



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Artur Guedert Batista

**Fabricação de compósitos poliméricos de poliamida 12 com nanoplaquetas de grafeno por fusão em leito de pó à laser para aplicação em blindagem eletromagnética**

Florianópolis  
2022

Artur Guedert Batista

**Fabricação de compósitos poliméricos de poliamida 12 com nanoplaquetas de grafeno por fusão em leito de pó à laser para aplicação em blindagem eletromagnética**

Dissertação/Tese submetida ao Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Co-orientador: Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr.

Florianópolis  
2022

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

Batista, Artur Guedert

Fabricação de compósitos poliméricos de poliamida 12 com nanoplaquetas de grafeno por fusão em leito de pó à laser para aplicação em blindagem eletromagnética / Artur Guedert Batista ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, coorientador, Carlos Henrique Ahrens, 2022.

89 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. . 2. fusão em leito de pó à laser. 3. manufatura aditiva. 4. blindagem eletromagnética. 5. compósitos poliméricos condutores de eletricidade. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. II. Ahrens, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . IV. Título.

Artur Guedert Batista

**Fabricação de compósitos poliméricos de poliamida 12 com nanoplaquetas de grafeno por fusão em leito de pó à laser para aplicação em blindagem eletromagnética**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof<sup>ª</sup>. Bluma G. Soares, Dr<sup>ª</sup>.

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Gean Salmoria, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

---

Prof. Paulo de Tarso Rocha de Mendonça, Dr.

Coordenador(a) do Programa

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2022.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra pela orientação, ajuda, suporte e ensinamentos transmitidos durante este período e pela oportunidade oferecida para a execução deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens pelo auxílio e sugestões, especialmente sobre o processo de fabricação.

Aos laboratórios POLICOM e NIMMA, pelo espaço, equipamentos e materiais fornecidos para a produção do trabalho.

A todos os colegas de laboratório do POLICOM e do NIMMA, que ajudaram prontamente sempre que precisei.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares e seus alunos pela disponibilidade na realização de análises no IMA/UFRJ.

Aos meus amigos pela amizade e momentos de alegria e felicidade.

Aos meus pais e meu irmão pelo apoio emocional e suporte dado durante toda a minha vida.

À CAPES pelo auxílio financeiro fornecido e por manter o apoio à ciência no Brasil.

À Universidade Federal de Santa Catarina e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

*“Se o conhecimento pode criar problemas,  
não é por ignorância que podemos  
resolvê-los.”*

(Isaac Asimov)

## RESUMO

A fusão em leito de pó à laser (FLP-L) é um processo de manufatura aditiva (MA) que possibilita a utilização de diversos materiais, porém o estudo destes materiais no processo se faz necessária para ampliar a sua aplicação na indústria. Uma das aplicações do processo de FLP-L é para a blindagem contra a interferência eletromagnética, onde materiais protetivos evitam que ocorra interferência da radiação eletromagnética externa em dispositivos eletrônicos. Neste contexto, foram fabricados compósitos de poliamida 12 (PA12) com nanoplaquetas de grafeno (GnP) nas concentrações de 1%, 3% e 5% em massa bem como amostras de PA12 pura pelo processo de fusão em leito de pó à laser (FLP-L). O trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira etapa foi a obtenção e caracterização dos pós, na qual foi realizada a mistura física dos pós utilizando um moinho Y e foi investigada a dispersão e distribuição dos pós após a mistura, a distribuição de tamanho de partículas e variação das propriedades termo físicas dos pós com a adição do GnP. A segunda etapa foi a fabricação e caracterização dos corpos de prova, na qual as amostras foram fabricadas por FLP-L e foram estudadas as suas propriedades elétricas e mecânicas para averiguar sua aplicabilidade em blindagem eletromagnética. Na primeira etapa os pós foram submetidos a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) onde foi observado um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais elevadas, devido a atuação das partículas de GnP como agente nucleante no sistema. Com a utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado também uma baixa dispersão do GnP, formando aglomerados do aditivo no pó. Na segunda etapa foi realizada a otimização dos parâmetros construtivos do FLP-L para a PA12 pura através da utilização de critérios visuais, em que regiões esbranquiçadas representavam baixa consolidação do pó e regiões amareladas representavam degradação do material. Com isso foram determinados como parâmetros construtivos para o processo de FLP-L: potência do laser de 26 W, velocidade varredura de 2200 mm/s e temperatura do leito de 130 °C. Todos os compósitos apresentaram condutividade elétrica muito acima da condutividade da poliamida 12 pura, indicando que o limiar de percolação está abaixo de 1%. A amostra com 5% de nanoplaquetas de grafeno apresentou condutividade elétrica de  $(1,38 \pm 0,27) \times 10^{-4}$  S/cm e eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI-SE) média na banda X de  $23,73 \pm 6,04$  dB. Foi estudado também a influência da redução de potência do laser na eficiência de blindagem, onde foi observado que menores potência levam a menores valores de EMI-SE devido a maior presença de poros na estrutura da peça. As propriedades mecânicas de tensão máxima, alongamento e módulo elástico dos compósitos foram menores quanto maior a concentração de aditivo, indicando uma má interação entre a matriz e as partículas de aditivo. A adição das nanoplaquetas de grafeno não afetou de forma significativa na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais observada pela análise dinâmico-mecânica (DMA). Estes resultados indicam um possível uso do processo de FLP-L para a fabricação de peças de PA12/GnP para aplicação em blindagem eletromagnética.

**Palavras-chave:** manufatura aditiva, fusão em leito de pó à laser, poliamida 12, nanoplaquetas de grafeno, blindagem eletromagnética, compósitos poliméricos condutores de eletricidade, sinterização seletiva à laser.



## ABSTRACT

Laser powder bed fusion (L-PBF) is an additive manufacturing (AM) process that can use several types of materials, though the study of these materials during the process is necessary to expand its application in the industry. One of L-PBF applications is on electromagnetic interference shielding, on which protective materials avoid interference from external electromagnetic radiation on electronic devices. In this context, it was produced polyamide 12 (PA12) and graphene nanoplatelets (GnP) composites with mass loadings of 1%, 3%, 5% as well as pure polyamide 12 specimen through the process of laser powder bed fusion. This work was split in two steps. The first one was the powder obtainment and characterization, in which the physical mixture of the powders was made using a Y mill and it was investigated powder dispersion and distribution after the mixing, the particle size distribution and the variation on the powder thermophysical properties with the addition of GnP. The second step was specimens fabrication and characterization, in which the specimens were produced by L-PBF and it was studied its electrical and mechanical properties to evaluate its applicability on electromagnetic shielding. During the first step, the powders were submitted to differential scanning calorimetry (DSC) where it was observed a shift on the crystallization peak towards higher temperatures, due to GnP particles acting as a nucleating agent in the system. By scanning electronic microscopy (SEM) it was observed a bad GnP dispersion, forming additive clusters on the powder. During the second step the optimization of L-PBF building parameters was made for pure PA12 by using visual criteria, where white regions represented bad powder consolidation and yellow regions represented material degradation. The determined building parameters for L-PBF process were laser power 26 W, scanning speed 2200 mm/s and powder bed temperature 130 °C. All the composites exhibited electrical conductivity much higher than the pure PA12, indicating that the percolation threshold is bellow 1%*m*. The sample with 5% GnP exhibited electrical conductivity of  $(1,38 \pm 0,27) \times 10^{-4}$  S/cm and average electromagnetic interference shielding efficiency (EMI-SE) at the X band of  $23,73 \pm 6,04$  dB. It was also investigated the influence of laser power reduction on shielding efficiency, where it was observed that lower power leads to lower EMI-SE due to a higher porosity on the part structure. The mechanical properties of the composites, such as maximum strength, elongation at break and elastic modulus, where lower the higher the additive concentration was, indicating a bad interaction between matrix and additive particles. The adding of graphene nanoplatelets didn't significantly affect the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the materials, as observed by dynamic-mechanical analysis (DMA). These results indicate a possible usage of L-PBF process to fabricate PA12/GnP parts for electromagnetic interference shielding application.

**Keywords:** additive manufacturing, laser powder bed fusion, polyamide 12, graphene nanoplatelets, electromagnetic shielding, electrically conductive polymer composites, selective laser sintering

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema ilustrativo das etapas gerais dos processos de manufatura aditiva .....	23
<b>Figura 2:</b> Esquema do processo de fusão em leito de pó à laser ilustrando os elementos presentes na máquina.....	24
<b>Figura 3:</b> Esquema ilustrativo dos principais parâmetros de processo envolvidos na FLP-L .....	26
<b>Figura 4:</b> Fluxograma da relação das propriedades e características de um material para ser utilizado em FLP-L .....	26
<b>Figura 5:</b> Gráfico de DSC ilustrando a janela de sinterização entre os picos de fusão e cristalização de materiais poliméricos .....	27
<b>Figura 6:</b> Gráfico da condutividade elétrica pela fração de aditivo condutor ilustrando a dispersão dos aditivos nas regiões 1 (imagem a), 2 (imagem b) e 3 (imagem c) .....	31
<b>Figura 7:</b> Reação química de obtenção da poliamida 12.....	33
<b>Figura 8:</b> Esquema ilustrativo da ocorrência de ligações por pós condensação entre partículas durante o processo de FLP-L .....	34
<b>Figura 9:</b> Ilustração das estruturas dos alótropos de carbono, sendo (a) grafeno, (b) grafite, (c) nanotubos de carbono e (d) fulereno .....	35
<b>Figura 10:</b> Bandas vibracionais da poliamida 12 (a) e de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (b) obtidos por FTIR destacando as regiões do comprimento de onda o laser utilizado no processo de FLP-L.....	36
<b>Figura 11:</b> Gráfico de DSC ilustrando a alteração da janela de sinterização pela adição de NTC a uma matriz de PA12.....	36
<b>Figura 12:</b> Ilustração dos caminhos condutores formados pelas distribuições de aditivo em redes segregadas (a) e aleatórias (b). .....	37
<b>Figura 13:</b> Esquema ilustrativo dos modos de atenuação de uma radiação eletromagnética incidindo em um material .....	39
<b>Figura 14:</b> Fluxograma da metodologia empregada no trabalho .....	44
<b>Figura 15:</b> Ilustração da estratégia de fabricação utilizada para o processo de FLP-L .....	46
<b>Figura 16:</b> Circuito esquematizado do equipamento de medição de condutividade elétrica 4 pontas .....	49

<b>Figura 17:</b> Esquema do equipamento de medição de condutividade elétrica duas pontas.....	50
<b>Figura 18:</b> Gráfico da distribuição do tamanho de partículas do pó de PA12 .....	55
<b>Figura 19:</b> Gráfico do fluxo de calor pela temperatura no ensaio de DSC para a PA12 pura.....	56
<b>Figura 20:</b> Gráfico do fluxo de calor pela temperatura no ensaio de DSC para PA12 com a adição de GnP .....	57
<b>Figura 21:</b> Bandas de absorção no infravermelho da PA12 pura.....	58
<b>Figura 22:</b> Espectros de FTIR dos compósitos mostrando o espectro completo (a) e com enfoque nas regiões do laser e do GnP (b) .....	59
<b>Figura 23:</b> Imagem das amostras de PA12 fabricadas com diferentes parâmetros de fabricação destacando as regiões não fundidas (em azul) e as regiões degradadas nas amostras (em vermelho).....	60
<b>Figura 24:</b> Imagem das amostras de PA12 realizadas com ajuste de parâmetros destacando os parâmetros ótimos escolhidos .....	61
<b>Figura 25:</b> Imagens do processo de FLP-L destacando a aparição de fumaça durante a fabricação das amostras de PA12 Pura (a), de faíscas na fabricação dos compósitos com 1% (b) e 3% (c) de GnP e de chama nos compósitos com 5% de GnP (d).....	62
<b>Figura 26:</b> Variação da condutividade elétrica das amostras fabricadas em função da concentração de GnP .....	64
<b>Figura 27:</b> Gráfico da eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos na banda X. (a) EMI-SE em função da frequência e (b) suas médias.....	66
<b>Figura 28:</b> Gráficos da permissividade real (a) e imaginária (b) pela frequência dos compósitos na banda X.....	67
<b>Figura 29:</b> Gráfico da eficiência de blindagem eletromagnética do compósito de PA12/GnP 5% variando a potência do laser na banda X. (a) EMI-SE em função da frequência e (b) suas médias .....	68
<b>Figura 30:</b> Gráfico da permissividade real (a) e imaginária (b) pela frequência do compósito de PA12/GnP 5% na banda X variando a potência do laser.....	69
<b>Figura 31:</b> Aglomerados de GnP observados por MEV nos compósitos de PA12/GnP com 1% (a), 3% (b) e 5% (c) com 2000X de aumento.....	71
<b>Figura 32:</b> Gráficos de tensão por deformação obtidos no ensaio de tração para a PA12 pura e para os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP .....	72

<b>Figura 33:</b> Tensão máxima, módulo elástico e alongamento obtidos no ensaio de tração pela concentração de aditivo.....	73
<b>Figura 34:</b> Gráficos do (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) $\tan \delta$ em função da temperatura obtidos no ensaio de DMA.....	74
<b>Figura 35:</b> Curva de DSC para a PA12 Pura incluindo o cálculo de $\Delta H$ .....	85
<b>Figura 36:</b> Curva de DSC para a PA12/GnP 1% incluindo o cálculo de $\Delta H$ .....	85
<b>Figura 37:</b> Curva de DSC para a PA12/GnP 5% incluindo o cálculo de $\Delta H$ .....	86
<b>Figura 38:</b> Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12 Pura e a curva média calculada.....	87
<b>Figura 39:</b> Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12/GnP 1% e a curva média calculada .....	87
<b>Figura 40:</b> Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12/GnP 3% e a curva média calculada .....	88
<b>Figura 41:</b> Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12/GnP 5% e a curva média calculada .....	88
<b>Figura 42:</b> Disposição dos corpos de prova fabricados na plataforma de fabricação sendo a) dois CP de tração e um de DMA, b) um de tração, um de DMA e um de MEV, c) um de EMI-SE e d) um de condutividade elétrica duas pontas.....	89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades da poliamida 12 utilizada no trabalho .....	43
<b>Tabela 2:</b> Propriedades das nanoplaquetas de grafeno .....	43
<b>Tabela 3:</b> Características do equipamento de FLP-L LaserFunde utilizado no trabalho .....	45
<b>Tabela 4:</b> Tabela comparativa com o número de amostras e as dimensões dos corpos de prova fabricados para cada ensaio .....	48
<b>Tabela 5:</b> Imagens de MEV dos pós de PA12 Pura e com 1%, 3% e 5% de GnP nos aumentos de 100X, 1000X e 2000X.....	53
<b>Tabela 6:</b> Propriedades térmicas obtidas pelo DSC da poliamida 12 pura e dos compósitos com 1% e 5% de GnP.....	57
<b>Tabela 7:</b> Picos característicos da PA12 observados no FTIR.....	58
<b>Tabela 8:</b> Variação de porosidade das amostras de acordo com os parâmetros e materiais utilizados .....	63
<b>Tabela 9:</b> Valores de condutividade elétrica das amostras fabricadas .....	64
<b>Tabela 10:</b> Médias das eficiências de blindagem contra interferência eletromagnética total (EMI-SE), por absorção (SEa) e por reflexão (SEr) para a PA12 Pura e para os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP.....	66
<b>Tabela 11:</b> Médias das permissividades real e imaginária da PA12 pura e dos compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP .....	67
<b>Tabela 12:</b> Médias das eficiências de blindagem contra interferência eletromagnética total (EMI-SE), por absorção (SEa) e por reflexão (SEr) para os compósitos com 5% de GnP fabricados com 9 W, 13 W e 26 W de potência .....	68
<b>Tabela 13:</b> Médias das permissividades real e imaginária do compósito de PA12/GnP 5% fabricados utilizando potências de 9 W, 13 W e 26 W .....	69
<b>Tabela 14:</b> Imagens de MEV dos corpos de prova fabricados por FLP-L com PA12 pura e com 1%, 3% e 5% de GnP com aumentos de 200X, 1000X e 5000X .....	70
<b>Tabela 15:</b> Resumo das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para a PA12 pura e para os compósitos.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CAD (do inglês *Computer-Aided Design*) Desenho Auxiliado por Computador
- CP Corpo de Prova
- CPCE Compósito Polimérico Condutor de Eletricidade
- CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*) Deposição Química de Vapor
- DMA (do inglês *Dynamic-Mechanical Analysis*) Análise Dinâmico-Mecânica
- DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTP Distribuição de Tamanho de Partículas
- EMI (do inglês *Eletromagnetic Interference*) Interferência Eletromagnética
- EMI-SE (do inglês *Electromagnetic Interference Shielding Efficiency*) Eficiência de Blindagem Eletromagnética
- FLP Fusão em Leito de Pó
- FLP-L Fusão em Leito de Pó à Laser
- FTIR (do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- GnP (do inglês *Graphene NanoPlatelets*) Nanoplaquetas de Grafeno
- MA Manufatura Aditiva
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- NTC Nanotubos de carbono
- NTCMP Nanotubos de múltiplas paredes
- NTCPU Nanotubos de carbono de parede única
- PA12 Poliamida 12
- rGO (do inglês *Reduced Graphene Oxide*) Óxido de Grafeno Reduzido
- SE<sub>R</sub> Eficiência de Blindagem por Reflexão
- SE<sub>A</sub> Eficiência de Blindagem por Absorção
- SE<sub>M</sub> Eficiência de Blindagem por Reflexões Múltiplas
- SLS (do inglês *Selective Laser Sintering*) Sinterização Seletiva à Laser
- SL (do inglês *StereoLithography*) Estereolitografia
- T<sub>g</sub> (do inglês *Glass transition Temperature*) Temperatura de Transição Vítreas
- T<sub>c</sub> Temperatura de Cristalização

$T_f$  Temperatura de Fusão

## LISTA DE SÍMBOLOS

- d Espessura da Amostra (condutividade elétrica 4 pontas)
- $d_0$  Diâmetro do Suporte da Amostra (condutividade elétrica 2 pontas)
- $E'$  Módulo de Armazenamento
- $E''$  Módulo de Perda
- f Fração Mássica de Aditivo
- $f_p$  Fração Mássica de Aditivo no Limiar de Percolação
- g Distância entre o Suporte e o Anel de Segurança (condutividade elétrica 2 pontas)
- I Corrente Elétrica
- R Coeficiente de Reflexão
- $|S_{11}|$  e  $|S_{22}|$  Parâmetros S Referentes à Reflexão
- $|S_{12}|$  e  $|S_{21}|$  Parâmetros S Referentes à Absorção
- t Expoente Crítico
- T Coeficiente de Transmissão
- $\tan\delta$  Tangente de Perda
- V Tensão Elétrica
- w Espessura da Amostra (condutividade elétrica 2 pontas)
- $\epsilon$  Permissividade
- $\epsilon'$  Permissividade Real
- $\epsilon''$  Permissividade Imaginária
- $\rho$  Resistividade Elétrica
- $\sigma$  Condutividade Elétrica
- $\sigma_c$  Condutividade Elétrica da Fase Condutora
- $\chi_c$  Grau de Cristalinidade



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>19</b>
1.1. OBJETIVOS .....	21
1.1.1. Objetivo Geral .....	21
1.1.2. Objetivos Específicos .....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
2.1. MANUFATURA ADITIVA.....	22
2.1.1. Fusão em Leito de Pó à Laser.....	24
2.2. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE .....	30
2.3. BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA .....	38
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1. MATERIAIS.....	43
3.2. MÉTODOS .....	44
3.2.1. Obtenção e caracterização dos pós .....	44
3.2.2. Fabricação e caracterização dos corpos de prova.....	45
3.3. CARACTERIZAÇÃO .....	49
3.3.1. Condutividade Elétrica .....	49
3.3.1.1. Método Quatro Pontas .....	49
3.3.1.2. Método Duas Pontas .....	50
3.3.2. Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas.....	51
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	51
3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	51
3.3.6. Ensaio de Tração .....	51
3.3.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	52
3.3.8. Eficiência de Blindagem contra Interferência Eletromagnética (EMI-SE).....	52
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	53
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	53
4.1.2. Tamanho de partículas.....	54
4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	55
4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	58
4.2. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	60
4.2.1. Definição de parâmetros.....	60

4.2.2.	Fabricação dos corpos de prova .....	61
4.2.3.	Condutividade Elétrica .....	64
4.2.4.	Eficiência de Blindagem Eletromagnética .....	65
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
4.2.6.	Ensaio de Tração .....	71
4.2.7.	Análise Dinâmico-Mecânica .....	73
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE A – DSC COM CÁLCULO DE <math>\Delta H</math> .....</b>	<b>85</b>
	<b>APÊNDICE B – GRÁFICOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO .....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE C – DISPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA NA PLATAFORMA DE FABRICAÇÃO .....</b>	<b>89</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Avanços tecnológicos nas últimas décadas levaram ao desenvolvimento crescente da comunicação e da informação, o que gerou um aumento na quantidade de dispositivos eletrônicos utilizados no mundo todo. Tais dispositivos, como telefones celulares, computadores, rádios, motores elétricos e linhas de transmissão de energia elétrica, emitem radiação eletromagnética. A radiação gerada causa interferência eletromagnética em outros dispositivos induzindo falhas funcionais. Para evitar este fenômeno, os dispositivos eletrônicos devem ser recobertos por materiais que protegem contra a interferência eletromagnética, por um efeito chamado de blindagem eletromagnética (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; KUESTER, 2017; RAMOA, 2011).

A blindagem eletromagnética ocorre devido à capacidade do material protetivo atenuar a radiação por reflexão e/ou absorção. Para tal, os materiais precisam apresentar eficiência de blindagem superiores à 20 dB (equivalente a 1% de radiação transmitida), que geralmente é obtida com materiais com condutividade elétrica superior a  $10^{-2}$  S/cm (JIA et al., 2015). Entre os materiais utilizados para blindagem eletromagnética que vêm ganhando notoriedade nos setores industriais e meio científico destacam-se os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs). Os CPCEs podem apresentar condutividade elétrica acima dos  $10^{-2}$  S/cm necessários, aliada à baixa densidade e fácil processamento, em contraponto aos materiais metálicos muito utilizados para a reflexão de radiação eletromagnética (KUESTER, 2017; RAMOA, 2011).

Os CPCEs são materiais multifásicos em que a matriz é um polímero e a fase dispersa é um aditivo condutor, como grafeno, negro de fumo e nanotubos de carbono. A condutividade elétrica destes materiais varia de acordo com o teor de aditivo segundo a teoria da percolação. A teoria da percolação explica que em uma certa concentração de aditivo ocorre um aumento abrupto da condutividade devido à formação de caminhos condutores que atravessam a matriz. Esta concentração é definida como limiar de percolação (MERLINI, 2014; SCHMITZ, 2018). Além da blindagem eletromagnética, estes materiais são utilizados em diversas aplicações, como em sensores mecânicos, químicos, biossensores e dissipadores de carga estática (KUESTER, 2013; LI et al., 2017; RAMOA, 2011).

Na produção de CPCEs geralmente é desejável obter o menor limiar de percolação. Assim, é possível obter materiais com valores de condutividade ajustáveis, sem prejudicar o desempenho mecânico da matriz, produzir material de baixo custo e minimizar problemas de processamento. Diversos fatores influenciam o limiar de percolação de CPCEs, entre os quais

os principais são os materiais utilizados e o processamento empregado. Características do aditivo, como a sua razão de aspecto e a sua interação com a matriz (que influencia na dispersão), devem ser levadas em consideração para a produção dos compósitos (SCHMITZ, 2018). O processo de fabricação exerce grande influência na dispersão dos aditivos na matriz, estando relacionado ao tipo de equipamento utilizado, bem como os parâmetros de processamento, tais como, temperatura, taxa de cisalhamento e tempo de residência. Os processos convencionais de fabricação, como extrusão, injeção e moldagem por compressão são amplamente utilizadas para a produção de CPCEs, porém apresentam desvantagens como a necessidade de fabricação de moldes e ferramentais diferentemente de processos designados como sendo de manufatura aditiva (MA).

A manufatura aditiva (MA) é um conjunto de processos de fabricação baseadas na adição de material, camada por camada, a fim de construir peças a partir de um modelo 3D digital. A MA apresenta diversas vantagens sobre processos convencionais, como a facilidade de automatização e a possibilidade de produção de peças customizadas, com elevada complexidade geométrica (VOLPATO, 2007; NGO, et al., 2018; WANG et al., 2017). Entre os diferentes tipos de processos de MA a fusão em leito de pó à laser (FLP-L) se destaca em decorrência da sua precisão dimensional, acabamento superficial e a baixa ocorrência de poros em sistemas otimizados (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019).

Entre os materiais poliméricos utilizados em fusão em leito de pó à laser, destaca-se a poliamida 12 (PA12), pois ela apresenta características favoráveis ao processo, como, ampla janela de sinterização, baixa viscosidade e a existência de pós comerciais com formato de partícula e distribuição de tamanho de partícula adequados. Assim as peças produzidas por FLP-L de PA12 podem ser densas e com baixa ocorrência de defeitos durante o processo (DADBAKHS et al., 2017; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). Entre os aditivos para CPCEs, destacam-se as nanoplaquetas de grafeno por, além de apresentarem elevada condutividade elétrica (72 S/cm), possuírem área de superfície e razão de aspecto também elevadas, que conseqüentemente, levam à produção de compósitos com um baixo limiar de percolação (KUESTER, 2017, KUILLA et al., 2010).

