscibilidade e à pouca adesão interfacial entre os polímeros [83].

A existência de um estado de equilíbrio no qual os componentes da mistura sejam solúveis é o que define a miscibilidade. O equilíbrio entre as fases é determinado pela energia livre de Gibbs de mistura, dada pela relação $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

A energia livre de mistura, constituída pela entalpia (ΔH_m) e entropia (ΔS_m), é afetada pela composição e temperatura. Para que ocorra miscibilidade e tenha uma mistura homogênea, ΔG_m deve ser negativo [91]. Um fator importante na termodinâmica das misturas poliméricas é o elevado peso molecular dos componentes [91]. À medida que os pesos moleculares aumentam, a variação de entropia da mistura diminui aproximando-se de zero para um peso molecular infinito. Portanto, a mistura de dois polímeros só é termodinamicamente favorecida se for exotérmica e para isto as duas espécies consideradas devem apresentar algum tipo de

interação intermolecular, tais como interações iônicas, ligações de hidrogênio, interações íon-dipolo, dipolo-dipolo ou interação doador-receptor.

A miscibilidade entre dois polímeros depende, também, da temperatura. Existem sistemas em que a miscibilidade obtida a baixas temperaturas é perdida na temperatura de processamento [92].

Em função da miscibilidade entre os componentes, costuma-se classificar as misturas poliméricas em três tipos [92]:

- completamente miscíveis: onde ΔH_m é negativo devido a interações específicas. A homogeneidade é observada pelo menos em escala nanométrica, se não existir a nível molecular. Este tipo de mistura exhibe somente uma temperatura de transição vítrea (T_g) que se encontra entre os valores das T_g 's dos polímeros, relacionada com a sua composição. A maioria das misturas poliméricas miscíveis envolve misturas de polímeros amorfos ou menos frequentemente, pares semicristalinos/amorfos, sendo o critério de miscibilidade a formação de uma única fase a nível molecular, ou seja, somente uma T_g . Miscibilidade em pares semicristalinos é muito menos frequente e quando ocorre existe também somente uma T_g , mas os dois componentes ainda mantêm suas temperaturas de fusão (T_m) [93]:
- parcialmente miscíveis: onde uma parte de um componente da mistura é dissolvido no outro. Este tipo de mistura, que exhibe morfologia estável entre fases e propriedades satisfatórias, é chamada de compatível. As fases, uma rica no polímero 1 e outra rica no polímero 2, são homogêneas e apresentam suas próprias temperaturas de transição vítrea, diferentes das dos componentes puros [92]. Um exemplo deste tipo de mistura é aquela entre o SEBS e o ABS. Estes dois materiais combinam a alta tenacidade do SEBS com a processabilidade, a resistência à tensão e baixo custo do ABS. Neste caso, o componente poliestireno comum nestes dois materiais dissolvem-se um no outro. A interfase é larga e a adesão interfacial é boa. No caso deste trabalho, utilizou-se o material SEBS-g-MA, tratando-se de um material com melhor adesão interfacial devido a parte anidrido maleico que se encontra ligado às cadeias do polímero.
- totalmente imiscíveis: que representam a grande maioria das misturas. Estas misturas apresentam a fase em menor quantidade dispersa na segunda fase, como partículas grandes e apresentam ainda pouca adesão entre as fases e baixa resistência mecânica. Cada fase exhibe a T_g correspondente a do componente puro [92]. Exemplos deste tipo

de mistura são PA/ABS [94]. PA/ etileno-propileno-dieno (EPDM) [92], PA/PC [95], polipropileno (PP)/PA [96] , PA/SBS [97], PA/SEBS [98]

Devido aos fatores termodinâmicos discutidos acima, a miscibilidade entre polímeros sempre é limitada a uma janela de miscibilidade", ou seja, uma faixa de variáveis independentes, tais como composição, parâmetros moleculares (conformação e configuração moleculares, massa molecular, distribuição de massa molecular), temperatura, pressão, entre outras [99].

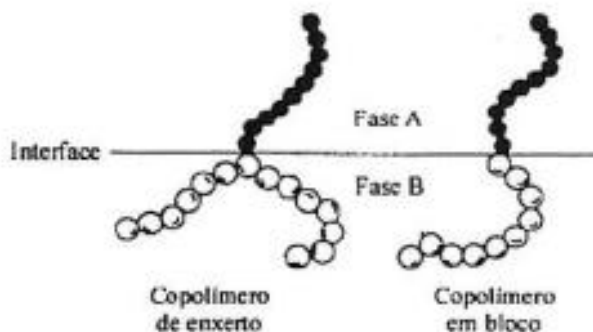
A fim de melhorar as propriedades das misturas imiscíveis, normalmente é necessária a adição de um agente compatibilizante, que permite reduzir a tensão interfacial, facilitar a dispersão e aumentar a adesão entre as fases, estabilizando a morfologia em processamentos com elevadas tensões e melhorando as propriedades mecânicas do produto [99].

Papel dos compatibilizantes e métodos de compatibilização

Compatibilizantes são macromoléculas que atuam na interface de misturas poliméricas imiscíveis, provocando algum tipo de interação entre as fases. Um compatibilizante efetivo reduz a tensão interfacial, permite uma dispersão mais fina do componente em menor quantidade, aumenta a estabilidade com relação à segregação das fases e melhora a adesão interfacial. O papel do agente compatibilizante é similar ao de um emulsificador. O compatibilizante deve migrar até a interface provocando uma redução nas dimensões da fase dispersa e estabilizando a morfologia da mistura. Em alguns casos, um compatibilizante imiscível de baixo peso molecular atua como um adesivo para um par de polímeros mutuamente imiscíveis [84].

Uma das rotas mais importantes de compatibilização é o uso de um copolímero em bloco, com um bloco miscível em um componente da mistura e um segundo bloco miscível no outro componente da mistura [92]. A Figura 21 mostra uma representação esquemática da distribuição deste tipo de compatibilizante na interface de misturas poliméricas imiscíveis

Figura 21: Representação esquemática da atuação do compatibilizante na interface de misturas.



(Fonte: L. L. Portal [114] adaptado)

Estes polímeros em bloco ou graftizados podem ser adicionadas à mistura imiscível ou geradas in situ durante o processamento da mistura [92]. O primeiro método envolve a adição de um terceiro componente capaz de reduzir a energia interfacial, melhorar a dispersão e aumentar a adesão entre as fases [99]. Geralmente, a quantidade de copolímero necessária para a compatibilização é pequena, utilizando-se somente 1 a 2% em peso [84]. Para misturas dos polímeros A e B, o copolímero pode ser do tipo C-D, onde o bloco C deve ser miscível no polímero A mas imiscível no polímero B e o bloco D deve ser miscível no polímero B mas imiscível no polímero A [99].

O segundo método é conhecido como compatibilização reativa, que é obtida com o uso do processamento reativo [99]. Neste caso, os agentes interfaciais são formados in situ durante o processamento da mistura, onde um grupo funcional do polímero A reage com outro grupo do polímero B, formando um polímero graftizado ou em bloco, dependendo das posições dos grupos funcionais [99]. A compatibilização in situ de misturas poliméricas, em geral, um processo complexo, governado por um grande número de variáveis, tais como a estrutura química (composição da cadeia principal e número e tipo de grupos funcionais e física (peso molecular e ramificações) dos componentes da mistura, sua composição, o tipo e as condições de processamento. Variações nestes parâmetros afetam a miscibilidade e a compatibilidade, a cinética química e a conversão, a tensão interfacial e a viscosidade do sistema. A química, a morfologia e a reologia irão interagir continuamente e mutuamente, não somente durante a obtenção da mistura, mas por todo o processamento subsequente [100].

Polidopamina

Sabe-se que a dopamina é uma substância neurotransmissora que desempenha importantes papéis no funcionamento do corpo humano, porém recentes estudos evidenciam que este produto também pode ser utilizado como matéria-prima base na produção de adesivos, revestimento ou mesmo na compatibilização interfacial entre diferentes produtos.

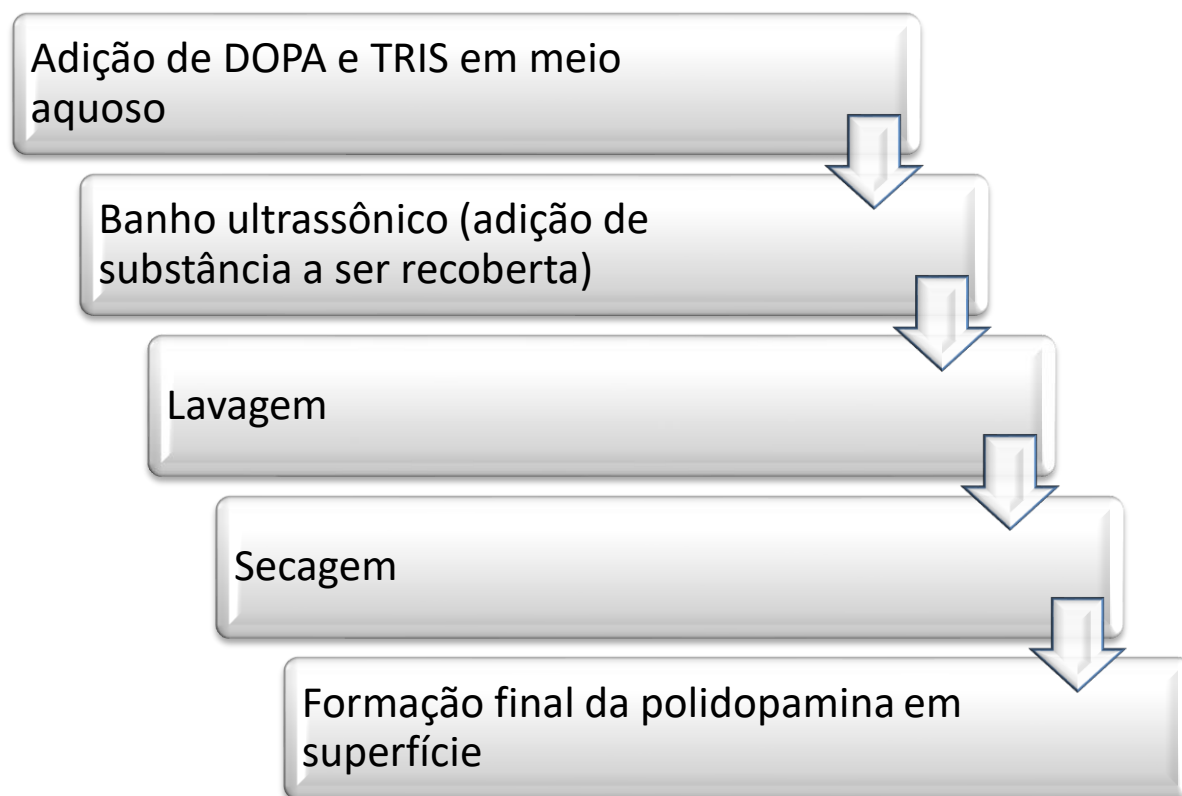
Esta qualidade é dada principalmente na forma de polidopamina que é observada na natureza pela adesão feita por mexilhões invertebrados para fixação em diferentes substratos, úmidos ou secos, com alta força de ligação. Por ser uma alternativa mais ecológica e versátil, pois pode ser obtida por meio aquoso, seu uso é amplamente utilizado cada vez mais para a adesão entre metais, cerâmicas e polímeros [16], incluindo também outras áreas e aplicações [7], principalmente em ciência dos materiais [16–20].

Desde os seus primeiros relatórios conhecidos [19, 50, 101], os estudos seguem em constante expansão em diversas áreas, mas direcionados principalmente para o melhor entendimento da estrutura molecular, condições de deposição superficial e propriedades físico-químicas. Inclusive, o uso específico como revestimento de superfícies expandiu-se em muitas outras direções, aparentemente limitadas apenas pela criatividade dos pesquisadores que buscavam soluções práticas para manipular a química de superfície.

Apesar de todo o potencial já conhecido e utilizado deste material, neste trabalho foi concentrado especificamente o uso como revestimento da matéria-prima pó de cobre e, conseqüentemente como agente interfacial entre este pó e a matriz polimérica.

Várias técnicas de obtenção da polidopamina já foram pesquisadas e seus resultados foram avaliados em diversos artigos [8-10, 102, 103]. Uma técnica prática e uma das mais utilizadas com excelentes resultados observados segue demonstrada esquematicamente conforme a Figura 22 com o uso visual de um fluxograma.

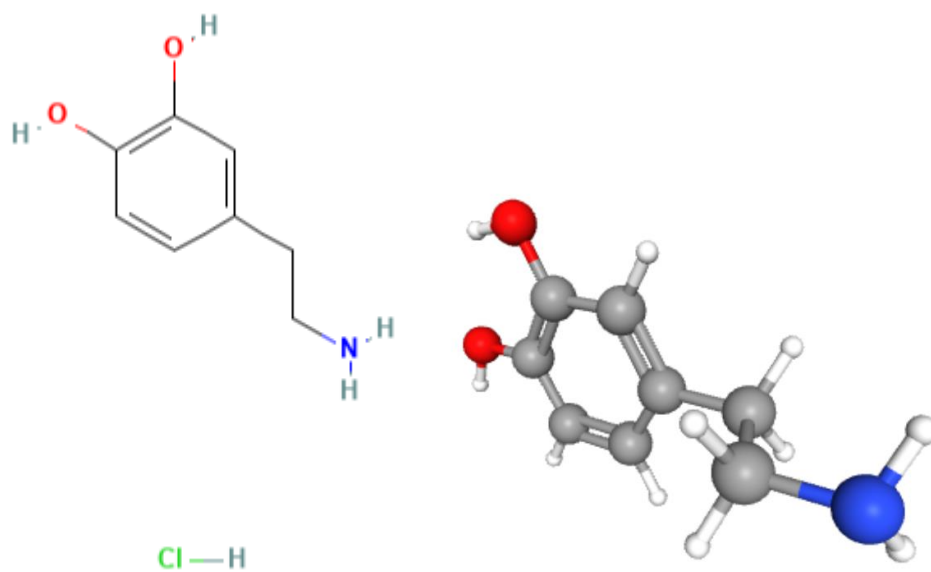
Figura 22: Fluxograma da formação da polidopamina em superfície a ser recoberta.



(Fonte: autoria própria)

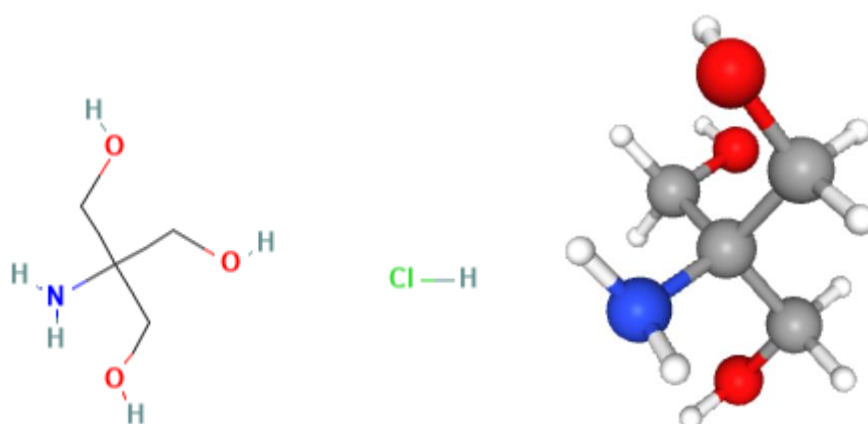
A partir do fluxograma é observado que a primeira etapa se faz em meio aquoso inserindo-se as matérias-primas base da formação da polidopamina: DOPA e TRIS, conforme podemos observar suas respectivas estruturas das Figuras 23 e 24.

Figura 23: Estrutura molecular do Cloridrato de dopamina $C_8H_{12}ClNO_2$ "DOPA" (2D à esquerda e 3D à direita)



(Fonte: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov [104])

Figura 24: Estrutura molecular do TRIS $C_4H_{12}ClNO_3$ Cloridrato de tris(hidroximetil) aminometano - 2D à esquerda e 3D à direita) [105].



(Fonte: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov [105])

SEBS, Anidrido maleico e o SEBS graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA)

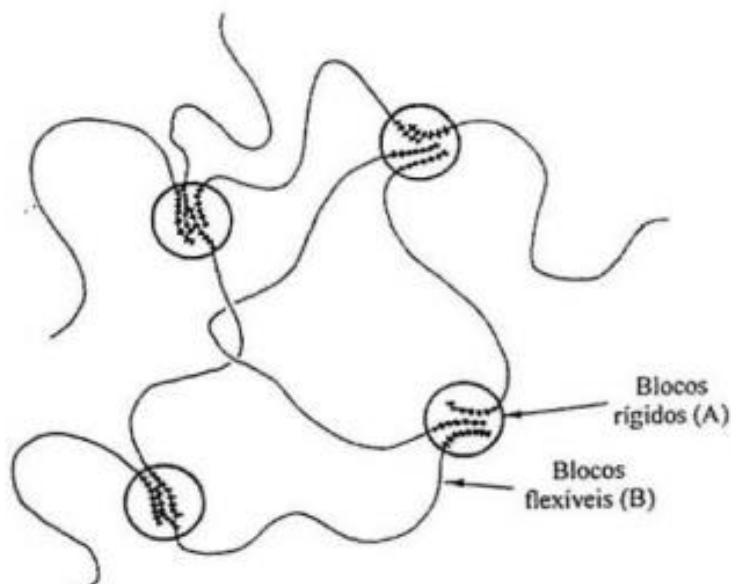
SEBS graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA)

A explicação para o uso do SEBS graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) é devido à sua capacidade do SEBS melhorar a característica de tenacidade oferecida em compósitos com ele utilizado. Visto que uma matéria-prima para impressão 3D necessita de propriedades de rigidez como do ABS, porém também seria necessário o aumento da capacidade de suportar o manuseio dos rolos para uso nas impressoras FDM.

Para o propósito de tenacificação o melhor meio seria a adição de uma fase elastomérica, podendo ser explicada pelo envolvimento dos dois principais mecanismos de deformação, "crazing" e fluência. Por exemplo, o poliestireno de alto impacto (HISP) é tenaz por "crazing" e os polímeros semicristalinos, como os nylons, são tenazes por fluência. Cavitação e deformação de partículas de elastômeros são fatores adicionais que contribuem para a tenacidade [97]. O mecanismo pelo qual a mistura com elastômero dissipa energia depende da matriz, conteúdo e tipo de elastômero, tamanho da partícula da fase dispersa e grau de adesão entre a fase elastomérica e a matriz [97]. As estruturas ou propriedades da fase dispersa tais como concentração do elastômero, tamanho de partícula, propriedades mecânicas do elastômero, distância interpartícula, grau de funcionalidade, entre outras exercem influência sobre a resistência do termoplástico [97]. Os elastômeros, como por exemplo, EPDM, EPR e SBR (copolímero estirenobutadieno), que podem ser misturados com termoplásticos para melhorar suas propriedades, somente podem ser utilizados na forma não vulcanizada, pois os produtos vulcanizados normalmente não podem ser dispersados. Como estes elastômeros são macios e frágeis na sua forma não vulcanizada, eles reduzem a resistência das misturas e somente quantidades limitadas podem ser adicionadas. Uma alternativa para evitar essas limitações é o uso de elastômeros termoplásticos, que são materiais que combinam as características de processamento dos termoplásticos com as propriedades físicas das borrachas, tais como flexibilidade, maciez e resiliência [106]. A estrutura de um elastômero termoplástico

é do tipo sistema multifásico, com fases dispersas. As suas propriedades são dadas em função da estrutura do copolímero em bloco, que pode ser do tipo A-B-A, onde A pode ser qualquer termoplástico rígido, como por exemplo, o poliestireno, o poli(metacrilato de metila) ou o polipropileno. Já o bloco B pode ser qualquer polímero considerado elastomérico, como por exemplo o poliisopreno, o polibutadieno ou o poliisobutileno [106]. De um modo geral, os polímeros são termodinamicamente incompatíveis com outros polímeros e suas misturas separam-se em duas fases em maior ou menor grau, dependendo de cada sistema de misturas. Este comportamento é observado mesmo quando as espécies poliméricas fazem parte da mesma molécula, como nos copolímeros em bloco [106]. Desta forma, cada bloco apresenta muitas das propriedades dos respectivos homopolímeros. Assim, por exemplo, um copolímero em bloco apresenta duas temperaturas de transição vítrea (T_g), características dos homopolímeros, enquanto os copolímeros randômicos correspondentes têm somente uma T_g intermediária [107]. Um polímero, para ser considerado um elastômero termoplástico do tipo A-B-A, deve apresentar um bloco flexível central com blocos rígidos nas suas pontas, que atuam como pontos de reticulação física, numa estrutura similar à mostrada na Figura 25. Esta estrutura é formada por domínios rígidos esféricos (formados pelos blocos rígidos A do copolímero) dispersos em uma matriz elastomérica (formada pelos blocos flexíveis B). Os domínios rígidos atuam como pontos de reticulação, formando uma cadeia elastomérica reticulada similar àquela de uma borracha convencional vulcanizada. Entretanto, neste caso, os pontos de reticulação são formados por processos físicos em lugar de químicos. Desta forma, à temperatura ambiente, o copolímero deste tipo apresenta muitas propriedades de uma borracha vulcanizada. Entretanto, quando é aquecido, os domínios rígidos amolecem, a cadeia perde sua resistência e eventualmente pode fluir. Quando o copolímero aquecido é resfriado, os domínios A tornam-se rígidos novamente e as propriedades originais são recuperadas [107].

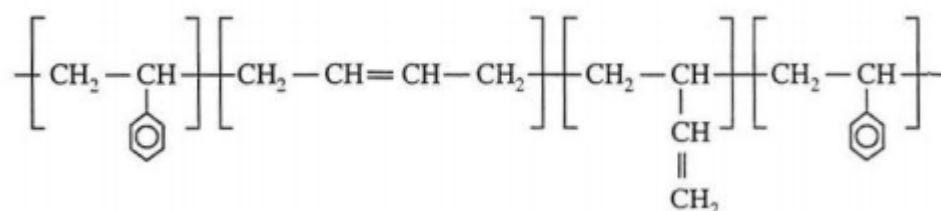
Figura 25: Estrutura das fases nos copolímeros do tipo A-B-A. Sendo: (A) Blocos rígidos e (B) Blocos flexíveis.



(Fonte: L. L. Portal [114])

Os tipos de copolímeros em bloco mais importantes comercialmente são o poli(estireno-b-elastômero-b-estireno) (SBS, SIS e SEBS), poliuretanos e poliésteres termoplásticos [20], sendo que com relação ao uso como modificadores de impacto, o SBS e o SEBS são os mais importantes. O copolímero em bloco SBS, cuja estrutura é mostrada na Figura 26, apresenta duas temperaturas de transição vítrea em 95 e -90 °C, que estão relacionadas com os blocos de poliestireno e polibutadieno, respectivamente [107]. Os blocos de poliestireno têm, geralmente, peso molecular de 10-50.000 e os blocos de polibutadieno apresentam peso molecular de 30- 100.000 [108].

Figura 26: Estrutura molecular do SBS.

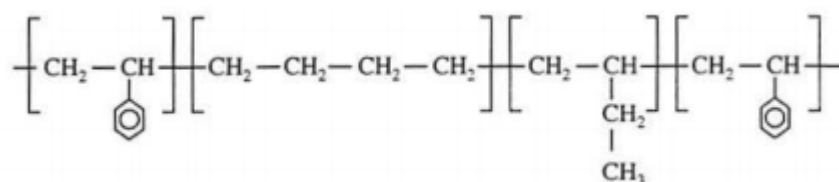


(Fonte: L. L. Portal [114])

O copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) é um elastômero termoplástico obtido a partir da hidrogenação do SBS e sua estrutura é mostrada na Figura 27.

Por não apresentar insaturações, o SEBS é mais estável que o SBS, não ocorrendo reações de reticulação durante o processamento [107].

Figura 27: Estrutura do SEBS.



(Fonte: L. L. Portal [114])

As características estruturais dos elastômeros termoplásticos, descritas acima, oferecem vantagens para o seu uso como modificadores de impacto. Os elastômeros termoplásticos são mais rígidos que os elastômeros não vulcanizados, porém amolecem a elevada temperatura, permitindo uma melhor dispersão, podendo ser utilizados em quantidades maiores [107]. Os elastômeros termoplásticos hidrogenados (SEBS) e não hidrogenados (SBS), ambos funcionalizados, são utilizados como modificadores de impacto de compósitos diversos [97] e como agentes de compatibilização em misturas das mais variadas [83, 96, 109].

Características do anidrido maleico

Anidrido maleico (AMa) (2.5-furanodiona ou anidrido cis-butanóico) é um sólido branco, higroscópico com um forte odor ácido. Sua massa molar é 98,06 g/mol, o ponto de fusão é 52,8 °C e o ponto de ebulição é 202 °C. A estrutura cristalina do AMa apresenta a forma de agulhas ortorrômbicas, determinada pela utilização de técnicas de difração por raio X. A

molécula é planar com o átomo de oxigênio levemente fora do plano dos outros tomos e apresenta o eixo de simetria C_2 [110].

O AMa era inicialmente produzido pela desidratação do ácido maleico. Atualmente, é obtido pela oxidação catalítica em fase vapor de hidrocarbonetos, tais como benzeno n-butano ou uma mistura de hidrocarbonetos C_4 obtido em pequenas quantidades a partir do anidrido ftálico [110].

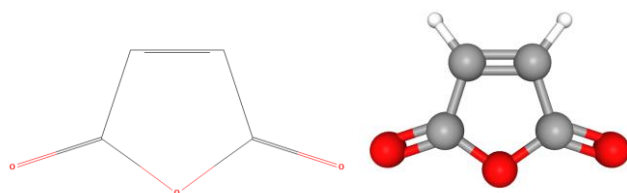
As suas ligações conjugadas $C=C$ e $C=O$ podem participar de reações químicas juntas ou separadas [110]. É suscetível a reações de abertura de anel e na dupla ligação. A sua estrutura é mostrada na Figura 28. Quando dissolvido em água, o AMa hidrolisa rapidamente, formando ácido maleico [111].

Durante o seu armazenamento, o AMa também pode hidrolisar lentamente pela umidade, sendo necessária uma purificação por destilação, sublimação ou cristalização. Solventes aromáticos e clorofórmio são adequados para realizar uma recristalização [110].

Em pequenas doses, o AMa é levemente tóxico por ingestão. É considerado um irritante local, onde a sua forma em pó e vapor provocam irritações na pele, olhos, nariz, garganta e aparelho respiratório. Sua acidez orgânica pode provocar queimaduras na pele e nos olhos. O contato do AMa com álcalis, metais alcalinos terrosos, carbonatos, hidróxidos ou aminas pode causar reações violentas [110].

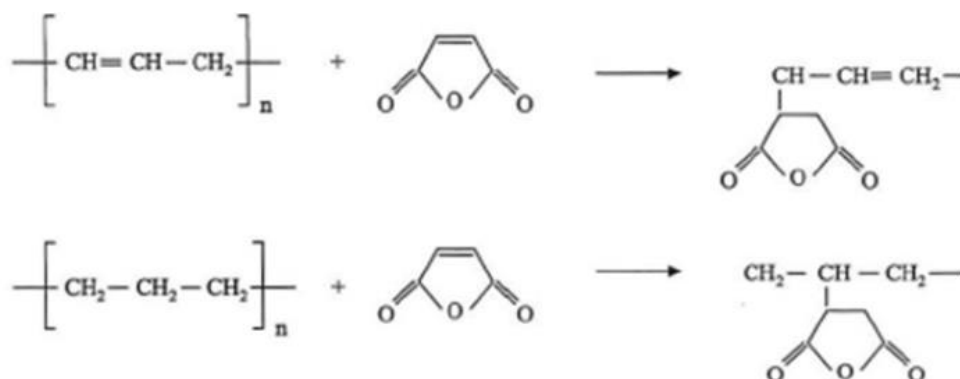
A incorporação do anidrido maleico via reações radiculares em polímero saturado e insaturado é mostrada no esquema da Figura 29 [114].

Figura 28: Estrutura molecular do anidrido maleico $C_4H_2O_3$ (2D à esquerda e 3D à direita).



(Fonte: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov [113])

Figura 29: Incorporação do anidrido maleico nos polímeros.



(Fonte: L. L. Portal [114] adaptado)

Uso do anidrido maleico em funcionalizações

Seo e colaboradores [97] modificaram o SBS em extrusora, com quantidades de AMA que variaram de 0,25 a 2% em peso, utilizando 0,3% em peso de peróxido de dicumila (DCP) como iniciador. O SBS funcionalizado foi utilizado como modificador de impacto em misturas de nylon 6 com SBS. O uso do AMA como agente de acoplamento melhora a dispersão do SBS no nylon 6 já que o SBS-g-MA reduz a tensão interfacial entre a matriz e a fase dispersa. Resultados mostraram que quando foi adicionado mais que 2% em peso de AMA ao SBS, o extrudado ficou em forma de pó, mostrando um comportamento típico de elastômero reticulado. Quando somente DCP foi adicionado ao SBS, o mesmo comportamento foi observado devido ao DCP ser o iniciador do processo de reticulação. Então, o grau de reticulação mostrou-se diretamente relacionado com a quantidade de AMA adicionada.

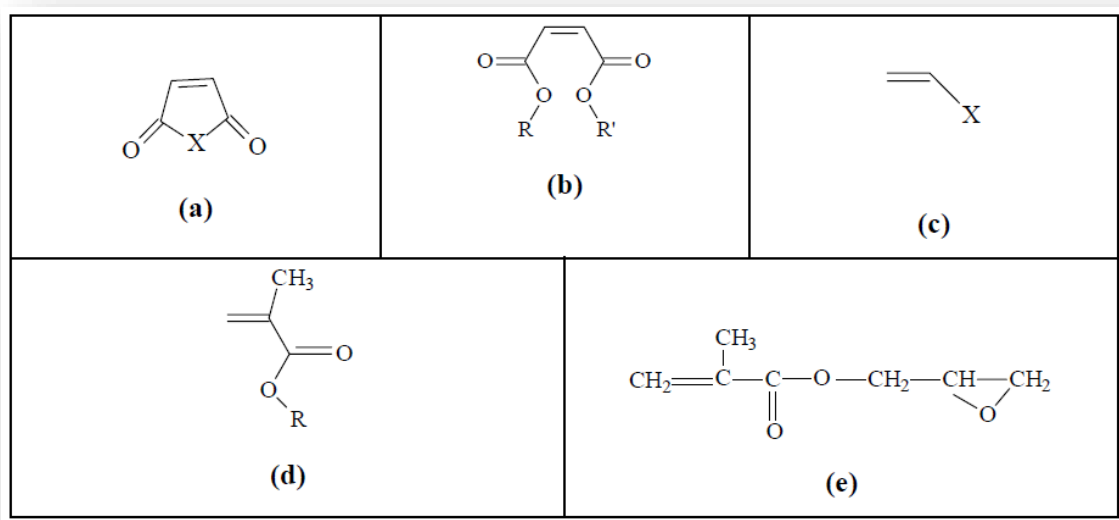
Portal [114] realizou reações do SBS com anidrido maleico em câmara de mistura, utilizando DCP como iniciador. Os estudos mostraram que na incorporação do anidrido maleico no SBS, o torque e a reticulação do elastômero aumentaram com a concentração de AMA e de DCP utilizadas. Neste estudo foi avaliado a funcionalidade máxima e as quantidades otimizadas em peso de AMA necessárias utilizando-se curvas de calibração relacionando

valores de funcionalidade e determinações pela técnica de infravermelho. As bandas da carbonila dos grupos anidrido (em 1780 e 1718 cm^{-1}) e ácido carboxílico (em 1710 cm^{-1}) foram utilizadas para os cálculos, bem como a ligação C-H do anel estirênico em 840 cm^{-1} .

Wu e colaboradores [98] obtiveram SEBS graftizado com anidrido maleico em solução, utilizando peróxido de dicumila (DCP) como iniciador, no qual os valores de incorporação do AMa foram de 8, 10 e 13% em peso. Comercialmente, a quantidade incorporada é menor (1,8% em peso).

Nachtigall [115, 116] realizou reações de graftização do polipropileno com MA. O maior teor de AMa incorporado foi de aproximadamente de 1% em peso, provavelmente devido à insolubilidade do AMa no meio, sendo que os produtos apresentaram pesos moleculares inferiores ao do PP inicial, indicando a ocorrência de reações de quebra de cadeia. Os resultados da análise fatorial indicaram que existe uma correlação entre o grau de incorporação do AMa e a extensão das reações de quebra de cadeia.

Figura 30: Substâncias mais utilizadas em reações de graftização, sendo: a. tipo 1,2-dissubstituídos (anidrido maléico, tendo $X=O$), b. tipo 1,2-dissubstituídos, (éster maleato), c. 1-substituídos (ésteres acrilatos, $X=CO_2R$ ou vinil silanos $X=SiOR_3$), d. 1,1-dissubstituídos (ésteres metacrilatos), e. 1,1-dissubstituídos (compostos contendo uma segunda funcionalidade como o metacrilato de glicídila).

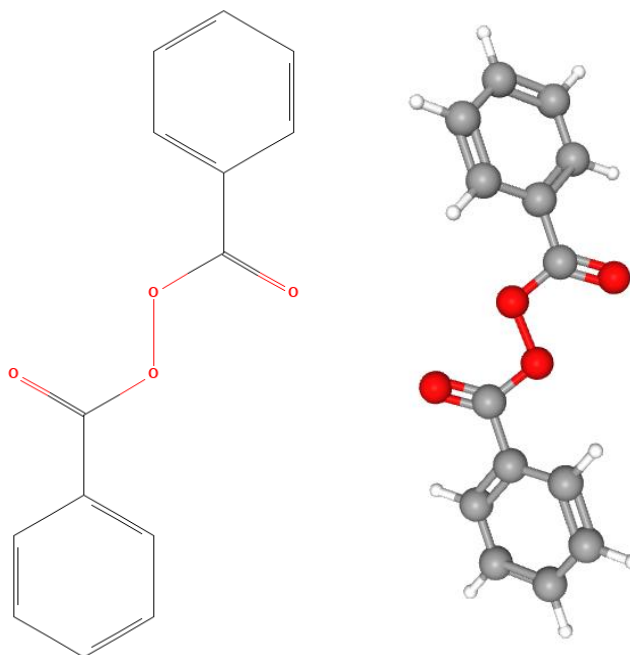


(Fonte: L. L. Portal [114] adaptado)

Entre estas substâncias químicas citadas na Figura 30, a mais comumente utilizada para graftização do SEBS é o anidrido maléico (AMa) (anidrido cis-butenidíico, anidrido tóxico, di-hidro-2,5-dioxofurano), que é um composto orgânico com a fórmula $C_4H_2O_3$ ($C=OCH=CHC=O_2$) representada pelas Figuras 28 e 29 que é utilizado industrialmente para a produção de diversos produtos, entre eles: plastificantes e aditivos. O SEBS graftizado com anidrido maléico é um material largamente comercializado devido à sua combinação de relativo baixo custo, excelente processabilidade e ótimas características de aplicação. A graftização com anidrido maléico é também bastante estudada devido, principalmente, à alteração significativa na polaridade do polímero base, tornando-o mais compatível, quando utilizado para a produção de compósitos e, também, quando utilizado em blendas com outras substâncias das mais variadas.

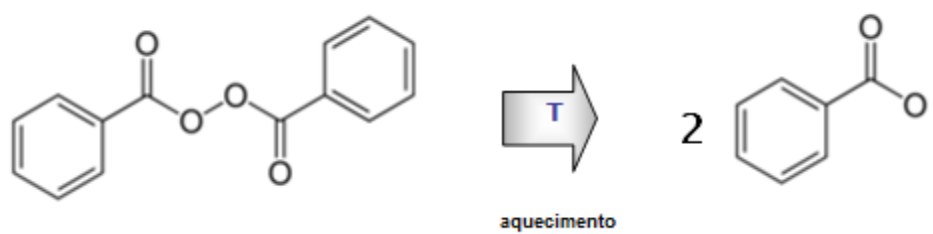
Para a graftização, é utilizado um iniciador de reação e o mais utilizado e estudado atualmente é o peróxido de benzoíla (Figura 31). É um produto utilizado em cosméticos e em terapias contra a acne devido a sua ação bacteriana e oxidativa, porém é utilizado em baixíssimas concentrações para estes fins. O peróxido de benzoíla é facilmente encontrado comercialmente e tem ótima relação custo/benefício. É uma molécula de fórmula $C_{14}H_{10}O_4$, altamente reativa (conforme reação esquematizada na figura 32), explosiva e irritante, devendo ser utilizado com extrema precaução e com dosagens bem calculadas.

Figura 31: Estrutura molecular do peróxido de benzoíla $C_{14}H_{10}O_4$ (2D à esquerda e 3D à direita).



(Fonte: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov [117])

Figura 32: Esquema do mecanismo de decomposição de peróxido de benzoíla.

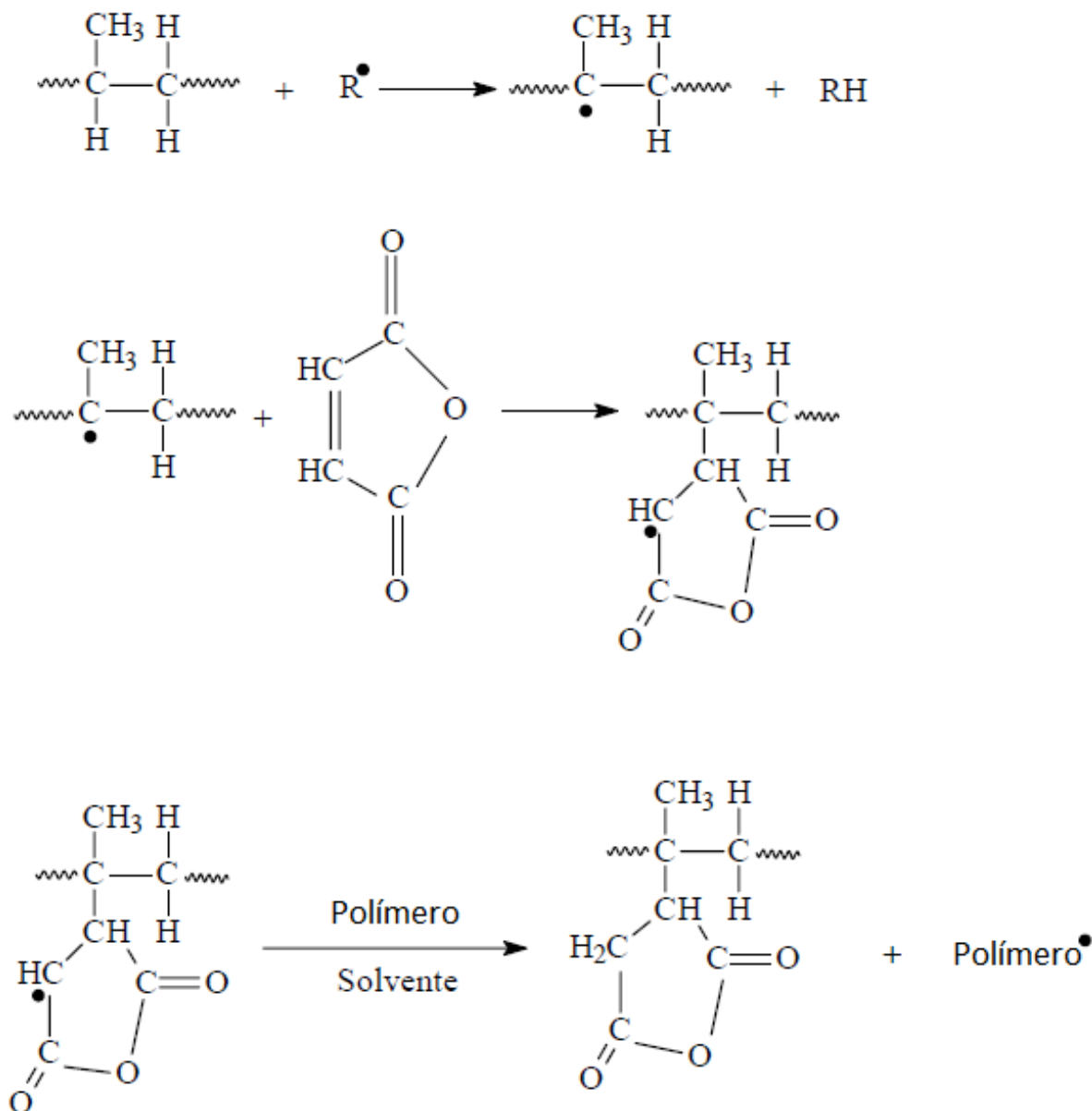


(Fonte: L. L. Portal [114] adaptado)

Para a reação de graftização ocorra de forma adequada é importante observar a meia vida ($t_{1/2}$) do iniciador a uma dada temperatura, que é o tempo necessário para que a sua concentração se reduza à metade. Portanto, o $t_{1/2}$ não deve ser muito alto em relação ao tempo de residência do material dentro do equipamento de reação (extrusora ou balão de reação) para que, dessa forma, o iniciador seja completamente convertido em radicais durante a reação. No entanto, o uso de iniciadores com $t_{1/2}$ muito curtos pode provocar a geração de uma alta concentração de radicais livres já no início da reação, aumentando a probabilidade de ocorrência de reticulação pela combinação destes radicais, ou a limitação da graftização pela dificuldade de difusão do monômero no meio, principalmente em meios heterogêneos. Em casos em que o iniciador tenha um tempo de meia vida muito curto é importante utilizar adequados teores combinados à introdução controlada deste iniciador ao sistema em reação [118].

Devido à natureza inerte da estrutura do SEBS e do baixo controle de reação de radical livre, a graftização de AMa envolve também reações secundárias indesejáveis, como cisão-beta, transferência de cadeia e acoplamentos. A incorporação de MA, normalmente, é inversamente proporcional à massa molar do polímero resultante [119]. A Figura 33 apresenta o esquema do mecanismo de reações químicas de graftização do AMa em polímeros.

Figura 33: Esquema de mecanismo de reações químicas de graftização de AMa em Polímeros.



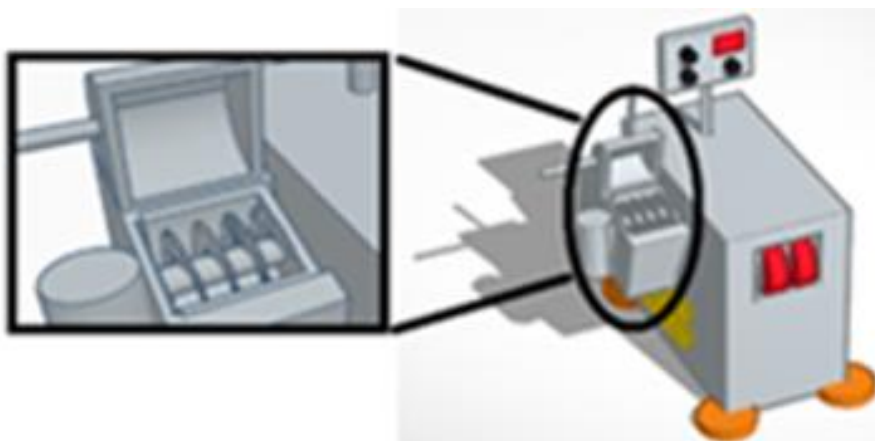
(Fonte: autoria própria [48, 114, 120])

A razão de reatividade para homo polimerização de AMa durante a reação é pequena, porque a temperatura da funcionalização normalmente ultrapassa o limite superior para a polimerização do AMa e este processo exige condições muito controladas de reação, nem sempre gerando um produto uniforme [121]. Um dos fatores limitantes da graftização de AMa em hidrocarbonetos é sua insolubilidade nestes compostos.

Processamento de compósitos para dispersão adequada das matérias-primas

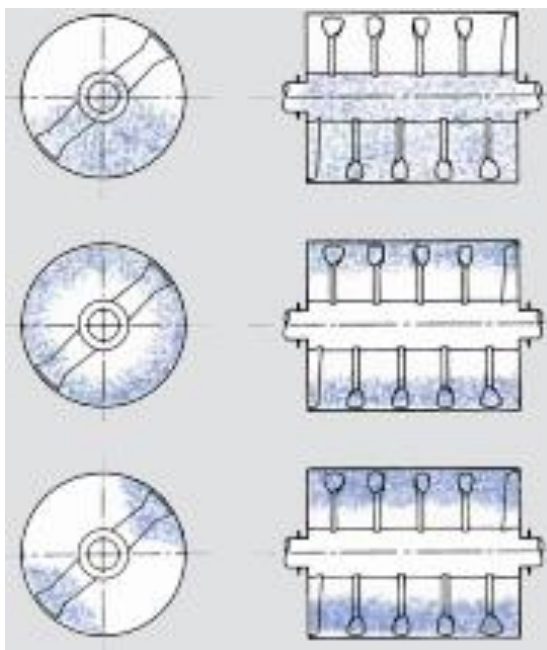
Para este trabalho foi utilizado um processamento chamado industrialmente de “drais”. Trata-se de um processo termocinético em batelada com a utilização de uma câmara fechada estacionária sem aquecimento. Neste processo as pás que movimentam a massa polimérica têm um desenho específico que produz uma rotação extremamente elevada suficiente para que o polímero se funda e ao mesmo tempo distribua e disperse todo o restante de matéria-prima presente no compósito conforme Figura 34 e 35. Neste processo em particular a câmara mostrada em detalhe na Figura 34 existe um sistema de refrigeração para que a dispersão se concentre completamente no atrito das matérias-primas, aquecendo apenas a massa contida no compartimento, direcionando para a fusão da massa de compósito final formado.

Figura 34: esquema e maquinário termocinético (drais).



(Fonte: mh.ind.br [122])

Figura 35: esquema das fases da mistura no interior da câmara de mistura do equipamento termocinético.



(Fonte: mh.ind.br [122])

A Figura 35 mostra as etapas deste processo de dispersão e incorporação dos componentes para obtenção do compósito. Sendo eles:

1. fase de distribuição e quebra no estado sólido das matérias-primas,
2. início da fusão por atrito das matérias-primas poliméricas devido à alta rotação das pás do equipamento e
3. dispersão dos componentes já fundidos e obtenção do produto.

Este processo foi utilizado por inúmeras razões, sendo as principais delas: a robustez do processo de modo a preservar os componentes da máquina e a certeza de que uma boa dispersão seria feita de modo padronizado com pouco uso de matérias-primas.

A seguir foi feito um estudo comparativo com vários processos de produção de compósitos existentes e um pequeno histórico desde o surgimento das primeiras máquinas até as modernas e eficientes extrusoras atuais. Enfim, uma explicação do porquê da utilização do equipamento termocinético (drais) para este trabalho.

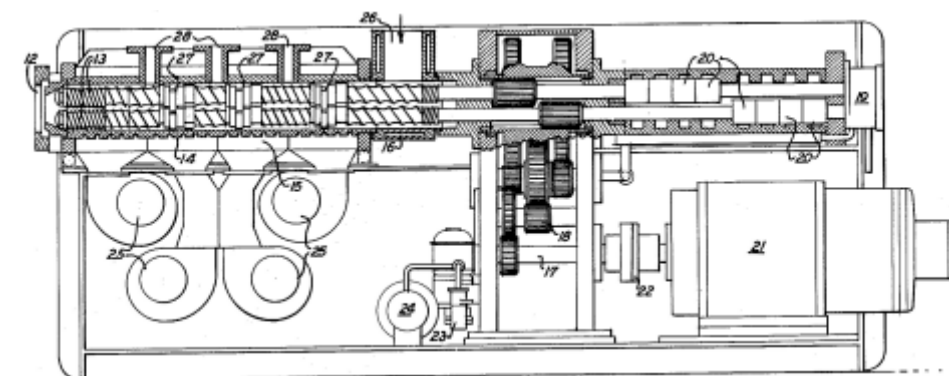
Breve histórico sobre processamento de polímeros e compósitos

As primeiras extrusoras surgiram no século 17, onde o primeiro equipamento catalogado foi de Joseph Bramah na Inglaterra devido a necessidade de processamento de tubos de chumbo sem emendas [124, 125]. Equipamentos similares foram utilizados desde então para o processamento de tubos de argila, azulejos, sabão e massas.

Já a primeira extrusora dupla rosca foi desenvolvida em 1869 por Fellows & Bates, também na Inglaterra, originalmente utilizada para fabricação de salsichas [124, 125].

O caminho de descobertas e melhoramentos foram galgando de forma inevitavelmente positiva e dois marcos importantes para este histórico trata-se da invenção das duplas roscas corrotantes interpenetrantes com elementos de mistura modulares em 1960 conforme vemos na Figura 36. Também houve paralelamente invenções de outros tipos de processamento em bateladas, por exemplo feito por equipamentos termocinéticos (drais) como os utilizados neste trabalho e também por equipamentos com princípios bastante similares da drais, porém com aquecimento como o banbury.

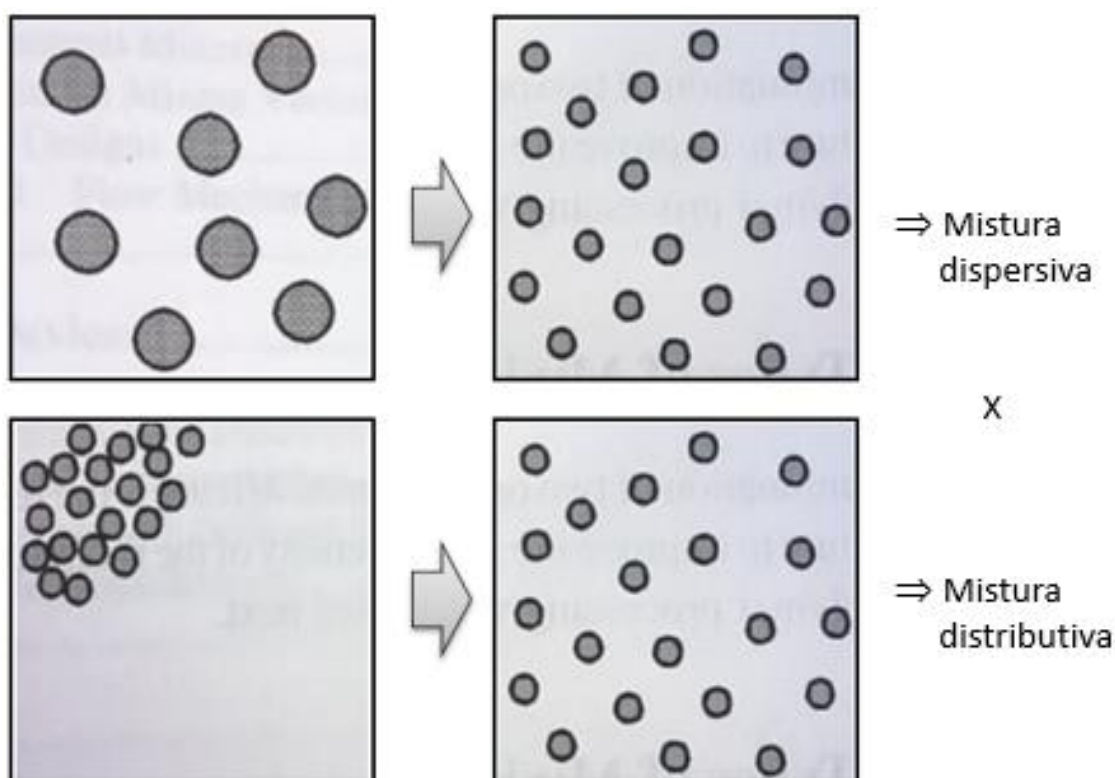
Figura 36: primeira extrusora corrotante interpenetrante.



