

Joffre Luis Brito Guaricela

FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/NEGRO DE FUMO CONDUTOR (PVDF/NFC) POR SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng
Coorientador: Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Guaricela, Joffre Luis

FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/NEGRO DE FUMO CONDUTOR (PVDF/NFC) POR SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER / Joffre Luis Guaricela ; orientador, Carlos Henrique Ahrens, coorientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, 2017.

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Manufatura Aditiva. 3. Sinterização seletiva a laser. 4. Poli(fluoreto de vinilideno). 5. Negro de Fumo. I. Ahrens, Carlos Henrique . II. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

Joffre Luis Brito Guaricela

FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/NEGRO DE FUMO CONDUTOR (PVDF/NFC) POR SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Mecânica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 22 de Setembro de 2017

Prof. Jonny Carlos da Silva, Dr.
Coordenador do PPGEM

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng – Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng – Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Paulo Antonio Pereira Wendhausen, Dr. Eng
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Aurélio da Costa Sabino Netto, Dr. Eng
Instituto Federal de Santa Catarina

Prof.^a Claudia Merlini, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico a Deus por renovar minhas
forças e, à minha família por acreditar
em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Henrique Ahrens, pela orientação, incentivo, oportunidade e confiança atribuída.

Aos professores Guilherme Barra e Claudia Merlini, pela coorientação e parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Ao laboratório NIMMA e POLICOM, pelo suporte oferecido.

Aos colegas dos laboratórios NIMMA e POLICOM por estarem dispostos a ajudar durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Gabriel pela disponibilidade na execução dos ensaios mecânicos.

À Sílvia e Adriana pela disponibilidade na realização das análises para o desenvolvimento deste trabalho.

À Raquel por sua companhia e apoio e, aos meus amigos Brayan e Andrés por me ajudarem no decorrer deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Sim, tu és a minha rocha e a minha fortaleza; por amor do teu nome, conduze-me e guia-me”.

Salmo 31:3

RESUMO

A sinterização seletiva a laser (SLS) é um dos processos de manufatura aditiva, baseado na fusão em leito de pó, mais empregado para materiais poliméricos. Embora diversas pesquisas apontem a poliamida 12 (PA12) como sendo um dos materiais poliméricos mais utilizados no processo de SLS, porém cresce o interesse pela avaliação de outros materiais, com o objetivo de ampliar as possibilidades de aplicação deste processo de fabricação, neste contexto, materiais compósitos, como o poli (fluoreto de vinilideno)/negro de fumo condutor (PVDF/NFC), se apresentam como uma interessante alternativa a ser investigada. Visando compreender os efeitos causados pelos parâmetros que controlam o processo de SLS sobre propriedades elétricas e mecânicas de compósitos de PVDF/NFC este trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa foi realizada a caracterização das matérias-primas (PDVF e NFC), enquanto na segunda procurou-se investigar a influência dos parâmetros de processamento (potência do laser, velocidade de varredura e espaçamento entre linhas) na qualidade de amostras fabricadas com PVDF de uma camada só, em um equipamento SLS desenvolvido em laboratório. Na terceira etapa foram obtidas amostras com diferentes frações mássicas de NFC na matriz de PVDF com o objetivo de avaliar o efeito dos parâmetros de processo assim como as alterações na condutividade elétrica e correlacionar com propriedades mecânicas. Para a caracterização dos materiais e amostras foram utilizadas técnicas de calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, identificação de tamanho e distribuição de partícula, análise dimensional, condutividade elétrica e ensaios mecânicos. Os resultados evidenciaram que em potências de 15 W as partículas de PVDF começam a degradar. Foi observado que com o aumento da porcentagem de NFC, aumenta a porosidade e espessura das amostras PVDF/NFC. Foram obtidos valores de condutividade elétrica em torno de 10^{-4} S/cm, módulo elástico em torno de 60 MPa e tensão máxima em torno de 23 MPa no compósito com adição de 0,5% de NFC, existindo um decréscimo das propriedades mecânicas para o compósitos com 1%NFC. Os resultados alcançados neste estudo evidenciaram ser possível fabricar compósitos de PVDF/NFC com valores de condutividade elétrica comparáveis com o silício, evidenciando a potencialidade de sua fabricação pelo processo SLS.

Palavras-chave: manufatura aditiva, sinterização seletiva a laser, poli (fluoreto de vinilideno), negro de fumo condutor, impressão 3D.

ABSTRACT

The selective laser sintering (SLS) is an additive manufacturing processes, based on fusion in bed of powder, more employed for polymeric materials. Although several polls point 12 polyamide (PA12) as being one of the most widely used polymeric materials in the process of SLS, but there is a growing interest in the evaluation of other materials, with the aim of expanding the possibilities of application of the manufacturing process, in this context, composite materials such as poly (vinylidene fluoride)/ conductive carbon black (PVDF/NFC), present as an interesting alternative to be investigated. In order to understand the effects caused by the parameters that control the SLS process on electrical and mechanical properties of composites of PVDF/NFC, this work was divided into three stages. In the first step the characterization of raw materials (PDVF and NFC), while in second sought to investigate the influence of the processing parameters (laser power, scan speed and line spacing) on quality of samples made of PVDF from one layer only, in a laboratory developed SLS. In the third step samples were obtained with different mass fractions of NFC in the array of PVDF with the purpose to evaluate the effect of the process parameters as well as the changes in the electrical conductivity and correlate with mechanical properties. For the characterization of materials and samples were used differential scanning calorimetry techniques, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, identification of particle size and distribution, dimensional analysis, electrical conductivity and mechanical tests. The results showed that in powers of 15W PVDF particles begin to degrade. It was observed that with the increased percentage of NFC, increases the porosity and thickness of samples PVDF/NFC. Electrical conductivity values were obtained around 10^{-4} S/cm, elastic modulus around 60 MPa and maximum tension around 23 MPa in the composite with addition of 0,5% and a decrease of NFC mechanical properties for composites with 1% NFC. The results achieved in this study showed that it is possible to fabricate composites of PVDF/NFC with values of electrical conductivity comparable to the silicon, demonstrating the potential of your SLS process manufacturing.

Keywords: additive manufacturing, selective laser sintering, polyvinylidene fluoride, conductive carbon black, 3D printing

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Crescimento da MA em termos de fabricantes (barras inferiores) e peças produzidas (barras superiores).	30
Figura 2– Número de artigos e palavras chave por ano.	31
Figura 3– Processo de coalescência das partículas de polímero.	34
Figura 4– Etapas de pré-processamento da peça a ser construída em um equipamento de SLS.	35
Figura 5– Esquema simplificado de um equipamento de SLS.	35
Figura 6– Esquema dos principais parâmetros no processo de SLS.	36
Figura 7– Esquema do efeito escada em relação ao modelo 3D e geometria construída.	38
Figura 8– Estratégias de construções comuns ao processo SLS.	39
Figura 9– Principais propriedades no processamento de pó por SLS.	41
Figura 10– Curva DSC com a janela de sinterização do processo SLS.	42
Figura 11– Exemplos de problemas apresentados na SLS com janela de sinterização pequena: a) ondulações e perda da definição exata b) cristalização prematura.	43
Figura 12– Diferentes formas de partículas utilizadas para SLS.	44
Figura 13– Estrutura da unidade de repetição do PVDF.	45
Figura 14– Tipos de arranjos de NF: a) partícula, b) agregado, c) agregados.	46
Figura 15– Imagem obtida por MEV da partícula de: (a) PA 12puro (b) PA12/negro de fumo.	49
Figura 16– Equipamento de SLS-NIMMA: a) vista geral b) vista da câmara de fabricação.	53
Figura 17– Etapas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.	54
Figura 18– Geometria, dimensões e trajetória utilizadas na fabricação das amostras.	56
Figura 19– Posicionamento das amostras na câmara de construção.	56
Figura 20– Análise TGA do pó de PVDF.	64
Figura 21– Análise TGA do NFC.	65
Figura 22– Curva de DSC indicando a “janela de sinterização” do pó de PVDF.	66
Figura 23– Micrografias de imagens obtidas por MEV do pó de PVDF com magnificações de X100 e X200.	67
Figura 24– Micrografias de imagens obtidas por MEV do negro de fumo condutor com magnificações de X500 e X1500.	68
Figura 25– Amostras reprovadas (1 e 3) e aprovada (2 e 4), do estudo preliminar.	69
Figura 26– Amostras selecionadas para análise: (1) P6,5V200S0,1 (2) P6,5V300S0,1 (3) P6,5V400S0,1 (4) P6,5V300S0,05 (5) P6,5V300S0,2.	70
Figura 27– Imagens por MEV das superfícies das amostras sinterizadas de PVDF com a densidade de energia e tratadas por ImageJ.	71

Figura 28– Imagens por MEV da secção transversal das amostras sinterizadas de PVDF com magnificações de 100X e 500X.	74
Figura 29– Amostra aprovada (1) e reprovada (2).	77
Figura 30– Amostras PVDF/NFC: (1) 0,25% NFC (2) 0,5 NFC (3) 0,75% NFC (4) 1% NFC.	78
Figura 31– Comportamento da adição de NFC na condutividade eléctrica das misturas PVDF/NFC.	79
Figura 32– Gráfico do $\log \sigma$ versus $\log (f-f_p)$ para as misturas PVDF/NFC.	80
Figura 33– Imagens por MEV das superfícies das amostras de PVDF/NFC.	81
Figura 34– Imagens por MEV da secção transversal das amostras PVDF/NFC.	83
Figura 35– Curva de tensão versus deformação do PVDF e PVDF/NFC.	85
Figura 36– Curvas de TGA do PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.	87
Figura 37– Curvas do DTG do PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.	87
Figura 38– Curva de distribuição e tamanho de partícula do PVDF.	103
Figura 39– Curva de distribuição e tamanho de partícula do NFC.	103
Figura 40– Curva de TGA da amostra PVDF puro.	104
Figura 41– Curva de TGA da mistura 0,5%NFC.	104
Figura 42– Curva de TGA da mistura 1%NFC.	105
Figura 43– Curva de DSC do PVDF puro.	105
Figura 44– Curva de DSC da mistura 0,5%NFC.	106
Figura 45– Curva de DSC da mistura 1%NFC.	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1– Tipos de processos de MA de acordo com ISO/ASTM 52900.32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Efeito das propriedades e composição química da superfície na condutividade do negro de fumo.....	47
Tabela 2– Propriedades do PVDF.....	51
Tabela 3– Características do NFC.....	52
Tabela 4– Características do equipamento SLS utilizado.....	52
Tabela 5– Parâmetros de processamento escolhidos no estudo preliminar de fabricação de amostras de PVDF puro.....	55
Tabela 6– Distribuição e tamanho de partículas do pó de PVDF.....	63
Tabela 7– Distribuição e tamanho de partículas do NFC.....	63
Tabela 8– Grau de cristalinidade do pó de PVDF.....	67
Tabela 9– Parâmetros de processamento escolhidos no processo de SLS.....	69
Tabela 10– Análise dimensional da espessura.....	75
Tabela 11– Valores de condutividade e critérios qualitativos das amostras.....	78
Tabela 12– Valor de f_p e expoente crítico para limiar de percolação.....	81
Tabela 13– Análise dimensional da espessura das amostras PVDF/NFC.....	84
Tabela 14– Propriedades mecânicas do PVDF e PVDF/NFC.....	85
Tabela 15– Valores de temperatura de fusão e cristalização das amostras PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.....	88
Tabela 16– Grau de cristalinidade das amostras PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.....	89
Tabela 17 – Parâmetros de fabricação utilizados no estudo preliminar.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Tridimensional
3DP	Impressão Tridimensional
ABS	Poli (acrilonitrila-cobutadieno-co-estireno)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD	Desenho Assistido por Computador
CERMAT	Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMD	Deposição Direta de Metal
DMLS	Sinterização Direta de Metais a Laser
DP	Desvio Padrão
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Primeira Derivada
EBM	Fusão por Feixe de Elétrons
EBW	Soldagem por Feixe de Elétrons
EMC	Engenharia Mecânica
EOS	<i>Electro Optical Systems</i>
FDM	Modelagem por Fusão e Deposição
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
FGM	Materiais com Gradientes Funcionais
IQ-USP	Universidade de São Paulo do Instituto de Química
ISI	<i>International Scientific Instruments</i>
ISO	Organização Internacional para Padronização
LCP	Laboratório de Controle de Processos
LENS	Conformação Próxima ao Formato Final via Laser
LOM	Manufatura de Objeto por Laminação
LS	Sinterização a Laser
MA	Manufatura Aditiva
ME	Módulo de Elasticidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIMMA	Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes
NF	Negro de Fumo
NFC	Negro de Condutor
PA 11	Poliamida 11

PA 12	Poliamida 12
PC	Policarbonato
PCTFE	Policlorotrifluoroetileno
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade
PEBD	Poliétileno de Baixa Densidade
PEEK	Poliéter-éter-cetona
PFA	Perfluoroalcóixido
PMMA	Polimetil-Metacrilato
POLICOM	Laboratório de Pesquisa em Polímero e Compósitos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Poli (Fluoreto de Vinilideno)
PZT	Cerâmica Piezoelétrica Titânio-Zirconato de Chumbo
RPM	Rotações por minuto
SL	Estereolitografia
SLA	<i>Stereolithography Apparatus</i>
SLM	Fusão Seletiva a Laser
SLS	Sinterização Seletiva a Laser
STL	<i>Standard Tessellation Language</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
VITROCER	Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampere
°C	Grau Celsius
°C/min	Grau Celsius por Minuto
ΔG	Energia Livre de Gibbs
ΔH	Varição de Entalpia
%	Porcentagem
σ	Condutividade Elétrica
ρ	Resistividade Elétrica
μm	Micrometros
cm^{-1}	Por Centímetro
$\Omega.\text{cm}$	Ohm por Centímetro
BET	Área Superficial Específica
CO ₂	Dióxido de Carbono
ED	Densidade de Energia
DBP	Adsorção de Dibutilftalato
d	Diâmetro do suporte da amostra
g	Distância entre suporte da amostra e o anel de segurança
g	Gramas
g/cm^2	Gramas por Centímetro Quadrado
h	Espessura da Camada
I	Corrente
J	Joule
J/g	Joule por Grama
J/mm ²	Joule por Milímetro Quadrado
J/s	Joule por Segundo
cm	Centímetro
mm	Milímetro
mm/s	Milímetro por Segundo
m ² /g	Metro Quadrado por Grama
nm	Nanômetro
MPa	Megapascal
P	Potência do Feixe do Laser
T _b	Temperatura na câmara
T _c	Temperatura de Cristalização
T _{pc}	Temperatura pico de Cristalização

T_{ci}	Temperatura de Cristalização Inicial
T_{cf}	Temperatura de Cristalização Final
T_d	Temperatura de Degradação
T_m	Temperatura de Fusão
T_{mi}	Temperatura de Fusão Inicial
T_{mf}	Temperatura de Fusão Final
T_{mp}	Temperatura pico de Fusão
T_g	Temperatura de Transição Vítreá
T_s	Temperatura de processamento durante a SLS.
s	Segundos
S	Espaçamento entre Linhas
$S.cm^{-1}$	Siemens por Centímetro
V	Velocidade de Varredura
V	Volts
V	Diferença de Potencial Elétrico
X_c	Grau de Cristalinidade
W_s	Janela de Sinterização
w	Espessura
W	Watts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS.....	28
1.1.1 Objetivo geral	28
1.1.2 Objetivos específicos.....	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 MANUFATURA ADITIVA (MA)	29
2.2 SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER (SLS)	32
2.3 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DO PROCESSO SLS	34
2.4 PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE SLS	36
2.4.1 Densidade de energia.....	37
2.4.2 Espessura de camada	38
2.4.3 Temperatura na plataforma do pó	38
2.4.4 Atmosfera da câmara	39
2.4.5 Estratégia de construção	39
2.5 PROPRIEDADES DE MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA SLS	39
2.5.1 Propriedades intrínsecas	41
2.5.2 Propriedades extrínsecas	43
2.6 POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)	44
2.7 NEGRO DE FUMO	45
2.7.1 Características do Negro de fumo	46
2.8 PESQUISAS NA ÁREA DE SLS DE POLÍMEROS COM CARGAS CONDUTORAS	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	51
3.1.1 Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF).....	51
3.1.2 Negro de Fumo Condutor	51
3.2 EQUIPAMENTO SLS PARA FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	52
3.3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	53
3.3.1 Etapa 1: Moagem criogênica e caracterização das matérias- primas	54
3.3.2 Etapa 2: Determinação dos parâmetros de fabricação para amostras de PVDF puro	55
3.3.3 Etapa 3: Fabricação e avaliação dos compósitos PVDF/NFC	57
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	58
3.4.1 Análise de distribuição e tamanho de partículas	58
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	58
3.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	59

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
3.4.5 Condutividade elétrica	59
3.4.6 Ensaios mecânicos	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	63
4.1.1 Análise de distribuição e tamanho de partículas	63
4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	64
4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	65
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.2 ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO PARA AMOSTRAS PVDF PURO	68
4.2.1 Avaliação das microestruturas das amostras PVDF puro	71
4.3 ETAPA 3: FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS PVDF/NFC	77
4.3.1 Avaliação das amostras PVDF/NFC e medição da condutividade elétrica	77
4.3.2 Avaliação das microestruturas das amostras PVDF/NFC	81
4.3.3 Ensaios mecânicos	84
4.3.4 Análise termogravimétrico (TGA)	86
4.3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	88
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
5.1 CONCLUSÃO	91
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	92

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os processos chamados de manufatura aditiva (MA), ou impressão 3D, têm recebido grande atenção de pesquisadores e da indústria. De acordo com Luo *et al.* (2002), dentre os processos de manufatura aditiva, a técnica de sinterização seletiva a laser (SLS), baseada na sinterização ou fusão em leito de pó, se destaca por permitir a manufatura de uma ampla variedade de peças, a partir de materiais particulados poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos. Uma vantagem atribuída a essa técnica é a possibilidade de controlar a composição e a microestrutura de um componente, em função das necessidades de sua aplicação (TAN *et al.*, 2003).

Se tratando de materiais poliméricos, diversas pesquisas apontaram a PA12 como um dos materiais mais apropriados e amplamente utilizados para o processo de SLS (AMADO *et al.*, 2011). Esta situação é considerada por muitos pesquisadores como um fator limitador para uma maior disseminação da SLS para materiais poliméricos no meio industrial.

Outros materiais poliméricos que têm sido investigados, além da PA12 tais como o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poli(metacrilato de metila) (PMMA) policarbonato (PC), poliestireno (PS). Outro material de grande interesse industrial é o poli(fluoreto de vinilideno), devido às suas características piezoelétricas, juntamente com excelentes propriedades químicas e mecânicas obtidas por outros processos de fabricação (DÜNKI, 2010; MERLINI, 2014). Apesar destas características vantajosas, poucas são as pesquisas envolvendo o processamento do referido material pela técnica de SLS, evidenciando o pouco conhecimento existente em relação às possibilidades que oferece em termos de aplicações.

O uso do negro de fumo condutor (NFC) é apontado por pesquisadores como sendo uma excelente alternativa a ser empregada na matriz polimérica para conferir condutividade elétrica, em função do baixo custo deste material em relação ao nanotubo de carbono e grafeno. Compósitos poliméricos com NFC, obtidos por métodos convencionais são usados em aplicações como blindagem de cabos elétricos, peças elétricas especiais em veículos e em eletrodos para células de combustível (PACZOSA-BATOR, 2012; PANTEA *et al.*, 2003).

Materiais compósitos com matriz polimérica empregando-se, por exemplo, pós de grafite, nanotubos de carbono e negro de fumo, têm sido investigados pela técnica de SLS (HO *et al.*, 2002; LEITE, 2007; PAGGI, 2008; RIETZEL, 2011; SCHMID *et al.*, 2014; ZHU *et al.*,

2016). De acordo com Paggi (2008), dentre os aditivos condutores, o NFC, em diferentes proporções junto ao pó, pode ser utilizado para diminuir a resistividade elétrica dos componentes fabricados por SLS, bem como resultar em um compósito com propriedades mecânicas controladas.

Considerando que a SLS permite que se obtenham peças com uma determinada porosidade, uma hipótese a ser investigada é a possibilidade de preencher estes espaços (poros) com partículas de NFC, na matriz polimérica do poli(fluoreto de vinilideno) e assim buscar promover uma interligação entre as partículas deste material na matriz polimérica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade de utilizar compósitos de PVDF/NFC, na fabricação por sinterização seletiva a laser.

1.1.2 Objetivos específicos

- Correlacionar a morfologia e propriedades térmicas do PVDF e NFC com os parâmetros de processamento utilizados na fabricação de amostras em um equipamento de SLS;

- Avaliar a influência das variáveis do processo na morfologia e propriedades de amostras de PVDF e PVDF/NFC obtidas por SLS, de modo a identificar os parâmetros mais adequados para sua fabricação.

- Investigar o efeito da concentração de NFC incorporado na matriz de PVDF nas propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MANUFATURA ADITIVA (MA)

Inicialmente designados como “prototipagem rápida”, ao final da década de 1980, os processos de fabricação baseados na adição de material em camadas planas (fatia-a-fatia), tinham como objetivo a fabricação rápida de protótipos para avaliação geométrica, dimensional ou propriedades mecânicas (VOLPATO *et al.*, 2007). Atualmente, o processo é conhecido como manufatura aditiva (MA) (do inglês, *additive manufacturing*) ou, impressão 3D. Segundo Alberti; Silva e D’Oliveira (2014), a modificação deste termo ocorreu principalmente, em decorrência do processo não estar limitado somente à fabricação de protótipos, mas também incluir a fabricação de produtos finais.

Esta tecnologia permite aos usuários criarem e personalizarem produtos de geometria complexa a baixos custos de fabricação e, em tempos consideravelmente curtos, oferecendo uma resposta imediata às necessidades do mercado (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2015; ZHU *et al.*, 2016).

