

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

SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER DE COMPÓSITOS COM GRADIENTE FUNCIONAL
ENTRE POLIAMIDA 12 E NANOTUBOS DE CARBONO APLICÁVEIS NO SETOR
AEROESPACIAL

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO ACÁCIO PAGGI

Florianópolis, Outubro de 2008.

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

**SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER DE COMPÓSITOS COM GRADIENTE FUNCIONAL
ENTRE POLIAMIDA 12 E NANOTUBOS DE CARBONO APLICÁVEIS NO SETOR
AEROESPACIAL**

RODRIGO ACÁCIO PAGGI

**Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.**

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. Ing.

Orientador

Valter Estevão Beal, Dr. Eng.

Co-Orientador

Prof. Eduardo Alberto Fancello, D.Sc.

Coordenador POSMEC

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eng. Carlos Henrique Ahrens

Presidente

Prof. Dr. Eng. Guilherme Mariz de

Oliveira Barra

Membro

Prof. Dr. Eng. Diovani Castoldi Lencina

Membro

“Reparta o seu conhecimento. É uma forma de alcançar a imortalidade”. (Dalai Lama)

Aos meus pais, Ivo e Marly Paggi, e meu irmão Ivo Jr., pelo apoio incondicional durante toda a vida.

Aos meus amigos desde a infância, Jhona, Kadão, Leo e Yohan, pela amizade irrestrita e apoio em
todas as fases e festas.

Ao meu amor Maria Cristina (TiTi).

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório CIMJECT, pelo suporte oferecido;

A Gean Vitor Salmoria, orientador;

A Valter Estevão Beal, co-orientador;

A Carlos Henrique Ahrens, coordenador do laboratório;

Aos Doutorandos Priscila Klauss, Fernando Peixoto e Doutores Aurélio Sabino e Janaina Leite, pelo auxílio na obtenção dos resultados e pela amizade;

Aos estagiários: Yerecê Pereira, Gabriela Marks, André Germanovix, Maísa de Souza e Aldren Alves pelo auxílio direto na obtenção dos resultados experimentais;

A Ísis Michelena pela confecção de uma parte importante deste trabalho, bem como por ser minha primeira orientanda em um trabalho de conclusão de curso;

Ao professor Guilherme Barra, pelo auxílio na obtenção dos resultados;

A empresa Multibrás, por disponibilizar o material polimérico em pó. Ao professor Alexandre Lago pela utilização do equipamento Raman e ao professor Luiz Kanis pela realização dos ensaios de infravermelho.

A todos os colegas de laboratório que proporcionaram momentos de descontração além de suporte ao desenvolvimento das atividades;

A Universidade Federal de Santa Catarina;

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE QUADROS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivo.....	17
1.2 Metas.....	17
1.3 Metodologia.....	17
1.4 Organização e descrição dos capítulos.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Fabricação Rápida.....	21
2.2 Sinterização Seletiva a Laser.....	22
2.2.1 Densidade de energia.....	23
2.2.2 Temperatura de pré-ativação.....	23
2.2.3 Estratégia de construção.....	24
2.2.4 Atmosfera da câmara.....	25
2.2.5 Espessura de camada.....	25
2.2.6 Características geométricas e superficiais das partículas.....	26
2.2.7 Polímeros, compósitos, blendas e FGMs processados por SLS.....	27
2.3 Poliamida 12.....	29
2.4 Nanotubos de Carbono.....	30
2.4.1 Técnicas de obtenção.....	34
2.4.2 Técnicas de caracterização.....	36
2.4.3 Tratamentos químicos de superfície e dispersão de nanotubos de carbono.....	40
2.5 Propriedades de compósitos a base de nanotubos de carbono.....	43
2.5.1 Propriedades elétricas.....	45
2.5.2 Propriedades mecânicas.....	48
3 TRATAMENTO OXIDATIVO DA SUPERFÍCIE DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	52
3.1 Materiais e métodos.....	52
3.1.1 Nanotubos de carbono.....	52

3.1.2	Grafite	52
3.1.3	Negro de fumo	53
3.1.4	Oxidação da superfície de MWCNTs por refluxo em H ₂ O ₂	53
3.1.5	Oxidação da superfície de MWCNTs utilizando descarga por plasma AC	53
3.1.6	Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Raman	54
3.1.7	Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Infravermelho (FTIR)	54
3.1.8	Dispersão em diferentes solventes	54
3.1.9	Análise do comprimento dos nanotubos antes e após tratamento	55
3.1.10	Método de obtenção dos valores de condutividade elétrica	55
3.2	Resultados do Tratamento oxidativo de superfície de MWCNTs utilizando peróxido de hidrogênio	57
3.2.1	Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Raman	57
3.2.2	Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Infravermelho (FTIR).....	58
3.2.3	Análise da dispersão em diferentes solventes	59
3.2.4	Análise estatística dos comprimentos dos nanotubos de carbono antes e após tratamento com H ₂ O ₂	63
3.3	Resultados do tratamento oxidativo de superfície de MWCNTs utilizando descarga por plasma AC.....	65
3.3.1	Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Raman	65
3.3.2	Caracterização de MWCNTs por espectroscopia de infravermelho (FTIR)	66
3.3.3	Análise da dispersão em diferentes solventes	67
3.3.4	Análise do comprimento dos nanotubos antes e após tratamento plasma AC.....	74
3.4	Medidas de condutividade elétrica dos nanotubos de carbono e outros materiais carbonosos.....	76
3.4.1	Valores de condutividade elétrica em função da tensão de compactação.....	76
3.5	Resumo de resultados	78
4	OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ÓTIMOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS PA12/MWCNTS POR SLS	80
4.1	Materiais e métodos	80
4.1.1	Poliamida particulada	80
4.1.2	Nanotubos de carbono	81
4.1.3	Proporções utilizadas e método de mistura	81
4.1.4	Definição de parâmetros para o processamento	82
4.1.5	Técnica de mistura e preparação dos corpos de prova para otimização dos parâmetros de processo	83