(Fonte: US patente N# US3146493 [126])

Para haver um estudo comparativo dos processos produtivos para mistura e produção de compósitos, uma das informações básicas para avaliações e comparações é necessário rever o princípio básico do processo de mistura: dispersão e distribuição de materiais. Na Figura 37 podemos verificar a diferença destes princípios.

Figura 37: esquema do princípio básico de misturas: dispersiva versus distributiva [127].













(Fonte: Chris Rauwendaal [127])

Ou seja, comparativamente a dispersão é um processo de maior atrito e quebra das matérias-primas mais agressivo que a mistura distributiva. Porém as duas misturas são necessárias para a produção de compósitos de matriz polimérica. Estes dois parâmetros são fundamentais para a escolha do melhor equipamento, pois dependendo da(s) matéria(s) prima(s) envolvida(s) a necessidade maior ou menor para dispersão ou distribuição varia, inclusive para o tipo de compósito desejado.

Chris Rauwendaal [127] mostrou que, pelo comparativo de processamento entre extrusora duplas roscas, as extrusoras co rotantes levavam vantagem em inúmeros aspectos, principalmente quanto à dispersão, degasagem e por ser auto limpante. Esta análise foi feita minuciosamente comparada principalmente com as extrusoras contra rotantes que, devido à construção e ao caminho do fluxo, as variáveis ficavam muito mais perceptíveis e mensuráveis. Em recorrência deste estudo [127], foi feita uma comparação em formato de tabela e neste trabalho foi introduzido outros estudos de extrusoras monorosca, bem como de equipamentos sem fluxo de processamento, ou seja, em bateladas gerando-se a tabela 8. Foram inseridos, então os equipamentos termocinéticos (drais) e o banbury, pois são os equipamentos utilizados para a produção de compósitos. Desta forma podemos verificar com auxílio da tabela 8 estas diferenças de modo compilado com o intuito de facilitar a escolha e análise de cada tecnologia. Sabe-se que esta comparação é um tanto limitada do ponto de vista das etapas de alimentação, degasagem e o comportamento do fundido, visto que os processos são extremamente distintos. Então, para este ponto de vista, a comparação entre as extrusoras e os equipamentos por batelada se tornam limitadas. Mas, de um modo geral, para este trabalho, esta avaliação comparativa foi necessária sendo possível direcionar e verificar os porquês da escolha da drais como equipamento ideal para o processamento dos compósitos deste trabalho.

Tabela 8: resumo comparativo dos principais equipamentos utilizados para processamento de compósitos.

	processamentos em fluxo (extrusoras)				equipamentos em batelada	
	mono rosca	dupla rosca		não interpenetrante	termocinéticos (drais)	banbury
		interpenetrante	co rotante			
simbologia padrão e movimento						
mistura dispersiva	0	++	0	++ depende do projeto	++	++
mistura distributiva	0	+	-	++	++	+
caminho do fluxo					não há caminho (batelada)	
sistema aberto ou fechado	aberto	aberto	fechado	aberto	fechado	fechado
alimentação /	-	+	++	0	++	++
comportamento do fundido	-	+	0	+	+	+
degasagem	++	++	-	-	0	0
pressão	0	-	+	depende do projeto	0	0
limpeza	não é auto limpante	auto limpante	auto limpante	rápida, mas não auto limpante	rápida, mas não auto limpante	não é auto limpante
tempo de residência	alto	alto	alto	baixo	ajustável	ajustável
flexibilidade de desenho de rosca	possível, mas limitado	sim	sim	possível, mas limitado	fixo	fixo

Simbologia: - ruim, 0 neutro, + bom, ++ muito bom

(Fonte: Chris Rauwendaal [127] adaptado)

Como descrito acima a drais foi escolhida para este trabalho principalmente pela robustez de construção deste equipamento, visto que as extrusoras poderiam ser danificadas dependendo do formato e tamanho do pó metálico utilizado. Sabe-se que as extrusoras têm de um modo geral o distanciamento entre os elementos muito pequeno, o que impossibilitaria o processamento ou mesmo haveria o risco da quebra dos elementos ou do eixo utilizado. Outro aspecto também muito importante é o fato de que a quantidade utilizada de matéria-prima é muito mais baixa quando comparado com a utilização de uma extrusora. Portanto, o uso da

drais foi necessário como preservação das matérias-primas e para evitar o uso desnecessário de grandes quantidades dos produtos. Embora estas variáveis não estejam descritas na tabela comparativa, estas foram as variáveis que sustentaram a escolha do equipamento.

Atrito para fusão do polímero na etapa de dispersão do pó metálico na câmara de processamento termocinético.

A dispersão de pó metálico em processo de mistura termocinética (drais) é um processo único, onde a dificuldade maior está na etapa de fusão do material polimérico, visto que este processo somente ocorre com o atrito e aumento de temperatura da massa da amostra. Quando é utilizado um pó metálico em grande quantidade, por este material ser um bom condutor de calor o aumento de temperatura ocorre com mais dificuldade quando comparado com uma amostra comum de polímero com carga mineral ou com polímeros diferentes.

Portanto, a principal preocupação da dispersão de polímero com pó metálico em drais não está diretamente relacionada à formação de partículas agregadas como ocorre em outras misturas, mas sim com o próprio processo de fusão da amostra para início do processamento e dispersão do pó metálico na matriz polimérica.

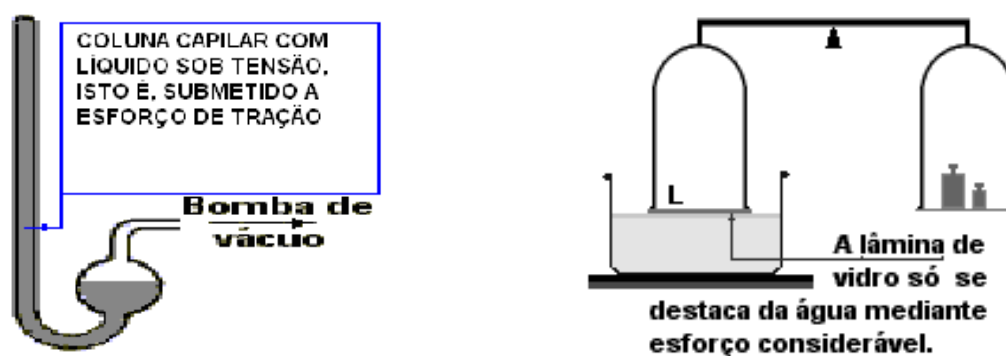
Já prevendo esta dificuldade da fusão por atrito exigido pelo processo drais, foi necessário uma avaliação prática mais direcionada, sendo este dividido em duas frentes:

1. Utilização de um ligante a base de borracha para que o atrito fosse possível, mas ao mesmo tempo auxilie na ligação física e química quando a massa polimérica estivesse fundindo. Neste sentido foi utilizado o SEBS-g-MA.
2. Utilização de uma matéria-prima que tenha um ponto de fusão mais baixo que as demais matérias-primas, fazendo com que a massa polimérica se funda inicialmente por esta matéria-prima aumentando o atrito de todo o conjunto de matérias-primas. Neste sentido foi utilizado um oligômero poliolefínico: cera poliolefínica de nome comercial Meghwax MPW 900 M.

Forças de coesão e adesão

Sólidos e líquidos resistem a esforços de tração (Figura 38), este fato revela forças de atração entre os corpúsculos (átomos ou moléculas) da parede da coluna capilar e as moléculas do líquido que compõem o corpo ensaiado; mesmo em gases e vapores, existem débeis forças de atração entre os corpúsculos (efeito Joule-Thompson). Tais forças de atração exercidas entre corpúsculos da mesma espécie química são denominadas forças de coesão. Esforços de tração crescentes aplicados a um corpo alongam-no até rompê-lo; isto demonstra que as forças de coesão diminuem rapidamente à medida que aumenta a distância entre os corpúsculos.

Figura 38: Ilustração de experiências (forças de coesão e adesão).



(Fonte: Navarro [112])

Forças de adesão, por sua vez, correspondem a forças de atração entre corpúsculos de espécies químicas diferentes. Por exemplo, a água adere fortemente a uma superfície de vidro perfeitamente desengordurada. Na experiência ilustrada na Figura 38, uma carga suficientemente grande colocada no prato à direita determina o levantamento da lâmina de vidro. A inspeção desta revela estar molhada a sua face inferior. Portanto, o levantamento do vidro se dá com a superação das forças de coesão, sem vencer as de adesão; assim constata-se que a adesão entre a água e o vidro é mais intensa do que a coesão entre as próprias moléculas de água.

Para o caso de compósitos de matriz polimérica é importante que haja um método de processamento complementado com substância(s) que potencializem a adesão entre a carga e o polímero.

Tratamento superficial do metal. Encapsulamento prévio com polidopamina e posteriormente com SEBS-g-MA.

O tratamento superficial é necessário porque, a força de tensão superficial do polímero é muito alta para a proposta de agregar as partículas metálicas. Se esta partícula é adicionada ao polímero sem o devido tratamento superficial a chance de obtenção de um compósito adequado é muito baixa devido a baixa interação entre estes materiais distintos.

Com o tratamento superficial, a força de tensão superficial, principalmente do polímero é diminuída aumentando a força de interação partícula-polímero permitindo que a partícula se disperse e agregue na matriz polimérica.

Dependendo da composição química do material e do agente de tratamento empregado, a partícula será apenas dispersa na matriz do polímero sem que haja forte interação entre ela e o polímero. Em outras situações, o agente que promove a dispersão também favorece forte interação partícula-polímero.

Neste trabalho, foi utilizado a Polidopamina em fase prévia de forma a encapsular a superfície do pó metálico. Já o SEBS-g-MA foi utilizado na fase final de produção do compósito, o qual foi adicionado juntamente com as demais matérias-primas que fazem parte da composição.

Efeitos da partícula metálica nas propriedades físicas e químicas do compósito

Cada uma das matérias-primas utilizadas na matriz polimérica exerce algum efeito devido às suas características como granulometria, dureza e composição química.

Estes efeitos, quer sejam nas propriedades físicas ou nas propriedades químicas do compósito influenciam no processamento da peça final, bem como na aplicação do compósito.

Um aspecto importante da distribuição granulométrica é a quantidade relativa de partículas pequenas. Para uma quantidade excessiva destas partículas existe a possibilidade de agregação entre eles, com formação de particulados, dificultando a dispersão na matriz polimérica. Isso ocorre principalmente para partículas cerâmicas, mas, quanto ao pó metálico? As tendências são equivalentes?

Em geral, quando há a inserção de cargas e reforços na matriz polimérica a resistência tende a aumentar com o aumento da quantidade de carga, principalmente com o aumento da sua razão de aspecto. Isto é limitado apenas pela possibilidade de incorporação e processabilidade. Porém, no caso específico deste trabalho, com o uso de um pó metálico, não somente há a verificação da possibilidade de incorporação e processabilidade, mas é necessário também verificar o limite de percentual máximo possível para a obtenção de melhores resultados mecânicos finais. Isto foi a principal motivação deste trabalho.

Polaridade dos compósitos com a utilização dos compatibilizantes e agentes interfaciais

A necessidade de tratamento superficial no pó metálico tem como primeiro objetivo o melhoramento de sua “molhabilidade” pelo polímero. Do ponto de vista da termodinâmica, este tratamento tem o propósito de adequar as energias superficiais. Com o tratamento, a tensão superficial do polímero, que é geralmente baixa, e da partícula metálica, que é geralmente mais elevada, são compatibilizadas. Com isso, a partícula metálica pode ser melhor dispersa e incorporada na matriz polimérica porque o tratamento superficial reduz sua tensão superficial. A dispersão da partícula metálica é o primeiro passo importante no processo de produção de um compósito adequado.

As propriedades mecânicas do compósito estão intimamente relacionadas às interações que se estabelecem entre a superfície da partícula metálica e a matriz polimérica.

Técnicas de caracterização utilizadas no trabalho

Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material.

O princípio de funcionamento do ensaio está relacionado com a interação entre os elétrons e a matéria. O microscópio Eletrônico de Varredura contém uma fonte geradora de um feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, realizando uma varredura em sua superfície. Assim, fazendo uso de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação deles com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com excelente definição.

A formação das imagens no MEV pode ser dada de duas formas: por meio dos elétrons secundários e dos elétrons retro espalhados. As imagens geradas pelos elétrons secundários, de baixa energia, são formadas graças a excitação dos elétrons da camada mais externas dos átomos das amostras pelo feixe de elétrons e são totalmente fiéis ao relevo da amostra.

Já no caso dos elétrons retro espalhados, de alta energia, a imagem formada fornece diferentes informações, pois além do contraste em função do relevo, é possível se obter contraste em função do número atômico dos elementos químicos presentes na amostra analisada, onde as regiões mais claras da imagem representam elementos químicos mais pesados.

Em recorrência das imagens geradas pelo MEV é possível realizar diversos tipos de análises em polímeros, tanto estruturais quanto químicas.

Em relação às análises estruturais, é possível obter informações morfológicas como: orientação e qualidade da interface de matérias-primas a serem inseridas na matriz polimérica (fibras, cargas ou no caso deste trabalho o metal cobre), a interface entre matriz e fase dispersa de blendas imiscíveis, presença de impurezas, bolhas, trincas e superfícies irregulares.

EDS (Electronical De Scanning)

Figura 39: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS).



(Fonte: ccdm.ufscar.br [128])

Além da imagem gerada pelo Microscópio Eletrônico de Varredura, uma outra técnica é bastante utilizada de forma acoplada ao microscópio, a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), que permite detectar elementos químicos na superfície da amostra.

Para essa análise, o EDS é acoplado ao MEV um analisador de Raios X, para que as frequências da radiação liberadas no espectro do Raio x sejam analisadas. O princípio desse ensaio é baseado na análise dos fótons liberados pelos átomos da amostra quando o feixe de elétrons do equipamento se choca com a sua superfície. Isso é possível pois cada elemento químico libera fótons com frequências específicas. Os resultados são apresentados na forma de um espectro de energia versus intensidade relativa dos picos.

Resistência a tração

Para a realização do teste de tração são utilizadas máquinas de teste universais padronizados e normatizados, onde se obtém informações físicas fundamentais com a resposta da amostra ao estresse. São determinados principalmente a resistência mecânica do material e a ductilidade a partir do alongamento gerado.

Uma máquina de teste de tração como mostrado na Figura 40 consiste em: célula de carga, software de teste e demais acessórios, como extensômetros específicos a cada tipo de material.

Figura 40: Máquina universal de testes Instron.



(Fonte: Instron.com)

Gráfico 2: Gráfico de tensão (MPa) x deformação (%)



(Fonte: autoria própria)

Os resultados principais gerados no teste de tração são mostrados no gráfico 2. São mostrados em cores para melhor identificação:

- em azul é mostrado o valor de alongamento máximo encontrado em %, onde é obtido o valor no momento da ruptura do corpo de prova.
- em amarelo é mostrado a resistência à tração no limite de escoamento em MPa e
- já o módulo de elasticidade é mostrado a partir da reta obtida da tangente da curva tensão x deformação.

Ensaio de fluidez. Melt Volume Rate

Outro ensaio bastante utilizado é o teste de M.V.R. (Melt Volume Rate). Esta técnica similar ao M.F.R. (Melt Flow Rate), porém calculado em termos volumétricos é importante, pois mede o fluxo do polímero fundido utilizando-se uma carga e temperaturas padronizadas. O valor gerado pode parametrizar e caracterizar determinada amostra de modo comparativo desde que sejam empregadas as temperaturas e peso sobre o pistão.

Este valor é obtido a partir da amostra que é fundida em um cilindro de teste aquecido. A aplicação de um peso causa uma pressão constante na amostra a ser analisada. Na extremidade inferior do cilindro de teste encontra-se uma matriz “die” padronizada para que o material polimérico fundido seja expulso e medido em centímetros cúbicos por 10 minutos ($\text{cm}^3/10\text{min}$).

Figura 41: Equipamento de medição de fluidez Instron modelo MF20.



(Fonte: Instron.com)

Utilização de avaliações reológicas para determinação, caracterização e avaliação dos compósitos.

A reologia é essencial para simular o processamento de polímeros e compósitos poliméricos (fundidos, soluções ou suspensões) para obter produtos com propriedades e dimensões adequadas. Essa parte da ciência nos permite modelar o fluxo e a deformação de fundidos poliméricos matematicamente sob tensão de cisalhamento e deformações de cisalhamento ao longo do tempo. Além disso, compreender o comportamento reológico pode ajudar a ajustar os parâmetros de processamento e evitar defeitos que podem ser formados durante as etapas de conformação dos materiais poliméricos. Tais defeitos comprometem o desempenho e a qualidade do produto.

Os quatro principais tipos de fluxo aplicados em medições reológicas são (1) fluxo extensional, (2) fluxo de cisalhamento de estado estacionário, (3) fluxo de cisalhamento oscilatório (também conhecido como fluxo de cisalhamento dinâmico) e (4) fluxo dirigido por pressão. Cada um desses fluxos contribui de diferentes maneiras para elucidar e caracterizar a microestrutura interna do polímero, bem como para modelar o fluxo de materiais poliméricos em diferentes métodos de processamento. O fluxo extensional exibe uma importância significativa na compreensão da orientação da fase molecular e dispersa em operações de processamento convencionais, como fiação de fibra, termoformação, sopro de filme e moldagem por sopro. Diferentemente do fluxo extensional, o fluxo de cisalhamento constante apresenta um gradiente de velocidade perpendicular à direção do fluxo [129]. Este tipo de fluxo é adequado para avaliar os parâmetros de processabilidade (por exemplo, intumescimento da matriz, viscosidade de cisalhamento de fusão, diferenças de tensão normal, entre outros) e mudanças induzidas pelo fluxo na morfologia do polímero fundido [130, 131]. O fluxo acionado por pressão também é relevante para o processamento de sistemas de polímero em máquinas padrão, como extrusoras, sopradoras e máquinas de moldagem por injeção, onde as taxas de cisalhamento são superiores a 10 s^{-1} (uma faixa de cisalhamento apenas alcançada por reômetros capilares) [132]. Medidas reológicas dinâmicas são ferramentas potentes para caracterizar e avaliar a microestrutura, resposta viscoelástica e estabilidade de sistemas poliméricos. Além disso, o fluxo oscilatório permite a investigação da adesão e interface de sistemas poliméricos híbridos. Dentre as medidas reológicas oscilatórias, a técnica de

cisalhamento oscilatório de pequena amplitude (SAOS) surge como uma ferramenta de caracterização robusta que permite o acesso a diferentes informações de sistemas poliméricos [22, 133-135], tais como: alterações da microestrutura interna; comportamento do fluxo de fusão; transições sólido-líquido; degradação do polímero; processos de relaxamento molecular; e adesão interfacial entre as fases dispersas e contínuas em sistemas poliméricos multifásicos, como misturas de polímeros e compostos.

Os parâmetros viscoelásticos lineares medidos (módulo de elasticidade e armazenamento, fator de amortecimento, entre outros) foram usados para calcular a densidade de energia coesiva (E_c), espectro de relaxamento de peso, dissipação viscosa, interface imobilizada, dissipação viscosa e camada de interfase imobilizada, eficiência de reforço (r) e fatores de adesão (A). Os dados de viscosidade complexa indicam que os compostos ABS: SEBS-g-MA: Cu têm aplicações potenciais para a confecção de filamentos FDM adequados para construir componentes elétricos ou eletrônicos complexos multifuncionais usando impressoras comerciais.

Medições de ângulo de contato, energia livre e construção do envelope de molhabilidade.

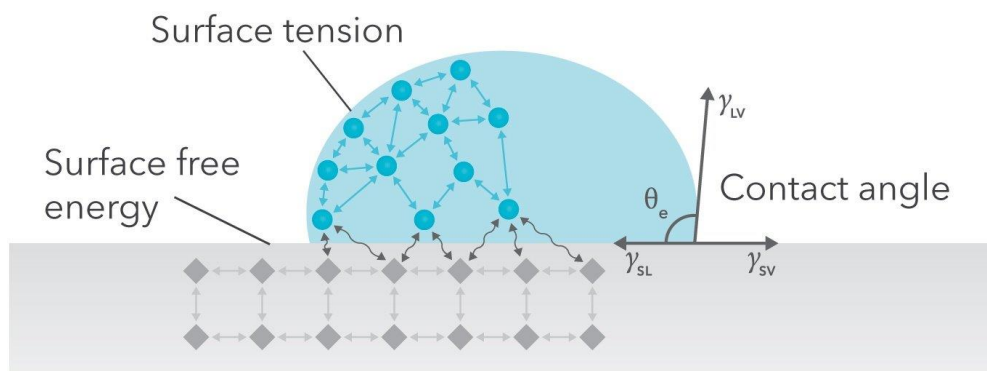
A molhabilidade pode ser experimentalmente medida pelo ângulo de contato (θ_e) do substrato com um determinado líquido (Figura 41). A equação de Young descreve o equilíbrio no contato trifásico entre sólido, líquido e gás [136]:

Equação 1: Equação de Young de equilíbrio trifásico (sólido, líquido e gás).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos(\theta_e) + \pi_e$$

onde γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} referem-se às interfaces sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, respectivamente. Enquanto, $\cos(\theta_e)$ corresponde ao cosseno do ângulo θ_e . A pressão de propagação π_e depende da pressão de vapor do gás adsorvido no sólido, sendo geralmente pequena e frequentemente negligenciada quando $\theta_e > 10^\circ$. Quanto às siglas: γ_{sv} e γ_{lv} também podem ser tratadas como as tensões de superfície da fase sólida e da fase líquida, respectivamente.

Figura 42: Tensões interfaciais γ_{sv} (entre sólido-vapor), γ_{sl} (entre sólido-líquido) e γ_{lv} (entre líquido-vapor) formando, no equilíbrio, um ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade (θ_e).



(Fonte: biolinscientific.com [137])

Uma das aplicações importantes da medição do ângulo de contato é a avaliação da energia livre de superfície (ELS) do sólido (equivalente à tensão superficial do líquido, cuja unidade são os mesmos mN/m, mN/m ou dines/cm [138]).

A energia livre de superfície sólido-vapor (γ_{sv}) obtida dessa maneira pode ser considerada como a 'tensão superficial' do substrato sólido (γ_s), que é uma propriedade característica do sólido da mesma maneira que a tensão superficial é para um líquido ($\gamma_{lv} = \gamma_l$). A tensão superficial ou interfacial corresponde a uma medida da diferença entre as energias das espécies químicas presentes na superfície e no interior do material que ocorrem devido a um desbalanceamento entre forças coesivas e repulsivas entre tais espécies (e.g., forças eletrostáticas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio).

Equação 2: Equação para cálculo do trabalho de adesão

$$W_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab}$$

O trabalho de adesão (W_{ab}) entre o sólido e o líquido é dado pela equação 2 onde os subscritos a e b referem-se a dois materiais/fases distintas. O trabalho de adesão corresponde à

energia necessária para separar as duas superfícies em contato, estando intimamente associado com as ligações intra e intermoleculares na interface.

Equação 3: Equação para cálculo de trabalho de coesão W_c .

$$W_c = \gamma_i + \gamma_i - 0 = 2\gamma_i$$

O trabalho de coesão (W_c) de um material i é calculado utilizando-se a equação 3.

Equação 4: equação de Young-Dupré para cálculo de trabalho de adesão W_{ab} .

$$W_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} = \gamma_b [1 + \cos(\theta_c)]$$

Com a combinação das equações 2 e 1 obtém-se a equação 4, equação de Young-Dupré, onde pode ser calculado o trabalho de adesão (W_{ab}) entre duas fases/materiais [140]:

O ângulo de contato de Young (θ_c) é válido apenas para superfícies lisas. Contudo, os ângulos de contato mensurados experimentalmente (θ_m) são obtidos em superfícies rugosas, sendo necessário considerar a rugosidade das superfícies para serem aplicadas as equações (1) e (4).

Equação 5: equação generalizada de Wenzel-Cassie-Baxter..

$$\cos(\theta_e) = \frac{[\cos(\theta_m) + 1 - f]}{rf}$$

Para tanto, θ_m pode ser convertido em θ_e pela equação 5 de Wenzel-Cassie-Baxter [141, 142] onde r é o fator de rugosidade de Wenzel e corresponde à razão entre a área interfacial

real de contato líquido/sólido e a área projetada da gota sésil sobre o substrato, devido à rugosidade superficial ($r = 1$ para uma superfície lisa e $r > 1$ para uma superfície áspera). f é o fator de Cassie-Baxter e corresponde à razão entre a área de interface líquido/sólido sob a gota sésil e a área total projetada da gota sobre o substrato, sendo um parâmetro difícil de ser mensurado porque f é calculado considerando a presença ou confinamento de gás/vapor na interface sólido/líquido (geralmente, é considerado que $f \approx 1$ para $\theta_m < 90^\circ$, enquanto $0 \leq f \leq 1$ para $\theta_m > 90^\circ$).

Equação 6: equação para cálculo do fator de rugosidade (r).

$$r = 1 + \frac{S_{dr}}{100}$$

Para o cálculo do fator de rugosidade r é utilizado a equação 6 [143] onde, S_{dr} é a relação de área interfacial desenvolvida, um parâmetro de textura superficial, frequentemente apresentado em porcentagem, podendo ser determinado por intervenção da análise topográfica do substrato (Norma ISO 25178 [144, 145]).

O parâmetro f depende da rugosidade e da complexidade da superfície. Em geral, é considerado que apenas as partes inferiores dos vales/sulcos na superfície sólida são capazes de formar os bolsões de gás na interface entre o líquido e a superfície. Portanto, a fração da área na interface líquido/sólido pode ser considerada igual ao parâmetro de rugosidade $S_{mr}(c = 25\%)$ [144, 145], que corresponde à porcentagem da área da seção transversal da superfície a uma altura (c) igual a 25% da altura máxima do perfil de rugosidade da superfície [146].

O coeficiente de espalhamento ou "spreading coefficient" (S_{ab}) indica se um líquido b irá espontaneamente molhar e se espalhar completamente na superfície sólida a ($S_{ab} \geq 0$). Um valor negativo de S_{ab} sugere que pode ocorrer parcial molhamento ou espontâneo desmolhamento da superfície a . Este coeficiente de espalhamento (S_{ab}) é calculado com o uso da equação 7 [147].

Equação 7: equação para cálculo do coeficiente de espalhamento (S_{ab}).

$$S_{ab} = \gamma_a - \gamma_b - \gamma_{ab}$$

A energia de superfície de um material i (γ_i) pode ser dividida em dois componentes, um devido às forças dispersivas de London (γ_i^d) e o outro devido às interações dipolo-dipolo e às ligações de hidrogênio (γ_i^p):

Equação 8: equação para cálculo da energia de superfície (γ_i) de um material i.

$$\gamma_i^{total} = \gamma_i^d + \gamma_i^p$$

Desta forma, a energia de superfície de um sólido (γ_s^{total}) e suas componentes dispersivas (γ_s^d) e polar (γ_s^p) podem ser calculados com medidas de ângulo de contato θ_e usando dois ou mais líquidos com valores de γ_l^{total} , γ_l^d e γ_l^p previamente conhecidos. Para tanto, podem ser aplicados diferentes modelos teóricos que são mostrados nas equações 9, 10 e 11.

Equação 9: média geométrica (equação com uso do método de Fowkes estendido por Owens e Wendt).

$$[1 + \cos(\theta_e)] = \frac{2}{\gamma_l^{total}} \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Com a utilização da equação linear 10 obtém-se graficamente a componente dispersiva (γ_s^d) e a componente polar (γ_s^p) da energia de superfície do sólido [46]:

Equação 10: equação linear para cálculo das componentes dispersiva (γ_s^d) e a componente polar (γ_s^p) da energia de superfície do sólido.

$$\frac{\gamma_l^{total}[1+\cos(\theta_e)]}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}$$

A relação linear da equação 10 descreve a variável independente $\sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$ e a variável dependente $\{\gamma_l^{total}[1+\cos(\theta_e)]\}/2\sqrt{\gamma_l^d}$ permitindo determinar os valores de $\sqrt{\gamma_s^p}$ (coeficiente angular) e $\sqrt{\gamma_s^d}$ (coeficiente linear) associados ao substrato sólido.

A tensão interfacial γ_{ab} entre as duas fases (denominadas por a e b), neste modelo, é dada por:

Equação 11: equação para cálculo de tensão interfacial (γ_{ab}) entre duas fases (pelo método da média geométrica de Fowkes estendido por Owens e Wendt).

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \left(\sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d} + \sqrt{\gamma_a^p \gamma_b^p} \right)$$

Usando o método de média geométrica, é possível criar um gráfico denominado ‘envelope de molhabilidade’ (ou “Wetting Envelope”) que permite determinar, visualmente, se um substrato é completamente molhado por um líquido (i.e., $\theta_e = 0^\circ$) e se há fortes interações intermoleculares entre duas fases na interface (i.e., elevado trabalho de adesão) [46, 47]. Além disso, a análise do envelope de molhabilidade permite prever os ângulos de contato

de um líquido em uma dada superfície com valores de γ_s^d e γ_s^p conhecidos, sem a necessidade de medir θ_c diretamente.

A função do envelope de molhamento (gráfico mostrado na Figura 42), $R(\varphi)$, é obtida a partir da equação (9). Para tanto, é considerado que os parâmetros $\gamma_l^d(\varphi)$ e $\gamma_l^p(\varphi)$ são determinados pelas equações 12 e 13 [148]:

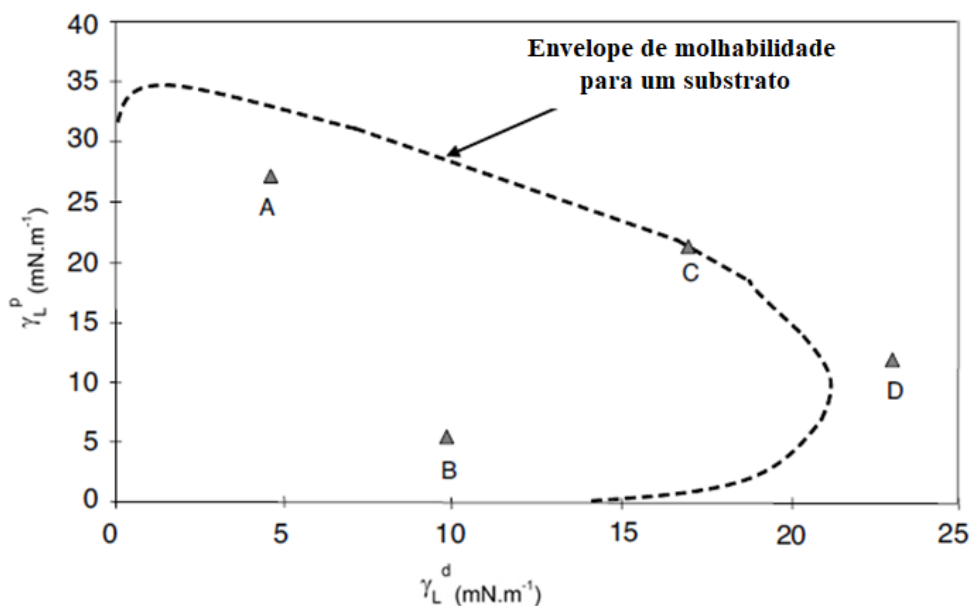
Equação 12: componentes dispersiva ($\gamma_l^d(\varphi)$) da energia de superfície do líquido.

$$\gamma_l^d(\varphi) = R(\varphi) \cos(\varphi)$$

Equação 13: componente polar ($\gamma_l^p(\varphi)$) da energia de superfície do líquido.

$$\gamma_l^p(\varphi) = R(\varphi) \text{seno}(\varphi)$$

Figura 43: Envelope de molhabilidade para um substrato com uma série de líquidos (A, B, C e D), usando $\theta_e = 90^\circ$ [149 Adaptado].



(Fonte: surface-tension.org adaptado)

A Figura 43 mostra o envelope de molhabilidade e com a inserção de pontos descritos com as letras A, B, C e D que são obtidos a partir de valores utilizando-se $\theta_e = 90^\circ$ [149]. Os líquidos A e B molham parcialmente substrato (i.e., $\theta_e < 90^\circ$). O líquido C forma um ângulo de contato de 90° e, portanto, está sobre a linha do envelope de molhabilidade. No caso do fluido D, ocorre desmolhamento do substrato, pois D fica do lado de fora desse envelope. (i.e., $\theta_e > 90^\circ$).

A função do envelope de molhamento, $R(\varphi)$, é dada pela equação 14. Onde φ é um ângulo na faixa de 0 a 90° , visto que como qualquer contribuição polar ou dispersiva não pode ser um valor tornar negativo.

Equação 14: função envelope de molhamento $R(\phi)$.

$$R(\varphi) = \sqrt{[\gamma_L^d(\varphi)]^2 + [\gamma_L^p(\varphi)]^2}$$

Substituindo as equações (8), (12) e (13) na equação (9) e rearranjando-a, temos que o parâmetro de molhabilidade $R(\varphi)$ pode ser obtido tanto em função de φ quanto de θ_e , conforme mostrado pela equação 15.

Equação 15: equação para o cálculo de parâmetro de molhabilidade $R(\phi)$ em função de ϕ e θ .

$$R(\varphi, \theta_e) = \frac{4}{[1+\cos(\theta_e)]^2} \left[\frac{\sqrt{\gamma_s^d \cos(\varphi) + \gamma_s^p \text{seno}(\varphi)}}{\cos(\varphi) + \text{seno}(\varphi)} \right]^2$$

Substituindo a equação (15) nas equações (12) e (13), temos que *os parâmetros γ_L^d e γ_L^p* no envelope de molhabilidade são calculados em função de φ e θ_e , usando as equações 16 e 17.

Equação 16: equação para o cálculo de os parâmetros γ_L^d no envelope de molhabilidade calculado em função de ϕ e θ .

$$\gamma_L^d(\varphi, \theta_e) = \frac{4 \cos(\theta_e)}{[1+\cos(\theta_e)]^2} \left[\frac{\sqrt{\gamma_s^d \cos(\varphi) + \gamma_s^p \text{seno}(\varphi)}}{\cos(\varphi) + \text{seno}(\varphi)} \right]^2, \text{ com } 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$$

Equação 17: equação para o cálculo de os parâmetros γ_L^p no envelope de molhabilidade calculado em função de ϕ e θ .

$$\gamma_L^p(\varphi, \theta_e) = \frac{4 \operatorname{seno}(\theta_e)}{[1 + \cos(\theta_e)]^2} \left[\frac{\sqrt{\gamma_s^d \cos(\varphi) + \gamma_s^p \operatorname{seno}(\varphi)}}{\cos(\varphi) + \operatorname{seno}(\varphi)} \right]^2, \text{ com } 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$$

A energia livre de superfície (ELS) de polímeros ($\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}$) decresce com o aumento da temperatura. Tanto abaixo como acima da temperatura de transição vítrea (T_g), $\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}$ pode ser estimada em função da temperatura mediante o uso da equação 18 [150].

Equação 18: energia livre de superfície (ELS) de polímeros ($\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}$) em função da temperatura.

$$\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}(T) = \gamma_{\text{polímero}}^{\text{total}}(T_0) e^{-n\alpha(T)[T-T_0]}$$

onde T é a temperatura do polímero (na escala Kelvin), $\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}(T_0)$ é a tensão superficial do polímero conhecida numa dada temperatura T_0 (em escala Kelvin). n é uma constante, sendo igual a 4 para a maioria das moléculas pequenas e para polímeros [150].

$\alpha(T)$ é o coeficiente volumétrico de expansão térmica a pressão constante (em K^{-1} ou $^\circ\text{C}^{-1}$) na temperatura T . Pelas regras de Boyer-Spencer e de Simha-Boyer [151], $\alpha(< T_g) \approx 0,045/T_g$ e $\alpha(\geq T_g) \approx 0,16/T_g$.

Para os polímeros, a variação de ELS em relação a temperatura ($-\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}/dT$) é inferior a 0,05 mN/m.K. Mudança em $\gamma_{\text{pol}}^{\text{total}}$ devido à temperatura (T) é de carácter entrópico, sendo um valor pequeno porque as cadeias poliméricas apresentam restrições conformacionais das suas unidades monoméricas.

Admitindo válida a equação (8) para γ_{pol}^{total} , os parâmetros γ_L^d e γ_L^p no envelope de molhabilidade para um substrato polimérico (denotadas por γ_{L-pol}^d e γ_{L-pol}^p) podem ser calculados em função da temperatura do polímero (T), ϕ e θ_e . Para tanto, substituiu-se a equação (18) nas equações (16) e (17), e rearranjando-as obtemos as equações 19 e 20.

Equação 19: equação para o cálculo do parâmetro γ_L^d no envelope de molhabilidade para um substrato polimérico em função da temperatura do polímero (T), ϕ e θ .

$$\gamma_{L-pol}^d(T, \phi, \theta_e) = \frac{4 \cos(\theta_e)}{[1 + \cos(\theta_e)]^2} \left[\frac{\sqrt{\{\gamma_{pol}^d(T_0) e^{n\alpha|T-T_0|}\} \cos(\phi) + \{\gamma_{pol}^p(T_0) e^{n\alpha|T-T_0|}\} \sin(\phi)}}{\cos(\phi) + \sin(\phi)} \right]^2$$

Equação 20: equação para o cálculo do parâmetro γ_L^p no envelope de molhabilidade para um substrato polimérico em função da temperatura do polímero (T), ϕ e θ .

$$\gamma_{L-pol}^p(T, \phi, \theta_e) = \frac{4 \sin(\theta_e)}{[1 + \cos(\theta_e)]^2} \left[\frac{\sqrt{\{\gamma_{pol}^d(T_0) e^{n\alpha|T-T_0|}\} \cos(\phi) + \{\gamma_{pol}^p(T_0) e^{n\alpha|T-T_0|}\} \sin(\phi)}}{\cos(\phi) + \sin(\phi)} \right]^2$$

Nestas equações 19 e 20, o valor de γ_{pol}^d trata-se da componente dispersiva e γ_{pol}^p trata-se da componente polar da tensão superficial do polímero numa temperatura T_0 (em Kelvin), respectivamente.

No caso dos metais, a energia livre de superfície de metais (γ_{metal}^{total}), em geral, não muda significativamente até a sua temperatura de fusão (T_m). Acima de T_m , i.e., no estado líquido, a energia livre de superfície do metal reduz linearmente com o aumento da temperatura até atingir 0 mN/m na temperatura crítica do metal (γ_c^{metal}) [152]. Sendo assim, os parâmetros $\gamma_L^d(\phi, \theta_e)$ e $\gamma_L^p(\phi, \theta_e)$ obtidos pelas equações (16) e (17) não sofrem alteração para um substrato metálico abaixo de sua T_m . Em geral, as temperaturas de fusão de metais são muito maiores que as temperaturas utilizadas nos processos termomecânicos aplicados no processamento de sistemas poliméricos. Por exemplo, a T_m do cobre é igual a 1357 K [152].

- **“Média Harmônica” (Método de Wu):**

Equação 21: equação para o cálculo da média harmônica em virtude do método de Wu.

$$[1 + \cos(\theta_e)] = \frac{4}{\gamma_i^{total}} \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_i^d}{\gamma_s^d + \gamma_i^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_i^p}{\gamma_s^p + \gamma_i^p} \right)$$

Quanto à tensão interfacial γ_{ab} entre as duas fases (denominadas por a e b) pelo modelo da média Harmônica é dada pela equação 22:

Equação 22: equação para o cálculo da tensão interfacial γ_{ab} entre duas fases (a e b) com o uso do modelo da média harmônica.

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 4 \left(\frac{\gamma_a^d \gamma_b^d}{\gamma_a^d + \gamma_b^d} + \frac{\gamma_a^p \gamma_b^p}{\gamma_a^p + \gamma_b^p} \right)$$

- **Equação de estado (regra de Berthelot):**

Equação 23: Equação de estado fazendo uso da regra de Berthelot.

$$[1 + \cos(\theta_e)] = 2 \sqrt{\frac{\gamma_s^{total}}{\gamma_l^{total}}} e^{-\beta(\gamma_l^{total} - \gamma_s^{total})^2}$$

A equação 23 mostra o cálculo da equação de estado com o uso da regra de Berthelot. Onde, $\beta = 1,2 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$ (valor obtido experimentalmente) [153, 154]. Diferentemente das outras duas teorias, o modelo da equação do estado não considera que a tensão superficial é composta por componentes polares e apolares distintas.

Equação 24: Equação para o cálculo do trabalho de adesão W_{sl} (regra de Berthelot estendido).

$$W_{sl} = 2 \left[1 - \beta_1 (\gamma_l^{total} - \gamma_s^{total})^2 \right] \sqrt{\gamma_s^{total} \gamma_l^{total}}$$

Pela equação de estado segundo a regra de Berthelot, o trabalho de adesão W_{sl} ainda pode ser determinado pela equação 24, onde, $\beta_1 = 0,0001057 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$.

Assim, a tensão interfacial γ_{ab} entre as duas fases (denominadas por a e b), segundo este modelo, pode ser determinada pela equação 25:

Equação 25: equação para o cálculo de tensão interfacial γ_{ab} entre duas fases (a e b) (regra de Berthelot).

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \left[1 - \beta_1 (\gamma_b^{total} - \gamma_a^{total})^2 \right] \sqrt{\gamma_a^{total} \gamma_b^{total}}$$

• **Modelo Lifshitz-van der Waals ácido-base (Método de van Oss, Good e Chaudhury):**

Neste modelo, é considerado que a energia de superfície de um material (γ_i) é composta por dois componentes: (1) uma resultante de interações de longo alcance, i.e., forças de dispersão, forças polares e outras que são conhecidas como forças de Lifshitz-van der Waals (γ_i^{LW}); (2) a segunda, decorrente de interações de curto alcance associada às interações ácido-base de Lewis (γ_i^{AB}) [155], conforme observamos pela equação 26:

Equação 26: Equação para cálculo de energia de superfície de um material (método de van Oss, Good e Chaudhury).

$$\gamma_i^{total} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}$$

Comparando com os modelos clássicos anteriores, temos que $\gamma_i^d = \gamma_i^{LW}$, enquanto $\gamma_i^p = \gamma_i^{AB}$.

O componente ácido-base de curto alcance (γ_i^{AB}) é uma função do padrão geométrico média de duas partes chamadas aceitador de elétrons (+) e doador de elétrons (-), assim temos a equação 27:

Equação 27: equação para o cálculo do componente ácido-base de curto alcance (γ_i^{AB}).

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-}$$

onde γ_i^+ e γ_i^- são as componentes de γ_i do tipo ácido e base do material i, respectivamente.

Para o modelo de Lifshitz-van der Waals ácido-base, vale a relação mostrada na equação 28:

Equação 28: equação de relação com o uso do modelo de Lifshitz-van der Waals ácido-base.

$$[1 + \cos(\theta_e)] = \frac{2}{\gamma_l^{total}} (\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$

Neste caso, o trabalho de adesão W_{ab} entre duas fases (denominadas por a e b) é determinado pela equação 29 [156, 157]:

Equação 29: equação para o cálculo do trabalho de adesão W_{ab} entre duas fases.

$$W_{ab} = 2(\sqrt{\gamma_a^{LW} \gamma_b^{LW}} + \sqrt{\gamma_a^+ \gamma_b^-} + \sqrt{\gamma_a^- \gamma_b^+})$$

Em continuação a este raciocínio temos que a tensão interfacial total γ_{ab} entre as duas fases (denominadas por a e b), segundo este modelo, pode ser determinada pela equação 30 [158]:

Equação 30: equação para o cálculo de tensão interfacial total γ_{ab} entre duas fases.

$$\gamma_{ab} = (\sqrt{\gamma_a^{LW}} - \sqrt{\gamma_b^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_a^+} - \sqrt{\gamma_b^+})(\sqrt{\gamma_a^-} - \sqrt{\gamma_b^-})$$

Neste modelo de Lifshitz-van der Waals ácido-base, é necessário determinar a componente dispersiva do sólido (γ_s^{LW}) usando um líquido de teste apolar com $\gamma_1^{AB} = 0$. Nesta condição, $W_{ab}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_a^+ \gamma_b^-} + \sqrt{\gamma_a^- \gamma_b^+}) = 0$, sendo válido a equação 31:

Equação 31: equação para o cálculo da componente dispersiva do sólido γ_s^{LW} com o uso de líquido de teste apolar ($\gamma_1^{AB} = 0$).

$$\gamma_s^{LW} = \frac{\gamma_s^{LW}}{4} [1 + \cos(\theta_e^{\text{liquido apolar}})]^2$$

onde $\theta_e^{\text{liquido apolar}}$ é o ângulo de contato do líquido apolar com o substrato de interesse, o qual deseja-se medir γ_s^{LW} . γ_s^{LW} é determinado independentemente de γ_s^+ e γ_s^- para diminuir o erro e significativa variância dos resultados obtidos, que são dependentes da escolha dos líquidos utilizados nas medições de θ_e [1]. Di-iodometano, alfa-bromonaftaleno e hexadecano são líquidos apolares comumente usados, com valores de γ_l^{LW} (em 20 °C) iguais a 50,8, 44,4 e 27,5 (mN/m), respectivamente.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Matérias-primas utilizadas

As matérias-primas utilizadas para os experimentos estão descritas na tabela 9.

Tabela 9: Substâncias químicas e matérias-primas utilizadas no trabalho experimental.

Matéria-prima utilizada	Fornecedor/ Fonte	Características / Propriedades
Cobre metálico em pó Sigma	Sigma Aldrich Inc- Merck	Pureza 99% de cobre Diâmetro <425um
Cobre metálico em pó *Metalpó	Metalpó	Pureza 99% de cobre Diâmetro <39um
Cloridrato de aminometmetano tris (hidroximetil) (TRIS),	Acros Organics	Pureza 99,5%
Cloridrato de dopamina – DOPA	Sigma Aldrich	98 % em peso de pureza
Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co- estireno) - ABS, Magnum™ 3325 MT	Trinseo	ABS de fluidez M.F.R. = 2,5g/10min (230°C/5kg – ISO 1133) ou M.F.R. = 10g/10min (220 °C/10kg – ISO1133)
Poli(estireno-b-(etileno-butileno)-b- estireno) graftizado com anidrido maléico - SEBS-g-MA, Kraton® FG1901	Kraton	SEBS graftizado com anidrido maleico com percentual de graftização de 1,4 a 2%

Oligômero poliolefínico (Cera poliolefínica) Meghwax MPW 900 M	Megh Ceras e Emulsões	Oligômero poliolefínico – ponto de fusão 110 a 125 °C
Água deionizada	Uso comum nos laboratórios da Escola politécnica USP	-
Chapa de cobre	Casa da Bóia	Chapa de cobre de 1mm de espessura e pureza >99%
Fosfato de sódio bifásico anidro	Synth	-
Dimetilsulfóxido – DMSO	Vetec	-
Etanol 99,5 % (Casa Americana), grau P.A.	Casa Americana	Pureza 99,5 % grau P.A. (para análises)
Etileno glicol – EtG	Tec-Lab	-
Fita adesiva dupla-face VHB®	3M	-
Lâminas lapidadas de vidro para microscopia	Precision Glass	-
Metil-etil-cetona – MEC	Synth	grau P.A.
Diiodometano – DIIO	Sigma-Aldrich	99% de pureza (com cobre como estabilizador)
N-heptano	Merck	-
Restaurador de superfícies AquaBrilho®	Adespec	-
Tetrahidrofurano – THF	Vetec	grau P.A.
Tolueno	Synth	grau P.A.

4.1.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos de caracterização e também os equipamentos de processamento das amostras poliméricas estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Equipamentos utilizados no trabalho experimental.

Equipamento utilizado	Modelo e Informações relevantes
Forno à vácuo	Forno à vácuo - modelo 603A - Vacuoterm
Forno	Forno Spencer do laboratório de Eng.de Macromoléculas – Escola Politécnica USP – Departamento de Eng.Metalúrgica e de Materiais
Homogeneizador termocinético de laboratório drais	MH equipamentos – modelo MH-600 – misturador de alta velocidade mono rosca - potência 18,5 kW – rotação 1800 rpm
Prensa hidráulica	MH equipamentos – modelo MH-8-MT – Equipamento hidráulico para produção controlada de filmes poliméricos – capacidade 2 kg – área de prensagem 200x200 mm – 2700 kW de potência de aquecimento – temp. máxima 300 oC
Evaporador térmico	Evaporador térmico para preparação de superfícies com ouro para microscopia eletrônica (BALZERS – SCD050, BALTEC)
Microscópio Eletrônico de varredura (FEG – Inspect 50)	microscópio eletrônico de varredura (FEG - Inspect 50) equipado com um detector de elétrons secundário, e uma tensão de aceleração de 20 kV foi definida para gerar o feixe de elétrons.
Microscópio Digital	Microscópio Jiaxi modelo DM-1000X – sensor de imagem CMOS de 0,3m interpolado para 2,0mpix
Aparelho de infravermelho	Espectrômetro Termo IS5 Nicolet (Charis Technologies) com acessório ATR (cristal ZnSe)
Aparelho universal de ensaios mecânicos	Instron – modelo 5566 – célula de carga 10 kN – software acoplado: Blue Hill 2009
Equipamento de banho ultrassônico	Equipamento de banho ultrassônico do laboratório de Eng.de Macromoléculas – Escola Politécnica USP – Departamento de Eng.Metalúrgica e de Materiais
Reômetro capilar	Reômetro Híbrido Discovery (Modelo HR-3, Instrumentos TA), com suporte plano paralelo de diâmetro 25 mm e abertura de 1 mm.
Aparelho de medição de fluidez	Equipamento Instron para medição de fluidez “Melt Volume Rate – M.V.R.” – modelo MF20
Aparelho de DSC	TA Instruments – modelo: Universal V4.2E – software: Q1000 V9.8 Build 296
Injetora de corpos de prova	Battenfeld modelo FB 1400/450 – Capacidade de fechamento 400 ton

4.2 PARTE 1: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

A Parte 1 traz a preparação e caracterização dos materiais utilizados, avaliando propriedades que influem formação dos compósitos. Foram feitas, por exemplo, avaliações do ângulo de contato das matérias-primas para posterior produção dos compósitos de cobre em matriz de ABS.

4.2.1 Métodos

4.2.1.1 Preparo do substrato de cobre

As chapas de cobre foram recortadas e fixadas sobre lâminas de vidro usando a fita adesiva dupla-face. Para garantir que a superfície do cobre ficasse plana e paralela à superfície do vidro, estes substratos de cobre (i.e., chapa de cobre sobre vidro) foram deixados sob uma peça plástica plana com um peso de 2 kg por 3 horas.