Apesar da manufatura aditiva ter surgido ao final dos anos 1980, estudos para avaliar sua viabilidade para aplicações que requeiram produtos com eficiência de blindagem eletromagnética se constituem em um campo de pesquisa ainda pouco explorado.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação consiste na fabricação de nanocompósitos de PA12 com nanoplaquetas de grafeno por fusão em leito de pó à laser para a aplicação em blindagem contra a interferência eletromagnética.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- Investigar o efeito da concentração de nanoplaquetas de grafeno na condutividade elétrica e eficiência de blindagem contra a radiação eletromagnética de compósitos com matriz de PA12 fabricados por fusão em leito de pó à laser;
- Avaliar influência dos parâmetros construtivos na eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos de PA12/GnP fabricado por fusão em leito de pó à laser;
- Avaliar a viabilidade de utilização do processo de FLP-L para a fabricação de compósitos densos de PA12/GnP para blindagem contra a interferência eletromagnética.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. MANUFATURA ADITIVA

A busca por processos produtivos eficientes e que possibilitem a produção de peças com geometrias complexas, aliado à queda de patentes, fez com que o interesse pela pesquisa e desenvolvimento de processos de manufatura aditiva crescesse nos últimos anos. Com isso os processos de manufatura aditiva vêm sendo aprimorados, ampliando a gama de materiais utilizados, incluindo materiais poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos com propriedades funcionais. Isto possibilita que novos setores produtivos utilizem tais processos. Com a ampliação de possibilidades no mercado, os processos de manufatura aditiva vêm sendo utilizados em aplicações tecnológicas como, por exemplo, no setor aeroespacial, biomédico, construção civil, eletrônicos, entre outras (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019; NGO et al., 2018; WANG et al., 2017; YUAN et al., 2018).

Manufatura aditiva (MA), popularmente conhecida como impressão 3D, é definida segundo a norma ABNT NBR ISO/ASTM 52900; 2018 como:

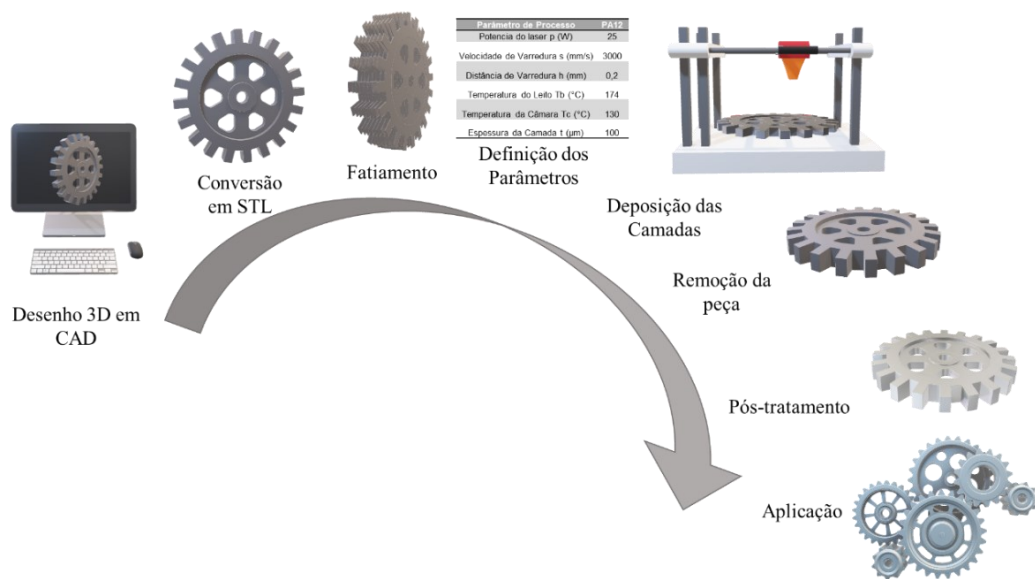
*“Processo de união de materiais para obtenção de peças a partir de dados de modelos 3D, geralmente camada por camada, diferentemente das metodologias de manufatura subtrativa e formativa”.*

Estes processos, além de possibilitarem a produção de peças com elevada complexidade geométrica, possuem custos relativamente baixos e pouco desperdício de material (NGO et al., 2018; WANG et al., 2017; YUAN et al., 2018). Outra característica importante dos processos de MA é a sua facilidade de automatização, que diminui a necessidade de intervenção do operador (VOLPATO, 2007).

Os processos de MA seguem uma sequência de etapas gerais para a obtenção da peça final desejada (Figura 1). Primeiramente, um modelo 3D da peça é concebido com o auxílio de um software CAD (*Computer-Aided Design*) (etapa 1). Então o arquivo representativo da peça no CAD é convertido para um formato específico (geralmente o formato utilizado é o STL) (etapa 2) e posteriormente é seccionado em diversas camadas mediante o emprego de um software específico para tal (etapa 3). O arquivo obtido do fatiamento é então transferido para o equipamento de manufatura aditiva, onde os parâmetros de processamento são definidos e a máquina é ajustada para começar a impressão (etapa 4). A máquina inicia o processo de impressão, depositando cada camada sobre a anterior até formar a peça 3D desejada (etapa 5).

Na sequência, a peça é removida da impressora (etapa 6), podendo ou não apresentar uma etapa de pós-tratamento como a remoção de estruturas de suporte ou limpeza da peça (etapa 7) até a obtenção da peça final com as propriedades e geometria necessárias para a sua aplicação (etapa 8) (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019; WANG et al., 2017).

**Figura 1:** Esquema ilustrativo das etapas gerais dos processos de manufatura aditiva



Fonte: Elaborado pelo autor

A estereolitografia (SL), um processo de fotopolimerização em cuba, foi o primeiro processo de manufatura aditiva, desenvolvido em 1986 por Charles Hull (NGO et al., 2018). Atualmente existem vários processos no mercado, os quais são divididos em sete grupos pela norma ABNT NBR ISO/ASTM 52900:2018, segundo as características de cada processo (ABNT, 2018). Estes grupos são: jato de aglutinantes, deposição por energia direcionada, extrusão de material, jateamento de material, fusão em leito de pó, laminação de folha e fotopolimerização em cuba. Durante os processos de MA, o controle e otimização dos parâmetros do processo são importantes fatores para reduzir ou mesmo eliminar os defeitos presentes na peça (NGO et al., 2018).

Dentre os processos de manufatura aditiva, destaca-se o processo de fusão em leito de pó (FLP) devido à sua precisão dimensional, acabamento superficial e a possibilidade de atingir baixa porosidade nas peças produzidas (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019).

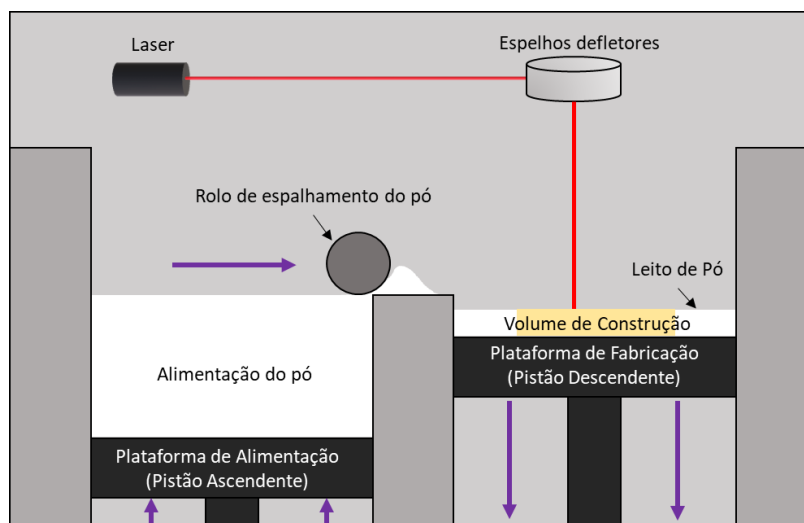
### 2.1.1. Fusão em Leito de Pó à Laser

A fusão em leito de pó (FLP) é uma das classes de manufatura aditiva mais importantes, com aplicações em diversas áreas, como comunicações, eletrônica, automobilística, aeroespacial, biomédica, entre outras (MOUMEN; TARFAOUI; LAFDI, 2019; LI et al., 2017; NGO et al., 2018). O primeiro processo de FLP foi a patente registrada sob o nome de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) por Deckard e Beaman em 1989. A FLP pode usar diferentes fontes de calor para fundir o material, como laser, feixe de elétrons e plasma (VOLPATO, 2017). Os processos que utilizam um laser como fonte de calor são separados em uma subclasse denominada fusão em leito de pó à laser (FLP-L). A FLP-L, comumente utilizada para o processamento de materiais poliméricos, utiliza um laser de alta potência para fundir um pó seletivamente, camada sobre camada, a fim de construir uma peça tridimensional a partir de um modelo 3D digital (CHATHAM; BORTNER; JOHNSON; LONG; WILLIAMS, 2021; MOUMEN; TARFAOUI; LAFDI, 2019; LI et al., 2017).

A Figura 2 ilustra os principais elementos envolvidos no funcionamento do equipamento utilizado para fusão em leito de pó à laser. No processo, o pó armazenado no compartimento de alimentação do equipamento é elevado por um pistão ascendente, enquanto um pistão descendente contido no compartimento de fabricação, é deslocado no sentido contrário. Através da movimentação de um rolo ou lâmina de espalhamento do pó, este é deslocado para o compartimento de fabricação, formando assim uma fina camada de pó, ou seja, um leito de pó. Com a camada devidamente depositada, um feixe de laser passa seletivamente sobre ela, fundindo o material nas regiões especificadas na etapa de fatiamento. O processo é repetido camada por camada até que a peça tridimensional seja totalmente fabricada. A peça é retirada da máquina impressora e o pó não fundido é removido, podendo ser reutilizado (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019; NGO et al., 2018; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014; WANG et al., 2017, VOLPATO, 2007).

**Figura 2:** Esquema do processo de fusão em leito de pó à laser ilustrando os elementos presentes na máquina





Fonte: Elaborado pelo autor

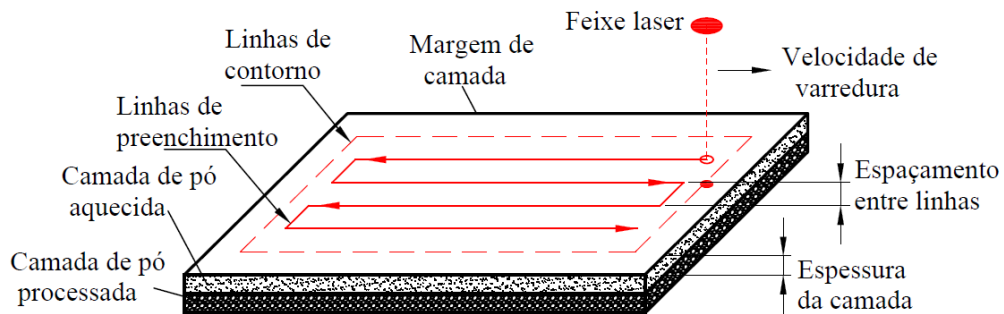
Durante o processo de FLP-L em materiais poliméricos, o leito de pó é mantido aquecido a uma temperatura de processamento próxima à temperatura de fusão do material. Assim, a potência de laser necessária para fundir o material é mínima, o que reduz a probabilidade de ocorrer degradação do material e diminui a presença de distorções nas peças produzidas (MOUMEN; TARFAOUI; LAFDI, 2019; LI et al., 2017).

A consolidação do pó ocorre devido a energia fornecida pelo laser, que aquece localmente o pó, gerando coalescência entre as partículas e, conseqüentemente, unindo-as umas com as outras, tanto no interior da espessura da camada quanto entre as camadas (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014; WANG et al., 2017). Esta consolidação pode ocorrer com uma fusão parcial ou total das partículas poliméricas, sendo que quando a fusão é total permite a obtenção de peças mais densas (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019).

Os parâmetros de processo influenciam a qualidade final das peças produzidas por fusão em leito de pó à laser. A Figura 3 ilustra os principais parâmetros construtivos envolvidos no processo de FLP-L. Diversos são os parâmetros que podem afetar a qualidade da peça fabricada. Pesquisas tem evidenciado principalmente o efeito da potência do laser, velocidade de varredura, temperatura do leito de pó, espaçamento entre linhas e espessura de camada, estabelecendo uma correlação entre eles e a energia térmica do sistema. Portanto, estes parâmetros têm um forte impacto nas propriedades da peça final. Geralmente, quanto maior a quantidade de energia fornecida, maior é a coalescência entre as partículas, levando a uma maior densificação e menor porosidade. Por outro lado, um excesso de energia pode levar a

degradação do material e reduzir propriedades mecânicas da peça, como tenacidade e resistência mecânica. Assim, um balanço da energia térmica do sistema deve ser atingido através do ajuste dos parâmetros construtivos a fim de se otimizar o processo. A energia fornecida aumenta com um aumento da potência do laser e da temperatura, e decresce com o aumento da velocidade de varredura, distância de varredura e espessura de camada (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019; NGO et al., 2018; WANG et al., 2017).

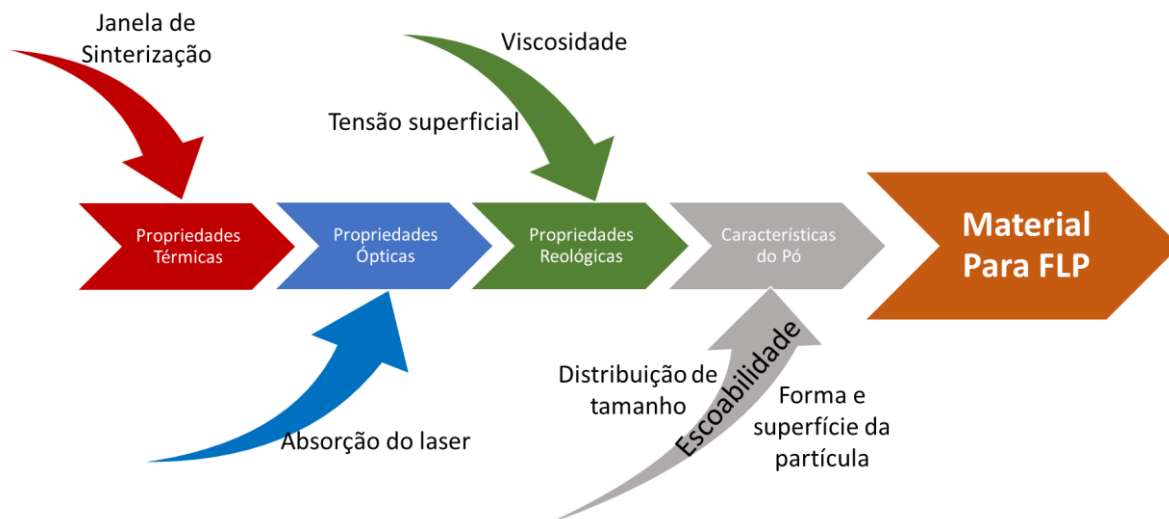
**Figura 3:** Esquema ilustrativo dos principais parâmetros de processo envolvidos na FLP-L



Fonte: Adaptado de Fendrich (2016).

Apesar de a fusão em leito de pó à laser poder trabalhar com uma grande variedade de materiais, a qualidade de peças fabricadas por FLP-L dependerá da estrutura e propriedades do material, bem como de características do pó (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014, MOUMEN; TARFAOUI; LAFDI, 2019; GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019). Um fluxograma com as propriedades e características necessárias para um processo bem-sucedido está ilustrado na Figura 4.

**Figura 4:** Fluxograma da relação das propriedades e características de um material para ser utilizado em FLP-L

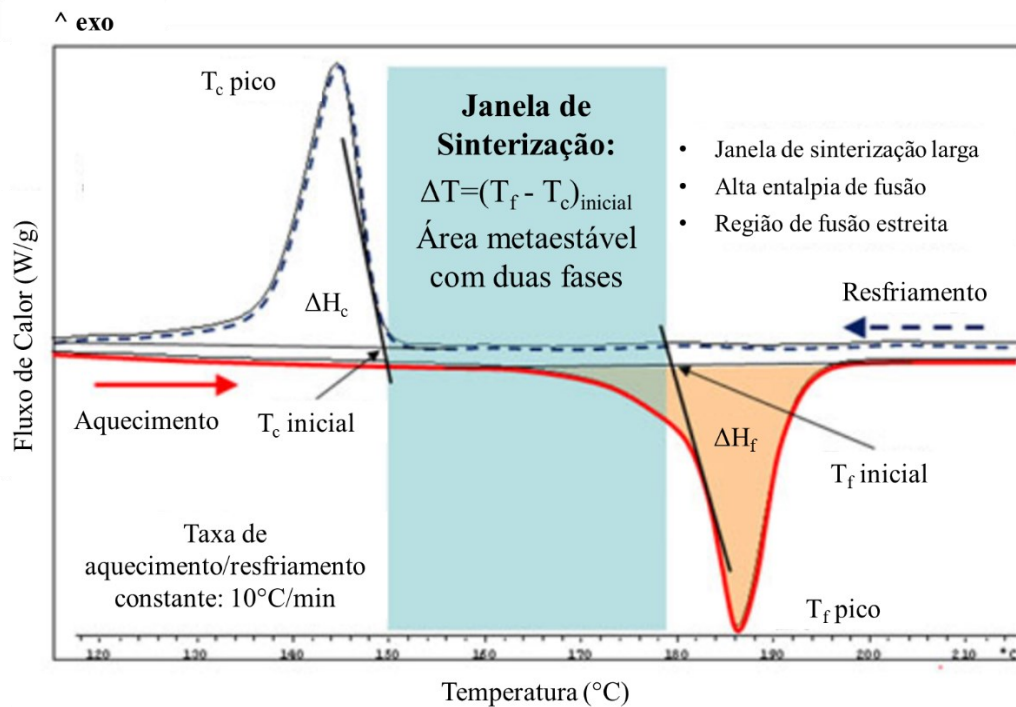


Fonte: Elaborado pelo autor

- Propriedades térmicas:

As propriedades térmicas do material polimérico e a cinética de cristalização influenciam o processo de fabricação. A cristalização do polímero deve ser evitada durante o processo pois este fenômeno, devido a variação de volume do material, leva a distorções na peça. Portanto, durante o processo a temperatura do pó deve ser mantida acima da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ) do material. Esta faixa de temperatura é usualmente denominada na literatura da área pelo termo janela de sinterização. A Figura 5 ilustra a janela de sinterização entre os picos de  $T_c$  e  $T_f$  obtidos pelo gráfico de uma análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Como o processo de fusão em leito de pó à laser apresenta condições de temperatura complexas, com dificuldade de controle exato da temperatura no leito de pó, é recomendável que o material possua a maior janela de sinterização possível. Outras propriedades térmicas como alta entalpia de fusão e um pico de fusão estreito também são desejados para facilitar o processamento do material (DUPIN et al., 2012; GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

**Figura 5:** Gráfico de DSC ilustrando a janela de sinterização entre os picos de fusão e cristalização de materiais poliméricos



Fonte: adaptado de Schmid, Amado e Wegener (2014)

- Propriedades ópticas:

O material deve possuir ainda uma estrutura capaz de absorver o comprimento de onda do laser para ocorrer a fusão do material. O laser de CO<sub>2</sub>, que apresenta comprimento de onda de 10,6 μm, é normalmente utilizado para materiais poliméricos. (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

- Propriedades reológicas:

O principal fator que induz a união das partículas no processo de FLP-L é a redução da energia de superfície do sistema (LI et al., 2017; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). Isto faz com que as propriedades reológicas do material também sejam importantes para o processo. Portanto, para que haja uma boa qualidade de impressão, com a densificação das peças, é desejado que o material possua uma baixa viscosidade no estado fundido sob condições de baixa tensão de cisalhamento ( $\eta_0$ ) e baixa tensão superficial, o que facilita a coalescência entre as partículas durante o processo (DUPIN et al., 2012; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

- Características do pó:

A densidade final das peças produzidas por FLP-L é influenciada pela escoabilidade do pó. O pó do material utilizado deverá ser distribuído homogeneamente sobre a plataforma de fabricação por um rolo ou lâmina, para atingir o melhor empacotamento possível (NGO et al., 2018; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). Para obter pós com elevada escoabilidade, fatores extrínsecos ao material, como o formato e a superfície das partículas e a sua distribuição de tamanho devem ser controlados. A escoabilidade de um pó aumenta à medida em que o formato de suas partículas se aproxima de um formato esférico. Comumente são utilizadas partículas com formato de batata (*potato-shaped*) devido a sua maior facilidade de síntese e, conseqüentemente, menor preço quando comparado a partículas esféricas (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). A distribuição de tamanho de partícula (DTP) de pós poliméricos para equipamentos comerciais deve estar entre 20  $\mu\text{m}$  e 80  $\mu\text{m}$  para se ter um processo mais otimizado (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

O processo de fusão em leito de pó à laser apresenta diversas vantagens sobre outras técnicas de manufatura aditiva, (GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ; SARABIA-VALLEJOS; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, 2019; LI et al., 2017; NGO et al., 2018; PANG et al., 2014; YAN et al., 2014a; YUAN et al., 2018), tais como:

- Pode-se fabricar peças densas com propriedades mecânicas próximas às de peças obtidas por processos de injeção e extrusão;
- Grande variedade de materiais pode ser empregada pelo processo, sendo que o pó não utilizado pode ser reciclado e reutilizado;
- Não é necessário o uso de estruturas de suporte, já que o próprio pó não fundido atua como suporte para a peça;
- Elevada resolução e qualidade de impressão, possibilitando a produção de estruturas complexas.
- É um processo com baixo cisalhamento e sem uma etapa de compactação, possibilitando a obtenção de microestruturas associadas à estrutura do pó (como, por exemplo, estruturas segregadas).

O processo de FLP-L pode ainda ser utilizado para a produção de materiais compósitos, em que partículas e aditivos são incorporados ao material para conferir propriedades funcionais. A incorporação de reforços ou aditivos em matrizes de materiais poliméricos usados na impressão 3D vem ganhando destaque tanto do ponto de vista científico como tecnológico por combinar as características do processo com as propriedades de materiais compósitos,

possibilitando a produção de peças funcionais e com elevada liberdade de forma (WANG et al., 2017). Entre estes materiais, existem os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCE), onde a matriz é composta de um material polimérico e os aditivos conferem propriedades elétricas ao material.

Alguns artigos na literatura apontam a utilização do processo de fusão em leito de pó à laser para a produção de materiais compósitos condutores de eletricidade. Athreya, Kalaitzidou e Das (2010) produziram compósitos de poliamida 12 com negro de fumo fabricados por FLP-L e atingiram uma condutividade elétrica de  $10^{-4}$  S/cm com 4% em massa de aditivo. Yuan et al. (2018) fabricou peças de PA12 com nanotubos de carbono (NTC) e de poliuretano (PU) com nanotubos obtendo condutividades elétricas de  $10^{-5}$  S/cm e  $10^{-4}$  S/cm, respectivamente, com a adição de apenas 0,5 % em massa de NTC, sendo estes valores muito superiores aos obtidos em peças produzidas por moldagem por compressão com a mesma quantia de aditivo. Gan et al (2019) também utilizou esta técnica para a produção de compósitos de poliuretano termoplástico com nanotubos de carbono de parede única (NTCPU) e obteve condutividade elétrica de  $10^{-2}$  S/cm com 1% em massa do aditivo. Os bons resultados apresentados na literatura apontam a eficácia da aplicação do processo de fusão em leito de pó à laser para a produção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade.

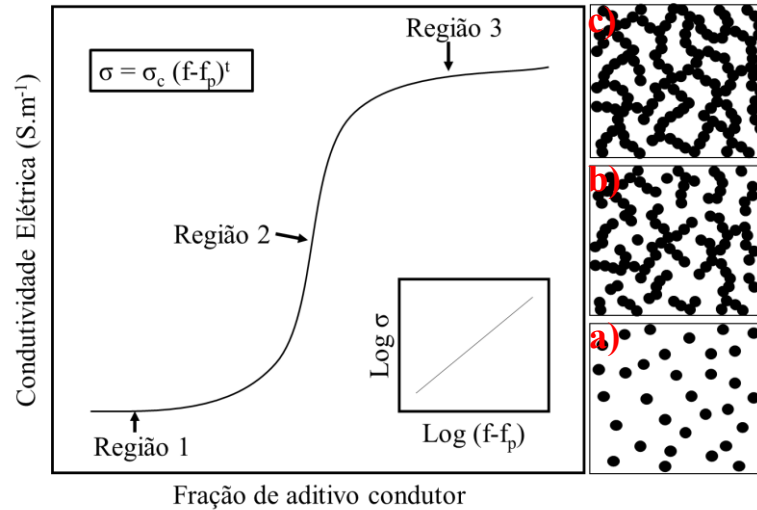
## 2.2.COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE

Materiais compósitos são definidos como materiais multifásicos obtidos pela mistura de dois ou mais materiais imiscíveis entre si, gerando um material com propriedades diferentes dos materiais precursores. No caso dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs), a matriz é composta por um material polimérico e a fase dispersa é um material condutor de eletricidade como, por exemplo, partículas carbonáceas (grafeno, nanotubos de carbono, grafite etc.), partículas metálicas e polímeros intrinsecamente condutores. Nos CPCEs a matriz fornece plasticidade, baixa densidade e fácil processamento, enquanto a fase dispersa fornece uma característica condutora de eletricidade ao material. Estes materiais possuem aplicações em diversas áreas como blindagem eletromagnética, dissipação de carga estática, sensores químicos, mecânicos e biosensores (KUESTER, 2013; LI et al., 2017; RAMOA, 2011). Entre os aditivos condutores destacam-se as partículas carbonáceas devido à sua baixa densidade, boa resistência à corrosão e elevada condutividade elétrica (KUESTER, 2013; RAMOA, 2011). A utilização de processos de manufatura aditiva em CPCEs pode possibilitar

a produção de dispositivos eletrônicos condutores elétricos e térmicos, com elevada complexidade geométrica e com um bom comportamento mecânico (WANG et al., 2017).