Segundo a norma ISO/ASTM 52900; 2015, a MA é definida como:

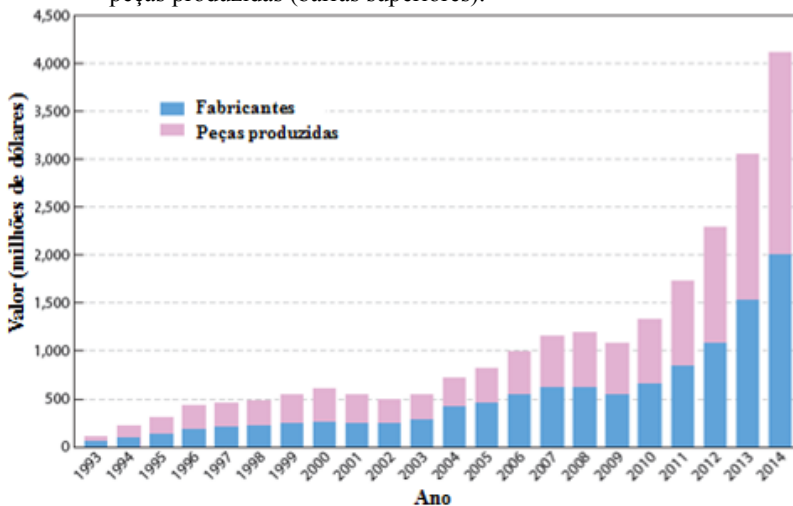
“processo de fabricação baseado na união de materiais para a construção de objetos, a partir de dados de modelos 3D, geralmente, camada a camada em oposição aos processos tradicionais baseados em tecnologias de fabricação subtrativa. Sinônimos: fabricação aditiva, processos aditivos, técnicas aditivas, fabricação aditiva de camadas, fabricação de camadas e fabricação de forma livre”.

Em um mercado cada vez mais competitivo, em termos de tecnologia, a MA tem tido um crescimento exponencial, principalmente nas áreas aeroespacial, automotiva, *design* e saúde. Este crescimento progressivo tem chamado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, criando expectativas de que a MA irá se converter em uma tecnologia revolucionária na fabricação de produtos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2014), gerando benefícios para toda sociedade.

De acordo com BOUREL (2016), dados fornecidos no relatório Wohlers Report (2015), mostrado na Figura 1, indicam que a indústria

de manufatura aditiva obteve considerável crescimento anual de investimentos, entre 1993 e 2014, no que se refere a fabricantes de equipamentos de MA e peças produzidas por esse processo, totalizando, em torno de, 4 bilhões de dólares em 2014. Aproximadamente, 30% desse crescimento ocorreu de 2010 até 2014 (BOURELL, 2016). Os pesquisadores estimam que o mercado de impressão 3D irá atingir a marca de 13 bilhões de dólares, em 2018, estando inclusos sistemas de impressão 3D, materiais, suprimentos e serviços, sendo previsto que, para o ano de 2020, esse valor possa atingir os 21 bilhões de dólares.

Figura 1 – Crescimento da MA em termos de fabricantes (barras inferiores) e peças produzidas (barras superiores).

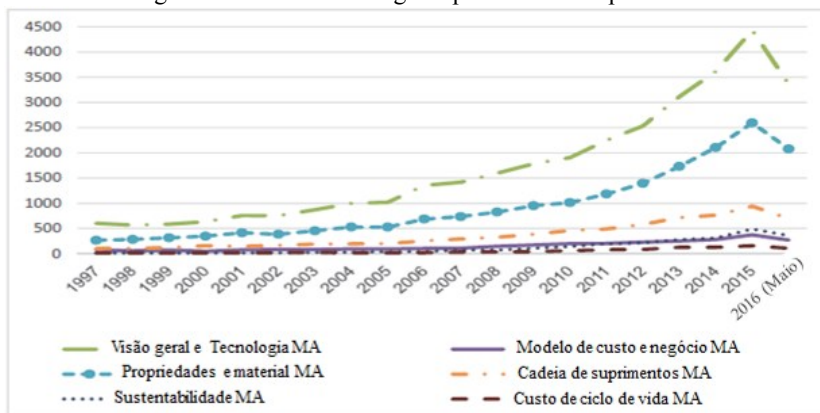


Fonte: BOURELL (2016)

Essa estimativa de crescimento exponencial, de acordo com Fendrich (2016), se deve, em parte, ao fato da expiração de patentes dos primeiros equipamentos e materiais a partir de 2012, permitindo um crescente incremento no desenvolvimento de novas máquinas e serviços de fornecedores de MA.

Por outro lado, a importância que vem sendo dada a pesquisa no campo da MA também pode ser constatada ao se analisar o número de artigos publicados por ano, como ilustrado na Figura 2 (COSTABILE *et al.*, 2017).

Figura 2 – Número de artigos e palavras chave por ano.



Fonte: COSTABILE *et al.* (2017)

Apesar desse cenário favorável segundo Bourell *et al.* (2011), há uma certa resistência na inclusão dessa tecnologia, por algumas indústrias, devido à falta de conhecimento sobre como projetar para fabricar por MA e como os componentes fabricados irão se comportar na prática. Além disso, a falta de uma maior gama de materiais de engenharia que possam ser utilizados por esses processos, ainda é um fator considerado de resistência a sua implantação definitiva, em alguns casos.

Atualmente, a ISO/ASTM 52900; 2015 classifica os diferentes tipos de processos de MA em sete categorias, com base no princípio de consolidação das camadas, conforme o Quadro 1.

De acordo com Fendrich (2016), um dos processos de MA mais empregados é a sinterização seletiva a laser (SLS), baseada na tecnologia de fusão de leito de pó, técnica utilizada neste trabalho.

Quadro 1 – Tipos de processos de MA de acordo com ISO/ASTM 52900.

Categoria	Tecnologias	Matéria prima	Fonte de energia	Características gerais
Extrusão de material	Modelagem por fusão e deposição (FDM)	Termoplásticos, argilas cerâmicas, pastas metálicas	Energia térmica	Máquina de extrusão de baixo custo Impressão multi-material Resolução limitada da peça Baixa qualidade superficial
	Fabricação por filamento fundido(FFF)			
Fusão em leito de pó	Sinterização Seletiva a Laser (SLS)	Polímeros (Poliâmidas)	Feixe laser de alta energia	Bons detalhes e precisão Peças com alta densidade
	Sinterização direta de metais a laser (DMLS)	Metal Aço inoxidável Titânio Pó cerâmico Inconel		Alta rigidez e resistência Manipulação do pó e reciclagem
	Fusão Seletiva a Laser (SLM)		Estruturas de ancoragem e suporte	
	Fusão por Feixe de Elétrons (EBM)		Feixe de elétrons	Peças totalmente densas Alta rigidez e resistência
Fotopolimerização em cuba	Estereolitografia (SL)	Fotopolímeros	Luz ultravioleta	Alta velocidade de construção Boa resolução da peça Sobrecura-forma escaneada por linha Alto custo de suprimentos
Jateamento de material	Impressão a jato de tinta	Fotopolímeros, ceras	Energia térmica/cura por luz	Impressão multimaterial Boa qualidade superficial Material com baixa resistência
Jateamento de aglutinantes	Impressão a jato de tinta indireto (Binder 3DP)	Pó polimérico, pó cerâmico, pó metálico	Energia térmica	Impressão de objetos coloridos Requer pós-processamento de infiltração Larga seleção de materiais Alta porosidade nas peças acabadas
Adição de Laminados	Manufatura de Objeto por Laminação (LOM)	Filme plástico, folha metálica, fita cerâmica	Feixe laser	Boa qualidade superficial Custos baixos de material Dificuldade para remover sobra de material
Deposição direta de energia	Deposição direta de metal (DMD) Soldagem por feixe de elétrons (EBW)	Pó metálico fundido	Feixe laser/elétrons	Reparo de danos/partes desgastadas Impressão de FGM Requer pós-processamento

Fonte: Adaptado de GAO *et al.* (2015)

2.2 SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER (SLS)

Segundo a ISO/ASTM 52900; 2015, a sinterização seletiva a laser é definida como:

“Um processo de fusão de leito de pó utilizado para produzir objetos a partir de materiais em pó utilizando um ou mais lasers para fundir ou fundir seletivamente as partículas na superfície, camada por camada, numa câmara fechada. DISCUSSÃO - A maioria das máquinas de LS funde parcial ou totalmente os materiais que processam. A palavra "sinterização" é um termo histórico e um termo impróprio, uma vez que o processo envolve tipicamente fusão total ou parcial, em oposição à sinterização de metal em pó tradicional utilizando um molde e calor e / ou pressão”.

De acordo com Thummler e Oberacker (1993), o termo sinterização é conceituado como o transporte de matéria ativado termicamente em uma massa de pós, resultando na redução de volume e diminuição da superfície específica livre, devido ao crescimento dos contatos entre as partículas e a alteração da geometria dos poros. Sob o ponto de vista físico-químico, a sinterização é analisada como uma transformação de um estado termodinâmico mais estável e irreversível, onde a força motriz é a diminuição da área superficial, proporcionando um $\Delta G < 0$ (energia livre de Gibbs) para o processo.

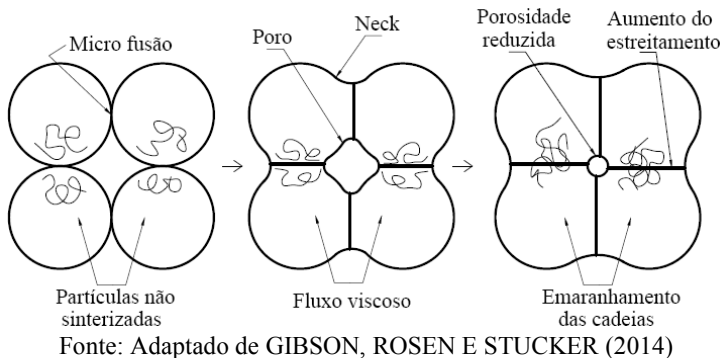
Segundo Hornsby e Maxwell (1992), o termo sinterização empregado na área de MA é utilizado para descrever a coalescência de uma partícula sólida em pó (metal, polímero ou cerâmica) a uma temperatura elevada. O processo de coalescência das partículas que compõem o pó abrange três principais etapas: formação de pescoço (*neck*), densificação (aumento do contato) e diminuição de poros. De acordo com Narkis e Rosenzweig (1995), e mostrado na Figura 3, os fenômenos principais produzidos na sinterização de polímeros são:

- Micro fusão localizada (locais de contato);
- Crescimento dos contatos, *neck*;
- Transporte de material por fluxo viscoso;
- Emaranhamento entre as cadeias poliméricas de partículas adjacentes.

Em uma primeira etapa, as partículas de pó adjacentes recebem energia do feixe laser, fazendo com que suas moléculas se excitam, gerando movimentos de rotação e translação. Em todas as áreas de contato superficial originam-se pontos de fusão, ocasionando a formação de *necks* (pescoços) que, à medida que o processo de sinterização evolui,

terão seus contatos aumentados. Em uma segunda etapa, quando os *necks* estiverem formados, predomina o mecanismo de transporte por fluxo viscoso. Neste mecanismo de transporte, o índice de fluidez do material utilizado se mostra de fundamental importância, uma vez que representa sua característica de escoamento. Na última etapa, as cadeias poliméricas no estado fundido adquirem mobilidade e, se emaranham com outras cadeias da partícula adjacente, garantindo a rigidez mecânica do *neck*, após seu resfriamento (LEITE, 2007).

Figura 3– Processo de coalescência das partículas de polímero.



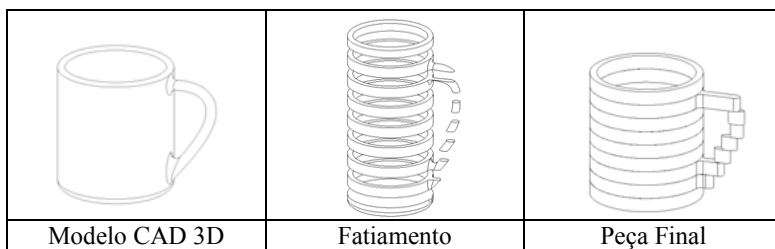
2.3 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DO PROCESSO SLS

Segundo Volpato *et al.* (2007), o processo de SLS pode ser dividido em quatro etapas gerais:

- Pré-processamento da peça a ser construída;
- Preparação do processo de fabricação;
- Fabricação da peça desejada;
- Pós-processamento.

O pré-processamento inicia-se com a informação geométrica e estrutural da peça, gerando um modelo CAD 3D do objeto que se deseja fabricar. Conforme mostrado na Figura 4, este modelo é salvo em um formato de arquivo STL (*Standard Tessellation Language*). Este formato de arquivo, considerado padrão pela maioria dos *softwares* do segmento da MA, é utilizado por um programa que irá realizar o fatiamento da peça e a definição dos parâmetros necessários para a sua fabricação e obtenção da peça final.

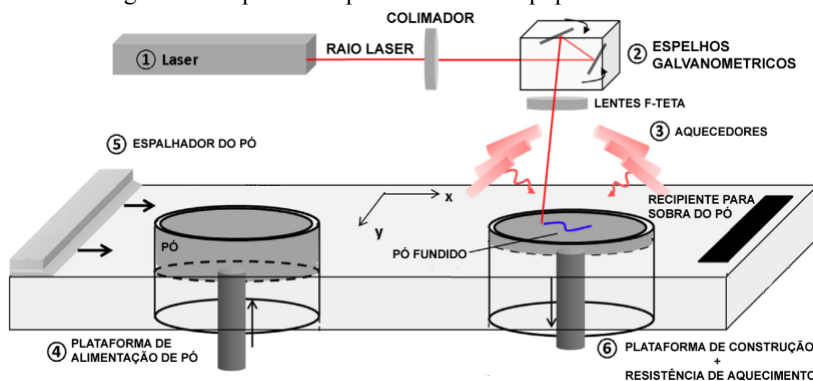
Figura 4 – Etapas de pré-processamento da peça a ser construída em um equipamento de SLS.



Fonte: VOLPATO *et al.*, (2007)

A preparação do processo, junto ao equipamento de SLS (Figura 5), começa com a adição de pó (ou misturas de pó) na plataforma de alimentação de pó (4), seguido do aquecimento da plataforma de construção (6) a uma temperatura inferior da requerida para a sinterização, dependendo das propriedades térmicas do material a ser processado.

Figura 5 – Esquema simplificado de um equipamento de SLS.



Fonte: Adaptado de PEYRE *et al.* (2015)

A fabricação da peça inicia-se com a deposição de uma fina camada de pó sob a plataforma de construção (6), seguida de um nivelamento de pó por meio de um dispositivo espalhador do pó (rolo ou faca)(5). Depois, o feixe de laser (1), direcionado para a área de trabalho por um sistema de espelhos galvanométricos (2), percorre a trajetória predefinida no computador, fornecendo a energia térmica necessária para o processo de sinterização. Terminada a primeira camada, a plataforma de construção (6) desce de um valor correspondente a uma cama-

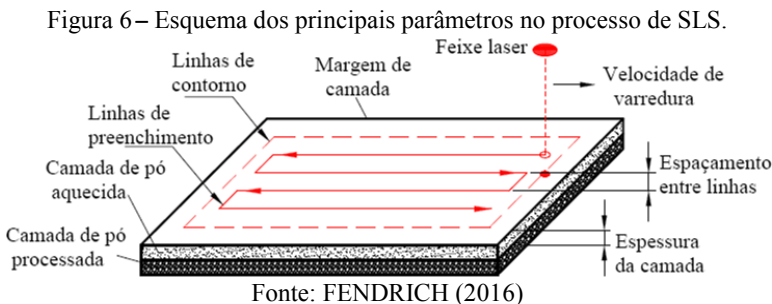
da de fabricação, seguidamente a plataforma de alimentação de pó (4) sobe e, novamente, o dispositivo espalhador (5) nivela uma nova camada de pó sobre a anterior, e assim por diante, o processo se repete até finalizar todas as camadas e completar a fabricação da peça.

Por fim, a etapa de pós-processamento consiste da retirada de pó não sinterizado e do acabamento superficial, que pode incluir impregnação de líquidos na peça para o melhoramento de suas propriedades mecânicas.

2.4 PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE SLS

No processo de SLS existem algumas variáveis que tornam o processo possível de ser executado. De acordo com Kang (2004), estas variáveis podem ser divididas em duas categorias: variáveis da matéria-prima (a composição química, o tamanho, a forma, a distribuição e o grau da aglomeração do pó, entre outras) e as variáveis do processo (a temperatura da camada, o tempo de exposição do feixe do laser, a atmosfera de trabalho, grau de compactação, velocidade de aquecimento, resfriamento da camada, potência do feixe do laser, distância entre linhas e a espessura da camada). Por sua vez, Lü, Fuh e Wong (2013), descrevem que os parâmetros: densidade de energia do laser¹ e absorvância do material² afetam diretamente a qualidade da peça sinterizada.

Na Figura 6, são mostrados esquematicamente, os parâmetros supracitados, a partir da qual observa-se como ocorre o deslocamento do feixe de laser sobre a superfície do leito de pó, no processo de SLS.



¹ Definida em função da potência do laser, velocidade de varredura e diâmetro do feixe do laser.

² Definida como a proporção de radiação incidente que é absorvida pela matéria-prima.

2.4.1 Densidade de energia

De acordo com Steen (1991), a densidade de energia equivale à quantidade de energia fornecida sobre a superfície de leito de pó por unidade de área, podendo ser correlacionada a três fatores: potência do laser, espaçamento entre linhas e velocidade de varredura.

A potência do laser é correlacionada à quantidade de energia instantânea do feixe do laser, direcionada para a superfície do leito, enquanto a velocidade de varredura está relacionada ao tempo no qual esta energia permanece sobre o leito de pó. Como apresentado na Figura 6, o espaçamento entre linhas é definido como a distância entre dois vetores vizinhos e paralelos, no deslocamento do feixe do laser (FENDRICH, 2016).

A densidade de energia é calculada pela equação:

$$ED = \frac{P}{V \times S} \quad (2.1)$$

onde, ED (J/mm²) é a densidade de energia, P (W) é a potência do feixe do laser, V (mm/s) é a velocidade de varredura e S (mm) é o espaçamento entre linhas na superfície do pó.

A potência do feixe do laser é responsável por garantir que o pó seja aquecido em uma temperatura superior a de fusão, durante o deslocamento do feixe do laser. Já a velocidade de varredura está relacionada, diretamente, ao tempo de fabricação da peça e com a densificação das partículas de pó. Por fim, o espaçamento entre linhas é um parâmetro que influirá, diretamente, na obtenção de peças densas ou porosas, em função de lhe atribuir um valor inferior, igual ou superior ao diâmetro focal do feixe do laser.

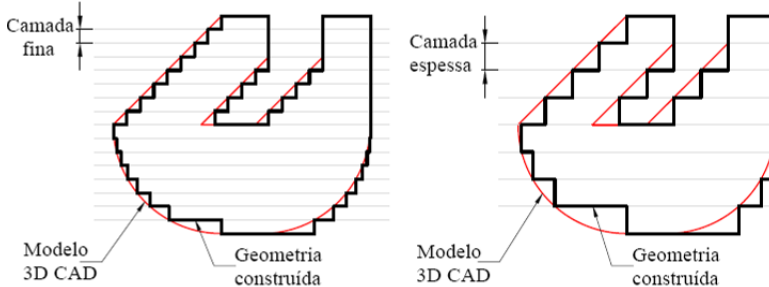
Embora exista um grande número de pesquisas nas quais, a densidade de energia (expressa pela fórmula 2.1) é comumente utilizada para representar a energia necessária para processamento do material, atualmente, alguns pesquisadores alegam que este valor já não é representativo. Tal alegação é devido ao fato de que um mesmo valor de densidade de energia pode resultar de várias combinações de potência, velocidade de varredura e espaçamento entre linha, resultando em peças completamente diferentes, em termos de propriedades (FENDRICH, 2016). Assim, no desenvolvimento de estudos, no sentido de avaliar novos materiais para o processo de SLS, recomendam considerar tão somente os efeitos combinados de cada parâmetro em detrimento do

valor em si da densidade de energia calculada, para correlacionar com os resultados das propriedades investigadas.

2.4.2 Espessura de camada

A espessura de camada relacionada, tanto no controle das propriedades mecânicas finais da peça, como também nas características de acabamento superficial. Segundo Hardro, Wang e Stucker (1998), este parâmetro é relacionado, diretamente, com a qualidade da peça. Como ilustrado na Figura 7, camadas de maior espessura geram acabamentos superficiais ruins em comparação aos obtidos quando se utilizam camadas de menor espessura, especialmente em geometrias complexas que apresentam curvaturas. Este fenômeno é conhecido como efeito escada (SABINO NETTO, 2003).

Figura 7 – Esquema do efeito escada em relação ao modelo 3D e geometria construída.



Fonte: Adaptado de SABINO NETTO (2003)

2.4.3 Temperatura na plataforma do pó

Segundo Schmid, Amado e Wegener (2014), a temperatura do leito do pó (T_b), tem influencia diretamente no processo de sinterização. O pó na plataforma de construção precisa ser aquecido, com o objetivo de que a quantidade de energia a ser fornecida pelo laser sobre superfície da camada seja mínima, para que ocorra o processo de sinterização. A temperatura a ser utilizada depende, principalmente, das propriedades térmicas do polímero a ser utilizado e, em polímeros semicristalinos esta temperatura se encontra entre a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m). Em polímeros amorfos, a T_b se encontra acima da temperatura de transição vítrea (T_g).

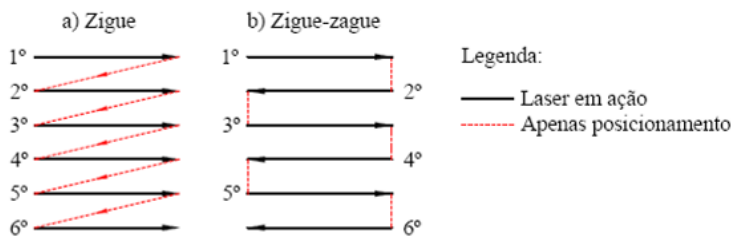
2.4.4 Atmosfera da câmara

Segundo Oliveira *et al.* (2007), a maior parte dos equipamentos comerciais funcionam com atmosfera de nitrogênio, podendo ser utilizados também argônio ou uma mistura entre estes. Esta atmosfera de gás inerte na câmara é utilizada para a manutenção do polímero a uma temperatura relativamente estável, tornando mais provável a ocorrência de reações entre a superfície do leito do pó e o ambiente, no que se refere à obtenção de peças densas. No entanto, trabalhos realizados por Paggi (2008) e Leite (2007) não utilizaram câmara de gás inerte para a fabricação de peças porosas, embora se saiba que este parâmetro também está relacionado às propriedades mecânicas finais da peça.

2.4.5 Estratégia de construção

A estratégia de construção é definida como a programação, na qual o feixe do laser varre a superfície do leito de pó. Existem diferentes trajetórias que podem ser programadas, variando entre elas a sobreposição entre as passadas. Esta variação pode ocasionar diferentes taxas de transferência de calor ao material, ocasionando mudanças significativas nas propriedades mecânicas e, também nas características superficiais das peças obtidas (PAGGI, 2008). Na Figura 8 é ilustrado os dois tipos de trajetória mais comuns no processo de SLS de polímeros: (a) Zigue e (b) Zigue-zague.