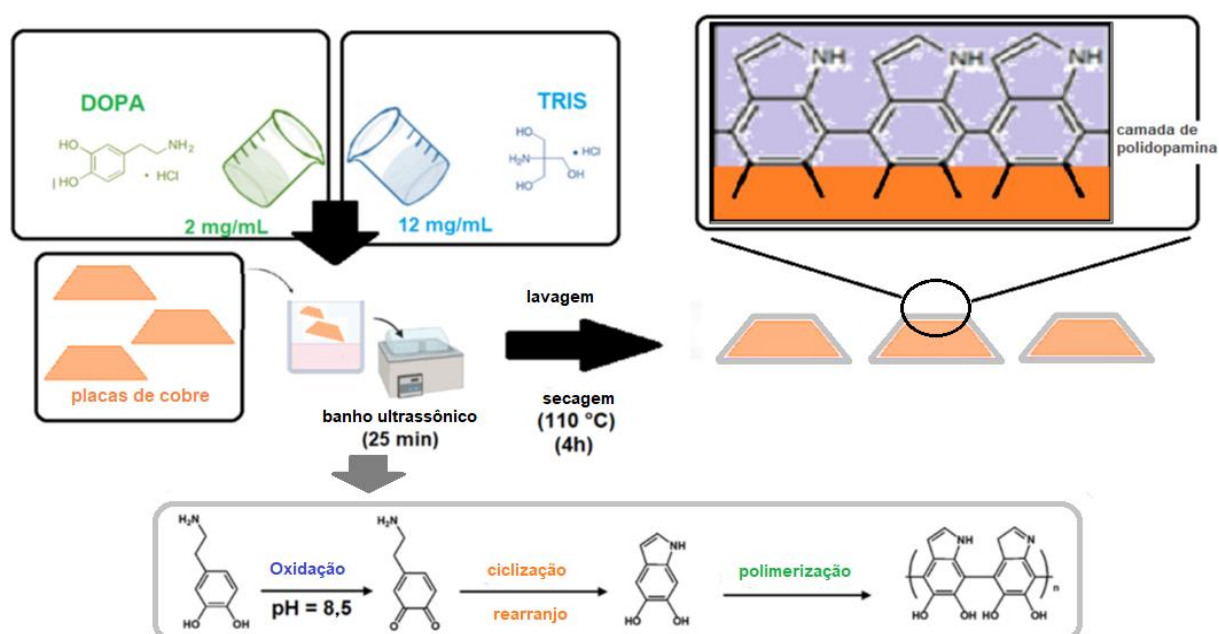
A superfície do cobre foi limpa com o restaurador de superfícies Adespec® usando algodão para remover eventual camada oxidada do metal e outros possíveis contaminantes. Esta limpeza foi realizada antes das medidas de ângulo de contato e recobrimento dos substratos de cobre com polidopamina, com antecedência mínima de 10 minutos.

4.2.1.2 Recobrimento do substrato de cobre com polidopamina

Soluções aquosas de DOPA (2 mg/mL) e TRIS (12 mg/mL) foram previamente preparadas e, em seguida, foram misturas na proporção 2:1 (DOPA:TRIS) em volume. Imediatamente, os substratos de cobre em formato de placas foram imersos e deixados nesta mistura por 25 minutos em banho ultrassônico. Posteriormente, os substratos foram removidos da mistura aquosa DOPA:TRIS, lavados três vezes com água deionizada e secadas em estufa a 110 °C por 4 horas (com circulação forçada de ar atmosférico). A Figura 43 ilustra

esquemáticamente esta sequência, bem como as etapas de reações entre DOPA e TRIS e consequente polimerização da polidopamina.

Figura 44: sequência de etapas para recobrimento dos substratos de cobre com polidopamina.



(Fonte: autoria própria)

4.2.1.3 Preparo dos filmes poliméricos de ABS, SEBS-g-MA e suas misturas

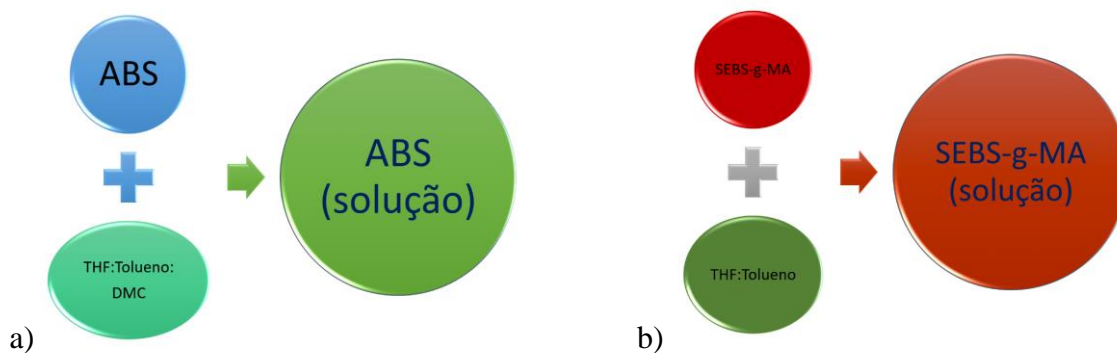
Soluções dos polímeros ABS e SEBS-g-MA foram preparadas conforme especificado na Tabela 11 e mostrados pelo esquema das Figuras 45 a e b.

Tabela 11: Soluções poliméricas de ABS e SEBS-g-MA.

Material	Solventes utilizados e proporção em volume	Concentração da solução (mg/mL)	Tempo de banho ultrassônico (min)
ABS	THF:tolueno:DMC (1:1:1)	33,3	60
SEBS-g-MA	THF:tolueno (1:1)	50,0	30

(Fonte: autoria própria)

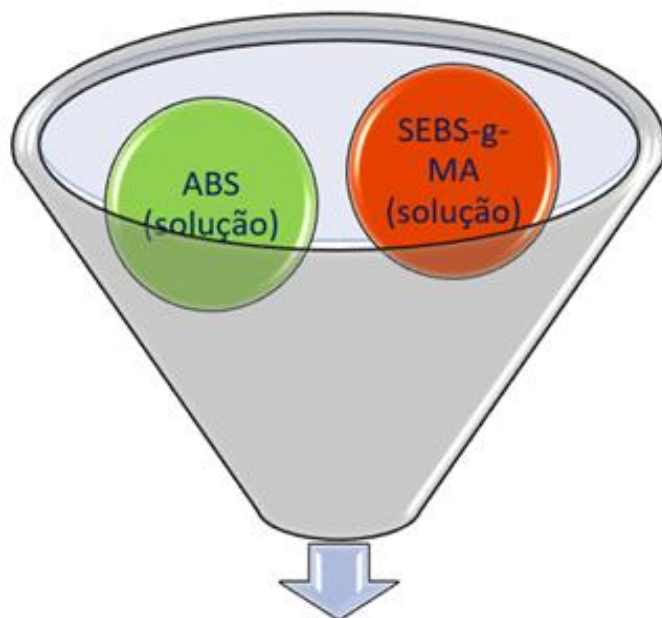
Figura 45: Processo para diluição e obtenção: a) ABS em solução e b) SEBS-g-MA em solução.



(Fonte: autoria própria)

Utilizando estas duas soluções, foram preparadas soluções de misturas ABS/ SEBS-g-MA para preparar os filmes poliméricos com as concentrações detalhadas na Tabela 12 e esquematizada pela Figura 46.

Figura 46: esquema de obtenção das amostras em solução: ABSp, ABS05, ABS1, ABS2 e SEBS-g-MA.



ABSp, ABS05, ABS1, ABS2, SEBS-g-MA

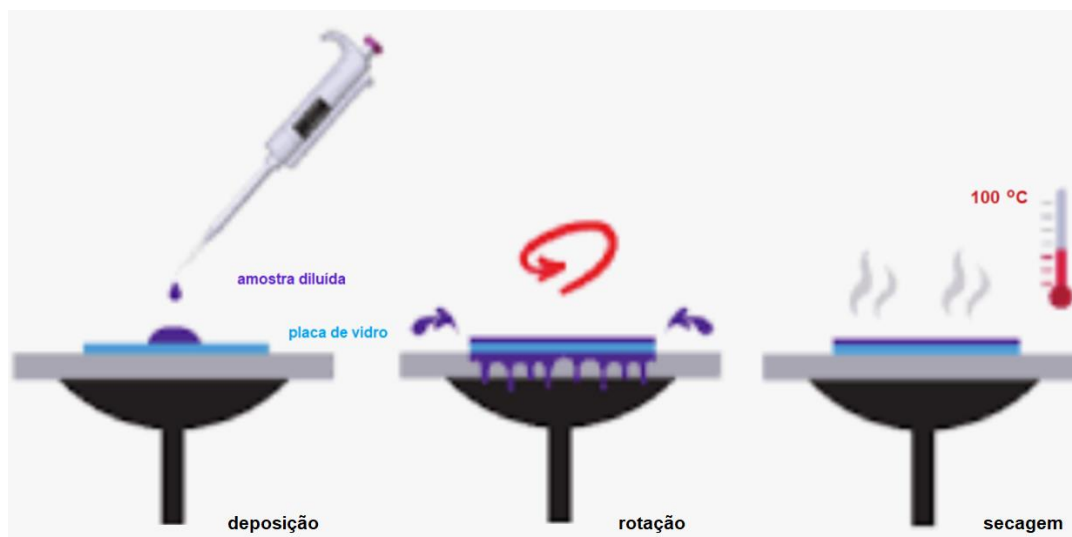
(Fonte: autoria própria)

Tabela 12: Nomenclatura e composição dos filmes poliméricos preparados por deposição rotativa.

Amostra	Composição (% em massa)
ABSp	100% ABS Magnum® 3325 MT
ABS05	99,5 % ABSp + 0,05 % SEBS-g-MA
ABS1	99 % ABSp + 1 % SEBS-g-MA
ABS2	98 % ABSp + 2 % SEBS-g-MA
SEBS	SEBS-g-MA Kraton ® FG1901

Os filmes destes polímeros foram obtidos pela deposição das respectivas soluções da tabela 12 no substrato de vidro (2,5 cm x 2,5 cm) por deposição rotativa (“spin coating”). Conforme mostrados na Figura 47:

Figura 47: etapas da deposição rotativa ("spin coating") sobre as lâminas de vidro.



(Fonte: autoria própria)

Para tanto, as lâminas de vidro foram limpas com álcool etílico em banho ultrassônico por 20 minutos. Os parâmetros de deposição foram: 250 μL de solução polimérica por lâmina e velocidade de rotação de 1000 rpm por 20 segundos. Após deposição no substrato de vidro, os filmes foram secos a 100 °C, em forno à vácuo por 20 minutos.

4.2.1.4 Medida de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato (θ_m) foram realizadas usando o método de gota sésil. θ_m foram medidos usando gotas com volume de 5, 10 e 20 μL , em atmosfera com umidade relativa do ar igual a 67 ± 3 e temperatura de 25 ± 1 °C. As gotas foram fotografadas logo após deposição das gotas sésseis sobre os substratos e os valores de θ_m foram determinados com o auxílio do programa Image J.

4.2.1.5 Determinação de energia livre de superfície (ELS)

A ELS dos sólidos (γ_s^{total}) foram determinados usando diferentes modelos teóricos usando a média dos valores de θ_m medidos, sem realizar a correção de rugosidade; i.e., foi considerado $\theta_e = \theta_m$, conforme discutido na sessão de revisão bibliográfica “Medições de ângulo de contato.” (equação (5)). A Tabela 13 detalha os modelos teóricos clássicos, e os respectivos líquidos, utilizados nos cálculos. Os dados de tensão superficial dos fluidos utilizados neste trabalho, bem como das suas componentes, estão detalhados na Tabela 14.

Tabela 13: Líquidos utilizados para medir θ_m , modelos teóricos para determinar γ_s^{total} total e suas componentes.

Modelo teórico	Abreviatura do modelo teórico	Líquido utilizado para medir θ_m
Média geométrica (Fowkes estendido por Owens e Wendt) – Método analítico	MGa	EtG e água deionizada
Média geométrica (Fowkes estendido por Owens e Wendt) – Método gráfico	MGg	EtG, DMSO e água deionizada
Média Harmônica (Wu)	MH	EtG e água deionizada
Equação de estado (regra de Berthelot)	EE-B	Água deionizada
Lifshitz-van der Waals ácido-base (van Oss, Good e Chaudhury)	A-B	Diiodometano, EtG e água deionizada

Para os modelos MGa, MH e EE-B, a determinação de dos valores de γ_s^p e γ_s^d foram feitos usando as equações (9), (21) ou (23) usando os valores de θ_m , os dados das componentes polares (γ_l^p) e dispersivos (γ_l^d) dos líquidos (Tabela 14) e a ferramenta *Solver* do aplicativo Excel®. Em contrapartida, estes parâmetros foram determinados graficamente, segundo modelo MGg, utilizando os valores de θ_m , os dados da Tabela 14 e a equação (10).

Foram realizadas medidas de ângulo de contato usando o diiodometano para determinar a componente γ^{LW} dos polímeros e do cobre, segundo Modelo Lifshitz-van der Waals ácido-base (Equação 31). Em seguida, as componentes γ^- e γ^+ foram determinadas segundo o método matricial proposto por Hwang et al. [158].

Para efeito de comparação e avaliação dos diferentes modelos teóricos, foi calculado um desvio acumulado ($\delta\gamma_s^{total}$) dos resultados de energia livre de superfície obtidos por cada um

modelo (γ_s^{total}) em relação a valores encontrados em referências ($\gamma_{s-referência}^{total}$), conforme equação 32:

Equação 32: equação para cálculo de desvio acumulado $\delta\gamma_s^{total}$ dos resultados de energia livre de superfície de cada modelo γ_s^{total} em relação aos valores de referência $\gamma_{s-referência}^{total}$.

$$\delta\gamma_s^{total}(\%) = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n |(\gamma_s^{total}{}_j - \gamma_{s-referência}^{total}{}_i)|}{nm} \times 100$$

onde n é o número de dados de γ_s^{total} encontrados em referências para o material s . m é o número de dados de γ_s^{total} obtidos por um dado modelo teórico clássico.

Tabela 14: Dados de tensão superficial dos líquidos utilizados neste trabalho.

Material	γ^{LW} ou γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	γ^{total} (mN/m)
Diodometano (DIO)	50,8	0	0	0	50,8
Água	21,8	51	25,5	25,5	72,8
Dimetilsulfóxido (DMSO)	36	8	0,5	32	44
Etileno glicol (EtG)	29	19	3	30,1	48

(Fonte: autoria própria [147, 155, 157, 158])

4.2.1.6 Construção do envelope de molhabilidade

Foram construídos gráficos de envelope de molhabilidade usando os resultados de γ_s^d e γ_t^p obtidos neste trabalho pelo Modelo de Média Geométrica.

Para elaborar envelopes de molhabilidade dos polímeros em temperatura diferente daquela verificada nas medidas de θ_m , foi considerado os dados de T_g listados na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15: Temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros utilizados neste trabalho. T_g de misturas poliméricas foram determinadas pela equação de Flory-Huggins.

Material	T_g (°C)
Polidopamina (depositado sobre cobre)	102,0
ABS (amostra ABSp)	103,0
99,5%p ABS + 0,5%p SEBS (amostra ABS05)	101,6
99%p ABS + 1%p SEBS (amostra ABS1)	100,1
98%p ABS + 2%p SEBS (amostra ABS2)	97,3
SEBS-g-MA (amostra SEBS)	-60,0

(Fonte: autoria própria [202,203])

Os materiais e substâncias utilizadas neste trabalho são apresentados na tabela 9.

O etileno glicol e o dimetilsulfóxido foram secos com fosfato de sódio anidro (por no mínimo, 3 horas) antes de serem utilizados nos experimentos.

4.2.2 Resultados e Discussão referentes a PARTE 1

Esta seção traz os resultados da Parte 1 referentes à preparação e caracterização dos materiais utilizados, avaliando propriedades que influem formação dos compósitos e discutindo, por exemplo, avaliações do ângulo de contato das matérias-primas utilizadas na produção dos compósitos de cobre em matriz de ABS.

Nas Figuras 48 e 49, são mostradas as imagens fotografadas das gotas sesses sobre as amostras.

Figura 48: Fotos dos diferentes líquidos sobre as amostras (método da gota séssil). A inclinação das imagens está associada ao não alinhamento da câmera fotográfica (uL significa microlitro, μL).

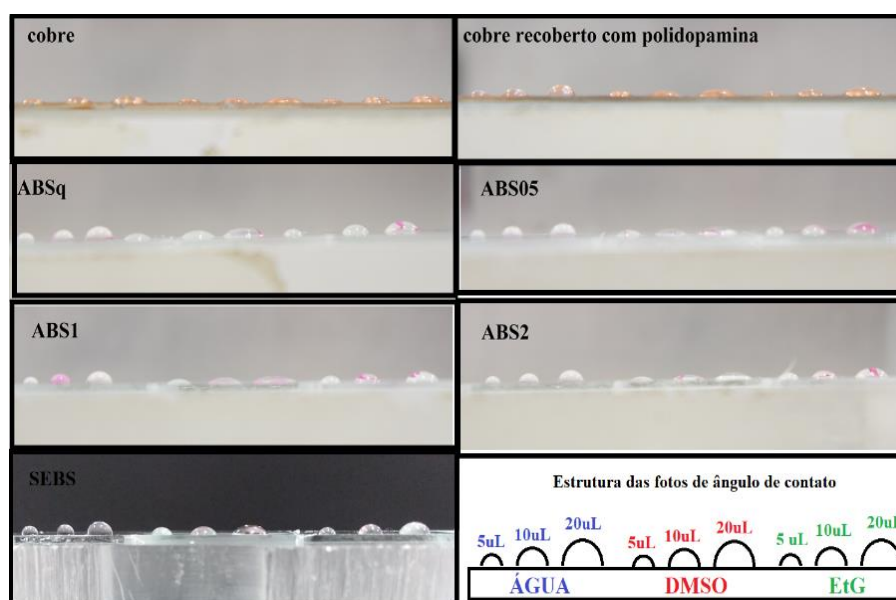
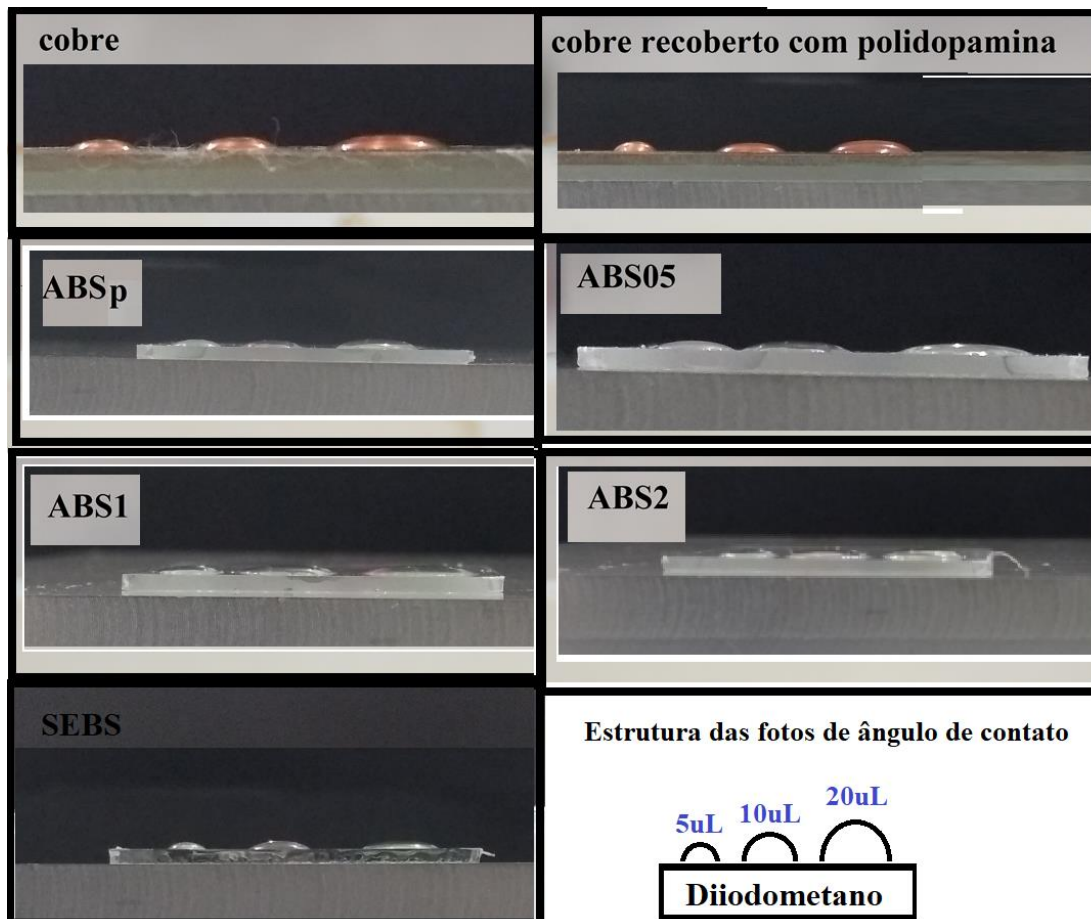


Figura 49: Fotos do diiodometano sobre as amostras (método da gota séssil). A inclinação das imagens está associada ao não alinhamento da câmera fotográfica (uL significa microlitro, μL).



De acordo com estes resultados, a adição de SEBS-g-MA no ABS causa aumento do θ_m medido com todos os líquidos utilizados (DMSO, água e etileno glicol). De maneira análoga, o recobrimento de polidopamina no cobre também eleva os valores de θ_m medidos. Não é observada variação significativa das medidas de θ_m usando gotas com volume de 5, 10 ou 20 μL .

Os resultados de energia livre de superfície (ELS) das amostras estão detalhados na tabela 17.

Tabela 17: Resultados obtidos de energia livre de superfície (e suas componentes) para as amostras, usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).

Amostra	Modelo teórico													
	MGa		MGg			MH		A-B				EE-B		
	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)	γ^{total} (mJ/m ²)
Cobre	3,7	50,0	53,7	12,3	31,2	43,6	10,3	41,0	51,3	35,7	0,2	45,4	42,4	53,4
Polidopamina/cobre	5,2	33,0	38,2	11,1	24,4	35,5	8,8	31,5	40,3	30,2	0,1	29,5	33,6	44,5
ABSp	17,1	15,2	32,3	23,3	11,5	34,8	14,5	21,0	35,5	39,7	0,1	13,8	41,2	40,0
ABS05	10,7	18,5	29,2	15,7	14,4	30,1	10,6	23,0	33,6	39,6	0,8	17,2	46,8	38,8
ABS1	11,5	15,6	27,1	15,5	12,6	28,1	10,6	21,0	31,6	39,1	0,8	14,5	45,8	36,8
ABS2	10,0	15,0	25,0	15,3	11,0	26,3	9,4	20,6	29,9	38,2	1,2	14,1	46,3	35,2
SEBS	11,8	8,5	20,2	17,2	5,7	22,9	9,3	15,5	24,8	36,5	1,3	8,2	43,0	29,6

Em resumo, é observado redução da ELS do ABS com o aumento do teor de SEBS-g-MA na mistura polimérica, independentemente do modelo teórico utilizado nos cálculos. Analogamente, a polidopamina reduz significativamente γ_s^p e γ_s^{total} do cobre. Os modelos MH, MGa e MGg indicam que a adição de 0,5 a 2 % em peso de SEBS-g-MA não causa mudança significativa da componente polar γ_s^p do ABS, mas provoca redução da componente dispersiva γ_s^d em cerca de 5 mN/m.

Os resultados de ELS desta última tabela (Tabela 17) estão coerentes com valores encontrado na literatura e apresentados na tabela a seguir (Tabela 18).

Tabela 18: Valores de ELS (γ^{total}) e suas componentes reportados na literatura para materiais utilizados nesta pesquisa.

Material	$\gamma^{\text{LW}}/\gamma^{\text{d}}$ (mN/m)	γ^{p} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	γ^{total} (mN/m)	Referência
Cobre (depositado sobre aço)	-	-	-	-	58,40	[38]
Cu (monocristal)	-	-	-	-	17,5 - 19,5	[17]
ABS	28,96	-	0,42	4,96	31,85	[159]
SEBS	27,90	3,80	-	-	31,70	[160]
SEBS-g-MA	26,20	10,10	-	-	36,30	[160]
Polidopamina	-	-	-	-	72,5 - 59,8	[40]
Polidopamina (depositado sobre PLLA)	59 - 63	15 - 19	-	-	42 - 48	[161]
Polidopamina (depositado sobre PVDF)	29,4 - 33,6	10,9 - 14,5	-	-	41,3 - 47,6	[162]
Polidopamina (depositado sobre PTFE)	31,6 - 33,3	2,9 - 8,0	-	-	36,2 - 38,6	[162]
Polidopamina (depositado sobre PET)	37,5 - 38,2	5,2 - 8,1	-	-	43,0 - 46,0	[162]
Polidopamina (depositado sobre Poliimida)	31,5 - 32,3	13,9 - 15,0	-	-	46,2 - 47,1	[162]

É interessante notar que os valores de γ_s^d , γ_s^p e γ_s^{total} observados na polidopamina dependem fortemente da ELS do substrato no qual este polímero foi depositado.

Cabe ressaltar que, a maioria de amostras metálicas apresentam rugosidade e não há penetração de líquidos nas cavidades que abrigam bolsas de ar [141]. Pela equação (5), estes efeitos não foram considerados nos cálculos de ELS das amostras e causam subestimação do ângulo de contato real (i.e., $\theta_e > \theta_m$). Como a ELS do material diminui com o aumento do ângulo de contato, a ELS real do material é superestimada, ou seja, $\gamma_s^{total}(\theta_e) < \gamma_s^{total}(\theta_m)$.

Como pode ser verificado na Tabela 19, o desvio acumulado ($\delta\gamma_s^{total}$) indica que os valores de ELS obtidos com os modelos teóricos MH e EE-B possuem menor diferença com os dados da literatura.

Tabela 19: Desvio acumulado ($\delta\gamma_s^{total}$) dos resultados de energia livre de superfície obtidos por cada um dos modelos teóricos.

$\delta\gamma_s^{total}$ (%)			
MGa	MGg	MH	A-B
16 ± 14	22 ± 9	15 ± 8	24 ± 5

Conforme visto na sessão de revisão bibliográfica “Medições de ângulo de contato...” o trabalho de coesão W_c é calculado usando a equação 2, que basicamente é aproximadamente duas vezes o valor de γ_s^{total} , uma vez que se pode considerar a energia necessária para vencer a coesão no sólido, separando o sólido com formação de duas superfícies iguais. Estes resultados estão compilados na tabela 20. Como esperado, o trabalho de coesão do ABS é reduzido com a adição de SEBS-g-MA. O trabalho de coesão (W_c) da polidopamina varia de 67,3 a 88,9 mN/m, dependendo do modelo teórico utilizado nos cálculos.

Tabela 20: Resultados obtidos de trabalho de coesão (W_c) usando diferentes modelos teóricos clássicos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).

Amostra	Modelo teórico			
	MGa	MGg	MH	A-B
	W_c (mN/m)	W_c (mN/m)	W_c (mN/m)	W_c (mN/m)
Cobre	107,4	87,1	102,7	84,7
Polidopamina (depositado sobre cobre)	76,4	71,0	80,5	67,3
ABSp	64,7	69,6	71,0	82,5
ABS05	58,4	60,1	67,3	93,6
ABS1	54,3	56,2	63,3	91,5
ABS2	50,0	52,6	59,9	92,6
SEBS	40,5	45,7	49,6	86,1

A adesão entre duas superfícies diferentes também foi analisada neste trabalho, usando diferentes modelos já descritos para a avaliação do trabalho de coesão W_{ab} . A tensão (ou energia) interfacial γ_{ab} é definida pela equação 2 que relaciona o trabalho de adesão ou seja:

$$W_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad \text{Ou seja, } \gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - W_{ab}$$

Onde γ_x é a energia superficial do composto x e W_{ab} é o trabalho de coesão entre as duas superfícies diferentes. Valores W_{ab} elevados podem fornecer γ_{ab} negativos, e resultar em valores muito elevados de coesão na interface de adesão, ou seja, em caso extremo, ao ser

submetido a forças cisalhantes a ruptura ocorreria preferencialmente no interior do composto a ou composto b, quando W_{ab} é maior que W_{aa} e/ou W_{bb} .

Os valores de γ_{c-s} , cobre em relação a outro composto mostram que o trabalho de adesão não é elevada em relação aos polímeros, com SEBS-g-MA com valores elevados de tensão interfacial γ_{c-s} , e apenas com a polidopamina, os valores de γ_{c-s} são mais baixos, 0,4 a 1,9 mN/m (Tabela 21).

De acordo com o modelo teórico A-B (Lifshitz-van der Waals ácido-base), o cobre e a polidopamina formam uma interface com o ABS modificado com SEBS-g-MA com uma tensão interfacial de valor negativo, conforme mostrado na Tabela 21; isto sugere que o SEBS-g-MA reduz a energia potencial de coesão entre as cadeias poliméricas do ABS, mas aumenta a sua adesão na superfície do cobre (modificado ou não com polidopamina). Para os outros modelos teóricos, é verificado que a polidopamina reduz a tensão interfacial (γ_{c-s}) do cobre com o ABS, SEBS-g-MA e suas blendas (dados na Tabela 21). Além disso, os resultados de trabalho de adesão superficial (W_{c-s}) na Tabela 22 indicam que o recobrimento de polidopamina diminui a aderência do ABS no cobre, visto que os valores de W_{c-s} são maiores quando o cobre não possui tal recobrimento.

Tabela 21: Resultados de tensão interfacial (γ_{c-s}) do cobre e polidopamina/cobre com diferentes amostras obtidos com θ_m , usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).

Modelo teórico	γ_{c-s} - Cobre com outra amostra (mN/m)					
	<i>Polidopamina</i>	<i>ABSp</i>	<i>ABS05</i>	<i>ABS1</i>	<i>ABS2</i>	<i>SEBS</i>
MGa	1,9	14,9	9,4	11,9	11,8	19,5
MGg	0,4	6,6	3,4	4,4	5,3	10,7
MH	1,4	7,1	5,1	6,4	6,8	11,6
EE-B	1,2	2,7	3,2	4,1	4,9	8,2
A-B	0,7	1,8	-1,8	-2,2	-3,4	-5,1

Modelo teórico	γ_{c-s} - Polidopamina/cobre com outra amostra (mN/m)					
	<i>Cobre</i>	<i>ABSp</i>	<i>ABS05</i>	<i>ABS1</i>	<i>ABS2</i>	<i>SEBS</i>
MGa	1,9	6,9	3,1	4,5	4,3	9,4
MGg	0,4	4,7	1,7	2,3	3,0	7,2
MH	1,4	3,5	1,5	2,2	2,3	5,4
EE-B	1,2	0,3	0,5	0,9	1,3	3,2
A-B	0,7	1,0	-0,8	-1,2	-2,0	-3,9

É importante observar que o uso de cobre modificado com polidopamina contribui para a redução da tensão interfacial, independente do modelo com exceção do modelo teórico A-B (Lifshitz-van der Waals ácido-base), sugerindo alterações nas forças atrativas presentes na interface que aumentam W_{c-s} , o trabalho de adesão interfacial (Tabela 21).

De acordo com o modelo teórico A-B (Lifshitz-van der Waals ácido-base), o cobre e o cobre/polidopamina formam uma interface com o ABS modificado com SEBS-g-MA com uma tensão interfacial de valor negativo, conforme mostrado na Tabela 21; isto sugere que o SEBS-g-MA aumenta a adesão do ABS à superfície do cobre (modificado ou não com polidopamina). Para os outros modelos teóricos, é verificado que a polidopamina reduz a tensão interfacial (γ_{c-s}) do cobre com o ABS, SEBS-g-MA e suas blendas (dados na Tabela 21).

Além disso, os resultados de trabalho de adesão superficial (W_{c-s}) na Tabela 22 indicam que o recobrimento de polidopamina diminui a aderência do ABS no cobre, visto que os valores de W_{c-s} são maiores quando o cobre não possui tal recobrimento.

Tabela 22: Resultados de trabalho de adesão superficial (W_{c-s}) do cobre e polidopamina/cobre com diferentes amostras obtidos com θ_m , usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).

Modelo teórico	W_{c-s} - Cobre com outra amostra (mN/m)					
	<i>Polidopamina</i>	<i>ABSp</i>	<i>ABS05</i>	<i>ABS1</i>	<i>ABS2</i>	<i>SEBS</i>
MGa	90,0	71,1	73,5	68,9	66,9	54,4
MGg	78,6	71,8	70,2	67,3	64,6	55,7
MH	90,2	79,7	79,9	76,5	74,4	64,5
EE-B	96,6	90,6	88,9	86,1	83,6	74,8
A-B	75,3	81,8	91,0	90,3	92,1	90,5
Modelo teórico	W_{c-s} – Polidopamina/cobre com outra amostra (mN/m)					
	<i>Cobre</i>	<i>ABSp</i>	<i>ABS05</i>	<i>ABS1</i>	<i>ABS2</i>	<i>SEBS</i>
MGa	90,0	63,7	64,3	60,8	58,9	49,0
MGg	78,6	65,7	63,9	61,3	58,9	51,1
MH	90,2	72,3	72,4	69,7	67,9	59,6
EE-B	96,6	84,1	82,8	80,4	78,4	70,9
A-B	75,3	73,8	81,2	80,6	81,9	80,7

Adicionalmente, é observado em geral, para todos os modelos com exceção do modelo teórico A-B (Lifshitz-van der Waals ácido-base), a redução do W_{c-s} em relação SEBS-g-MA e a ABS com concentração crescente de SEBS-g-MA, o que está em desacordo com os resultados observados na análise de γ_{c-s} . Os resultados aqui expostos não condizem com o esperado, pois estão com as respostas opostas. Sendo assim, torna-se necessário a reavaliação destes valores utilizando outros métodos e observar todas as demais variáveis, por exemplo a avaliação mais detalhada da superfície e inserir os valores de rugosidade nos cálculos. Segue aqui como uma ação para finalização até a defesa da tese.

Em relação ao coeficiente de espalhamento (S_{c-s}), resultados na Tabela 23, é observado tanto valor positivo quanto negativo para S_{c-s} do cobre com os polímeros dependendo do modelo teórico utilizado. É verificado valores negativos de S_{c-s} na interação

polidopamina/cobre, indicando que pode ocorrer separação do filme de polidopamina da superfície de cobre. Além disso, a magnitude de S_{c-s} dos pares cobre/polímero é maior do que aquela observada nos pares polidopamina-cobre/polímero, sugerindo que há menor probabilidade de ocorrer desmolhamento do ABS, SEBS-g-MA e suas blendas na superfície do cobre recoberto com polidopamina.

Tabela 23: Resultados de coeficiente de espalhamento (S_{c-s}) de diferentes amostras sobre a superfície de cobre e de polidopamina/cobre (cobre recoberto com polidopamina). Valores obtidos com θ_m , usando diferentes modelos teóricos. (Incerteza de $\pm 5\%$, em relação à medida).

Modelo teórico	S_{c-s} - amostras poliméricas sobre a superfície do cobre (mN/m)					
	<i>Polidopamina</i>	<i>ABSp</i>	<i>ABS05</i>	<i>ABS1</i>	<i>ABS2</i>	<i>SEBS</i>
MGa	13,6	6,5	15,0	14,7	16,9	13,9
MGg	7,6	2,2	10,1	11,1	11,9	10,0
MH	9,7	8,7	12,6	13,2	14,6	14,9
EE-B	7,7	10,7	11,4	12,5	13,3	15,5
A-B	8,1	-0,7	-2,6	-1,3	-0,5	4,5

Modelo teórico	S_{c-s} – amostras poliméricas sobre a superfície do cobre recoberto com polidopamina (mN/m)					
	<i>Cobre</i>	<i>ABSp</i>	<i>ABS05</i>	<i>ABS1</i>	<i>ABS2</i>	<i>SEBS</i>
MGa	-17,4	-1,0	5,9	6,6	8,9	8,6
MGg	-8,5	-3,9	3,7	5,1	6,2	5,4
MH	-12,5	1,3	5,1	6,4	8,0	10,0
EE-B	-10,1	4,2	5,2	6,8	8,0	11,6
A-B	-9,4	-8,6	-12,4	-10,9	-10,6	-5,4

A molhabilidade de um substrato também pode ser analisada usando dados de tensão superficial com a ajuda do modelo descrito anteriormente pela equação 9, que considera que o sistema é formado por um líquido puro, um sólido liso e homogêneo e nenhuma reação ocorre entre o líquido e o sólido. Neste modelo (método de Fowkes estendido por Owens e Wendt) é assumido para o líquido e o sólido valores de tensão superficial e energia livre superficial, respectivamente, como resultados de contribuições dispersiva e polar, conforme vemos por intermédio das equações 33A e 33B, que trata-se da equação 8 expandida, ou seja:

Equação 33: A e B equação 8 expandida.

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^D + \gamma_{LV}^P \quad (33A)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^D + \gamma_{SV}^P \quad (33B)$$

E a relação entre o ângulo de contato líquido/sólido Θ , tensão superficial do líquido γ_{LV} e energia livre de superfície do sólido γ_{SV} é mostrada pelo cálculo da média geométrica do método de Fowkes estendido por Owens e Wendt pela equação 9:

$$[1 + \cos(\theta_e)] = \frac{2}{\gamma_l^{total}} \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad \text{ou seja:}$$

$$\gamma_l^{total} [1 + \cos(\theta_e)] = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right)$$

Para o cobre foi encontrado $\gamma_{SV}^D = 3,7 \text{ mN/m}$ $\gamma_{SV}^P = 50 \text{ mN/m}$ e cobre-dopamina, $\gamma_{SV}^D = 5,2 \text{ mN/m}$ e $\gamma_{SV}^P = 33 \text{ mN/m}$ (Tabela 17).

O envelope de molhabilidade se refere ao contorno estabelecido pelos valores possíveis

de γ^D e γ^P que resultam em um mesmo valor de energia livre superficial de um sólido, para um dado ângulo Θ pré-estabelecido.

O envelope de molhabilidade (com $\theta = 0^\circ$) do cobre recoberto ou não com polidopamina está presente no gráfico 3. Pelo envelope de molhabilidade, é possível tirar as seguintes conclusões:

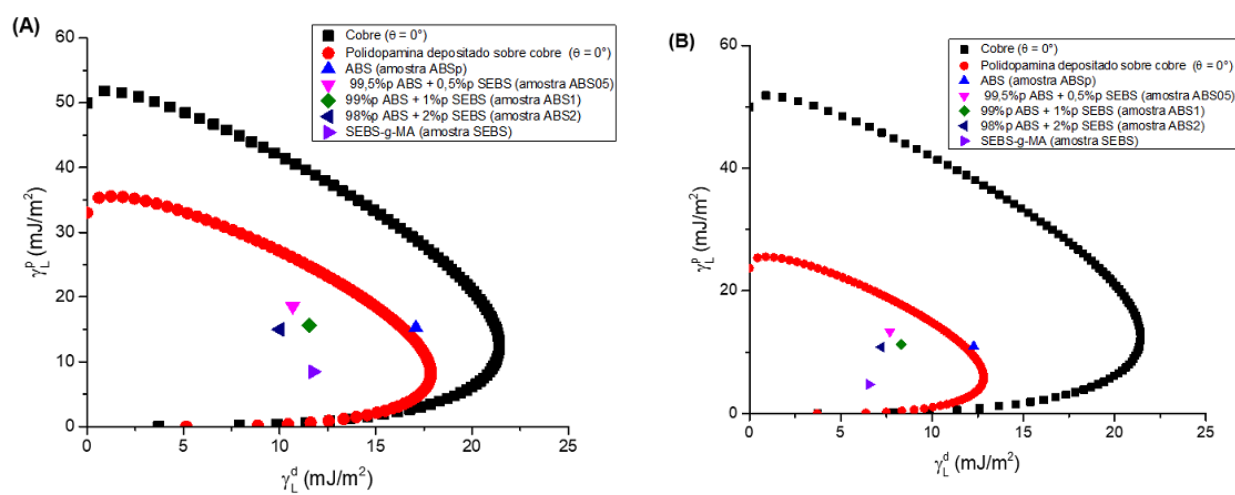
(1) se a posição do polímero está dentro do envelope de molhabilidade, então ocorre molhamento do substrato (ou carga inorgânica) e $S_{c-s} > 0$;

(2) quanto menor $|S_{c-s}|$, mais próximos são a posição do polímero e a linha do envelope de molhabilidade;

(3) quanto menor γ_L^p do polímero e maior a distância entre a posição do polímero e a linha do envelope de molhabilidade, menor o valor do trabalho de adesão W_{c-s} .

O envelope de molhabilidade em 220 °C (Gráfico 3B) foi construído para avaliar a molhabilidade e interação interfacial dos materiais em temperatura muito próxima as utilizadas no processamento termomecânico do ABS. A temperatura causa deslocamento da posição e envelope de molhabilidade dos polímeros para a posição central (0,0) e, conseqüentemente, não ocorre mudança significativa da posição relativa entre os polímeros quanto a T_g são muito próximas. Por esta razão, apenas a posição do SEBS foi deslocada significativamente para o centro do envelope de molhabilidade. De acordo com os resultados, é esperado que haja maior trabalho de adesão entre os polímeros e o cobre com o aumento da temperatura do sistema. Embora os resultados indiquem que o recobrimento de polidopamina no cobre possa amenizar as variações/flutuações de W_{c-s} e S_{c-s} durante o aquecimento/resfriamento de sistemas poliméricos do tipo ABS-cobre, reações químicas podem ocorrer durante o processamento termomecânico, que por sua vez são processos em condições fora do equilíbrio termodinâmico, e, conseqüentemente, o valor destas variáveis podem mudar expressivamente e serem muito distintas dos resultados obtidos pelos modelos teóricos considerados neste experimento.

Gráfico 3: Envelopes de molhabilidade ($\theta = 0^\circ$) determinados com os resultados de energia de superfície livre (ELS) obtidos pelo modelo MGA, em diferentes temperaturas: (A) 26 °C e (B) 220 °C.



4.3 PARTE 2: PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE COBRE EM ABS COMO MATRIZ

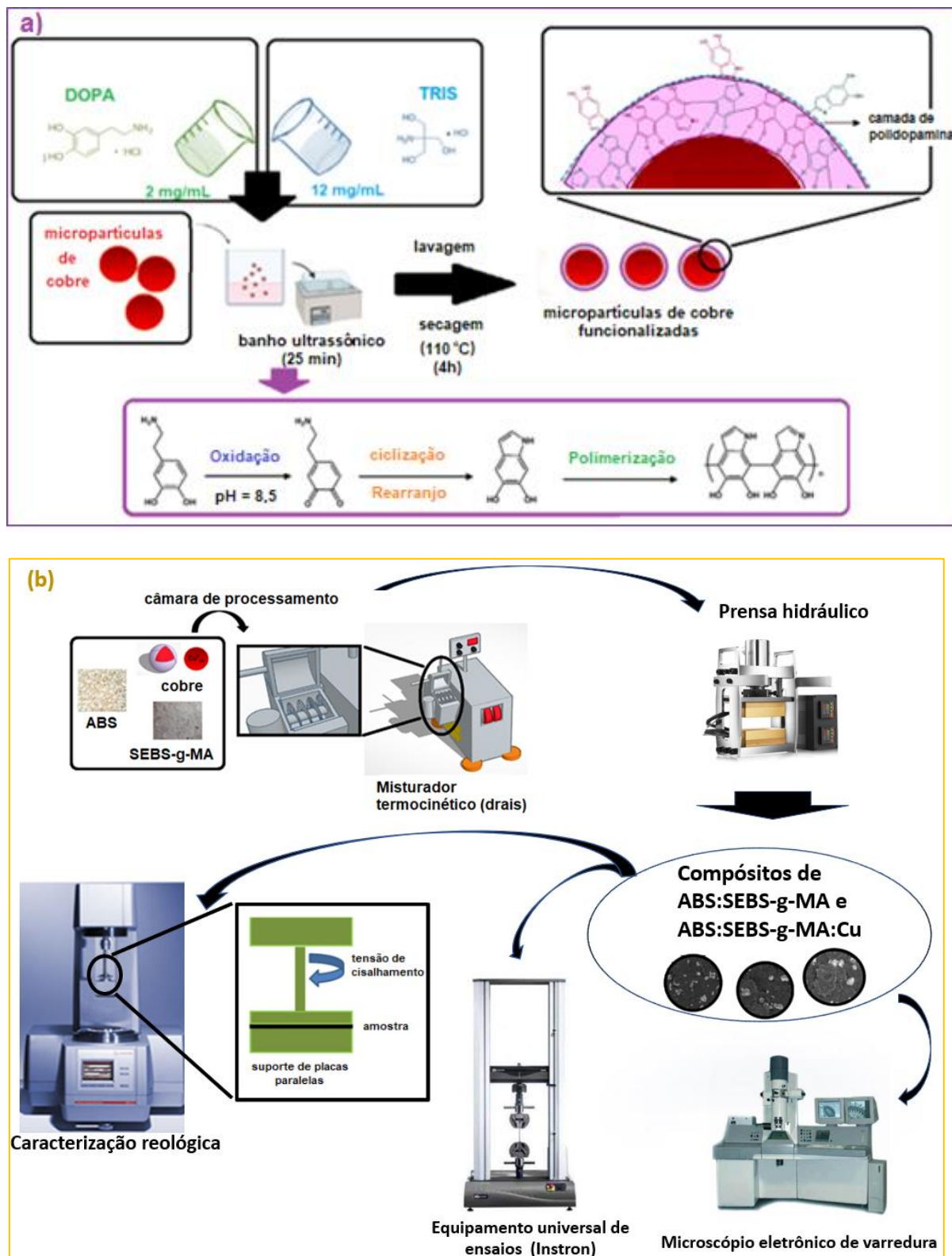
Esta seção traz a produção e caracterização dos compósitos de cobre em matriz de ABS e a análise destes compósitos produzidos.

4.3.1 Métodos

4.3.1.1 Revestimento de micropartículas de cobre com Polidopamina

Da mesma forma da parte experimental 1, nesta Parte 2 as soluções aquosas de DOPA (2 mg / mL) e TRIS (12 mg / mL) foram preparadas similarmente e a seguir misturadas na proporção de 2: 1 (DOPA: TRIS) por volume (pH final = 8,5). As micropartículas de cobre foram imediatamente imersas nessa solução e deixadas no banho de ultrassom por 25 minutos. Em seguida, as micropartículas foram retiradas da mistura DOPA: TRIS, lavadas três vezes com água deionizada e secas em estufa a 110 ° C (por 4 horas) até a completa secagem. A Figura 49a apresenta uma ilustração esquemática desse processo de revestimento de cobre com polidopamina.

Figura 50: Representação esquemática do revestimento das micropartículas de cobre (a) e preparação dos compósitos poliméricos (b).



(Fonte: autoria própria)

4.3.1.2 Preparação dos compósitos de cobre em matriz ABS.

As micropartículas em pó de cobre foram misturadas ao ABS e demais matérias-primas em um misturador termocinético (TKM), modelo MH-50h-IR-VAR (MH Equipamentos, Brasil). Cada mistura foi produzida com aproximadamente 100 g de material na câmara do equipamento, seguido de duas etapas de mistura: velocidade de 1000 rpm com um tempo de processamento de 15 segundos e em seguida 4 minutos a 4700 rpm

Os detalhes de cada amostra e os respectivos percentuais de matérias-primas são mostradas na tabela 24.

Tabela 24: Amostras de cobre + ABS planejadas e produzidas (✓) mediante o uso de equipamento termocinético (drais).

nome da amostra	nome resumido da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	SEBS-g-MA	oligômero de etileno	% em massa de cobre em relação ao ABS	obtenção de amostra com processamento em drais
ABSp	ABS	0	-	0%	-	-	✓
ABS05	ABS05	0	-	0,50%	-	-	✓
ABS1	ABS1	0	-	1%	-	-	✓
ABS2	ABS2	0	-	2%	-	-	✓
SEBS-g-MA	SEBS-g-MA	0	-	100%	-	-	✓
1.1.NdNmaNpe	1NNN	1X	não	0%	0%	1Cu:1ABS	
1.1.YdNmaNpe	1YNN	1X	sim	0%	0%	1Cu:1ABS	
1.1.NdNma	1NN	1X	não	0%	12%	1Cu:1ABS	✓
1.1.YdNma	1YN	1X	sim	0%	12%	1Cu:1ABS	✓
1.1.NdYma	1NY	1X	não	2%	0%	1Cu:1ABS	✓
1.1.YdYma	1YY	1X	sim	2%	0%	1Cu:1ABS	✓
2.1.NdNmaNpe	2NNN	2X	não	0%	0%	2Cu:1ABS	
2.1.YdNmaNpe	2YNN	2X	sim	0%	0%	2Cu:1ABS	
2.1.NdNma	2NN	2X	não	0%	8%	2Cu:1ABS	✓
2.1.YdNma	2YN	2X	sim	0%	8%	2Cu:1ABS	✓
2.1.NdYma	2NY	2X	não	2%	0%	2Cu:1ABS	✓
2.1.YdYma	2YY	2X	sim	2%	0%	2Cu:1ABS	✓

As matérias-primas foram fundidas e dispersas no misturador TKM e transferidas para uma prensa hidráulica pré-aquecida a 150 ° C e mantidas com força de fechamento de 3 toneladas durante 4 minutos, resultando em folhas de 1 mm de espessura. Por fim, essas placas foram cortadas em discos circulares de 25 mm de diâmetro. Também foram obtidos os corpos de prova utilizando-se um molde em formato ISO3167 para posteriores ensaios mecânicos. A Figura 50b ilustra todo o procedimento de preparo da amostra visando sua posterior caracterização.

Três concentrações diferentes de cobre em pó foram utilizadas (0, 50 e 66,6% em massa). O objetivo principal destas concentrações foi a de obter amostras comparativas de cobre em relação à massa de matriz polimérica. Ou seja, as amostras iniciadas com o número 1 (1NNN, 1YNN, 1NN, 1YN, 1NY e 1YY) foram utilizadas a proporção 1:1 de Cobre:ABS (50% de cobre e 50% de ABS). Já para as amostras iniciadas com o número 2 (2NNN, 2YNN, 2NN, 2YN, 2NY e 2YY) foram utilizadas a proporção de 2:1 de Cobre:ABS (66,6% de cobre para 33,3% de ABS). Embora algumas amostras foram concebidas com um percentual de SEBS-g-MA (amostras 1NY, 1YY, 2NY e 2YY) ou oligômero poliolefínico (amostras 1NN, 1YN, 2NN e 2YN), estas proporções entre o cobre e o ABS (1:1 e 2:1) foram respeitadas para que as avaliações e análises tivessem os mesmos parâmetros comparativos.

Nota-se já nesta etapa inicial que houve uma peculiaridade entre as amostras. As amostras 1NNN, 1YNN, 2NNN e 2YNN não foi possível o processamento e muito menos a dispersão do cobre na matriz de ABS. Nota-se que em proporções altas de cobre, ou seja, acima de 50% em massa de cobre em relação à matriz de ABS é estritamente necessário a utilização de uma matéria-prima de baixo ponto de fusão, como o oligômero poliolefínico ou uma matéria-prima que auxilie o processo de incorporação e fusão entre os constituintes poliméricos como o SEBS-g-MA.