Em compósitos poliméricos condutores de eletricidade, a variação da condutividade elétrica destes materiais pode ser explicada pela teoria da percolação. A Figura 6 apresenta um gráfico da condutividade elétrica pela fração de aditivo. Quando partículas condutoras são adicionadas a uma matriz isolante, com baixas concentrações, estas partículas estão totalmente envolvidas pelo polímero, assim, os elétrons não atravessam o material e, portanto, a condutividade elétrica do compósito se aproxima à condutividade da matriz, esta região é conhecida como região não percolativa (região 1, imagem a). Aumentando esta concentração, as partículas se aproximam uma das outras, formando um microcapacitor no local, onde as partículas condutoras funcionam como eletrodos e o material polimérico entre elas como material dielétrico (KUESTER, 2017). Quando as partículas estão suficientemente próximas, as mesmas passam a conduzir eletricidade, seja pelo contato entre elas ou por tunelamento. Na região percolativa (região 2, imagem b), ao atingir uma concentração de aditivo conhecida como limiar de percolação, uma quantidade suficiente de partículas estão próximas entre si, de modo que são formados caminhos condutores que atravessam a matriz isolante, o que leva a um aumento abrupto da condutividade elétrica deste material. Após os caminhos condutores formados, a adição de mais partículas não interfere significativamente na condutividade do material, que se estabiliza em um valor próximo à condutividade do aditivo (região 3, imagem c) (KUESTER, 2017; MERLINI, 2014; RAMOA, 2011; ROSA, 2018).

**Figura 6:** Gráfico da condutividade elétrica pela fração de aditivo condutor ilustrando a dispersão dos aditivos nas regiões 1 (imagem a), 2 (imagem b) e 3 (imagem c)



Fonte: Elaborado pelo autor

Segundo a teoria da percolação o valor do limiar de percolação pode ser calculado pela Equação 1.

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad (1)$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do compósito,  $\sigma_c$  é a condutividade da fase condutora,  $f$  é a fração mássica de aditivo,  $f_p$  é a fração de aditivo no limiar de percolação e  $t$  é o expoente crítico, que está relacionado à forma que as partículas estão dispersas na matriz e possui tipicamente valores entre 1,1 e 1,3 para sistemas bidimensionais e entre 1,6 e 2,0 para sistemas tridimensionais. Assim, os valores de limiar de percolação ( $f_p$ ) e de expoente crítico ( $t$ ) podem ser obtidos experimentalmente traçando um gráfico de  $\log(\sigma)$  x  $\log(f - f_p)$  (KUESTER, 2017).

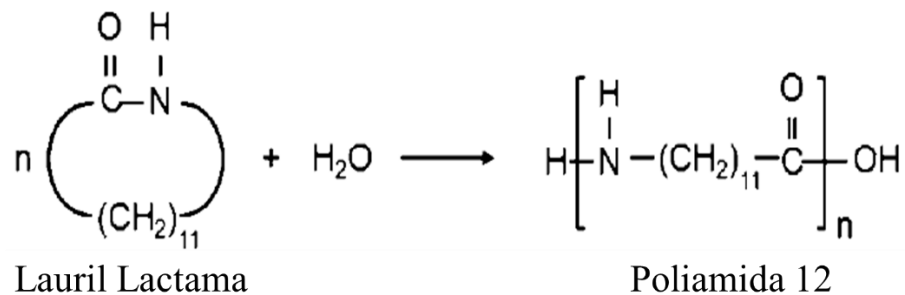
A formação destes caminhos condutores em CPCEs é influenciada por diversos fatores e propriedades da matriz e do aditivo. A técnica de processamento, o estado de dispersão da fase condutora, a razão de aspecto e a orientação das partículas estão entre os fatores com maior impacto nas propriedades elétricas dos compósitos (ATHREYA; KALAITZIDOU; DAS, 2010; KUESTER, 2017). Partículas com maior razão de aspecto apresentam uma maior probabilidade de entrarem em contato umas com as outras e, portanto, tendem a formar materiais condutores com menor limiar de percolação. A orientação das partículas também pode afetar as suas propriedades elétricas, de forma que partículas aleatoriamente distribuídas apresentam limiares menores (KUESTER, 2017).

Dentre os polímeros utilizados como matriz em CPCEs para aplicação em FLP-L, destaca-se a poliamida 12 (PA12) por ser facilmente processada por este processo, já que possui as características citadas anteriormente, como ampla janela de sinterização (entre 160°C e 180 °C) (DADBAKSH et al., 2017; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). No caso de pós de PA12 comerciais para a aplicação em FLP-L a estrutura molecular é controlada, a fim de se



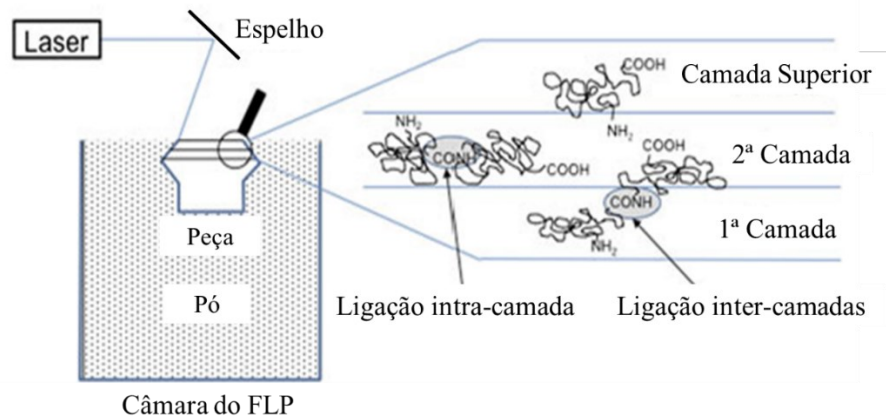
ajustar as propriedades térmicas e reológicas do material (controlando espessura dos cristais lamelares, cristalinidade e o comprimento das cadeias poliméricas). São controlados também o formato e distribuição de tamanho das partículas para se obter alta escoabilidade do pó (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). A reação de obtenção da poliamida 12 ocorre por poliadição iniciando pela abertura de anel da lauril lactama, conforme apresentado na Figura 7 (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

**Figura 7:** Reação química de obtenção da poliamida 12



Outro fator importante da poliamida 12 é que, ao fim da sua reação de obtenção, as cadeias poliméricas ainda apresentam grupos terminais reativos, em uma ponta da cadeia fica localizado um grupo carboxílico (-COOH) e na outra um grupo amida (-NH<sub>2</sub>). Isto faz com que durante o processo de FLP-L, como o material é mantido aquecido por longos períodos, estes grupos tendam a reagir, levando a reações de pós-condensação no material. A Figura 8 ilustra as reações de pós condensação da PA12 durante o processo de FLP-L. Tais reações levam a ligações mais fortes entre partículas na mesma camada (intra-camada) e entre diferentes camadas (inter-camadas), levando a um aumento no peso molecular do polímero e, conseqüentemente, um aumento nas propriedades mecânicas da peça (DADBAKSHSH et al., 2017; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

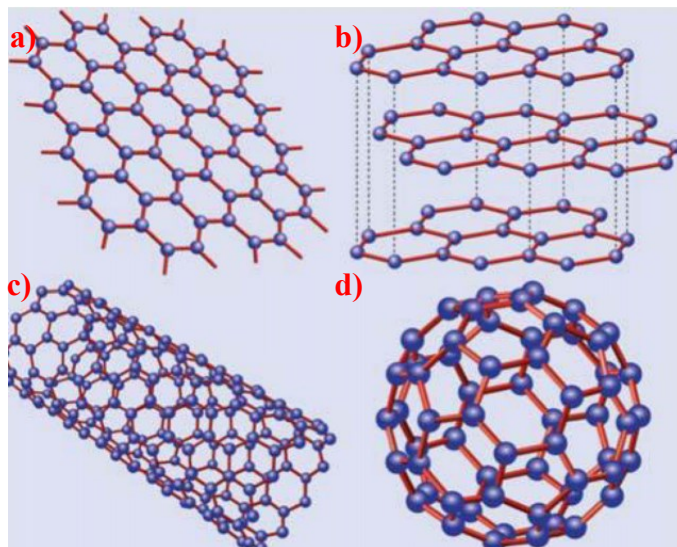
**Figura 8:** Esquema ilustrativo da ocorrência de ligações por pós condensação entre partículas durante o processo de FLP-L



Fonte: Adaptado de Schmid, Amado e Wegener (2014)

Entre os aditivos, o grafeno se destaca para a utilização em compósitos condutores de eletricidade devido, além de suas ótimas propriedades mecânicas (módulo de Young  $\sim 1$  TPa), à sua elevada condutividade elétrica ( $7,2 \times 10^1$  S/cm) e térmica ( $3000\text{--}5000$   $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), razão de aspecto e área superficial (área superficial teórica =  $2630$   $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), o que resulta em compósitos com baixo limiar de percolação quando comparado a partículas convencionais como o negro de fumo (ZARE; RHEE, 2019; SCHMITZ, 2018, KUILLA, 2010, DAS, 2013). A Figura 9 ilustra as estruturas dos alótropos do grafeno, sendo (a) o grafeno, (b) grafite, (c) nanotubos de carbono e (d) fulereno. O grafeno consiste em uma folha de uma única camada de carbonos  $\text{sp}^2$  organizados em formato hexagonal, formando uma estrutura de “favo de mel”. Esta estrutura é a base para a formação de diversos alótropos do carbono, como os nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno, grafite, fulereno etc. (KUESTER, 2017, ALOIA, 2013, KUILLA, 2010).

**Figura 9:** Ilustração das estruturas dos alótropos de carbono, sendo (a) grafeno, (b) grafite, (c) nanotubos de carbono e (d) fulereno



Fonte: KUILLA, 2010

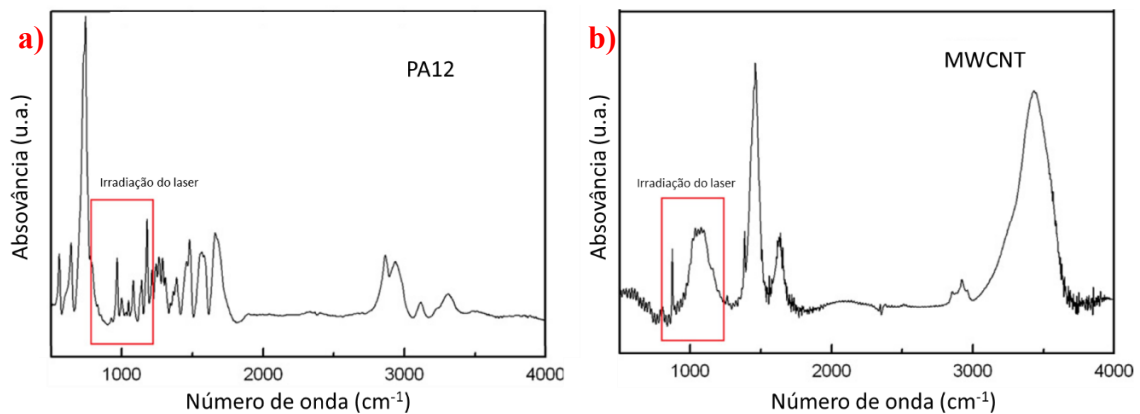
As propriedades do grafeno e a sua estrutura depende fortemente do seu método de fabricação. Processos como deposição química de vapor (CVD) e crescimento epitaxial conseguem produzir algumas folhas de grafeno grandes, porém o grafeno produzido por estes métodos é muito caro para aplicações que necessitam de muito material, como é o caso do uso em CPCEs. Portanto, para esta aplicação, normalmente são utilizados grafenos produzidos por esfoliação de grafite e clivagem mecânica, que resultam na obtenção de nanoplaquetas de grafeno (GnP) (KUESTER, 2017, KUILLA, 2010). Estas nanoplaquetas de grafeno são constituídas de pequenas quantidades de folhas de grafeno empilhadas, com espessura de 1 nm a poucas dezenas de nanômetros e comprimento e largura variando de poucos micrometros a centenas de micrometros (ALOIA, 2013).

A adição de grafeno em nanocompósitos pode levar a aumentos maiores nas propriedades mecânicas do que nanopartículas de argila e aumentos similares à nanotubos de carbono, e um aumento na condutividade elétrica e térmica ainda maiores que os nanotubos, funcionando como um ótimo aditivo para a produção de CPCEs, entretanto, estas propriedades dependem também da interação das folhas de grafeno com a matriz polimérica (KUILLA, 2010, DAS, 2013).

A incorporação de aditivos ao material pode alterar os parâmetros a serem utilizados no processo de fusão em leito de pó à laser. Por exemplo, a adição de nanotubos de carbono na matriz de poliamida 12 aumenta a absorção do laser devido a vibração assimétrica da ligação

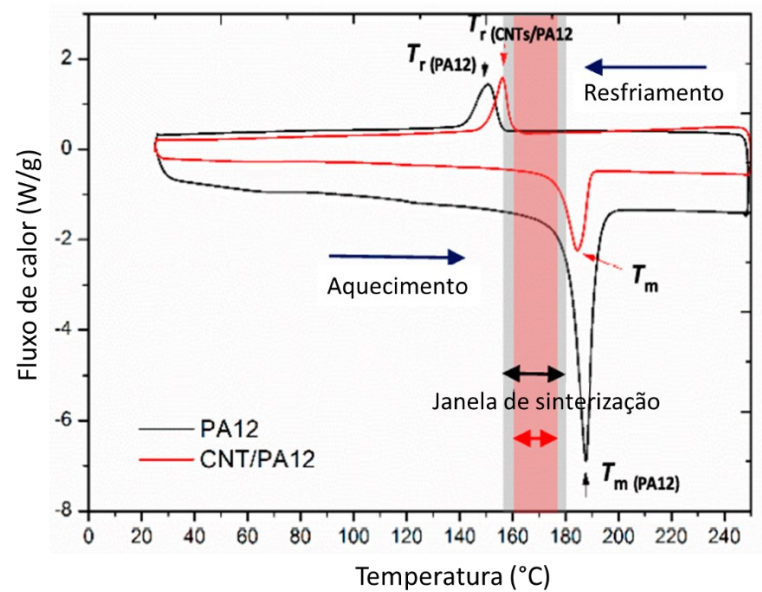
C=C na sua estrutura, conforme mostrado por Salmoria *et al.* (2011) e ilustrado pelo gráfico de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na Figura 10. Yuan *et al.* (2016) mostrou também que a adição de nanotubos de carbono reduzem a temperatura de fusão devido à maior difusão de calor no material e aumentam a temperatura de recristalização pois os nanotubos servem como agente nucleante durante o resfriamento, reduzindo a janela de sinterização do material. A Figura 11 apresenta a alteração na janela de sinterização pela adição de nanotubos em uma matriz de PA12 através de um gráfico de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Por outro lado, Yuan *et al.* (2016) mostrou que os compósitos apresentam uma viscosidade no estado fundido maior do que para o polímero puro ( $5,4 \times 10^3$  Pa.s contra  $1,4 \times 10^3$  Pa.s a uma frequência angular de 0,1 rad/s) sob baixas frequências de cisalhamento, dificultando a coalescência das partículas durante o processo.

**Figura 10:** Bandas vibracionais da poliamida 12 (a) e de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (b) obtidos por FTIR destacando as regiões do comprimento de onda do laser utilizado no processo de FLP-L



Fonte: Adaptado de Salmoria, Paggi, Lago e Beal (2011)

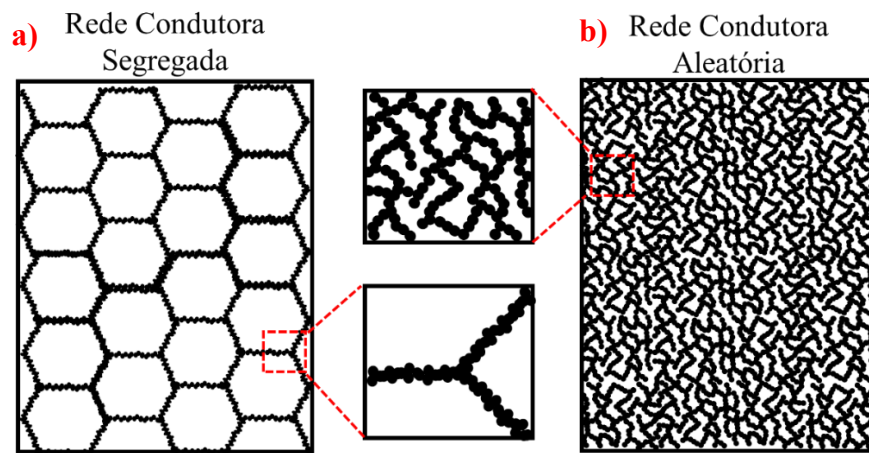
**Figura 11:** Gráfico de DSC ilustrando a alteração da janela de sinterização pela adição de NTC a uma matriz de PA12



Fonte: adaptado de Yuan (2016)

Usualmente para obter compósitos condutores com menor quantidade de aditivo é desejado destruir estruturas agregadas de partículas, levando a uma melhor dispersão na matriz e, conseqüentemente, facilitando a formação dos caminhos condutores (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; KUESTER, 2017). Porém nos últimos anos vem crescendo o número de pesquisas em que, ao invés de ter as partículas condutoras totalmente dispersas na matriz, elas estão segregadas em regiões específicas e contínuas da microestrutura do material, atravessando toda a matriz e, assim, possibilitando a obtenção de compósitos com valores ultrabaixos de limiar de percolação (chegando a valores inferiores a 0,01 %vol de aditivo) (PANG et al., 2010; YAN et al., 2014; JIA et al., 2015; GAN et al., 2019). A Figura 12 ilustra a comparação entre a distribuição dos aditivos na matriz em uma rede condutora aleatória e segregada. Em materiais com uma rede condutora segregada as partículas não estão em toda a extensão do material, mas nas regiões com fase condutora existe uma elevada densidade de partículas e o contato entre elas pode ser garantido (LI et al., 2017; PANG et al., 2014; YUAN et al., 2018,).

**Figura 12:** Ilustração dos caminhos condutores formados pelas distribuições de aditivo em redes segregadas (a) e aleatórias (b).



Fonte: Elaborado pelo autor

Estas estruturas podem ser obtidas pelo processo de manufatura aditiva por fusão em leito de pó, por não possuir uma etapa de compactação e apresentar baixo cisalhamento durante o processo (ATHREYA; KALAITZIDOU; DAS, 2010; GAN et al., 2019; LI et al., 2017; PANG et al., 2013; YAN et al., 2014; YUAN et al., 2018). Esta distribuição raramente é vista em técnicas de processamento tradicionais como mistura por fusão, extrusão e injeção pois estas possuem elevadas tensões e taxas de cisalhamento que causam a ruptura das estruturas segregadas formadas (ATHREYA; KALAITZIDOU; DAS, 2010; GAN et al., 2019; PANG et al., 2014).

### 2.3. BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

O elevado aumento na utilização de dispositivos eletrônicos, associado ao desenvolvimento crescente nas áreas de comunicação e informação fazem com que, cada vez mais, o ambiente esteja permeado por uma quantidade enorme de radiação eletromagnética. Esta radiação é gerada por diversos equipamentos muito comuns na sociedade atual como, por exemplo, circuitos eletrônicos, computadores, celulares, motores elétricos, radares, rádios, linhas de energia e luzes fluorescentes (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; RAMOA, 2015). A grande quantidade de ondas eletromagnéticas no ambiente gera uma poluição eletromagnética e isto faz com que haja uma alta probabilidade de ocorrer interferência entre estas ondas e equipamentos eletroeletrônicos, levando a alterações funcionais no equipamento devido a falsas tensões e correntes (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; RAMOA, 2015).

Dispositivos eletrônicos estão sujeitos tanto a causar quanto a sofrer interferência magnética (EMI – *Electromagnetic Interference*). Para evitar que este fenômeno ocorra, todos

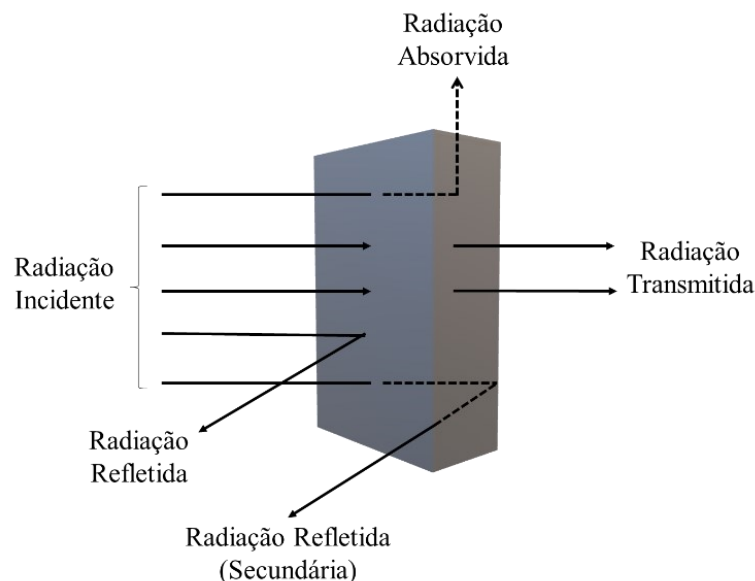
os sistemas eletrônicos têm de atender a padrões de compatibilidade eletromagnética, ou seja, eles devem ter a capacidade de trabalhar eficientemente sem perturbar nem ser perturbado pelos outros sistemas ao seu redor (KUESTER, 2017). A interferência eletromagnética é geralmente amenizada pela utilização de materiais protetores que evitam que a radiação penetre o dispositivo e/ou que escape do sistema eletrônico. Esta proteção é usada para isolar dispositivos elétricos e eletrônicos, cabos, equipamentos médicos etc. (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019). Este efeito de proteção ocorre devido a um fenômeno conhecido com blindagem eletromagnética (RAMOA, 2015).

A blindagem eletromagnética ocorre pela atenuação de uma radiação eletromagnética incidente através da reflexão e absorção desta radiação pelo material protetivo. Quando uma onda atinge a superfície de um material, parte dela é refletida, parte é absorvida, parte é refletida internamente e parte é transmitida. Baseado nisso a eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE – *Electromagnetic Interference Shielding Efficiency*) de um material pode ser expressa a partir da Equação 2.

$$\text{EMI SE (dB)} = \text{SE}_R + \text{SE}_A + \text{SE}_M \quad (2)$$

Na qual EMI SE é a eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética em decibéis,  $\text{SE}_R$ ,  $\text{SE}_A$  e  $\text{SE}_M$  são os modos de blindagem de reflexão, absorção e reflexões múltiplas (reflexão interna) respectivamente (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019). Os modos de atenuação por blindagem eletromagnética estão ilustrados na Figura 13.

**Figura 13:** Esquema ilustrativo dos modos de atenuação de uma radiação eletromagnética incidindo em um material



Fonte: Adaptado de Abbasi, Antunes e Velasco (2019)

A eficiência de blindagem pode ser medida por diversos métodos, porém a mais utilizada é a pela utilização de analisadores de rede. Neles as ondas incidentes, transmitidas e refletidas são representadas por um parâmetro de espalhamento complexo (parâmetro S). As parcelas da onda refletidas são representadas por  $|S_{11}|$  e  $|S_{22}|$  e as parcelas transmitidas por  $|S_{12}|$  e  $|S_{21}|$  (KUESTER, 2017). Assim os coeficientes de transmissão (T) e reflexão (R) podem ser calculados por:

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (3.1)$$

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (3.2)$$

Com isso é possível calcular as parcelas da eficiência de blindagem pelas equações 4.1, 4.2 e 4.3:

$$EMI SE = SE_R + SE_A = 10 \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.1)$$

$$SE_R = 10 \log\left(\frac{1}{1-R}\right) \quad (4.2)$$

$$SE_A = 10 \log\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (4.3)$$

No modo de blindagem por reflexão o material deve possuir portadores cargas móveis livres (elétrons e buracos) que possam interagir com a onda eletromagnética refletindo-a. Este modo ocorre na superfície do material, e, portanto, independe da sua espessura (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; RAMOA, 2015). A absorção ocorre pela presença de dipolos elétricos e magnéticos no material. Estas propriedades dielétricas associadas a uma espessura suficiente geram uma transformação da onda eletromagnética incidente em energia térmica (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; RAMOA, 2015). A reflexão interna, ou reflexões múltiplas, ocorre no interior no material devido a diversas interações com superfícies ou interfaces reflexivas, portanto materiais com elevada área superficial (materiais porosos, por exemplo) ou com elevada área interfacial (materiais compósitos) podem levar a uma contribuição significativa desse mecanismo na blindagem eletromagnética. A existência destas interfaces na estrutura do material pode ainda levar a subseqüentes etapas de absorção no material, levando a uma eficiência de blindagem eletromagnética ainda maior (RAMOA, 2015).



Diversos fatores e requisitos devem ser levados em conta para que um material possa ser comercialmente aplicável em blindagem contra interferência eletromagnética. Características como estética, processabilidade, preço e boas propriedades mecânicas são alguns destes fatores, porém a propriedade mais importante nestes materiais é se ter EMI SE de pelo menos 20 dB (equivalente a um máximo de 1% de radiação transmitida) (JIA et al., 2015; YAN et al., 2014b). Esta eficiência, por sua vez, depende das propriedades elétricas e magnéticas do material, devendo possuir elevada condutividade elétrica (normalmente acima de  $10^{-2}$  S/cm) (JIA et al., 2015; YAN et al., 2014b) para se atingir elevada eficiência de blindagem. Entretanto, o mecanismo de blindagem predominante e uma possível orientação do material condutor (associada a microestrutura do material), são fatores que podem ser alterados através do processamento do material e terão forte impacto nas propriedades elétricas e de blindagem eletromagnética (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019).