Figura 8 – Estratégias de construções comuns ao processo SLS.



Fonte: PAGGI (2008)

2.5 PROPRIEDADES DE MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA SLS

Segundo Zhu *et al.* (2016), os polímeros mais utilizados na SLS são, os termoplásticos, que podem ser classificados em amorfos e semi-cristalinos. Os amorfos apresentam boa precisão dimensional, pela baixa

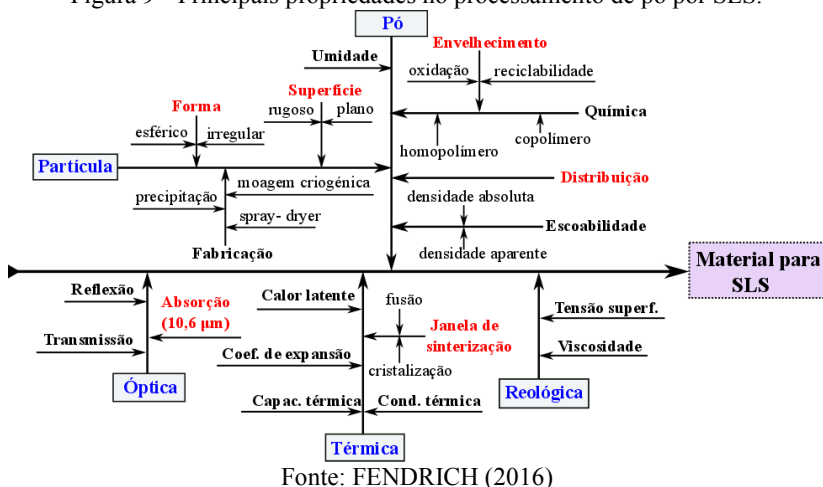
consolidação e encolhimento e, além disso, apresentam uma alta viscosidade na sua temperatura de fluidez, o que determina uma taxa de sinterização mais baixa. Desta forma, para a SLS, os polímeros amorfos como, policarbonato (PC), poliestireno (PS) e acrilonitrila butadieno estireno (ABS) são mais indicados para aplicações de peças porosas (HO; CHEUNG; GIBSON, 2003; ZHU *et al.*, 2016). Já os polímeros semicristalinos, que apresentam uma taxa de sinterização mais alta devido a sua baixa viscosidade em sua temperatura de fusão, são indicados quando se deseja a obtenção por SLS de peças com propriedades mecânicas semelhantes aos métodos tradicionais de moldagem de componentes plásticos (CHEN *et al.*, 2013; YUSHENG *et al.*, 2004).

De acordo com Schmid; Amado; Wegener, (2014) e Rietzel *et al.* (2011), um dos grandes problemas que limita a ampla utilização da SLS para aplicações em nível industrial é a pouca variedade de polímeros aplicáveis. Atualmente, materiais semicristalinos como a poliamida 12 (PA 12) e blendas de PA 12 ainda são os mais utilizados no processo de SLS (BASSOLI; GATTO; IULIANO, 2012; YAN *et al.*, 2011). De acordo com Amado *et al.*, (2011), aproximadamente 90% das peças são fabricadas em PA 12, e, apenas 10% utilizam poliamida 11 (PA11) e outros, como poliuretano termoplástico (TPU), e poli(éter-éter-cetona) (PEEK).

Apesar do polipropileno (PP) ser um termoplástico semicristalino, seu alto grau de cristalinidade (45-52%) resulta em peças com elevado encolhimento e deformação, quando comparadas à PA12 que apresenta grau de cristalinidade de 32% (FENDRICH, 2016). Contudo, estudos realizados por Zhu *et al.* (2016), com PP de baixa isotaticidade, cuja temperatura de fusão e grau de cristalinidade são inferiores, indicaram uma redução no encolhimento e deformação das peças, evidenciando a possibilidade de aplicações com esse polímero. Apesar disso, polímeros com alto grau de cristalinidade não são considerados apropriados para serem utilizados em processos de SLS.

Existem cinco categorias principais de propriedades a serem consideradas que exercem influência no processamento do pó por SLS, estando estas inter-relacionadas (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014), como mostrado na Figura 9. Estas categorias são divididas em propriedades extrínsecas (forma das partículas e distribuição de pó) e intrínsecas (térmicas, ópticas e reológicas). As propriedades extrínsecas são controladas pelo método ou processo de obtenção do polímero em pó, e as intrínsecas são controladas pela estrutura molecular do próprio polímero.

Figura 9 – Principais propriedades no processamento de pó por SLS.



Atualmente, a indústria anseia por novidades, no que se refere a materiais de grande consumo, a fim de abrir novos segmentos no mercado (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). Um dos aspectos de grande interesse diz respeito a compreender o processamento e comportamento de novos materiais que possam ser processados com estas tecnologias.

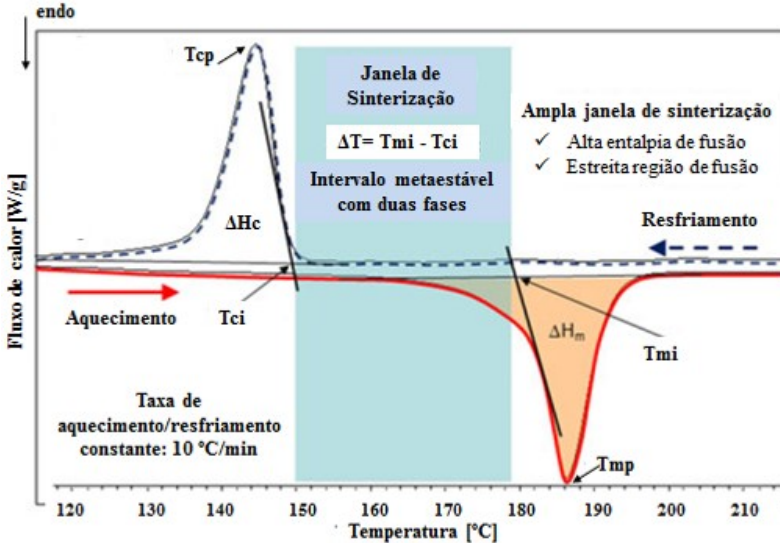
2.5.1 Propriedades intrínsecas

Segundo Schmid, Amado e Wegener (2014), para entender a influência das propriedades térmicas, deve-se partir da sequência de processamento. Geralmente, os sistemas SLS contam com um feixe de laser de CO₂, encarregado de fundir as partículas em um processo contínuo de camadas finas. Neste processo, é fundamental garantir a coalescência das partículas na camada superior, como também, adesão com as camadas sinterizadas anteriormente.

Durante o processo de SLS, quando utiliza-se polímeros semicristalinos é recomendável ultrapassar, o máximo possível, a temperatura de cristalização inicial (T_{ci}). A temperatura de processamento durante a SLS (T_s) tem que ser controlada com precisão, sendo recomendável uma região entre a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c). Na Figura 10, é mostrada uma curva DSC teórica e, observa-se a região de temperatura termodinamicamente metaestável conhecida como

“janela de sinterização”. Esta região se refere a uma faixa de temperatura para processamento de um polímero semicristalino por SLS.

Figura 10 – Curva DSC com a janela de sinterização do processo SLS.

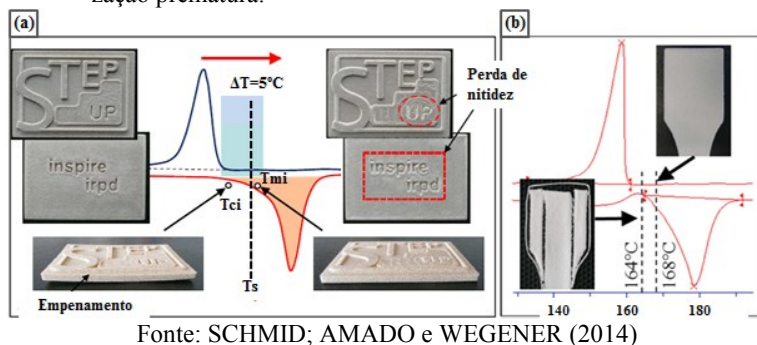


Fonte: SCHMID; AMADO e WEGENER (2014)

Também observa-se que, esta faixa de temperatura em que ocorre a sinterização está localizada entre a temperatura de fusão inicial (T_{mi}) e temperatura de cristalização inicial (T_{ci}).

A Figura 11 exemplifica casos que ocorrem quando a janela de sinterização é pequena. De acordo com a Figura 11(a), a janela de sinterização é $\Delta T = 5\text{ °C}$, sendo uma janela pequena, embora se a (T_s) estiver muito próxima da T_{ci} , apresenta-se empenamento nas peças devido a uma cristalização prematura. No caso da Figura 11(a), a (T_s) está muito próxima da T_{mi} , isto leva a uma perda de nitidez das características da peça. Na Figura 11(b) é apresentado um exemplo de cristalização prematura, neste caso, a cristalização ocorreu muito rápido entre os espaçamentos entre linhas do laser, apresentando uma peça com partes separadas.

Figura 11 –Exemplos de problemas apresentados na SLS com janela de sinterização pequena: a) ondulações e perda da definição exata b) cristalização prematura.



Em relação às propriedades óticas, a maioria dos polímeros apresentam ligações alifáticas (C-H), outorgando propriedades de alta absorção de energia, quando está exposta à radiação de comprimentos de onda laser de $10,6\ \mu\text{m}$, no caso de ser laser do tipo CO_2 . Esta capacidade dos polímeros permite que possam ser processados por SLS. No caso da capacidade de absorção ser baixa, um aumento da energia do laser compensa este efeito. Em vista disso, a absorção de energia é a menos crítica entre as propriedades intrínsecas.

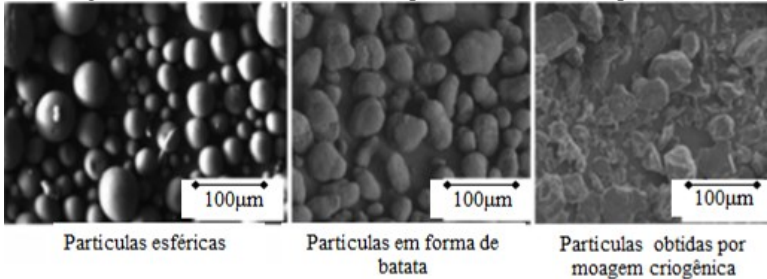
2.5.2 Propriedades extrínsecas

Em relação às propriedades da forma e distribuição de tamanho das partículas, estas são determinantes no processo de SLS. É recomendável que as partículas de pó sejam, quando possível, esféricas, para induzir um comportamento homogêneo ao escoamento, permitindo uma distribuição uniforme no leito de pó, pelos rolos ou facas que são os encarregados de dar uma pequena compactação nas partículas. A densidade das partículas distribuídas na plataforma de construção terá influência sobre a densidade final da peça (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

Na Figura 12 são mostradas partículas obtidas por diferentes métodos. As partículas esféricas foram obtidas por processo de co-extrusão. Partículas em forma de batata são típicas no pó comercial (PA 12), obtidas por processo de precipitação. De acordo com os mesmos autores, as partículas obtidas a partir da moagem criogênica são consideradas inadequadas, na maioria dos casos, para processamento por SLS, devido a menor escoabilidade que o pó terá na câmara, resultando em peças com

baixa densidade e propriedades mecânicas (peças de baixa resistência mecânica).

Figura 12 – Diferentes formas de partículas utilizadas para SLS.



Fonte: SCHMID; AMADO e WEGENER (2014)

De acordo com Schmid; Amado; Wegener (2014), para o processamento por SLS é necessário apresentar certa distribuição de tamanho de partícula (usualmente entre 20 e 80 µm) e também identificar a fração de partículas pequenas, pois são responsáveis por mostrar, se o comportamento do pó é adequado ou inadequado para processo de SLS. As partículas obtidas por processos de moagem criogênica, frequentemente, representam uma quantidade elevada de partículas finas, tornando os pós pouco efetivos para processamento por SLS.

Esta análise das propriedades intrínsecas e extrínsecas justifica a reduzida quantidade de polímeros adequados para processamento por SLS, que cumpram todos os requisitos mencionados para obter peças com densidade elevada e com baixa presença de poros.

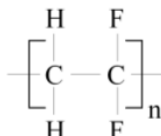
2.6 POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico semicristalino inerte, com boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Possui elevada resistência a produtos químicos e radiação UV, resistência ao impacto, resistência à abrasão, estabilidade térmica, além de ser auto extingüível. Portanto, possui um campo de aplicação muito grande, podendo ser utilizado na indústria química na fabricação de tubos, juntas, válvulas, garrafas e outros recipientes contendo produtos químicos, além da fabricação de peças nos setores: de alimentos e bebidas, elétricos, automotivos, aeroespacial e saúde (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). Essa diversidade de possibilidades de aplicação do PVDF é atribuída às elevadas forças intermoleculares ge-

radas pela presença de grandes átomos de flúor que dão rigidez à macromolécula. O PVDF apresenta propriedades semelhantes aos fluoropolímeros, como politetrafluoretileno (PTFE), perfluoroalcoóxido (PFA) e policlorotrifluoroetileno (PCTFE)(CANEVAROLO JR, 2002; DÜNKI, 2010).

O PVDF apresenta uma cadeia polar, cuja unidade estrutural é mostrada na Figura 13. A cristalinidade pode variar entre 35 e 70 % de acordo com o método de processamento e a história térmica da amostra. Uma das principais características do PVDF é o polimorfismo, podendo apresentar quatro formas cristalinas distintas: alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), considerando que cada fase oferece propriedades distintas ao polímero e, com isso, aplicações diferentes (MERLINI, 2014).

Figura 13 – Estrutura da unidade de repetição do PVDF.



Fonte: MERLINI (2014)

O PVDF oferece facilidade de processamento com os métodos convencionais (injeção ou extrusão), comparado a outros polímeros fluorados, em decorrência de possuir ponto de fusão relativamente baixo, perto de 170 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -40° C. Quando o PVDF é colocado sob um campo elétrico, muda sua forma devido a maior eletronegatividade dos átomos de flúor em relação aos de carbono. Os átomos de carbono perdem elétrons para os átomos de flúor causando a deformação do polímero em todos os grupos -CF₂- que estão tratando de alinhar-se. Esta deformação pode ser utilizada para produzir sons, tendo como principal aplicação os alto-falantes piezoelétricos para sons agudos (VINOGRADOV; HOLLOWAY, 1999).

Normalmente, o PVDF é oferecido na forma de grânulos (*pellets*) para fácil processamento em operações de composição, moldagem, por injeção e extrusão e, como pó fino, para servir de aditivos para processamento e rotomoldagem.

2.7 NEGRO DE FUMO

O negro de fumo (NF) é utilizado na produção de tintas desde o século XIX, também utilizado em sistemas de vulcanização, atuando como agente de reforço, pois aumenta a resistência à tração, tenacidade

e resistência à abrasão de borrachas vulcanizadas. Além disso, também é utilizado como: antioxidante para prolongar a vida da borracha, pigmento para as indústrias de tintas e de plásticos, protetor contra a radiação ultravioleta e, em certos polímeros, como aditivo condutor, neste caso designado como NFC (RAMÔA, 2011).

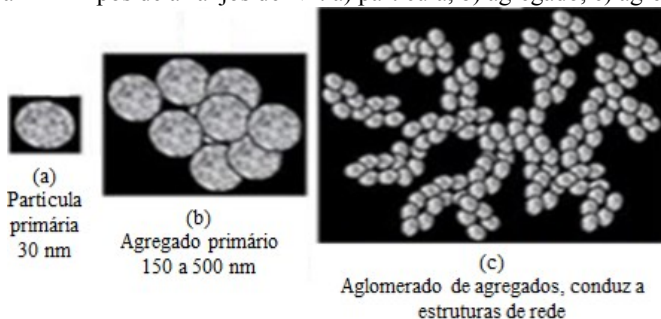
2.7.1 Características do negro de fumo

Negro de fumo (NF) é um termo genérico utilizado para representar uma variedade de materiais carbonáceos com forma esférica em suas partículas, com tamanhos entre 10-100 nm, produzidos através da decomposição térmica controlada de hidrocarbonetos aromáticos, que se dissociam através da ruptura de ligações C-H. O NF é uma forma amorfa do carbono, com uma estrutura similar à do grafite (KUESTER, 2013).

O NF apresenta características específicas, como tamanho das partículas, forma, estrutura, área de superfície, porosidade, funcionalidade entre outras, permitindo serem produzidas através do ajuste de parâmetros no processo de produção, além de proporcionar o desenvolvimento de uma grande quantidade de NF, com propriedades diferentes (PANTEA *et al.*, 2003).

O NF é classificado de acordo com sua morfologia em três níveis de arranjos (RAMÔA, 2011), como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Tipos de arranjos de NF: a) partícula, b) agregado, c) agregados.



Fonte: WANG *et al.* (2003 apud RAMÔA 2011)

- (a) Partícula: definida como a quantidade de átomos de carbono mais ou menos organizados, formando uma pequena esfera, conforme observado na Figura 14(a).
- (b) Agregado: definido como um conjunto de partículas unidas por algumas ligações químicas e atrações físicas. O tamanho

e forma destes agregados definem a estrutura do NF, vide Figura 14(b).

- (c) Aglomerados: definido como partículas unidas por ligações fracas, apresentado na Figura 14(c), podendo ser destruídos pela aplicação de energia, a partir de técnicas de dispersão, como o ultrassom.

Para o NF tornar-se NFC depende de propriedades como, a área superficial específica (BET), a estrutura de adsorção de dibutilftalato (DBP) e a composição da superfície, quanto mais elevados estes valores, mais condutor torna-se o NF. Na Tabela 1, são apresentados alguns dos tipos de NF, em relação a suas propriedades (PANTEA *et al.*, 2003).

Tabela 1– Efeito das propriedades e composição química da superfície na condutividade do negro de fumo.

Tipo de Negro de Fumo	BET Total (m ² /g) ^b	DBP (cm ³ /100g) ^a	Elemento de composição química da superfície (%) ^b			σ (S/cm) ^b
			Carbono	Oxigênio	Enxofre	
Thermal black	13	39	98,1	1,9	-----	0
Furnace black	99	115	97,2	2	0,8	2
Condutex SC	190	115	99,2	0,8	-----	2,5
Condutex 975	250	170	99	0,7	0,3	4,7
Printex L6	190	120	99,6	0,2	0,2	3,3
Vulcan XC-72	245	178	99,7	-----	0,3	4,5
Black Pearls 2000	1635	330	99,8	-----	0,2	2,2
Printex XE-2	1300	400	100	-----	-----	12,3

^a valores fornecidos pelo fabricante

^b valores obtidos por Dana e colaboradores

Fonte: PANTEA *et al.* (2003)

De acordo com a Tabela 1, o NF (Printex XE-2) é considerado um NFC pelo fato de possuir elevada área de superfície específica, alta estrutura e baixo conteúdo volátil (porcentagem baixa de complexos de oxigênio adsorvido). Quanto maior o número de contato entre as partículas, maior será a condutividade elétrica do NFC (RAMÓA, 2011). De acordo com Santos *et al.* (2001), negro de fumo com maior área de superfície específica apresenta um menor limite de percolação.

2.8 PESQUISAS NA ÁREA DE SLS DE POLÍMEROS COM CARGAS CONDUTORAS

No que se refere a materiais poliméricos processados mediante SLS, a PA 12 é comumente a mais utilizada, embora, se tratando de pesquisas de polímeros com cargas condutoras por SLS, existem poucas, e a maior parte utilizam a PA 12 como matriz polimérica com aditivos como nanotubos de carbono, grafite e negro de fumo.

De uma maneira geral, os polímeros são conhecidos por apresentarem propriedades que os classificam como isolantes elétricos, sendo a base de diversas aplicações elétricas e eletrônicas. Não obstante, têm casos no qual a condutividade elétrica dos polímeros é requerida, como por exemplo, dissipação de carga estática, proteção contra interferência eletromagnética, embalagens protetoras para componentes eletrônicos, entre outras aplicações. Geralmente, a maneira para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros utilizam-se aditivos condutores, tornando possível a modificação das propriedades dielétricas e, consequentemente, inserir propriedades de semi-condução e até mesmo condução em matrizes isolantes (SANTOS *et al.*, 2001).

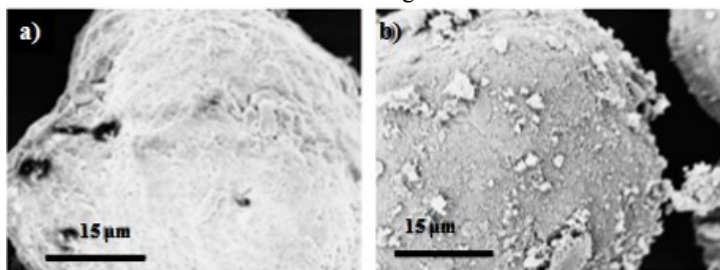
Em relação à fração volumétrica de carga utilizada, há uma quantidade mínima que proporciona o aparecimento de caminhos condutores no interior do material, levando a um aumento pronunciado na condutividade elétrica. Este fenômeno é chamado de limiar de percolação. As frações volumétricas críticas para atingir o limiar de percolação variam consideravelmente para cada sistema, estando entre 5 e 30% em massa (%m) para partículas de forma aproximadamente esférica (STAUFFER e AHARONY, 1994).

Salmoria, Paggi e Beal (2017) fabricaram compósitos com gradiente funcional (FGM) por SLS, de poliamida 12 (PA12) e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) para aplicações no setor aeroespacial, em diferentes proporções, com o objetivo de analisar o comportamento das propriedades mecânicas e elétricas. Foram obtidos aumentos percentuais em termos de propriedades mecânicas na ordem de 17,7% e 25,8%, com a adição de 0,5% e 1% em peso de MWCNT respectivamente e, com adição de 3% obtiveram um decréscimo dessas propriedades. Valores de resistividade em torno de $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ e $1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ foram encontrados para a PA12 e compósitos com 0,5% e 1% de MWCNT, respectivamente. Os autores verificaram uma redução significativa na resistividade $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ com a presença de 3,0% de MWCNTs. Além disso, observaram que a condutividade elétrica do

grafite e NFC apresentaram valores próximos de condutividade elétrica aos MWCNT, mostrando que esses aditivos se encontram na classe dos materiais semi-condutores (PAGGI, 2008a).