4.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS)

As microanálises morfológicas e químicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (FEG - Inspect 50). As superfícies das amostras fraturadas foram previamente revestidas com ouro em evaporador térmico (BALZERS - SCD050, BALTEC). Foram utilizadas: tensões de 20 kV e distância de trabalho de 10 mm com uso de detector de elétrons retro espalhados. Quanto aos aumentos, foram utilizados: 1000 vezes para microscopia e 10000 vezes para análises de EDS.

4.3.1.4 Ensaios de tração em equipamento de testes universal (Instron)

Os resultados de resistência à tração e alongamento na tração foram obtidos com auxílio do equipamento Instron de modelo 5566, utilizando-se uma célula de carga de 10 kN e o software padrão acoplado no equipamento (Blue Hill 2009). A velocidade de ensaio foi padronizada em 50 mm/min e todo o sequencial de ensaio foi parametrizado de acordo com a norma ISO527.

4.3.1.5 Ensaios de ensaio de fluidez “Melt Volume Rate - M.V.R.” em equipamento de testes MF20 Instron

Os resultados de fluidez “Melt Volume Rate – M.V.R” foram realizados com o equipamento Instron de modelo MF20, utilizando-se uma temperatura padronizada de 230 °C com software padrão acoplado no equipamento. Os pesos utilizados foram os pesos calibrados e padronizados de 2,16 kg, 3,8 kg, 5,0 kg e 10,0 kg. Toda a sequência e detalhes do ensaio foram parametrizados de acordo com a norma ISO1133.

4.3.1.6 Medições reológicas oscilatórias de cisalhamento

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro híbrido Discovery (modelo HR-3, TA Instruments) em plano paralelo (diâmetro da placa de 25 mm e gap de 1 mm), aplicando-se um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude (SAOS). As medições foram realizadas a 230 ° C. A faixa viscoelástica linear foi caracterizada por strain sweep de 0,01 a 20% (frequência oscilatória = 1 rad / s). As amostras também foram submetidas a uma faixa de frequência angular de 0,6 - 630 rad / s, com amplitude de deformação menor que 0,3%.

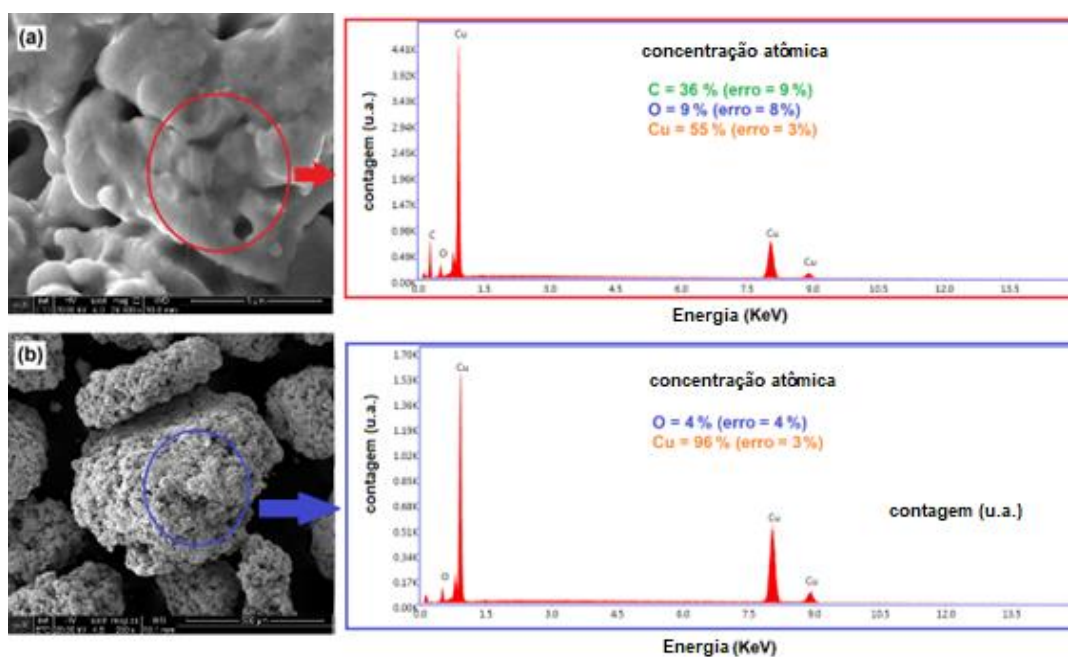
4.3.2 Resultados e Discussão referentes a PARTE 2

Os resultados mostrados nos resultados e discussões da parte 1 indicaram que as propriedades de superfície do cobre são alteradas após tratamento com polidopamina. Nesta seção (parte 2) é apresentada análise morfológica desta superfície fazendo uso da microscopia eletrônica de varredura. Também são apresentados os resultados físicos por intervenção do ensaio de resistência à tração, bem como resultados de reologia por meio da técnica de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude (SAOS).

4.3.2.1 Avaliações da superfície de cobre com o uso de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS)

A Figura 51 mostra as microanálises morfológicas via MEV (FEG - Inspect 50) e as avaliações químicas via EDS acoplado da superfície de cobre antes e depois do revestimento com Polidopamina.

Figura 51: Micrografias SEM e espectros de EDS das micropartículas de cobre após (a) e antes (b) da funcionalização com polidopamina. Micrografias SEM com barras de escala diferentes: 5 μm (a) e 500 μm (b).



Com o uso do EDS acoplado ao microscópio MEV, foi observado um revestimento eficaz das micropartículas de cobre pelo filme de polidopamina em virtude do surgimento de um pico de carbono característico ($36 \pm 9\%$ em massa) no espectro EDS da superfície da partícula metálica. Além disso, o revestimento de polidopamina aumentou o teor de oxigênio na superfície do cobre, e as micropartículas não revestidas também apresentaram superfícies altamente rugosas cuja rugosidade foi reduzida após o tratamento superficial com Polidopamina.

4.3.2.2 Análise das propriedades mecânicas

Nesta parte do trabalho foi feita uma análise comparativa das propriedades mecânicas entre todas as amostras produzidas de ABS + Cobre já citadas anteriormente. As propriedades analisadas de resistência à tração no limite de escoamento e alongamento em velocidade de 50 mm/min utilizando-se a ISO527 foram compiladas na tabela 25. Os equipamentos utilizados foram: *a.* um equipamento Instron de modelo 5566 com célula de carga 10 kN.

Conforme já foi exposto na parte experimental, onde foram citadas as amostras planejadas e as amostras produzidas, foi verificado que mesmo as amostras produzidas pelo processo de dispersão termocinético (drais) algumas destas amostras não tiveram propriedades mínimas para a confecção dos corpos de prova. Conforme tabela 25.

Tabela 25: Amostras de cobre + ABS planejadas, produzidas (✓) por equipamento termocinético (drais) e as amostras que foi possível a obtenção de corpos de prova e posteriormente a análise dos resultados mecânicos (✓).

nome da amostra	nickname nome resumido da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	SEBS-g-MA	oligômero de etileno	% em massa de cobre em relação ao ABS	obtenção de amostra com processamento em drais	obtenção de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração	resultados mecânicos obtidos
ABSp	ABS	0	-	0%	-	-	✓	✓	✓
ABS05	ABS05	0	-	0,50%	-	-	✓	✓	✓
ABS1	ABS1	0	-	1%	-	-	✓	✓	✓
ABS2	ABS2	0	-	2%	-	-	✓	✓	✓
SEBS-g-MA	SEBS-g-MA	0	-	100%	-	-	✓	✓	✓
1.1.NdNmaNpe	1NNN	1X	não	0%	0%	1Cu:1ABS			
1.1.YdNmaNpe	1YNN	1X	sim	0%	0%	1Cu:1ABS			
1.1.NdNma	1NN	1X	não	0%	12%	1Cu:1ABS	✓		
1.1.YdNma	1YN	1X	sim	0%	12%	1Cu:1ABS	✓		
1.1.NdYma	1NY	1X	não	2%	0%	1Cu:1ABS	✓	✓	✓
1.1.YdYma	1YY	1X	sim	2%	0%	1Cu:1ABS	✓	✓	✓
2.1.NdNmaNpe	2NNN	2X	não	0%	0%	2Cu:1ABS			
2.1.YdNmaNpe	2YNN	2X	sim	0%	0%	2Cu:1ABS			
2.1.NdNma	2NN	2X	não	0%	8%	2Cu:1ABS	✓		
2.1.YdNma	2YN	2X	sim	0%	8%	2Cu:1ABS	✓		
2.1.NdYma	2NY	2X	não	2%	0%	2Cu:1ABS	✓	✓	✓
2.1.YdYma	2YY	2X	sim	2%	0%	2Cu:1ABS	✓	✓	✓

Nota-se nesta etapa de produção e avaliação mecânica que houve uma dificuldade de produção das amostras sem a matéria-prima SEBS-g-MA. Ou seja, o uso do oligômero poliolefínico utilizado neste trabalho (Meghwax MPW 900 M) foi essencial para produção da amostra via drais, porém o material produzido não obteve propriedades físicas e mecânicas mínimas para o manuseio e produção dos corpos de prova para o ensaio de resistência a tração pretendido. Nota-se, portanto, que, para a produção e dispersão do cobre em altas concentrações é necessário a utilização de uma matéria-prima de baixa temperatura de fusão, mas esta matéria-prima precisa necessariamente ser um material com funções de compatibilizante e que melhorem a interface do cobre em pó com a matriz polimérica.

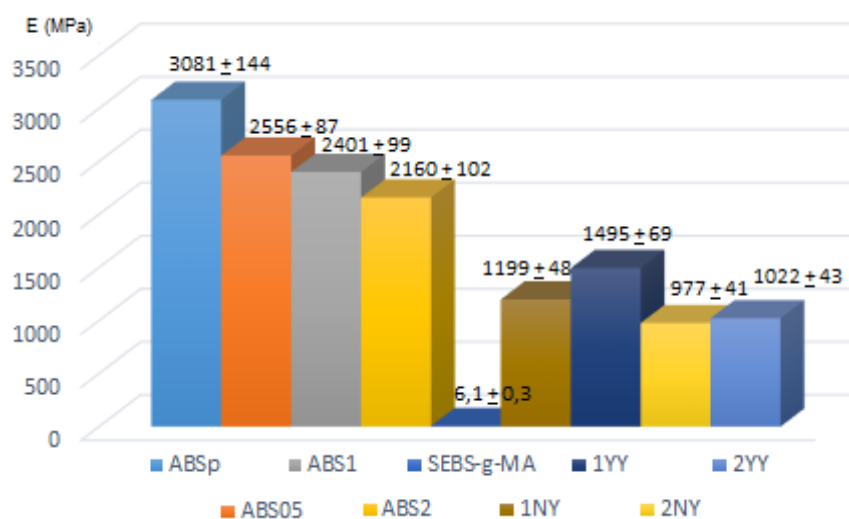
Observa-se na tabela 26 o compilamento dos resultados de ensaio de tração obtidos.

Tabela 26: Resultados mecânicos conforme ISO527 obtidos (módulo na tração, resistência à tração no limite de escoamento e alongamento) a velocidade de 50mm/min.

nome da amostra	nome resumido da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	SEBS-g-MA	oligômero de etileno	% em massa de cobre em relação ao ABS	Módulo na tração (MPa) v=50mm/min ISO	Res.Tração no escoamento (MPa) v=50mm/min ISO	Alongamento na ruptura (%) v=50mm/min ISO
ABSp	ABS	0	-	0%	-	-	3081±144	44,7±2,1	1,3±0,1
ABS05	ABS05	0	-	0,50%	-	-	2556±87	37,5±1,3	1,4±0,2
ABS1	ABS1	0	-	1%	-	-	2401±99	31,4±1,4	1,8±0,1
ABS2	ABS2	0	-	2%	-	-	2160±102	30,3±1,1	5,6±0,2
SEBS-g-MA	SEBS-g-MA	0	-	100%	-	-	6,1±0,3	4,9±0,2	>7000
1.1NdYma	1NY	1X	não	2%	0%	1Cu:1ABS	1199±48	16,4±0,7	1,42±0,1
1.1.YdYma	1YY	1X	sim	2%	0%	1Cu:1ABS	1495±69	20,2±0,9	1,62±0,2
2.1NdYma	2NY	2X	não	2%	0%	2Cu:1ABS	977±41	14,7±0,6	0,98±0,04
2.1.YdYma	2YY	2X	sim	2%	0%	2Cu:1ABS	1022±43	15,2±0,5	1,17±0,06

4.3.2.3 Análise dos resultados de módulo na tração

Gráfico 4: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) de todas as amostras produzidas.



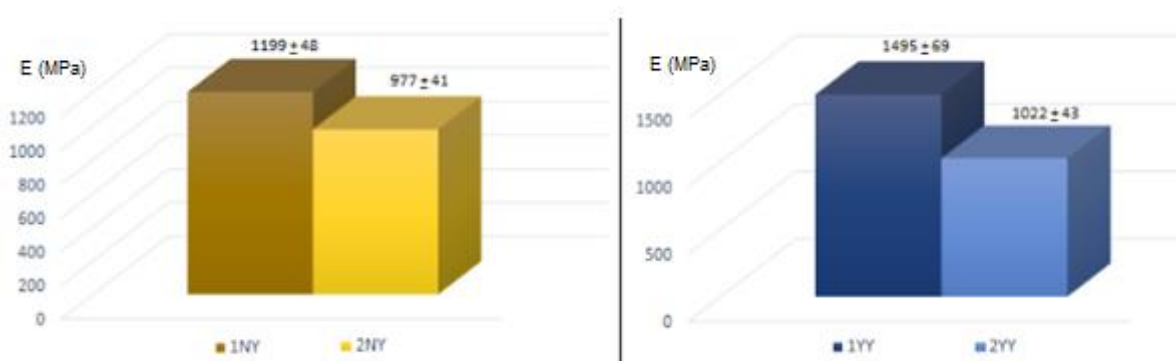
Com a observação visual e numérica do gráfico 4 conclui-se que existe um decréscimo do módulo de elasticidade (E) à medida que é inserido o produto SEBS-g-MA na composição

de ABS, sendo o ABS puro tendo o valor mais alto (3081 MPa) e a amostra ABS2 com 2% de SEBS-g-MA o valor mais baixo (2160 MPa) entre as amostras iniciais sem cobre. O valor de SEBS-g-MA puro é muito baixo em comparação aos demais valores devido à natureza e o propósito deste material.

Quanto às avaliações das amostras de cobre, nota-se pela comparação feita conforme o gráfico 5 onde são mostradas que as amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY) tem seus resultados de módulo mais baixos que as suas respectivas amostras similares com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY).

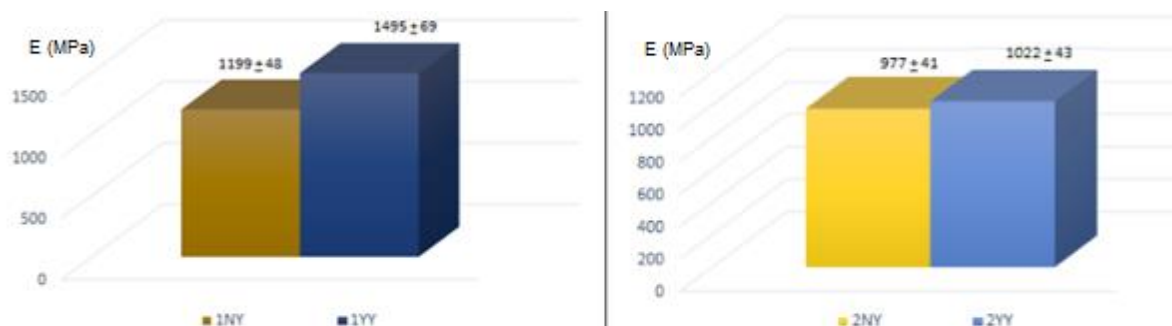
Avalia-se que o aumento de cobre nas quantidades avaliadas e, portanto, nas amostras produzidas o aumento de 50% para 66,6% prejudica o módulo na tração.

Gráfico 5: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.



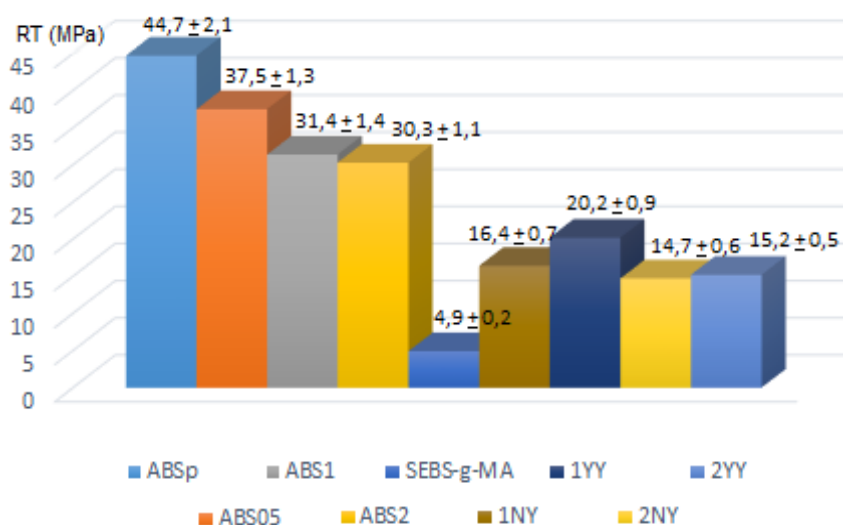
Para a avaliação comparativa do recobrimento de polidopamina no cobre, observa-se que as amostras recobertas (1YY e 2YY) tiveram resultados de módulo melhores (gráfico 6) que os seus respectivos similares sem o recobrimento (1NY e 2NY).

Gráfico 6: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.



4.3.2.4 Análise dos resultados de resistência na tração no limite de escoamento

Gráfico 7: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) de todas as amostras produzidas.



Como verificamos anteriormente nos resultados de módulo de elasticidade (E) (gráfico 4) os valores de resistência a tração no limite de escoamento (gráfico 7) pôde-se observar um decréscimo a medida que é inserido SEBS-g-MA na composição de ABS. O ABS puro

apresenta o valor mais alto (44,7 MPa) e ABS2 com 2% de SEBS-g-MA o valor mais baixo (30,3 MPa) entre as amostras iniciais sem cobre. O valor de SEBS-g-MA puro é comparativamente muito mais baixo (4,9 MPa) devido à natureza e o propósito deste material.

O módulo de elasticidade (E) e a resistência a tração mostraram tendências similares. Conforme gráficos 5 e 8. As amostras contendo cobre em maior quantidade (2NY e 2YY) tem seus resultados de resistência a tração mais baixos que as suas amostras correspondentes com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY).

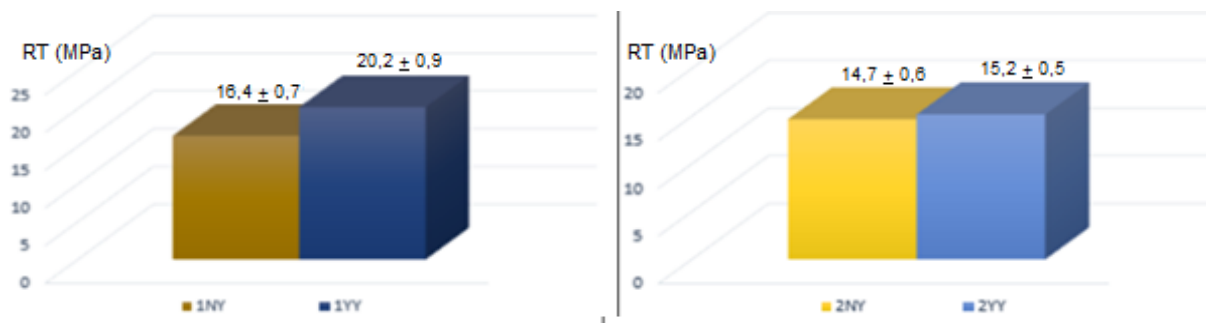
Assim, o módulo de elasticidade (E) e a resistência à tração (RT) são inferiores quando ocorre o aumento de cobre de 50% para 66,6%.

Gráfico 8: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.



O recobrimento de polidopamina no cobre melhorou os resultados de resistência mecânica. As amostras recobertas (1YY e 2YY) apresentaram módulos e resistências à tração (conforme gráficos 6 e 9) superiores em relação aos correspondentes sem recobrimento (1NY e 2NY).

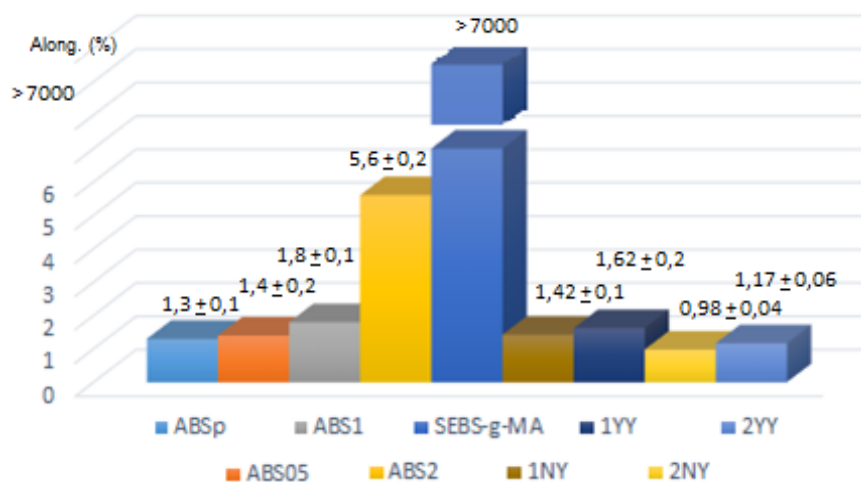
Gráfico 9: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja, 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.



4.3.2.5 Análise dos resultados de alongamento na tração

Com auxílio do gráfico 10 pôde-se avaliar visualmente e numericamente o alongamento na tração das amostras. Pôde-se verificar que o comportamento é diferente e bastante peculiar comparado com os resultados avaliados para módulo e resistência à tração. Primeiramente, observa-se visualmente que há um acréscimo à medida que é inserido o produto SEBS-g-MA na composição de ABS, sendo o SEBS-g-MA puro tendo o valor muito mais alto (> 7000%) ultrapassando o limite da máquina e a amostra ABS2 com 2% de SEBS-g-MA resultando no segundo valor mais alto (5,6%) entre as amostras iniciais sem cobre. O valor de SEBS-g-MA puro é extremamente alto em comparação aos demais valores devido à natureza e o propósito deste material.

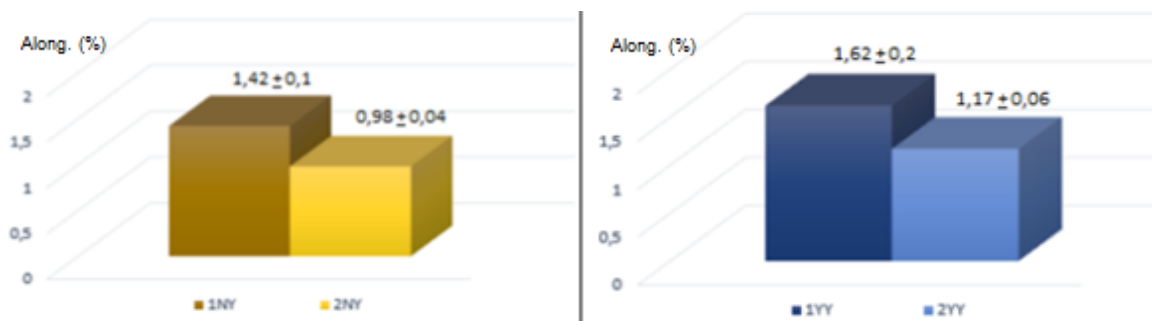
Gráfico 10: Alongamento na tração ISO527 (%) de todas as amostras produzidas.



Os resultados de tração apresentaram tendência similar aos encontrados para a resistência e o módulo. Normalmente espera-se tendências opostas: aumento de resistência com diminuição de ductilidade e alongamento. Porém, conforme vemos pelos gráficos 5, 8 e 11, para os resultados das amostras de cobre, nota-se que para as amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY) obteve-se resultados de alongamento na tração mais baixos que as suas respectivas amostras similares com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY).

Portanto, os resultados de alongamento na tração, módulo e resistência à tração no limite de escoamento sofrem decréscimo com o aumento de cobre de 50% para 66,6%.

Gráfico 11: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.



Após o recobrimento do cobre com polidopamina os resultados de alongamento melhoraram similarmente ao que foi observado para resistência e módulo na tração. Ou seja, os resultados das amostras recobertas (1YY e 2YY) para o alongamento na tração e também para os resultados de módulo e resistência à tração (conforme gráficos 5, 8 e 12) são mais bem comparados com os daquelas sem recobrimento (1NY e 2NY).

Gráfico 12: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja, 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.



4.3.2.6 Análise percentual final das propriedades mecânicas (resistência, módulo e alongamento) de acordo com os incrementos de polidopamina e SEBS-g-MA

Conforme vemos pelas tabelas 27 e 28 e um resumo visual mostrado do gráfico 13: observa-se que todas as propriedades mecânicas (resistência, módulo e alongamento) são melhores para amostra 1YY. Ou seja, a amostra que contém menor quantidade de cobre (1:1) recoberto com polidopamina e com SEBS-g-MA em sua composição apresenta melhores resultados quando comparados com as amostras com maior quantidade de cobre (2:1): 2NY e 2YY.

Para esta análise foi a amostra ABS2 (ABS + 2% de SEBS-g-MA) foi tomada como referência, pois todas as combinações partem desta mistura variando-se apenas o percentual de cobre e se o cobre foi recoberto ou não com polidopamina.

Observa-se pela tabela 27 as informações mais importantes e em seguida é mostrada a mesma tabela apenas com os resultados em percentual comparativo com a amostra ABS2 (tabela 28).

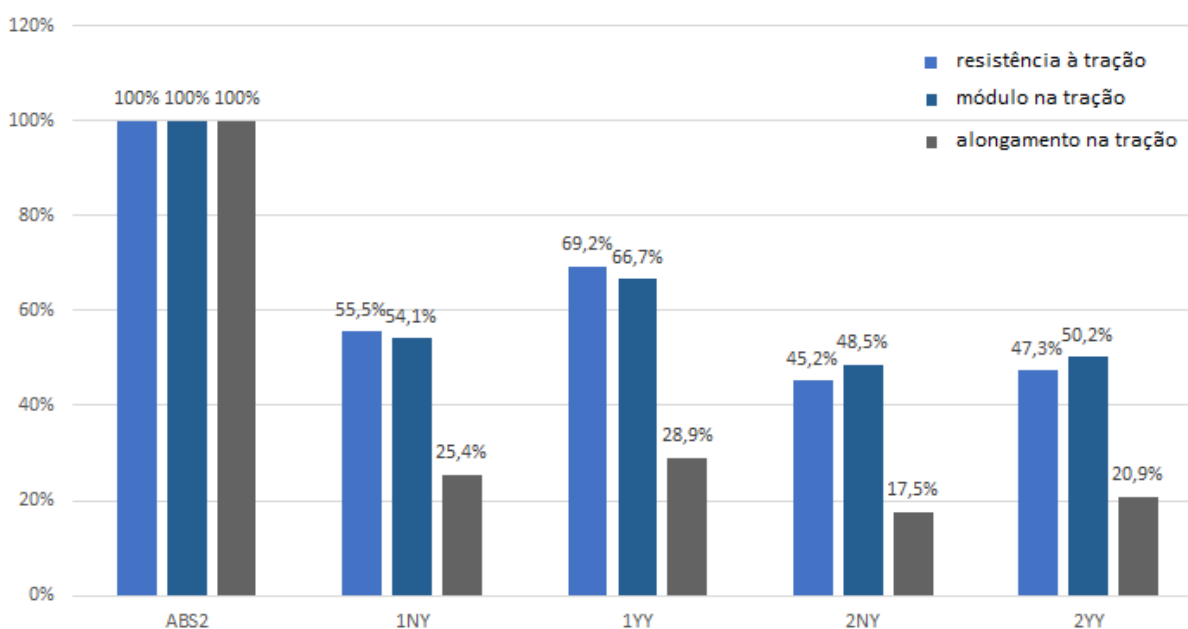
Tabela 27: Resultados comparativos com a amostra inicial sem cobre versus as demais amostras com e sem as variáveis (“tratamento com polidopamina” e “SEBS-g-MA”) tabela com as informações gerais.

nome da amostra	nome resumido da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	SEBS-g-MA	oligômero de etileno	% em massa de cobre em relação ao ABS	Módulo na tração (MPa) v=50mm/min ISO		Res.Tração no escoamento (MPa) v=50mm/min ISO		Alongamento na ruptura (%) v=50mm/min ISO	
ABS2	ABS2	0	-	2%	-	-	2160+-102	100%	30,3+-1,1	100%	5,6+-0,2	100%
1.1NdYma	1NY	1X	não	2%	0%	1Cu:1ABS	1199+-48	55,5%	16,4+-0,7	54,1%	1,42+-0,1	25,4%
1.1.YdYma	1YY	1X	sim	2%	0%	1Cu:1ABS	1495+-69	69,2%	20,2+-0,9	66,7%	1,62+-0,2	28,9%
2.1NdYma	2NY	2X	não	2%	0%	2Cu:1ABS	977+-41	45,2%	14,7+-0,6	48,5%	0,98+-0,04	17,5%
2.1.YdYma	2YY	2X	sim	2%	0%	2Cu:1ABS	1022+-43	47,3%	15,2+-0,5	50,2%	1,17+-0,06	20,9%

Tabela 28: Resultados comparativos com a amostra inicial sem cobre versus as demais amostras com e sem as variáveis (“tratamento com polidopamina” e “SEBS-g-MA”) tabela compilada resumida.

nome resumido da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	Módulo na tração (MPa) v=50mm/min ISO	Res.Tração no escoamento (MPa) v=50mm/min ISO	Alongamento na ruptura (%) v=50mm/min ISO
ABS2	0	-	100%	100%	100%
1NY	1X	não	55,5%	54,1%	25,4%
1YY	1X	sim	69,2%	66,7%	28,9%
2NY	2X	não	45,2%	48,5%	17,5%
2YY	2X	sim	47,3%	50,2%	20,9%

Gráfico 13: Resultados percentuais comparativos com a amostra inicial sem cobre (100%) versus as demais amostras (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) gráficos em percentuais compilados dos resultados mecânicos (tração, módulo e alongamento).



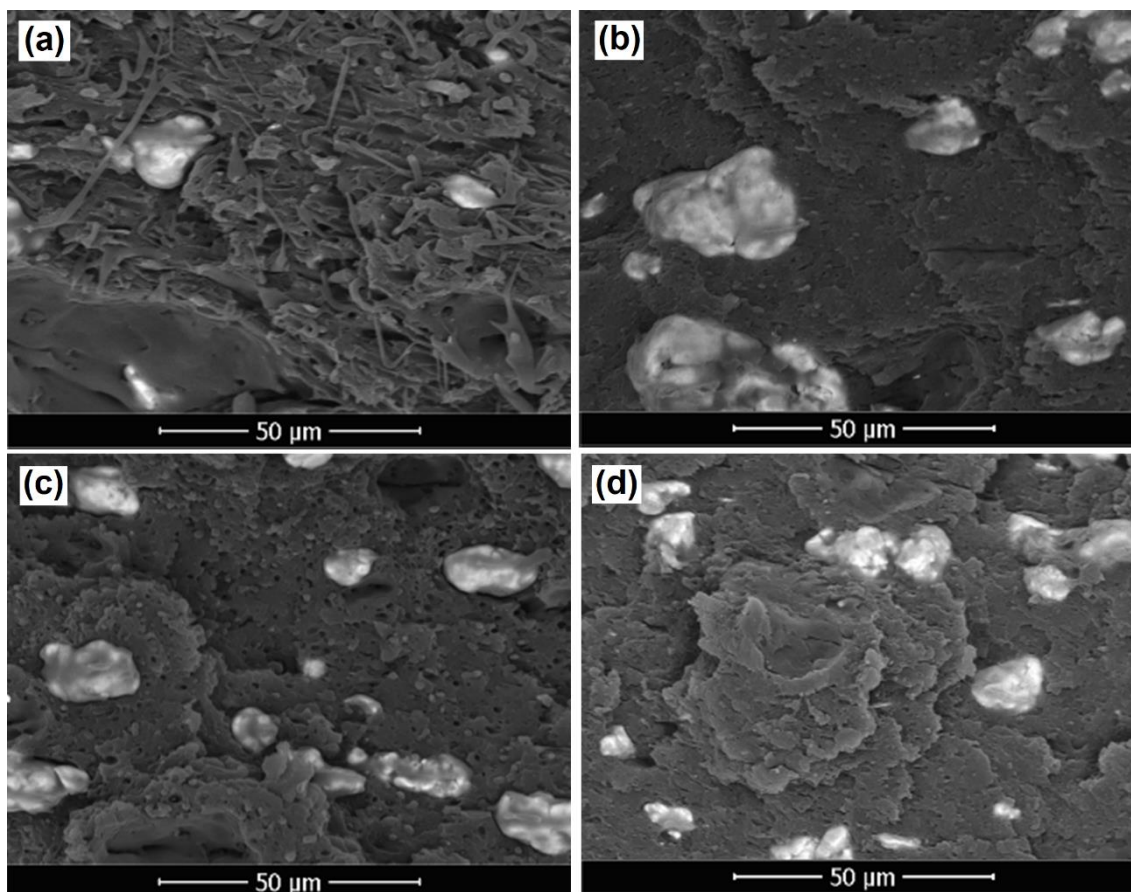
4.3.2.7 Morfologia das amostras de Cobre + ABS produzidas

As Figuras 52a e 52b mostram as micrografias SEM de superfícies crio fraturadas das misturas binárias ABS: SEBS-g-MA com micropartículas de cobre não tratadas. Como esperado, SEBS e ABS são imiscíveis [6]. A adesão interfacial entre esses polímeros ainda é fraca com anidrido maleico, como pode ser visto pela presença de vazios micrométricos devido à descolagem de partículas de pequeno porte (<2 micra) da matriz ABS do compósito tendo 1:1 em massa de cobre não revestido. A crio fratura permite fraturas frágeis que exibem detalhes das superfícies, expondo fases e interações distintas entre os componentes, por exemplo, tamanhos de domínio, vazios de interfase, destacamento de partículas, entre outros. Em contraste, a fratura dúctil envolve deformação plástica devido ao fluxo de cisalhamento coordenado das cadeias poliméricas que levam a uma descaracterização total da morfologia do sistema polimérico fraturado [81, 163].

Além das interações intermoleculares dispersivas e dipolares entre ABS e SEBS-g-MA, espera-se compatibilização reativa in-situ entre as fases ABS e SEBS devido à reação entre anidrido maleico (AMa) e grupos hidroxila [6], uma vez que as ligações duplas da unidade de butadieno nas cadeias poliméricas do ABS podem gerar alguns grupos contendo oxigênio (como epóxi, -OH e -COOH), durante o processamento térmico.

Também é evidenciado por intermédio da Figura 52a que a matriz polimérica ABS: SEBS-g-MA sofre fratura dúctil com deformação plástica substancial [165], mesmo em condições criogênicas. Além disso, exibe uma morfologia característica com fibrilas de SEBS que está associada a gotículas de polímero deformadas por cisalhamento nos dispositivos de mistura de polímero [164], que são solidificadas antes de poderem voltar a uma forma esférica energeticamente favorável [11], uma característica típica em fundidos imiscíveis compreendidos por uma fase elastomérica em elastômero termoplástico sob cisalhamento local [12, 165].

Figura 52: Micrografias SEM de ABS: SEBS-g-MA: Cu apresentando partículas de Cu não tratadas a (a) 1NY e (b) 2NY; e Cu após tratamento com DOPA (revestido por polidopamina) em (c) 1YY e (d) 2YY. Imagens coletadas em tensão de aceleração de 20kV.



O aumento do teor de cobre e a redução da quantidade de ABS favoreceram a dispersão e redução do diâmetro da fase SEBS-g-MA no compósito, conforme pode ser identificado na Figura 52b. A melhor dispersão pode ser justificada pela alta concentração de cobre que aumenta o cisalhamento local da matriz polimérica durante o processamento, favorecendo a quebra das gotículas de SEBS-g-MA no compósito. Além disso, a fratura do compósito muda de dúctil para frágil devido ao aumento de metal não revestido de 1:1 para 2:1 em relação mássica da matriz de ABS, indicando restrição de mobilidade substancial das cadeias de polímero no compósito causada pelo enchimento.

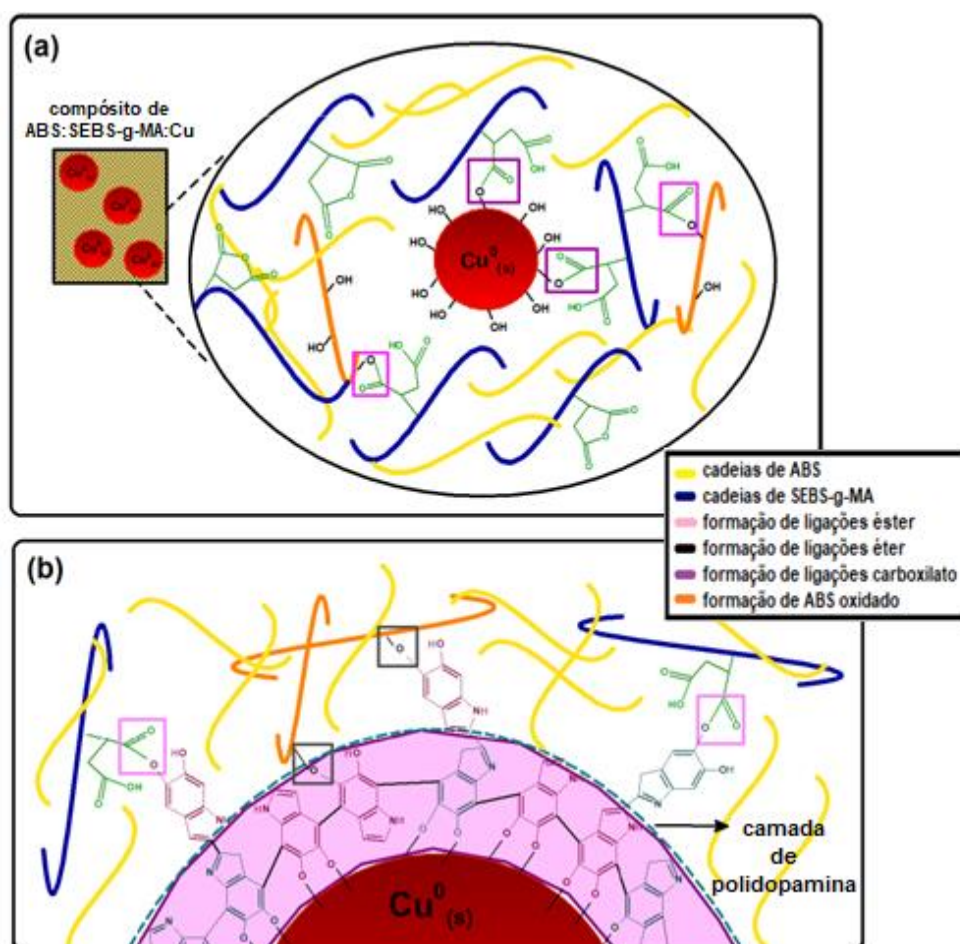
Os compósitos contendo micropartículas de cobre revestidas apresentam fratura frágil (Figuras 52c e 52d), e as partículas metálicas aparentam estar mais aderidas à matriz polimérica devido ao tratamento superficial com polidopamina. Na verdade, algumas partículas de metal

descoladas da matriz de ABS (Figuras 52a e 52b) estão claramente soltas das superfícies crio fraturadas. Após o desprendimento das micropartículas de cobre, as superfícies poliméricas são lisas sem rugosidade visível, sugerindo má adesão interfacial entre as partículas inorgânicas e a matriz ABS. Essas características morfológicas tornaram-se escassas em compósitos contendo cobre recoberto por polidopamina.

Conforme já avaliado anteriormente através da Figura 51, o uso do EDS acoplado ao microscópio SEM complementa estas análises [142], já que se observou a confirmação do revestimento de polidopamina em recorrência do percentual de oxigênio na superfície do cobre tratado, comprovando a formação da polidopamina.

Já a adesão entre ABS: SEBS-g-MA e o cobre pode ser explicada pela reação in-situ entre os grupos -OH na superfície do cobre com os grupos anidrido maleico ligados na estrutura do polímero SEBS, formando grupos carboxilato que ligam quimicamente o metal micropartículas com a fase de polímero [4]. Podemos verificar estas informações visualmente com o uso da Figura 53 Como os grupos hidroxila nas cadeias de polímero ABS são formados durante as condições de processamento (superaquecimento local, oxigênio, umidade), inerentes à combinação de alto cisalhamento mecânico e temperatura elevada também podem ser gerados ligações carboxilato com enxertos anidridos maleicos, contribuindo para o fortalecimento da adesão na interface polímero-carga [6]. Soma-se a isso, as duas hidroxilas dos grupos catecol na camada de polidopamina sobre as micropartículas de cobre que são responsáveis pela alta adesão entre o metal e a fase polimérica [25, 13]. Já os grupos quinonas (catecóis oxidados) e catecolaminas na polidopamina camada contribuem para a adesão na matriz por meio de ligação covalente e interação π - π , respectivamente. Por último, as ligações de hidrogênio são formadas entre as amins secundárias e as unidades de acrilonitrila do ABS [14].

Figura 53: Ilustração esquemática das ligações químicas formadas por reações in situ na interface entre o ABS: SEBS-g-MA e as micropartículas de cobre: (a) não revestidas; e (b) revestido por polidopamina. Arilóxido de cobre e maleato de cobre são formados a partir de reações entre micropartículas de Cu e polidopamina, e Cu e anidrido maleico enxertados no SEBS-g-MA, respectivamente. Imagem apenas ilustrativa sem escala.



(Fonte: autoria própria)

4.3.2.8 Avaliação via microscopia da adesão influenciada pela polidopamina e SEBS-g-MA

Quanto à avaliação de adesão que as duas matérias-primas estudadas neste trabalho (polidopamina e SEBS-g-MA) podem melhorar as amostras: segue na Figura 54. Pode-se verificar visualmente esta interferência sinérgica observando-se que as partículas de cobre, distribuído na matriz de forma mais clara, ficam mais compactadas e unidas na matriz comparativamente com a Figura do lado esquerdo. A Figura da esquerda trata-se da amostra sem estas variáveis (2NN) e a amostra do lado direito mostra a micrografia da amostra com a utilização destas duas variáveis (2YY). A comparação foi feita para as amostras com maior teor de cobre (2:1).

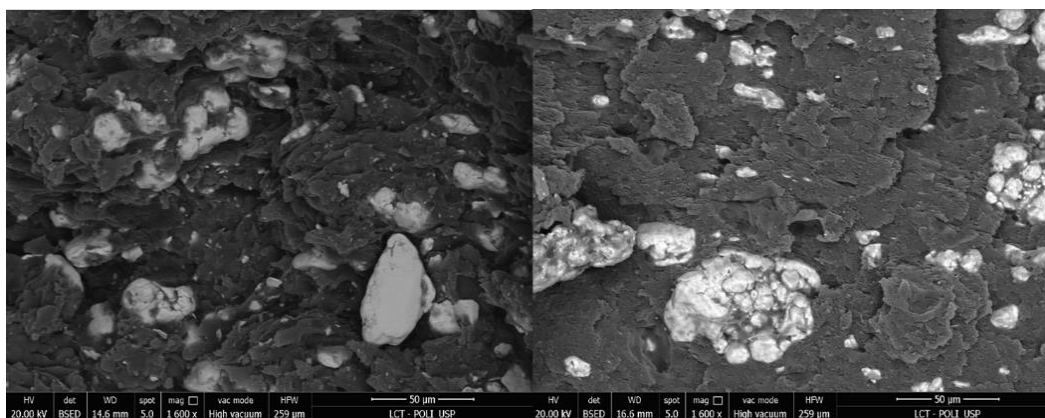


Figura 54: micrografias SEM para comparação das amostras 2NN (Figura da esquerda) versus 2YY (direita)

4.3.2.9 Densidade de energia coesiva (E_c)

A avaliação do domínio viscoelástico linear pode ser uma ferramenta adequada para quantificar a resistência coesiva de estruturas em sistemas multifásicos. Assim, foi sugerida a determinação do parâmetro, denominado densidade de energia coesiva (E_c), que pode ser obtido a partir de dados reológicos, módulo de armazenamento (G') com a variação da amplitude de deformação (γ) [15]:

Equação 34: densidade de energia coesiva (E_c)

$$E_c = \frac{\gamma_c^2 G'_c}{2}$$

onde γ_c é a deformação crítica e G'_c é o módulo de armazenamento acima do qual o sistema apresenta uma resposta viscoelástica não linear, ou seja, sua estrutura tridimensional se quebra.

O G'_c e γ_c foram extraídos do módulo de armazenamento versus curvas de deformação (amplitude de varredura de deformação a 1 rad / s) e os valores de E_c foram calculados para cada amostra (Tabela 29). SEBS-g-MA tem a densidade de energia coesiva mais baixa, 0,747 J/m³, associada às fracas interações intra e intermoleculares de van der Waals entre os segmentos relativamente curtos (MFR = 14 g / 10 min). A mistura ABS: SEBS-g-MA exibe uma densidade de energia coesiva igual a 2,671 J/m³ que é significativamente reduzida pela adição de micropartículas de cobre não revestidas nesta matriz polimérica. Os microvazios e a fraca adesão na interface metal / polímero afetam a coesividade dos compósitos com 1:1 e 2:1 em peso de partículas de cobre não revestidas (1NY e 2NY) e, conseqüentemente, diminuem o E_c . Por outro lado, o revestimento das micropartículas metálicas com polidopamina (1YY e 2YY) aumenta a coesão e estabilidade da estrutura tridimensional dos compósitos ABS: SEBS-g-MA: Cu, confirmando o fortalecimento da adesão interfacial carga-matriz observada no Micrografias SEM.

Tabela 29: Dados de cisalhamento reológico (a 230 ° C): densidade de energia coesiva (E_c), módulo de armazenamento crítico (G'_c) e deformação crítica de oscilação (γ_c).

Amostra	γ_c (%)	G'_c (MPa)	E_c (J/m ³)
ABS2	6,318	0,013	2,671
SEBS-g-MA	3,994	0,009	0,747
1NY	3,988	0,018	1,445
2NY	4,006	0,025	2,041
1YY	6,341	0,018	3,169
2YY	6,378	0,022	4,393

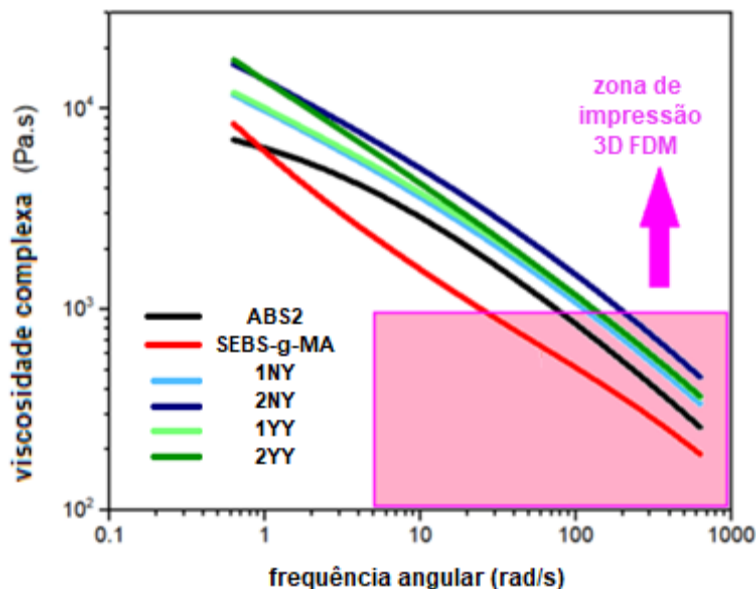
4.3.2.10 Viscosidade complexa

A viscosidade complexa ($|\eta^*|$) em função da frequência angular (ω) da mistura ABS: SEBS-g-MA e seus compósitos com cobre são mostrados na Figura 55. Pode-se observar que a viscosidade complexa do ABS : SEBS-g-MA (ABS2) foi maior do que o SEBS-g-MA puro para $\omega > 1$ rad / s; comportamento semelhante foi relatado por Zhan et al. [6], confirmando o aumento da interação intermolecular ou densidade de energia coesiva (Tabela 29). Os resultados também mostram que o aumento do teor de cobre nas misturas ABS: SEBS-g-MA leva a valores mais elevados de $|\eta^*|$, característica reológica típica para sistemas de polímeros carregados com partículas. No entanto, o platô newtoniano não foi detectado para as amostras na faixa de frequência angular aplicada, pois elas apresentaram alta sensibilidade ao cisalhamento, embora ABS: SEBS-g-MA tenha mostrado $|\eta^*|$ propenso a estabilizar em $\omega < 2$ rad / s.

O comportamento de diluição por cisalhamento único do fundido SEBS-g-MA com um desvio positivo da viscosidade complexa de 10 a 600 rad / s indica recuperação elástica dos domínios elastoméricos de etileno-butadieno durante o fluxo de polímero [6]. Porém, nos compósitos, a recuperação elástica da fase dispersa SEBS-g-MA é dificultada pela fase contínua de ABS contendo também elevada fração de micropartículas de cobre dispersas,

sugerindo uma transmissão preferencial da tensão de cisalhamento entre o cobre e a fase contínua de ABS.

Figura 55: Viscosidade complexa ($|\eta^*|$) versus frequência angular (ω) para as amostras a 230 ° C.



O revestimento de polidopamina aumenta a janela de impressão FDM do sistema ABS: SEBS mais preenchido com micropartículas de cobre. Uma vez que a amostra 2YY atinge a zona de impressão 3D de impressoras 3D FDM convencionais a uma taxa de cisalhamento oscilatória mais baixa (cerca de 100 rad / s) do que para a amostra 2NY. Normalmente, a viscosidade aparente dos sistemas termoplásticos deve estar entre 1000 Pa.s (a uma taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, de 5 s^{-1}) e 10 Pa.s (em $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$) na temperatura de impressão do polímero [45]. A zona de impressão 3D depende dos recursos operacionais da impressora FDM, como velocidade de impressão e dimensões da agulha (raio, diâmetro e comprimento).

Como os compósitos de polímero de alta carga frequentemente apresentam algum tipo de interligação superficial, a tensão de escoamento aparente do fundido viscoso não é incomum e muitas vezes é mais facilmente detectada por um gráfico de viscosidade complexa versus módulo complexo ($|\eta^*|$ vs. $|G^*|$) [26]. Fica evidente pela Figura 73 (material complementar) que, excluindo SEBS-g-MA, as amostras não apresentam aumento em $|\eta^*|$ com uma redução em $|G^*|$, indicativo de comportamento viscoelástico dinâmico de Bingham ou fluidos pseudoplásticos de rendimento. Assim, os compósitos ABS: SEBS-g-MA: Cu, de acordo com

as condições das medições, não apresentam um comportamento reológico esperado para estruturas de rede devido a partículas interconectadas e / ou ligadas por forças intermoleculares sob forças de cisalhamento. Além disso, compósitos com maior percentual de cobre (2:1), tratados (2YY) e não tratados (2NY) com DOPA, presentes $|\eta^*|$ com ponto de cruzamento (Figura 55 e Figura 65), indica que a polidopamina contribui para tornar o fundido mais elástico sob baixas forças de cisalhamento.