Alguns materiais comumente utilizados para blindagem são folhas e espumas de materiais metálicos, como ligas de aço, cobre, níquel e alumínio. Porém estes materiais, apesar da elevada condutividade elétrica, possuem características adversas para a sua utilização nesta aplicação, como alta densidade, baixa resistência a corrosão e alto custo de produção (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019). Materiais poliméricos em sua maioria são transparentes à radiação eletromagnética devido ao seu carácter não magnético e isolante elétrico. A obtenção de materiais compósitos para alterar estas propriedades mantendo características de materiais poliméricos, como baixa densidade e fácil processamento, vem sendo amplamente estudado para a utilização destes materiais em blindagem contra interferência eletromagnética (CHIZARI et al., 2017; JIA et al., 2015; KUESTER, 2017; RAMOA, 2011). Atualmente materiais a base de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) estão tomando conta da maior parcela do mercado de blindagem eletromagnética por conciliar propriedades elétricas elevadas, advindas de aditivos condutores, com boas propriedades mecânicas e a processabilidade da matriz polimérica, possibilitando a produção de produtos de blindagem mais leves e com complexidades geométricas maiores por um baixo custo (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; KUESTER, 2017). Nestes materiais compósitos, os aditivos condutores como, por exemplo, partículas carbonáceas (nanotubos de carbono, grafeno, negro de fumo, grafite, etc.) são materiais absorvedores de radiação eletromagnética, podendo fazer com que o modo de blindagem passe de um modo puramente reflexivo, característico de materiais metálicos, para absorção ou reflexão múltipla devido a sua elevada área interfacial interna (ABBASI; ANTUNES; VELASCO, 2019; RAMOA, 2015).

Entre os CPCEs, os que são mais utilizados atualmente para blindagem eletromagnética são os que têm como aditivo condutor partículas carbonáceas (KUESTER, 2017). Estas partículas carbonáceas são amplamente utilizadas devido ao baixo preço de algumas, como negro de fumo e grafite, e elevada razão de aspecto de outras, como nanotubos de carbono e grafeno, o que permite se atingir elevadas condutividades com baixo teor de aditivo (KUESTER, 2017). A utilização de processos de manufatura aditiva para a aplicação em blindagem eletromagnética pode possibilitar a produção de peças com elevada complexidade geométrica e sem desperdício de material. A fusão em leito de pó permite ainda a obtenção de compósitos condutores com estruturas segregadas (s-CPCEs), que utilizam menores quantidades de aditivo, melhorando o desempenho mecânico e a viabilidade econômica destes compósitos para a aplicação em blindagem eletromagnética (PANG et al., 2014). Segundo a literatura o mecanismo de blindagem predominante nestes s-CPCEs é por absorção (YAN et al., 2014b).

A utilização de CPCEs com estruturas segregadas para a utilização em blindagem eletromagnética foi reportada em alguns estudos presentes na literatura. Jia *et al.* (2015) fabricou compósitos de polietileno (PE) com nanotubos de carbono utilizando uma mistura mecânica para produção do pó seguido de compressão a quente. Foram produzidos compósitos utilizando PE com e sem ligações cruzadas, obtendo valores de EMI-SE de 46,4 dB e 36,3 dB respectivamente, ambos com uma concentração de 5% em massa de nanotubos. Yan *et al.* (2014a) produziu compósitos de UHMWPE com óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir de uma dispersão dos pós seguido de compressão a quente, e obteve valores de eficiência de blindagem de 31,6 dB com apenas 0,660%vol de aditivo. Estes elevados valores de EMI-SE com baixas quantias de aditivos sugerem a elevada eficiência deste tipo de compósitos na sua aplicação em blindagem contra interferência magnética.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

O material utilizado como matriz foi uma poliamida 12 (VESTOSINT®) fornecida pela empresa EVONIK. As propriedades da poliamida 12 utilizada estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Propriedades da poliamida 12 utilizada no trabalho

<b>Propriedades</b>	<b>Método</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades</b>
Temperatura de Fusão	ISO 3146	184 <sup>a</sup>	°C
Densidade (23°C)	ISO 1183	1,016 <sup>a</sup>	g/cm <sup>3</sup>
Dureza Shore D	ISO 868	75 <sup>a</sup>	
Absorção de água (23°C, 50% umidade relativa)	ISO 62	0,52 <sup>a</sup>	%
Densidade Aparente	DIN EN ISO 60	0,476 <sup>a</sup>	g/cm <sup>3</sup>
Escoabilidade	DIN EN ISO 6186	24 <sup>a</sup>	s
Tamanho de partícula por difração de laser (d50)	DIN EN ISO 8130/13	55 <sup>a</sup>	µm

<sup>a</sup> Valores fornecidos pelo fabricante

Fonte: Elaborado pelo autor

Como aditivo condutor foram utilizados nanoplaquetas de grafeno xGnP-M-25 comercializado pela empresa XG Sciences, Inc. As propriedades do aditivo estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Propriedades das nanoplaquetas de grafeno

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades</b>
Área de Superfície	120 - 150	m <sup>2</sup> /g
Densidade Aparente	0,03 – 0,1	g/cm <sup>3</sup>
Pureza de Carbono	99,5	%

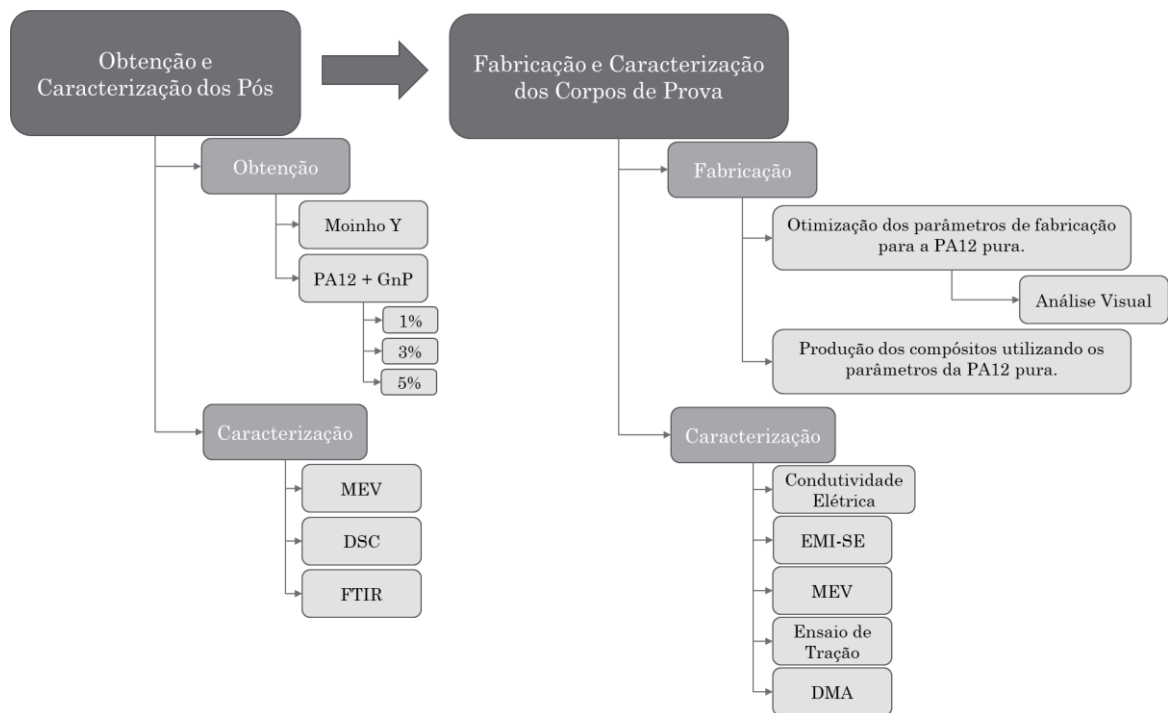
Diâmetro médio de partícula	25	μm
Espessura das partículas	6 -8	nm

Fonte: Desenvolvido pelo autor

### 3.2. MÉTODOS

A metodologia empregada no trabalho, representada através do fluxograma da Figura 14, foi dividida em duas partes: I) obtenção e caracterização dos pós; II) fabricação e caracterização dos corpos de prova.

**Figura 14:** Fluxograma da metodologia empregada no trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 3.2.1. Obtenção e caracterização dos pós

Nanoplaquetas de grafeno foram adicionadas ao pó de poliamida 12 nas proporções mássicas de 1,0%, 3,0% e 5,0%. A mistura dos componentes foi realizada no estado sólido, à seco em um moinho em Y para homogeneizar a dispersão e distribuição do GnP. O pó de Poliamida 12 e as nanoplaquetas de grafeno foram mantidos no moinho por 6 horas a 30 rpm de rotação. Uma primeira etapa de caracterização foi realizada nos pós a fim de verificar a

dispersão das do GnP na superfície das partículas de PA12 e verificar uma possível alteração da janela de sinterização do material pela análise de DSC.

### 3.2.2. Fabricação e caracterização dos corpos de prova

Os corpos de prova (CPs) foram fabricados utilizando o processo de fusão em leito de pó à laser (FLP-L). O equipamento utilizado para a fusão em leito de pó à laser foi um *LaserFunde*, produzido pela empresa Alkimat Tecnologia e localizado no Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA) na UFSC. A Tabela 3 apresenta um resumo das principais características do equipamento utilizado. O equipamento possui um laser de CO<sub>2</sub> com potência máxima de 80 W e diâmetro no ponto focal de 350 µm. A câmara de construção é composta pelas plataformas de alimentação e fabricação, com formato cilíndrico de diâmetro 110 mm e 120 mm de altura, uma lâmina para a distribuição do pó e duas lâmpadas de infravermelho para aquecimento das plataformas (ENGERROFF et al., 2019).

**Tabela 3:** Características do equipamento de FLP-L LaserFunde utilizado no trabalho

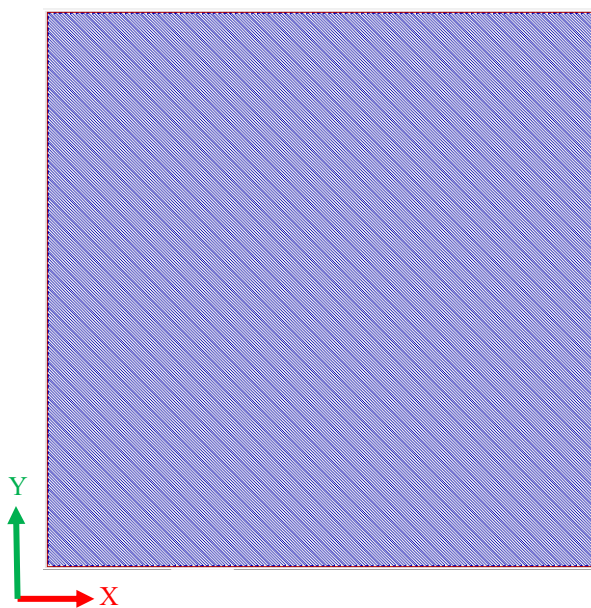
<b>Característica</b>	<b>Valores</b>
Volume efetivo de fabricação (mm)	φ 110 x 120
Faixa de espessura de camada (µm)	100 a 300
Tipo do Laser	CO <sub>2</sub>
Potência máxima (W)	80
Velocidade máx. de varredura(mm/s)	2400
Diâmetro do ponto focal (µm)	350
Temp. máx. na plataforma de construção (°C)	130
Atmosfera	ar atmosférico
Consumo de energia (kW)	1
Interface Software	próprio
Interface CAD	STL

Fonte: Adaptado de Fenrich (2017)

A otimização dos parâmetros foi realizada mantendo fixos o espaçamento entre linhas em 0,2 mm, a espessura de camada em 0,1 mm e a temperatura do leito em 130 °C e variando

a potência do laser e a velocidade de varredura. As potências utilizadas foram 9 W, 13 W e 26 W e as velocidades de varredura 1400 mm/s, 1600 mm/s, 1800 mm/s, 2000 mm/s e 2200 mm/s. A disposição dos corpos de prova na plataforma de fabricação está apresentada no Apêndice C. A Figura 15 ilustra a estratégia de fabricação utilizada no processo de FLP-L. O feixe do laser varreu inicialmente o contorno do desenho uma vez e durante o preenchimento a direção da varredura alternou em relação aos eixos X e Y entre  $45^\circ$  e  $-45^\circ$  a cada camada.

**Figura 15:** Ilustração da estratégia de fabricação utilizada para o processo de FLP-L



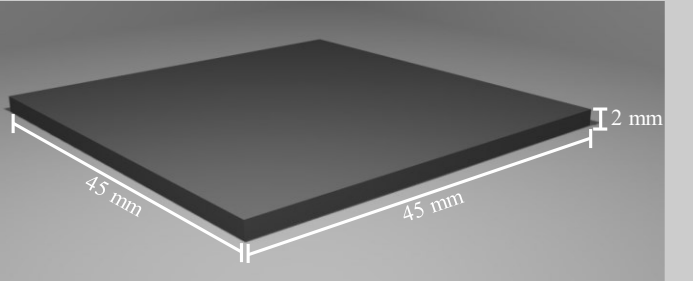
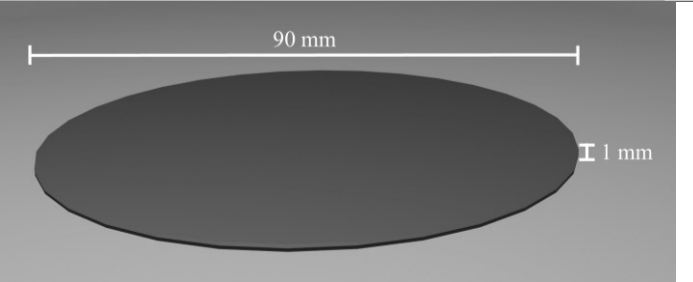
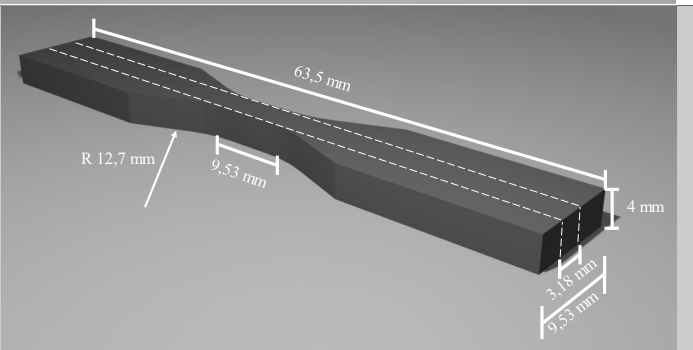
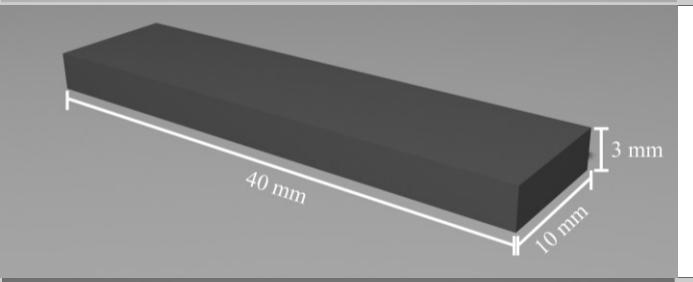
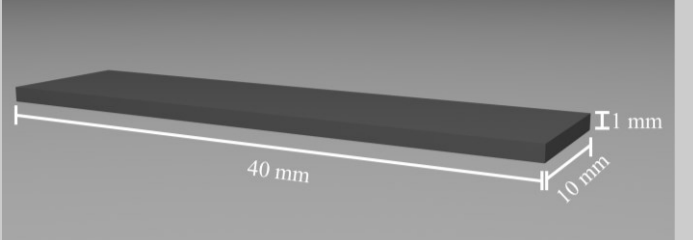
Fonte: Elaborado pelo autor

Após otimizados para a PA12 pura, os mesmos parâmetros de processo da FLP-L foram utilizados para os compósitos. Foram fabricados corpos de prova de PA12 pura e dos compósitos com 1%, 3% e 5% GnP. Foram fabricados também corpos de prova com 5% de GnP variando a potência do laser utilizada, a fim de estudar o impacto deste parâmetro na eficiência de blindagem dos compósitos. Para tal, foram utilizadas as potências de 9 W, 13 W e 26 W.

A Tabela 4 apresenta o número de amostras e as dimensões dos corpos de prova fabricados para cada ensaio em cada condição de fabricação (composição e parâmetros construtivos). Para o ensaio de eficiência de blindagem contra a interferência eletromagnética (EMI-SE) foi fabricada uma amostra, com as dimensões de 45 mm x 45 mm x 2 mm. A análise da condutividade elétrica das amostras condutoras (medidas pelo método 4 pontas) foi realizada nas amostras de DMA, por ser um ensaio não destrutivo e não exigir dimensões específicas, já para os materiais resistivos (medidos pelo método 2 pontas) foi produzida uma amostra com 90

mm de diâmetro e 1 mm de espessura, necessário para cobrir os eletrodos no ensaio. Para o ensaio de tração foram produzidas 5 amostras de cada composição, utilizando as dimensões do corpo de prova Tipo V da norma ASTM D638. Para o DMA foi fabricada uma amostra de 40 mm x 10 mm x 3 mm. Foi fabricada também uma amostra para ser fraturada e observada no MEV, cujas dimensões foram 40 mm x 10 mm x 1 mm.

**Tabela 4:** Tabela comparativa com o número de amostras e as dimensões dos corpos de prova fabricados para cada ensaio

Ensaio	Número de amostras	Dimensões (mm)	Modelo 3D do corpo de prova
EMI-SE	1	45x45x2	
Condutividade elétrica 2 pontas	1	Φ90x1	
Tração	5	63,5x9,53x4*	
DMA e condutividade elétrica 4 pontas	1	40x10x3	
MEV	1	40x10x1	

\*Principais dimensões

Fonte: Elaborado pelo autor



Após a fabricação dos corpos de prova foi realizada a caracterização elétrica e de eficiência de blindagem dos compósitos fabricados, bem como as suas caracterizações mecânicas.

### 3.3.CARACTERIZAÇÃO

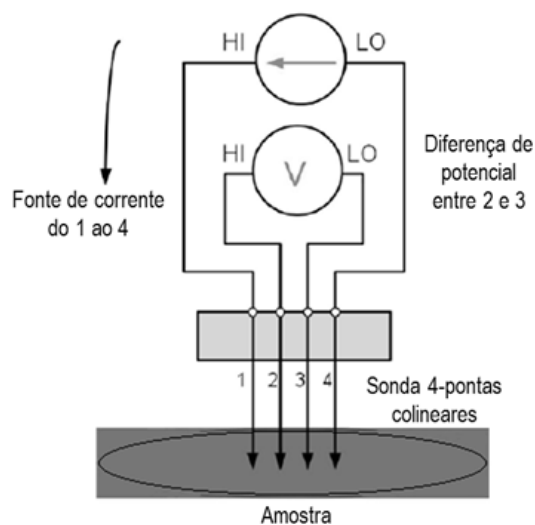
#### 3.3.1. Condutividade Elétrica

As análises de condutividade elétrica foram realizadas a fim de determinar a variação da condutividade dos corpos de prova (CPs) com diferentes teores de aditivo. Para tal, foram utilizadas duas técnicas: O método quatro pontas, para a análise de materiais condutores; e o método de duas pontas, para materiais resistivos. Para cada CP foram obtidas 5 medidas de condutividade.

##### 3.3.1.1. Método Quatro Pontas

O método quatro pontas foi utilizado para a medição de materiais com condutividade maior do que  $10^{-7}$  S/cm. Nesta técnica é aplicada uma corrente por uma fonte de corrente contínua Keithley modelo 6220 nos terminais externos da célula de medição, e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos por um eletrômetro Keithley modelo 6517A, conforme ilustrado na Figura 16.

**Figura 16:** Circuito esquematizado do equipamento de medição de condutividade elétrica 4 pontas



Fonte: adaptado de Tupta (2011)

Neste método a condutividade elétrica das amostras é calculada pela Equação 5:

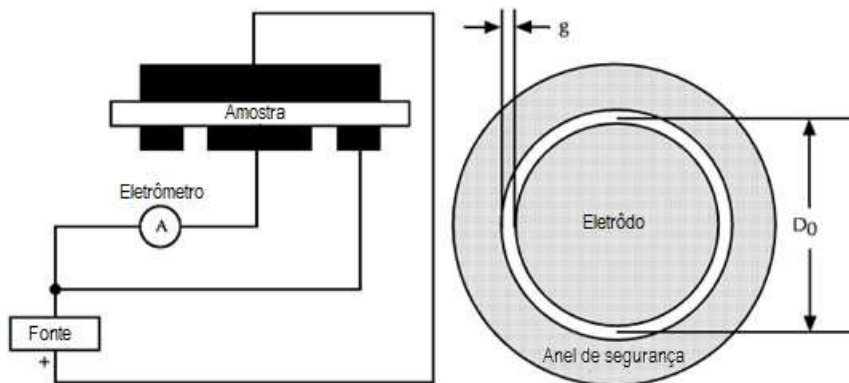
$$\sigma = \frac{V}{I} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (5)$$

Onde:  $\sigma$  é a condutividade elétrica, em S/cm;  $V$  é a tensão, em V;  $I$  é a corrente elétrica, em A;  $d$  é a espessura da amostra, em cm; e  $(\ln 2)/\pi$  é um fator de correção.

### 3.3.1.2. Método Duas Pontas

Nas amostras com condutividade menor do que  $10^{-7}$  S/cm, o método duas pontas foi aplicado. Neste método, foi utilizado um eletrômetro Keithley modelo 6517A e uma célula de medida dois pontos Keithley modelo 8009, conforme ilustrado na Figura 17. Para cada corpo de prova foram feitas 5 medidas de condutividade elétrica. Neste método uma diferença de potencial é aplicada pelo próprio eletrômetro, a corrente resultante é medida e, através da Equação 6, a resistividade do material é calculada.

**Figura 17:** Esquema do equipamento de medição de condutividade elétrica duas pontas



Fonte: adaptado de Keithley Instruments (2019)

$$\rho = \frac{(d_0 + g)^2}{4w} \times \frac{V}{I} \quad (6)$$

Onde:  $\rho$  é a resistividade do material, em  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;  $w$  é a espessura do corpo de prova, em cm;  $d_0$  é o diâmetro do suporte do corpo de prova, em cm;  $g$  é a distância entre o suporte e o anel de segurança, em cm;  $V$  é a tensão em V; e  $I$  é a corrente, em A.

Tendo a resistividade, a condutividade do material é calculada pela Equação 7:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

Onde:  $\sigma$  é a condutividade, em S/cm; e  $\rho$  é a resistividade em  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

### 3.3.2. Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas

A análise de distribuição de tamanho de partículas foi realizada para avaliar o tamanho das partículas do pó de PA12 utilizada no trabalho. O equipamento utilizado foi um Granulômetro Laser MASTERSIZER Modelo 3000E da Malvern, localizado no Núcleo De Pesquisas Em Materiais Cerâmicos E Compósitos (CERMAT) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para observar a distribuição das partículas poliméricas e de aditivo condutor com diversos teores de aditivo e para avaliar as estruturas formadas após o processamento. Para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura TESCAN modelo Vega 3, localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para estudar o efeito da incorporação do aditivo condutor na janela de sinterização do material, foi realizada a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi um Jade-DSC (Perkin Elmer) localizado na Central de Análise do departamento de Engenharia Química (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada em um equipamento Cary 660 FTIR da AGILENT TECHNOLOGIES, localizado na Central de Análise do departamento de Engenharia Química (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A análise foi realizada para estudar a interação de ondas eletromagnéticas na faixa do infravermelho com os pós utilizados no trabalho.

### 3.3.6. Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova fabricados. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios MTS

Criterion 5 Série 40 com uma célula de carga de 100 kN, localizada no Laboratório de Materiais (LABMAT) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O corpo de prova utilizado foi o Tipo V da norma ASTM D638, cujas especificações estão dispostas no item 3.2.2.