Athreya, Kalaitzidou e Das (2010) fabricaram com êxito nanocompósitos de PA 12 com negro de fumo através do SLS, com o objetivo de maximizar o módulo de flexão e condutividade elétrica. Foram obtidos valores máximos de módulo de flexão de 1750 MPa e, 1450 MPa para o polímero puro e nanocompósito, respectivamente. A condutividade elétrica do nanocompósito foi de 1×10^{-4} S/cm, significando cinco ordens de magnitude maior que a do polímero puro. O início do comportamento de percolação ocorreu para frações mássicas menores do que 4% m de negro de fumo. Os parâmetros de processamento considerados adequados foram potência de 4 W e uma velocidade de varredura de 0,762 m/s. Na Figura 15 é mostrado uma imagem obtida por MEV de uma partícula de PA 12 em interação com o negro de fumo.

Figura 15 – Imagem obtida por MEV da partícula de: (a) PA 12 puro (b) PA12/negro de fumo.



Fonte: ATHREYA; KALAITZIDOU e DAS (2010)

Kulman (2006), utilizou a técnica de SLS para a obtenção de compósitos de poliamida 12 (comercialmente designada de PA 2200) e grafite com gradiente funcional visando uma variação de características dielétricas ou fricção do componente. Foi determinado que as misturas contendo mais de 20% em peso de grafite não apresentaram propriedades mecânicas aceitáveis. A respeito à condutividade elétrica, ocorreu uma grande diminuição na resistividade em valores de $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ com porcentagens de 2,5% até 10% em peso de grafite, em relação à resistividade de $1 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ da PA 2200. Também foi verificado um aumento da porosidade em relação ao aumento da porcentagem de grafite, devido ao formato do grafite (plaquetas) dificultar o escoamento e seu processamento.

Ho, Cheung e Gibson (2002), fabricaram compósitos de Policarbonato (PC) e grafite com o intuito de verificar a temperatura superficial no leito de pó da plataforma de construção. Os resultados mostraram um aumento significativo da temperatura superficial com a adição de 2% em peso de pó de grafite. Utilizando-se uma densidade de energia de $0,3\text{J/mm}^2$ houve um aumento de aproximadamente 80°C nos compósitos PC/grafite em relação ao PC puro. O resultado foi atribuído à maior absorção de energia do laser de CO_2 pelo pó de grafite.

No entanto, na literatura não existe grandes abordagens no que refere aos parâmetros de processamento do PVDF e PVDF/NFC em relação à morfologia destas matérias primas. Huang *et al.* (2015), fabricou estruturas celulares de PVDF, com o objetivo de determinar os efeitos da densidade de energia laser (ED), sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas. Os valores de ED variaram entre $0,66$ a $2,16\text{ J/mm}^2$, resultando em uma ED de $1,56\text{ J/mm}^2$, sendo considerada ideal. O trabalho demonstrou que, em baixos valores de densidade de energia as partículas de PVDF possuem fácil processamento, porém, com valores maiores a $1,56\text{J/mm}^2$, foram observados defeitos e aparecimento de fumaça, indicativo de decomposição do PVDF. No estudo de Tarasova *et al.* (2013) foram preparadas amostras de PVDF com titanato zirconato de chumbo (PVDF+PZT) em composições de pó, utilizando um laser de CO_2 com comprimentos de onda de $10,6\mu\text{m}$. O trabalho revelou que a potência ideal para processamento da mistura é de 8W .

Conforme pode ser constatado, os pós termoplásticos mais utilizados para SLS são aqueles baseados em poliamida 12. Embora já existam pesquisas no sentido de avaliar as potencialidades de outros polímeros termoplásticos e compósitos, investigações relativas ao emprego do PVDF e PVDF/NFC na SLS, ainda é uma lacuna a ser preenchida. Esta lacuna torna estas materiais primas em desafios, em termos de processamento e ao seu comportamento como material puro e como compósito, no que diz ao respeito à alguma aplicação de engenharia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Neste trabalho foram selecionados como matéria-prima *pellets* de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e negro de fumo condutor (NFC), cujas propriedades principais são apresentadas nas seguintes subseções.

3.1.1 Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)

Foi escolhido o homopolímero de PVDF, com nome comercial Solef® 6010 *Polyvinylidene Fluoride*, cedido pela SOLVAY, em forma de *pellets*. Sua escolha foi, principalmente, pelas propriedades térmicas e mecânicas informadas na ficha de especificações do fornecedor, resumidas na Tabela 2.

Tabela 2– Propriedades do PVDF.

Propriedades Gerais		
Medição	Norma	Valores
Peso específico	ASTM D792	1,75 a 1,78 g/cm ³
Absorção de umidade (24horas)	ASTM D570	< 0,040 %
Contração por Moldagem	-	2 a 3 %
Propriedades Mecânicas		
Resistência à tração, Yield	ASTM D638	50 a 60 MPa
Resistência à tração, Ultimate	ASTM D638	30 a 50 MPa
Módulo de elasticidade	ASTM D638	1700 a 2500 MPa
Dureza-Shore D	ASTM D2240	73 a 80
Resistência ao impacto-Charpy	ASTM D6110	100 a 200 J/m
Propriedades Térmicas		
Temperatura de fusão	ASTM D3418	170 a 175 °C
Temperatura de transição vítrea	ASTM D4065	-40 °C
Temperatura de cristalização (pico)	ASTM D3418	137 a 144 °C
Propriedades Elétricas		
Resistividade de superfície	ASTM D257	>1.0E+14 ohms
Resistividade volumétrica	ASTM D258	>1.0E+14 ohms*cm

Fonte: Ficha de especificações do fornecedor

3.1.2 Negro de fumo condutor

O aditivo negro de fumo condutor (NFC) escolhido para este trabalho foi o com nome comercial Printex® XE 2-B, fornecido pela Degussa-Brasil, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3– Características do NFC.

Características	Valores
pH	6,3 a 9,3 ^a
Área superficial (m ² /g)	1000 ^a
DBP (m ² /100g)	380 a 460 ^a
Tamanho médio da partícula (nm)	30 ^a
Condutividade (S/cm)	2,1 ^b

^a resultados fornecidos pelo fabricante
^b resultados fornecidos no PoliCom

Fonte: RAMÔA (2011)

Este aditivo foi escolhido, com base nos resultados obtidos por Ramôa (2011), que mostrou se tratar de um NFC de alta estrutura e apresentar uma elevada condutividade elétrica, além de ter uma forma geométrica esférica.

3.2 EQUIPAMENTO SLS PARA FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fabricação das amostras foi realizada em um equipamento desenvolvido no Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA) da UFSC, utilizado exclusivamente para o desenvolvimento de pesquisas e conhecimento na área de MA. Suas características principais são apresentadas na **!Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

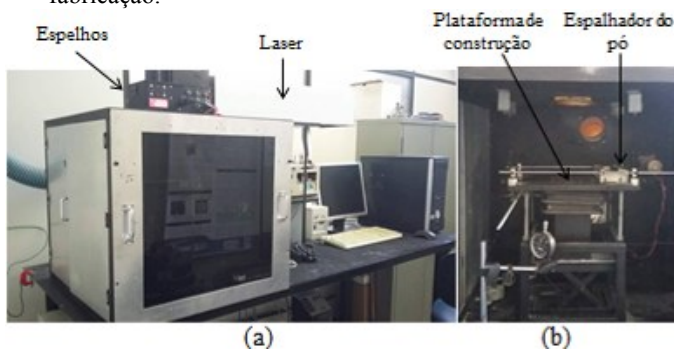
Tabela 4– Características do equipamento SLS utilizado.

Características	Valores
Tipo do laser	CO ₂
Potência (W)	40
Diâmetro do ponto focal (µm)	250
Volume efetivo do leito de fabricação (mm)	100 x 100 x 70
Faixa de espessura da camada (µm)	200 - 800
Temp. na plataforma de leito (°C)	300
Velocidade máx. de varredura (mm/s)	Até 3000
Atmosfera	Ar atmosférico
Interface	Software EzCad 2

Fonte: Autor

O equipamento de SLS utilizado (Figura 16) segue um princípio similar ao dos equipamentos comerciais, apresentando certas limitações a respeito de sua automatização.

Figura 16 – Equipamento de SLS-NIMMA: a) vista geral b) vista da câmara de fabricação.



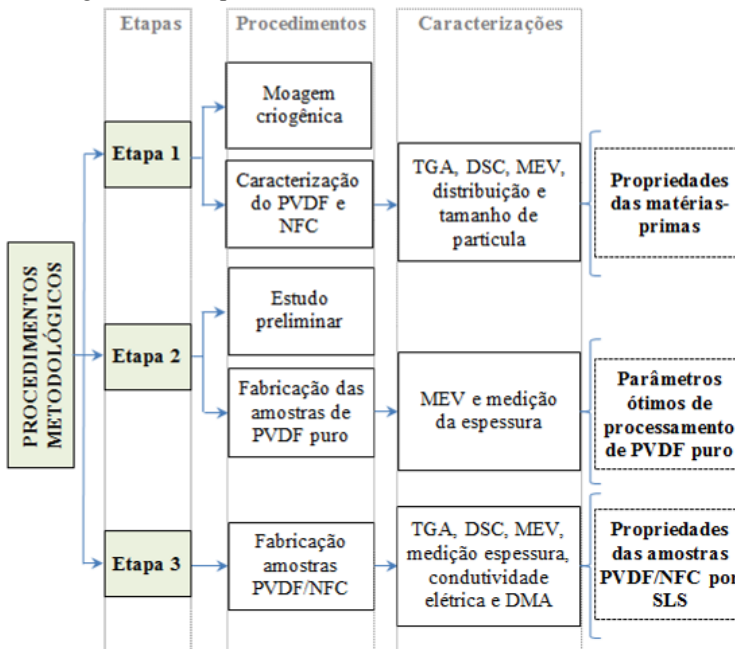
Fonte: Autor

O equipamento possui um laser de CO₂ com uma potência nominal de 40W e um conjunto de espelhos galvanométricos SH Series Marking Head (Figura 16a), que tem como função direcionar o feixe de laser para o interior de uma câmara de fabricação (Figura 16b). Em seu interior, as peças podem ser construídas mediante a movimentação (i) do sistema de deposição e espalhamento do pó e (ii) da plataforma de construção (que contém o leito de pó). Diferente dos equipamentos comerciais, o sistema de deposição e espalhamento de pó é realizado por um único dispositivo. O equipamento não possui plataforma de alimentação, como ilustrado na Figura 5 do Capítulo 2. A deposição e o espalhamento de pó, para cada camada, é feito manualmente pelo operador, deslocando o dispositivo que se movimenta por duas guias horizontais montadas sobre uma base fixa. O aquecimento da plataforma de leito de pó se dá por condução, através de uma resistência elétrica, localizada em torno da plataforma de leito que pode ser ajustada de 1°C em 1°C até os 300°C. Os parâmetros de fabricação de cada camada, referentes ao laser, são estabelecidos através do software EzCad 2. Uma descrição mais detalhada da funcionalidade e das características do equipamento, pode ser encontrada na dissertação de mestrado de Kulman (2006).

3.3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Selecionadas as matérias-primas e o equipamento SLS a serem utilizados, o desenvolvimento do trabalho foi dividido em três etapas, como mostrado de forma esquemática na Figura 17 e conforme descrição a ser apresentada a seguir.

Figura 17 – Etapas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Autor

Para um melhor entendimento do trabalho, um detalhamento dos métodos e equipamentos utilizados em cada uma das três etapas é descrito a seguir.

3.3.1 Etapa 1: Moagem criogênica e caracterização das matérias-primas

Na etapa 1, para obtenção do pó de PVDF, a partir dos pellets, foi realizada uma moagem criogênica e, posteriormente, a caracterização do pó do PVDF e do negro de fumo condutor, com o objetivo de avaliar suas propriedades, correlacionando-as com a literatura.

Os pellets de PVDF foram moídos com ajuda de nitrogênio líquido, num liquidificador industrial em Inox 2 Litros de quatro lâminas, marca Tron, modelo LQ001 na rotação máxima de 22000 RPM, disponível no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da UFSC. Para a moagem foi utilizada uma quantidade aproximada de 200 gramas de PVDF (*pellets*) e 400 ml de nitrogênio líquido. Por fim, para análise granulométrica, foi utilizada uma peneira

(marca Bertel), com abertura de 150 μm , e um tamanho de malha (*mesh*) de 100, segundo a norma ABNT/ASTM. Foram obtidas, aproximadamente, 35 gramas por cada processo de moagem.

Posteriormente, foi realizada a caracterização, tanto do pó de PVDF, como negro de fumo condutor mediante análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise da distribuição e tamanho das partículas e microscopia eletrônica de varredura (MEV), cuja descrição é apresentada no item 3.4.

3.3.2 Etapa 2: Determinação dos parâmetros de fabricação para amostras de PVDF puro

A etapa 2 consistiu em realizar um estudo preliminar, com o objetivo de identificar os parâmetros mais apropriados para a fabricação de amostras de PVDF puro. Considerando não haver sugestões iniciais dos valores de parâmetros de processamento mais adequados para fabricar peças com pó de PVDF, livres de defeitos aparentes (visíveis a olho nú), foram utilizados inicialmente os valores que constam da Tabela 5, para a realização de um estudo preliminar.

Este estudo preliminar tinha como objetivo uma avaliação completa dos parâmetros de fabricação, conforme valores a seguir: potências 2,5 até 34W, velocidades de varredura de 100 até 1600mm/s, espaçamentos entre linha de 0,05 até 0,5mm e temperaturas de leito de pó de 65 até 140°C. Na Tabela 5, são mostrados os diferentes parâmetros de fabricação que foram utilizados no estudo preliminar.

Tabela 5 – Parâmetros de processamento escolhidos no estudo preliminar de fabricação de amostras de PVDF puro.

Potência (%)	Potência (W)	Velocidade de varredura (mm/s)	Espaçamento entre linhas (mm)
7	2,5	100	0,05
10	6,5	200	0,1
30	15	300	0,2
50	21	400	0,3
80	27	800	0,4
100	34	1600	0,5

Temperaturas: 65, 95, 110, 130 e 140 °C

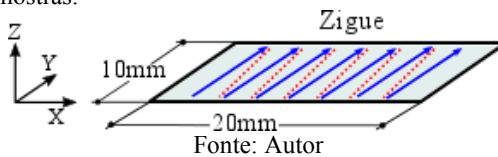
Fonte: Autor

As combinações destes parâmetros utilizados no estudo preliminar estão mostradas no apêndice A. Nesta etapa foram realizados lotes

de três amostras para cada combinação de fabricação, com o intuito de verificar a repetitividade no processo.

Visando avaliar a possibilidade de união entre as partículas do pó de PVDF, todas as amostras foram fabricadas com apenas uma camada, com as dimensões mostradas na Figura 18. A estratégia de fabricação (trajetória percorrida pelo laser) utilizada foi a denominada de Zigue, inclinada 90 graus em relação aos eixos X (comprimento) e Y (largura), escolhida com base em recomendação sugerida por Paggi (2008), por apresentar melhores resultados.

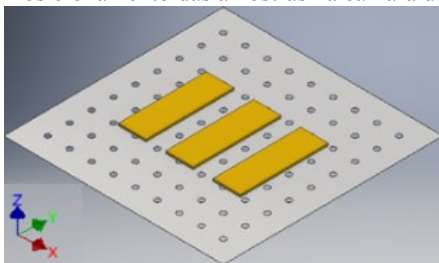
Figura 18 – Geometria, dimensões e trajetória utilizadas na fabricação das amostras.



Esta geometria e dimensões são consideradas padrão para a fabricação das amostras, mas para a análises mecânicas e condutividade elétrica as amostras foram fabricadas conforme geometria e dimensões necessárias para as análises, que serão descritas a seguir.

O posicionamento das amostras na plataforma de fabricação, como ilustrado na Figura 19, foi escolhido com base na justificativa de não apresentar empenamento e também em relação à variável tempo de fabricação.

Figura 19 – Posicionamento das amostras na câmara de construção.



Fonte: Autor

Neste estudo preliminar, as amostras foram avaliadas mediante os seguintes critérios qualitativos, sugeridos e utilizados por Fendrich (2016):

- i) as amostras devem possuir resistência suficiente para permitir manuseio e realização dos ensaios propostos;
- ii) possuir aspecto visual homogêneo (sem apresentar manchas ou evidências de combustão durante análise visual a olho nú).

Com base nos resultados do estudo preliminar, evidenciados pelos critérios qualitativos, foram selecionados 5 combinações de parâmetros, mantendo a potência fixa e variando a velocidade de varredura e espaçamento entre linha. Cada combinação foi identificada por um código, no qual o valor do parâmetro potência é apresentado antecedido pela letra P, a velocidade de varredura pela letra V e o espaçamento entre linha antecedido pela letra S.

Para esta seleção foram realizados lotes de seis amostras e a estratégia de fabricação adotada, o posicionamento na plataforma de construção foram os mesmos já descritos.

As amostras de PVDF puro fabricadas por SLS e selecionadas deste estudo foram analisadas por imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mediante a medição da espessura de cada amostra, com um micrômetro digital (0,001mm) de marca DIGI-MESS, visando a identificação dos melhores parâmetros de fabricação.

3.3.3 Etapa 3: Fabricação e avaliação dos compósitos PVDF/NFC

Previamente à etapa de fabricação das amostras de PVDF/NFC, realizou-se misturas percentuais, em pesos de 5% NFC, 3% NFC, 1% NFC e, com percentuais inferiores ao valor de 1% NFC. As misturas foram realizadas em peso, utilizando uma balança analítica, de precisão digital de marca BEL ENGINEERING, modelo M214Ai, de resolução de 0,0001g, localizada no NIMMA. Cada composição de mistura PVDF/NFC foi colocada em um saco de plástico tipo Zip Lock de tamanho 70mm x 50mm e misturada manualmente durante, aproximadamente, 30 min.

Com estes percentuais e, utilizando os melhores parâmetros de fabricação estabelecidos na etapa 2, foram fabricadas três amostras para cada mistura de PVDF/NFC, cujas dimensões utilizadas foram de 10 x 20mm e a estratégia de fabricação adotada foi a mesma descrita para a etapa 2. As amostras foram avaliadas mediante o critério qualitativo descrito na etapa 2 no item i).

Também foram fabricadas três amostras com PVDF puro para realizar a medição da condutividade elétrica e, posteriormente, comparar os valores obtidos com a ficha de especificações do fornecedor.

Para explicar o comportamento das amostras fabricadas, estas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e medições da espessura com o micrômetro utilizado na etapa anterior. Um detalhamento das técnicas de caracterização utilizadas é apresentado a seguir.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram realizadas caracterizações tanto das matérias-primas utilizadas na etapa 1, como das amostras obtidas nas etapas 2 e 3, mediante as análises descritas a seguir.

3.4.1 Análise de distribuição e tamanho de partículas

As análises da distribuição granulométrica e tamanho médio das partículas de PVDF foram realizadas por difração à laser, em um granulômetro laser Master Sizer, modelo 3000E da Malvern, disponível no laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC. O objetivo desta análise foi determinar se o pó apresentava o tamanho e a distribuição de partículas adequado para ser processado por SLS.

A análise da distribuição granulométrica do negro de fumo condutor foi realizada no Zetasizer Nano ZS da Malvern, modelo ZEN3600 do Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CER-MAT) do EMC da UFSC, com o objetivo de confirmar os dados de tamanho de partículas obtidos pelo fornecedor.

3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria foi realizada no PVDF e NFC em pó, também foi realizada nas amostras sinterizadas de PVDF e PVDF/NFC para avaliar: i) a temperatura de degradação. As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento NETZSCHSTA 449 F3, conduzidas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 120 ml/min), com taxa de aquecimento de 10° C/min, em uma faixa de temperatura entre 0 e 800°C. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas DSC do pó de PVDF foram obtidas com o objetivo de determinar as temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), utilizando-se um equipamento DSC Q10 – TA Instruments, em atmosfera de Nitrogênio, passando por um processo de duplo aquecimento e resfriamento, a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma faixa de temperatura de 30 até 400°C . As análises foram realizadas no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo do Instituto de Química (Central Analítica IQ-USP).

As curvas DSC das amostras de PVDF e PVDF/NFC obtidas por sinterização foram realizadas em um equipamento Jade-DSC (Perkin Elmer), sob as mesmas condições utilizadas no pó de PVDF. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CAEQA) da UFSC.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das partículas de pó de PVDF (etapa 1) e as amostras sinterizadas de PVDF e PVDF/NFC, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As morfologias do pó de PVDF e das amostras sinterizadas PVDF e PVDF/NFC fraturadas criogenicamente (para observar a seção transversal) foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6390LV, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A superfície das amostras sinterizadas PVDF e PVDF/NFC foram observadas em MEV, de marca HITACHI, modelo bancada TM3030 e operação em baixo vácuo, localizado no Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos da UFSC. Para tornar as amostras condutoras elétricas, efetuou-se recobrimento com uma fina camada de ouro, num metalizador modelo D2 Diode Sputtering System, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments). Foi utilizada uma tensão de 10kV nos dois casos. O objetivo das micrografias das amostras sinterizadas, foi avaliar o grau de coalescência e densificação das partículas.

3.4.5 Condutividade elétrica

Obtiveram-se medidas de condutividade elétrica, através dos métodos padrões: duas pontas, para amostras com condutividade até $10^$

10^8 S/cm, e quatro pontas, para amostras com condutividade acima de 10^8 S/cm. Os valores foram obtidos em temperatura ambiente, e a medição foi realizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (PoliCom) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

No método de quatro pontas, foi aplicada uma corrente entre os terminais externos com uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220 e, a tensão elétrica foi medida entre os terminais internos, com um eletrômetro da Keithley Instrumentos, modelo 6517A.

A condutividade elétrica (σ) (S.cm⁻¹) foi calculada a partir da equação:

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{V \pi w} \quad (3.2)$$

onde, I é a corrente (A), V é diferença de potencial elétrico (V), w a espessura (cm) e $(\ln 2)/\pi$ é um fator de correção.

A resistividade elétrica (ρ) (Ω .cm) do material pode ser definida como sendo o inverso da condutividade elétrica (σ), de acordo com a equação:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3.3)$$

No método duas pontas, a condutividade foi obtida pelo método do eletrômetro, com o auxílio de um eletrômetro Keithley modelo 6517A e, um sistema de medida da Keithley, modelo 8009.

A resistividade elétrica (ρ) (Ω .cm) foi calculada de acordo com equação:

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \pi}{4} \frac{V}{I w} \quad (3.4)$$

onde, w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial elétrico (V), I é a corrente elétrica (A), d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm) (MERLINI, 2014).