Diferentes equações reológicas podem ser usadas para ajustar as curvas de viscosidade complexas. Entre eles, as equações de Cross e Carreau-Yasuda são modelos matemáticos adequados para estimar parâmetros reológicos do platô newtoniano superior (viscosidade complexa de taxa de cisalhamento zero, $|\eta_0^*|$) até o platô newtoniano inferior (viscosidade de taxa de cisalhamento infinita, $|\eta_\infty^*|$) para dados de viscosidade de fluidos pseudoplásticos não newtonianos, incluindo informações sobre a região de diluição de cisalhamento (região da lei de potência) [133, 135, 166]. A forma simplificada da equação reológica Cross [131, 167, 168] pode ser aplicada para ajustar a curva de viscosidade do sistema polimérico funde sem tensão de escoamento aparente e dados sobre o platô newtoniano inferior, uma vez que o fluido apresenta $|\eta_0^*| \gg |\eta_\infty^*|$ [131, 167, 168]. No entanto, os modelos Cross e Carreau-Yasuda não foram adequados para ajustar os dados de viscosidade para a faixa de frequência aqui aplicada devido à falta de informação dos dados sobre o $|\eta_0^*|$ e $|\eta_\infty^*|$, resultando em parâmetros de ajuste questionáveis e inconsistentes.

Alternativamente, o modelo da lei da potência (Equação 35) foi adotado para avaliar quantitativamente o cisalhamento dos compostos fundidos.

$$|\eta^*|(\omega) = K(\omega)^{-n}$$

Equação 35: equação do modelo da lei de potência

onde K é o índice de consistência e n é o expoente correlacionado com a inclinação da região da lei de potência (índice de potência adimensional).

Os parâmetros obtidos pela equação da lei da potência estão listados na Tabela 30, e apresentam excelente concordância com os dados experimentais para a viscosidade complexa das amostras, caracterizada pelos valores do coeficiente de correlação apresentados para o ajuste dos dados (R^2). Todas as amostras apresentam o valor $n < 1$, que é um valor característico para o comportamento de corte cisalhante (shear-thinning) de materiais pseudoplásticos devido ao desmaranhamento molecular como consequência do cisalhamento. Além disso, os valores

n aumentaram continuamente na mistura ABS:SEBS-g-MA (ABS2) com a incorporação de micropartículas de cobre e seu tratamento superficial, indicando um efeito mais restritivo do partículas de metal na resposta ao cisalhamento logo após a quebra de interações de curto alcance entre as cadeias de polímero que se cedem sob cisalhamento crescente. Esse comportamento foi relatado para outros sistemas poliméricos carregados com carga. O aumento da quantidade de carga também reduz significativamente a fluidez do ABS2 no estado fundido, o que é confirmado com K aumentado.

Tabela 30: Parâmetros do modelo da lei da potência para a viscosidade complexa (a 230 ° C): índice de consistência (K), índice de potência (n) e coeficiente de ajuste (R^2).

Amostra	K (Pa.s)	n	R^2
ABS2	9495	0,538	0,99
SEBS-g-MA	5123	0,504	0,99
1NY	12830	0,549	0,99
2NY	19108	0,565	0,99
1YY	14172	0,555	0,99
2YY	19163	0,609	0,99

Para os sistemas poliméricos multifásicos, a resposta de diluição de cisalhamento comparativamente mais restrita para a amostra 2YY está associada à contribuição mais considerável do comportamento de elasticidade do que a viscosidade dos componentes [11]; o impacto das interações de curto alcance em longo alcance, junto com a natureza das ligações de curto alcance.

4.3.2.11 Espectro de relaxamento ponderado, $\lambda^*H(\lambda)$

O espectro de relaxamento ponderado ($\lambda^*H(\lambda)$) foi calculado usando o software TRIOS (TA Instruments) aplicando os dados de varredura de frequência; o cálculo é baseado no algoritmo de regularização não linear de Honerkamp e Weese [169]. O gráfico $\lambda^*H(\lambda)$ é uma ferramenta poderosa para separar os tempos de relaxação na interface dos componentes compostos ou de mistura [27].

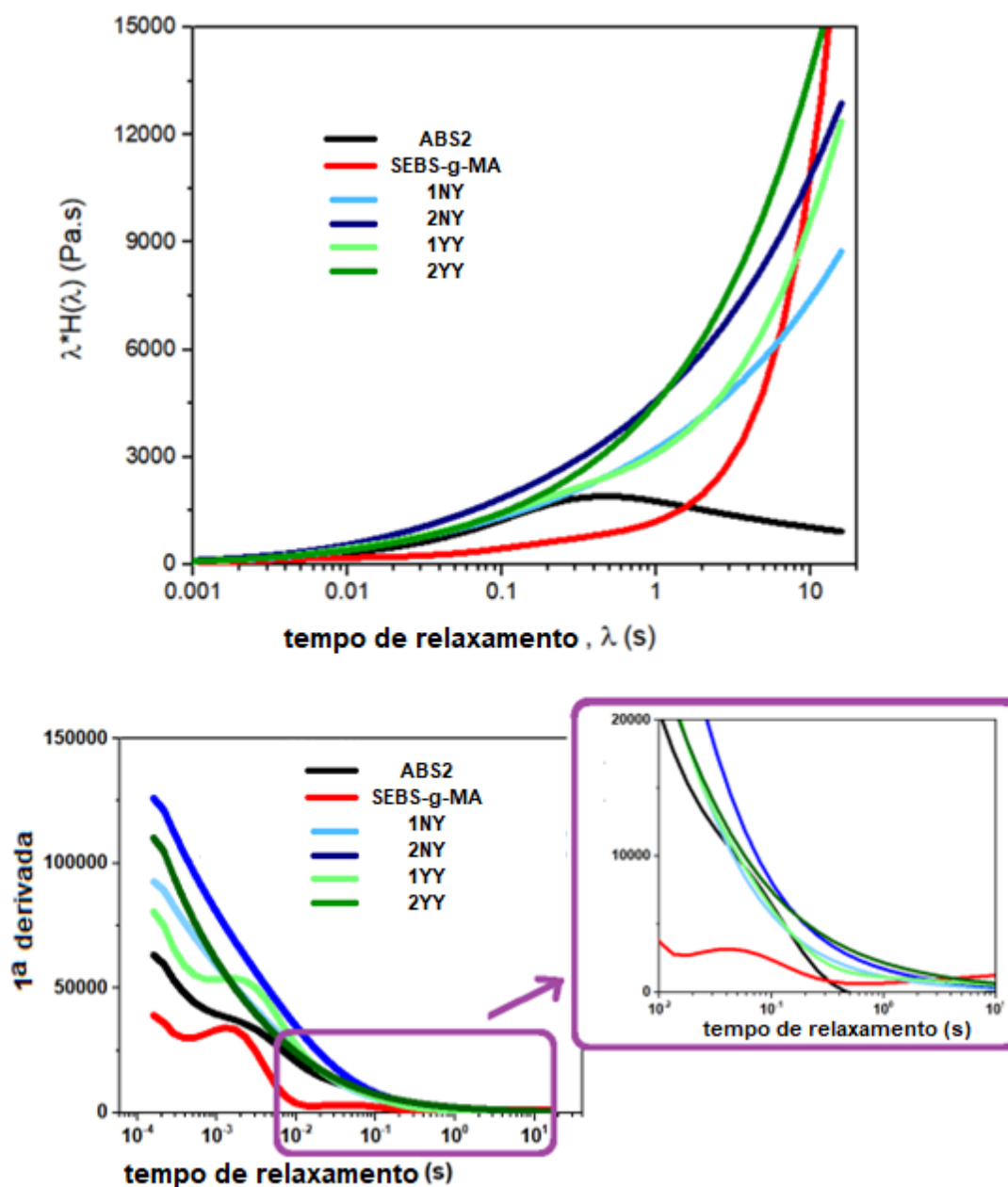
O tempo de relaxamento corresponde ao tempo mínimo para um determinado conjunto de segmentos poliméricos realizar o movimento molecular mais lento necessário para que eles retornem a uma conformação aleatória em equilíbrio, correspondente à energia potencial no mínimo, após a liberação de uma sollicitação de tensão de o material polimérico, dentro da faixa de deformação elástica [131].

O tempo de relaxamento de fusão (λ_c) obtido aqui para ABS2 é de 0,45 s, conforme mostrado no gráfico de $\lambda^*H(\lambda)$ (Figura 56). Debbah et al. [27] relataram um tempo de relaxamento de 0,3 s para ABS a 250 ° C, estimado por medidas reológicas dinâmicas e diferenciação numérica. Jyoti et al. [170] relataram um tempo de relaxamento de 2 s para ABS a 260 ° C ajustando a viscosidade complexa com um modelo de Carreau-Yasuda modificado; o tempo mais longo é explicado pela interação de nano partículas de carbono-ABS. No entanto, uma comparação direta entre os dados de ABS relatados na literatura para λ_c pode ser arriscada devido a fatores significativos que influenciam a avaliação de λ_c que inclui aspectos intrinsecamente ligados às características do sistema polimérico e método experimental e modelo reológico; como temperatura, massa molar, composição química, tipo e condições de medições, etc.

A mistura de fusão ABS2 mostra um amplo modo de relaxação devido à fase de copolímero ABS [27], enquanto SEBS-g-MA e os compostos não exibem nenhum pico no espectro de relaxação na faixa de frequência de varredura aplicada. Além disso, os gráficos $\lambda^*H(\lambda)$ da mistura ABS2 e os compósitos não apresentam picos de relaxação associados à interface entre as diferentes fases do sistema polimérico. Para misturas de polímeros, um único modo de relaxamento no espectro de relaxamento ponderado indica uma morfologia co-contínua para o sistema polimérico [27], mas o baixo teor de SEBS-g-MA na mistura ABS2 aqui é um fator que dificulta este tipo de avaliação por testes reológicos. No entanto, SEBS-g-

MA aumenta ligeiramente a intensidade $\lambda \cdot H(\lambda)$ na região terminal do espectro (ou seja, altos valores de λ) em sua mistura com ABS.

Figura 56: Espectros de relaxação ponderados e suas primeiras curvas derivadas para as amostras a 230 ° C.



Banerjee et al. [171] relataram um primeiro processo de relaxamento entre 30 e 40 s para SEBS-g-MA, associado a domínios de fase termoplástica estirênica. Eles também descreveram que o tempo de relaxamento da fase elastomérica SEBS-g-MA é superior a 100 s. Portanto, para caracterizar com sucesso este longo processo de relaxamento dos domínios elastoméricos de etileno-butadieno em SEBS-g-MA, medições em frequências angulares mais altas podem ser necessárias. Seria então realizar necessariamente um experimento reológico com uma duração maior do que 10 s aqui usado para caracterizar com sucesso o processo de relaxamento de domínios elastoméricos de etileno-butadieno em SEBS-g-MA. Além disso, um comportamento reológico com múltiplos modos de relaxação é característico de sistemas poliméricos com morfologia multifásica complexa, como copolímero SEBS e compostos poliméricos [11, 171–174]. Portanto, é plausível que os resultados de $\lambda^*H(\lambda)$ para os compósitos indiquem tempos de relaxação maiores que 10 s, devido aos domínios de fase SEBS-g-MA nas misturas ABS: SEBS-g-MA: Cu (1NY, 1YY, 2NY e 2YY).

Em geral, foram observadas mudanças nas inclinações terminais e / ou alargamento do espectro de relaxamento ponderado em comparação com o de ABS2. É evidente na Figura 55 que tanto a quantidade de cobre quanto o revestimento de polidopamina mudaram a resposta de relaxamento do sistema compósito conforme a inflexão principal do espectro é alterada para um tempo mais longo de acordo com o aumento da concentração e tratamento DOPA das partículas de cobre. Tais mudanças no espectro de relaxamento são justificadas pelo efeito da imobilização dos segmentos de polímero causada por interações com a fase dispersa que induz vários e mais longos tempos de relaxamento para a matriz polimérica [168, 171].

Os valores mais longos de λ_c para os compósitos sugerem a presença de interfase conectada entre ABS e partículas de cobre [175], indicando que ambos SEBS-g-MA e polidopamina atuam como compatibilizantes interfaciais, levando à formação de ligações químicas / físicas que prendem as cadeias poliméricas a superfície de preenchimento. Além disso, essas respostas reológicas denotam uma interface polímero-carga mais robusta, revalidando as informações sobre a interface polímero-carga observada por MEV. Porém, é importante destacar que, no regime viscoelástico de viscosidade linear, a tensão interfacial tem efeito secundário na separação de fases, e a alta concentração de cobre no compósito causa uma imobilização significativa dos segmentos poliméricos. Nessa condição, o aumento da viscosidade do sistema e as interações carga-carga são os principais fatores para a ampliação

do tempo de relaxação característico associado aos processos de desembaraço e re-entranhamento das cadeias poliméricas na matriz polimérica [11].

As características sinuosas das primeiras curvas derivadas (Figura 56) indicam que diferentes mecanismos de relaxamento ocorrem em amostras SEBS-g-Ma, ABS2 e 1YY. Os compósitos com maior teor de carga (2NY e 2YY) apresentam primeiras curvas derivadas que decaem exponencialmente, indicando que, na fusão da matriz polimérica, os modos de relaxamento molecular tornam-se mais limitados devido à imobilização das cadeias poliméricas na carga superfície.

4.3.2.12 Gráfico Cole-Cole

A miscibilidade, homogeneidade e a compatibilidade entre as fases em um sistema polimérico multifásico podem ser avaliadas pelo gráfico de Cole-Cole, uma correlação gráfica entre a viscosidade fora de fase (η'') e a viscosidade dinâmica (η') [176, 177]

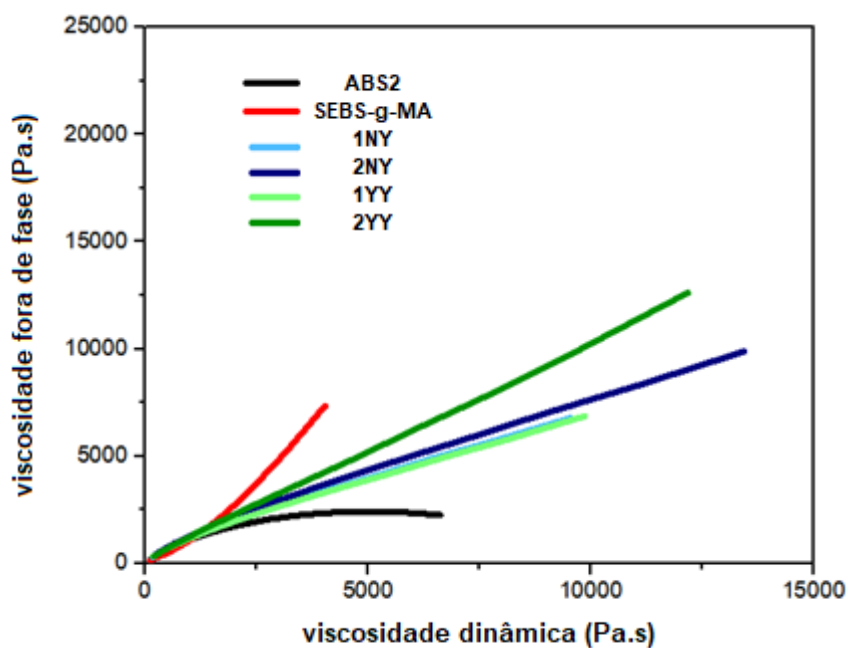
Os gráficos de Cole-Cole dos dados de viscosidade das amostras são mostrados na Figura 57. A amostra ABS2 apresenta um único semicírculo denotando um sistema de fusão homogêneo com um único tempo de relaxação [168]. Porém, os compósitos, mesmo em altos valores de η' , não apresentam: (1) uma curva em formato bem circular característica de processos de relaxação em sistemas poliméricos com fase homogênea e distribuição de massa molar unimodal [178]; (2) um ombro devido ao relaxamento interfacial ou deformação de queda; ou (3) um segundo arco circular devido ao relaxamento molecular em relação a uma fase secundária em sistemas poliméricos heterogêneos. No entanto, é notado que o diagrama Cole-Cole da amostra ABS2 muda de formato de arco para linear em altos valores de η' (em baixas frequências) devido ao aumento de cobre na matriz polimérica (2YY e 2NY).

A linearização do gráfico de Cole-Cole na região terminal pode ser atribuída à morfologia complexa e heterogênea dos compósitos ABS: SEBS-g-MA: Cu identificados por MEV, contendo micropartículas de cobre e as microfibrilas elastoméricas. Além disso, a geometria e o tamanho das partículas das fases dispersas, bem como as tensões interfaciais polímero-polímero e polímero-carga, podem afetar a forma das curvas de Cole-Cole. Então, a tangente constante nesta região terminal deve-se aos segmentos de polímero serem imobilizados pela morfologia complexa contendo micropartículas de cobre para relaxar a

tensão de cisalhamento. Na região com baixos valores de ω , os segmentos de polímero parecem mais livres e o processo de relaxação está em andamento; conseqüentemente, a tangente do gráfico de Cole-Cole diminui no domínio de baixa frequência.

O aumento rápido e substancial nos valores de η'' no lado direito do gráfico (região terminal) também pode ser observado no copolímero SEBS-g-MA (Figura 56), e já foi relatado para diferentes sistemas poliméricos [179–182]. Basseri et al. [180] identificaram esse comportamento em misturas de polímeros à base de polipropileno (PP) e poli (estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS), e o atribuíram ao aumento da elasticidade devido ao aumento de SBS conteúdo e desenvolvimento de uma mistura de polímero com uma morfologia mais heterogênea. Afsari et al. [179] atribuíram esse efeito de linearização nos gráficos de Cole-Cole à recuperação de gotículas deformadas de poliamida-6 em uma matriz de polímero de PP, uma vez que as gotículas estavam cobertas por uma fase de borracha espessa de borracha de etileno-propileno-dieno enxertada com anidrido maleico (EPDM-g-MA) funcionando como compatibilizante. Zhang et al. [181] atribuíram este fenômeno reológico a processos de relaxamento de longo prazo envolvendo agregados iônicos em poli (metacrilato de metila) com lantânio (III). Ma et al. [182] evidenciaram esse efeito no comportamento reológico do poliestireno (PS) após a adição de nanofolhas e nanofibras de copolímeros de poliestireno-b-poliisopreno (PS-b-PI), atribuindo-o à presença de uma morfologia mais complexa no composto de polímero que retarda os mecanismos de relaxamento molecular.

Figura 57: Gráficos de Cole-Cole (η'' versus η') para as amostras a 230 °C.

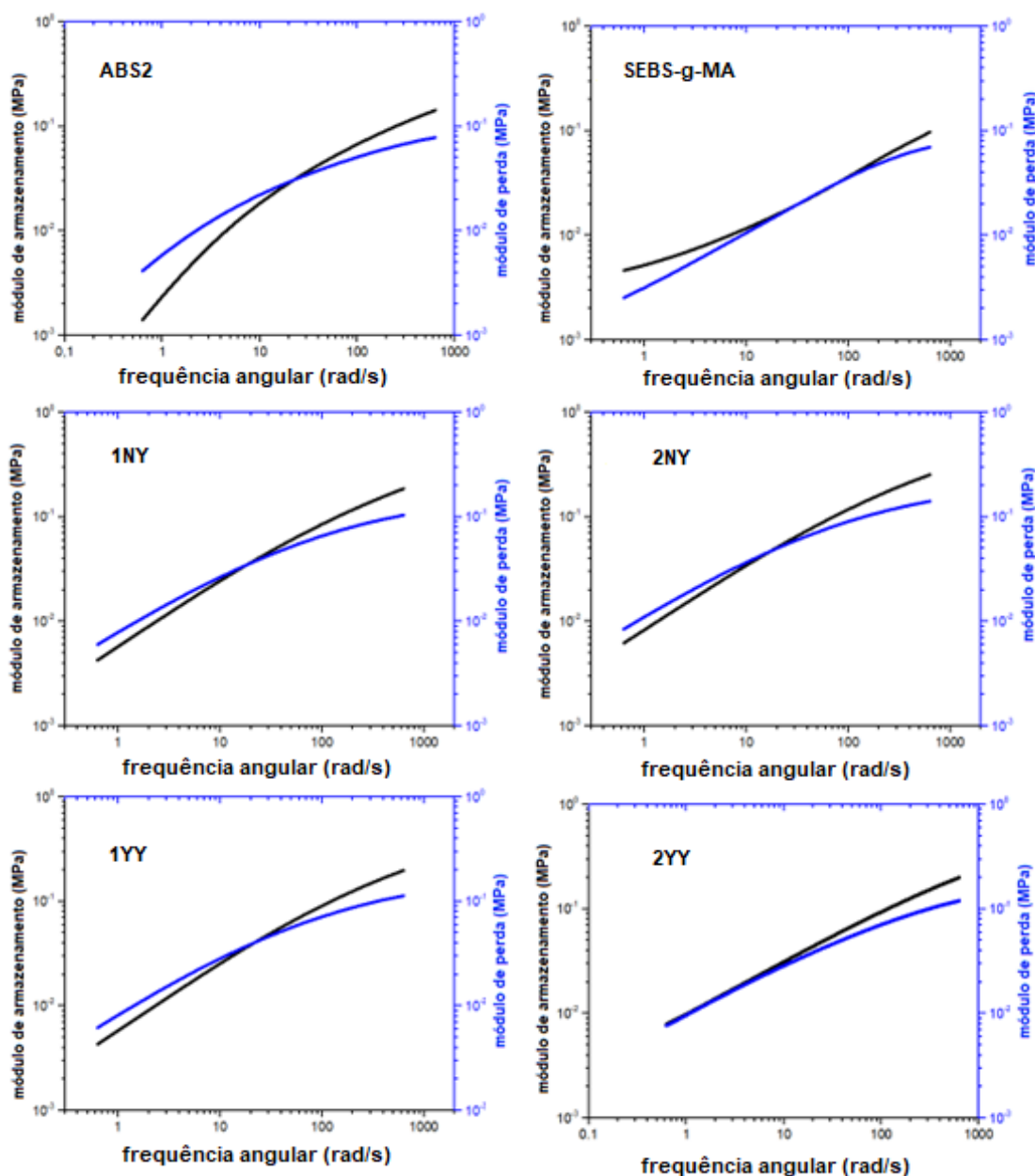


4.3.2.13 Módulo de armazenamento e perda

Os módulos de armazenamento (G') e viscoso (G'') em função da frequência angular (ω) são apresentados na Figura 58. A amostra 2YY se destaca devido ao seu pseudo-comportamento semelhante ao sólido ($G' > G''$) em toda a faixa de frequência varrida, ou seja, não há ponto de interseção entre G' e G'' , indicando a predominância do componente elástico com armazenamento de energia recuperável durante o fluxo de fusão.

A amostra ABS2 (ABS + 2%SEBS-g-MA) e seus compósitos com micropartículas de cobre não revestidas (1NY e 2NY) exibem um comportamento viscoso predominante em altos valores de ω , enquanto o comportamento elástico é predominante na faixa inferior de ω . Devido ao emaranhamento e desmaranhamento das cadeias poliméricas, os processos de longa duração são responsáveis pelo baixo módulo de armazenamento dos sistemas poliméricos na região terminal da curva (baixos valores de ω) [26]. Além disso, G' e G'' são realçados com carregamento de cobre em matriz ABS2, e um ponto de intersecção entre G' e G'' é observado para essas amostras, exceto para o compósito 2YY que mantém G' mais alto na faixa de frequência observada.

Figura 58: Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') versus frequência angular (ω) para as amostras a 230 ° C.



O SEBS-g-MA fundido apresenta um comportamento viscoelástico com a resposta elástica e viscosa muito próxima no domínio da frequência de 32 - 77 rad.s^{-1} (32,767 – 76,681 rad.s^{-1}) o que pode ser conectado à estrutura química particular deste elastômero termoplástico [183]. O surgimento de um platô secundário em baixas frequências na região terminal de G' versus ω do SEBS-g-MA pode estar associado à heterogeneidade morfológica deste copolímero, uma vez que a separação das fases elastomérica e termoplástica é inerente à sua estrutura química.

Os compósitos com cobre não mostram nenhum ombro em G' na região terminal, que trata-se de uma para a resposta reológica dinâmica típica de polímeros fundidos separados por fase em sua morfologia [27, 168]. As micrografias SEM podem explicar tal comportamento a partir de compósitos nos quais a fase SEBS está embutida na matriz ABS que garante um maior grau de interconectividade entre as fases.

A Tabela 31 resume os valores obtidos para módulo de interseção dinâmica (G_c), frequência de interseção dinâmica (ω_c), inclinações terminais de G' e G'' . A frequência de interseção dinâmica (ω_c) indica respostas viscosas e elásticas com a mesma intensidade durante o cisalhamento oscilatório. O comportamento viscoelástico para a mistura de copolímero e seus compósitos desvia do comportamento terminal clássico de homopolímeros puros, que é G' e G'' sendo proporcionais a ω_2 e ω_1 , respectivamente [27]; declives terminais que denotam relaxamento completo das cadeias de polímero [184]. Com o aumento do teor de cobre, a inclinação terminal de G' é reduzida devido à resposta elástica dominante do cobre na matriz ABS. A amostra com quantidade maior em peso com cobre revestido por dopamina (2YY) levou aos valores mais baixos para a inclinação terminal de G' (0,505) e G'' (0,479), mas este composto não exibe frequência de interseção dinâmica (ω_c) que indica um pseudo-comportamento semelhante ao sólido para toda a faixa de frequência angular oscilatória digitalizada. Jyoti [166] relatou uma resposta semelhante ao pseudo-sólido de compósitos ABS carregados com óxido de grafeno e nano tubos de carbono no domínio viscoelástico linear usando medições SAOS.

O deslocamento de ω_c em direção a valores mais baixos indica que o tempo de relaxamento aumentou devido ao aumento no percentual de cobre não revestido na matriz de polímero [166], como esperado pelos espectros de relaxamento ponderados. Curiosamente, SEBS-g-MA apresentou dois valores para ω_c da faixa de frequência varrida (32,767 a 76,681 rad.s^{-1}) devido às transições de pequenas flutuações entre o fluido predominante e comportamentos pseudo-semelhantes aos sólidos. Além disso, os módulos de interseção dinâmica (G_c) dos compósitos são maiores do que aqueles da mistura de polímero ABS2 e o elastômero termoplástico SEBS-g-MA, e o valor G_c aumenta, e ω_c diminui, conforme a concentração de cobre não revestido aumenta na matriz ABS2.

Tabela 31: Dados de cisalhamento reológico: módulo de interseção dinâmica (G_c), frequência de interseção dinâmica (ω_c), declive terminal de G' e G'' .

Amostra	G_c (MPa)	ω_c (rad.s ⁻¹)	Inclinação final de G'	Inclinação final de G''
ABS2	0,031	22,333	1,006	0,662
SEBS-g-MA	0,021	32,767	0,304	0,507
	0,031	76,681		
1NY	0,035	18,478	0,642	0,559
2NY	0,046	17,074	0,625	0,552
1YY	0,041	21,968	0,648	0,572
2YY	*	*	0,505	0,479

* Sem interseção entre as curvas reológicas G' e G''

4.3.2.14 Fator de amortecimento ($\tan \delta$)

O fator de amortecimento ou perda ($\tan \delta$) é uma ferramenta poderosa para medir a extensão da elasticidade mecânica de misturas de polímeros e compósitos [26], e corresponde à energia dissipada na forma de calor ou convertida em mudanças estruturais do material durante cada ciclo da solitação mecânica [166]. O $\tan \delta$ corresponde à razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, conforme descrito pela Equação (36).

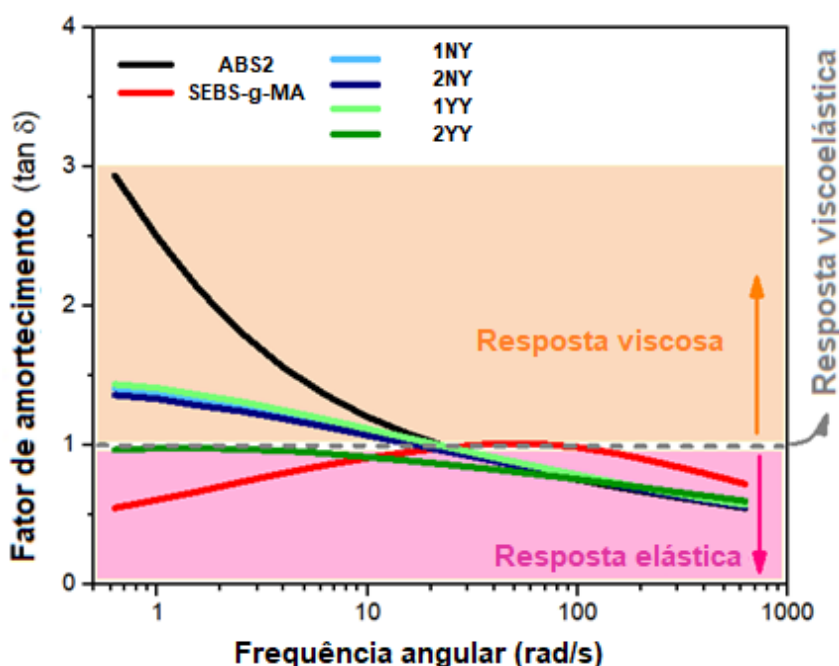
Equação 36: equação do fator de amortecimento ($\tan \delta$).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Conforme mostrado na Figura 58, o SEBS-g-MA apresenta um fator de amortecimento comparativamente baixo, atingindo valores próximos a 1 quando ω é maior que 10 rad.s⁻¹. As demais amostras apresentaram comportamento viscoso predominante (deformação

irreversível) para $\omega < 10 \text{ rad.s}^{-1}$, e acima desta frequência angular, sua resposta ao cisalhamento torna-se mais elástica. A amostra 2YY apresenta maior resiliência que os outros sistemas, exceto com relação ao SEBS-g-MA, cujos valores de fator de amortecimento permaneceram a partir dos dados reológicos desta amostra são menores que os observados para os outros sistemas são os mais baixos na faixa de frequência de varredura de 0,6 a 10 rad / s. Por outro lado, os resultados da amostra 2YY são explicados pela alta concentração de metal e adesão efetiva carga-matriz, graças ao tratamento de cobre pela polidopamina, ambos contribuem para limitar as cadeias poliméricas. mobilidade no fundido e, conseqüentemente, menor dissipação de calor durante as medições SAOS [186].

Figura 59: Fator de amortecimento ($\tan \delta$) versus frequência angular (ω) para as amostras a 230 ° C.



Semelhante aos dados $\tan \delta$, o gráfico de van-Gurp-Palmen (gráfico vGP, Figura 74 material complementar) mostra o ponto de transição líquido-sólido para os compostos ABS2, 1NY, 2NY, 1YY e 2YY. Apenas o composto 2YY e SEBS-g-MA não apresentam tal comportamento reológico, reafirmando a natureza mais elástica desses dois sistemas em relação aos outros. O ponto de transição líquido-sólido é devido à transição do comportamento líquido-sólido para o sólido [184].

O gráfico vGP foi usado para avaliar a distribuição da massa molar, taticidade, morfologia, composição química das cadeias poliméricas [187] e validar a aplicação da regra de superposição tempo-temperatura (TTS) [168]. As curvas vGP das amostras são apresentadas na Figura 74 (material complementar). Estão distantes do ângulo de fase de 90° que, segundo Jyoti et al. [26], indica uma resposta perfeitamente viscosa para ABS e compósitos à base de ABS com nano tubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). No entanto, o comportamento elástico prevalente do SEBS-g-MA é semelhante aos resultados do fator de amortecimento, uma vez que o ângulo de fase é inferior a 45° no domínio da frequência de varredura.

O gráfico de vGP também indica que o SEBS-g-MA e a matriz ABS dos compostos são amorfos porque o ângulo de fase (δ) diminui à medida que o módulo complexo aumenta na região terminal (em valores $|G^*|$ altos) [26].

4.3.2.15 Dissipação viscosa e a camada de interfase imobilizada (parâmetro b)

A dissipação viscosa (V_d) é calculada pela razão do fator de amortecimento ($\tan \delta$) para o módulo de armazenamento (G'), conforme descrito pela Equação (37).

Equação 37: Equação de cálculo da dissipação viscosa (V_d)

$$V_d = \frac{\tan \delta}{G'}$$

É observado na Figura 60a que o copolímero SEBS-g-MA e os compósitos ABS: SEBS-g-MA: Cu (1NY, 2NY, 1YY e 2YY) têm valores V_d mais baixos em comparação com aqueles encontrados para as misturas de ABS2 onde $\omega < 8 \text{ rad.s}^{-1}$. Acima dessa frequência angular, a dissipação viscosa do SEBS-g-MA excede a da mistura (ABS2). Os resultados V_d de ABS:SEBS-g-MA:Cu (1NY, 2NY, 1YY e 2YY) são menores do que aqueles da matriz de copolímero em toda a faixa de frequência digitalizada. A dependência entre a dissipação viscosa e a frequência angular indica uma modificação dinâmica complexa na interface polímero-carga durante o cisalhamento mecânico. Assim, o fenômeno interfacial pode ser mais

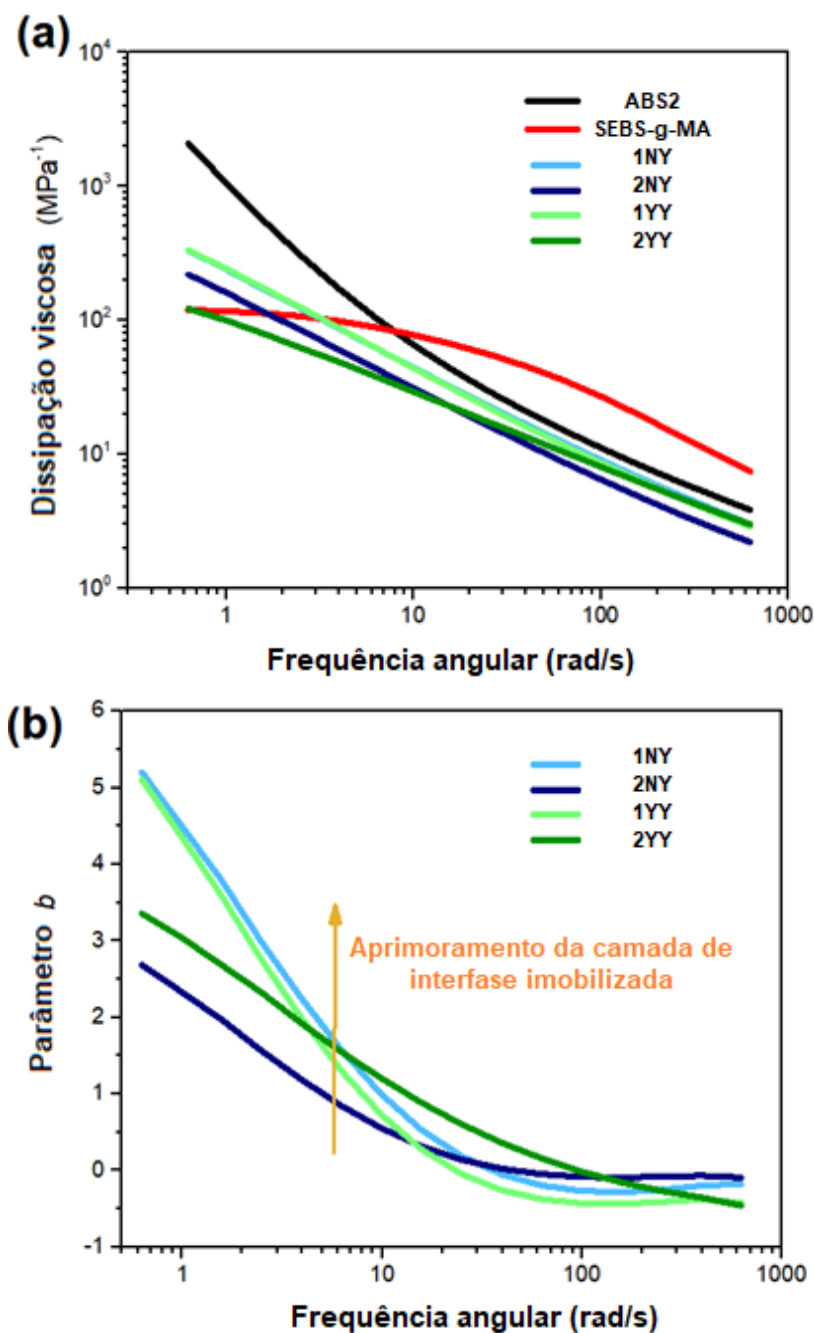
bem avaliado pelo cálculo do parâmetro b , conforme a Equação (38), que representa a camada interfase imobilizada quantitativamente devido à adesão carga-matriz por ligação química na interface [188].

Equação 38: equação do fenômeno interfacial (parâmetro b) da camada interfase imobilizada

$$b = \frac{1}{V_f} \left(1 - \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} \right)$$

onde V_f é a fração de volume do cobre no compósito, enquanto $\tan \delta_c$ e $\tan \delta_p$ são os fatores de amortecimento dos compósitos e da matriz polimérica, respectivamente.

Figura 60: (a) Dissipação viscosa V_d e (b) camada de interfase imobilizada (parâmetro b) versus ω para as amostras a 230 ° C.



Conforme mostrado na Figura 60b, a camada de interfase imobilizada nos compósitos é reduzida com o aumento da frequência angular, atingindo um platô em aproximadamente $b = 0$ e $\omega > 100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; tal situação é esperada quando a interação das micropartículas de cobre

prepondera, dificultando e removendo os segmentos de polímero da superfície de Cu com cisalhamento dinâmico aumentado [188]. Além disso, a interfase na amostra 2YY parece ser mais resistente à deformação do que os outros compósitos devido a uma maior adesão interfacial entre a matriz polimérica e o cobre, conforme sugerido por outros parâmetros reológicos analisado até agora.

Os compósitos com percentual mais baixo de cobre (1NY e 1YY) apresentam o maior teor de camada interfase imobilizada em baixas frequências ($\omega < 2 \text{ rad.s}^{-1}$), os parâmetros "b" atingem o valor máximo de 5,2 quando ω é igual a $0,6 \text{ rad.s}^{-1}$. Uma possível explicação para tal efeito poderia ser que uma proporção mais favorável da quantidade de polímero para a área de superfície total de micropartículas metálicas no compósito foi alcançada, junto com a já alta concentração de micropartículas de Cu, todas juntas impactando definitivamente a quantidade total de segmentos de polímero ligados à superfície das partículas de Cu.

4.3.2.16 Fatores de eficiência de reforço (r) e adesão (A)

O fator de eficiência de reforço (r) é uma via matemática adequada para comparar as mudanças no módulo de armazenamento de cisalhamento (G') da mistura ABS2 com a introdução de micropartículas de cobre e a avaliação comparativa com a modificação de superfície com polidopamina. O fator de eficiência do reforço pode ser extraído da equação de Einstein modificada, Equação (39) [188, 189].

Equação 39: equação de Einstein modificada para cálculo do fator de eficiência do reforço

$$G'_c = G'_m (1 + rV_f)$$

onde G'_c e G'_m são o módulo de armazenamento do composto e da matriz, respectivamente.

A Figura 61a mostra que o fator de reforço (r) diminuiu com o aumento da frequência angular para compósitos com cobre revestido ou não revestido até que um limite inferior ocorra

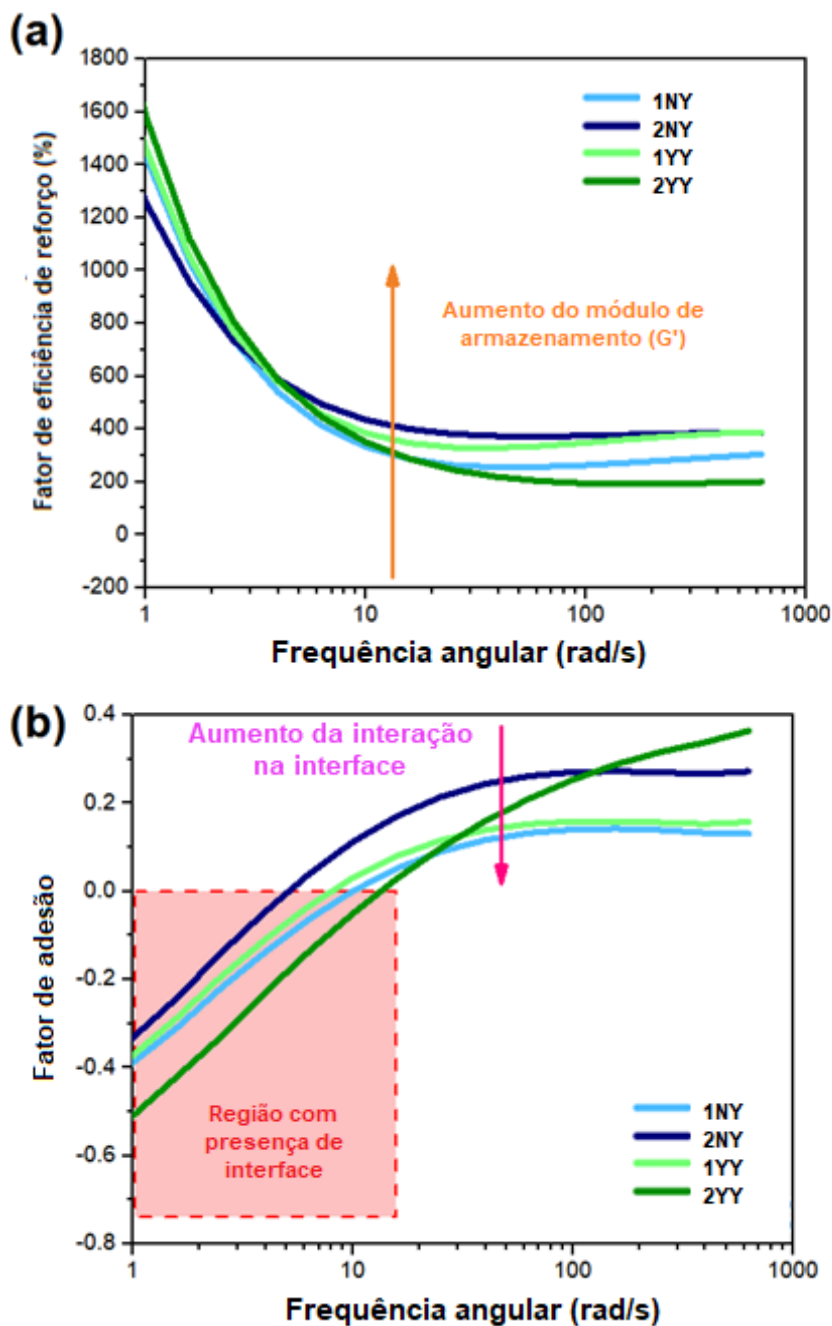
no domínio da alta frequência. De acordo com esses dados, a partícula de cobre desempenha um papel significativo na resposta elástica da matriz polimérica, aumentando G' em mais de 1200% quando ω é igual a 1 rad.s^{-1} . A adição de 65% em peso de carga não revestida na matriz de polímero resulta em um pequeno incremento G' a 1 rad.s^{-1} . No entanto, a eficiência da partícula de cobre e o comportamento elástico dos compósitos decaem à medida que frequências mais altas são aplicadas.

Comparando os resultados para r e parâmetro b , fica evidente que a camada de interfase imobilizada desempenha um papel crucial na resposta elástica dos compósitos e, quando a interface matriz polimérica e o cobre sofre alto cisalhamento oscilatório, a interfase é danificada e não contribui mais para G' . Nesse estágio, as interações da interface assumem o controle da resposta mecânica ao cisalhamento, como pode ser visto pelos valores do fator de adesão (A) exibidos na Figura 60b e calculados pela Equação (40) [188–190].

Equação 40: fator de adesão (A) para avaliação da resposta mecânica ao cisalhamento

$$A = \frac{1}{(1-V_f)} \left(\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_p} \right) - 1$$

Figura 61: (a) Fator de eficiência do reforço (r) e (b) fator de adesão (A) versus ω para as amostras a 230 ° C.



De acordo com Correa [191], baixos valores positivos do fator de adesão estimado pela Equação (40) indicam uma melhora das interações adesivas na interface matriz-carga que causa uma redução da mobilidade molecular ao redor da carga. Além disso, podem surgir valores negativos anômalos para “A” se houver uma interfase entre o cobre e a matriz no compósito

polimérico. Novamente, vale a pena mencionar o comportamento incomum observado para o compósito 2YY, que em baixas frequências é dominado por uma forte adesão que diminui comparativamente mais rapidamente sob frequências aumentadas, sugerindo que uma vez que as camadas de polímero ligadas poderiam ter sido removidas da superfície das micropartículas. Correlações semelhantes entre adesão e interface firme foram relatadas para compósitos baseados em ABS com nano tubos de carbono de múltiplas paredes [188] e nano tubos de óxido de grafeno-carbono [189].

A melhoria da adesão em relação ao fator de adesão (A) é coerente com as micrografias SEM, e o gráfico log-log de G' versus G'' (gráfico de Han) para os polímeros e compostos é mostrado na Figura 75 (material complementar). Como não há nenhum adicional revolvendo na região de baixo módulo no gráfico de Han [192], a adesão interfacial não é fraca entre os componentes / micro fases nas amostras de ABS:SEBS-g-MA:Cu (1NY, 2NY, 1YY e 2YY), ABS2 e SEBS-g-MA. Assim, o anidrido maleico (AMA) garante boa compatibilidade entre as fases, e o revestimento de polidopamina na superfície da interface cobre-matriz polimérica melhorou ainda mais a adesão interfacial, corroborando as análises de MEV. A contribuição significativa do SEBS e do cobre na elasticidade do composto a base de ABS, combinados com a morfologia multifásica complexa, podem explicar a forma dos gráficos de Han dos compósitos.

Os sistemas poliméricos homogêneos exibem uma correlação linear ou quase linear com um formato de gráfico Han como uma curva de semicírculo. Em contraste, a presença de uma fase dispersa em sistemas poliméricos multifásicos traz um incremento em G' em baixa frequência devido ao seu relaxamento dentro da matriz mostrando uma semicurva de forma elíptica. Além disso, o gráfico de Han torna possível sondar a compatibilidade de sistemas poliméricos multifásicos, uma vez que as mudanças nas inclinações da base indicam uma interação baixa ou melhorada entre a matriz e a fase dispersa [184].

devido a uma semicurva de forma elíptica. Além disso, o gráfico de Han torna possível sondar a compatibilidade de sistemas poliméricos multifásicos, uma vez que as mudanças nas inclinações da base indicam uma interação baixa ou melhorada entre a matriz e a fase dispersa [184].

4.4 PARTE 3: SISTEMAS CONTENDO CONCENTRAÇÕES MAIS ELEVADAS DE COBRE

Os resultados mostrados nas Parte 1 e Parte 2 indicaram que as propriedades de superfície do cobre são significativamente melhoradas após tratamento com a polidopamina. Esta seção (Parte 3) tem o objetivo de aumentar a concentração de cobre nas amostras de modo a permitir que os compósitos após conformação e remoção da parte orgânica possam originar corpos metálicos com a menor variação volumétrica possível. Para que esse estudo tivesse a maior eficácia possível, foi feita uma análise dos tipos de cobre que são os mais recomendados e na sequência foram preparados compósitos, utilizando-se os mesmos parâmetros de processamento já feito com o cobre Sigma, descritos já na Parte 2.

4.4.1 Características do cobre * Metalpó para compósitos com mais elevada concentração em matriz polimérica.

Previamente à obtenção do cobre* Metalpó, foi feito um estudo minucioso na literatura [193-198] para que esta matéria-prima utilizada fosse a mais direcionada possível para alcançar aumento percentual em matriz ABS. O produto cobre* Metalpó foi o que apresentou as melhores características em termos de tamanho de acordo com a literatura, que indicam um tamanho na faixa entre 25 e 40 μm [193-198]. Outras variáveis como aparência, aspecto ou forma do pó metálico, citadas na literatura [193-198] foram avaliadas, no entanto como o intuito deste trabalho teve um caráter comparativo, estas variáveis não foram decisivas para a escolha desta matéria-prima. Outros aspectos avaliados foram relativos à sua disponibilidade e qualidade como uniformidade. A escolha foi feita experimentalmente, através de contato com diferentes fornecedores e utilizando-se de técnicas de microscopia. A matéria-prima cobre* Metalpó apresenta-se como partículas ovais e o diâmetro maior tem um tamanho médio de 27,2 μm . Para o material escolhido foram analisadas várias amostras do lote utilizado neste trabalho, conforme vemos no material complementar (Figuras 76 e 77), bem como as tabelas 40 e 41.

4.4.2 Resultados e Discussão referentes a PARTE 3

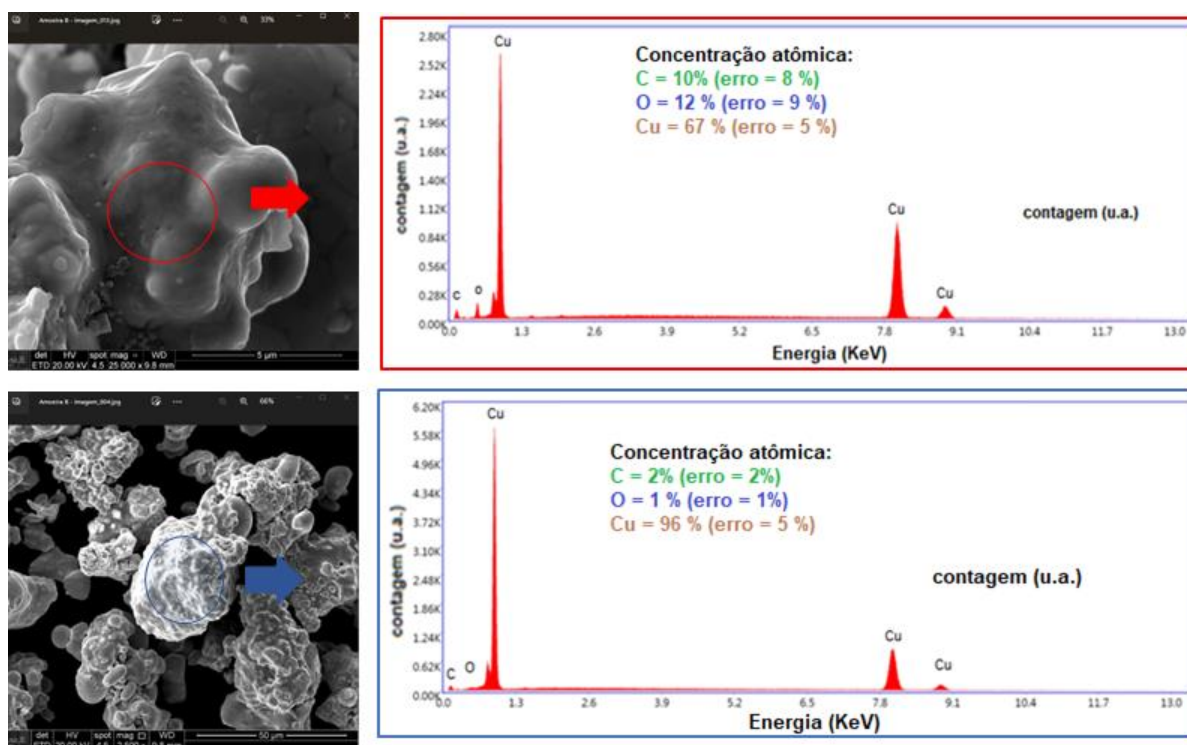
As análises efetuadas com o cobre Sigma foram aplicadas aqui, por exemplo, a análise morfológica das superfícies do cobre* Metalpó.