### 3.3.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas com o objetivo de estudar as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos compósitos produzidos. O equipamento utilizado foi um analisador dinâmico-mecânico DMA 242 E Artemis da empresa Netsch, no modo cantiléver simples, do Laboratório de Materiais, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3.3.8. Eficiência de Blindagem contra Interferência Eletromagnética (EMI-SE)

Para avaliar a eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética dos materiais obtidos foi utilizado um equipamento com um guia de ondas retangular, acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co, com radiação na banda X das micro-ondas (8,2 – 12,4 GHz). Esta análise foi realizada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

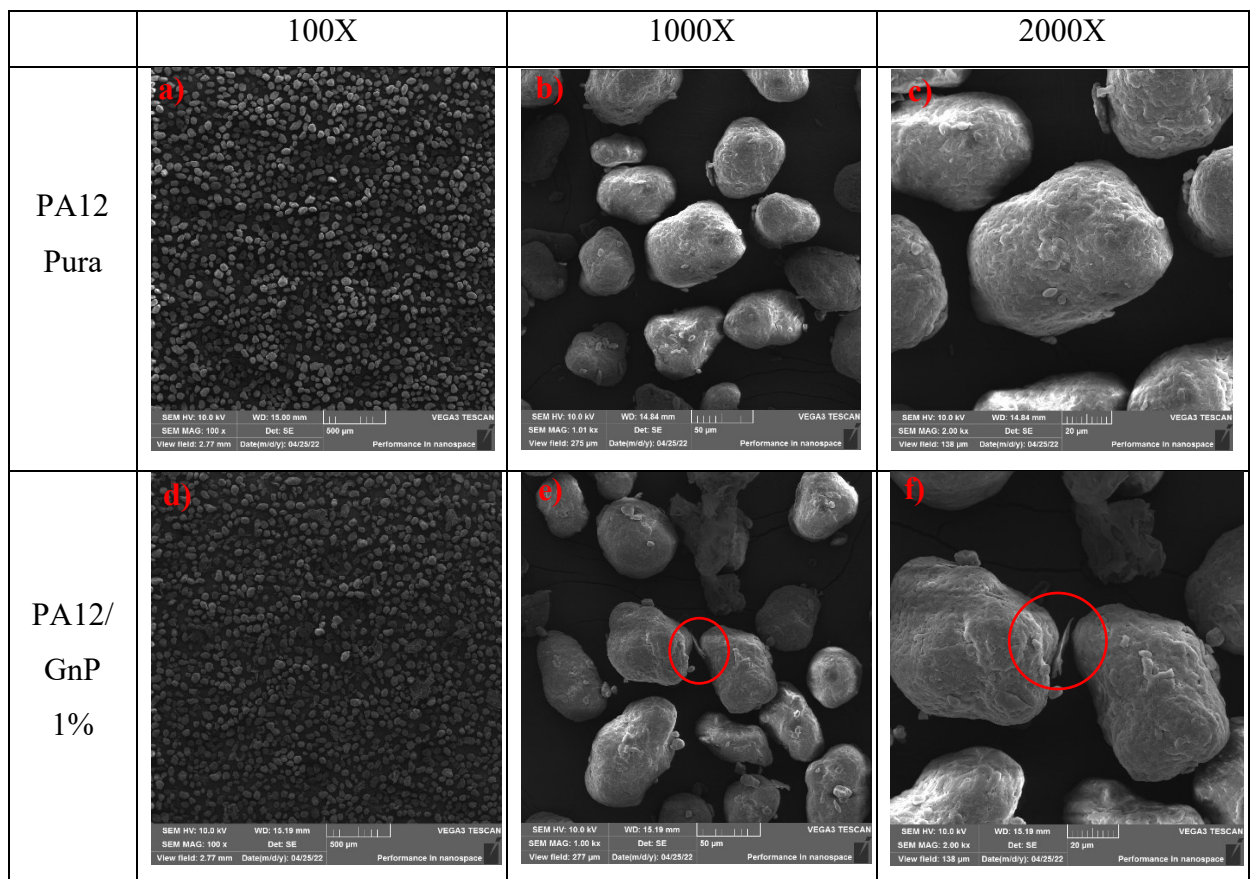
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

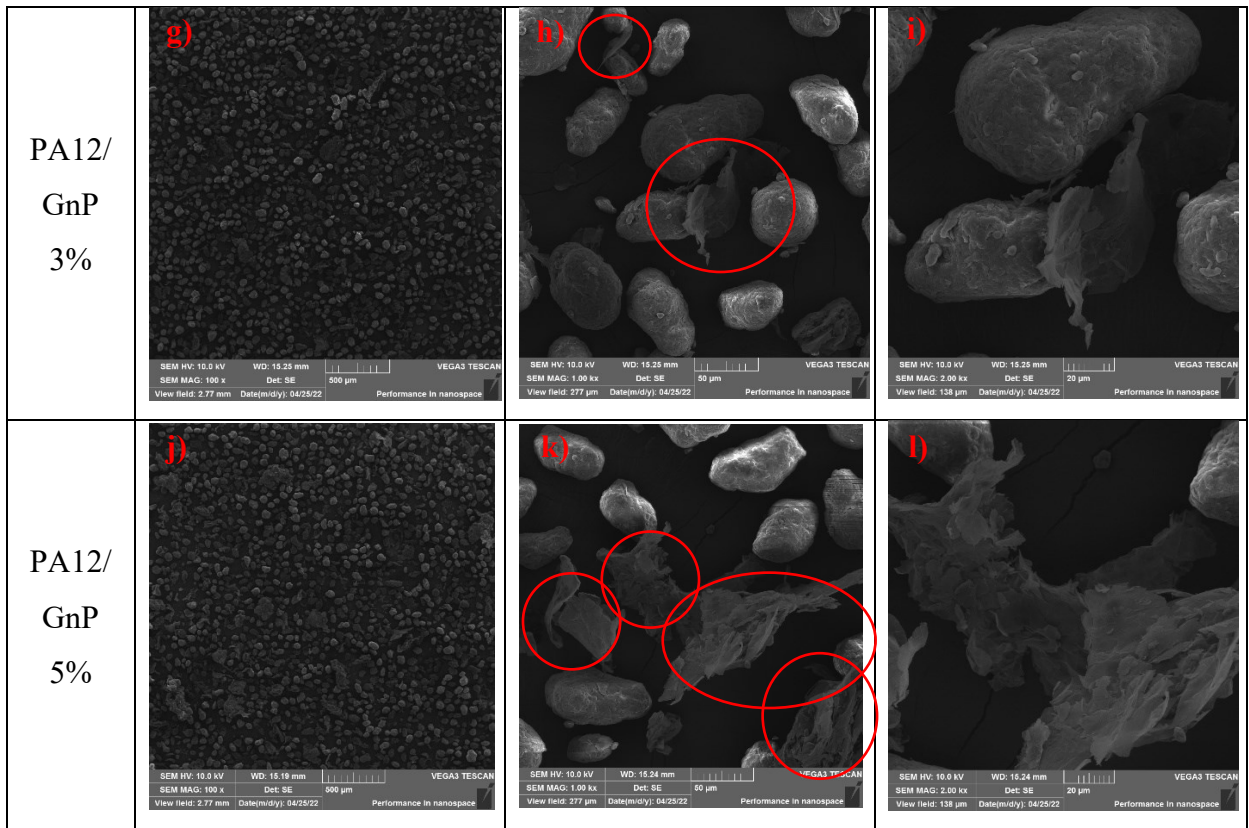
### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

#### 4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos pós de poliamida 12 (PA12) pura e nas misturas com 1%, 3% e 5% de GnP. As imagens obtidas por MEV estão apresentadas na Tabela 5 com aumentos de 100X, 1000X e 2000X para todos os pós. Nas imagens **a**, **b** e **c**, referentes a poliamida 12 pura, é possível ver as partículas do polímero, com um “formato de batata”, comumente disponibilizado para o processo de FLP-L conforme discutido no capítulo 2. Nas imagens do pó com 1% de GnP (**d**, **e** e **f**) é possível observar algumas partículas de GnP bem esparsas entre as de polímero, como evidenciado nas imagens **e** e **f**. Nas amostras com teores maiores de GnP foram observados aglomerados de grafeno maiores e em maior quantidade de acordo com o aumento da concentração de aditivo.

**Tabela 5:** Imagens de MEV dos pós de PA12 Pura e com 1%, 3% e 5% de GnP nos aumentos de 100X, 1000X e 2000X





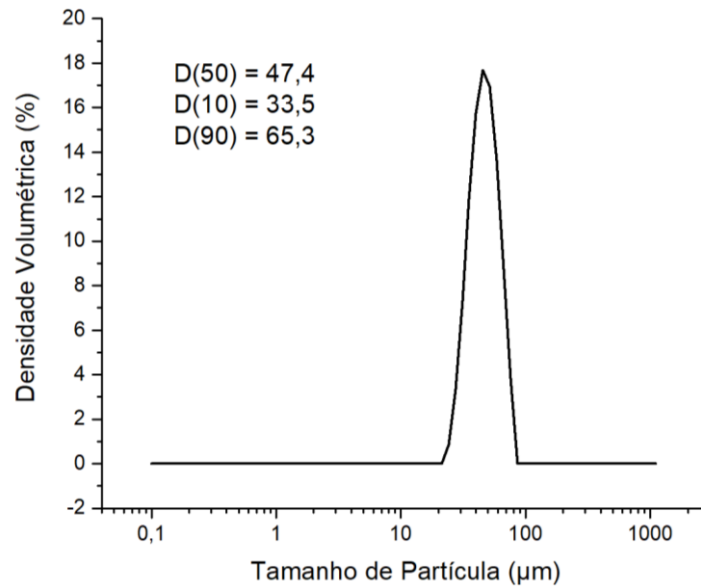
Fonte: Elaborado pelo autor

Nas imagens de MEV dos pós não foi possível observar adesão das folhas de grafeno na superfície das partículas de PA12. As nanoplaquetas apresentaram uma baixa dispersão, formando grandes aglomerados de aditivo, especialmente nos pós para a fabricação de compósitos com teor superior a 1%. A presença destes aglomerados pode levar a necessidade de quantidades maiores de aditivo para atingir o limiar de percolação e podem também impactar negativamente nas propriedades mecânicas dos compósitos (SCHMITZ, 2018).

#### 4.1.2. Tamanho de partículas

A Figura 18 apresenta o gráfico da distribuição de tamanho de partícula do pó de PA12 utilizado no trabalho. O gráfico apresenta também os valores D(10), D(50) e D(90) que representam o tamanho de partícula em que 10%, 50% e 90% das partículas, respectivamente, são inferiores a este tamanho. Portanto, 10% das partículas são menores que 33,5  $\mu\text{m}$  ( $D_{10} = 33,5$ ), 50% são menores que 47,4  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 47,4 \mu\text{m}$ ) e 90% são menores que 65,3  $\mu\text{m}$  ( $D_{90} = 65,3$ ). O tamanho de partículas está próximo ao informado pelo fornecedor ( $D_{50} = 55$ ) e dentro da faixa sugerida (entre 20  $\mu\text{m}$  e 80  $\mu\text{m}$ ) para a utilização em fusão em leito de pó à laser (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

**Figura 18:** Gráfico da distribuição do tamanho de partículas do pó de PA12

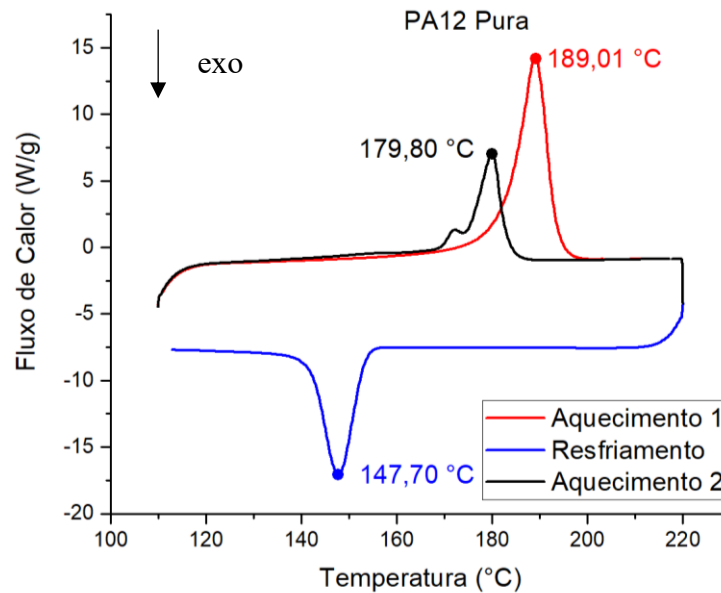


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial

As amostras foram submetidas ao ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para estudar a interação dos pós com o calor. O gráfico da análise para a poliamida 12 pura está disposto na Figura 19. Durante o ensaio foi realizada uma corrida inicial de aquecimento (representado pela linha vermelha), em seguida a amostra foi resfriada (linha azul) e então foi realizada uma segunda corrida de aquecimento (linha preta).

**Figura 19:** Gráfico do fluxo de calor pela temperatura no ensaio de DSC para a PA12 pura

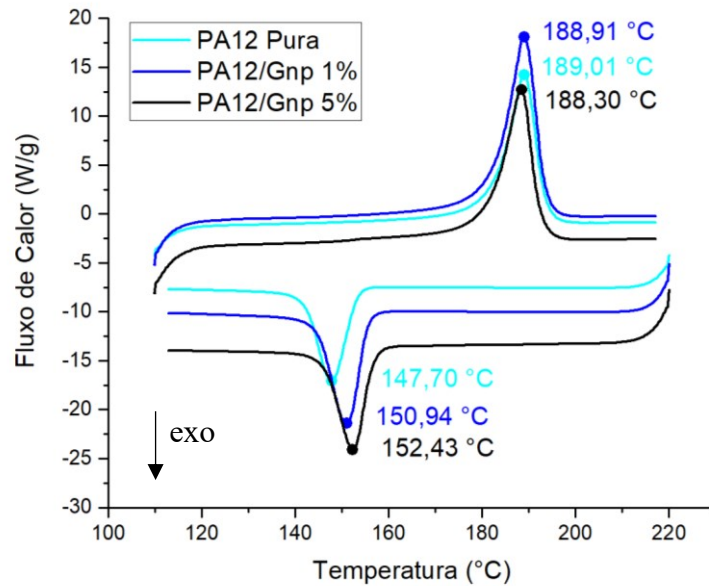


Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico observa-se as temperaturas de fusão (aquecimento) e cristalização (resfriamento) do material através dos picos das curvas. A temperatura de fusão ( $T_f$ ) do pó de poliamida 12 pura medida foi de 189,01 °C e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi de 147,70 °C. Na segunda corrida de aquecimento a temperatura de fusão foi de 179,80°C. Esta diferença entre a  $T_f$  na primeira corrida e na segunda ocorre devido a um histórico térmico no pó, advindo de um possível tratamento térmico no material comumente utilizado para fabricação de pós para FLP-L, onde a espessura dos cristalitos lamelares são ajustados para aumentar a temperatura de fusão e a entalpia de fusão, aumentando assim a janela de sinterização (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

Foram analisados também os pós de poliamida 12 com a adição de 1% e 5% de GnP para avaliar a alteração nos picos de fusão e cristalização e seu impacto na janela de sinterização dos compósitos. Os gráficos do DSC das amostras de PA12 pura, com 1% e 5% de GnP estão ilustrados na Figura 20, os dados extraídos do gráfico estão sumarizados na Tabela 6. Os valores de grau de cristalinidade foram calculados utilizando o valor de entalpia de fusão para a PA12 100% cristalina ( $\Delta H_f^0$ ) de 209,3 J/g (Chen, 2022).



**Figura 20:** Gráfico do fluxo de calor pela temperatura no ensaio de DSC para PA12 com a adição de GnP

Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 6:** Propriedades térmicas obtidas pelo DSC da poliamida 12 pura e dos compósitos com 1% e 5% de GnP

Composição	Temperatura de Fusão ( $T_f$ )	Entalpia de Fusão ( $\Delta H_f$ )	Temperatura de Cristalização ( $T_c$ )	Entalpia de Cristalização ( $\Delta H_c$ )	Grau de Cristalinidade ( $\chi_c$ )
PA12 Pura	189,01 °C	105,2061 J/g	147,70 °C	-58,1725 J/g	50,3 %
PA12/GnP 1%	188,91 °C	117,2668 J/g	150,94 °C	-60,0033 J/g	56,6 %
PA12/GnP 5%	188,30 °C	120,2811 J/g	152,43 °C	-68,4220 J/g	60,5 %

Fonte: Elaborado pelo autor

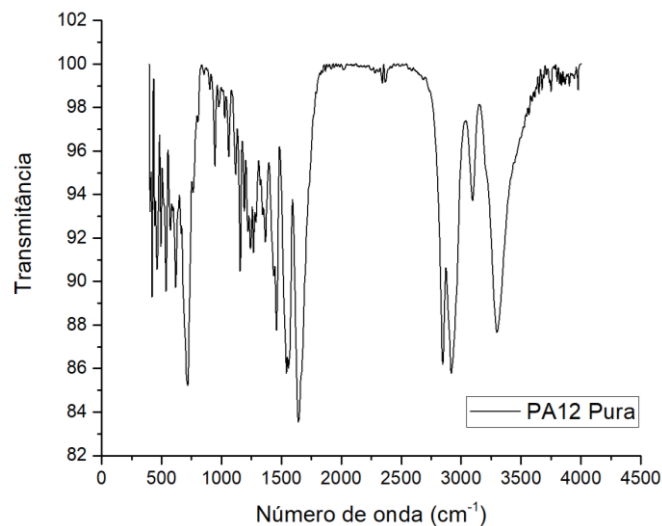
A adição das partículas de GnP não afetaram de maneira significativa a temperatura de fusão do material, porém quanto maior a quantidade de GnP maior foram os valores de temperatura de cristalização. O deslocamento da  $T_c$  pode ocorrer pelas partículas de GnP funcionarem como agente nucleante para o surgimento dos cristais de PA12 durante o resfriamento, o que corrobora com os maiores valores de grau de cristalinidade obtidos para os compósitos com maior concentração de GnP (YUAN *et al.*, 2016). Com isso, a janela de sinterização do material diminui com o aumento da concentração de GnP. As nanoplaquetas de

grafeno também levaram a um aumento em módulo nas entalpias de fusão e de cristalização. Este aumento na entalpia pode ser atribuído à elevada condutividade térmica do aditivo, induzindo um aumento tanto da absorção do calor durante o aquecimento quanto da liberação de calor durante o resfriamento.

#### 4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Na análise do gráfico plotado durante o ensaio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da amostra de PA12 pura (ilustrada na Figura 21) é possível ver os picos característicos da poliamida 12 referente às suas ligações químicas. As bandas de absorção da PA12 observadas no ensaio estão listadas na Tabela 7 (HNILICA, 2014)

**Figura 21:** Bandas de absorção no infravermelho da PA12 pura



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 7:** Picos característicos da PA12 observados no FTIR

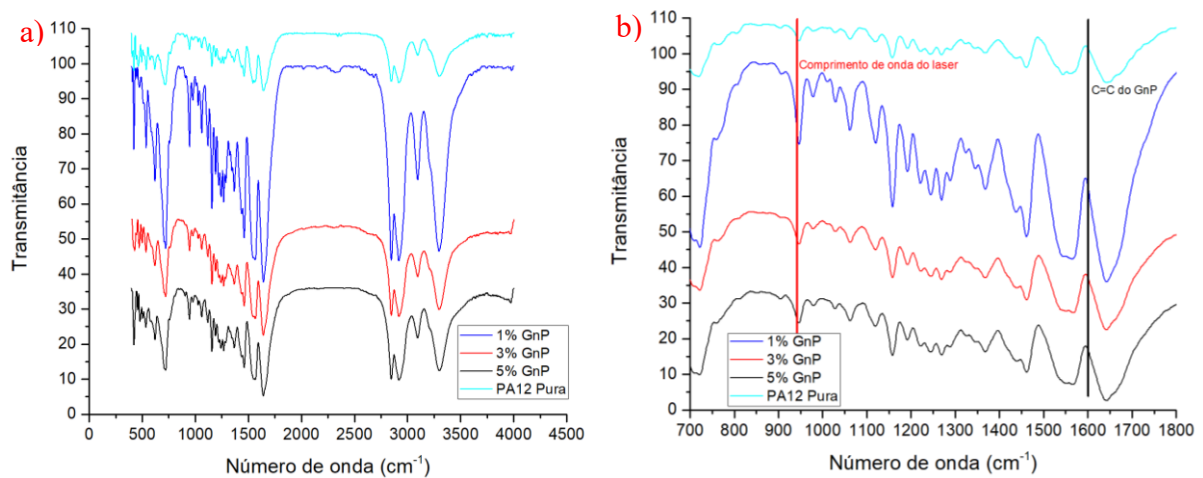
<b>Bandas de Absorção</b>	<b>Grupo Vibracional</b>
<b>720</b>	CH <sub>2</sub>
<b>1111</b>	C-C do esqueleto
<b>1160</b>	Vibração CH <sub>2</sub> e CO-NH
<b>1269</b>	Vibração CO-NH
<b>1367</b>	CH <sub>2</sub>
<b>1465</b>	Vibração em tesoura do CH <sub>2</sub>

<b>1549</b>	N-H+CO=N-H (banda Amida II)
<b>1635</b>	Estiramento C-O + banda Amida I
<b>1734 e 1715</b>	Estiramento C-O
<b>2849</b>	Estiramento Simétrico CH <sub>2</sub>
<b>2917</b>	Estiramento Assimétrico CH <sub>2</sub>
<b>3088</b>	N-H
<b>3289</b>	Estiramento N-H (da ligação de Hidrogênio)
<b>1000 – 700</b>	C-CO e CH <sub>2</sub>
<b>1350 – 1200</b>	CO-NH e CH <sub>2</sub>

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 22a mostra um comparativo entre os gráficos de FTIR da PA12 e dos compósitos e a Figura 22b evidencia as regiões onde está o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub> e onde ficaria o pico da ligação C=C do grafeno. Nas amostras de pós com a adição de grafeno não foi possível observar a aparição da banda na região de 1600 cm<sup>-1</sup>, que seria referente à banda característica do grafeno, advindo da hibridização sp<sup>2</sup> (ligação dupla entre os átomos de carbono) (KHANNA, 2021). Também não foi observada alteração significativa na interação de comprimentos de onda próximo ao comprimento de onda do laser (10,6 μm ou número de onda de 943 cm<sup>-1</sup>) com o material, que poderia advir de alguma outra banda do GnP.

**Figura 22:** Espectros de FTIR dos compósitos mostrando o espectro completo (a) e com enfoque nas regiões do laser e do GnP (b)



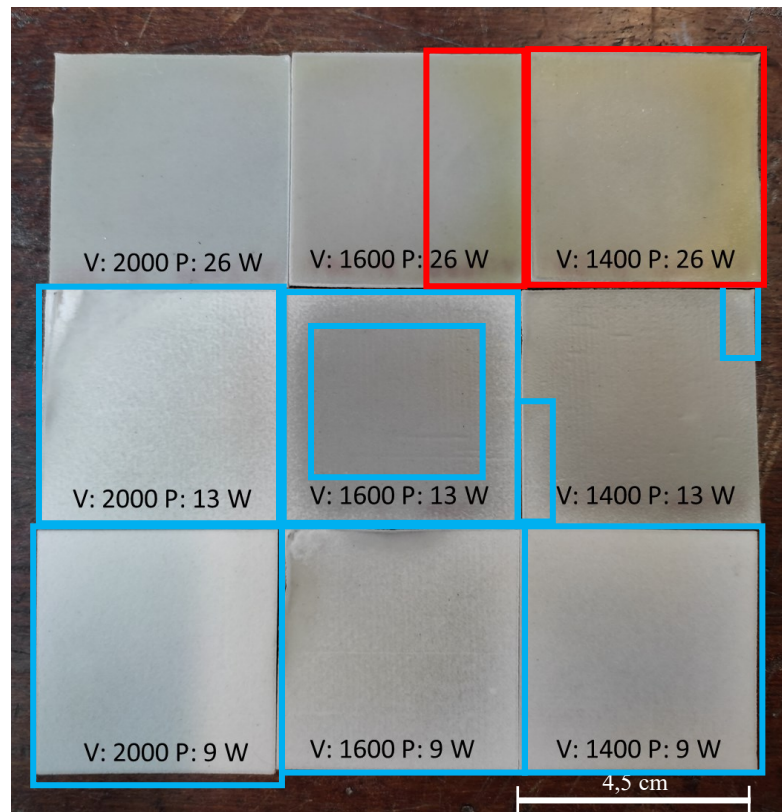
Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.2. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

### 4.2.1. Definição de parâmetros

Para definir os parâmetros de fabricação das amostras foi utilizada a poliamida 12 como material de partida. As amostras fabricadas nessa etapa estão apresentadas na Figura 23. Foram utilizados critérios visuais, observando a presença de regiões não fundidas (regiões esbranquiçadas nas amostras) e regiões com degradação da poliamida 12 (regiões amareladas). Nesta etapa os parâmetros variados foram a velocidade de varredura (V), que variou de 1400 mm/s a 2000 mm/s, e a potência do laser (P), que variou de 9 W a 26 W.

**Figura 23:** Imagem das amostras de PA12 fabricadas com diferentes parâmetros de fabricação destacando as regiões não fundidas (em azul) e as regiões degradadas nas amostras (em vermelho)

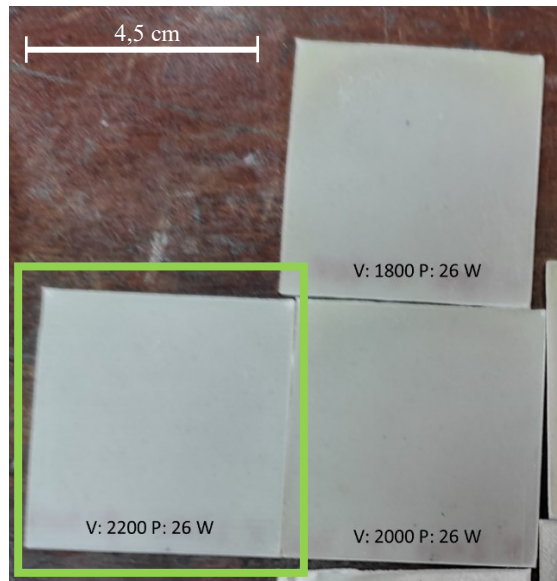


Fonte: Elaborado pelo autor

Todas as amostras com 9 W de potência e a amostra com 13 W de potência e 2000 mm/s de velocidade apresentaram regiões não fundidas em toda a amostra devido à baixa energia fornecida ao pó. As amostras com 13 W de potência e velocidade de 1600 mm/s e 1400 mm/s apresentaram regiões não fundidas nas bordas da amostra. A amostra com velocidade de 1400 mm/s e 26 W de potência apresentou diversas regiões amareladas decorrentes de degradação no material devido a energia excessiva fornecida ao material. A amostra com V: 1600 mm/s e P: 26 W apresentou regiões degradadas nas bordas. Já a amostra com velocidade de varredura

de 2000 mm/s e potência de 26 W não apresentou regiões evidentes nem sem fundir nem degradadas. Para fazer um ajuste mais fino dos parâmetros foram fabricadas amostras com V:2200 P:26 W e V:1800 P:26 W, o resultado destas amostras está apresentado na Figura 24.