A medição da condutividade elétrica, pelo método de duas pontas, permite somente amostras com formas circulares, cujo diâmetro não seja inferior a 60mm. Este método foi utilizado para medição da condutividade das amostras sinterizadas de PVDF puro. Para as amostras

PVDF/NFC utilizou-se o método de quatro pontas, com dimensões de 10 x 20mm.

Foram utilizadas três amostras de PVDF puro e PVDF/NFC (para cada combinação), na medição de condutividade pelos dois métodos.

3.4.6 Ensaios mecânicos

Foram realizados ensaios mecânicos em um equipamento de análise dinâmico-mecânica DMA Q800 TA Instruments, sob o modo de flexão em dois pontos (single cantilever), localizado no NIMMA da UFSC. As amostras foram fabricadas com dimensões de 10 x 35mm e espessura entre 0,7mm e 0,8mm, obedecendo as especificações conforme o tipo de garra. Para a realização do ensaio tensão x deformação, foi obtida uma temperatura padrão de 30°C, a uma taxa de força de 2 N/min até uma força máxima de 18N/min. Foi atribuída uma faixa de deformação de 1,5 a 3% para ser calculado o módulo elástico. Foram realizados três ensaios para as amostras de PVDF puro e PVDF/NFC (para cada combinação).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Análise de distribuição e tamanho de partículas

Os valores da distribuição de tamanho e partículas do pó de PVDF, após ter sido moído, são mostrados na Tabela 6 e, os respectivos gráficos no Apêndice B.

Tabela 6– Distribuição e tamanho de partículas do pó de PVDF.

Tamanho e distribuição	Valor (μm)
D (10)	17,7
D (50)	82,3
D (90)	171

Fonte: Autor

Os resultados mostraram que o pó apresentou um tamanho médio de partículas em torno de $82,3\mu\text{m}$, para um percentual de 50% da amostra analisada, ligeiramente superior ao valor máximo recomendado por Schmid, Amado e Wegener (2014) para aplicações de SLS, sugerida em torno de $80\mu\text{m}$. Igualmente, a presença de apenas 10% de partículas menores (em torno de $17,7\mu\text{m}$), considerada na maioria dos casos como fator determinante, quando se deseja reduzir ou mesmo eliminar a quantidade de poros nas peças ou amostras fabricadas.

Os valores de tamanho de partículas e distribuição de tamanho de partículas de negro de fumo condutor são mostrados na Tabela 7 e, os respectivos gráficos no Apêndice B. Foram realizadas três corridas para determinar um valor médio de $251,5\text{nm}$.

Tabela 7– Distribuição e tamanho de partículas do NFC.

Número de corridas	Valor (nm)
1	255,3
2	248,2
3	250,9
Médio	$251,5 \pm 3,6$

Fonte: Autor

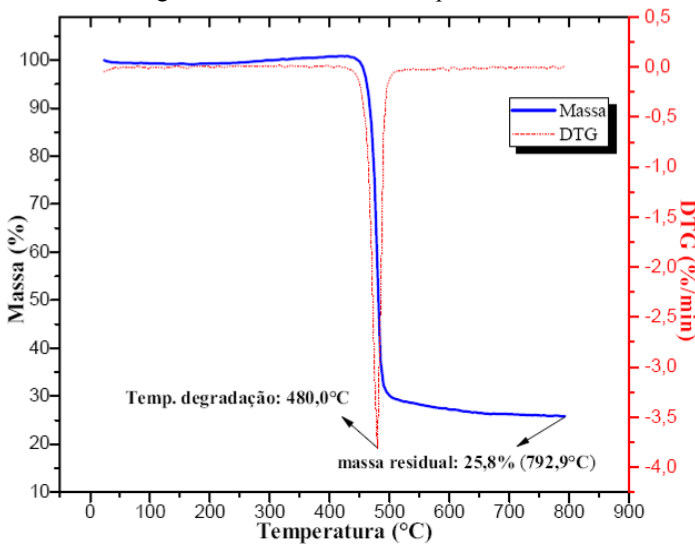
O valor médio obtido, em torno de 8 vezes superior ao tamanho médio da partícula do NFC, contido na ficha de especificações do forne-

cedor (Tabela 3, cap.3) pode ser atribuído aos aglomerados, definidos como partículas unidas por ligações fracas e evidenciadas nas micrografias de imagens obtidas por MEV do NFC (mostradas no item 4.1.4).

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 20 estão as curvas de variação de massa em função da temperatura e a 1ª Derivada (DTG). Verifica-se que o pó de PVDF, desde a temperatura ambiente até 400°C, não sofreu perda de massa. Por outro lado, em temperaturas superiores verifica-se uma perda de massa de cerca de 74%, sendo que, essa degradação ocorre na temperatura de 480,0°C relacionada a quebra de ligações da cadeia polimérica. Em 792,9°C o gráfico mostra a presença de uma massa residual de 25,8%.

Figura 20 – Análise TGA do pó de PVDF.

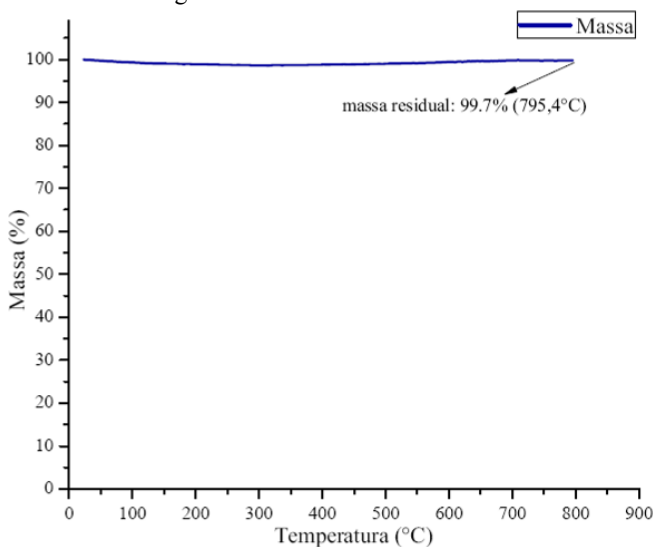


Os resultados da temperatura de degradação do pó de PVDF influenciam na escolha da temperatura do leito de pó na câmara, uma vez que, não se deve ultrapassar a temperatura de degradação do material na fabricação das amostras. Embora na ficha de especificações do PVDF utilizado no trabalho não há informação do valor típico atribuído à temperatura de degradação, os valores obtidos a partir da análise de TGA

são similares aos descritos na literatura (CAMPOS; RIBEIRO; CARDOSO, 2007).

Na Figura 21 é apresentada a curva de variação de massa em função da temperatura do NFC. Verifica-se que o NFC em uma temperatura entre 30°C e 800°C, praticamente não sofre perda de massa (presença de 99,7% de massa residual a 795,4°C), indicando a estabilidade até esta temperatura. A pequena perda de 0,3% de massa, possivelmente, está relacionada à evaporação de água residual que ocorre em torno dos 100°C (ROSA, 2014).

Figura 21 – Análise TGA do NFC.

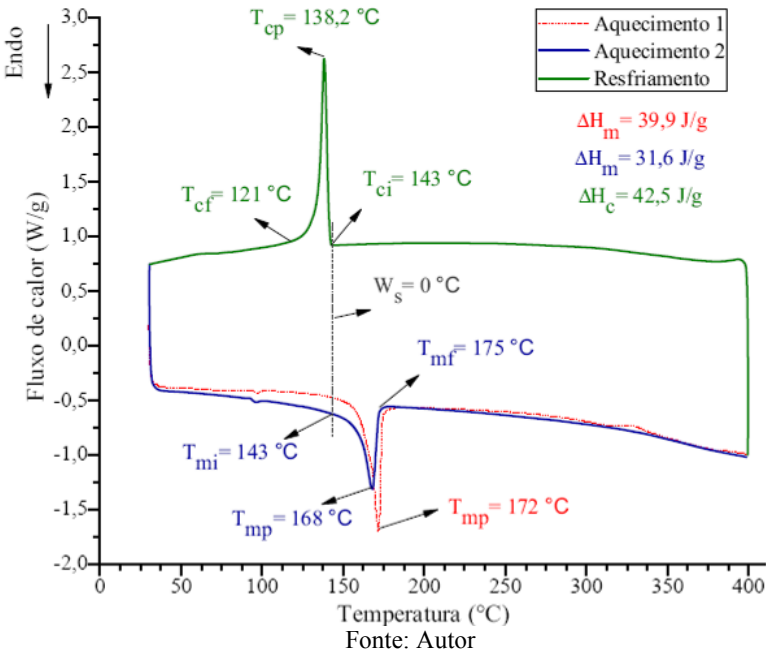


Fonte: Autor

4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Com o objetivo de estabelecer a janela de sinterização do PVDF foi realizada a caracterização do PVDF por DSC, cuja curva é mostrada na Figura 22.

Figura 22 – Curva de DSC indicando a “janela de sinterização” do pó de PVDF.



Na curva de DSC, observa-se que foram realizados dois aquecimentos e um resfriamento. Entretanto, foi considerado apenas o segundo aquecimento, a partir do qual obtiveram-se os seguintes valores: temperatura de fusão inicial (T_{mi}) de 143°C, pico de temperatura de fusão (T_{mp}) de 168°C, temperatura de fusão final (T_{mf}) de 175 °C e, no resfriamento a temperatura de cristalização inicial (T_{ci}) de 143°C, o pico de temperatura de cristalização (T_{cp}) de 138,2°C e a temperatura de cristalização final (T_{cf}) de 121°C. Nota-se que a T_{ci} e a T_{mi} do pó resultaram no valor de 143°C, evidenciando a inexistência de uma janela de sinterização ($W_s = 0^\circ\text{C}$). De acordo com Schmid; Amado; Wegener, (2014), esta situação é um indicativo de dificuldade, ou mesmo impossibilidade, de processamento deste polímero por SLS, uma vez que a temperatura de pré-aquecimento no equipamento de SLS, conhecida como temperatura de leito em pó (T_b), deve ser mantida próxima da temperatura de fusão inicial (T_{mi}).

A partir dos resultados de DSC calculou-se também o grau de cristalinidade, determinada de acordo com a equação

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (4.5)$$

onde, ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra em J/g e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PVDF 100% cristalino em J/g, que é de 104,7 J/g (MERLINI, 2014). A entalpia de fusão e o grau de cristalinidade calculado são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8– Grau de cristalinidade do pó de PVDF.

Material	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pó de PVDF	31,6	30,2

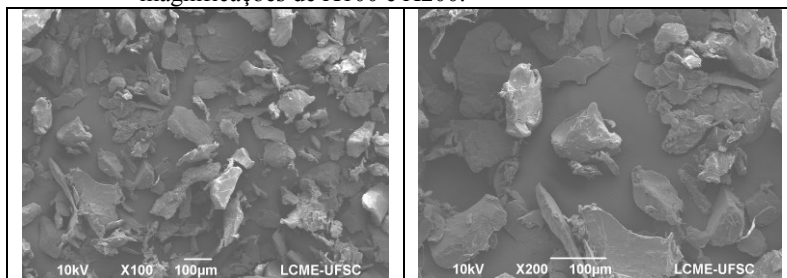
Fonte: Autor

Conforme observado na Tabela 8, o grau de cristalinidade do pó de PVDF está em 30,2%, valor muito próximo ao da PA12, polímero amplamente utilizado na SLS, que de acordo com Fendrich (2016), é de aproximadamente 32 a 39%, o que pode significar características de encolhimento e deformação similares.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 23, são mostradas micrografias de imagens obtidas por MEV do pó de PVDF, com magnificações de 100 e 200 vezes, respectivamente.

Figura 23 – Micrografias de imagens obtidas por MEV do pó de PVDF com magnificações de X100 e X200.



Fonte: Autor

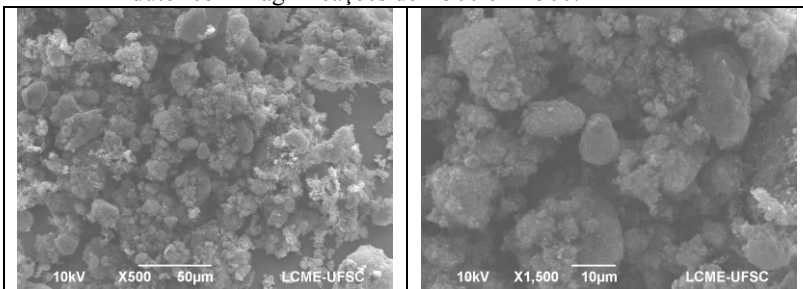
É possível observar o formato irregular das partículas de PVDF, além da variedade de tamanhos, decorrentes do processo de moagem

criogênica ao qual foi submetido. Em estudos realizados por Schmid, Amado e Wegener (2014), as partículas obtidas por métodos criogênicos são consideradas inadequadas na maioria dos casos, para processamento por SLS, devido a dificuldade de escoabilidade e distribuição homogênea que o pó terá na câmara de construção, resultando em peças porosas com baixa densidade e baixa resistência mecânica.

De acordo com Schmid, Amado e Wegener (2014), e com os resultados obtidos na caracterização do pó de PVDF, propriedades como tamanho da partículas e grau de cristalinidade tornam este polímero apropriado para SLS, mas tem propriedades como microestrutura e janela de sinterização que o tornam inapropriado.

A Figura 24, mostra as imagens obtidas por MEV do negro de fumo condutor com aumentos de X500 a X1500.

Figura 24 – Micrografias de imagens obtidas por MEV do negro de fumo condutor com magnificações de X500 e X1500.



Fonte: Autor

De acordo com a imagem nota-se que, o NFC apresenta-se na forma de aglomerados de partículas unidas em conformidade com as imagens obtidas por Ramôa (2011), que caracterizou essa matéria-prima mediante microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG). Para as misturas de PVDF/NFC o negro de fumo foi utilizado sem a realização de nenhum processo físico de dispersão, encontrando-se assim como aglomerados.

4.2 ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FABRICAÇÃO PARA AMOSTRAS PVDF PURO

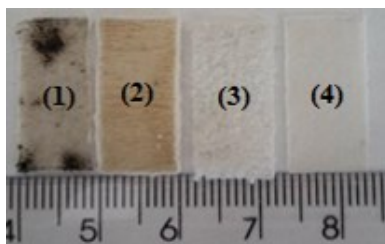
A análise realizada nas amostras do estudo preliminar, mostrado no apêndice A, mostrou que somente as amostras com potência de 6,5W atenderam aos critérios qualitativos permitindo seu manuseio e eviden-

ciando ter um aspecto homogêneo na qualidade da superfície das amostras.

Potências do laser superiores a 15W geram machas nas análises devido à combustão. Velocidades de varreduras superiores a 400mm/s geram amostras muito frágeis, além da diminuição da espessura e, inferiores a 200mm/s geram machas devido à combustão. Espaçamento entre linhas inferiores a 0,05mm geram machas devido à combustão e, superiores a 0,3mm resultaram em amostras frágeis, tornando assim, esses parâmetros inviáveis.

Na Figura 25 são apresentados exemplos de amostras avaliadas no estudo preliminar com base nos critérios qualitativos, apresentando evidências de manchas de combustão (1), alteração de cor (2), fragilização detectada no manuseio (3) e sem defeitos aparentes (4).

Figura 25 – Amostras reprovadas (1 e 3) e aprovada (2 e 4), do estudo preliminar.



Fonte: Autor

Na Tabela 9, são mostrados as cinco combinações de parâmetros escolhidos com base nos resultados do estudo preliminar. O valor ED calculado de acordo com a equação 2.1 também é apresentado.

Tabela 9– Parâmetros de processamento escolhidos no processo de SLS.

Nº	Código	P (W)	V (mm/s)	S (mm)	ED (J/mm ²)
1	P6,5V200S0,1	6,5	200	0,1	0,33
2	P6,5V300S0,1	6,5	300	0,1	0,22
3	P6,5V400S0,1	6,5	400	0,1	0,16
4	P6,5V300S0,05	6,5	300	0,05	0,43
5	P6,5V300S0,2	6,5	300	0,2	0,11

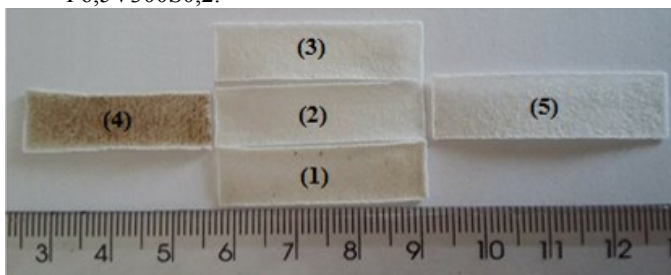
Nomenclatura: P:Potência V:Velocidade de varredura
S:Espaçamento entre linha ED: Densidade de energia

Fonte: Autor

De acordo com os resultados do estudo preliminar, parâmetros como espessura da camada (h) e temperatura do leito do pó (T_b), foram definidos como valores constantes, sendo $h=500\mu\text{m}$ e $T_b=130^\circ\text{C}$.

A Figura 26, mostra o aspecto visual das 5 amostras fabricadas por SLS, com os parâmetros selecionados. para a potência de 6,5W.

Figura 26 – Amostras selecionadas para análise: (1) P6,5V200S0,1 (2) P6,5V300S0,1 (3) P6,5V400S0,1 (4) P6,5V300S0,05 (5) P6,5V300S0,2.



Fonte: Autor

Conforme Figura 26, na amostra (1) é possível observar a presença de degradação do material, com aparição de zonas de cor amarela clara, além de pontos evidenciando combustão significando que, o valor de ED de $0,33\text{J}/\text{mm}^2$ foi elevado para os parâmetros utilizados ($P=6,5\text{ W}$, $V=200\text{mm}/\text{s}$ e $S=0,1\text{mm}$). Já na amostra (2), com a velocidade de varredura aumentada para o valor de $V=300\text{mm}/\text{s}$ e resultando em uma ED de $0,22\text{J}/\text{mm}^2$, não foi detectada degradação pela presença visual de manchas de combustão. Na amostra (3), também não foram detectadas manchas ou sinais de degradação aparente, apesar da velocidade de varredura ter sido aumentada para o valor $V=400\text{mm}/\text{s}$, resultando em uma ED de $0,16\text{J}/\text{mm}^2$. A amostra (4) apresentou um aspecto visual evidenciando a elevada degradação do material, uma vez que toda amostra apresentou uma coloração amarela escura. Isso ocorreu como consequência da diminuição do espaçamento entre linhas, sendo $S=0,05\text{mm}$, resultado de uma ED de $0,43\text{J}/\text{mm}^2$. Finalmente, na amostra (5) nota-se que não houve degradação, nem sinais de degradação visíveis a olho nu, no entanto, a amostra aparentou ser frágil (fraca), contendo muitos poros na superfície, decorrentes do espaçamento entre linhas ter sido aumentado para $S=0,2\text{mm}$, resultando em uma ED de $0,11\text{J}/\text{mm}^2$. Considerando-se somente a análise visual, destas cinco amostras avaliadas é possível afirmar que a amostra 2 (P6,5V300S0,1) e amostra 3

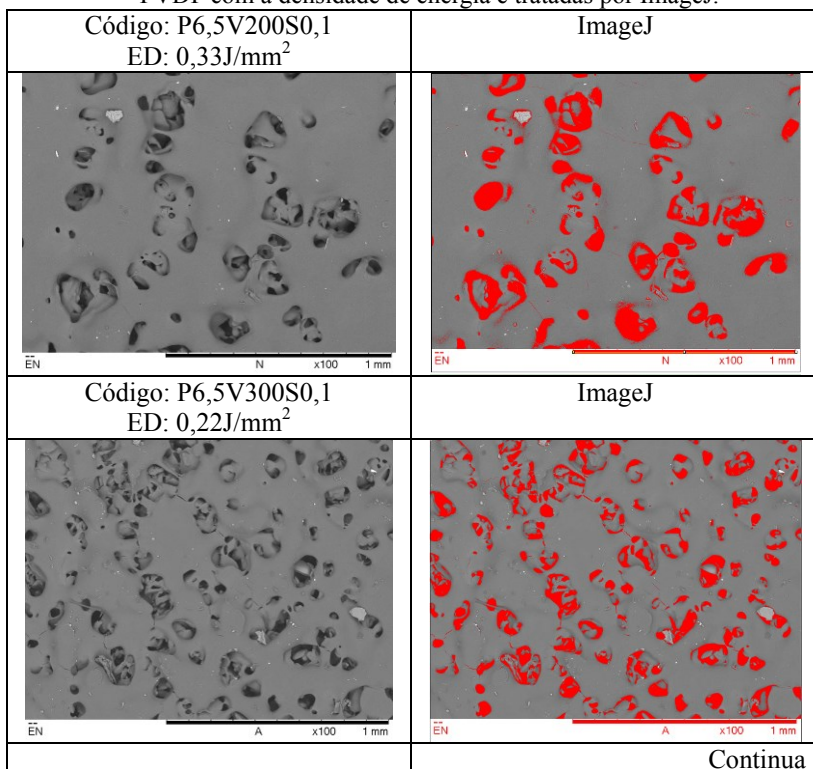
(P6,5V400S0,1), apresentam-se mais adequadas para serem fabricadas no equipamento SLS disponível.

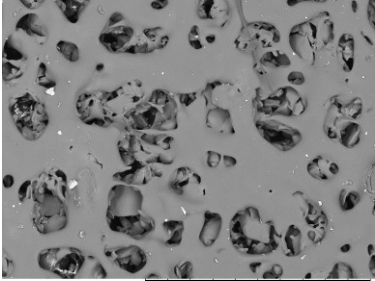
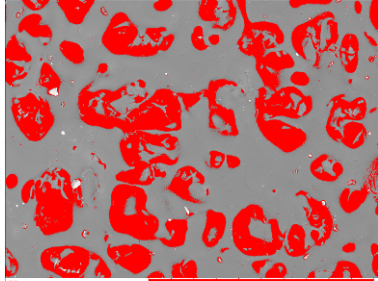
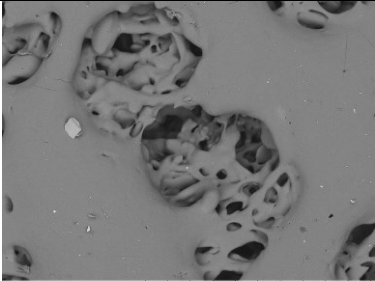
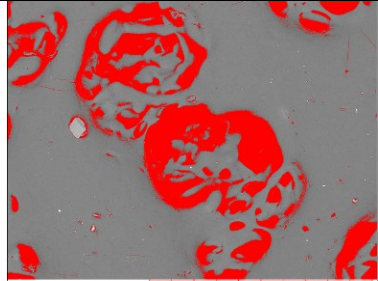
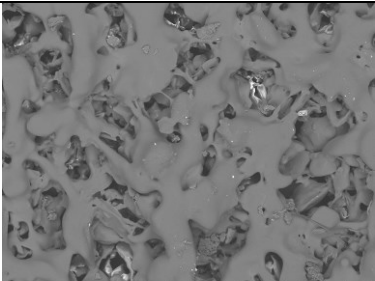
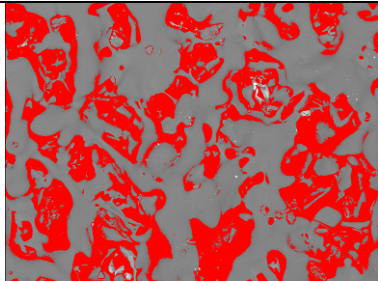
4.2.1 Avaliação das microestruturas das amostras PVDF puro

Na Figura 27 é apresentado a imagem obtida por MEV das superfícies das amostras de PVDF com os diferentes parâmetros de fabricação com magnificações de 100 vezes.