Nesta seção (Parte 3), é apresentada a análise morfológica desta matéria-prima (cobre* Metalpó) utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura. Também são apresentados os resultados dos compósitos, tais como, ensaios de resistência à tração e valores de índice de fluidez de todas as amostras produzidas com cobre* Metalpó.

4.4.2.1 Análise da superfície do cobre* Metalpó por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS)

Da mesma forma como foi mostrado na Figura 51 (matéria-prima cobre Sigma) nesta seção são mostrados analogamente conforme a Figura 62 as microanálises morfológicas via MEV (FEG - Inspect 50) e as análises químicas via EDS da superfície do cobre* Metalpó antes e depois do revestimento com Polidopamina.

Figura 62: Micrografias SEM e espectros de EDS das micropartículas de cobre após (a) e antes (b) da funcionalização com polidopamina. Micrografias SEM com barras de escala diferentes: 5 μm (a) e 50 μm (b).



Com o uso do EDS acoplado ao microscópio MEV, foi observado um revestimento eficaz das micropartículas de cobre* Metalpó pelo filme de polidopamina graças ao surgimento de um pico de carbono característico ($10 \pm 8\%$ em massa) no espectro EDS da superfície da partícula metálica. Além disso, o revestimento de polidopamina aumentou o teor de oxigênio na superfície do cobre* Metalpó de 1 para 12%, e as micropartículas não revestidas também apresentaram superfícies altamente rugosas cuja rugosidade foi reduzida após o tratamento superficial com polidopamina.

4.4.2.2 Preparação dos compósitos com cobre* Metalpó em matriz ABS.

Assim como nas seções anteriores as micropartículas em pó de cobre foram misturadas ao ABS e demais matérias-primas em um misturador termocinético (TKM), modelo MH-50h-IR-VAR (MH Equipamentos, Brasil). Foram utilizadas as matérias-primas de cobre Sigma e também cobre* Metalpó, com e sem revestimento de polidopamina. Cada mistura foi produzida com aproximadamente 100 g de material na câmara do equipamento, seguido de duas etapas de mistura: velocidade de 1000 rpm com um tempo de processamento de 15 segundos e em seguida 4 minutos a 4700 rpm.

Os detalhes de cada amostra e os respectivos percentuais de matérias-primas são mostradas na tabela 32.

Tabela 32: Amostras de cobre (Sigma e *Metalpó) + ABS planejadas e produzidas (✓) utilizando-se o equipamento termocinético (drais).

nome da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	SEBS-g-MA	relação em massa de cobre versus ABS	% em massa no cobre	obtenção de amostra com processamento em drais	obtenção de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração	resultados mecânicos obtidos
1NY	1X	não	2%	1Cu:1ABS	50%	✓	✓	✓
1YY	1X	sim	2%	1Cu:1ABS	50%	✓	✓	✓
2NY	2X	não	2%	2Cu:1ABS	66,67%	✓	✓	✓
2YY	2X	sim	2%	2Cu:1ABS	66,67%	✓	✓	✓
ABS2-2022	0	-	2%	-	-	✓	✓	✓
1ny	1X	não	2%	1Cu:1ABS	50%	✓	✓	✓
1yy	1X	sim	2%	1Cu:1ABS	50%	✓	✓	✓
2ny	2X	não	2%	2Cu:1ABS	66,67%	✓	✓	✓
2yy	2X	sim	2%	2Cu:1ABS	66,67%	✓	✓	✓
3yy	3X	sim	2%	3Cu:1ABS	75%	✓	✓	✓
4yy	4X	sim	2%	4Cu:1ABS	80%	✓	✓	✓
9yy	9X	sim	2%	9Cu:1ABS	90%	✓	✓	✓
>9yy	>9X	sim	2%	>9Cu:1ABS	95%	não processável		

* cobre de dimensões menores

Como nas seções anteriores as matérias-primas foram fundidas e dispersas no misturador TKM e transferidas para uma prensa hidráulica pré-aquecida a 150 ° C e mantidas com força de fechamento de 3 toneladas durante 4 minutos, resultando em folhas de 1 mm de espessura. Por fim, essas placas foram cortadas em discos circulares de 25 mm de diâmetro. Também foram obtidos os corpos de prova utilizando-se um molde em formato ISO3167 para posteriores ensaios mecânicos. A Figura 50b ilustra todo o procedimento de preparo da amostra visando sua posterior caracterização.

Para o aumento do percentual de cobre foram utilizadas concentrações de cobre até o limite de 95%, porém não foi possível processar esta amostra. O percentual máximo obtido foi o de 90% de cobre (amostra *9yy). Foram produzidas as amostras 1NY, 1YY, 2NY e 2YY com o cobre Sigma apenas para reavaliação e comparação com as amostras produzidas com cobre* Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).

Tendo-se o histórico nas seções anteriores que as amostras possíveis de serem produzidas são com a proporção de 2% de SEBS-g-MA, todas as amostras foram produzidas usando esta condição.

4.4.2.2 Avaliação via microscopia das amostras produzidas com cobre* Metalpó

A avaliação da dispersão e do aspecto gerado com as amostras produzidas com a matéria-prima cobre* Metalpó são apresentadas na Figura 63. Pode-se verificar o aumento da presença das partículas de cobre usando cobre* Metalpó nos diferentes compósitos. O aspecto da amostra *9yy mostra pouco espaço para o aumento de concentração, portanto o nível máximo de concentração é muito próximo a esta amostra com 90% de cobre.

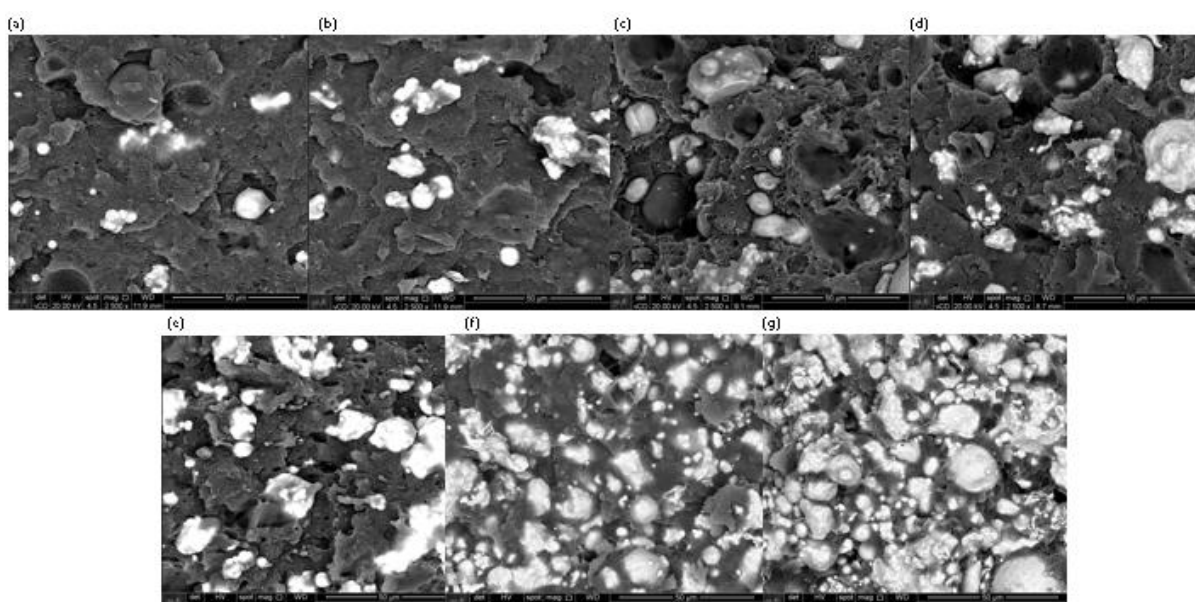


Figura 63: Micrografias SEM das amostras produzidas com o cobre Sigma (a) *1ny, (b) *1yy, (c) *2ny, (d) *2yy, (e) *3yy, (f) *4yy, (g) *9yy. Micrografias SEM

4.4.2.3 Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133

Nesta parte do trabalho foi feito uma análise comparativa utilizando uma caracterização reológica simples, com bom resultado prático muito utilizado na indústria que é o M.V.R. (Melt Volume Rate) na temperatura de 230 °C, de acordo com a norma padrão internacional ISO 1133 para o teste específico. Com o intuito de que a avaliação tivesse mais abrangência e melhor comparação entre as amostras e também com as variáveis de pressão inerentes do

processo esta análise foi feita em diferentes pesos que são aceitos e adequados à norma em questão: 2,16 kg, 3,8 kg, 5,0 kg e 10,0 kg.

Estes resultados das amostras produzidas de ABS + Cobre (Sigma e *Metalpó) foram compiladas na Tabela 33 e Gráfico 14. O equipamento utilizado foi um equipamento Instron de modelo MF20 com software devidamente carregado.

Gráfico 14: Curvas de fluidez a 230 °C (amostras produzidas com cobre Sigma e cobre* Metalpó) Melt Volume Rate (M.V.R. a 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg)

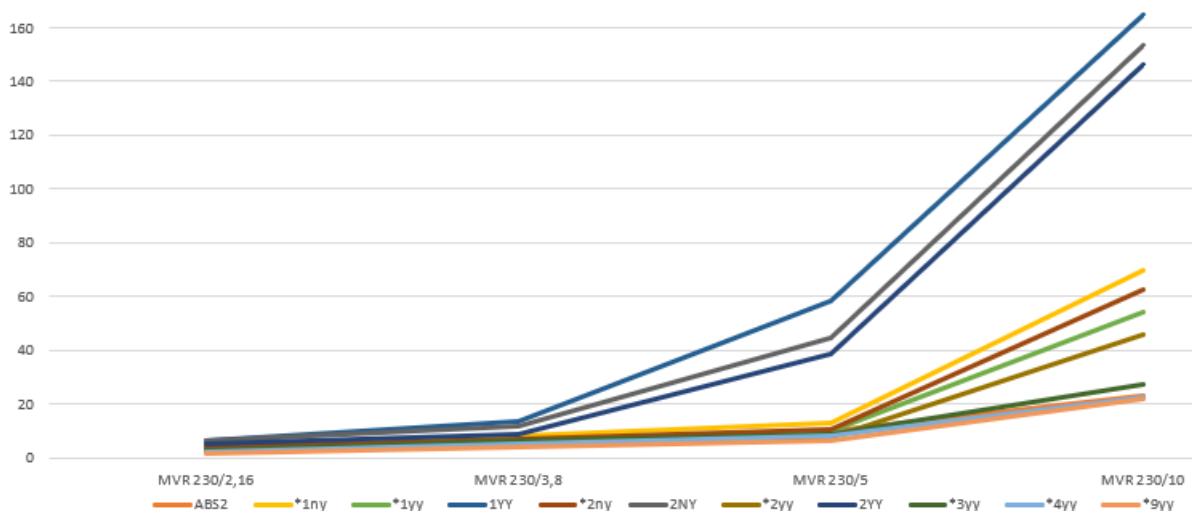


Tabela 33: Resultados em cm³/10min compilados de fluidez à temperatura de 230 °C (amostras produzidas com cobre Sigma e cobre* Metalpó) Melt Volume Rate (M.V.R. a 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg).

	ABS2	*1ny	*1yy	1YY	*2ny	2NY	*2yy	2YY	*3yy	*4yy	*9yy
MVR 230/2,16	3,81 ± 0,17	4,59 ± 0,22	3,04 ± 0,11	6,23 ± 0,32	3,86 ± 0,18	6,18 ± 0,28	2,35 ± 0,12	5,05 ± 0,23	3,01 ± 0,15	2,31 ± 0,09	1,66 ± 0,06
MVR 230/3,8	6,22 ± 0,29	8,41 ± 0,41	6,27 ± 0,28	13,54 ± 0,63	6,97 ± 0,32	11,73 ± 0,57	6,19 ± 0,31	8,48 ± 0,41	6,51 ± 0,33	5,06 ± 0,22	3,96 ± 0,17
MVR 230/5	9,76 ± 0,47	12,92 ± 0,63	9,69 ± 0,44	58,36 ± 2,91	10,77 ± 0,52	44,34 ± 0,81	7,39 ± 0,36	38,19 ± 0,79	8,49 ± 0,41	8,36 ± 0,41	6,48 ± 0,26
MVR 230/10	22,93 ± 1,16	69,82 ± 3,85	54,12 ± 3,18	164,69 ± 8,32	62,77 ± 3,62	153,38 ± 8,03	45,53 ± 1,03	146,26 ± 7,59	27,45 ± 2,33	22,37 ± 1,08	21,73 ± 1,02

4.4.2.4 Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133. Avaliação das amostras produzidas com Cobre Sigma.

O Gráfico 15 e Tabela 34 mostram os resultados para a análise comparativa de M.V.R. (Melt Volume Rate) ISO 1133 direcionando-se somente para as amostras produzidas com Cobre Sigma. Esta avaliação foi importante para complementar e comparar com os estudos sobre reologia apresentados na Parte 2.

Gráfico 15: Resultados visuais das amostras produzidas com cobre Sigma M.V.R. 230 °C (2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg) e comparativo com ABS2 e SEBS-g-MA.

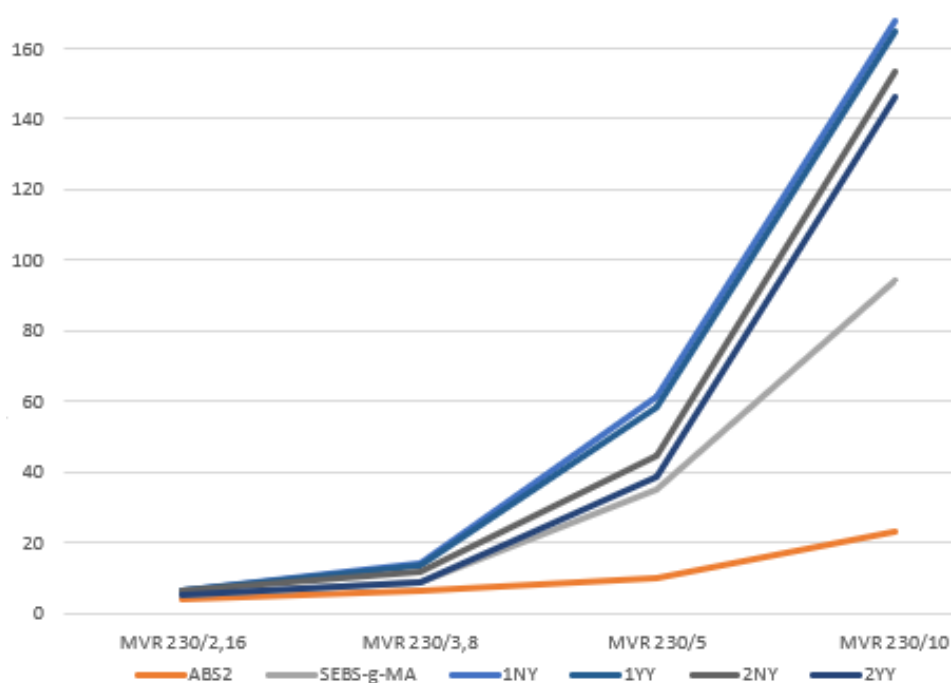


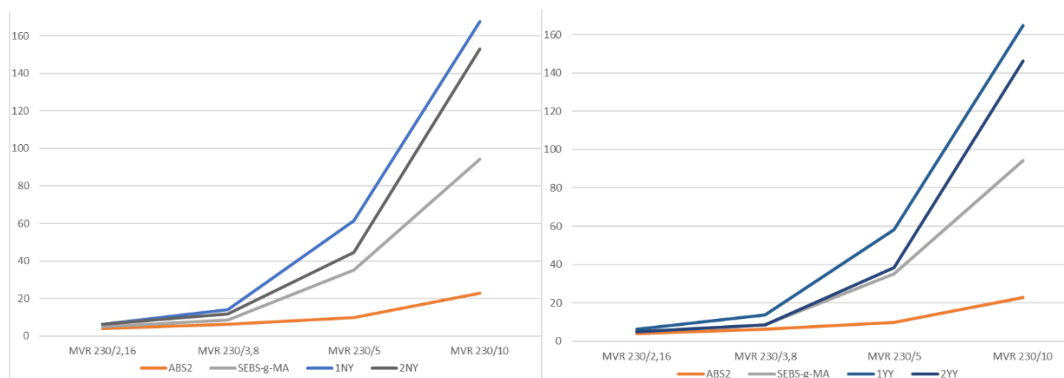
Tabela 34: Resultados em cm³/10min das amostras produzidas com cobre Sigma M.V.R. 230 oC (2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg) e comparativo com ABS2 e SEBS-g-MA.

	ABS2	SEBS-g-MA	1NY	1YY	2NY	2YY
MVR 230/2,16	3,81 ± 0,17	5,04 ± 0,21	6,25 ± 0,31	6,23 ± 0,32	6,18 ± 0,28	5,05 ± 0,23
MVR 230/3,8	6,22 ± 0,29	8,53 ± 0,42	14,11 ± 0,68	13,54 ± 0,63	11,73 ± 0,57	8,48 ± 0,41
MVR 230/5	9,76 ± 0,47	19,36 ± 0,98	69,24 ± 3,45	58,36 ± 2,91	44,34 ± 0,81	38,19 ± 0,79
MVR 230/10	22,93 ± 1,16	94,2 ± 4,68	167,84 ± 8,38	164,69 ± 8,32	153,38 ± 8,03	146,26 ± 7,59

Condizentemente com os resultados apresentados na Parte 2 sobre reologia os comportamentos das amostras produzidas com cobre são diferentes quanto aos comportamentos do ABS2 (ABS+2%SEBS-g-MA) e do SEBS-g-MA puro. As amostras contendo cobre tratado com polidopamina apresentam maior resistência a escoamento. Esta diferença é potencializada com maiores pesos no ensaio, ou seja, a variação dos valores de M.V.R. mostra um incremento mais pronunciado para as amostras com cobre nos ensaios com maiores pesos (5kg e 10kg).

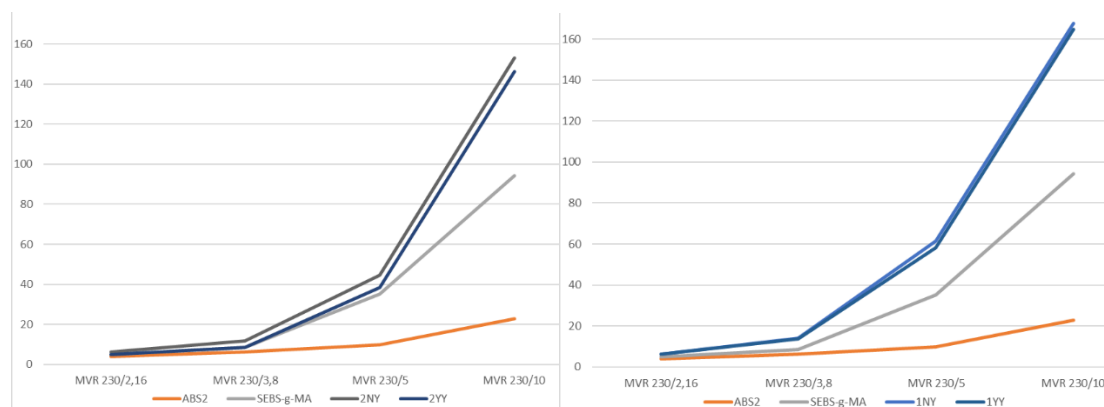
Também observa-se que este comportamento é mais acentuado para as amostras com menores quantidades de cobre: 1NY e 1YY comparativamente com as amostras 2NY e 2YY, (Gráfico 16).

Gráfico 16: M.V.R. a 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY e 1YY) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY e 2YY), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY.



No Gráfico 17 também ocorre um comportamento similar na comparação das amostras sem polidopamina e com recobrimento de polidopamina, ou seja: 1NY e 2NY comparado com 1YY e 2YY, respectivamente.

Gráfico 17: M.V.R. 230 °C à 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg comparativo das amostras sem recobrimento (1NY e 2NY) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY e 2YY), ou seja, 1NY versus 1YY e 2NY versus 2YY.



4.4.2.5 Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133. Avaliação comparativa das amostras produzidas com Cobre Sigma versus Cobre* Metalpó.

O Gráfico 18 e a Tabela 35 mostram os resultados da análise comparativa de M.V.R. (Melt Volume Rate) ISO 1133 direcionando-se somente para as amostras produzidas com cobre Sigma e cobre* Metalpó, na proporção de 50% de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) e com 66,6% de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy). Assim como a avaliação feita anteriormente, foi acrescentado nesta seção a avaliação das amostras produzidas com cobre* Metalpó nestas proporções. Diferentemente da avaliação anterior não foi deixado as resinas ABS2 e SEBS-g-MA (sem cobre) para direcionar somente para a comparação entre os compósitos contendo cobres de dimensões diferentes.

Gráfico 18: Resultados visuais de M.V.R. 230 °C comparativos entre as amostras produzidas com cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) e cobre* Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).

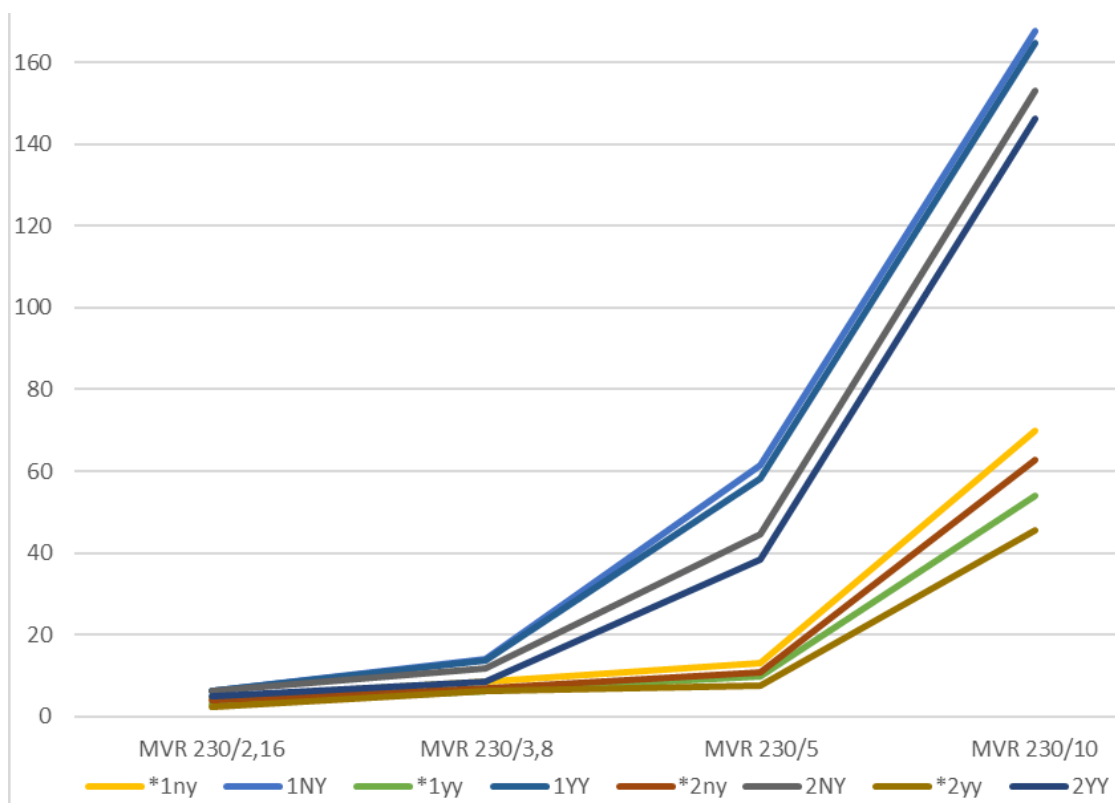


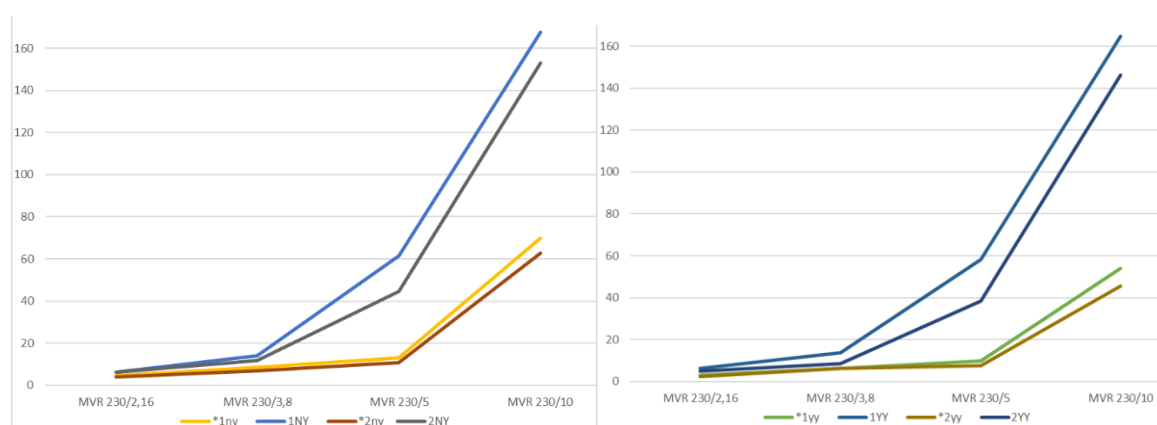
Tabela 35: Resultados em cm³/10min de M.V.R. 230 oC comparativos entre as amostras produzidas com cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) e cobre* Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).

	*1ny	1NY	*1yy	1YY	*2ny	2NY	*2yy	2YY
MVR 230/2,16	4,59 ± 0,22	6,25 ± 0,31	3,04 ± 0,11	6,23 ± 0,32	3,86 ± 0,18	6,18 ± 0,28	2,35 ± 0,12	5,05 ± 0,23
MVR 230/3,8	8,41 ± 0,41	14,11 ± 0,68	6,27 ± 0,28	13,54 ± 0,63	6,97 ± 0,32	11,73 ± 0,57	6,19 ± 0,31	8,48 ± 0,41
MVR 230/5	12,92 ± 0,63	69,24 ± 3,45	9,69 ± 0,44	58,36 ± 2,91	10,77 ± 0,52	44,34 ± 0,81	7,39 ± 0,36	38,19 ± 0,79
MVR 230/10	69,82 ± 3,85	167,84 ± 8,38	54,12 ± 3,18	164,69 ± 8,32	62,77 ± 3,62	153,38 ± 8,03	45,53 ± 1,03	146,26 ± 7,59

Nota-se que os comportamentos das amostras produzidas com cobre Sigma são diferentes quanto aos comportamentos das amostras produzidas com cobre* Metalpó, de modo que são formados dois grupos, as quatro amostras com cobre Sigma apresentam valores MVR superiores aos compósitos com cobre* Metalpó. A diferença é potencializada com maiores quantidades de peso no ensaio para as amostras produzidas com cobre Sigma, ou seja, os valores de M.V.R. aumentam em maior proporção para as amostras com cobre Sigma.

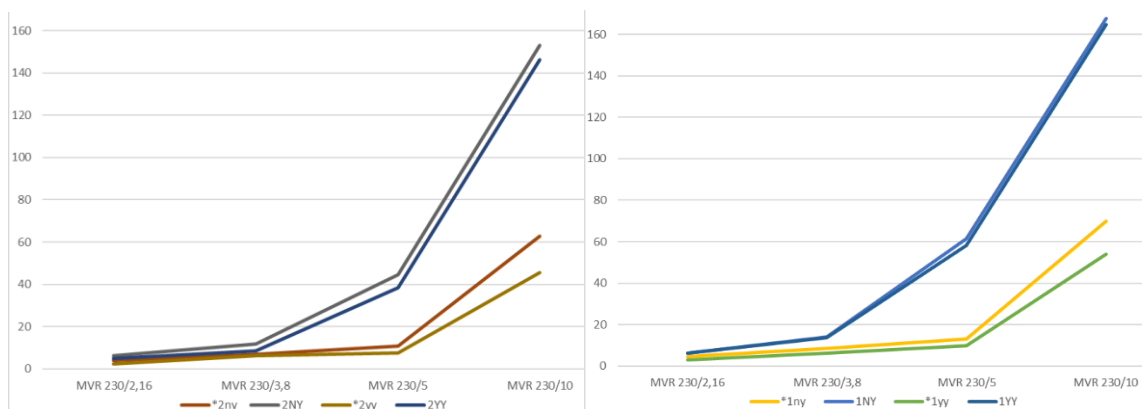
Também observa-se que este comportamento é mais acentuado para as amostras com menores quantidades de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) quando se é comparado com as amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy), ou seja, 1NY versus 2NY / *1ny versus *2ny. Bem como, 1YY versus 2YY / *1yy versus *2yy, conforme vemos os comparativos visuais nos resultados do Gráfico 19.

Gráfico 19: M.V.R. comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy), ou seja, 1NY versus 2NY / *1ny versus *2ny e 1YY versus 2YY / *1yy versus *2yy.



O Gráfico 20 mostra um comportamento similar ao se comparar as amostras contendo cobre sem polidopamina com aquelas com cobre com recobrimento. Os resultados comparativos das amostras sem recobrimento (1NY, *1ny, 2NY e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, *1yy, 2YY e *2yy), ou seja, 1NY versus 1YY / *1ny versus *1yy e 2NY versus 2YY / *2ny versus *2yy mostram maior resistência a fluência das amostras quando apresentam cobre recoberto com polidopamina.

Gráfico 20: M.V.R. comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, *1ny, 2NY e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, *1yy, 2YY e *2yy), ou seja, 1NY versus 1YY / *1ny versus *1yy e 2NY versus 2YY / *2ny versus *2yy.



4.4.2.6 Análise de fluidez à 230 °C com uso de pesos diferentes: M.V.R. 230 °C / 2,16kg, 3,8kg, 5,0kg, 10,0kg. ISO 1133 das amostras produzidas com cobre* Metalpó

Nesta última análise sobre o assunto M.V.R. foi avaliado somente as amostras produzidas com cobre* Metalpó. Nota-se pelo Gráfico 21 e pela Tabela 36 que os valores são acentuados para os percentuais mais baixos de cobre, principalmente quando foi utilizado os pesos maiores (10kg). Sendo o valor mais alto encontrado foi o da amostra *1ny.

Gráfico 21: Resultados visuais de M.V.R. a 230 oC / 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg de todas as amostras produzidas com cobre* Metalpó.

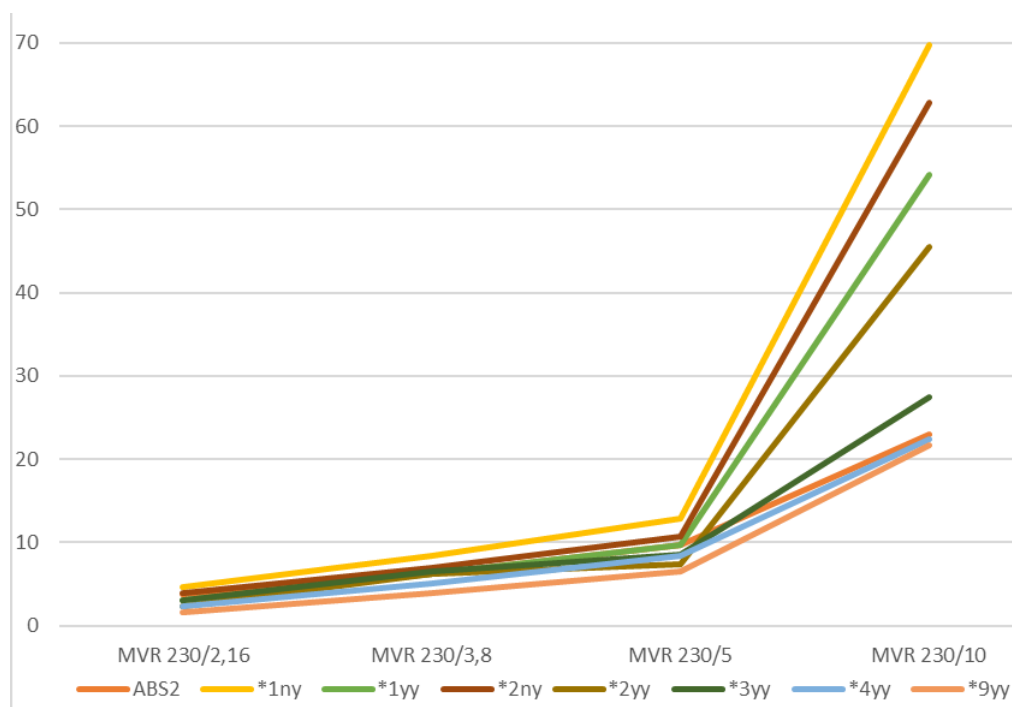


Tabela 36: Resultados em cm³/10min de M.V.R. a 230 oC / 2,16kg, 3,8kg, 5kg e 10kg de todas as amostras produzidas com cobre* Metalpó.

	ABS2	*1ny	*1yy	*2ny	*2yy	*3yy	*4yy	*9yy
MVR 230/2,16	3,81 ± 0,17	4,59 ± 0,22	3,04 ± 0,11	3,86 ± 0,18	2,35 ± 0,12	3,01 ± 0,15	2,31 ± 0,09	1,66 ± 0,06
MVR 230/3,8	6,22 ± 0,29	8,41 ± 0,41	6,27 ± 0,28	6,97 ± 0,32	6,19 ± 0,31	6,51 ± 0,33	5,06 ± 0,22	3,96 ± 0,17
MVR 230/5	9,76 ± 0,47	12,92 ± 0,63	9,69 ± 0,44	10,77 ± 0,52	7,39 ± 0,36	8,49 ± 0,41	8,36 ± 0,41	6,48 ± 0,26
MVR 230/10	22,93 ± 1,16	69,82 ± 3,85	54,12 ± 3,18	62,77 ± 3,62	45,53 ± 1,03	27,45 ± 2,33	22,37 ± 1,08	21,73 ± 1,02

Após toda a apresentação dos resultados de M.V.R., conclui-se que a polidopamina utilizada abaixa o M.V.R. das amostras. Isto é explicado devido a adesão que é fornecida às amostras mesmo nas condições de temperatura de 230 °C, ou seja, em estado fundido da matriz polimérica. Observa-se também que esta capacidade de adesão do recobrimento com a polidopamina se acentua quanto maior a quantidade de cobre.

Outra conclusão importante foi a de que quanto maior a quantidade utilizada de cobre menor o M.V.R. das amostras, isto é observado com os valores mais baixos para a amostra *9yy que tem o maior percentual de cobre, o que já era esperado como resultado usual em sistemas compósitos, pois usualmente elevam a viscosidade do sistema à medida que é aumentada a concentração da fase dispersa.

Observou-se que estes comportamentos são condizentes tanto para o cobre maior (Sigma) quanto para o cobre* Metalpó.

4.4.2.7 Análise das propriedades mecânicas das amostras produzidas com cobre* Metalpó.

Nesta parte do trabalho foi feita uma análise comparativa das propriedades mecânicas entre todas as amostras produzidas de ABS + Cobre, desta vez utilizando-se o cobre* Metalpó. As propriedades analisadas de resistência à tração no limite de escoamento e alongamento em velocidade de 50 mm/min utilizando-se a ISO527 foram compiladas na Tabela 25. Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento Instron, modelo 5566, com célula de carga 10 kN.

Na Tabela 32 são apresentadas as amostras planejadas e as amostras produzidas. Foi verificado que o limite de percentual máximo da matéria-prima cobre foi o de 90%.

Já na Tabela 37 são mostrados os resultados dos ensaios mecânicos (resistência à tração, alongamento e módulo na tração) obtidos utilizando-se o equipamento universal Instron, normatizados pela ISO527.

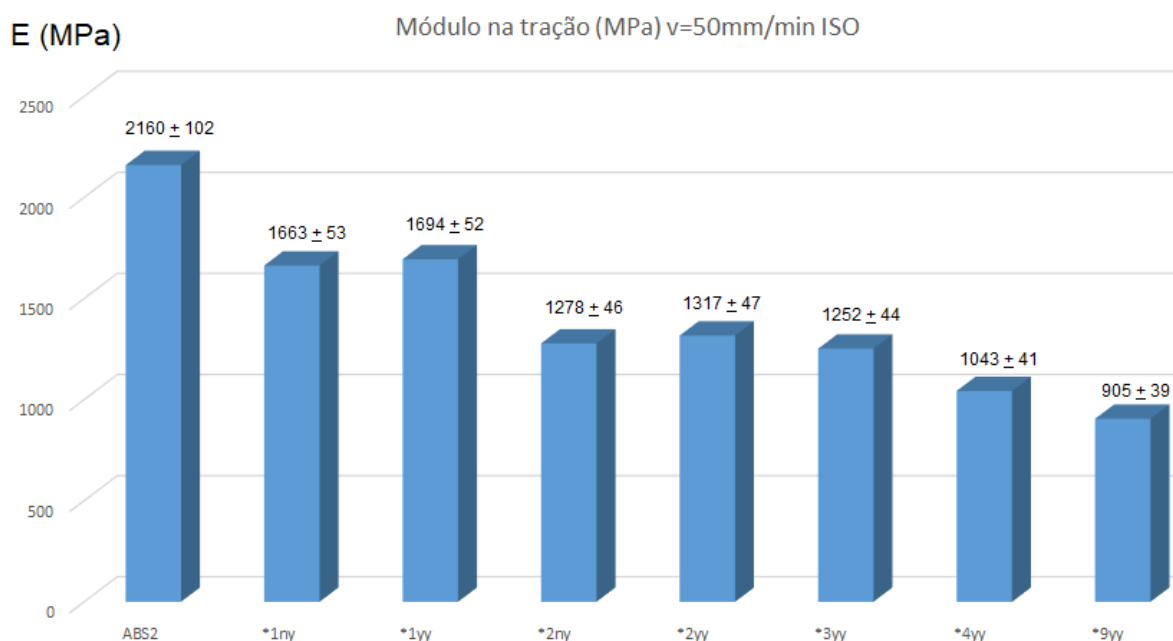
Tabela 37: Compilamento dos resultados mecânicos obtidos com as amostras de maior concentração com uso do cobre* Metalpó.

nome da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	tratamento do cobre com polidopamina	SEBS-g-MA	relação em massa de cobre versus ABS	% em massa no cobre	Módulo na tração (MPa) v=50mm/min ISO	Res.Tração no escoamento (MPa) v=50mm/min ISO	Alongamento na ruptura (%) v=50mm/min ISO
ABS2	0	-	2%	-		2160+-102	30,3+-1,1	5,6+-0,2
1ny	1X	não	2%	1Cu:1ABS	50%	1663 + 53	24,8 + 1,1	1,74 + 0,19
1yy	1X	sim	2%	1Cu:1ABS	50%	1694 + 52	25,9 + 0,9	2,57 + 0,21
2ny	2X	não	2%	2Cu:1ABS	66,67%	1278 + 46	14,6 + 0,8	1,24 + 0,16
2yy	2X	sim	2%	2Cu:1ABS	66,67%	1317 + 47	16,6 + 0,9	1,435 + 0,18
3yy	3X	sim	2%	3Cu:1ABS	75%	1252 + 44	11,9 + 0,8	1,04 + 0,14
4yy	4X	sim	2%	4Cu:1ABS	80%	1043 + 41	11,1 + 0,6	1,01 + 0,11
9yy	9X	sim	2%	9Cu:1ABS	90%	905 + 39	6,29 + 0,3	0,61 + 0,09
>9yy	>9X	sim	2%	>9Cu:1ABS	95%	-	-	-

4.4.2.8 Análise dos resultados de módulo na tração das amostras produzidas com cobre* Metalpó.

A partir das informações mostradas na Tabela 37 foi possível sintetizar no Gráfico 22 os resultados de módulo na tração das amostras produzidas com cobre * Metalpó.

Gráfico 22: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) de todas as amostras produzidas com cobre* Sigma.



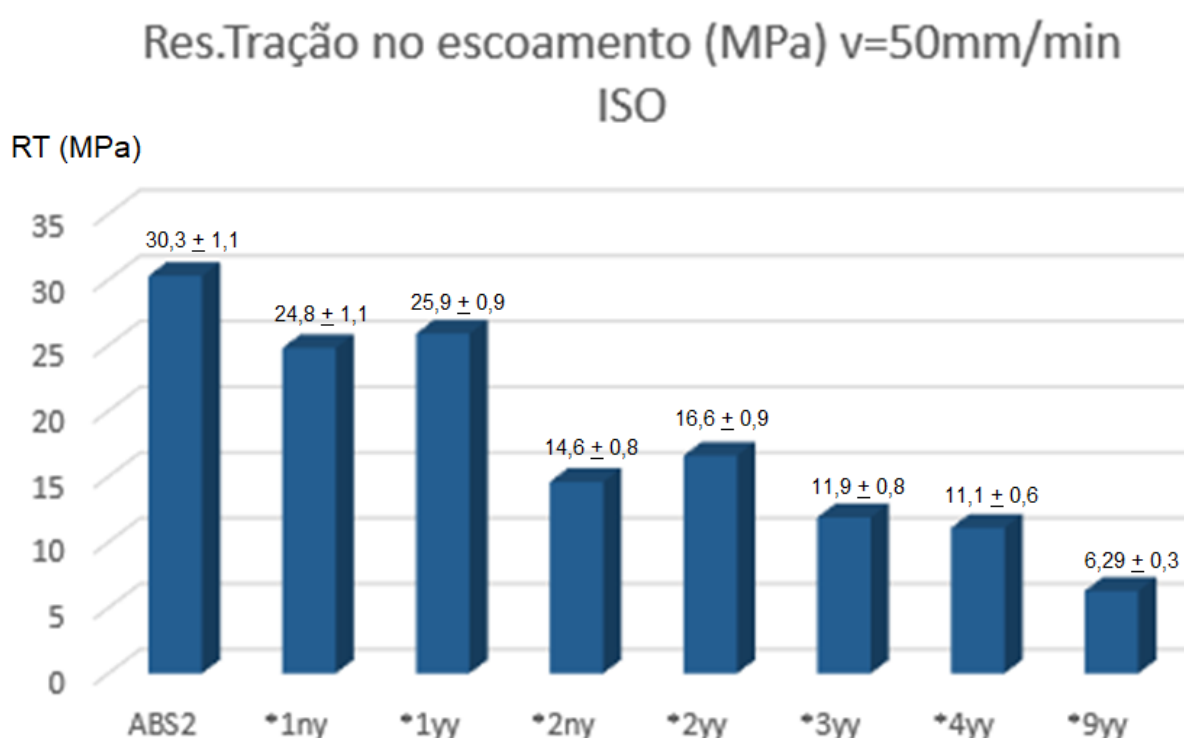
Desta forma, pôde-se observar que houve um decréscimo do módulo de elasticidade (E) à medida que foram aumentados o percentual de cobre, sendo que o menor valor foi obtido para amostra com 90% de cobre* Metalpó (*9yy).

Também foi possível verificar que as amostras produzidas sem o recobrimento de polidopamina (*1ny e *2ny) tiveram seus valores mais baixos que os seus similares com este recobrimento (*1yy e *2yy). Este comportamento é condizente com os resultados obtidos com as amostras produzidas com cobre Sigma.

4.4.2.9 Análise dos resultados de resistência à tração das amostras produzidas com cobre* Metalpó.

Da mesma maneira em que foi demonstrado os resultados de módulo na tração, observou-se os resultados de resistência à tração de forma visual, conforme o gráfico 23.

Gráfico 23: Resistência à tração ISO527 (MPa) das amostras produzidas com cobre* Metalpó.



De modo análogo, pôde-se observar que o mesmo comportamento obtido para o módulo na tração também foi obtido para os resultados de resistência na tração. Ou seja, houve um decréscimo do resultado de resistência na tração à medida que foram aumentados o percentual de cobre, sendo que o menor valor foi obtido para amostra com 90% de cobre* Metalpó (*9yy).

O mesmo comportamento que foi observado sobre o decréscimo do resultado de módulo na tração também foi observado no resultado de resistência na tração nas amostras produzidas sem o recobrimento de polidopamina (*1ny e *2ny) quando comparados com os

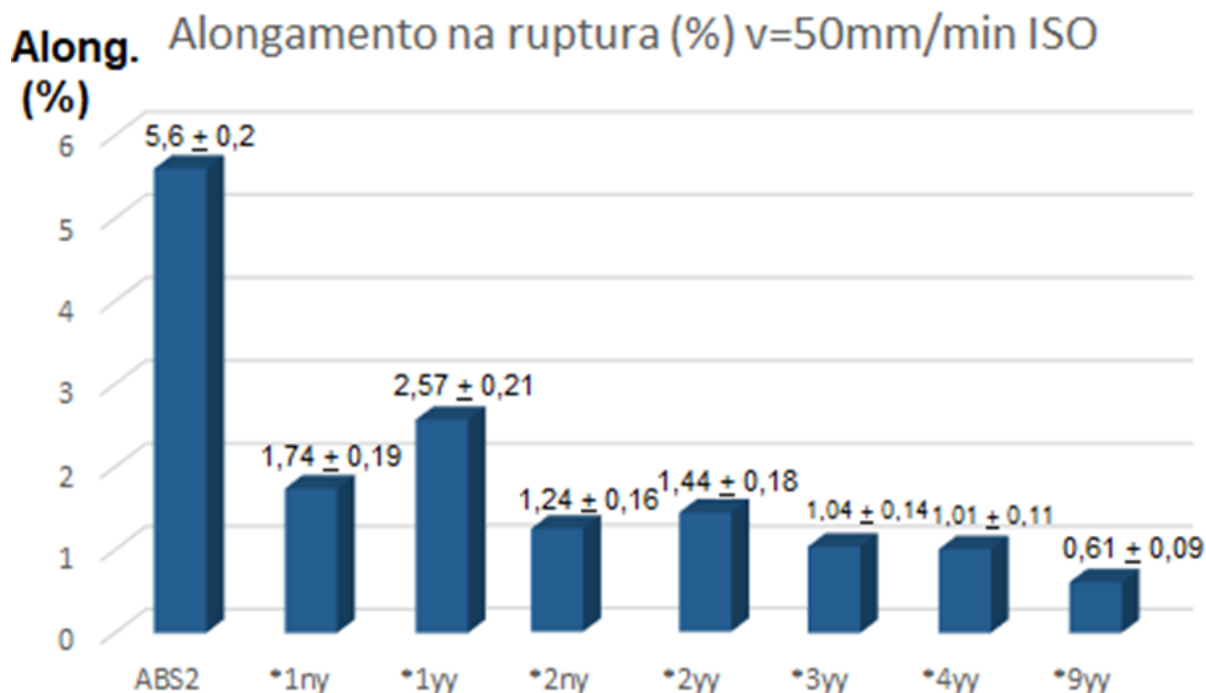
seus similares com este recobrimento (*1yy e *2yy). Nota-se também que este comportamento é condizente com os resultados obtidos com as amostras produzidas com cobre Sigma.

4.4.2.10 Análise dos resultados de alongamento na ruptura das amostras produzidas com cobre* Metalpó.

Da mesma maneira em que foi demonstrado os resultados de módulo e resistência na tração, observou-se os resultados de alongamento na ruptura.

Os comportamentos obtidos foram similares aos observados para os dois resultados anteriores (módulo e resistência na tração). Nos compósitos é esperado que maior fração de fase dispersa, cobre, faça decrescer o valor de alongamento, de modo que para a amostra *9yy é observado o menor valor e, condizente com os valores de tensão, observamos que os valores das amostras sem recobrimento de polidopamina (*1ny e *2ny) são inferiores em relação aos valores dos seus similares com recobrimento (*1yy e *2yy).

Gráfico 24: Resultados de alongamento na ruptura ISO527 (MPa) das amostras produzidas com cobre* Metalpó.



4.4.2.11 Análise percentual final das propriedades mecânicas (resistência, módulo e alongamento) das amostras produzidas com o cobre * Metalpó.

Conforme podemos observar pelas Tabelas 38 e 39 e Gráfico 25 observa-se que todas as propriedades mecânicas (resistência, módulo e alongamento) são melhores para amostra *1yy. Ou seja, a amostra que contém menor quantidade de cobre* Metalpó (1:1) recoberto com polidopamina e com SEBS-g-MA em sua composição apresenta melhores resultados quando comparados com as amostras com maior quantidade de cobre.

Para esta análise a amostra ABS2 (ABS + 2% de SEBS-g-MA) foi deixada como referência e os valores percentuais de cada resultado foram obtidos deixando este como o valor máximo (100%) apenas a título comparativo.