**Figura 24:** Imagem das amostras de PA12 realizadas com ajuste de parâmetros destacando os parâmetros ótimos escolhidos



Fonte: Elaborado pelo autor

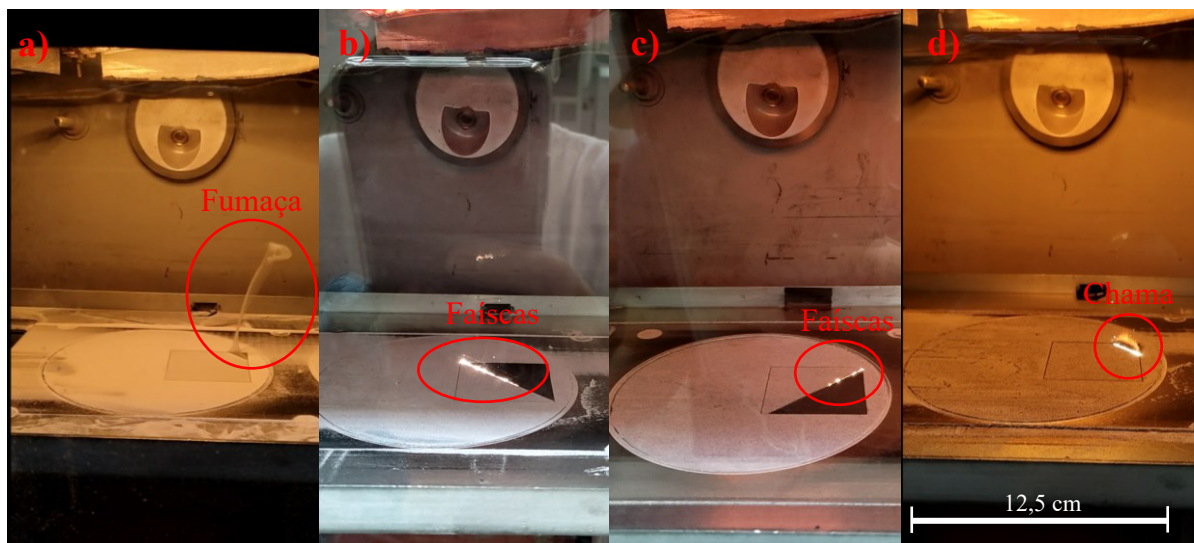
Comparando as três amostras com 26 W de potência e velocidades de 1800 mm/s, 2000 mm/s e 2200 mm/s, observou-se que as amostras com V: 1800 mm/s e V: 2000 mm/s ficaram levemente mais amareladas, indicando um princípio de degradação do material. A amostra com V: 2200 mm/s P: 26 W por sua vez não apresentou nenhum indicativo de degradação nem regiões não fundidas. Com isso foram determinados como melhores parâmetros de fabricação: velocidade de varredura 2200 mm/s e potência de 26 W.

#### 4.2.2. Fabricação dos corpos de prova

Corpos de prova de PA12 pura, e os dos compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP foram fabricados utilizando os parâmetros determinados anteriormente. Na fabricação, durante a interação do laser com o pó, diferentes fenômenos aconteceram para cada pó. O pó de PA12 pura apenas apresentou uma leve fumaça branca, os compósitos com 1% e 3% de GnP apresentaram faíscas na região que o laser incidia no pó e o compósito com 5% de GnP chegou a apresentar um princípio de chama na mesma região. Esta chama produzida nos compósitos

com 5% de GnP levou o pó próximo a ela a fundir, reduzindo a qualidade da impressão destes corpos de prova. Imagens do processo de fabricação dos corpos de prova, evidenciando os fenômenos descritos acima, estão dispostas na Figura 25, no qual **a** é do polímero puro e **b**, **c**, e **d** são dos compósitos com 1%, 3% e 5% de aditivo, respectivamente.

**Figura 25:** Imagens do processo de FLP-L destacando a aparição de fumaça durante a fabricação das amostras de PA12 Pura (a), de faíscas na fabricação dos compósitos com 1% (b) e 3% (c) de GnP e de chama nos compósitos com 5% de GnP (d)



Fonte: Elaborado pelo autor

Devido à dificuldade de fabricação dos compósitos com 5% de GnP, foram testados outros parâmetros para este material. Foram produzidas amostras com 9 W de potência e com 26 W de potência e também uma utilizando 13 W de potência, mas aumentando a temperatura do leito de pó para 150 °C. Com a diminuição da potência observou-se uma redução da chama no processo. Como as peças com aditivo condutor possuem uma coloração preta, torna-se difícil usar critérios visuais para determinar se os parâmetros de fabricação foram adequados para se obter peças densas. Portanto, foi realizada uma medição simples da porosidade das peças, através da comparação entre a densidade geométrica das peças e a densidade da poliamida 12. Os valores de porosidade obtidos estão apresentados na Tabela 8. A tabela mostra a porosidade das amostras com diferentes parâmetros para o compósito de 5% GnP, bem como da PA12 pura e com 1% e 3% de GnP com os parâmetros otimizados.

**Tabela 8:** Variação de porosidade das amostras de acordo com os parâmetros e materiais utilizados

Composição	Parâmetros			Porosidade (%)
	Velocidade (mm/s)	Potência (W)	Temperatura (°C)	
PA12 Pura	2200	26	130	1,5
PA12/GnP 1%	2200	26	130	0,6
PA12/GnP 3%	2200	26	130	14,4
PA12/GnP 5%	2200	9	130	44,4
	2200	13	130	35,0
	2200	26	130	18,4
	2200	13	150	10,9

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de porosidade obtidos corroboram com os critérios visuais utilizados para definir os parâmetros de fabricação, pois estes parâmetros produziram amostras com baixa porosidade. Os parâmetros otimizados levaram a uma porosidade de 1,5% de porosidade nas amostras de PA12 pura. Para os compósitos com 1% de GnP, esses parâmetros levaram a valores ainda menores de porosidade (0,6%). Os compósitos com 3% e 5% com os parâmetros otimizados (V: 2200, P: 26 W, T: 130 °C) apresentaram porosidade superior aos outros materiais, 14,4% e 18,4% respectivamente.

Ao reduzir a potência do laser para evitar as chamas na fabricação dos compósitos com 5% GnP, obteve-se amostras com porosidades muito superiores (35% para potência de 13 W e 44,4% para potência de 9 W), indicando baixa coalescência entre as partículas em decorrência da baixa energia fornecida ao sistema. Outros parâmetros de fabricação foram testados como, por exemplo, a redução da potência para 13 W e aumento da temperatura do leito para 150 °C. Para esta condição, houve uma redução na porosidade, porém durante o processo ainda houve a formação de chama e, devido a temperatura de leito mais elevada, ocorreu a fusão do material já na plataforma de alimentação, dificultando o processo. Como não foi possível evitar a presença da chama durante a fabricação e manter um nível satisfatório de densificação, foram mantidos os parâmetros de velocidade de varredura 2200 mm/s, potência 26 W e temperatura

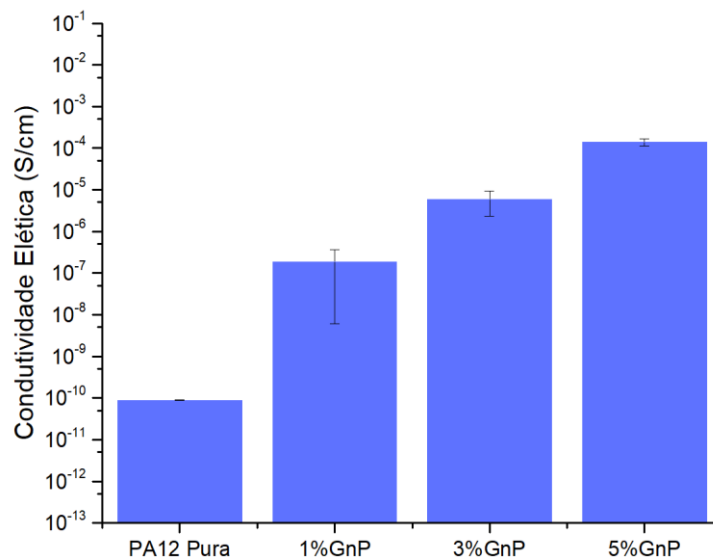


130 °C para todos os materiais. Assim foi possível fazer um estudo comparativo entre os materiais mantendo os parâmetros fixados.

#### 4.2.3. Condutividade Elétrica

As amostras fabricadas por FLP-L foram submetidas a análise de condutividade elétrica. Os valores de condutividade obtidos, bem como os valores de porosidade das amostras, estão expostos na Tabela 9 e em forma de gráfico na Figura 26. Observa-se que há um aumento brusco na condutividade elétrica da amostra de PA12 pura para a amostra com 1% de GnP (de  $(8,86 \pm 0,06) \times 10^{-11}$  S/cm para  $(1,84 \pm 1,78) \times 10^{-7}$  S/cm), já entre 1% e 5% de GnP houve um aumento da condutividade, porém menos expressivo ( $(5,84 \pm 3,55) \times 10^{-6}$  para o compósito com 3% GnP e  $(1,38 \pm 0,27) \times 10^{-4}$  S/cm com 5% GnP). Isto indica que o limiar de percolação para estes materiais se encontra abaixo de 1% de aditivo. A amostra com 5% de GnP apresentou a condutividade elétrica mais próxima ao valor sugerido na literatura para a aplicação em blindagem eletromagnética ( $10^{-2}$  S/cm) (JIA et al., 2015).

**Figura 26:** Variação da condutividade elétrica das amostras fabricadas em função da concentração de GnP



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 9:** Valores de condutividade elétrica das amostras fabricadas

Composição	Condutividade Elétrica (S/cm)	Porosidade (%)
PA12 Pura	$(8,86 \pm 0,06) \times 10^{-11}$	1,5



<b>PA12/GnP 1%</b>	$(1,84 \pm 1,78) \times 10^{-7}$	0,6
<b>PA12/GnP 3%</b>	$(5,84 \pm 3,55) \times 10^{-6}$	14,4
<b>PA12/GnP 5%</b>	$(1,38 \pm 0,27) \times 10^{-4}$	18,4

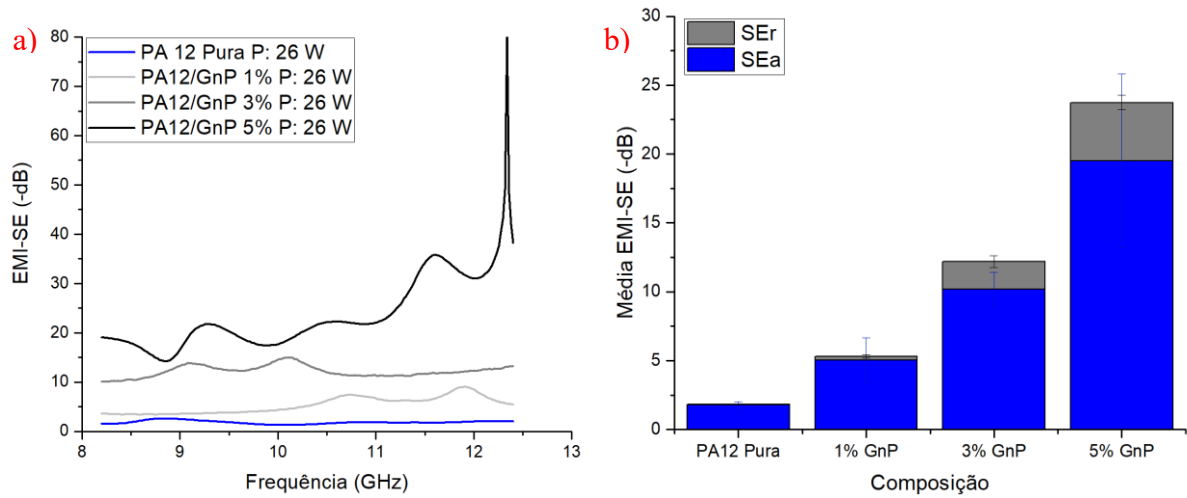
Fonte: Elaborado pelo autor

Estes valores de condutividade elétrica podem ainda estar sendo impactados pela porosidade nas amostras. A presença de poros no material pode induzir um erro na medição da condutividade associado à alteração da espessura efetiva da amostra ensaiada, representada por  $d$  na Equação 5 do item 3.3.1.1, levando a valores de condutividade elétrica inferiores aos valores reais quanto maior a porosidade.

#### 4.2.4. Eficiência de Blindagem Eletromagnética

O ensaio de eficiência de blindagem eletromagnética (EMI-SE) avalia a capacidade do material ser aplicado em blindagem eletromagnética. Segundo a literatura, para poder ser utilizado nessa aplicação o material deve possuir um valor de EMI-SE de pelo menos 20 dB (JIA et al., 2015, SCHMITZ, 2018, KUESTER, 2017). A Figura 27 mostra o gráfico de EMI-SE para a PA12 pura e para os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP (a) e as suas respectivas médias (b) na banda X, bem como a contribuição dos mecanismos de blindagem por absorção (SEa) e reflexão (SEr) no material. A Tabela 10 apresenta o resumo das médias de EMI-SE total, SEa e SEr para a PA12 e para os compósitos. É possível observar que nesta banda a adição de GnP levou a um aumento gradual da eficiência de blindagem de acordo com a porcentagem de grafeno adicionado. Enquanto a PA12 pura apresentou EMI-SE de  $1,82 \pm 0,26$  dB, os compósitos com 1%, 3% e 5% atingiram valores de  $5,30 \pm 1,50$  dB,  $12,20 \pm 0,92$  dB e  $23,73 \pm 6,04$  dB, respectivamente. A adição de GnP gerou um aumento na eficiência de blindagem por absorção e por reflexão, entretanto o principal mecanismo de blindagem dos compósitos foi por absorção, o que é comum em CPCs (YAN et al., 2014b; RAMOA, 2015). Nota-se que os compósitos com 5% de GnP ultrapassaram o valor de 20 dB necessários para a aplicação.

**Figura 27:** Gráfico da eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos na banda X. (a) EMI-SE em função da frequência e (b) suas médias



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 10:** Médias das eficiências de blindagem contra interferência eletromagnética total (EMI-SE), por absorção (SEa) e por reflexão (SEr) para a PA12 Pura e para os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP

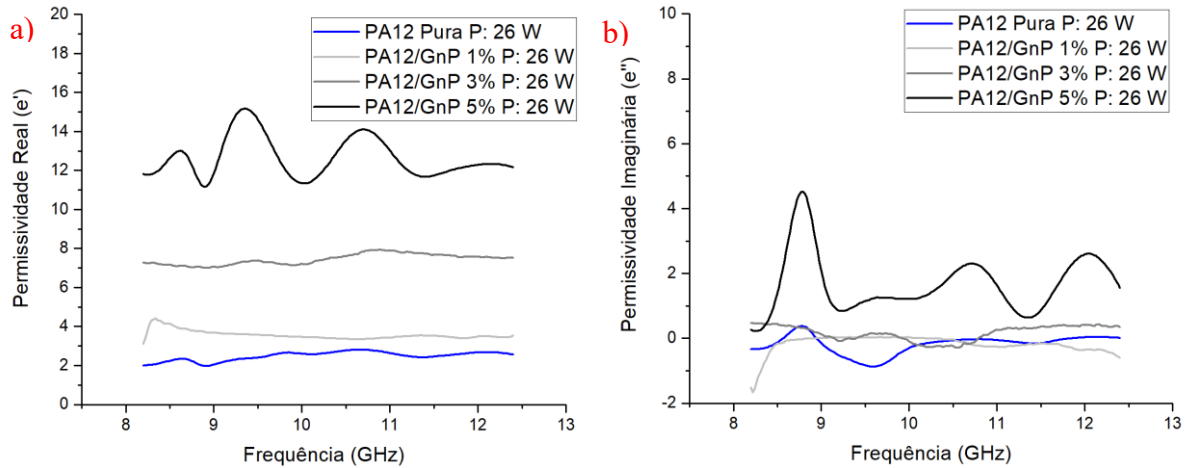
Composição	EMI-SE (-dB)	SEa (-dB)	SEr (-dB)
PA12 Pura	1,82 ± 0,26	1,77 ± 0,25	0,04 ± 0,03
PA12/GnP 1%	5,30 ± 1,50	5,04 ± 1,61	0,26 ± 0,12
PA12/GnP 3%	12,20 ± 0,92	10,18 ± 1,24	2,02 ± 0,42
PA12/GnP 5%	23,73 ± 6,04	19,51 ± 6,30	4,22 ± 0,52

Fonte: Elaborado pelo autor

Foi medida também a permissividade dos compósitos na banda X. A permissividade ( $\epsilon$ ) é representada por uma parte real, conhecida como permissividade de armazenamento ( $\epsilon'$ ) e relacionada a quantidade de energia que um material pode armazenar quando exposto a um campo elétrico, e a parte imaginária, conhecida como permissividade de perda ( $\epsilon''$ ) e relacionada a formação de dipolos no material ao interagir com um campo elétrico (SCHMITZ, 2018). Os gráficos da permissividade real (a) e imaginária (b) da PA12 pura e dos compósitos estão dispostos na Figura 28 e suas médias estão apresentadas na Tabela 11. Observa-se um aumento na permissividade real com a adição do GnP, enquanto a PA12 pura apresentou um valor médio de  $2,48 \pm 0,19$ , os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP apresentaram valores médios de  $3,56 \pm 0,16$ ,  $7,44 \pm 0,24$  e  $12,64 \pm 0,84$ , respectivamente. Já para a permissividade imaginária a PA12 pura e os compósitos com 1% e 3% de aditivo apresentaram um valor próximo a zero, não indicando a formação de dipolos no material quando exposto a um campo

eletromagnético, apenas com a adição de 5% de GnP que foi possível observar uma alteração na permissividade de perda do material, que foi para  $1,68 \pm 0,70$ .

**Figura 28:** Gráficos da permissividade real (a) e imaginária (b) pela frequência dos compósitos na banda X



Fonte: Elaborado pelo autor

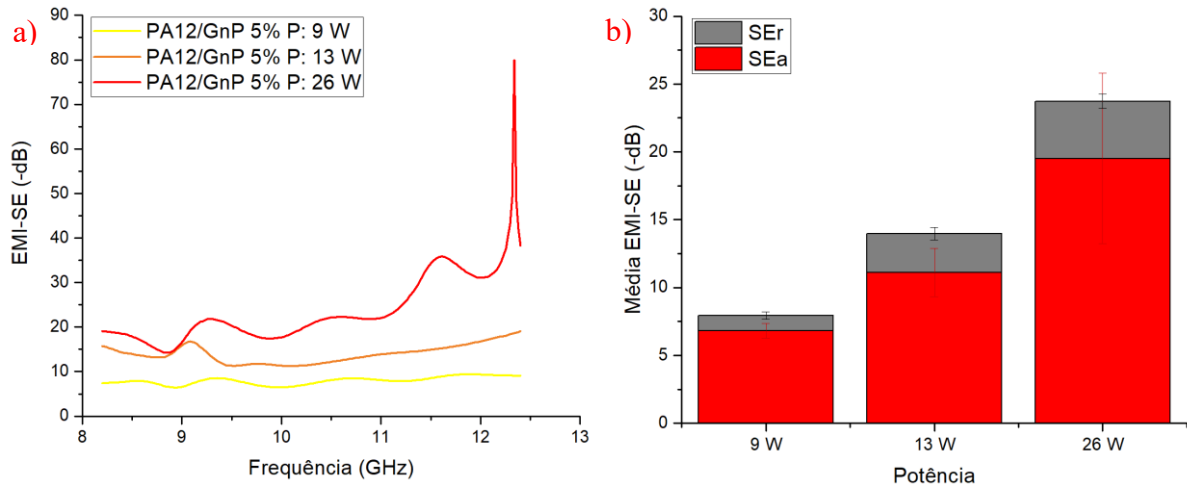
**Tabela 11:** Médias das permissividades real e imaginária da PA12 pura e dos compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP

Material	Permissividade Real	Permissividade Imaginária
PA12 Pura	$2,48 \pm 0,19$	$-0,18 \pm 0,22$
PA12/GnP 1%	$3,56 \pm 0,16$	$-0,18 \pm 0,18$
PA12/GnP 3%	$7,44 \pm 0,24$	$0,17 \pm 0,20$
PA12/GnP 5%	$12,64 \pm 0,84$	$1,68 \pm 0,70$

Fonte: Elaborado pelo autor

Para avaliar a influência dos parâmetros de fabricação da FLP-L na eficiência de blindagem eletromagnética destes materiais, foram realizadas as mesmas análises, porém mantendo a concentração de aditivo em 5% e variando a potência do laser utilizada na fabricação. Os resultados de EMI-SE para o compósito com 5% GnP variando a potência do laser estão representados na Tabela 12 e na Figura 29, na qual **a** apresenta o gráfico de EMI-SE pela frequência da onda eletromagnética e **b** apresenta as médias de EMI-SE separadas entre as contribuições dos mecanismos de absorção e reflexão. O aumento da potência do laser resultou em maiores eficiências de blindagem eletromagnética. Com 9 W, 13 W e 26 W da potência do laser o material apresentou um EMI-SE de  $7,94 \pm 0,70$  dB,  $13,97 \pm 1,68$  dB e  $23,73 \pm 6,04$  dB, respectivamente. Este comportamento está relacionado à maior presença de vazios no material ao utilizar potências menores. A radiação eletromagnética atravessa por estes vazios, reduzindo a eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética.

**Figura 29:** Gráfico da eficiência de blindagem eletromagnética do compósito de PA12/GnP 5% variando a potência do laser na banda X. (a) EMI-SE em função da frequência e (b) suas médias



Fonte: Elaborado pelo autor

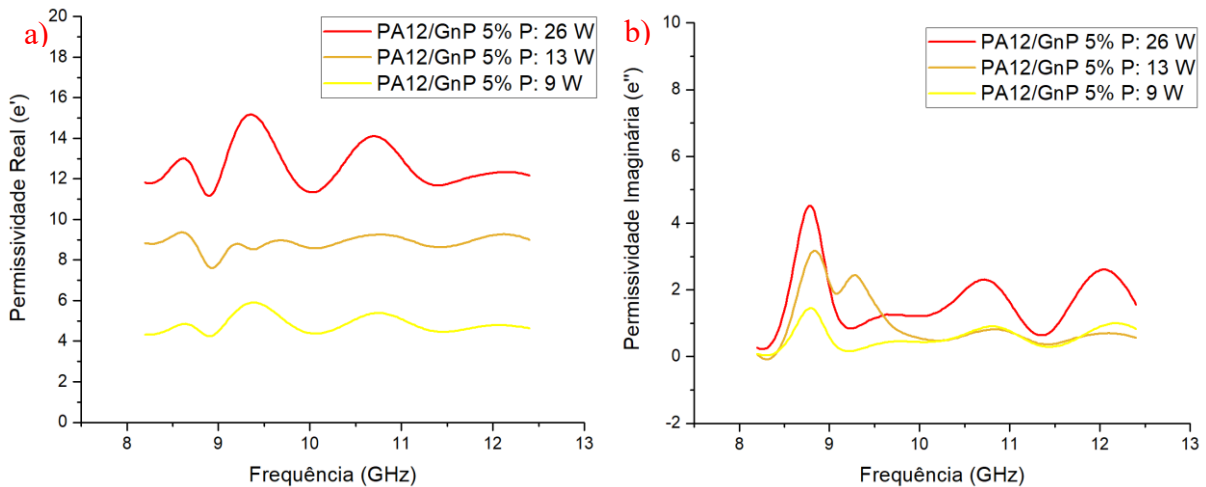
**Tabela 12:** Médias das eficiências de blindagem contra interferência eletromagnética total (EMI-SE), por absorção (SEa) e por reflexão (SEr) para os compósitos com 5% de GnP fabricados com 9 W, 13 W e 26 W de potência

Potência do laser	EMI-SE (-dB)	SEa (-dB)	SEr (-dB)
9 W	$7,94 \pm 0,70$	$6,81 \pm 0,53$	$1,13 \pm 0,27$
13W	$13,97 \pm 1,68$	$11,11 \pm 1,78$	$2,87 \pm 0,47$
26 W	$23,73 \pm 6,04$	$19,51 \pm 6,30$	$4,22 \pm 0,52$

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 30 apresenta o gráfico da permissividade real (a) e imaginária (b) em função da frequência para o compósito de PA12/GnP 5% variando a potência do laser. A Tabela 13 apresenta a média dos valores de permissividade medidos. A utilização de potências maiores também resultou em permissividades reais maiores e não impactou de forma expressiva na permissividade imaginária. A média da permissividade real da amostra fabricada com 26 W de potência foi  $12,64 \pm 0,84$ , a com 13 W apresentou  $8,86 \pm 0,26$  e a com 9 W  $4,84 \pm 0,34$ . Os valores de permissividade imaginária das três amostras foram similares ( $1,68 \pm 0,70$ ,  $0,97 \pm 0,61$  e  $0,58 \pm 0,26$  para as amostras com 26 W, 13 W e 9 W, respectivamente), com uma leve tendência a aumentar com potências mais elevadas.