Para uma melhor compreensão das micrografias utilizou-se o software ImageJ para tratar as imagens apresentadas na Figura 27, onde todos os poros foram preenchidos com uma cor vermelha, com a finalidade de mensurar quão porosa resultou a superfície das amostras obtidas.

Figura 27 – Imagens por MEV das superfícies das amostras sinterizadas de PVDF com a densidade de energia e tratadas por ImageJ.



Continua	
Código: P6,5V400S0,1 ED: 0,16J/mm ²	ImageJ
	
Código: P6,5V300S0,05 ED: 0,43J/mm ²	ImageJ
	
Código: P6,5V300S0,2 ED: 0,11J/mm ²	ImageJ
	

Fonte: Autor

Como é possível notar, as micrografias apresentadas na Figura 27, evidenciam a presença de poros de dimensões variadas e irregulares em todas as amostras.

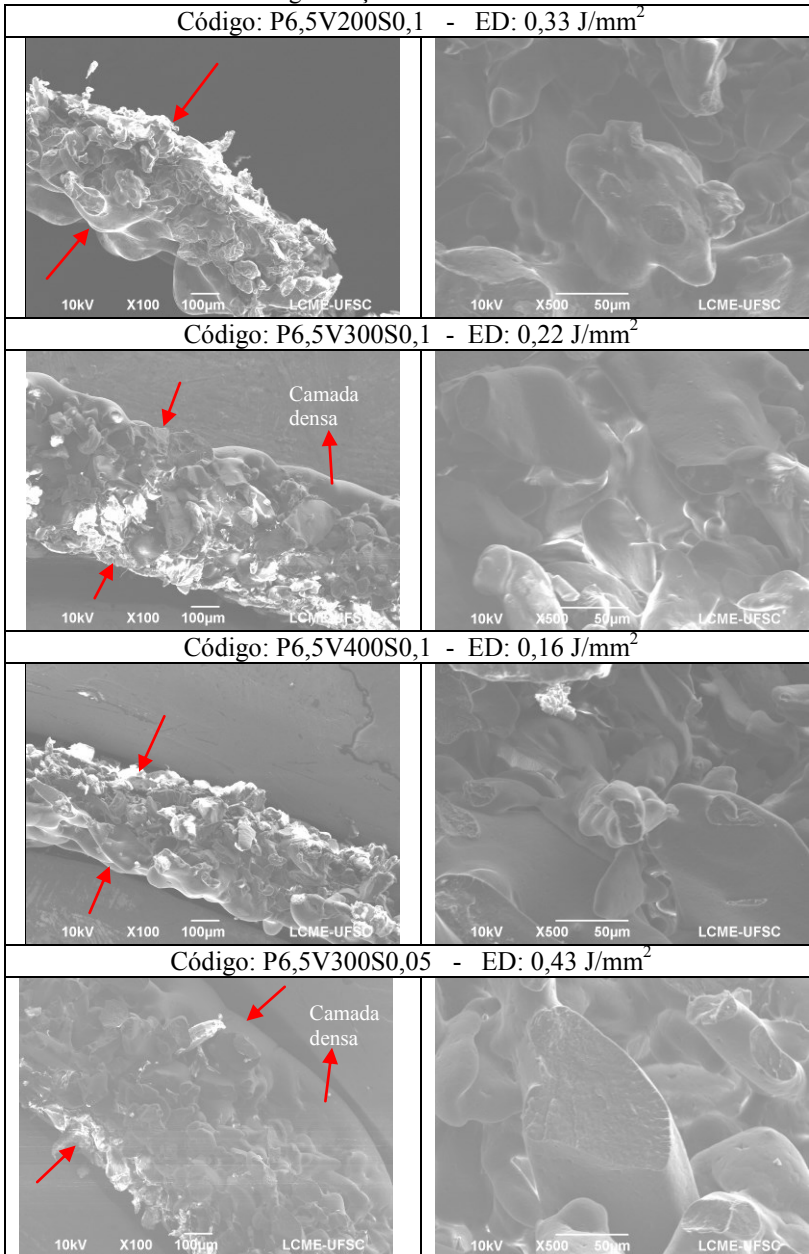
Na amostra com código (P6,5V200S0,1) nota-se que as partículas foram ligadas, mas existe uma quantidade de poros considerável. Na amostra (P6,5V300S0,1) existe uma quantidade maior de poros, porém de menor tamanho em relação à amostra (P6,5V200S0,1), além disso, as partículas também estão ligadas ligeiramente. Na amostra (P6,5V400S0,1), observa-se que existe uma maior quantidade de partículas que não estão ligadas, resultado em maior quantidade de poros de diferentes tamanhos em relação à amostra (P6,5V200S0,1), assim como à amostra (P6,5V300S0,1), isto é consequência, sobretudo, do aumento na velocidade de varredura do laser. Na amostra (P6,5V300S0,05), existe uma maior quantidade de ligações das partículas, mas o tamanho dos poros aumenta em relação às amostras (P6,5V200S0,1), (P6,5V300S0,1) e (P6,5V200S0,1), isto é resultado da diminuição do espaçamento entre linhas. Finalmente na amostra (P6,5V300S0,2) nota-se que existe uma deficiência total na ligação das partículas, além disso, a quantidade de poros aumenta, sendo esta, a amostra com maior número de poros, o que também é consequência do aumento de espaçamento entre linhas.

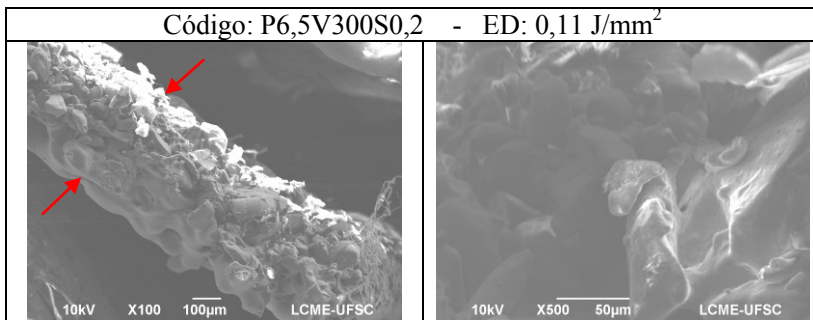
Inferese a partir desses resultados que, com o aumento da ED as amostras se apresentaram mais densas ou com melhores ligações entre os pós e, com a diminuição da ED, as amostras tornaram-se mais porosas. Contudo, ao se considerar a análise visual das amostras da Figura 26, é possível afirmar que o aumento da ED resultou em amostras com degradação do material e, a diminuição da ED resultou em amostras porosas e fracas.

De acordo com a análise das imagens obtidas por MEV e análise visual, a amostra com os parâmetros de ($P = 6,5W$, $V = 300mm/s$ e $S = 0.1mm$) representa a melhor escolha, pois mostra uma ligação de partículas e quantidade de poros aceitáveis, e não apresenta uma degradação do material.

Na Figura 28 são apresentadas as imagens das seções transversais das amostras sinterizadas de PVDF, que foram fraturadas criogenicamente, com aumentos de 100 e 500 vezes, respectivamente.

Figura 28 – Imagens por MEV da seção transversal das amostras sinterizadas de PVDF com magnificações de 100X e 500X.





Fonte: Autor

Com as imagens das seções transversais, é possível afirmar a presença de porosidade nas amostras analisadas, com diferentes tamanhos de partícula e com forma irregular, formando ligações com outras partículas. Observa-se que em todas as amostras não existe a formação de *necks* (pescoços) devido ao formato da partícula. Também nota-se uma pequena camada densa sobre todas as amostras, esta camada foi formada na superfície por onde o laser percorreu, observa-se nas amostras (P6,5V300S0,1) com ED = 0, 22 J/mm² e (P6,5V300S0,05) com ED = 0, 43 J/mm² com mais clareza. Essa camada densa representa uma pequena parte da amostra não porosa, e é associada à quantidade de ED sob a superfície da geometria percorrida pelo laser. Quanto maior a ED maior a espessura desta camada densa, no entanto, uma elevada ED causa degradação das partículas, como no caso da amostra (P6,5V300S0,05) com ED = 0, 43 J/mm².

Também observa-se na Figura 28, a partir das indicações das setas, que em todas as amostras existe uma mudança da espessura, resultado dos diferentes parâmetros utilizados. Para quantificar a espessura de cada amostra foi realizada uma medição com micrômetro. Na Tabela 10, são apresentados as medidas mencionadas e desvio padrão (DP) equivalente.

Tabela 10 – Análise dimensional da espessura.

Código	Micrômetro	
	(mm)	DP
P6,5V200S0,1	0,469	0,009
P6,5V300S0,1	0,408	0,021
P6,5V400S0,1	0,404	0,026
P6,5V300S0,05	0,897	0,036
P6,5V300S0,2	0,420	0,006

Fonte: Autor

Considerando a espessura de camada 0,5mm utilizada como constante para a fabricação das amostras, afirma-se que nenhuma das amostras atingiu esse valor. A amostra (P6,5V200S0,1) apresentou um valor médio de 0,469 mm, ou seja, muito próximo da espessura ideal. A amostra (P6,5V300S0,1) apresentou uma diminuição da espessura para 0,408mm em relação à amostra (P6,5V200S0,1), esta variação atribui-se ao aumento da velocidade de varredura para 300 mm/s. Na amostra (P6,5V400S0,1) também houve uma diminuição da espessura para 0,404 mm, resultado do aumento da velocidade de varredura para 400 mm/s, este valor é próximo ao da amostra (P6,5V300S0,1). Na amostra (P6,5V300S0,05) apresentou um valor médio de 0,897mm, representando este valor o dobro em relação aos anteriores, esta variação é muito significativa e ocorre por causa da diminuição do espaçamento de linha para 0,05mm. Por fim, na amostra (P6,5V300S0,2), houve uma diminuição da espessura para 0,420mm em relação à espessura ideal, esta diminuição na espessura é atribuída ao aumento do espaçamento de linha para 0,2mm. A amostra com parâmetros de potência de 6,5W, velocidade de varredura de 200mm/s e espaçamento entre linha de 0,1mm, foi a que apresentou um valor médio mais próximo em relação à espessura ideal.

A velocidade de varredura e espaçamento entre linhas são parâmetros que estão diretamente relacionados ao tempo que o laser vai permanecer percorrendo a superfície do leito do pó, por conseguinte, quanto maior o tempo o laser demorar ao percorrer esta superfície, maior ED sob a superfície do leito do pó, atingindo uma maior quantidade de partículas. Portanto estes dois parâmetros são os responsáveis pelo aumento ou redução da espessura das amostras, embora se saiba que o efeito da contração dimensional e o sistema mecânico manual utilizado para descer a plataforma de construção, podem também ter influenciado, em menor, escala na diminuição de espessura das amostras.

De acordo com a análise das imagens obtidas por MEV, análise visual e análise dimensional da espessura, a amostra com os parâmetros de (P =6,5W, V =300 mm/s e S =0.1mm) representa a melhor escolha. Estes valores serão utilizados para a fabricação das amostras PVDF/NFC.

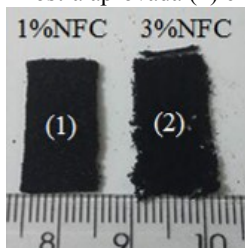
4.3 ETAPA 3: FABRICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS PVDF/NFC

4.3.1 Avaliação das amostras PVDF/NFC e medição da condutividade elétrica

Na fabricação das amostras PVDF/NFC com porcentagens de 5% NFC, 3% NFC, 1% NFC e com percentuais inferiores ao 1% NFC, mostrou que somente as amostras com porcentagens de 1% NFC ou valores inferiores a este, atenderam os critérios qualitativos permitindo o seu manuseio para a realização dos ensaios propostos, amostras com valores maiores que 1% de negro de fumo resultam em amostras frágeis e quebradiças. Os parâmetros utilizados para a fabricação de todas as amostras PVDF/NFC foram $P = 6,5W$, $V = 300mm/s$ e $S = 0.1mm$.

Na Figura 29, são mostradas duas amostras: amostra (1) representa uma mistura com 1% NFC e amostra (2) representa uma mistura com 3% NFC. Com base nos critérios qualitativos: (1) permite manuseio e (2) fragilização detectada no manuseio.

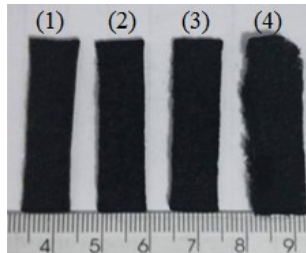
Figura 29 – Amostra aprovada (1) e reprovada (2).



Fonte: Autor

Na Figura 30, são apresentadas fotografias das amostras com frações mássicas de: 0,25% NFC, 0,5% NFC, 0,75% NFC e 1% NFC. Nota-se que todas as amostras apresentam uma cor escura, não se percebe a olho nu nenhuma diferença, com exceção da amostra (4), que apresenta algumas imperfeições em torno do perímetro da amostra, resultado do aumento da porcentagem de NFC.

Figura 30 – Amostras PVDF/NFC: (1) 0,25% NFC (2) 0,5 NFC (3) 0,75% NFC (4) 1% NFC.



Fonte: Autor

Na Tabela 11, são apresentados os valores obtidos de condutividade elétrica, desvios padrão (DP) e critérios qualitativos utilizados das amostras.

Tabela 11 – Valores de condutividade e critérios qualitativos das amostras.

Sistema	Amostra	Condutividade (S/cm)	DP	Critério qualitativo
PVDF	PVDF	$(3,41) \times 10^{-15}$	$(1,49) \times 10^{-15}$	-----
PVDF/NFC	0,25%NFC	$(4,64) \times 10^{-15}$	$(2,15) \times 10^{-15}$	Permite manuseio
	0,30%NFC	$(4,12) \times 10^{-6}$	$(2,06) \times 10^{-6}$	Permite manuseio
	0,35%NFC	$(5,11) \times 10^{-6}$	$(1,91) \times 10^{-6}$	Permite manuseio
	0,40%NFC	$(4,28) \times 10^{-5}$	$(1,97) \times 10^{-5}$	Permite manuseio
	0,45%NFC	$(5,30) \times 10^{-5}$	$(2,94) \times 10^{-5}$	Permite manuseio
	0,5%NFC	$(2,33) \times 10^{-4}$	$(1,01) \times 10^{-4}$	Permite manuseio
	0,75%NFC	$(5,85) \times 10^{-4}$	$(2,01) \times 10^{-4}$	Permite manuseio
	1%NFC	$(8,46) \times 10^{-4}$	$(1,05) \times 10^{-4}$	Permite manuseio
	3%NFC	$(2,21) \times 10^{-3}$	$(1,12) \times 10^{-3}$	Frágil e quebradiça
	5%NFC	$(2,63) \times 10^{-3}$	$(1,17) \times 10^{-3}$	Frágil e quebradiça

Fonte: Autor

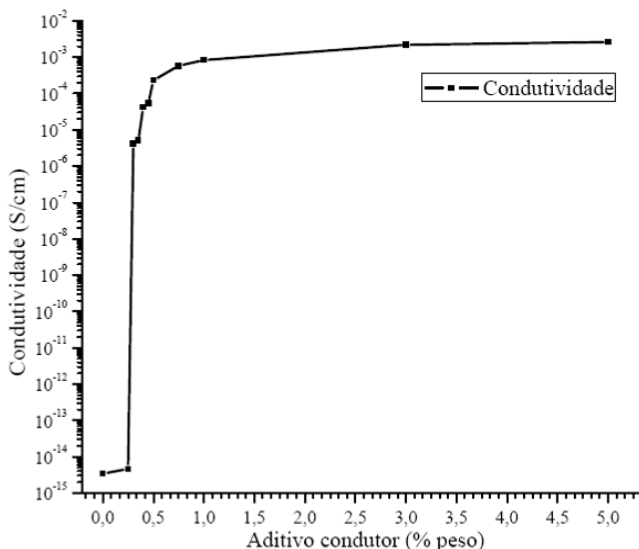
Neste estudo foi verificado que o PVDF puro possui condutividade elétrica na ordem de $10^{-15} \text{S.cm}^{-1}$, ou seja, o mesmo é isolante elétrico, estando de acordo com a ficha de especificações do fornecedor. Também foi verificado que o aumento gradativo da fração de NFC resulta em acúmulo gradativo na condutividade elétrica das amostras. Com adição de apenas 0,3% NFC resulta em um aumento da condutividade elétrica na ordem de 10^{-6}S/cm , condutividade máxima obtida em rela-

ção a alcançar maiores valores possíveis com o mínimo de aditivo condutor.

Conforme o esperado, a inclusão de NFC as partículas de PVDF proporciona um aumento considerável da condutividade elétrica das misturas. Este fenômeno pode ser explicado através da teoria da percolação, na qual ocorre a formação de caminhos condutores, favorecendo o aumento do contato entre as partículas de NFC.

O gráfico da Figura 31 ilustra a variação da condutividade elétrica em função da fração mássica de NFC nas misturas. Observa-se que, com um aumento de NFC na faixa entre 0,1 - 0,25%, o valor de condutividade elétrica se mantém em uma ordem de $10^{-15} \text{S.cm}^{-1}$. Com um aumento de NFC entre 0,3 - 0,35%, nota-se que a condutividade elétrica aumenta significativamente para uma ordem de 10^{-6}S.cm^{-1} . Entre 0,4 - 0,45%, o valor da condutividade só aumentou uma ordem de grandeza em relação ao valor anterior, sendo uma ordem de 10^{-5}S.cm^{-1} . Na faixa entre 0,5 - 1%, os valores da condutividade se mantêm constantes em uma ordem de 10^{-4}S.cm^{-1} . Por fim, na faixa de 3 - 5% nota-se que o valor da condutividade se mantém constante, em uma ordem de 10^{-3}S.cm^{-1} , aumentando uma ordem de grandeza em relação ao valor anterior.

Figura 31 – Comportamento da adição de NFC na condutividade elétrica das misturas PVDF/NFC.



Fonte: Autor

A partir dos resultados mostrados na Tabela 11, foi calculado o limiar de percolação elétrico das misturas.

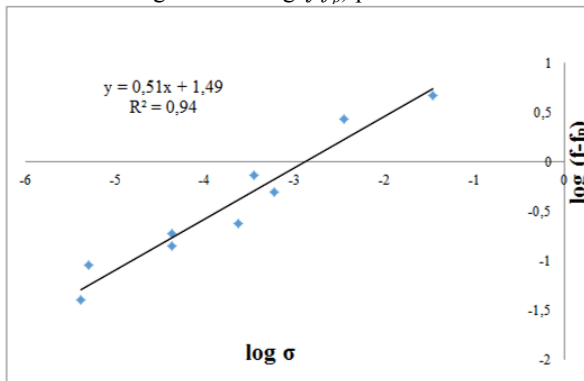
O limiar de percolação foi determinado pela equação:

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \text{ para } f > f_p \quad (4.6)$$

onde, σ é a condutividade elétrica da mistura, f é a fração mássica de aditivo condutor na mistura, σ_c é a condutividade elétrica as fase condutora, f_p é a fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação e t é o expoente crítico, que representa o número de contato entre as partículas (ROSA, 2014).

De acordo Rosa (2014), a quantidade em massa de aditivo condutor f_p correspondente ao limiar de percolação e ao expoente crítico, pode ser determinada experimentalmente através da curva de $\log \sigma$ versus $\log \sigma (f-f_p)$. Dessa forma, foi construída uma curva $\log \sigma$ em função de $\log (f-f_p)$ para as misturas PVDF/NFC, conforme Figura 32. O f_p foi obtido pela equação da reta do gráfico, com melhor coeficiente de correlação linear e o t foi determinado pelo coeficiente angular da reta.

Figura 32 – Gráfico do $\log \sigma$ versus $\log (f-f_p)$ para as misturas PVDF/NFC.



Fonte: Autor

Na Tabela 12 são apresentados os valores de limiar de percolação elétrico e do expoente crítico das misturas de PVDF/NFC. O valor de limiar de percolação é de 0,26% em massa de NFC. O valor de expoente crítico foi de 0,51 e está de acordo com valores reportados na literatura para sistemas bidimensionais, que normalmente são menores do que 2. De acordo com Ramôa (2011), o menor valor do expoente crítico indi-

ca menor número de contatos entre partículas e/ou aglomerados, em consequência, menor quantidade de caminhos condutores.

Tabela 12 – Valor de f_p e expoente crítico para limiar de percolação.

Mistura	f_p (% em massa)	Expoente crítico (t)	Coefficiente de correlação linear(R)
PVDF/NF	0,26	0,51	0,97

Fonte: Autor

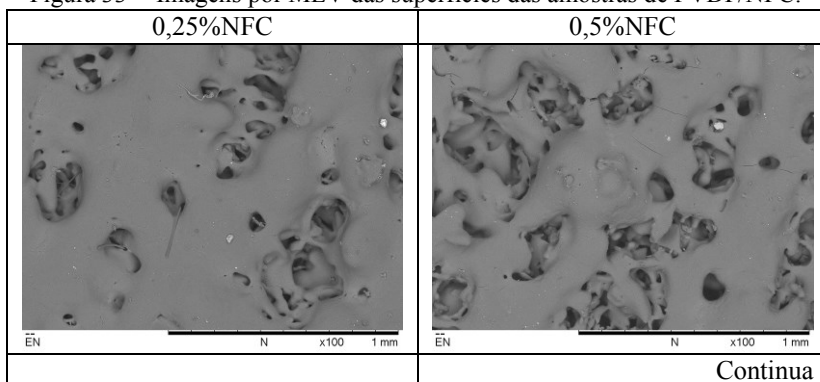
De acordo com os resultados de condutividade elétrica, nas amostras com frações mássicas entre 0,3%NFC e 1%NFC, conseguiu-se transformar de isolantes a semicondutoras. A amostra com 0,5% NFC, e seu valor de condutividade na ordem de 10^{-4}S.cm^{-1} , atingiu valores de condutividade do silício considerado semicondutor. Além disso, como as amostras são porosas, esta porosidade poderia ser usada na fabricação de sensores eletromecânicos.