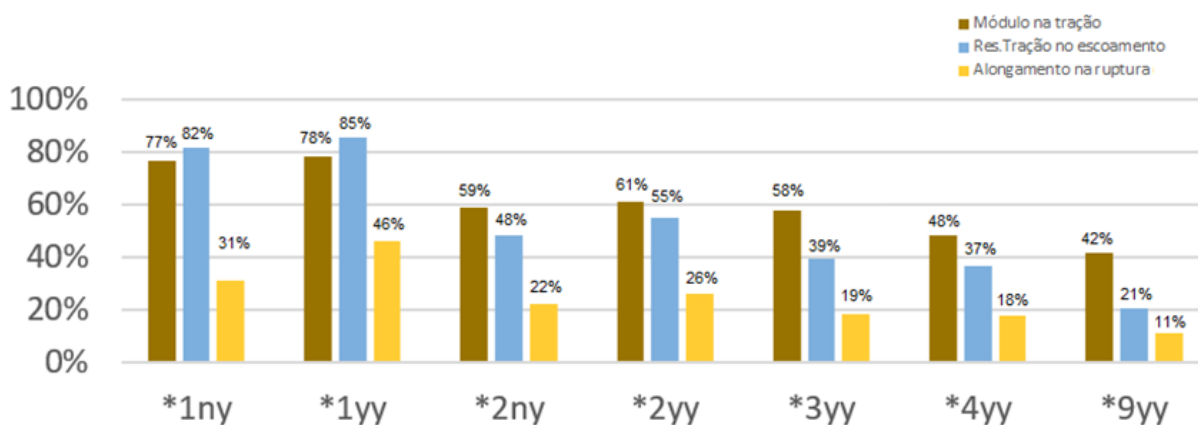
Tabela 38: Resultados comparativos com a amostras produzidas com cobre* Metalpó com as informações gerais e resultados mecânicos (módulo, resistência e alongamento na tração).

nome da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	% em massa no cobre	tratamento do cobre com polidopamina	Módulo na tração (MPa) v=50mm/min ISO		Res.Tração no escoamento (MPa) v=50mm/min ISO		Alongamento na ruptura (%) v=50mm/min ISO	
ABS2	0		-	2160 ± 102	100%	30,3 ± 1,1	100%	5,6 ± 0,2	100%
*1ny	1X	50%	não	1663 ± 53	77%	24,8 ± 1,1	82%	1,74 ± 0,19	31%
*1yy	1X	50%	sim	1694 ± 52	78%	25,9 ± 0,9	85%	2,57 ± 0,21	46%
*2ny	2X	66,7%	não	1278 ± 46	59%	14,6 ± 0,8	48%	1,24 ± 0,16	22%
*2yy	2X	66,7%	sim	1317 ± 47	61%	16,6 ± 0,9	55%	1,435 ± 0,18	26%
*3yy	3X	75%	sim	1252 ± 44	58%	11,9 ± 0,8	39%	1,04 ± 0,14	19%
*4yy	4X	80%	sim	1043 ± 41	48%	11,1 ± 0,6	37%	1,01 ± 0,11	18%
*9yy	9X	90%	sim	905 ± 39	42%	6,29 ± 0,3	21%	0,61 ± 0,09	11%

Tabela 39: Resultados comparativos em percentual dos resultados mecânicos (módulo, resistência e alongamento na tração) das amostras produzidas com cobre* Metalpó.

nome da amostra	quantidade de cobre em relação ao ABS em massa	% em massa no cobre	tratamento do cobre com polidopamina	Módulo na tração (MPa) v=50mm/min ISO	Res.Tração no escoamento (MPa) v=50mm/min ISO	Alongamento na ruptura (%) v=50mm/min ISO
ABS2	0		-	100%	100%	100%
*1ny	1X	50%	não	77%	82%	31%
*1yy	1X	50%	sim	78%	85%	46%
*2ny	2X	66,7%	não	59%	48%	22%
*2yy	2X	66,7%	sim	61%	55%	26%
*3yy	3X	75%	sim	58%	39%	19%
*4yy	4X	80%	sim	48%	37%	18%
*9yy	9X	90%	sim	42%	21%	11%

Gráfico 25: Resultados percentuais comparativos com a amostra sem cobre (ABS2=100%) versus amostras produzidas com cobre* Metalpó. Gráficos em percentuais compilados dos resultados mecânicos (Módulo, resistência e alongamento na ruptura).



4.4.2.12 Análise comparativa das propriedades mecânicas das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.

Nesta parte do trabalho foi feita uma análise comparativa das propriedades mecânicas das amostras produzidas com o cobre Sigma e o cobre *Metalpó.

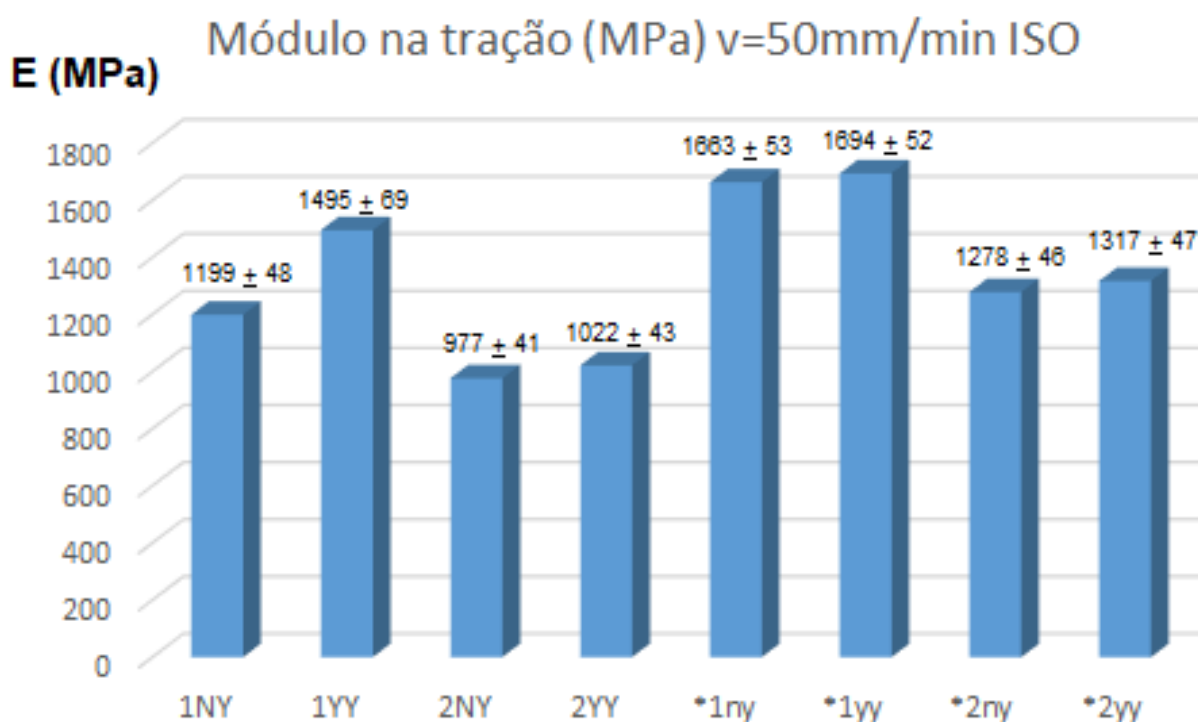
Para melhor assertividade desta comparação foram compilados os resultados no Gráfico 26 somente as amostras produzidas com 50% (1 cobre : 1 ABS => 1NY, 1YY, *1ny, *1yy) versus amostras produzidas com 66,6% (2 cobre : 1 ABS => => 2NY, 2YY, *2ny, *2yy). Cobre Sigma e cobre * Metalpó.

Todos os parâmetros de ajustes e padronização do ensaio foram conduzidos da mesma forma com que foram feitas as análises deste trabalho, ou seja: equipamento Instron de modelo 5566 com célula de carga 10 kN, velocidade de 50 mm/min, utilizando-se a ISO527. Estes resultados estão compilados na Tabela 38.

4.4.2.13 Análise comparativa de resultados de Módulo de elasticidade das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.

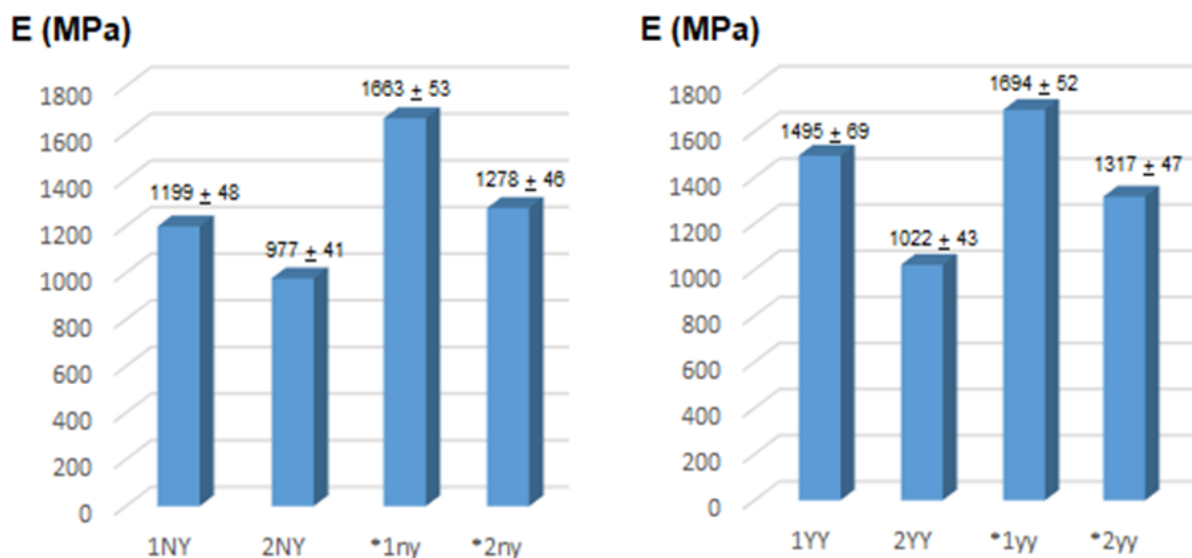
No Gráfico 26 observa-se os resultados das propriedades de Módulo na tração das amostras produzidas com o cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY, 2YY) e o cobre *Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny, *2yy).

Gráfico 26: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras produzidas com cobre sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) versus cobre metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).



No Gráfico 27 observa-se de modo separado Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) das amostras com o cobre recoberto com e sem polidopamina. Desta forma, foi direcionado a avaliação comparativa entre os resultados das amostras menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY + *1ny versus *2ny e *1yy versus *2yy.

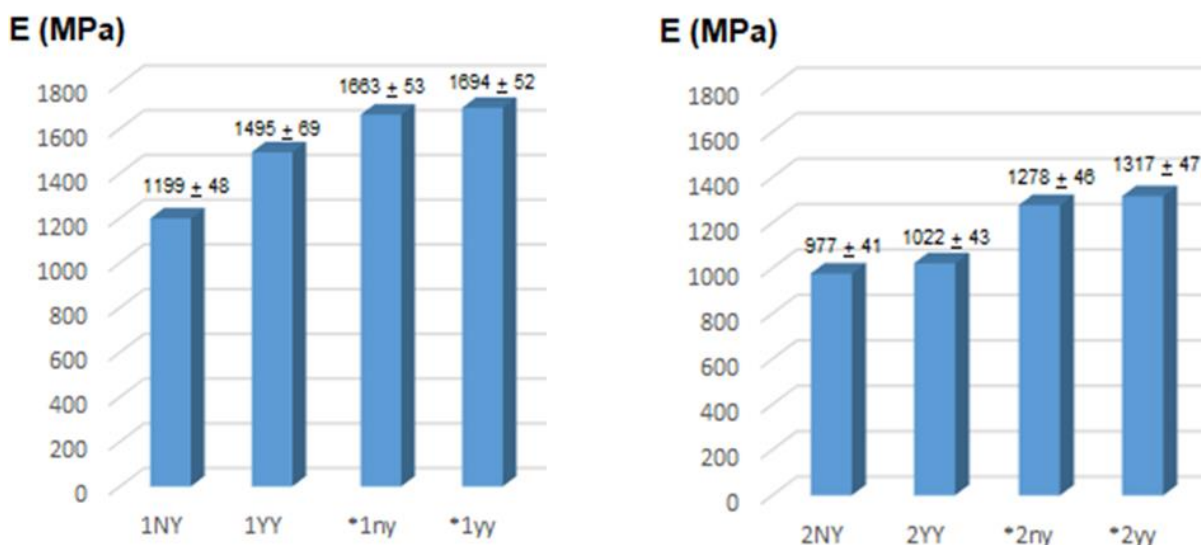
Gráfico 27: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy).



É observado, desta forma que as amostras com maiores teores de cobre têm seus resultados de módulo de elasticidade menores que os seus similares com menor teor de cobre.

Para finalizar a análise com os resultados de módulo foi feito a separação em duas Figuras com maior e menor quantidade de cobre, conforme gráfico 28. Deste modo, pôde-se observar o Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy). Ou seja, 1NY versus 1YY e *1ny versus *1yy + 2NY versus 2YY e *2ny versus *2yy.

Gráfico 28: Módulo de elasticidade (E) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy).

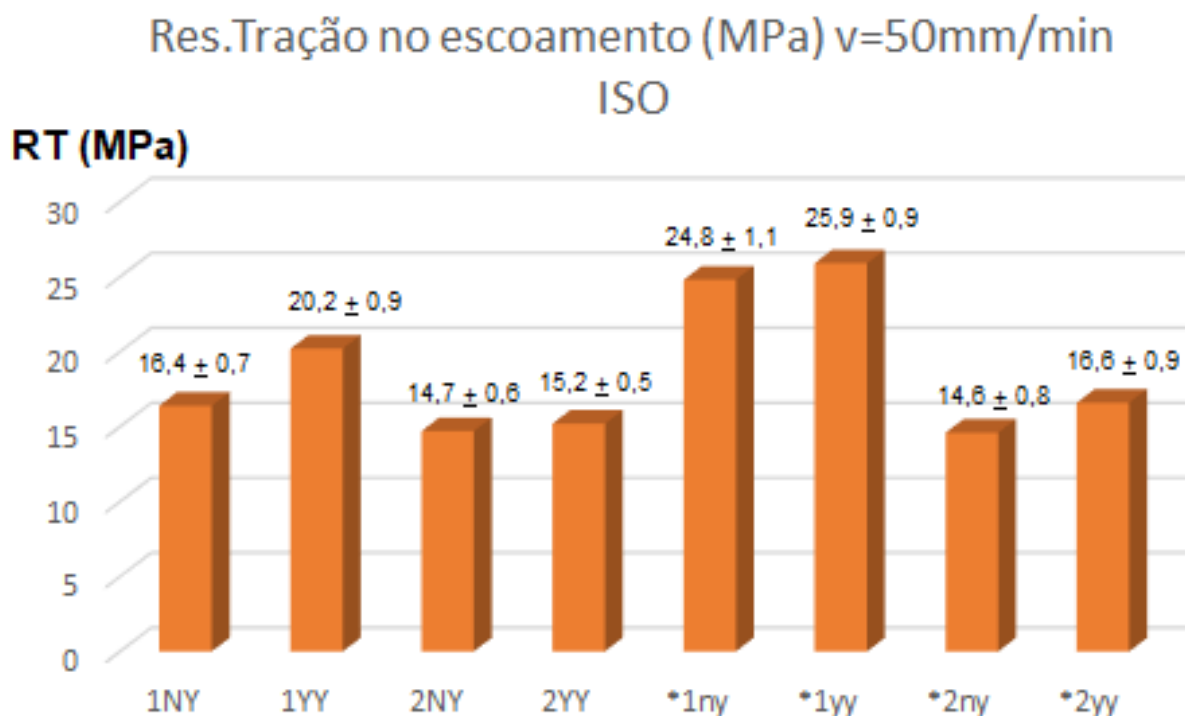


Nesta forma de visualização, pôde-se observar que as amostras com recobrimento de polidopamina têm seus resultados de módulo de elasticidade maiores que os seus similares sem o recobrimento.

4.4.2.14 Análise comparativa de resultados de Resistência à tração no limite de escoamento das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.

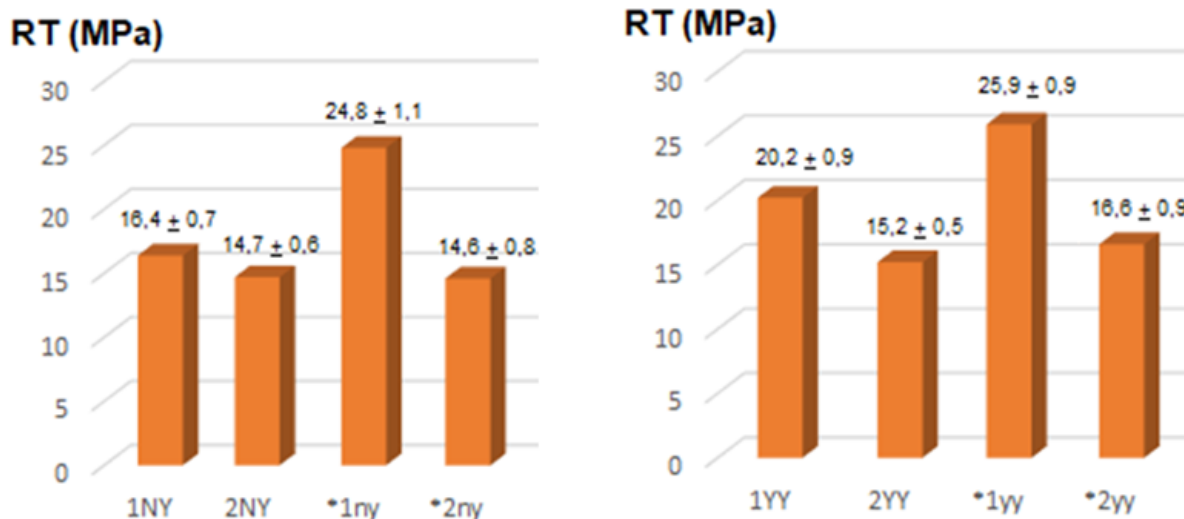
No Gráfico 29 observa-se os resultados das propriedades de Resistência à tração no limite de escoamento das amostras produzidas com o cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY, 2YY) e o cobre *Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny, *2yy).

Gráfico 29: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras produzidas com cobre sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) versus cobre metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).



Utilizando o mesmo raciocínio dos resultados de módulo na elasticidade, observa-se pelo Gráfico 30 de modo separado os resultados de resistência à tração no limite de escoamento ISO527 (MPa) das amostras com o cobre recoberto com e sem polidopamina. Desta forma, foi direcionado a avaliação comparativa entre os resultados das amostras menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY + *1ny versus *2ny e *1yy versus *2yy.

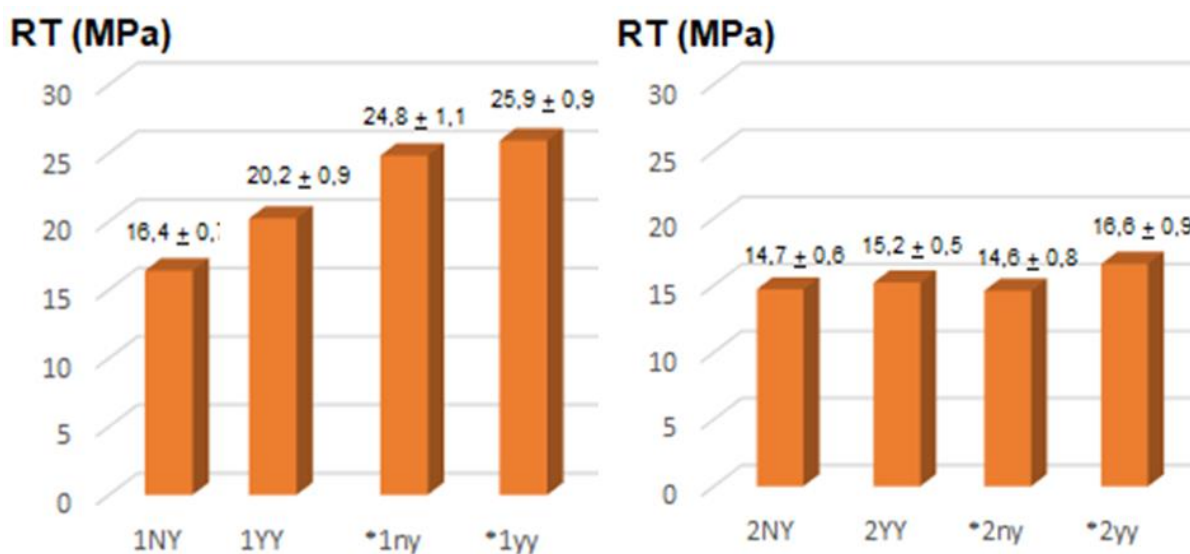
Gráfico 30: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy).



É observado, desta forma que as amostras com maiores teores de cobre têm seus resultados de resistência à tração menores que os seus similares com menor teor de cobre.

Para finalizar a análise com os resultados de resistência à tração foi feito a separação em duas Figuras com maior e menor quantidade de cobre, conforme gráfico 31. Deste modo, pôde-se observar os resultados de resistência à tração ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy). Ou seja 1NY versus 1YY e *1ny versus *1yy + 2NY versus 2YY e *2ny versus *2yy.

Gráfico 31: Resistência à tração no limite de escoamento (RT) ISO527 (MPa) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy).

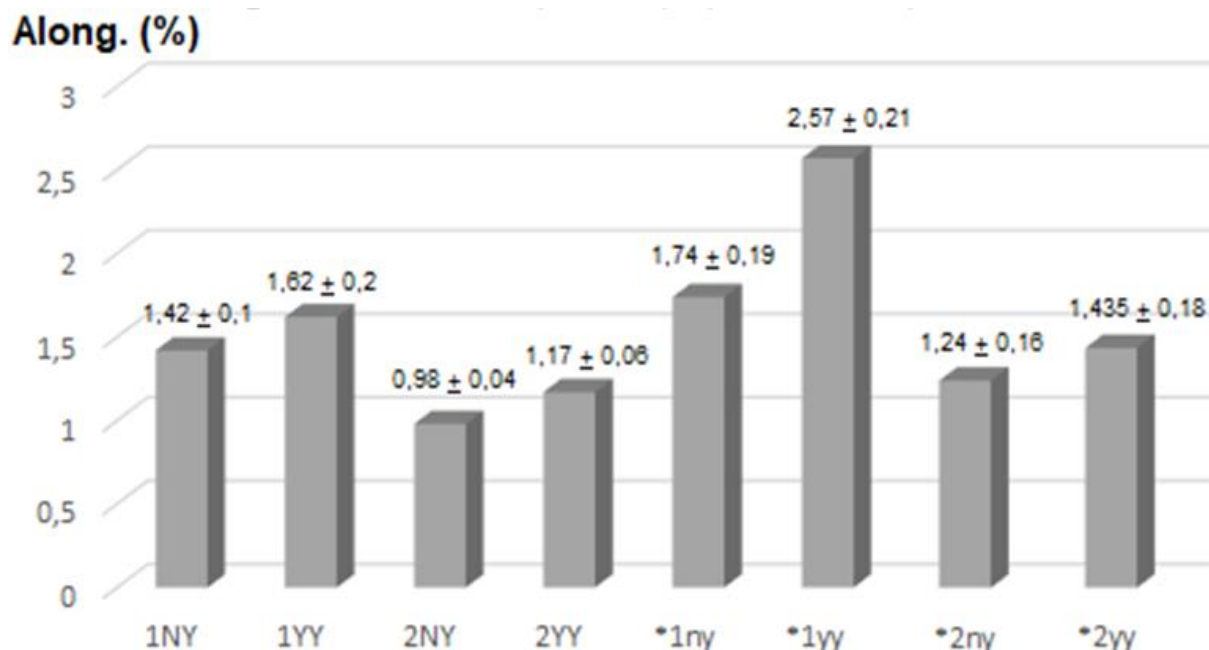


Nesta forma de visualização, pôde-se observar que as amostras com recobrimento de polidopamina têm seus resultados de resistência à tração no limite de escoamento maiores que os seus similares sem o recobrimento.

4.4.2.15 Análise comparativa de resultados de alongamento na tração das amostras produzidas com cobre Sigma versus cobre* Metalpó.

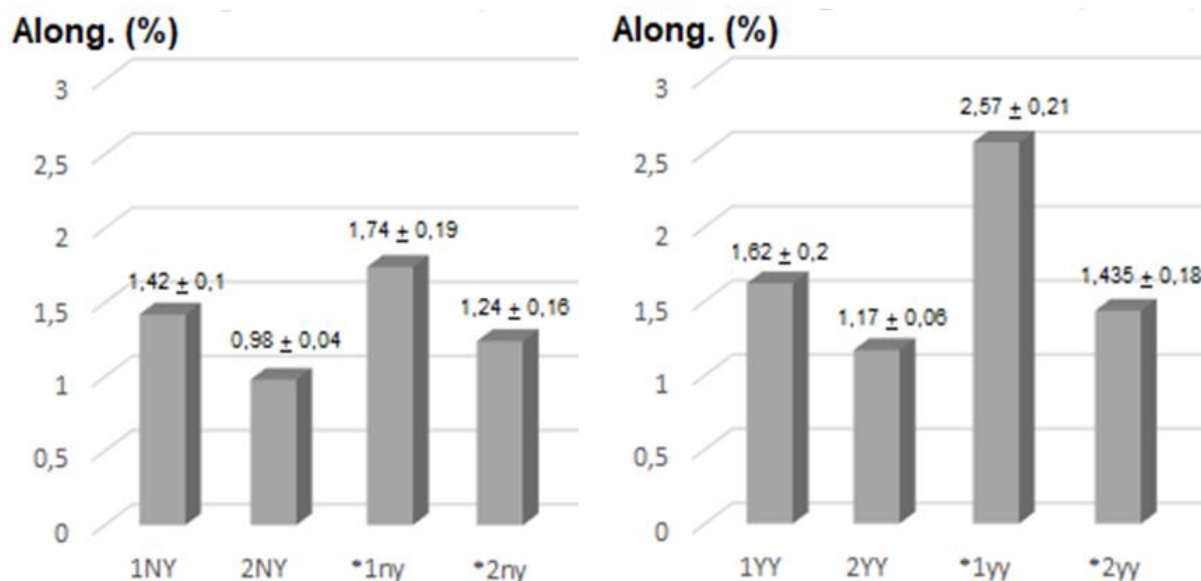
Conforme gráfico 32 observa-se os resultados das propriedades de alongamento na tração no limite de escoamento das amostras produzidas com o cobre Sigma (1NY, 1YY, 2NY, 2YY) e o cobre *Metalpó (*1ny, *1yy, *2ny, *2yy).

Gráfico 32: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras produzidas com cobre sigma (1NY, 1YY, 2NY e 2YY) versus cobre metalpó (*1ny, *1yy, *2ny e *2yy).



No Gráfico 33 observa-se de modo separado os resultados de alongamento na tração ISO527 (%) das amostras com o cobre recoberto com e sem polidopamina. Desta forma, foi direcionado a avaliação comparativa entre os resultados das amostras menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy), ou seja, 1NY versus 2NY e 1YY versus 2YY + *1ny versus *2ny e *1yy versus *2yy.

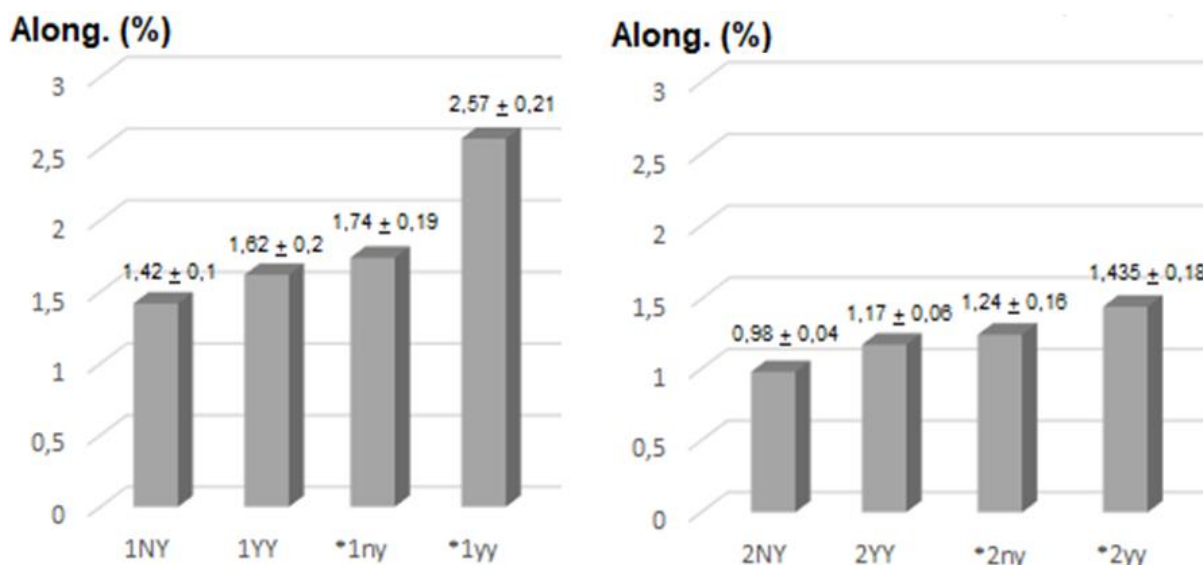
Gráfico 33: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras com menor quantidade de cobre (1NY, 1YY, *1ny e *1yy) versus amostras com maior quantidade de cobre (2NY, 2YY, *2ny e *2yy).



É observado, desta forma também que as amostras com maiores teores de cobre têm seus resultados de alongamento na tração menores que os seus similares com menor teor de cobre.

Para finalizar a análise com os resultados de alongamento foi feito a separação em duas Figuras com maior e menor quantidade de cobre, conforme Gráfico 28. Deste modo, pôde-se observar o resultado de alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy). Ou seja, 1NY versus 1YY e *1ny versus *1yy + 2NY versus 2YY e *2ny versus *2yy.

Gráfico 34: Alongamento na tração ISO527 (%) comparativo das amostras sem recobrimento (1NY, 2NY, *1ny e *2ny) versus amostras com recobrimento de polidopamina (1YY, 2YY, *1yy e *2yy).



Nesta forma de visualização, pôde-se observar que as amostras com recobrimento de polidopamina têm seus resultados de alongamento na tração maiores que os seus similares sem o recobrimento.

Estes comportamentos de alongamento são bastante peculiares, visto que muitas vezes os resultados de propriedades de ductilidade são de modo “invertido” aos resultados de resistência.

5. CONCLUSÕES

Os recobrimentos, com a polimerização utilizando o sistema TRIS e DOPA, foram eficientes para o recobrimento da superfície do cobre com polidopamina resultante da reação. O ângulo de contato obtido após modificação com polidopamina mostrou melhora na molhabilidade (Gráfico 3a e 3b) a energia de superfície livre (ELS) da superfície recoberta com polidopamina mostrou o envelope de molhabilidade adequando-se à expectativa inicial.

Esta conclusão da Parte 1 foi essencial para continuação do trabalho com a preparação dos compósitos de cobre e ABS.

Já na Parte 2, pôde-se observar a clara presença do recobrimento de polidopamina na superfície do cobre utilizando-se as avaliações de microscopia e EDS. Observou-se uma camada de película de polidopamina na superfície do cobre recoberto quando comparados com o cobre puro. Também pôde-se observar o surgimento do pico de carbono e oxigênio característicos no espectro EDS na superfície da partícula metálica recoberta com Polidopamina, confirmando novamente a eficácia do processo e o sucesso da técnica de recobrimento utilizado neste trabalho.

Após a preparação de compósitos à base de ABS e SEBS-g-MA com alta concentração de micropartículas de cobre pôde-se concluir que:

- Apesar da utilização percentual de cobre Sigma ter sido alta (66,66% em massa) foi possível a utilização de maior percentual de cobre utilizando-se uma matéria-prima de menor dimensão (cobre * Metalpó) (Parte 3) (90% em massa de cobre) obtendo-se a amostra *9yy. Concluiu-se que a matéria-prima de dimensão menor foi fundamental para o sucesso da incorporação com alto percentual final;
- Embora as partículas de cobre não apresentem aspectos e formatos uniformemente homogêneos como idealizados e indicados nas literaturas [193-198] isto não interferiu nas avaliações feitas e nas conclusões deste trabalho. Contudo, é deixado com sugestão importante: a avaliação de uma matéria-prima (cobre) de formato mais esférico e homogêneo para o melhor delineamento das etapas seguintes propriamente relativos à manufatura aditiva e outros trabalhos futuros almejados;
- As matérias-primas: oligômero poliolefínico e SEBS-g-MA foram fundamentais para o processamento e incorporação do cobre na matriz polimérica;

O oligômero poliolefínico facilitou o processamento das amostras que não contém SEBS-g-MA, cuja ausência torna impossível fazer a incorporação do cobre na matriz polimérica. Esta matéria-prima (oligômero poliolefínico) foi essencial para a obtenção as amostras de ABS+Cobre e ABS+Cobre tratado com polidopamina. Porém, ao mesmo tempo que o oligômero poliolefínico foi importante para a produção dos compósitos, isto não foi suficiente para a integridade física das amostras preparadas, ou seja, estas se apresentaram com pouca resistência mecânica e se tornaram quebradiças, tanto que não foi possível obter nenhum resultado de resistência mecânica. Durante o

manuseio no equipamento de testes universal (Instron), os corpos de prova preparados se desmancharam.

Quanto ao uso do SEBS-g-MA foi fundamental para a incorporação do cobre na matriz polimérica, produzindo, enfim os melhores compósitos deste trabalho, incluindo a melhoria no aspecto de integridade dos corpos de prova e obtenção de boas propriedades mecânicas. Neste sentido, podemos lembrar que o principal objetivo destas amostras quando iniciamos este estudo era a integridade física como um todo, principalmente devido à necessidade do manuseio após a sua produção para, por fim, ter a possibilidade de produção dos filamentos para uso na impressão 3D FFF ou FDM, sendo assim, o objetivo principal do trabalho foi cumprido graças ao uso de SEBS-g-MA nas amostras. Concluindo-se também que o uso desta matéria-prima foi um fator crucial para o sucesso da obtenção de amostras com altíssima concentração de cobre (Parte 3).

As análises por reometria capilar permitiram observar que o anidrido maleico enxertado nas cadeias do polímero SEBS gera uma interface forte conectando a matriz ABS : SEBS do polímero à superfície do cobre utilizado. No entanto, uma vez que as micropartículas metálicas são revestidas por polidopamina, ocorre uma melhoria adicional na transferência de tensão de cisalhamento entre o ABS e as fases de cobre devido a fortes ligações químicas na interface cobre-matriz polimérica.

A concentração de micropartículas de cobre e a presença da camada de polidopamina afetam significativamente a morfologia, a densidade de energia coesiva, o comportamento viscoelástico e o tempo de relaxamento do sistema híbrido (Parte 2).

As caracterizações morfológicas e reológicas confirmaram que tanto o copolímero SEBS quanto as micropartículas de cobre aumentam o comportamento elástico do ABS devido à sua resposta elástica predominante e à capacidade de contribuir para a imobilização interfacial multifásica de cadeias poliméricas dentro da matriz polimérica. Além disso, a extensa avaliação dos dados reológicos indica uma região de interfase nos compósitos suscetível à frequência angular dos testes SAOS.

O cobre na matriz polimérica e o revestimento de polidopamina alteram a relaxação do sistema compósito, aumentando o tempo de relaxação de fusão (λ_c). Isto pode ser explicado

pelo efeito da imobilização produzida pelas ligações químicas formadas na camada interfacial entre o cobre e a matriz polimérica.

Quanto às análises de fluidez (M.V.R.) notou-se que os comportamentos das amostras produzidas com cobre Sigma são diferentes quanto aos comportamentos das amostras produzidas com cobre* Metalpó. A diferença é potencializada com maiores quantidades de peso para as amostras produzidas com cobre Sigma, ou seja, os valores de M.V.R. aumentam para as amostras com cobre Sigma cada vez mais que o peso é aumentado (isto foi observado nos gráficos comparativos entre as diferentes matérias-primas de cobre particulado: cobre Sigma e cobre* Metalpó). Também se observou comportamento peculiares quanto à quantidade percentual de cobre nas amostras: nota-se que o aumento da quantidade de cobre decresce os valores de M.V.R. em todos os pesos utilizados nesta análise. Em última análise quanto ao resultado de M.V.R.: as amostras produzidas com o SEBS-g-MA resultam em valores mais baixos dos que as mesmas amostras sem o uso desta substância, concluindo-se que o SEBS-g-MA altera o comportamento reológico aumentando-se a resistência ao fluxo do material fundido.

Foi possível verificar uma boa correlação entre os ensaios reológicos dos compósitos contendo cobre Sigma realizados, utilizando SAOS e medidas de M. V. R. Desta forma, os testes para obtenção de M. V. R. se mostram como um procedimento simples para diferenciar e avaliar o comportamento reológico dos diferentes compósitos que foram aqui preparados.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido ao tema abordar processo tecnológico bastante abrangente e recente, impressão 3D, existem várias áreas envolvidas que devem ser complementadas. Seguem, portanto, algumas sugestões para trabalhos futuros. Elas estão em formato de itens devido às especificidades de cada assunto.

- Fazer avaliações mais direcionadas nos tipos de cobre em pó. Principalmente relacionados às variáveis de distribuição e homogeneidade quanto ao aspecto, formato e dimensionamento das partículas constituintes.
- Utilizar um tipo de cobre em pó mais uniforme possível em termos de distribuição e homogeneidade. Esta sugestão tem o intuito de entender como diminuir a interferência das variáveis relativas às matérias-primas, para que deste modo melhore-se os resultados das etapas da manufatura aditiva propriamente dita: produção do filamento FDM, impressão da peça, debinding e posterior sinterização;
- Fazer testes e avaliações de reações de graftização do anidrido maleico em SBS e SEBS para obtenção de SEBS-g-MA e testar a possibilidade de encapsulamento deste material graftizado diretamente no cobre
- Fazer os testes de processabilidade de produção de filamentos (matéria-prima armazenada em fios contínuos para uso em equipamentos de MA, FFF ou FDM)
- Fazer testes de produção da peça final utilizando os processos FFF / FDM
- Fazer testes abordando procedimentos para remoção de material orgânico (debinding) e sinterização para obtenção da peça final de cobre
- Fazer testes de integridade e porosidade da peça final de cobre obtida
- Continuar estudos com a estrutura complexa e as propriedades químicas da polidopamina, e identificar tendências e necessidades emergentes tanto com a pesquisa da polidopamina como no seu uso para outras aplicações. Verificar e comparar outros métodos de funcionalização com a polidopamina na superfície do cobre e outros materiais, principalmente no direcionamento para potencialização das propriedades mecânicas finais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Gholami, L. Pakzad, E. Behzadfar, Morphological, interfacial and rheological properties in multilayer polymers: A review, *Polymer (Guildf)*. 208 (2020) 122950. doi:10.1016/j.polymer.2020.122950.
- [2] A. Graziano, S. Jaffer, M. Sain, Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior, *J. Elastomers Plast.* 51 (2019) 291–336. doi:10.1177/0095244318783806.
- [3] J. Maris, S. Bourdon, J.-M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, V. Montembault, Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes, *Polym. Degrad. Stab.* 147 (2018) 245–266. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001.
- [4] M. Pracella, M.M.-U. Haque, V. Alvarez, Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers, *Polymers (Basel)*. 2 (2010) 554–574. doi:10.3390/polym2040554.
- [5] R. Nehra, S.N. Maiti, J. Jacob, Effect of Thermoplastic Elastomer on Melt Rheological and Fracture Behavior of Poly(Lactic Acid), *Polym. Plast. Technol. Eng.* 57 (2018) 1254–1264. doi:10.1080/03602559.2017.1381240.
- [6] Z. Zhan, H. He, Z. Zhu, B. Xue, G. Wang, M. Chen, C. Xiong, Blends of rABS and SEBS: Influence of In-Situ Compatibilization on the Mechanical Properties, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 2352. doi:10.3390/ma12152352.
- [7] X. Xu, M. Li, Q. Liu, Z. Jia, Y. Shi, Y. Cheng, Y. Zheng, L.Q. Ruan, Facile immobilization of heparin on bioabsorbable iron via mussel adhesive protein (MAPs), *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 458–465. doi:10.1016/j.pnsc.2014.09.001.
- [8] Dreyer DR, Miller DJ, Freeman BD, Paul DR, Bielawski CW (2013). "Perspectivas sobre poli (dopamina)". *Ciência Química*. 4(10): 3796. doi:10.1039/C3SC51501J
- [9] Lynge ME, van der Westen R, Postma A, Städler B (dezembro de 2011). "Polidopamina - um revestimento de polímero inspirado na natureza para a ciência

biomédica"(PDF). *Nanoescala*. 3(12): 4916–28. Código Bib:2011Nanos...3.4916L. doi:10.1039/c1nr10969c. PMID22024699. Arquivado dooriginalem 7 de março de 2014.

[10] Fichman G, Schneider JP (março de 2021). "Autopolimerização de dopamina como uma ferramenta simples e poderosa para modular as propriedades mecânicas viscoelásticas de géis à base de peptídeos" . *Moléculas* . 26 (5): 1363. doi : 10.3390/molecules26051363 . PMC 7961423 . PMID 33806346 .

[11] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2015.

[12] A.R. Torrado Perez, D.A. Roberson, R.B. Wicker, Fracture surface analysis of 3D-printed tensile specimens of novel ABS-based materials, *J. Fail. Anal. Prev.* 14 (2014) 343–353. doi:10.1007/s11668-014-9803-9.

[13] Q. Xu, Q. Kong, Z. Liu, J. Zhang, X. Wang, R. Liu, L. Yue, G. Cui, Polydopamine-coated cellulose microfibrillated membrane as high performance lithium-ion battery separator, *RSC Adv.* 4 (2014) 7845. doi:10.1039/c3ra45879b.

[14] L.J. Klosterman, *Deposition, Oxidation, and Adhesion Mechanisms of Conformal Polydopamine Films*, Iowa State University, 2016.

[15] T.F. Tadros, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Singapore, 2010.

[16] Y. Liu, K. Ai, L. Lu, Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5057–5115. doi:10.1021/cr400407a.

[17] Y. Bai, X. Zhang, Q. Wang, T. Wang, A tough shape memory polymer with triple-shape memory and two-way shape memory properties, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 4771. doi:10.1039/c3ta15117d.

[18] N. Wei, Y. Jiang, Y. Ying, X. Guo, Y. Wu, Y. Wen, H. Yang, Facile construction of a polydopamine-based hydrophobic surface for protection of metals against corrosion, *RSC Adv.* 7 (2017) 11528–11536. doi:10.1039/c7ra00267j.

- [19] V. Ball, D. Del Frari, M. Michel, M.J. Buehler, V. Toniazzo, M.K. Singh, J. Gracio, D. Ruch, Deposition Mechanism and Properties of Thin Polydopamine Films for High Added Value Applications in Surface Science at the Nanoscale, *Bionanoscience*. 2 (2012) 16–34. doi:10.1007/s12668-011-0032-3.
- [20] S. Chen, Y. Chen, Y. Lei, Y. Yin, Novel strategy in enhancing stability and corrosion resistance for hydrophobic functional films on copper surfaces, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1675–1679. doi:10.1016/j.elecom.2009.06.021.
- [21] Y. Liu, K. Ai, L. Lu, Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5057–5115. doi:10.1021/cr400407a.
- [22] M. Nofar, M.C. Heuzey, P.J. Carreau, M.R. Kamal, J. Randall, Coalescence in PLA-PBAT blends under shear flow: Effects of blend preparation and PLA molecular weight, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. 60 (2016) 637–648. doi:10.1122/1.4953446.
- [23] N. Wei, Y. Jiang, Y. Ying, X. Guo, Y. Wu, Y. Wen, H. Yang, Facile construction of a polydopamine-based hydrophobic surface for protection of metals against corrosion, *RSC Adv.* 7 (2017) 11528–11536. doi:10.1039/c7ra00267j.
- [24] V. Ball, D. Del Frari, M. Michel, M.J. Buehler, V. Toniazzo, M.K. Singh, J. Gracio, D. Ruch, Deposition Mechanism and Properties of Thin Polydopamine Films for High Added Value Applications in Surface Science at the Nanoscale, *Bionanoscience*. 2 (2012) 16–34. doi:10.1007/s12668-011-0032-3.
- [25] V.K. Thakur, M.F. Lin, E.J. Tan, P.S. Lee, Green aqueous modification of fluoropolymers for energy storage applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5951–5959. doi:10.1039/c2jm15665b.
- [26] J. Jyoti, B.P. Singh, S. Rajput, V.N. Singh, S.R. Dhakate, Detailed dynamic rheological studies of multiwall carbon nanotube-reinforced acrylonitrile butadiene styrene composite, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 2643–2652. doi:10.1007/s10853-015-9578-8.
- [27] I. Debbah, R. Krache, N. Aranburu, M. Fernández, A. Etxeberria, Effect of SEBS-g-MAH addition on the mechanical, rheological, and morphological properties of

polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends, *J. Elastomers Plast.* 50 (2018) 611–633. doi:10.1177/0095244317753652.

[28] R. Sakahara, W. S. Hui, D. J. Silva, Composites of ABS with SEBS-g-MA and copper microparticles modified by mussel-bioinspired polydopamine: A comparative rheological study" (Research Article, No. app.20212045R1) *Journal of Applied Polymer Science*. 2021

[29] B. Khatri, K. Lappe, M. Habedank, T. Mueller, C. Megnin, T. Hanemann, Fused deposition modeling of ABS-barium titanate composites: A simple route towards tailored dielectric devices, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). doi:10.3390/polym10060666.

[30] S.H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar, L. Hou, Additive manufacturing and its societal impact: a literature review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67 (2013) 1191–1203. doi:10.1007/s00170-012-4558-5.

[31] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. Part B Eng.* 143 (2018) 172–196. doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.

[32] M. Mehrpouya, A. Dehghanghadikolaei, B. Fotovvati, A. Vosooghnia, S.S. Emamian, A. Gisario, The Potential of Additive Manufacturing in the Smart Factory Industrial 4.0: A Review, *Appl. Sci.* 9 (2019) 3865. doi:10.3390/app9183865.

[33] S. Hwang, E.I. Reyes, K. Moon, R.C. Rumpf, N.S. Kim, Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 771–777. doi:10.1007/s11664-014-3425-6.

[34] X. Yan, C. Wang, W. Xiong, T. Hou, L. Hao, D. Tang, Thermal debinding mass transfer mechanism and dynamics of copper green parts fabricated by an innovative 3D printing method, *RSC Adv.* 8 (2018) 10355–10360. doi:10.1039/c7ra13149f.

[35] A. Salea, R. Prathumwan, J. Junpha, K. Subannajui, Metal oxide semiconductor 3D printing: Preparation of copper(II) oxide by fused deposition modelling for multi-functional semiconducting applications, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 4614–4620. doi:10.1039/c7tc00990a.

- [36] S. Hong, C. Sanchez, H. Du, N. Kim, Fabrication of 3D Printed Metal Structures by Use of High-Viscosity Cu Paste and a Screw Extruder, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 836–841. doi:10.1007/s11664-014-3601-8.
- [37] A. Salea, A. Dasaesamoh, R. Prathumwan, T. Kongkaew, K. Subannajui, CuFeO₂ formation using fused deposition modeling 3D printing and sintering technique, *J. Phys. Conf. Ser.* 901 (2017). doi:10.1088/1742-6596/901/1/012073.
- [38] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, 2nd ed., ChemTec Publishing, Ontario, Canadá, 2016.
- [39] S.V. Canevarolo Jr., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2nd ed., Artliber, São Carlos, 2006.
- [40] Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: An interfacial approach, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 8957–8966. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.026.
- [41] M.M.K. Khan, R.F. Liang, R.K. Gupta, S. Agarwal, Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends, *Korea-Australia Rheol. J.* 17 (2005) 1–7.
- [42] L. Ouyang, R. Yao, Y. Zhao, W. Sun, Effect of bioink properties on printability and cell viability for 3D bioplotting of embryonic stem cells, *Biofabrication*. 8 (2016). doi:10.1088/1758-5090/8/3/035020.
- [43] C. Duty, C. Ajinjeru, V. Kishore, B. Compton, N. Hmeidat, X. Chen, P. Liu, A.A. Hassen, J. Lindahl, V. Kunc, What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers, *J. Manuf. Process.* 35 (2018) 526–537. doi:10.1016/j.jmapro.2018.08.008.
- [44] T. Jain, W. Clay, Y.M. Tseng, A. Vishwakarma, A. Narayanan, D. Ortiz, Q. Liu, A. Joy, Role of pendant side-chain length in determining polymer 3D printability, *Polym. Chem.* 10 (2019) 5543–5554. doi:10.1039/c9py00879a.
- [45] M.I. Calafel, R.H. Aguirresarobe, N. Sadaba, M. Boix, J.I. Conde, B. Pascual, A. Santamaria, Tuning the viscoelastic features required for 3D printing of PVC-acrylate copolymers obtained by single electron transfer-degenerative chain transfer living radical

polymerization (SET-DTLRP), *Express Polym. Lett.* 12 (2018) 824–835. doi:10.3144/expresspolymlett.2018.70.

[46] Vicente C.M., André P.S., Ferreira R.A.S., Simple measurement of surface free energy using a web cam, *Rev. Bras. Ensino Física.* 34 (2012). doi:10.1590/S1806-11172012000300012.

[47] DataPhysics Instruments GmbH, Use of the Wetting Envelope, 2019. https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/13_Use_of_the_Wetting_Envelope.pdf.

[48] R. Sakahara, A. Lima, S.H. Wang, Influence of the beta crystalline phase fraction on the mechanical behavior of polypropylene/calcium carbonate/polypropylene - graft - maleic anhydride composites, *Polímeros.* 24 (2014) 554–560. doi:10.1590/0104-1428.1692.

[49] Sakahara, R. M.; Hui, W. S. ; Passatore, C. R. . Avaliação comparativa sobre métodos de mistura de carbonato de cálcio em polipropileno utilizando extrusora dupla rosca e equipamento termocinético.. In: 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019

[50] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Compos. Part B Eng.* 110 (2017) 442–458. doi:10.1016/j.compositesb.2016.11.034.

[51] J.W. Stansbury, M.J. Idacavage, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dent. Mater.* 32 (2016) 54–64. doi:10.1016/j.dental.2015.09.018.

[52] A. da S. Siqueira, Obtenção de scaffolds poliméricos baseados em poli(ácido láctico), hidroxiapatita e óxido de grafeno utilizando o método de manufatura aditiva por “fused deposition modeling,” Universidade presbiteriana Mackenzie, 2018.

[53] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, 2nd ed., Springer New York, New York, NY, 2015. doi:10.1007/978-1-4939-2113-3.

[54] F. Pallottino, L. Hakola, C. Costa, F. Antonucci, S. Figorilli, A. Seisto, P. Menesatti, Printing on Food or Food Printing: a Review, *Food Bioprocess Technol.* 9 (2016) 725–733. doi:10.1007/s11947-016-1692-3.