**Figura 30:** Gráfico da permissividade real (a) e imaginária (b) pela frequência do compósito de PA12/GnP 5% na banda X variando a potência do laser



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 13:** Médias das permissividades real e imaginária do compósito de PA12/GnP 5% fabricados utilizando potências de 9 W, 13 W e 26 W

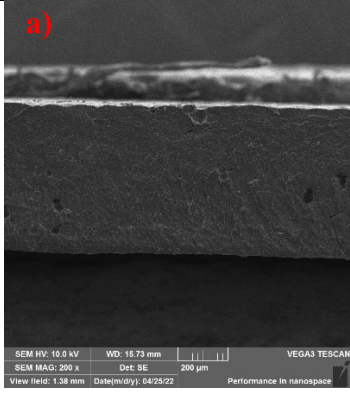
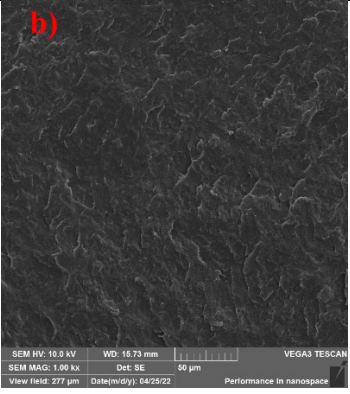
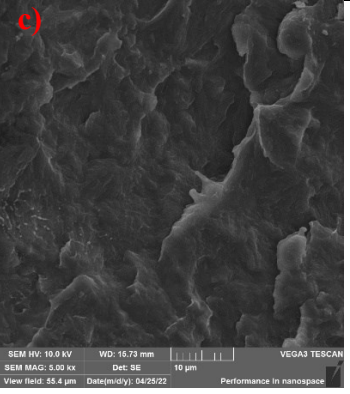
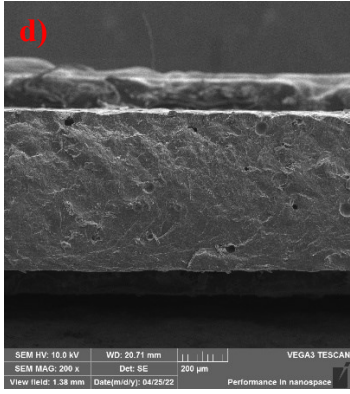
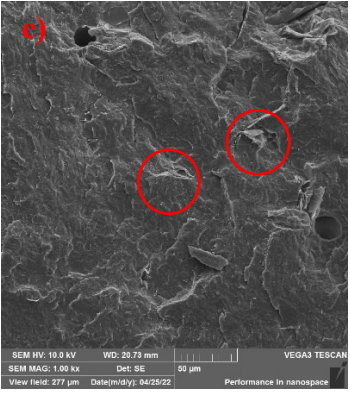
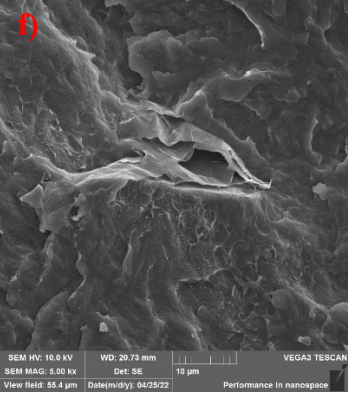
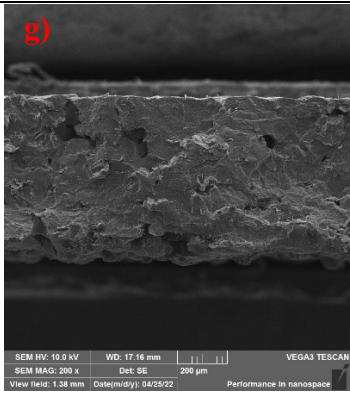
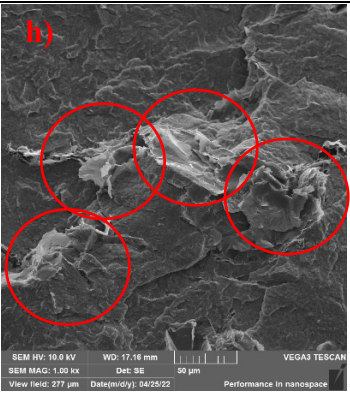
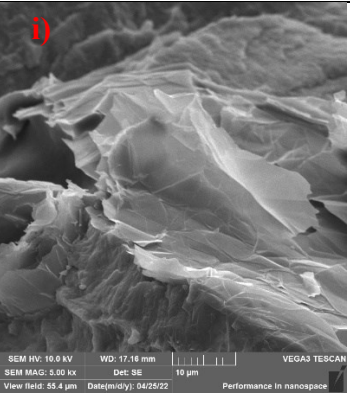
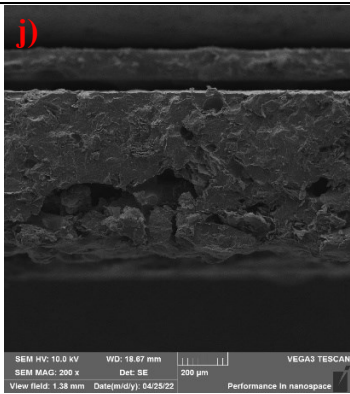
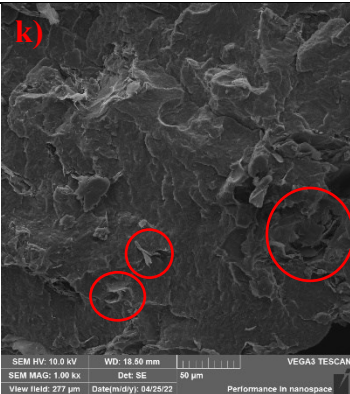
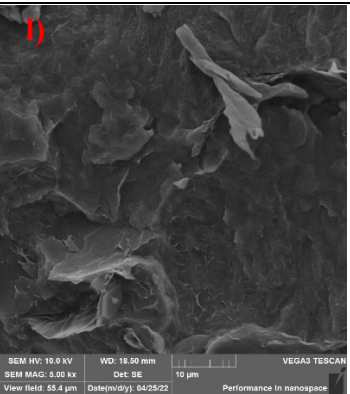
Potência	Permissividade Real	Permissividade Imaginária
9 W	$4,84 \pm 0,34$	$0,58 \pm 0,26$
13 W	$8,86 \pm 0,26$	$0,97 \pm 0,61$
26 W	$12,64 \pm 0,84$	$1,68 \pm 0,70$

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras de PA12 pura e dos compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido a fim de se observar a superfície de fratura frágil no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens obtidas pelo MEV com aumentos de 200X, 1000X e 5000X estão dispostas na Tabela 14. Nas microscopias com aumentos de 1000X e 5000X dos compósitos pode-se observar a presença de aglomerados de GnP distribuídos na matriz polimérica. Foi possível ainda notar que para os compósitos com 3% e 5% de GnP houve um aumento na porosidade de acordo com o aumento da quantidade de aditivo, o que pode ser visto especialmente nas imagens com 200X de aumento. A maior porosidade na amostra com 5% de GnP pode ainda estar relacionada aos problemas obtidos durante a sua fabricação.

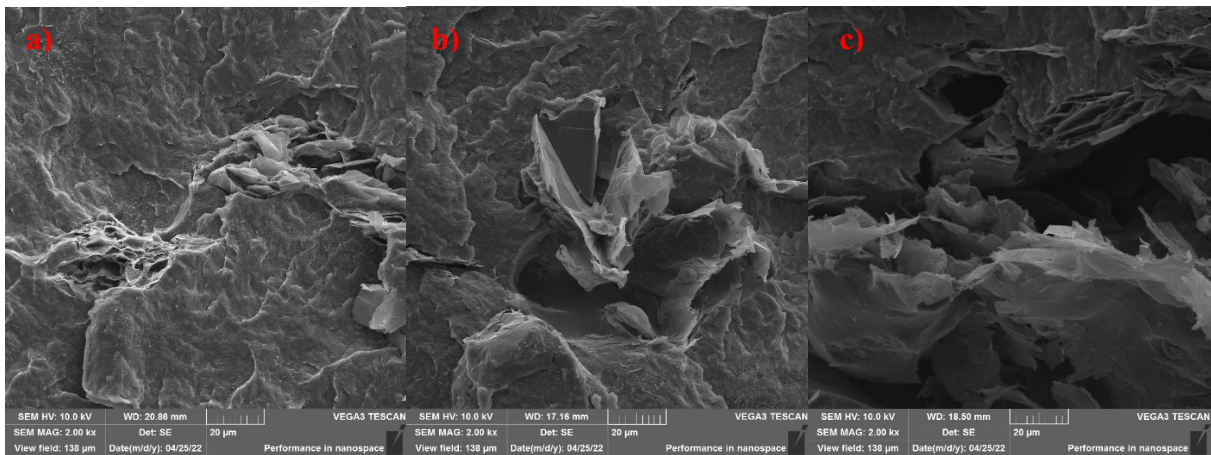
**Tabela 14:** Imagens de MEV dos corpos de prova fabricados por FLP-L com PA12 pura e com 1%, 3% e 5% de GnP com aumentos de 200X, 1000X e 5000X

	200X	1000X	5000X
PA12 Pura			
PA12/ GnP 1%			
PA12/ GnP 3%			
PA12/ GnP 5%			



Todos os compósitos apresentaram grandes aglomerados de nanoplaquetas de grafeno, conforme mostrados na Figura 31, onde **a** é do compósito com 1%, **b** com 3% e **c** com 5%. A presença destes aglomerados pode ser devido a uma má interação interfacial entre o aditivo e o polímero e/ou por uma mistura ruim dos pós na etapa de obtenção dos pós. Isso também pode interferir negativamente nas propriedades mecânicas e elétricas do material, que são fortemente impactadas pela distribuição e dispersão das partículas (KUIILLA, 2010, DAS, 2013).

**Figura 31:** Aglomerados de GnP observados por MEV nos compósitos de PA12/GnP com 1% (a), 3% (b) e 5% (c) com 2000X de aumento

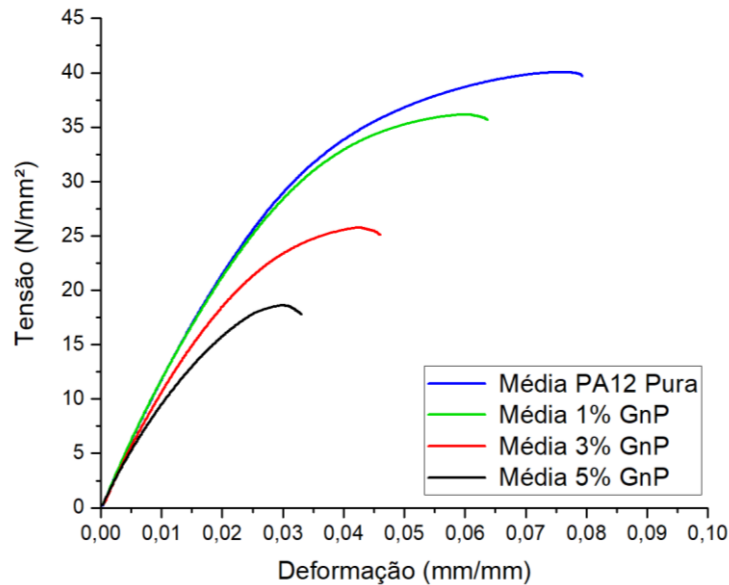


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.6. Ensaio de Tração

Para avaliar o comportamento mecânico dos materiais foi realizado o ensaio de tração nas amostras de PA12 pura e nos compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP. Cinco corpos de prova para cada material foram ensaiados para se obter uma amostra estatística mais representativa do material. A média do comportamento de tensão-deformação das amostras de cada material está disposta na Figura 32.

**Figura 32:** Gráficos de tensão por deformação obtidos no ensaio de tração para a PA12 pura e para os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir das curvas de tensão x deformação é possível se obter diversas propriedades do material como a tensão máxima, o módulo elástico e o alongamento do material. A tensão máxima foi obtida pela maior tensão atingida durante o ensaio, o módulo elástico foi obtido pela inclinação da curva na parte linear (no caso deste trabalho, pelos materiais não apresentarem uma região elástica muito bem delimitada, foram usados os valores até 0,02 mm/mm de deformação para calcular o módulo) e o alongamento pela deformação total que o material sofreu antes de romper. Um resumo das propriedades obtidas do gráfico está disposto em forma de tabela na Tabela 15 e em forma de gráfico na Figura 33.

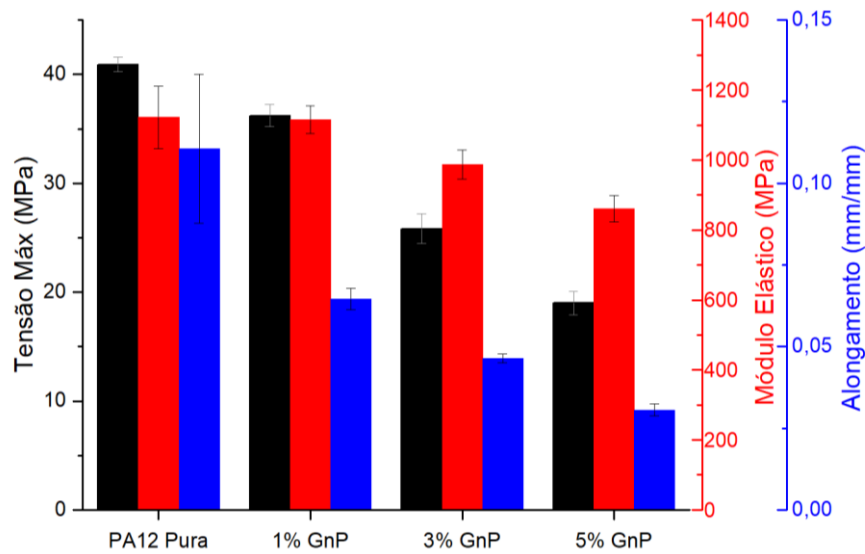
**Tabela 15:** Resumo das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para a PA12 pura e para os compósitos

	Tensão Máx (MPa)		Módulo Elástico (MPa)		Alongamento (mm/mm)	
<b>PA12 Pura</b>	40,92	± 0,64	1122,1	± 89,5	0,111	± 0,023
<b>1% GnP</b>	36,22	± 1,00	1115,1	± 39,4	0,065	± 0,003
<b>3% GnP</b>	25,84	± 1,38	987,2	± 41,2	0,046	± 0,001
<b>5% GnP</b>	19,00	± 1,09	861,3	± 37,6	0,031	± 0,002

Fonte: Elaborado pelo autor



**Figura 33:** Tensão máxima, módulo elástico e alongamento obtidos no ensaio de tração pela concentração de aditivo



Fonte: Elaborado pelo autor

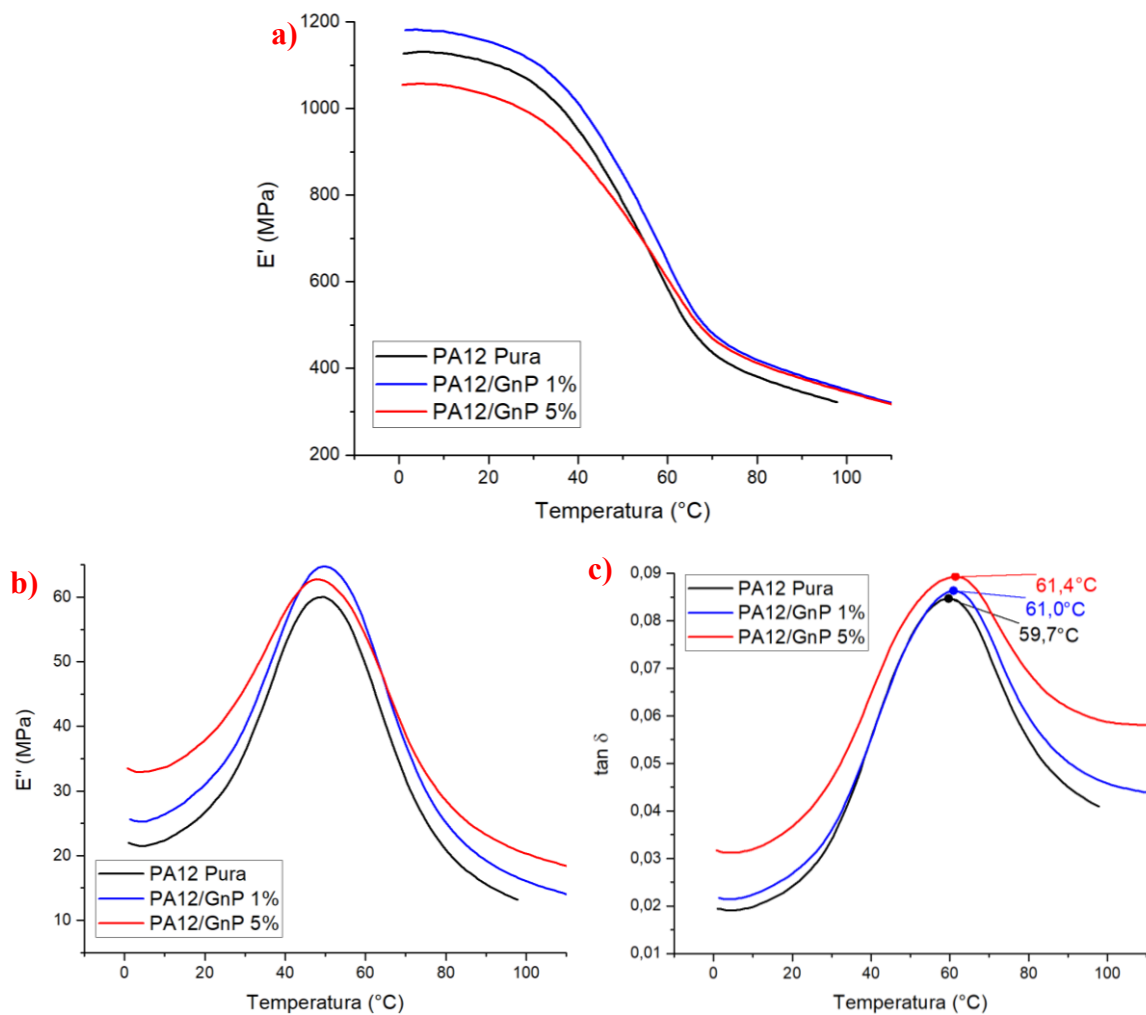
A adição de grafeno na matriz de PA12 levou a um decréscimo nas propriedades mecânicas dos compósitos. A tensão máxima dos materiais foi reduzindo gradualmente com o acréscimo de GnP. Enquanto a PA12 pura apresentou tensão máxima de  $40,92 \pm 0,64$  MPa, os compósitos com 1%, 3% e 5% apresentaram  $36,22 \pm 1,00$  MPa,  $25,84 \pm 1,38$  MPa e  $19,00 \pm 1,09$  MPa respectivamente. Quanto ao módulo elástico, a adição de 1% de GnP não levou a uma alteração significativa no módulo, porém nos compósitos com 3% e 5% houve queda significativa no módulo elástico, enquanto a PA12 pura apresentou módulo de  $1122,1 \pm 89,5$  MPa, a amostra com 5% de GnP chegou ao valor de  $861,3 \pm 37,6$  MPa. O alongamento das amostras também foi reduzido com o aumento da quantidade de aditivo, a PA12 pura apresentou alongamento de  $0,111 \pm 0,023$  mm/mm e os compósitos com 1%, 3% e 5% apresentaram  $0,065 \pm 0,003$  mm/mm,  $0,046 \pm 0,001$  mm/mm e  $0,031 \pm 0,002$  mm/mm respectivamente.

Este decréscimo nas propriedades mecânicas indica uma baixa interação das partículas de aditivo com a matriz. Com isso, estas partículas podem funcionar como concentradores de tensões no material, diminuindo seu alongamento e a tensão máxima que o material suporta. A presença de aglomerados de aditivo e de porosidade acentua ainda mais este fenômeno, reduzindo as propriedades mecânicas do material (SCHMITZ, 2018).

#### 4.2.7. Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada para avaliar o comportamento viscoelástico do material com o aumento da temperatura. A aplicação de uma tensão oscilatória permite a separação da parte elástica ( $E'$ ) e viscosa ( $E''$ ) do material polimérico. A Figura 34 apresenta os resultados de DMA de forma comparativa entre os materiais, separando as propriedades módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ ) apresentados em **a**, **b** e **c** respectivamente.

**Figura 34:** Gráficos do (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c)  $\tan \delta$  em função da temperatura obtidos no ensaio de DMA



Fonte: Elaborado pelo autor

O compósito com 1% de GnP apresentou um pequeno aumento no módulo de armazenamento quando comparado ao polímero puro em temperatura ambiente (de 1126 MPa para 1181 MPa) porém com maiores concentrações de aditivo esse valor passou a cair (1054 MPa para a amostra com 5%) indicando que pequenas adições de GnP tornam o material mais rígido a temperatura ambiente e grandes adições tornam o material menos rígido. Este

comportamento pode associado ao fato de que grandes aglomerados de GnP geram um aumento no volume livre entre as cadeias poliméricas, facilitando o seu movimento (KAREVAN, 2013). Em temperaturas acima de 55 °C ambos os compósitos apresentaram um comportamento mais rígido que o polímero puro. Pelo pico de  $\tan \delta$  é possível observar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material. A PA12 pura apresentou  $T_g$  de 59,7 °C, o compósito com GnP 1% apresentou  $T_g$  de 61,0 °C e o com 5% de 61,4 °C. Portanto, a adição de nanoplaquetas de grafeno no material não alterou de maneira significativa a  $T_g$  do material. A estabilidade na  $T_g$  ser explicada pela soma de dois fenômenos concorrentes no interior do material que afetam a movimentação das cadeias: o impacto da presença de aglomerados de GnP, que aumenta a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente reduz a  $T_g$ , e a maior cristalinidade dos compósitos com maiores concentrações de aditivo, que reduz a mobilidade e aumenta a  $T_g$ .

## 5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foram fabricados corpos de prova de PA12 com GnP nas concentrações de 0%, 1%, 3% e 5% utilizando o processo de manufatura aditiva de fusão em leito de pó à laser para a aplicação em blindagem eletromagnética.

Inicialmente foi realizada a mistura dos pós por mistura física a seco e então foi feita uma análise dos pós utilizados no estudo. Pela análise de distribuição de tamanho de partículas foi observado que a granulometria do pó de PA12 está de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante. As imagens de MEV mostraram a presença de aglomerados de grafeno entre as partículas de PA12, indicando uma baixa dispersão do aditivo. Os resultados de DSC indicaram o deslocamento do pico de cristalização pra temperaturas maiores de acordo com o aumento da concentração de aditivo, devido às partículas de GnP funcionarem como agente nucleante durante o resfriamento do material. As entalpias de fusão e de cristalização calculadas também apresentaram valores maiores em módulo para maiores concentrações de aditivo, devido a elevada condutividade térmica do grafeno, que facilita a transferência de calor. Foi realizada ainda a espectroscopia no infravermelho dos pós, onde foram observados os picos característicos da PA12, porém não foi possível observar uma possível maior absorção de comprimentos de onda próximo ao do laser nem bandas de absorção do GnP nas amostras com PA12/GnP.

A otimização dos parâmetros de fabricação da fusão em leito de pó à laser foi feita para a PA12 pura utilizando critérios visuais. Os parâmetros ótimos obtidos foram 26 W de potência do laser e velocidade de varredura de 2200 mm/s. Os mesmos parâmetros foram utilizados para fabricar os compósitos com 1%, 3% e 5% de GnP. Os compósitos de PA12/GnP 5% apresentaram a presença de chama na superfície do leito de pó quando o laser incidia no material, este fenômeno tentou ser evitado alterando os parâmetros de fabricação, porém não foi possível obter peças densas ao reduzir a energia fornecida ao sistema para evitar a chama. Este fenômeno impactou negativamente na qualidade de impressão das peças com esta concentração.

Os compósitos apresentaram condutividade elétrica muito superior à condutividade da PA12 pura  $((1,84 \pm 1,78) \times 10^{-7}, (5,84 \pm 3,55) \times 10^{-6}, (1,38 \pm 0,27) \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  para os compósitos com 1%, 3% e 5%, respectivamente, contra  $(8,86 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ S/cm}$  para a PA12 pura), o que indica que o limiar de percolação do sistema está abaixo de 1%. A eficiência de blindagem eletromagnética também foi maior para os compósitos com maiores concentrações de aditivos, chegando a  $23,73 \pm 6,04 \text{ dB}$  para o compósito com 5% de GnP (valor acima do requisito para a aplicação). Foi analisada também a influência da potência do laser utilizada

durante a fabricação na EMI-SE, onde se observou que potências menores levaram a valores menores de EMI-SE possivelmente devido à menor densificação e, conseqüentemente, maior porosidade nos corpos de prova.

O ensaio de tração mostrou uma redução nas propriedades mecânicas do material (tensão máxima, alongamento e módulo elástico) com o aumento da quantidade de GnP. A adição de GnP na matriz de PA12 gerou um leve aumento na temperatura de transição vítrea do material, conforme observado pelo pico da  $\tan\delta$  no ensaio de DMA.

Dos resultados obtidos, é concluído que:

- A adição de GnP na matriz de PA12 em amostras fabricadas por fusão em leito de pó à laser induziu um aumento na condutividade elétrica e na eficiência de blindagem contra a interferência eletromagnética suficiente para a aplicação;
- A redução da energia fornecida ao sistema durante o processo de FLP-L produziu corpos de prova com menor EMI-SE devido à maior porosidade;
- O processo de fusão em leito de pó à laser apresenta potencial para a fabricação de compósitos de PA12 com GnP para a aplicação em blindagem eletromagnética.

### 5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outros métodos de mistura dos pós afim de melhorar a dispersão do GnP no pó de PA12;
- Avaliar a utilização de atmosfera controlada durante a fabricação das amostras com GnP por FLP-L para evitar a presença de chama durante o processo;
- Avaliar a utilização da fusão em leito de pó à laser para a fabricação de materiais com outras matrizes poliméricas e outros aditivos condutores para blindagem eletromagnética;
- Realizar um estudo mais aprofundado sobre o impacto de diferentes parâmetros de fabricação nas propriedades elétricas, mecânicas e na EMI-SE.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, Hooman; ANTUNES, Marcelo; VELASCO, José Ignacio. Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 103, p.319-373, jun. 2019. Elsevier BV.

AL-SALEH, Mohammed H.; JAWAD, Saadi Abdul; GHANEM, Hasan M. El. Electrical and dielectric behaviors of dry-mixed CNT/UHMWPE nanocomposites. **High Performance Polymers**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.205-211, 22 out. 2013. SAGE Publications.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/ASTM 52900**: Manufatura Aditiva — Princípios Gerais — Terminologia. 1 ed. Rio de Janeiro, 2018. 25 p.

ATHREYA, Siddharth Ram; KALAITZIDOU, Kyriaki; DAS, Suman. Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 527, n. 10-11, p.2637-2642, abr. 2010. Elsevier BV.