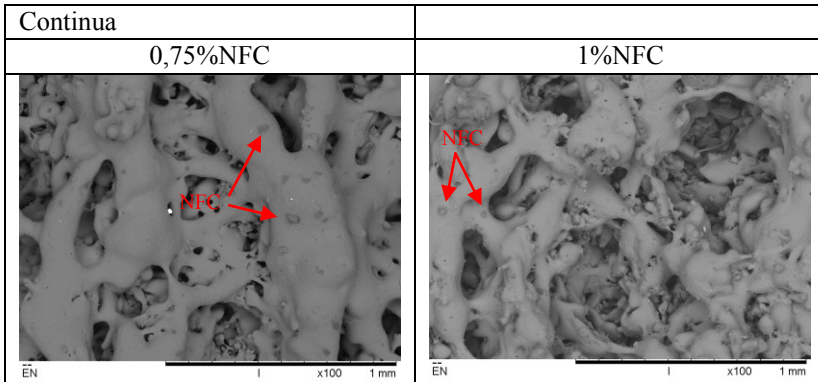
4.3.2 Avaliação das microestruturas das amostras PVDF/NFC

Com o objetivo de avaliar o grau de coalescência e densificação das partículas, foram selecionadas as amostras PVDF/NFC com as frações mássicas de: 0,25% NFC, 0,5% NFC, 0,75% NFC e 1% NFC para serem analisadas por MEV.

Na Figura 33, estão apresentadas as micrografias de imagens obtidas por MEV das superfícies das amostras de PVDF/NFC com magnificações de X100.

Figura 33 – Imagens por MEV das superfícies das amostras de PVDF/NFC.



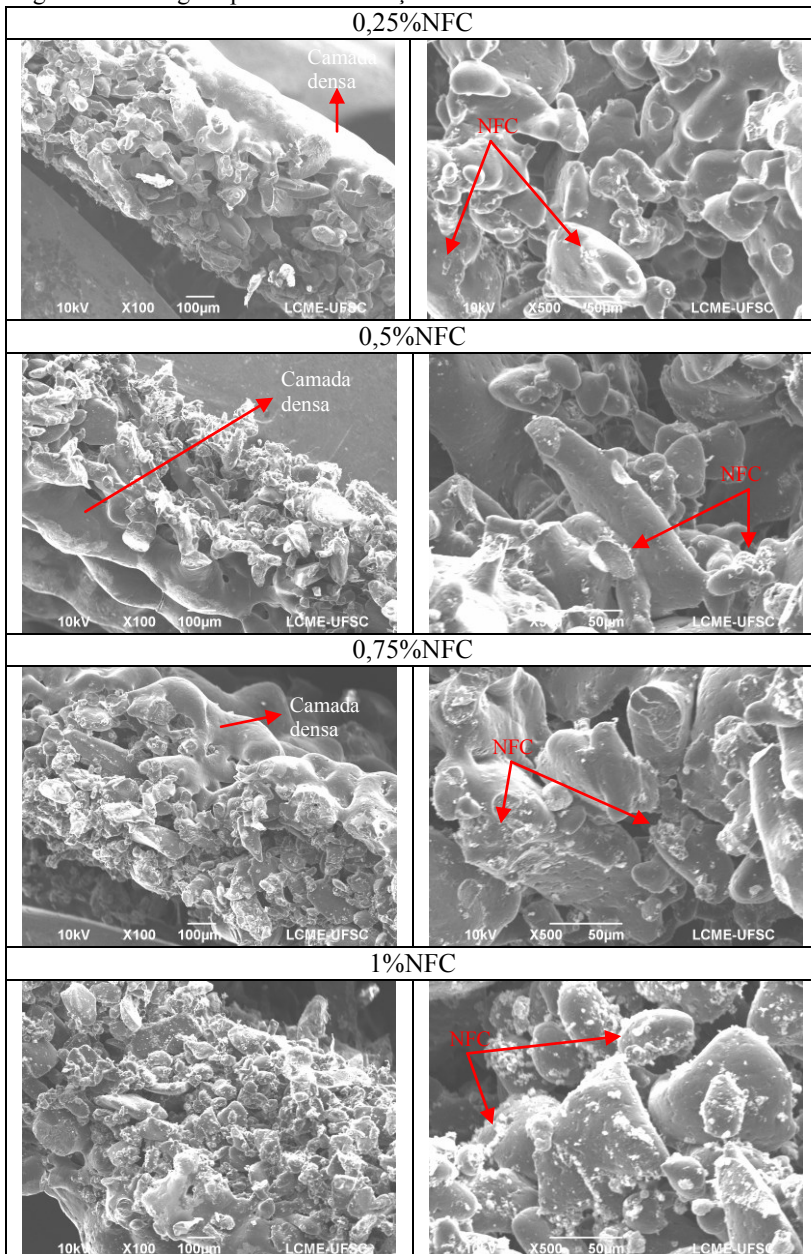


Fonte: Autor

Conforme as micrografias apresentadas na Figura 33, infere-se novamente que todas as amostras de PVDF/NFC apresentam porosidade, ao aumentar a porcentagem de NFC, as amostras tornam-se mais porosas. Na amostra 0,25% NFC, nota-se que as partículas foram ligadas e, apesar de existir uma quantidade de poros considerável, esta é a menos porosa. Na amostra 0,5% NFC, há uma considerável ligação das partículas e, conseqüentemente, aumento do número de poros em relação à amostra de 0,25% NFC. Na amostra 0,75% NFC, observa-se que existe uma maior quantidade de partículas que não foram ligadas, resultando em maior quantidade de poros, além disso, nota-se a aparição dos aglomerados de NFC na superfície da amostra, marcadas com setas vermelhas nas imagens. Na amostra de 1% NFC, observa-se que existe uma deficiência total na ligação das partículas, além disso, a quantidade de poros aumenta, sendo esta, a amostra com maior número de poros, o que também é consequência do aumento da porcentagem de NFC, também nota-se a aparição dos aglomerados na superfície. Infere-se a partir desses resultados que, com o aumento da quantidade de NFC, existe menor ligação das partículas e aumento da porosidade. Este aumento de porosidade pode ser atribuído ao formato dos aglomerados de NFC dificultando o escoamento e seu processamento pelo aumento da porcentagem de NFC, este fato também foi constatado por Kulman (2006), com PA 2200 e grafite. As melhores amostras são de 0,25% NFC e 0,5% NFC.

Na Figura 34, são apresentadas imagens das secções transversais das amostras de PVDF/NFC que foram fraturadas criogenicamente, com aumentos de X100 e X500.

Figura 34 – Imagens por MEV da secção transversal das amostras PVDF/NFC.



Fonte: Autor

Nestas imagens das secções transversais, observa-se que conforme aumenta o percentagem de NFC, as partículas de PVDF tem maior dificuldade para formar ligações com outras partículas. Também a camada densa formada sob a superfícies das amostras começa a desaparecer conforme aumenta a percentagem de NFC, como é o caso da amostras com 1% NFC. Este fato pode ser atribuído à maior quantidade de aglomerados de NFC, entre as partículas de PVDF impendendo ou dificultando a coalescência destas partículas.

Nas imagens com aumentos de X500, nota-se com mais clareza a aparição dos aglomerados de NFC, sobre as superfícies das partículas de PVDF, sendo que nas amostras com 0,75% NFC e 1% NFC é mais notório.

Na Tabela 13 são mostradas as espessuras das amostras PVDF/NFC e respectivo ao desvio padrão (DP). Verifica-se um aumento de, aproximadamente, 0,2mm até 0,3mm em todas as amostras PVDF/NFC, em relação à espessura de camada 0,5mm utilizada como constante para a fabricação das amostras.

Tabela 13 – Análise dimensional da espessura das amostras PVDF/NFC.

Amostra	Micrômetro (mm)	DP
0,25%NF	0,725	0,018
0,5%NF	0,792	0,020
0,75%NF	0,827	0,015
1%NF	0,841	0,010

Fonte: Autor

De acordo com a Tabela 13, e em relação à espessura ideal de 0,5mm, nota-se que, conforme aumenta a percentagem de NFC, aumenta a espessura das amostras. Esta tendência é atribuída à maior absorção de energia do laser de CO₂, pelas partículas de NFC, atingindo maior quantidade de partículas a serem sinterizadas, em concordância com os resultados obtidos por Ho, Cheung e Gibson (2002), com compósitos de Policarbonato (PC) e grafite. A mistura das partículas de PVDF com o NFC, torna uma mistura de cor preta, portanto, conforme aumenta a percentagem de NFC também aumenta o valor da emissividade, assim, maior absorção de energia do PVDF/NFC.

4.3.3 Ensaios mecânicos

Na figura 35, são apresentadas as curvas representativas de tensão versus deformação obtidas pelo ensaio de flexão em dois pontos (*single*

cantilever) que ilustram o comportamento médio do PVDF puro e as misturas PVDF/NFC. Na tabela 14 são mostrados os valores médios e seus desvios padrões, do módulo elástico, tensão máxima e deformação máxima. Para realização deste ensaio foram selecionadas três amostras: PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.

Figura 35 – Curva de tensão versus deformação do PVDF e PVDF/NFC.

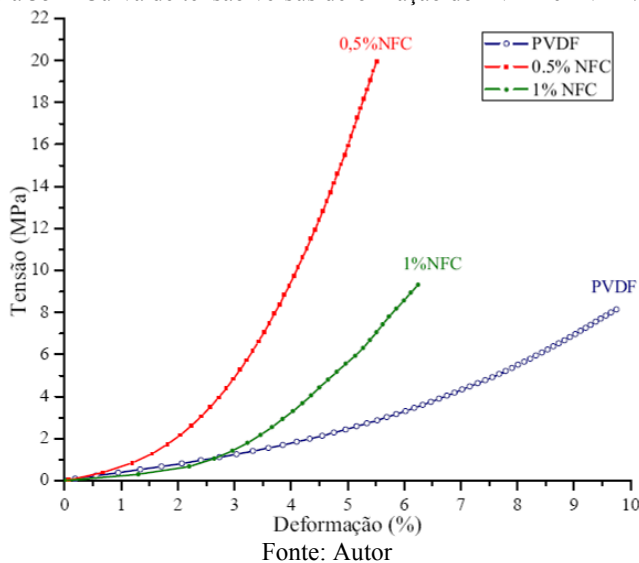


Tabela 14 – Propriedades mecânicas do PVDF e PVDF/NFC.

Sistema	Módulo elástico (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
PVDF	38,01 ± 6,32	9,34 ± 1,23	8,68 ± 0,9
0,5%NFC	60,68 ± 13,13	23,42 ± 5,66	5,27 ± 0,57
1%NFC	28,08 ± 5,59	9,74 ± 0,62	5,98 ± 0,36

Fonte: Autor

O PVDF puro apresentou um módulo elástico médio de 38,01MPa e tensão máxima de 9,34MPa. Como esperado, os valores das propriedades mecânicas das amostras de PVDF puro foram inferiores aos estabelecidos na ficha de especificações do fornecedor de PVDF mostrados na Tabela 2. Segundo Leite (2007), as propriedades mecânicas de peças termoplásticas obtidas por SLS apresentam propriedades inferiores, em comparação com as propriedades de peças maciças principalmente pela presença de porosidade.

O compósito com 0,5% NFC apresentou um módulo elástico médio de 60,68MPa e tensão máxima de 23,42MPa. O aumento na tensão máxima deve-se ao fato de que a fração mássica de NFC na mistura, proporciona uma coalescência moderada das partículas de PVDF e NFC e maior tenacidade. Na mistura de 1% NFC o módulo elástico médio é de 28,08MPa e tensão máxima de 9,74MPa, sendo que a redução deste valor deve-se ao fato da amostra apresentar elevada porosidade devido à fraca coalescência entre suas partículas pelo incremento de NFC. Portanto, é possível afirmar que, em porcentagens maiores a 0,5% NFC temos diminuição das propriedades mecânicas. Considerando os valores de condutividade elétrica e propriedades mecânicas, a amostra com 0,5% NFC apresentou os melhores resultados.

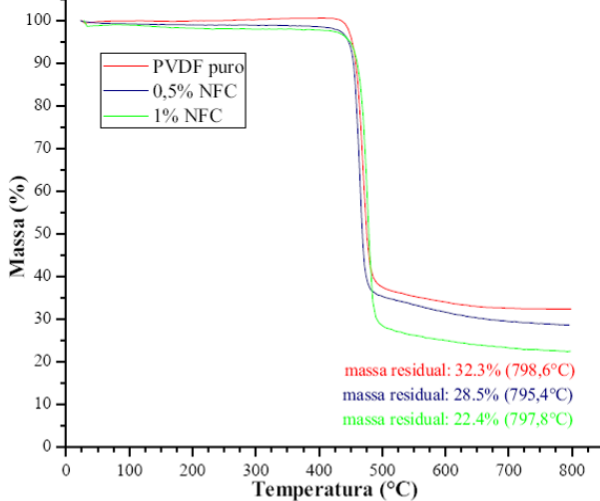
Com base nestes resultados, infere-se que as proporções ideais para misturas de PVDF com NFC estão na faixa de 0,30% até 0,5% em peso de NFC. Ao trabalhar com quantidades superiores de NFC não obtém-se um aumento significativo na condutividade elétrica, além de diminuir os valores das propriedades mecânicas devido aos mecanismos de cisalhamento.

4.3.4 Análise termogravimétrico (TGA)

Também foi utilizada a mesma seleção de amostras: PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC, para análise TGA e DSC.

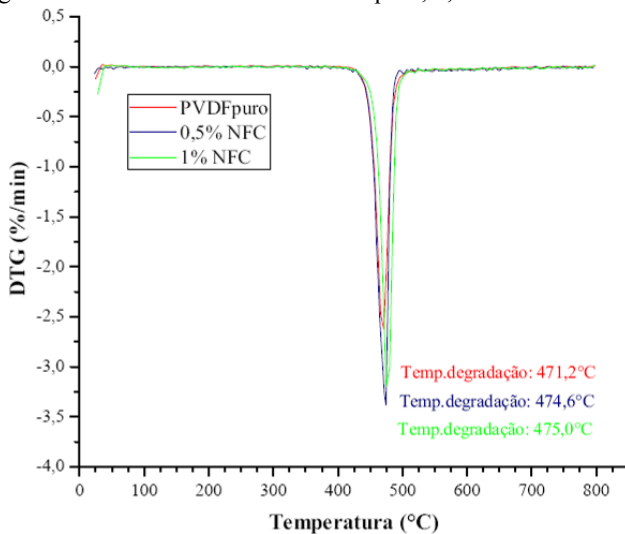
Foram realizadas análises TGA com o objetivo de verificar se sofrem alguma mudança, nos valores de temperaturas de degradação pelo efeito da adição de NFC. Na Figura 36 e 37, estão apresentadas as curvas termogravimétricas TGA e da deriva primeira da variação de massa (DTG) das amostras de PVDF puro e compósitos com 0,5% NFC e 1% NFC respectivamente. Ao comparar as curvas das três amostras é possível concluir que, desde a temperatura ambiente até 400°C o PVDF e os compósitos não apresentam perda de massa, mas em temperaturas superiores, ocorre a degradação. As temperatura máxima de degradação das amostras de PVDF puro e compósitos com 0,5% NFC e 1% NFC são: 471,2°C, 474,6°C e 475,0°C, respectivamente e as massas residuais são 32,3% (798,6°C), 28,5% (795,4°C) e 22,4% (797,8°C).

Figura 36 – Curvas de TGA do PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.



Fonte: Autor

Figura 37 – Curvas do DTG do PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.



Fonte: Autor

Ao comparar os valores de temperaturas de degradação entre PVDF puro e as amostras PVDF/NFC, nota-se um aumento de aproximadamente 4°C nas amostras PVDF/NFC. Este aumento da temperatura

de degradação sugere-se estar relacionado ao fato de que o NFC tem uma maior estabilidade térmica e esteja agindo de forma a retardar a degradação do PVDF. Além disso, ao compararmos os valores de temperatura de degradação obtidos na caracterização do pó de PVDF, que foi 480,02°C é possível afirmar que existe uma redução na temperatura de degradação das amostras sinterizadas. Esse comportamento pode ser atribuído à uma leve degradação que ocorre durante o processamento por SLS. Os gráficos TGA e DTG de cada amostra respectivos estão mostrados Apêndice C. Em relação ao TGA o aumento da temperatura de degradação pode estar relacionado ao fato de que o negro de fumo tem uma maior estabilidade térmica e esteja agindo de forma a retardar a degradação do PVDF.

4.3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na Tabela 15 são apresentados os valores das temperaturas de fusão e cristalização das amostras PVDF puro e compósitos com 0,5% NFC e 1% NFC, respectivamente. Foram realizados dois aquecimentos e um resfriamento. Os picos das temperaturas de fusão do primeiro aquecimento são 171,6°C (PVDF puro), 172,6°C (0,5%NFC) e 168,9°C (1% NFC). Os picos das temperaturas de fusão obtidas a partir do segundo aquecimento estão em 165,6°C (PVDF puro), 167,4°C (0,5% NFC) e 164,6°C (1% NFC) e, os picos de temperaturas de cristalização estão em 131,6°C, 131,8°C e 130,5°C, respectivamente. Os gráficos respectivos de cada amostra estão no Apêndice C

Tabela 15 – Valores de temperatura de fusão e cristalização das amostras PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.

Amostra	1 Aquecimento	2 Aquecimento	Resfriamento
	Temp. fusão	Temp. fusão	Temp. cristalização
PVDF puro	171,6 °C	165,6 °C	131,6 °C
0,5%NFC	172,6 °C	167,4 °C	131,8 °C
1%NFC	168,9 °C	164,6 °C	130,5 °C

Fonte: Autor

Ao comparar os valores obtidos na amostra de PVDF puro com as amostras de 0,5% NFC e 1% NFC, é possível verificar que os picos das temperaturas de fusão e cristalização apresentam valores próximos, não apresentando um deslocamento significativo destas temperaturas, produto da adição do NFC nas amostras. No entanto, nos picos das temperaturas de fusão do segundo aquecimento existe uma diminuição de, apro-

ximadamente, 6°C em relação ao primeiro aquecimento, produto da eliminação da história térmica destes materiais.

A partir das curvas de DSC obtiveram-se as entalpias de fusão dos dois aquecimentos e, calculou-se o grau de cristalinidade, conforme valores apresentados na Tabela 16. Os graus de cristalinidade (X_{c1}) das amostras de PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC foram 60,63%, 65,35% e 55,79%, respectivamente. Os graus de cristalinidade (X_{c2}) foram 34,43,7%, 41,5% e 46,85,1%, respectivamente.

Tabela 16 – Grau de cristalinidade das amostras PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC.

Amostra	Aquecimento 1		Aquecimento 2	
	ΔH_m (J/g)	X_{c1} (%)	ΔH_m (J/g)	X_{c2} (%)
PVDF puro	63,48	60,63	36,05	34,43
0,5%NFC	68,43	65,35	43,46	41,5
1%NFC	58,42	55,79	49,06	46,85

Fonte: Autor

Os valores de grau de cristalinidade (X_{c2}) obtidos no aquecimento 2 foram menores em relação aos do primeiro aquecimento, o que pode ser atribuído à eliminação da história térmica. Comparando os valores obtidos por o grau de cristalinidade (X_{c2}) no aquecimento 2 da amostra de PVDF puro em relação às amostras de 0,5% NFC e 1% NFC nota-se um aumento de aproximadamente 7% e 12%, respectivamente.

Embora, comparando o grau de cristalinidade do pó de PVDF (30,2%), nota-se um aumento de 4%, 11% e 16% nas amostras PVDF puro, 0,5% NFC e 1% NFC, respectivamente, em relação ao aquecimento 2.

Este aumento no grau de cristalinidade pode ser atribuído ao efeito de nucleação devido a presença de partículas em escala manométrica do NFC, estas partículas podem atuar como agentes nucleantes, favorecendo a cristalização. De acordo Rabello (2000), a presença de impurezas, cargas e pigmentos favorecem uma redução da energia livre para a consolidação do núcleo favorecendo a cristalização.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a viabilidade de utilizar o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e compósitos do PVDF/NFC, para fabricação de peças (amostras) por meio de sinterização seletiva a laser, (SLS).

Os resultados de caracterização das matérias-primas evidenciaram que o pó de PVDF apresentou características diferentes daquelas recomendadas por Schmid, Amado e Wegener (2014) para utilização no processo de SLS. A análise por MEV evidenciou a forma predominantemente irregular da partícula de pó de PVDF obtida pelo processo de moagem criogênica, sugerindo sua difícil utilização no processo de SLS. Os resultados de DSC evidenciaram que o PVDF não apresentou uma “janela de sinterização” típica, como a recomendada pela literatura, uma vez que a temperatura de fusão inicial (T_{mi}) e cristalização inicial (T_{ci}) são praticamente iguais. Apesar das amostras terem sido fabricadas em temperaturas abaixo da T_{ci} , o que contribuiu para dificultar o grau de coalescência das partículas, os resultados mostraram ser possível fabricar amostras em PVDF, com rigidez suficiente para serem manuseadas, apesar de apresentarem elevada porosidade.

Os resultados mostraram que para o PVDF puro, os parâmetros de processamento de $P=6,5$ W, $V=300$ mm/s e $S=0,01$ mm se apresentaram como os mais apropriados, apesar das propriedades mecânicas das amostras de PVDF puro terem apresentado valores muito inferiores aos descritos na ficha de especificações do fornecedor, quando comparados aos obtidos por moldagem por injeção.

Foi verificado que é possível utilizar os mesmos parâmetros de fabricação do PVDF puro para a fabricação dos compósitos com a adição de diferentes frações mássicas de NFC, porém também foi verificado que esta adição de NFC aumenta em, aproximadamente, 0,2mm até 0,3mm a espessura dos compósitos PVDF/NFC em relação à espessura de camada 0,5mm, utilizada como constante para a fabricação.

Foi observado que os compósitos, com adição de diferentes frações mássicas de NFC, apresentaram valores de condutividade elétrica superior ao PVDF puro (10^{-15} S/cm), sendo esse aumento dependente da fração mássica de NFC, alcançando valores de 10^{-4} S/cm para a amostra com 0,5% NFC. Para maiores frações há um aumento da condutividade

(uma ordem de grandeza), porém há uma influência negativa nas propriedades mecânicas. Assim sendo, o compósito com 0,5% NFC mostrou-se mais adequado, devido aos valores de condutividade elétrica (10^4 S/cm) e propriedades mecânicas apresentados.