- [55] J. Sun, Z. Peng, W. Zhou, J.Y.H. Fuh, G.S. Hong, A. Chiu, A Review on 3D Printing for Customized Food Fabrication, *Procedia Manuf.* 1 (2015) 308–319. doi:10.1016/j.promfg.2015.09.057.
- [56] J. Norman, R.D. Madurawe, C.M.V. Moore, M.A. Khan, A. Khairuzzaman, A new chapter in pharmaceutical manufacturing: 3D-printed drug products, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 108 (2017) 39–50. doi:10.1016/j.addr.2016.03.001.
- [57] A. Vafadar, F. Guzzomi, A. Rassau, K. Hayward, Advances in Metal Additive Manufacturing: A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges, *Appl. Sci.* 11 (2021) 1213. doi:10.3390/app11031213.
- [58] H. KYOGOKU, T.-T. IKESHOJI, A review of metal additive manufacturing technologies: Mechanism of defects formation and simulation of melting and solidification phenomena in laser powder bed fusion process, *Mech. Eng. Rev.* 7 (2020) 19-00182-19–00182. doi:10.1299/mer.19-00182.
- [59] A. Gisario, M. Kazarian, F. Martina, M. Mehrpouya, Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: A review, *J. Manuf. Syst.* 53 (2019) 124–149. doi:10.1016/j.jmsy.2019.08.005.
- [60] página da internet acessada 23/01/2023 21h05 sobre tipos de impressoras 3D existentes <https://combtech.com.br/2018/01/05/tipos-de-impressoras-3d-o-guia-definitivo/>
- [61] página da internet acessada 23/01/2023 21h35 sobre métodos de impressoras 3D existentes <https://via.ufsc.br/metodos-de-impressao-3d/>
- [62] página da internet acessada 18/05/2023 21h05 3mgbonev.com
- [63] página da internet acessada 23/02/2023 21h15 sobre Impressão 3D de cobre - empresa All3DP Pro <https://m.all3dp.com/1/copper-3d-printing-the-ultimate-guide/>
- [64] página da internet acessada 19/05/2023 19h00 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Markforged <https://markforged.com/resources/blog/metal-x-spotlight-a-competitive-advantage-for-electric-vehicle-busbar-prototypes>
- [65] página da internet acessada 19/05/2023 19h10 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Trumpf <https://www.apricon.fi/en/product/truprint-1000-green-edition/>

- [66] página da internet acessada 19/05/2023 19h20 sobre Impressão 3D de cobre - empresa GNK <https://www.youtube.com/channel/UCyupSR4OLiWsHh1dSTjZGCw>
- [67] página da internet acessada 19/05/2023 20h10 sobre Impressão 3D de cobre - empresa All3DP <https://via.ufsc.br/metodos-de-impresao-3d/>
- [68] página da internet acessada 19/05/2023 21h25 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Digital Metal <https://digitalmetal.tech/printer-line/dm-p2500/>
- [69] página da internet acessada 21/01/2023 3h55 sobre Impressão 3D de cobre - empresa All3DP <https://m.all3dp.com/1/betting-on-binder-jetting-for-production-additive-manufacturing/>
- [70] página da internet acessada 19/05/2023 22h05 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Spee3d <https://www.spee3d.com/product/warpspee3d/>
- [71] página da internet acessada 19/05/2023 22h20 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Romi <https://www.romi.com/manufatura-aditiva-metalica-para-criar-replica-da-taca-jules-rimet/>
- [72] página da internet acessada 19/05/2023 23h10 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Holo <https://develop3d.com/3d-printing/holo-pureform-launched-for-copper-3d-printing/>
- [73] página da internet acessada 19/05/2023 23h45 sobre Impressão 3D de cobre - empresa Admatec <https://admateceurope.com/metals>
- [74] V. M. Lira, Processos de fabricação por impressão 3D - Tecnologia, equipamentos, estudo de caso e projeto de impressora 3D, 1ª ed., Blucher, São Paulo - SP, 2021
- [75] página da internet acessada 21/01/2023 5h25 uso do cobre em motores <https://www.e3seriescenters.com/pt/blog-engenharia-eletrica-moderna/uso-de-cobre-em-veiculos-eletricos-e-hibridos>
- [76] página da internet acessada 21/01/2023 5h45 uso do cobre em motores <https://ekkogreen.com.br/motor-para-carro-eletrico/>
- [77] G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York, USA 2004.
- [78] N. Zhang, X. X. Bao, Z. Y. Tan, S. L. Sun, C. Zhou, H. D. Yang, H. X. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. 2007, 105, 1237.

- [79] V. E. Dreval', G. B. Vasil'ev, E. K. Borisenkova, V. G. Kulichikhin, *Polym. Sci. Ser. A* 2006, 48, 338.
- [80] R. M. Sakahara, W. S. Hui; L. Henriques, Avaliação comparativa de algumas resinas de ABS tendo como referência o polipropileno, 15° CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves – RS – Brasil
- [81] R. M. Sakahara, W. S. Hui, D. J. Silva, L. Henriques, Comparação entre POLI (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) e Polipropileno (PP). Por que polímeros com índice de fluidez similares não apresentam o mesmo desempenho térmico e mecânico?. In: Henrique Ajuz Holzmann; João Allamuta. (Org.). Engenharia de Materiais e Metalúrgica: Tudo à sua Volta 2. 1ed.Ponta Grossa - PR: Atena Editora, 2021, v. , Cap.12, p. 138-150.
- [82] Manson, J. A.; Sperling, L. H. *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press Ed., New York (1981).
- [83] Heino, M.; Kírjava, J.; Hietaoja, P.; SeppäHi, J. *J Appl. Polym. Sei.*, 65, 241 (1997).
- [84] Utracki, L. A. *Polymer alloys and blends*, Hanser Pub., Munich (1989).
- [85] González-Montiel, A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, 36, 4621 (1995).
- [86] Tanrattanakul, V.; Hiltner, A.; Baer, E.; Perkins, W. G.; Massey, F. L.; Moet, A. *Polymer*, 38, 4117 (1997).
- [87] Mason, C. D.; Young, J. A.; Haylock, J. C.; Twilley, I. C. US Patent 4945129 (1990).
- [88] Lavengood, R. E.; Patel, R.; Padwa, A. R. US Patent 4777211 (1988).
- [89] Papazoglou, E. S.; Rosenthal, J. S. US Patent 5420198 (1995).
- [90] Huang, H.; Liu, N. C. *J Appl. Polym. Sei.*, 67, 1957 (1998).
- [91] Paul, D. R.; Newman, S. *Polymer blends*, Academic Press Inc., San Diego, v. 1 (1998).
- [92] Konning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R. *Progr. Polym. Sei.*, 23, 707 (1998).
- [93] Khanna, Y. P.; Murthy, N. S.; Kuhn, W. P.; Day, E. D. *Polym. Eng. Sei.*, 39, 2222 (1999).
- [94] Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J Appl. Polym. Sei.*, 58, 1175 (1995).

- [95] Horiuchi, S.; Matchariyakul, N.; Yase, K.; Kitano, T.; Choi, H. K.; Lee, Y. M. *Polymer*, 38, 6317 (1997).
- [96] Ohlsson, B.; Hassander, H.; Törnell, B. *Polymer*, 39, 6705 (1998).
- [97] Seo, Y.; Hwang, S. S.; Kim, K. U.; Lee, J.; Hong, S. *Polymer*, 34, 1667 (1993).
- [98] Wu, C.; Kuo, J.; Chen, C.; Woo, E. *J Appl. Polym. Sci.*, 52, 1695 (1994).
- [99] Aji, A.; Utracki, L. A. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1574 (1996).
- [100] Van Duin, M.; Aussems, M.; Borggreve, R. J. M. *J Appl. Polym. Sci.: PartA: Polym. Chem.*, 36, 179 (1998).
- [101] J. Jiang, L. Zhu, L. Zhu, B. Zhu, Y. Xu, Surface Characteristics of a Self-polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films - *Langmuir* 2011, 27, 14180–14187. doi:10.1021/la202877k.
- [102] B. J. Merten, A. D. Skaja, S. Leffel, D. S. Tordonato, W. F. Kepler, Review of mussel adhesion mechanism and scoping study, Reclamation managing water in the west - Technical memorandum No. MERL-2013-43 (2013)
- [103] J. H. Ryu, P. B. Messersmith, H. Lee, Polydopamine surface chemistry: a decade of discovery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 7523–7540 (2018)
- [104] página da internet acessada 20/05/2023 14h45 sobre fórmula química <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/65340#section=2D-Structure>
- [105] página da internet acessada 20/05/2023 14h55 sobre fórmula química <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/93573#section=2D-Structure>
- [106] Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. "Elastomers, thermoplastic", in *Encyclopedia of polymer science and engineering*, John-Wiley & Sons, New York, 2a edição, vol. 5, 416 (1985).
- [107] Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E. *Thermoplastic elastomers*, Hanser Publishers (1987).
- [108] Mark, S. M., *Polymer Science Dictionary*, 460 (1989).

- [109] Evstatiev, M.; Schultz, J. M.; Petrovich, S.; Georgiev, G.; Fakirov, S.; Friedrich, K. J. *Appl. Polym. Sei.*, 67, 723 (1998).
- [110] Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. "Maleic and fumaric polymers", in *Encyclopedia of polymer science and engineering*, John-Wiley & Sons, New York, 23 edição, vol. 9, 225 (1985).
- [111] *The Index Merck*, 12a edição.
- [112] Perez-Camacho, O.; Gonzalez-Roa, C.; Navarro-Rodriguez, D.; Contreras, D. Z. *J. Appl. Polym. Sei.*, 64, 2519 (1997).
- [113] página da internet acessada 20/05/2023 15h10 sobre fórmula química <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7923#section=3D-Conformer>
- [114] Portal, L. L., Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a obtenção do Título de Mestre, Estudo da modificação química do copolímero de estirenobutadieno- estireno com anidrido maleico (2000).
- [115] Nachtigall, S. M. B., Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor, Poliolefinas funcionalizadas: Obtenção e utilização em misturas poliméricas (1999).
- [116] Nachtigall, S. M.B.; Baumhardt neto, R.; Mauler, R. S.; *Polymer Eng. And Science* (1999), 39 (4), 630.
- [117] página da internet acessada 20/05/2023 15h25 sobre fórmula química <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7187#section=3D-Conformer>
- [118] Tedesco, A.; Dissertação apresentada no programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção de título de mestre em Química, Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6 (2001).
- [119] Lu, B.; Chung, T.C.; *Macromolecules* (1999), 32, 2525-2533.

[120] Krey, P. F. Dissertação apresentada no programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção de título de mestre em Química, Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila e anidrido maléico como agente compatibilizante em blendas de PP e PET (2002).

[121]. Borsig, E.; J.M.S. – Pure Appl. Chem. (1999), A36 (11), 1699-1715.

[122] página da internet acessada 20/05/2023 15h05 homogeneizadores de laboratório tipo drays http://www.mh.ind.br/lab_homog.asp

[123] página da internet acessada 20/05/2023 15h45 prensa hidráulica para produção de filmes de espessura controlada http://www.mh.ind.br/lab_prensa.asp

"[124] Singh, B., Sharma, C., Sharma, S. - Fundamentals of extrusion processing. In Novel Food Processing

Technologies (2017); Nanda, V. & Sharma, S. New India Publishing Agency, New Delhi."

[125] Borges D. F. L., Nascimento A. R. W., Merlo G. A. D., Pereira, L. A. N., Da Silva P. H. S., Borges W. M. - Manual de extrusão da UFES-Vitória (2019)

[126] patente publica via página da internet acessada 20/05/2023 15h55 US patente N# US3146493

[127]. Rauwendaal, C. Polymer mixing: a self-study guide. Munich: Hanser/Gardner Publishers (1998).

[128] página da internet acessada 20/05/2023 16h25 <http://www.ccdm.ufscar.br/polimeros-ensaios-tecnologicos/ensaios-quimicos/microscopia-eletronica-de-varredura-mev-eds/>

[129] Peng, X.-F.; Mi, H.-Y.; Jing, X.; Yu, P.; Qu, J.-P.; Chen, B.-Y. Mater. Des. 2016, 101, 285.

[130] Tang, D.; Marchesini, F. H.; Cardon, L.; D'hooge, D. R. Macromol. Mater. Eng. 2020, 305, 2000340.

[131] R.E.S. Bretas, M.A. D'Ávila, Reologia de polímeros fundidos, 2nd ed., EdUFSCAR, São Carlos, 2005.

- [132] J. Aho, J.P. Boetker, S. Baldursdottir, J. Rantanen, Rheology as a tool for evaluation of melt processability of innovative dosage forms, *Int. J. Pharm.* 494 (2015) 623–642. doi:10.1016/j.ijpharm.2015.02.009.
- [133] A.Y. Malkin, A. Isayev, *Rheology: Concepts, Methods, and Applications*, 3rd ed., ChemTec Publishing, Toronto, 2017.
- [134] M. Elbadawi, *Polymeric Additive Manufacturing: The Necessity and Utility of Rheology*, in: *Polym. Rheol., InTech*, 2018: pp. 43–63. doi:10.5772/intechopen.77074.
- [135] S. Thomas, R. Muller, J. Abraham, *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites*, JohnWiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2016.
- [136] Siboni S., Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M., The solid surface free energy calculation II. The limits of the Zisman and of the “equation-of-state” approaches, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 454–472. doi:10.1016/j.jcis.2003.09.050.
- [137] página da internet acessada 20/05/2023 21h05 Biolin Scientific, Surface Free Energy | Measurements, (n.d.). <https://www.biolinscientific.com/measurements/surface-free-energy>.
- [138] Biolin Scientific, Surface free energy - theory and calculations, n.d.
- [139] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Patterned Nonadhesive surfaces: Superhydrophobicity and wetting regime transitions, *Langmuir.* 24 (2008) 1525–1533. doi:10.1021/la702239w.
- [140] J. Alves, R.B. Garcia, Estudo da adesão interfacial resina epóxi/fibra de carbono por medidas de ângulo de contato, *Rev. PubIICa.* 3 (2009) 1–8.
- [141] Ramachandran R., Nosonovsky M., Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 24988–24997. doi:10.1039/c5cp04462f.
- [141] Nosonovsky M., Bhushan B., Patterned Nonadhesive surfaces: Superhydrophobicity and wetting regime transitions, *Langmuir.* 24 (2008) 1525–1533. doi:10.1021/la702239w.
- [142] Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Science+Business Media, LLC (2007), doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9

- [143] Biolin Scientific, Influence of Surface Roughness on Contact Angle and Wettability, 2015. <http://www.spectraresearch.com/wp-content/uploads/2016/07/AT-TN-07-Surface-roughness-CA-wettability.pdf>
- [144] Leach R., ed., Characterisation of Areal Surface Texture, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-36458-7.
- [145] KEYENCE CORPORATION OF AMERICA, Introduction to Surface Roughness Measurement, 2019. [https://sernia.ru/upload/pdf_files/Introduction to surface roughness measurement.pdf](https://sernia.ru/upload/pdf_files/Introduction%20to%20surface%20roughness%20measurement.pdf).
- [146] Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval P., Wettability versus roughness of engineering surfaces, *Wear*. 271 (2011) 523–528. doi:10.1016/j.wear.2010.03.029.
- [147] Comyn J., Adhesion Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
- [148] Brandão M.R.G.P., Avaliação do Desempenho de Colas Hot-Melt para Embalagens Alimentares, Universidade de Aveiro, 2012.
- [149] página da internet acessada 19/03/2023 21h05 L. KINO Industry Co., Wetting behavior analysis (WBA/wetting envelopes) and intrinsic equilibrium contact angle (IECA), Article. (2019). <http://www.surface-tension.org/article/66.html>
- [150] Lewin, M; Mey Maron, A; Frank, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals, *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005) 429–441. doi:10.1002/pat.605.
- [151] Krevelen D.W.W. van, Nijenhuis K. te, Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2009.
- [152] Aqra F., Ayyad A., Surface energies of metals in both liquid and solid states, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6372–6379. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.123.
- [153] Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M., Siboni S., Morra M., The solid surface free energy calculation I. In defense of the multicomponent approach, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 434–453. doi:10.1016/j.jcis.2003.09.049.

- [154] Kwok D.Y., Neumann A.W., Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 81 (1999) 167–249. doi:10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
- [155] Bernardes P.C., Andrade N.J. de, Ferreira S.O., Sá J.P.N. de, Araújo E.A., Delatorre D.M.Z., Luiz L.M.P., Assessment of hydrophobicity and roughness of stainless steel adhered by an isolate of *Bacillus cereus* from a dairy plant, *Brazilian J. Microbiol.* 41 (2010) 984–992. doi:10.1590/S1517-83822010000400017.
- [156] Kallio T., Laine J., Stenius P., Intermolecular Interactions and the Adhesion of Oleic Acid, *J. Dispers. Sci. Technol.* 30 (2009) 222–230. doi:10.1080/01932690802500719.
- [157] Ptiček Siročić A., Hrnjak-Murčić Z., Jelenčić J., The surface energy as an indicator of miscibility of SAN/EDPM polymer blends, *J. Adhes. Sci. Technol.* 27 (2013) 2615–2628. doi:10.1080/01694243.2013.796279.
- [158] Hwang G., Lee C.H., Ahn I.S., Mhin B.J., Determination of reliable Lewis acid-base surface tension components of a solid in LW-AB approach, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 125–129. doi:10.1016/j.jiec.2010.12.009.
- [159] Sharifahmadian O., Salimijazi H.R., Fathi M.H., Mostaghimi J., Pershin L., Relationship between surface properties and antibacterial behavior of wire arc spray copper coatings, *Surf. Coatings Technol.* 233 (2013) 74–79. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.060.
- [160] Jia M., Lai Y., Tian Z., Liu Y., Calculation of the surface free energy of fcc copper nanoparticles, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 17 (2009) 015006. doi:10.1088/0965-0393/17/1/015006.
- [161] Švab I., Musil V., Šmit I., Makarovič M., Mechanical properties of wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with SEBS and SEBS-g-MA elastomers, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 1873–1880. doi:10.1002/pen.20897.
- [162] Milyaeva O.Y., Bykov A.G., Campbell R.A., Loglio G., Miller R., Noskov B.A., Polydopamine layer formation at the liquid – gas interface, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 579 (2019) 123637. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123637.
- [163] Correa, C. A.; Yamakawa, R. S.; Hage Jr., E. *Polímeros* 1999, 9, 76.

- [164] C.R. Rocha, A.R. Torrado Perez, D.A. Roberson, C.M. Shemelya, E. MacDonald, R.B. Wicker, Novel ABS-based binary and ternary polymer blends for material extrusion 3D printing, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 1859–1866. doi:10.1557/jmr.2014.158.
- [165] A.R. Torrado, C.M. Shemelya, J.D. English, Y. Lin, R.B. Wicker, D.A. Roberson, Characterizing the effect of additives to ABS on the mechanical property anisotropy of specimens fabricated by material extrusion 3D printing, *Addit. Manuf.* 6 (2015) 16–29. doi:10.1016/j.addma.2015.02.001.
- [166] Tim Osswald, N. Rudolph, *Polymer Rheology: Fundamentals and Applications*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, 2014.
- [167] C. Liu, J. Wang, J. He, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 3811–3818. doi:10.1016/S0032-3861(02)00201-X.
- [168] F. Ardakani, Y. Jahani, J. Morshedian, Dynamic viscoelastic behavior of polypropylene/polybutene-1 blends and its correlation with morphology, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 640–648. doi:10.1002/app.36324.
- [169] J. Honerkamp, J. Weese, A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra, *Rheol. Acta.* 32 (1993) 65–73. doi:10.1007/BF00396678.
- [170] Jyoti, J.; Dhakate, S. R.; Singh, B. P. *Compos. Part B Eng.* 2018, 154, 337.
- [171] R. Banerjee, S. Ray, A. Ghosh, Microstructure Development and Its Influence on the Properties of Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene/Polystyrene Blends, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 400. doi:10.3390/polym10040400.
- [172] Pal, R. *Rheology of Particulate Dispersions and Composites*; 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; Vol. 136.
- [173] Visakh, P. M.; Sabu, T.; Arup, K. C.; Mathew, A. P. *Advances in Elastomers I*; Visakh, P. M.; Thomas, S.; Chandra, A. K.; Mathew, A. P., Eds.; *Advanced Structured Materials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 11.
- [174] Visakh, P. .; Sabu, T.; Arup, K. C.; Mathew, A. P. *Advances in Elastomers II*; Visakh, P. M.; Thomas, S.; Chandra, A. K.; Mathew, A. P., Eds.; *Advanced Structured Materials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 12.

- [175] Yoo, T. W.; Yoon, H. G.; Choi, S. J.; Kim, M. S.; Kim, Y. H.; Kim, W. N. *Macromol. Res.* 2010, 18, 583.
- [176] S. Anandhan, P. P. De, S. K. De, S. Swayajith, A. K. Bhowmick, *Plast. Rubber Compos.* 2003, 32, 377.
- [177] P. Ezzati, I. Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi, *Iran. Polym. J.* 2008, 17, 265.
- [178] B. Afsari, M. K. Razavi Aghjeh, M. Hasanpour, *Rheol. Acta* 2020, 59, 399.
- [179] Afsari, B.; Razavi Aghjeh, M. K.; Hasanpour, M. *Rheol. Acta* 2020, 59, 399.
- [180] G. Basseri, M. Mehrabi Mazidi, F. Hosseini, M.K. Razavi Aghjeh, Relationship among microstructure, linear viscoelastic behavior and mechanical properties of SBS triblock copolymer-compatible PP/SAN blend, *Polym. Bull.* 71 (2014) 465–486. doi:10.1007/s00289-013-1071-4.
- [181] L. Zhang, B. Qiu, Y. Song, Q. Zheng, Molecular relaxation and dynamic rheology of “cluster phase”-free ionomers based on lanthanum(III)-neutralized low-carboxylated poly(methyl methacrylate), *RSC Adv.* 6 (2016) 66336–66345. doi:10.1039/C6RA10135F.
- [182] S. Ma, Y. Thio, Effect of Elastomeric Nanoparticles on Polystyrene/Organic Nanocomposites, *Int. J. Polym. Sci.* 2016 (2016) 1–9. doi:10.1155/2016/4269039.
- [183] D. Wang, Y. Li, X.M. Xie, B.H. Guo, Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends, *Polymer (Guildf).* 52 (2011) 191–200. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.019.
- [184] Nehra, R.; Maiti, S. N.; Jacob, J. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2018, 57, 1254.
- [185] Alves, S, T_TeseDSc_CapinaGrande=hlzqhv1612932611
- [186] J. Jyoti, A. S. Babal, S. Sharma, S. R. Dhakate, B. P. Singh, *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 2520.
- [187] Ahn, Y.; Kwak, S.-Y.; Song, Y.; Kim, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 1460.
- [188] J. Jyoti, B.P. Singh, A.K. Arya, S.R. Dhakate, Dynamic mechanical properties of multiwall carbon nanotube reinforced ABS composites and their correlation with entanglement density, adhesion, reinforcement and C factor, *RSC Adv.* 6 (2016) 3997–4006. doi:10.1039/C5RA25561A.

- [189] J. Jyoti, A.S. Babal, S. Sharma, S.R. Dhakate, B.P. Singh, Significant improvement in static and dynamic mechanical properties of graphene oxide–carbon nanotube acrylonitrile butadiene styrene hybrid composites, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 2520–2536. doi:10.1007/s10853-017-1592-6.
- [190] A. Hejna, M. Barczewski, J. Andrzejewski, P. Kosmela, A. Piasecki, M. Szostak, T. Kuang, Rotational Molding of Linear Low-Density Polyethylene Composites Filled with Wheat Bran, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1004. doi:10.3390/polym12051004.
- [191] Correa, C. A.; Razzino, C. A.; Hage, E. J. *Thermoplast. Compos. Mater.* 2007, 20, 323.
- [192] F. Walha, K. Lamnawar, A. Maazouz, M. Jaziri, Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11, *Polymers (Basel)*. 8 (2016) 61. doi:10.3390/polym8030061.
- [193] página da internet acessada 22/05/2023 21h25 sobre impressão 3D <https://3dprintingindustry.com/news/carpenter-technology-begins-production-3d-printing-industry-first-titanium-powder-116505/>
- [194] Hendrixson, S.; *Additive Manufacturing Magazine*, July 2018, Vol. 7, No 4, page 42
- [195] Deckart, C., Miller, D., *Energy Delivery for Selective Laser Sintering: Issues and Directions*, Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, 1995
- [196] Benda, J., *Temperature Controlled Selective Laser Sintering*, Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas 1994.
- [197] Nelson, J.C., *Selective Laser Sintering: A Definition of the Process and an Empirical Sintering Model*, Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin, Austin, Texas, 1993.
- [198] Vail, N.K., *Silicon Carbide Preforms for Metal Infiltration by Selective Laser Sintering of Polymer Encapsulated Powder*, Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, 1993.
- [199] D.J. da Silva, M.T. Escote, S.A. Cruz, D.F. Simião, A. Zenatti, M.S. Curvello, Polycarbonate/TiO₂ nanofibers nanocomposite: Preparation and properties, *Polym. Compos.* 39 (2018) E780–E790. doi:10.1002/pc.24232.

- [200] P.D. Lee, A. Chirazi, D. See, Modeling microporosity in aluminum-silicon alloys: A review, *J. Light Met.* 1 (2001) 15–30. doi:10.1016/S1471-5317(00)00003-1.
- [201] D.J. da Silva, H. Wiebeck, Current options for characterizing, sorting, and recycling polymeric waste, *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 36 (2020) 284–303. doi:10.1177/1477760620918603.
- [202] T.K. Das, P. Ghosh, N.C. Das, Preparation , development , outcomes , and application versatility of carbon fiber-based polymer composites : a review, (2019).
- [203] A. Dasari, Z.-Z. Yu, Y.-W. Mai, *Polymer Nanocomposites: Towards Multi-Functionality*, 1st ed., Springer London, London, 2016. doi:10.1007/978-1-4471-6809-6.
- [204] T.W. Yoo, H.G. Yoon, S.J. Choi, M.S. Kim, Y.H. Kim, W.N. Kim, Effects of compatibilizers on the mechanical properties and interfacial tension of polypropylene and poly(lactic acid) blends, *Macromol. Res.* 18 (2010) 583–588. doi:10.1007/s13233-010-0613-y.
- [205] J. Jyoti, S.R. Dhakate, B.P. Singh, Phase transition and anomalous rheological properties of graphene oxide-carbon nanotube acrylonitrile butadiene styrene hybrid composites, *Compos. Part B Eng.* 154 (2018) 337–350. doi:10.1016/j.compositesb.2018.08.100.
- [206] S. Anandhan, P.P. De, S.K. De, S. Swayajith, A.K. Bhowmick, Thermorheological studies of novel thermoplastic elastomeric blends of nitrile rubber (NBR) and scrap computer plastics (SCP) based on acrylonitrile–butadiene–styrene terpolymer (ABS), *Plast. Rubber Compos.* 32 (2003) 377–384. doi:10.1179/146580103225004144.
- [207] P. Ezzati, I. Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi, Correlation between the rheological behaviours and morphologies of PP/EPDM blends in various dynamic vulcanization systems, *Iran. Polym. J.* 17 (2008) 265–272.
- [208] C.A. Correa, C.A. Razzino, E. Hage, Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene—Wood Composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 20 (2007) 323–339. doi:10.1177/0892705707078896.
- [209] X. Yan, C. Wang, W. Xiong, T. Hou, L. Hao, D. Tang, Thermal debinding mass transfer mechanism and dynamics of copper green parts fabricated by an innovative 3D printing method, *RSC Adv.* 8 (2018) 10355–10360. doi:10.1039/c7ra13149f.

- [210] M. Nikzad, S.H. Masood, I. Sbarski, Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling, *Mater. Des.* 32 (2011) 3448–3456. doi:10.1016/j.matdes.2011.01.056.
- [211] X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, Z. Sun, 3D Printable Graphene Composite, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–7. doi:10.1038/srep11181.
- [212] S. Dul, L. Fambri, A. Pegoretti, Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 85 (2016) 181–191. doi:10.1016/j.compositesa.2016.03.013.
- [213] S. YETGİN, Characterization of lubricant polyethylene waxes, *Eur. J. Tech.* 10 (2020) 489–500. doi:10.36222/ejt.718423.
- [214] W. Ciesińska, B. Liszyńska, J. Zieliński, Selected thermal properties of polyethylene waxes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 1439–1443. doi:10.1007/s10973-016-5706-1.
- [215] L. Shen, J. Severn, C.W.M. Bastiaansen, Drawing behavior and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene blends with a linear polyethylene wax, *Polymer (Guildf)*. 153 (2018) 354–361. doi:10.1016/j.polymer.2018.01.083.
- [216] página da internet sobre informações para redução de custo do processo de impressão 3D (página acessada em 20/01/2022) <https://all3dp.com/1/20-thrifty-tips-to-help-reduce-the-cost-of-3d-printing/>
- [217] Kayano, Y.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, 38, 1885 (1997).
- [218] Singh, R. P. *Prog. Polym. Sei.* , 17, 251 (1993).
- [219] Gallucci, R. R.; Going, R. C. *J. Appl. Polym. Sei.*, 27, 425 (1982).
- [220] Oshinsi, A. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* , 33, 26R (1992).
- [221] Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, 35, 1399 (1994).
- [222] Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, 35, 1386 (1994).
- [223] Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J Appl. Polym. Sei.*, 54, 339 (1994).
- [224] González-Montiel, A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, 36, 4587 (I 995).

- [225] Hermans, P.H.; Weidinger, A. Estimation of crystallinity of some polymers from X-ray intensity measurements. *J. polym.sci* (1949), v.4, p.709-723.
- [226]. Hermans, P.H.; Weidinger, A. Estimation of crystallinity of some polymers from X-ray intensity measurements. *J. polym.sci* (1949), v.4, p.709-723.
- [227] Ezzati, P.; Ghasemi, I.; Karrabi, M.; Azizi, H. *Iran. Polym. J.* 2008, 17, 265.
- [228] página da internet acessada 05/02/2023 22h10 Manual de extrusão da empresa Innova <https://innova.com.br/wp-content/uploads/2019/06/manual-de-extrusao.pdf>
- [229] Wen F., Cao y., Y. Zhou, On Studying Surface and Nanomechanical Properties of Ti-O Films by Alkali Treatment, *Appl. Mech. Mater.* 138–139 (2011) 821–825. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.138-139.821.
- [230] Jordanov I., Mangovska B., Characterization on Surface of Mercerized and Enzymatic Scoured Cotton after Different Temperature of Drying, *Open Text. J.* 2 (2009) 39–47. doi:10.2174/1876520300902010039.
- [231] Bourmaud A., Riviere J., Le Duigou A., Raj G., Baley C., Investigations of the use of a mussel-inspired compatibilizer to improve the matrix-fiber adhesion of a biocomposite, *Polym. Test.* 28 (2009) 668–672. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.04.006.
- [232] G. Basseri, M. Mehrabi Mazidi, F. Hosseini, M. K. RazaviAghjeh, *Polym. Bull.* 2014, 71, 465.
- [233] L. Zhang, B. Qiu, Y. Song, Q. Zheng, *RSC Adv.* 2016, 6, 66336.
- [234] S. Ma, Y. Thio, *Int. J. Polym. Sci.* 2016, 2016, 1.
- [235] J. Jyoti, B. P. Singh, A. K. Arya, S. R. Dhakate, *RSC Adv.* 2016, 6, 3997.
- [236] A. Hejna, M. Barczewski, J. Andrzejewski, P. Kosmela, A. Piasecki, M. Szostak, T. Kuang, *Polymers* 2020, 12, 1004.
- [237] C. A. Correa, C. A. Razzino, E. Hage, *J. Thermoplast. Compos.Mater.* 2007, 20, 323.
- [238] F. Walha, K. Lamnawar, A. Maazouz, M. Jaziri, *Polymers* 2016, 8, 61.
- [239] Sakai, T.; Screw extrusion technology—past, present and future, *POLIMERY* 2013, 58, nr 11—12.

[240] Nosonovsky M., Bhushan B., Patterned Nonadhesive surfaces: Superhydrophobicity and wetting regime transitions, *Langmuir*. 24 (2008) 1525–1533. doi:10.1021/la702239w.

Material Complementar

Figura 64: aspecto da amostra de ABS + cobre recoberto com polidopamina + SEBS-g-MA recém retirada da câmara de processamento drais



Figura 65: visual da prensa utilizada no momento da produção da placa da amostra



Figura 68: gráfico de gráfico de van-Gurp-Palmen para as amostras testadas na temper. 230°C

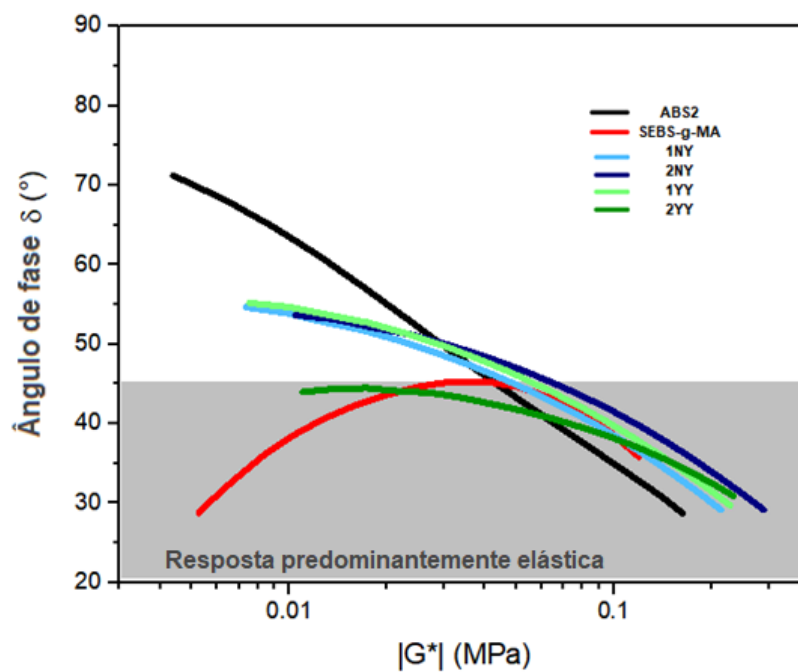


Figura 69: Gráfico de Han (G' versus G'') para amostras testadas na temper. 230°C

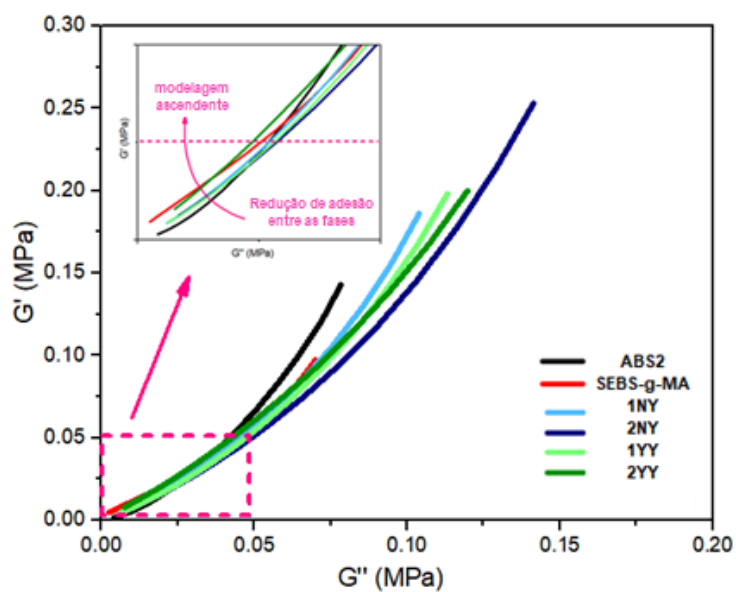


Figura 70: Microscopias utilizadas para cálculos de diâmetro médio do cobre *Metalpó.

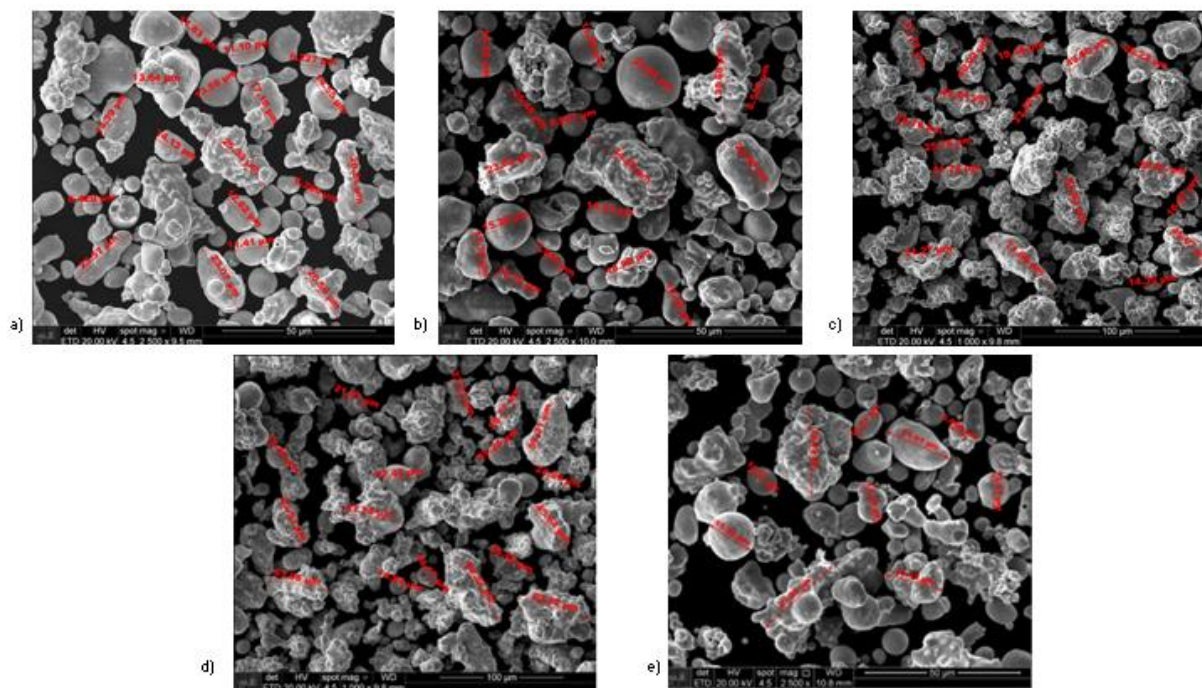


Tabela 40: Valores obtidos das microscopias utilizados para o cálculo de diâmetro médio do cobre *Metalpó (valores em μ m).

a	b	c	d	e
11,83	16,22	51,74	21,97	10,57
11,1	11,8	40,92	27,03	29,05
8,227	22,94	19,18	28,77	10,51
13,64	33,58	49,8	25,24	21,61
13,59	8,528	26,22	24,9	5,659
17,18	23,62	46,24	19,44	12,76
14,39	34,26	23,26	27,49	12,01
14,13	23,06	28,76	43,53	15,3
25,33	15,26	25,76	57,78	29,29
6,204	14,43	41,74	45,64	19,45
26,81	17,76	53,83	53,96	
6,42	16,16	39,81	14,94	
12,62	7,955	16,67	18,17	
23,57	18,89	45,87	69,52	
23,07	12,58	51,27	35,49	
11,41		74,86	63,92	
20,59		14,35		
média			15,3	
desvio			5,26	

Figura 71: Microscopia utilizada para cálculos de diâmetro médio do cobre Sigma.

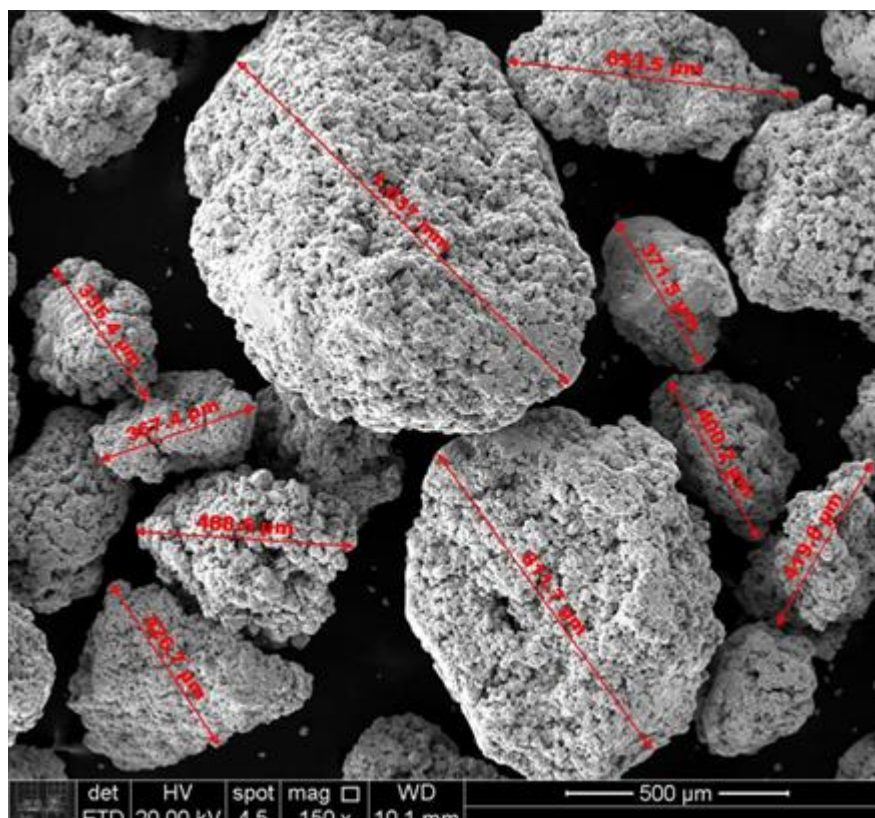


Tabela 41: Valores obtidos da microscopia utilizados para o cálculo de diâmetro médio do cobre Sigma (valores em μm).

cobre Sigma	635,5
	371,5
	355,4
	367,4
	400,2
	419,9
	466,6
	611,7
	426,7
média	450,6
desvio	80,4

Figura 72: Imagens comparativas entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1NN

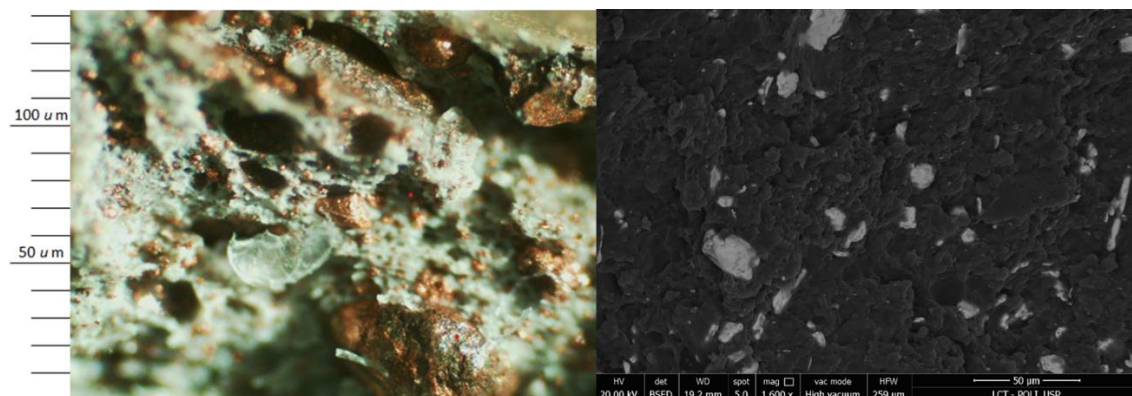


Figura 73: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1YN

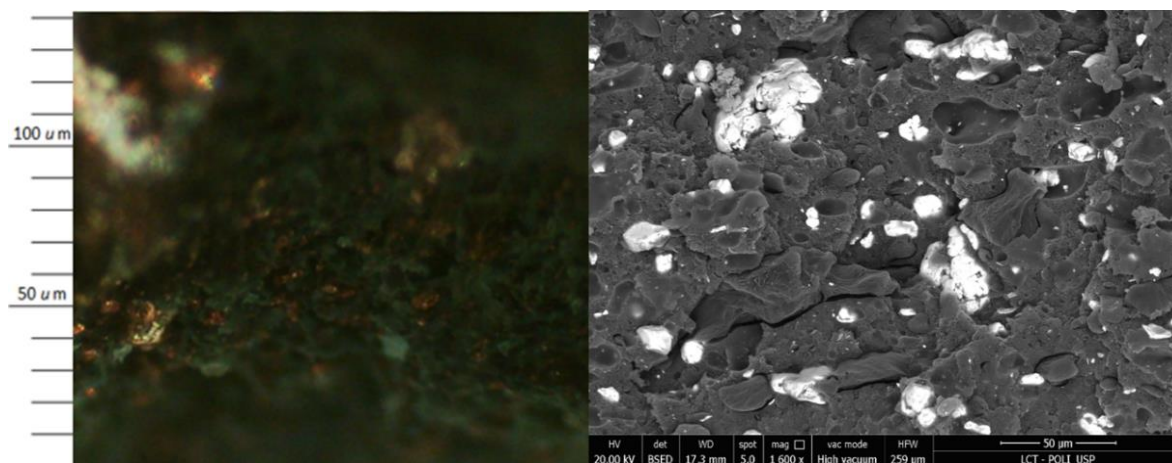


Figura 74: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1NY

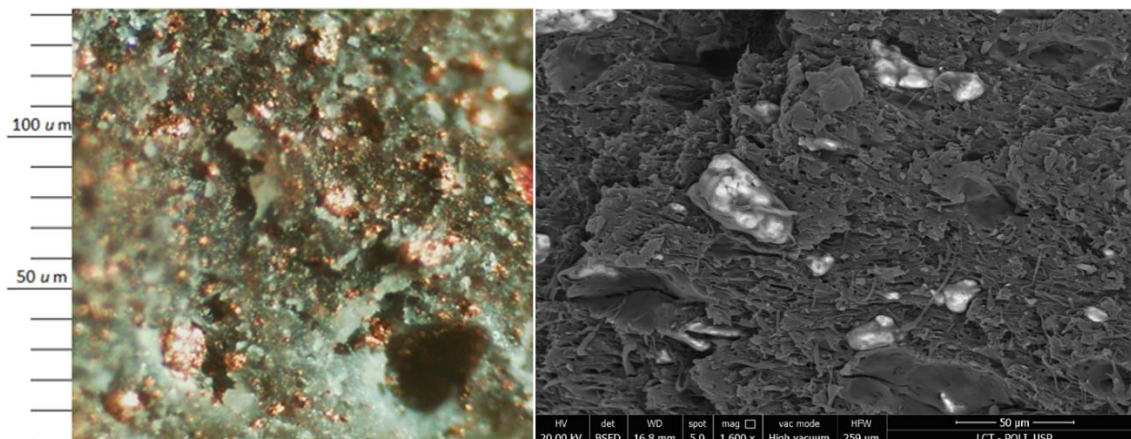


Figura 75: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 1YY

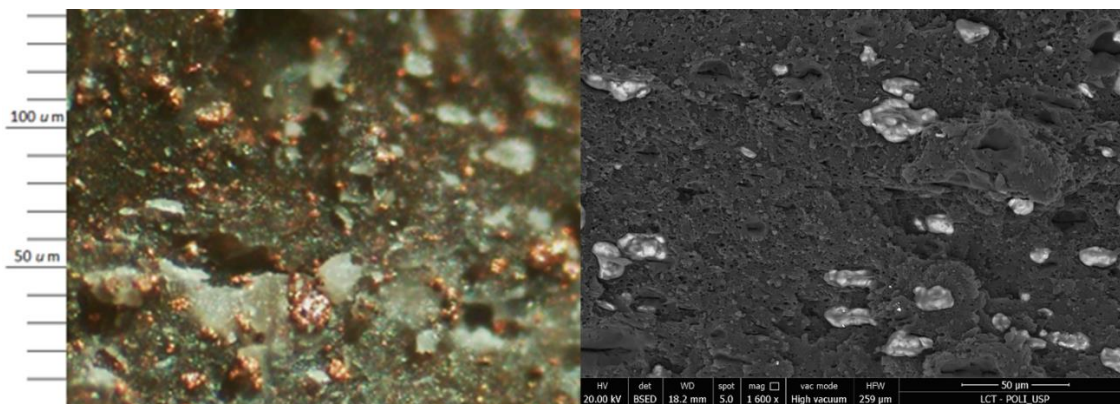


Figura 76: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2NN

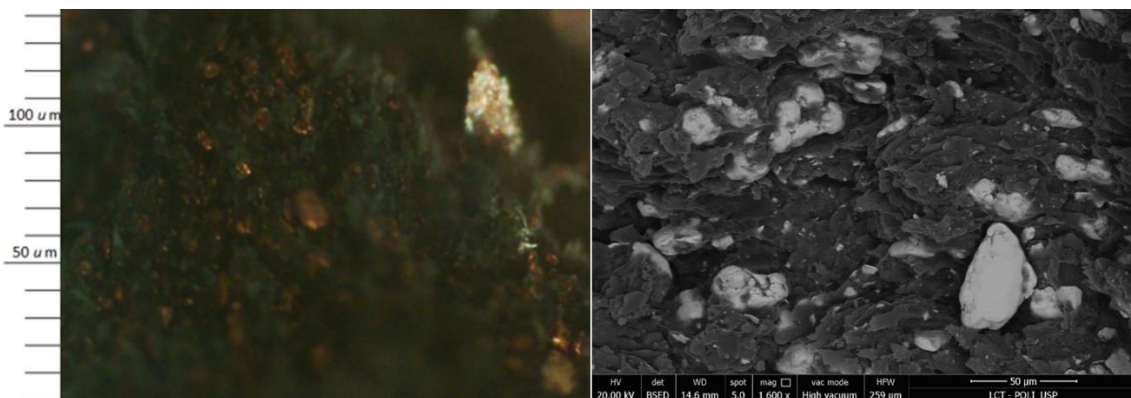


Figura 77: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2YN

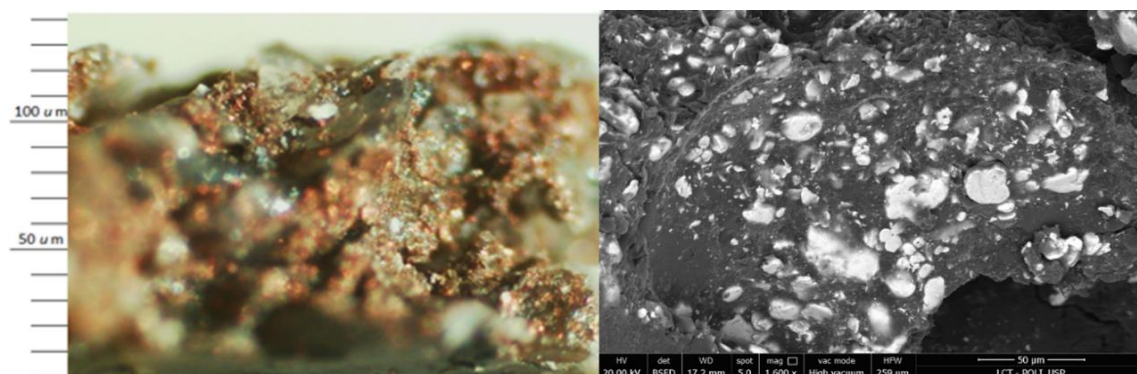


Figura 78: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2NY

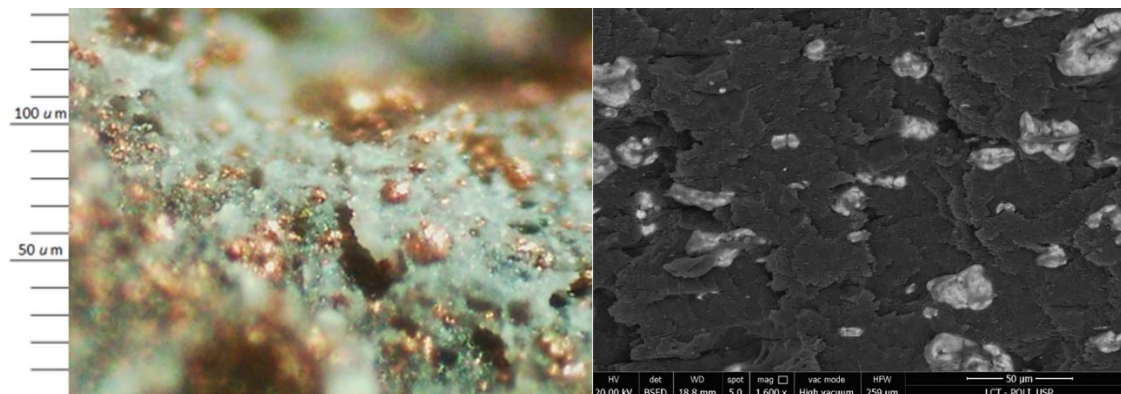


Figura 79: Figura comparativa entre microscopia óptica versus SEM da amostra 2YY