BALOGUN, Yunusa A.; BUCHANAN, Relva C.. Enhanced percolative properties from partial solubility dispersion of filler phase in conducting polymer composites (CPCs). **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 70, n. 6, p.892-900, jun. 2010. Elsevier BV.

CHATHAM, Camden A.; BORTNER, Michael J.; JOHNSON, Blake N.; LONG, Timothy E.; WILLIAMS, Christopher B.. Predicting mechanical property plateau in laser polymer powder bed fusion additive manufacturing via the critical coalescence ratio. **Materials & Design**, [S.L.], v. 201, p. 109474, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109474>.

CHEN, Jiayao; TAN, Pengfei; LIU, Xiaojiang; TEY, Wei Shian; ONG, Adrian; ZHAO, Lihua; ZHOU, Kun. High-strength light-weight aramid fibre/polyamide 12 composites printed by Multi Jet Fusion. **Virtual And Physical Prototyping**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 295-307, 16 fev. 2022. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/17452759.2022.2036931>.

CHIZARI, Kambiz et al. Three-dimensional printing of highly conductive polymer nanocomposites for EMI shielding applications. **Materials Today Communications**, [s.l.], v. 11, p.112-118, jun. 2017. Elsevier BV.

CHOUDHARY, Veena; GUPTA, Anju. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. In: YELLAMPALLI, Siva. **Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites**. Delhi: Intech, 2011. p. 65-90. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotubenanocomposites>. Acesso em 10 set 2019.

DADBAKHS, Sasan et al. Effect of PA12 powder reuse on coalescence behaviour and microstructure of SLS parts. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 92, p.250-262, jul. 2017. Elsevier BV.

D'ALOIA, A.G.; MARRA, F.; TAMBURRANO, A.; BELLIS, G. de; SARTO, M.s.. Synthesis and Characterization of Graphene-Based Nanocomposites for EM Shielding Applications. **International Symposium On Electromagnetic Compatibility (Emc Europe 2013)**, Roma, set. 2013.

DAS, Tapan K.; PRUSTY, Smita. Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications. **Polymer-Plastics Technology And Engineering**, [S.L.], v. 52, n. 4, p. 319-331, 16 mar. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2012.751410>.

DUPIN, Stéphane et al. Microstructural origin of physical and mechanical properties of polyamide 12 processed by laser sintering. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 48, n. 9, p.1611-1621, set. 2012. Elsevier BV.

ENGERROFF, J.a.b. et al. Additive manufacturing of Sm-Fe-N magnets. **Journal Of Rare Earths**, [s.l.], v. 37, n. 10, p.1078-1082, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.012>.

FENDRICH, Murilo Alexandre. **Influência da densidade de energia sobre as propriedades mecânicas de peças fabricadas em diferentes pa12 por sinterização seletiva a laser**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

GAN, Xinpeng et al. Simultaneous realization of conductive segregation network microstructure and minimal surface porous macrostructure by SLS 3D printing. **Materials & Design**, [s.l.], v. 178, p.1-10, set. 2019. Elsevier BV.

GAO, Ailin et al. Highly conductive and light-weight acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/reduced graphene nanocomposites with segregated conductive structure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 122, p.1-7, jul. 2019. Elsevier BV.

GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ, Carmen M.; SARABIA-VALLEJOS, Mauricio A.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, Juan. Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 94, p.57-116, jul. 2019. Elsevier BV.

GUARICELA, Joffre Luis Brito. **Fabricação de compósitos de poli (fluoreto de vinilideno)/negro de fumo condutor (pvdf/nfc) por sinterização seletiva a laser**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017

HNILICA, J.; POTOČNÁKOVÁ, L.; STUPAVSKÁ, M.; KUDRLE, V.. Rapid surface treatment of polyamide 12 by microwave plasma jet. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 288, p. 251-257, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.016>.

JIA, Li-chuan et al. Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks. **Journal Of Materials Chemistry C**, [s.l.], v. 3, n. 36, p.9369-9378, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

KAREVAN, Mehdi; ESHRAGHI, Shaun; GERHARDT, Rosario; DAS, Suman; KALAITZIDOU, Kyriaki. Effect of processing method on the properties of multifunctional exfoliated graphite nanoplatelets/polyamide 12 composites. **Carbon**, [S.L.], v. 64, p. 122-131, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.043>.

KEITHLEY INSTRUMENTS, I. **Model 8009 Resistivity Test Fixture: Instruction Model**. Disponível em: <https://www.tek.com/keithley-accessories/test-fixtures-manual-4>. Acesso em: 5 ago. 2019.

KHANNA, Virat; KUMAR, Vanish; BANSAL, Suneev Anil. Effect of reinforcing graphene nanoplatelets (GNP) on the strength of aluminium (Al) metal matrix nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 61, p. 280-285, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.227>.

KUESTER, Scheyla. **Carbon-based thermoplastic elastomer nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications**. 2017. 195 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina e École de Technologie Supérieure, Florianópolis, 2017.

KUESTER, Scheyla. **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.** 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

KUILLA, Tapas; BHADRA, Sambhu; YAO, Dahu; KIM, Nam Hoon; BOSE, Saswata; LEE, Joong Hee. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 35, n. 11, p. 1350-1375, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>.

LI, Zhichao et al. Selective Laser Sintering 3D Printing: A Way to Construct 3D Electrically Conductive Segregated Network in Polymer Matrix. **Macromolecular Materials And Engineering**, [s.l.], v. 302, n. 11, p.1-10, 1 ago. 2017. Wiley.

LISUNOVA, M.o. et al. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 43, n. 3, p.949-958, mar. 2007. Elsevier BV.

MAMUNYA, Ye.p. et al. Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 356, n. 11-17, p.635-641, abr. 2010. Elsevier BV.

MERLINI, Claudia. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão.** 2014. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MOUMEN, A. El; TARFAOUI, M.; LAFDI, K.. Additive manufacturing of polymer composites: Processing and modeling approaches. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 171, p.166-182, ago. 2019. Elsevier BV.

NERI VOLPATO (São Paulo) (Org.). **Manufatura Aditiva: Tecnologias e aplicações da impressão 3D.** São Paulo: Blucher, 2017. 400 p.

NGO, Tuan D. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 143, p.172-196, jun. 2018. Elsevier BV.

OU, Runqing et al. Fabrication and Electrical Conductivity of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/Carbon Black (CB) Composites: Comparison between an Ordered Carbon Black Nanowire-Like Segregated Structure and a Randomly Dispersed Carbon Black

Nanostructure. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 45, p.22365-22373, nov. 2006. American Chemical Society (ACS).

PAGGI, Rodrigo Acácio. **Sinterização seletiva a laser de compósitos com gradiente funcional entre poliamida 12 e nanotubos de carbono aplicáveis no setor aeroespacial**. 2008. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PANG, Huan et al. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold. **Materials Letters**, [s.l.], v. 64, n. 20, p.2226-2229, out. 2010. Elsevier BV.

PANG, Huan et al. Conductive polymer composites with segregated structures. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 39, n. 11, p.1908-1933, nov. 2014. Elsevier BV.

PANG, Huan et al. Preparation and properties of carbon nanotube/binary-polymer composites with a double-segregated structure. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 131, n. 2, p.1-7, 12 ago. 2013. Wiley.

RAMOA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RAMOA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. **Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. 2015. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

ROSA, Bruna dos Santos. **Desenvolvimento de misturas condutoras de poli(butileno adipato-co-tereftalato)(pbat) e montmorilonita-polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2018. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

SALMORIA, Gean V.; PAGGI, Rodrigo A.; LAGO, Alexandre; BEAL, Valter E.. Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite

manufactured by selective laser sintering. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 611-615, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.04.007>.

SCHMID, Manfred; AMADO, Antonio; WEGENER, Konrad. Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering. **Journal Of Materials Research**, [s.l.], v. 29, n. 17, p.1824-1832, 8 jul. 2014. Cambridge University Press (CUP).

SCHMITZ, Débora Pereira. **Compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com nanotubos de carbono e/ou negro de fumo para blindagem eletromagnética**. 2018. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

THOSTENSON, Erik T; REN, Zhifeng; CHOU, Tsu-wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 61, n. 13, p.1899-1912, out. 2001. Elsevier BV.

TUPTA, M. A. Measuring the resistivity of bulk materials. **Electronic Engineering Times Europe**, p. 21–24, 2011.

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.

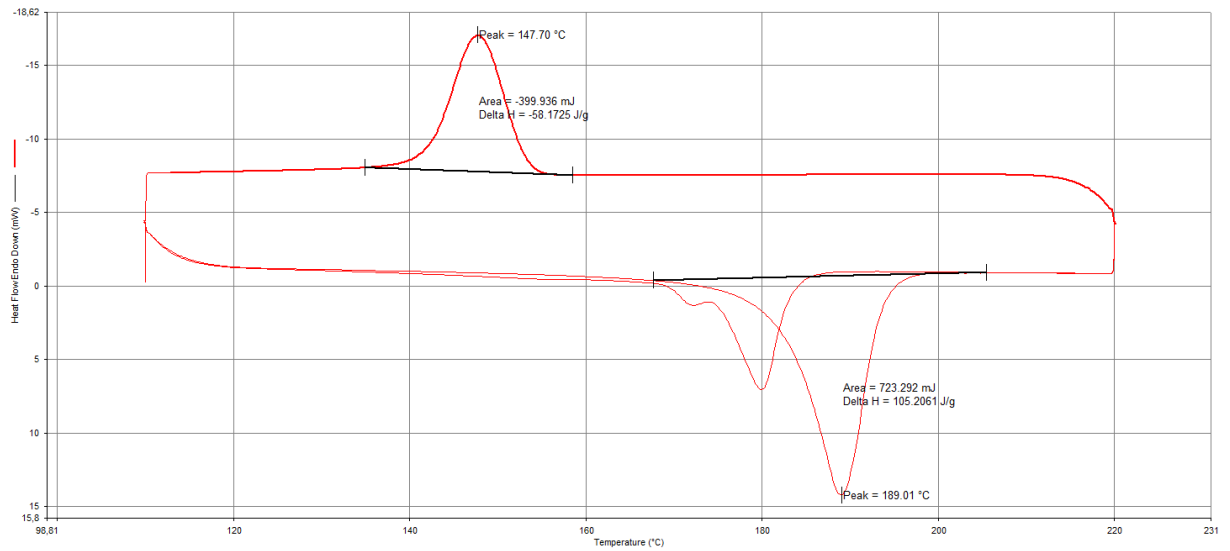
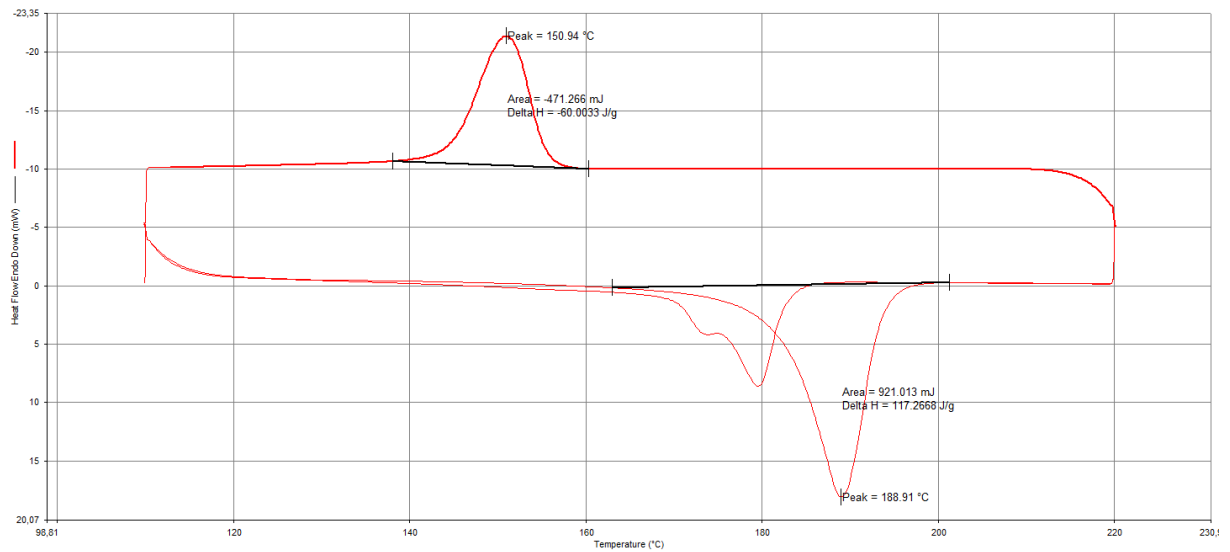
WANG, Xin et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 110, p.442-458, fev. 2017. Elsevier BV.

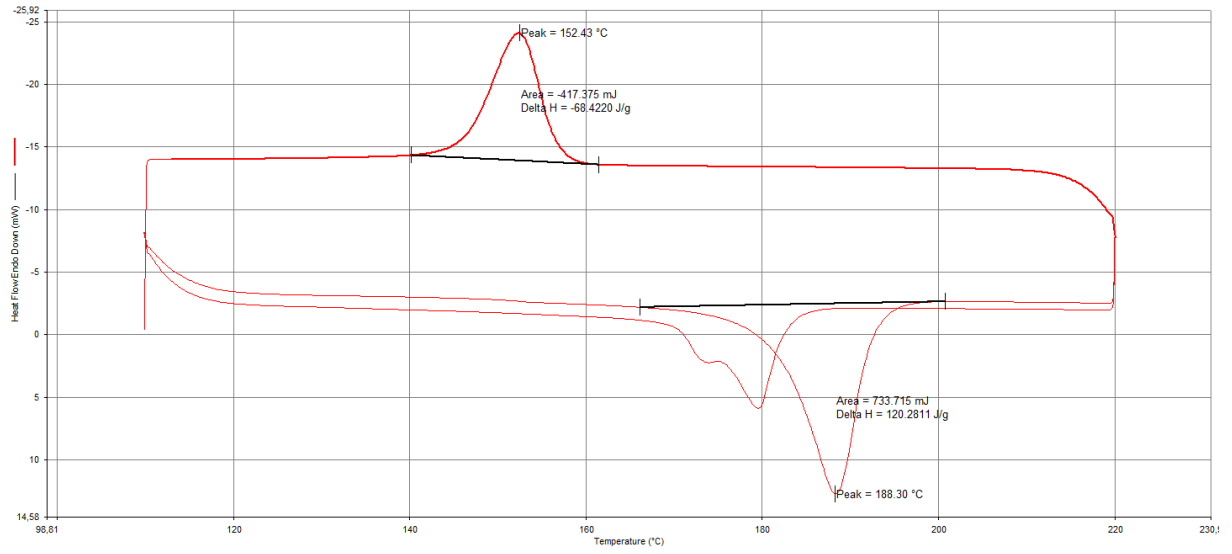
YAN, Ding-xiang et al. Electromagnetic interference shielding of segregated polymer composite with an ultralow loading of in situ thermally reduced graphene oxide. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 25, n. 14, p.1-5, 14 mar. 2014a. IOP Publishing.

YAN, Ding-xiang et al. Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 25, n. 4, p.559-566, 2 dez. 2014b. Wiley.

YUAN, Shangqin et al. Electrical and thermal conductivities of MWCNT/polymer composites fabricated by selective laser sintering. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 105, p.203-213, fev. 2018. Elsevier BV.

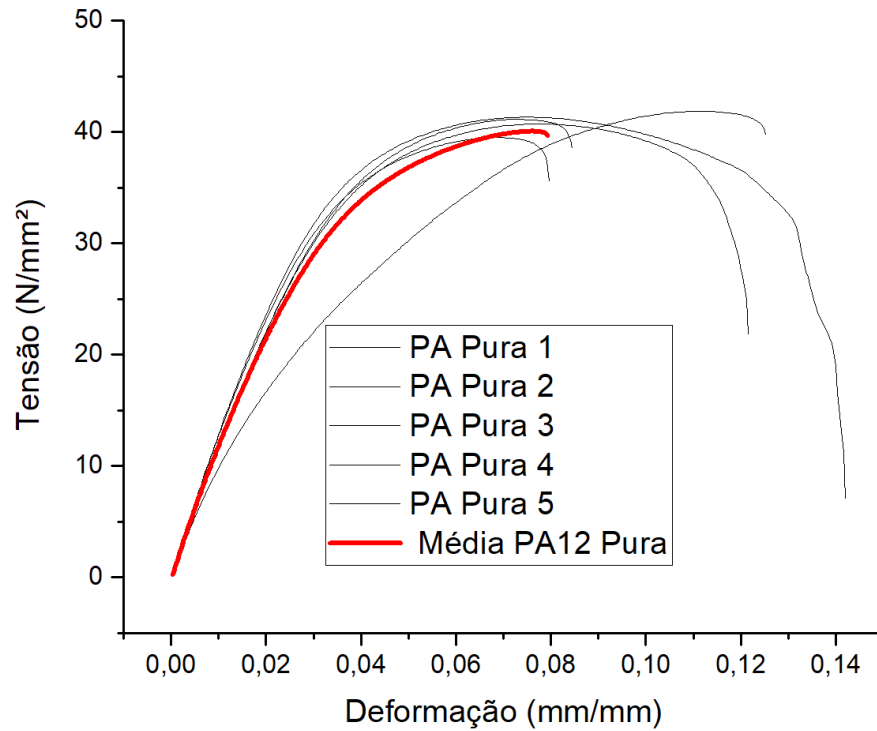
ZARE, Yasser; RHEE, Kyong Yop. The effective conductivity of polymer carbon nanotubes (CNT) nanocomposites. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 131, p.15-21, ago. 2019. Elsevier BV.

APÊNDICE A – DSC COM CÁLCULO DE  $\Delta H$ **Figura 35:** Curva de DSC para a PA12 Pura incluindo o cálculo de  $\Delta H$ **Figura 36:** Curva de DSC para a PA12/GnP 1% incluindo o cálculo de  $\Delta H$ 

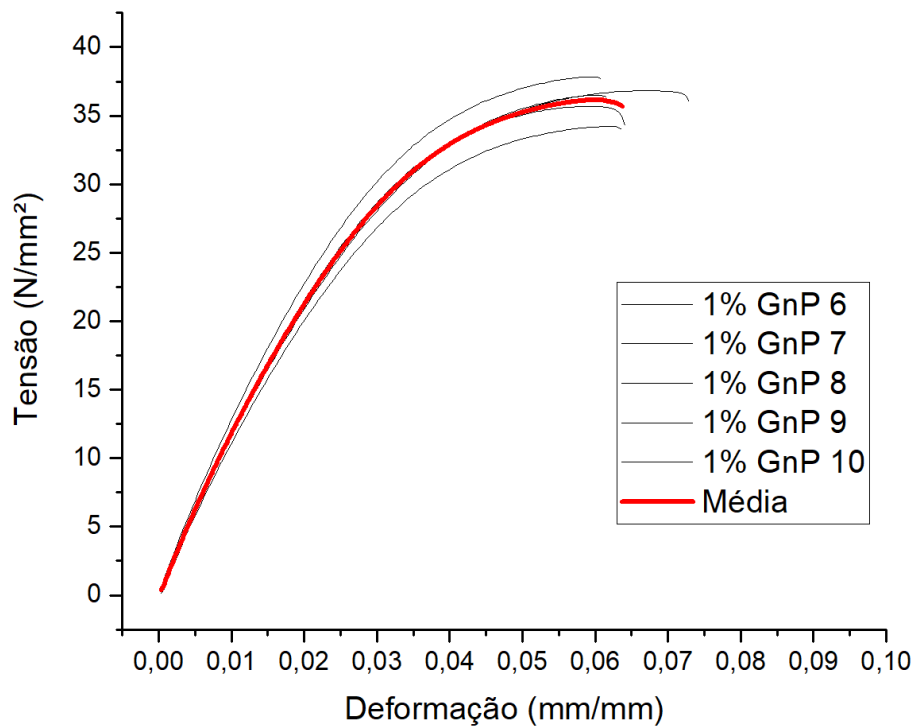
**Figura 37:** Curva de DSC para a PA12/GnP 5% incluindo o cálculo de  $\Delta H$ 

## APÊNDICE B – GRÁFICOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO

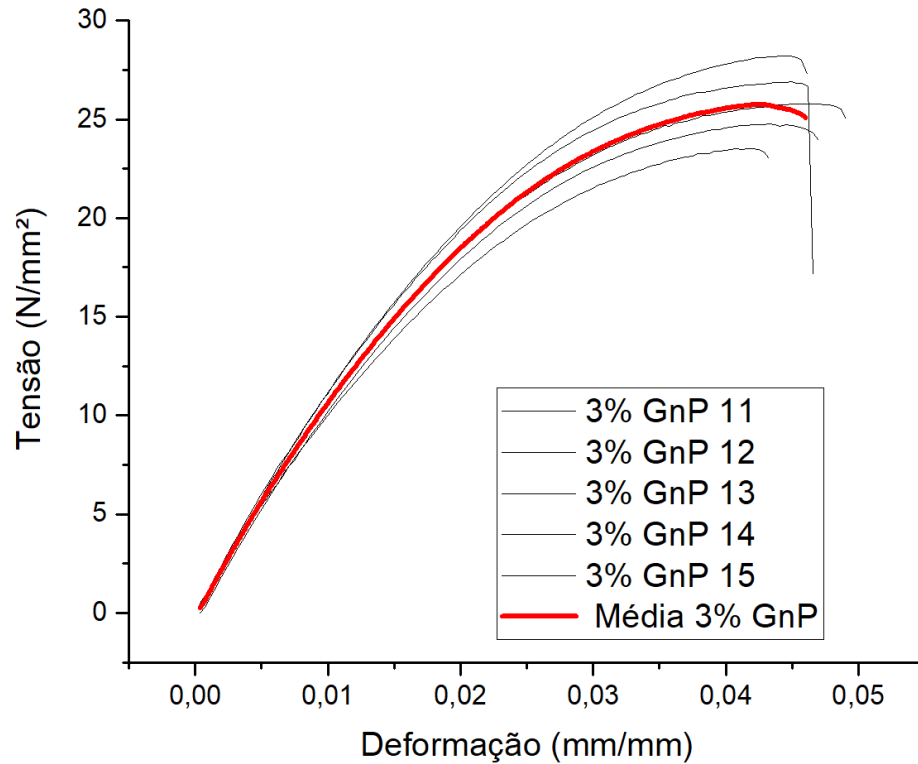
**Figura 38:** Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12 Pura e a curva média calculada



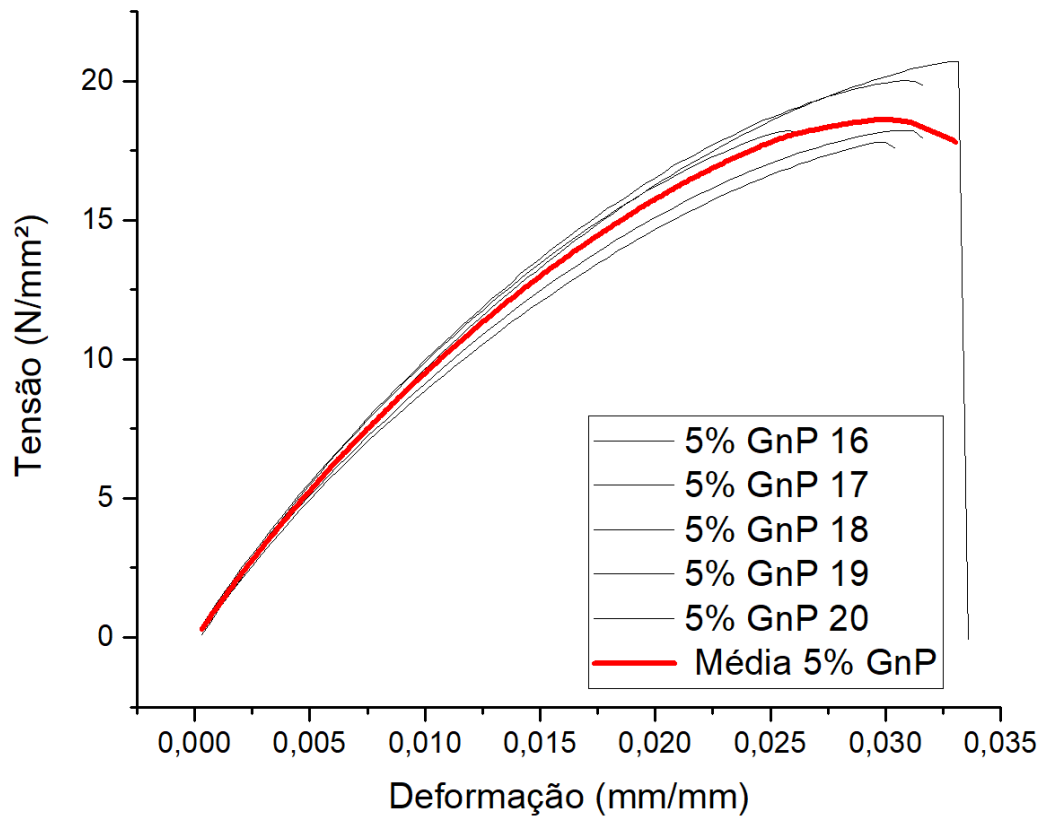
**Figura 39:** Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12/GnP 1% e a curva média calculada



**Figura 40:** Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12/GnP 3% e a curva média calculada



**Figura 41:** Gráfico da curva tensão x deformação obtidas pelo ensaio de tração para todas as amostras de PA12/GnP 5% e a curva média calculada





## APÊNDICE C – DISPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA NA PLATAFORMA DE FABRICAÇÃO

**Figura 42:** Disposição dos corpos de prova fabricados na plataforma de fabricação sendo a) dois CP de tração e um de DMA, b) um de tração, um de DMA e um de MEV, c) um de EMI-SE e d) um de condutividade elétrica duas pontas