Mediante a caracterização das amostras de PVDF puro e compósitos PVDF/NFC, não foi possível confirmar mudanças ou deslocamentos em relação às temperaturas de degradação, fusão e cristalização, pela adição de diferentes frações mássicas de NFC nos compósitos, em relação ao PVDF puro.

Portanto, os resultados evidenciam a potencialidade de utilizar o PVDF e compósitos PVDF/NFC como material polimérico no processo SLS, para a fabricação de peças com uma camada só, com os parâmetros de fabricação utilizados e o equipamento de SLS disponível. Contudo, estudos mais aprofundados precisam ser realizados para comprovar os resultados obtidos com a fabricação de, tão somente, uma camada de material. Espera-se que na fabricação de amostras com mais camadas, seja possível verificar se existe uma ligação suficientemente resistente das partículas entre as diferentes camadas. Além disso, estudos referentes a qualidade do produto final como, contração, qualidade dimensional, bem como a relação entre empenamento e a espessura da camada e ensaios mecânicos que permitam a avaliação através de um produto final em prol à alguma aplicação na engenharia, deverão confirmar ou não a potencialidade do PVDF na manufatura aditiva por SLS.

Em um contexto geral, na área de manufatura aditiva e na tecnologia de SLS, existem outros materiais poliméricos além da PA 12 com propriedades interessantes que demandam investigação, visando a compreensão do processamento e comportamento destes materiais com a finalidade de uma aplicação na área de engenharia. Pesquisas nesta área são fundamentais para conhecer o comportamento das propriedades desse material e misturas, no processamento do pó por SLS, além dos equipamentos utilizados e seus mecanismos de controle.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A partir das discussões e conclusões apresentadas e, com base na experiência e conhecimento adquiridos ao longo do trabalho, com o objetivo de aprofundar o conhecimento em relação ao processamento do PVDF no equipamento disponível no NIMMA sugere-se:

- Avaliar o processamento de compósitos de PVDF/NFC com gradiente funcional.
- Investigar e avaliar o processamento do PVDF em um equipamento de atmosfera inerte, visando obter uma comparação com os resultados obtidos neste trabalho.
- Investigar a utilização de outros aditivos como Grafeno e Nanotubo de carbono, a fim de avaliar propriedades mecânicas e elétricas.
- Avaliar o processamento do PVDF com várias camadas, visando obter um análise da união entre camadas.
- Avaliar os parâmetros de fabricação com uma partícula, cuja forma seja esférica, com tamanho de partícula em torno de 20 a 80 μm .
- Investigar e avaliar o processamento do PVDF e PVDF/NFC em temperaturas inferiores à temperatura de cristalização, visando mensurar propriedades mecânicas e elétricas.

REFERÊNCIAS

- ALBERTI, E. A.; SILVA, L. J.; D'OLIVEIRA, A. Manufatura aditiva: o papel da soldagem nesta janela de oportunidade. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 2, p. 190–198, 2014.
- AMADO, A.; SCHMID, M.; LEVY, G.; WEGENER, K. Advances in SLS powder characterization. **Group**, v. 7, n. 10, p. 12, 2011.
- ATHREYA, S. R.; KALAITZIDOU, K.; DAS, S. Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 2637–2642, 2010.
- BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. **Additive Manufacturing**. CRC Press, Taylor & Francis Group 2015.
- BASSOLI, E.; GATTO, A.; IULIANO, L. Joining mechanisms and mechanical properties of PA composites obtained by selective laser sintering. **Rapid Prototyping Journal**, v. 18, n. 2, p. 100–108, 2012.
- BOURELL, D.; STUCKER, B.; MAJEWSKI, C.; HOPKINSON, N. Effect of section thickness and build orientation on tensile properties and material characteristics of laser sintered nylon-12 parts. **Rapid Prototyping Journal**, v. 17, n. 3, p. 176–180, 2011.
- BOURELL, D. L. Perspectives on Additive Manufacturing. **Annual Review of Materials Research**, v. 46, p. 1–18, 2016.
- CAMPOS, J. S. DE C.; RIBEIRO, A. A.; CARDOSO, C. X. Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 136, n. 2, p. 123–128, 2007.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2ª Edição. Sebastião V. Canevarolo Jr. São Paulo, Editora Artliber, 2002.
- CHEN, J.; DAI, J.; YANG, J.; HUANG, T.; ZHANG, N.; WANG, Y. Annealing-induced crystalline structure and mechanical property changes of polypropylene random copolymer. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 22, p. 3100–3108, 2013.
- COSTABILE, G.; FERA, M.; FRUGGIERO, F.; LAMBIASE, A.; PHAM, D. Cost models of additive manufacturing: A literature review. **International Journal of Industrial Engineering Computations**, v. 8, n. 2, p. 263–283, 2017.
- DÜNKI, U. **PVDF and PA – plastic triumphs**: Disponível em: http://www.serto.com/fileadmin/serto/PDF_Dateien/UpToDate/UTD_28_en

.pdf, 2010.

FENDRICH, M. A. **Influência da densidade de energia sobre as propriedades mecânicas de peças fabricadas em diferentes PA12 por sinterização seletiva a laser**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2016.

GAO, W.; ZHANG, Y.; RAMANUJAN, D.; RAMANI, K.; CHEN, Y.; WILLIAMS, C. B.; WANG, C. C. L.; SHIN, Y. C.; ZHANG, S.; ZAVATTIERI, P. D. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **Computer-Aided Design**, v. 69, p. 65–89, 2015.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing**. Second Edition, Springer, New York, 2014.

HARDRO, P. J.; WANG, J.; STUCKER, B. E. **A design of experiment approach to determine the optimal process parameters for rapid prototyping machines**. Proceedings of the Joint Conference of the Fifth International Conference on Automation Technology and the 1998 International Conference of Production Research, Taipei. **Anais...1998**

HO, H. C. H.; CHEUNG, W. L.; GIBSON, I. Effects of graphite powder on the laser sintering behaviour of polycarbonate. **Rapid Prototyping Journal**, v. 8, n. 4, p. 233–242, 2002.

HO, H. C. H.; CHEUNG, W. L.; GIBSON, I. Morphology and properties of selective laser sintered bisphenol a polycarbonate. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 9, p. 1850–1862, 2003.

HORNSBY, P. R.; MAXWELL, A. S. Mechanism of sintering between polypropylene beads. **Journal of materials science**, v. 27, n. 9, p. 2525–2533, 1992.

HUANG, W.; FENG, P.; GAO, C.; SHUAI, X.; XIAO, T.; SHUAI, C.; PENG, S. Microstructure, mechanical, and biological properties of porous poly (vinylidene fluoride) scaffolds fabricated by selective laser sintering. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 9, 2015.

KANG, S.-J. L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. Elsevier Butterworth-Heinemann, 1st Edition, p. 280, Oxford, 2004.

KUESTER, S. **Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido:**

estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2013.

KULMAN, C. **Desenvolvimento de sistema-protótipo de sinterização seletiva a laser, visando a obtenção de componentes com gradientes funcionais.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2006.

LEITE, J. L. **Sinterização Seletiva a Laser de Blendas de PA 12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS com Gradientes Funcionais Aplicáveis em Componentes Anti-fricção.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2007.

LÜ, L.; FUH, J.; WONG, Y.-S. **Laser-induced materials and processes for rapid prototyping.** 1st Edition. Springer Science & Business Media, p. 89-142, New York, 2013.

LUO, R. C. et al. **The development of a thermal extrusion based rapid prototyping mechatronics system.** IECON 02 [Industrial Electronics Society, IEEE 2002 28th Annual Conference of the]. **Anais...2002**

MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications. **Progress in polymer science**, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014.

MERLINI, C. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2014.

NARKIS, M.; ROSENZWEIG, N. **Polymer powder technology.** 1st Edition. Wiley, p. 644, 1995.

NETTO, S.; DA COSTA, A. **Proposta de sistemática para avaliação de soluções de projeto de componentes moldados por injeção auxiliada por protótipos físicos.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2003.

OLIVEIRA, M. F.; MAIA, I. A.; NORITOMI, P. Y.; NARGI, G. C.; SILVA, G. V. L.; FERREIRA, B. M. P.; DUEK, E. A. R. Construção de Scaffolds para engenharia tecidual utilizando prototipagem rápida. **Revista**

Matéria, v. 12, n. 2, p. 373–382, 2007.

PACZOSA-BATOR, B. All-solid-state selective electrodes using carbon black. **Talanta**, v. 93, p. 424–427, 2012.

PAGGI, R. A. **Sinterização seletiva a laser de compósitos com gradiente funcional entre poliamida 12 e nanotubos de carbono aplicáveis no setor aeroespacial**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2008.

PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, v. 217, n. 1, p. 181–193, 2003.

PEYRE, P.; ROUCHAUSSE, Y.; DEFAUCHY, D.; RÉGNIER, G. Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering (SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 225, p. 326–336, 2015.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Paulo, Editora Artliber, 2000.

RAMÔA, S. D. A. DA S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

REPORT, W. **Wohlers Report**. Wohlers Associates. Colorado: Fort Collins: 2015.

RIETZEL, D.; AQUITE, W.; DRUMMER, D.; OSSWALD, T. **Polymer powders for selective laser sintering--production and characterization**. Proc. 44th CIRP conference on Manufacturing Systems, Madison. **Anais...**2011

ROSA, B. DOS S. **Estrutura e propriedades de misturas poliuretano termoplástico com aditivos condutores**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

SALMORIA, G. V; PAGGI, R. A.; BEAL, V. E. Graded Composites of Polyamide/Carbon Nanotubes Prepared by Laser Sintering. **Lasers in Manufacturing and Materials Processing**, v. 4, n. 1, p. 36–44, 2017.

SANTOS, M. A. DOS.; MATTOSO, L. H. C.; DEFÁCIO, R.;

- AVLYANOV, J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 126–134, 2001.
- SCHMID, M.; AMADO, A.; WEGENER, K. **Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS)**. AIP Conference Proceedings. v. 1664, n. 1. p. 160009. AIP Publishing, 2014.
- STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. Revised Second Edition. CRC press, Taylor & Francis Group, p. 192, 1994.
- STEEN, W. M. Laser surface treatment. In: **Laser Material Processing**. Springer London, p. 244–252, 1991.
- TAN, K. H.; CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; CHEAH, C. M.; CHEANG, P.; BAKAR, M. S. A.; CHA, S. W. Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone–hydroxyapatite biocomposite blends. **Biomaterials**, v. 24, n. 18, p. 3115–3123, 2003.
- TARASOVA, E.; JURAVLEVA, I.; SHISHKOVSKY, I.; RUZHECHKO, R. Layering laser-assisted sintering of functional graded porous PZT ceramoplasts. **Phase Transitions**, v. 86, n. 11, p. 1121–1129, 2013.
- THUMMLER, F.; OBERACKER, R. Introduction to powder metallurgy. **Oxford Science Publications, 1993. 346**, 1993.
- VINOGRADOV, A.; HOLLOWAY, F. Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF. **Ferroelectrics**, v. 226, n. 1, p. 169–181, 1999.
- VOLPATO, N.; AHRENS, C. H.; FERREIRA, C. V.; PETRUSH, G.; CARVALHO, J.; SANTOS, L. R. J.; SILVA, L. V. J. **Prototipagem rápida: tecnologias e aplicações**. São Paulo. Edgard Clucher, 2007.
- YAN, C.; HAO, L.; XU, L.; SHI. Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 16, p. 1834–1841, 2011.
- YUSHENG, S.; ZHICHONG, L.; HAIXIAO, S.; SHUHUAI, H.; FANDI, Z. Development of a polymer alloy of polystyrene (PS) and polyamide (PA) for building functional part based on selective laser sintering (SLS). **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications**, v. 218, n. 4, p. 299–306, 2004.
- ZHU, W.; YAN, C.; SHI, Y.; WEN, S.; HAN, C.; CAI, C.; LIU, J.; SHI, Y.; CAMPBELL, R.; GIBSON, I. Study on the selective laser sintering of a low-isotacticity polypropylene powder. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22,

APÊNDICE A – PARÂMETROS UTILIZADOS NO ESTUDO PRELIMINAR

Tabela 17 – Parâmetros de fabricação utilizados no estudo preliminar

Nomenclatura:		P: Potência	V: Velocidade de varredura		Critério qualitativo
P (%)	P (W)	V (mm/s)	S (mm)	S: Espaçamento entre linhas	
7	2,5	100	0,05		Manchas causadas por combustão
7	2,5	100	0,1		Sem defeitos
7	2,5	200	0,05		Cor amarela
7	2,5	300	0,05		Sem defeitos
7	2,5	400	0,05		Sem defeitos
10	6,5	100	0,1		Manchas causadas por combustão
10	6,5	100	0,2		Sem defeitos
10	6,5	100	0,3		Sem defeitos
10	6,5	100	0,4		Sem defeitos
10	6,5	100	0,5		Sem defeitos
10	6,5	200	0,05		Manchas causadas por combustão
10	6,5	200	0,1		Sem defeitos
10	6,5	200	0,2		Sem defeitos
10	6,5	200	0,3		Sem defeitos
10	6,5	200	0,4		Sem defeitos
10	6,5	300	0,05		Cor amarela
10	6,5	300	0,1		Sem defeitos
10	6,5	300	0,2		Sem defeitos
10	6,5	300	0,3		Frágil
10	6,5	300	0,4		Frágil
10	6,5	400	0,05		Manchas causadas por combustão
10	6,5	400	0,1		Sem defeitos
10	6,5	800	0,1		Frágil
10	6,5	800	0,1		Frágil
10	6,5	1600	0,1		Frágil
30	15	200	0,1		Manchas causadas por combustão
30	15	300	0,1		Manchas causadas por combustão
30	15	300	0,2		Cor amarela
30	15	400	0,1		Cor amarela
30	15	800	0,1		Sem defeitos
50	21	400	0,2		Cor amarela
50	21	800	0,2		Manchas causadas por combustão
50	21	800	0,3		Sem defeitos
50	21	1600	0,1		Manchas causadas por combustão
50	21	1600	0,2		Sem defeitos

Continua

Continua

80	27	800	0,2	Manchas causadas por combustão
80	27	800	0,3	Manchas causadas por combustão
80	27	800	0,4	Manchas causadas por combustão
80	27	1600	0,2	Manchas causadas por combustão
80	27	1600	0,3	Frágil
100	34	800	0,3	Manchas causadas por combustão
100	34	800	0,4	Manchas causadas por combustão
100	34	800	0,5	Manchas causadas por combustão
100	34	1600	0,4	Manchas causadas por combustão
100	34	1600	0,5	Frágil

Para as temperaturas de 65, 95, 110 e 140°C, foram escolhidas dos combinações para cada potência com resultados similares

APÊNDICE B– CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO E TAMANHO DE PARTÍCULA

Figura 38 – Curva de distribuição e tamanho de partícula do PVDF.

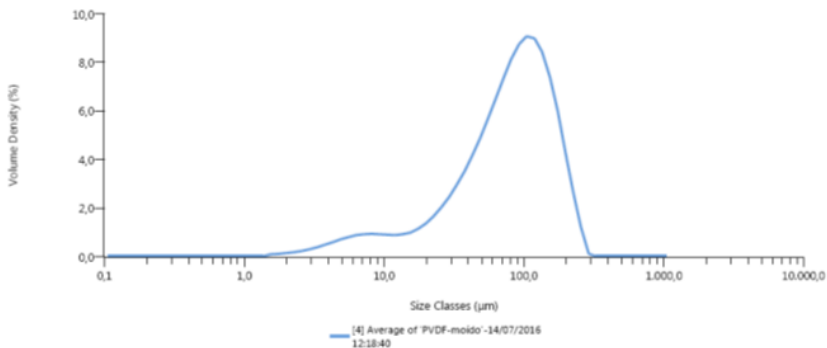
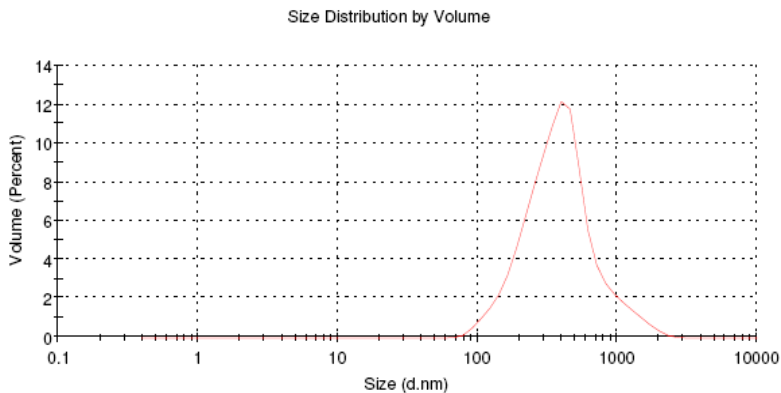


Figura 39 – Curva de distribuição e tamanho de partícula do NFC.



APÊNDICE C– CURVAS DE TGA E DSC

Figura 40 – Curva de TGA da amostra PVDF puro.

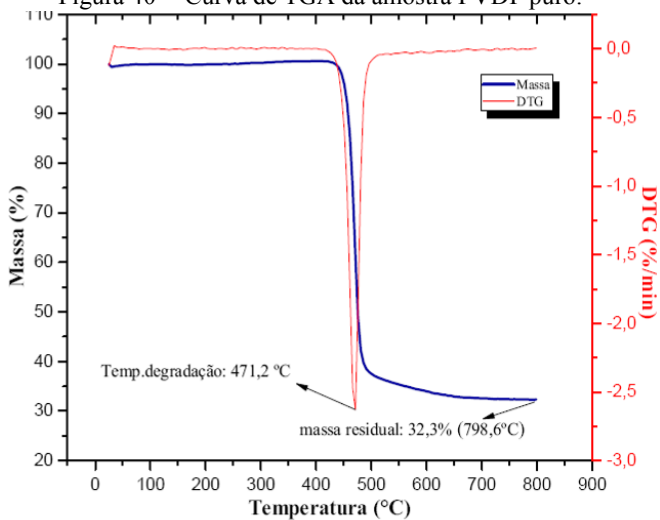


Figura 41 – Curva de TGA da mistura 0,5%NFC.

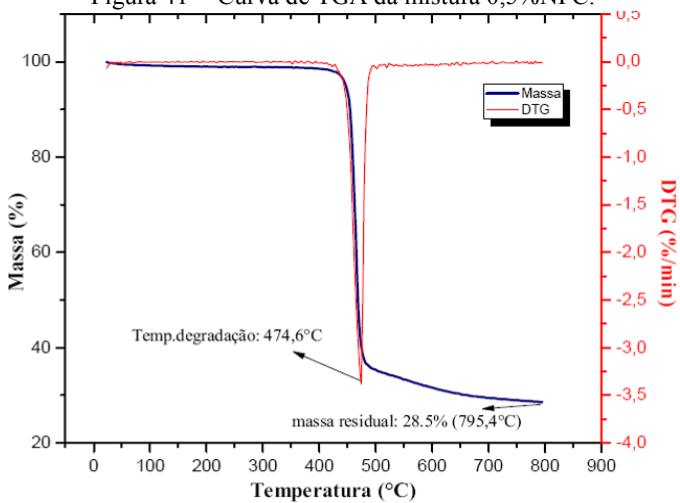


Figura 42 – Curva de TGA da mistura 1%NFC.

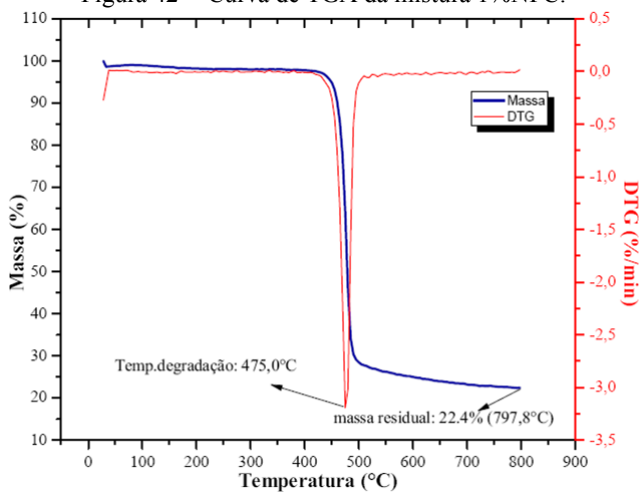


Figura 43 – Curva de DSC do PVDF puro.

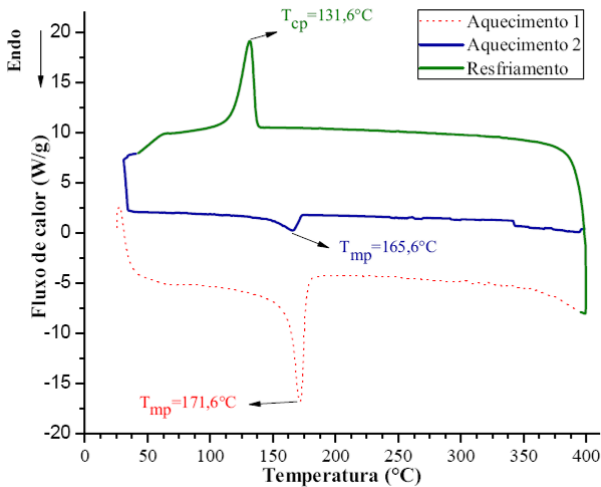


Figura 44 – Curva de DSC da mistura 0,5%NFC.

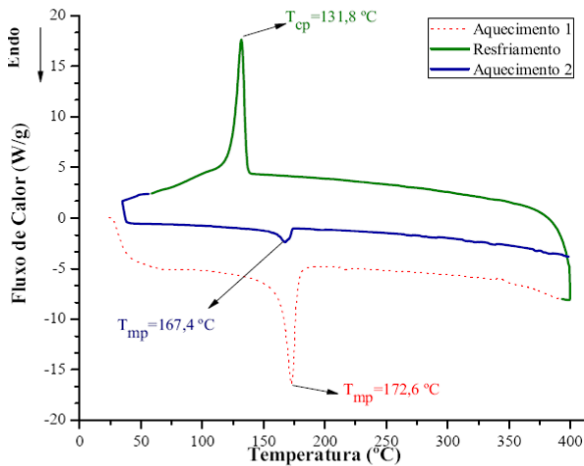


Figura 45 – Curva de DSC da mistura 1%NFC.