4.1.6	Ensaio mecânico e medidas de densidade	85
4.2	Resultados e discussão.....	86
4.2.1	Resultados referentes à otimização de parâmetros pela análise da densidade volumétrica.....	86
4.2.2	Resultados referentes a otimização de parâmetros pela análise da densidade aparente.....	89
4.2.3	Análise dos resultados de densidades volumétrica e densidade aparente.....	91
4.2.4	Resultados referentes à otimização de parâmetros pela análise do módulo de flexão.....	95
4.2.5	Resultados referentes à otimização de parâmetros pela análise da tensão a 10% de deformação.....	97
4.2.6	Obtenção dos parâmetros otimizados de processamento através da otimização múltipla das respostas analisadas.....	99
4.3	Propriedades mecânicas relacionadas à adição de MWCNTs.....	101
4.4	Resumo dos resultados	103
5	COMPÓSITOS PROCESSADOS COM PARÂMETROS OTIMIZADOS	105
5.1	Materiais e métodos	105
5.1.1	Ensaio dinâmico-mecânico (DMA).....	105
5.1.2	Análise morfológica	106
5.2	Resultados e discussão.....	106
5.2.1	Módulos de armazenamento e tangente de perda	106
5.2.2	Comportamento sob fadiga.....	107
5.2.3	Sobreposição tempo-temperatura (TTS).....	109
5.3	Microestrutura	112
5.4	Resumo dos resultados	118
6	FABRICAÇÃO DE COMPONENTE COM GRADIENTE FUNCIONAL DE PA12/MWCNTS.....	119
6.1	Fabricação do componente FGM de PA12/MWCNTs por SLS.....	120
6.2	Microestrutura do componente FGM de PA12/MWCNTs.....	123
6.3	Resumo dos resultados	126
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
7.1	Conclusões.....	127
7.2	Recomendações para trabalhos futuros	129
8	REFERÊNCIAS.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das etapas experimentais do trabalho.....	18
Figura 2: Sistemas de prototipagem vendidos mundialmente (Kruth, 2007).	21
Figura 2: Ilustração esquemática do equipamento SLS utilizado no trabalho (Paggi, 2007).....	23
Figura 3: Exemplo de estratégias de varredura do feixe laser (adaptado de Beal, 2005).	24
Figura 4: Representação esquemática do efeito escada (Netto, 2003).	26
Figura 5: Relação entre o efeito da forma da partícula e a densidade relativa (German, 1994).	26
Figura 6: Ilustração esquemática do processo de coalescência das partículas de polímero (Narkis e Rosenzweig, 1995).	28
Figura 8: Estrutura molecular do monômero de PA12.	30
Figura 7: Moléculas C_{60} e C_{70} , respectivamente (fulerenos) (Wilson, 2002).....	31
Figura 8: Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado (Couto, 2006).....	32
Figura 9: Exemplos de estruturas de nanotubos, <i>armchair</i> , zig-zag e quiral respectivamente (Couto, 2006).	32
Figura 10: Representação esquemática de nanotubos de carbono de múltiplas e única camada (Antonucci, 2003).....	33
Figura 11: Diferentes tipos de MWCNTs possíveis (Banks, 2006).....	34
Figura 12: Representação esquemática de aparato utilizado no processo de descarga por arco (Journet, 1998).	35
Figura 13: Constituintes fundamentais de um equipamento de ablação a laser (Hinojosa, 2007).	35
Figura 14: Arranjo experimental de equipamento CVD (Hinojosa, 2007)	36
Figura 15: Imagem de nanotubos de carbono em microscopia de transmissão (Chen, 2006).....	37
Figura 16: Nanotubos de carbono observados por microscopia eletrônica de varredura. (a) não tratados e (b) tratados (Zhu, 2006).	37
Figura 17: Esquema experimental de um espectrômetro Raman (Souza, 2003).....	39
Figura 18: Gráfico típico de espectro Raman para SWCNTs (Química Universal, 2004).	39
Figura 19: Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho (Unesp, 2007).....	40
Figura 20: Representação esquemática de CNT após tratamento químico superficial de oxidação (Goyanes, 2007).	42
Figura 21: MWCNTs tratados com $HNO_3:H_2SO_4$ (1:3) a 70 °C por 5 horas (Porro, 2007).....	43

Figura 22: Esquema do fenômeno de transferência térmica entre carga e matriz durante sinterização (a,b). Formação e crescimento de contatos e atuação como agente nucleante (c,d) (adaptado de Wagner, 2004).....	45
Figura 23: Condutividade DC versus %p MWCNT em matriz de policarbonato (Potschke, 2003). ..	48
Figura 24: Módulo elástico e alongamento do compósito MWCNTs/PA1010 fabricados por polimerização in-situ em função da fração de nanotubos adicionada (Zheng, 2006).	51
Figura 25: Aparato experimental para a realização de medidas de condutividade. Fonte de corrente e eletrômetro (esquerda), prensa hidráulica para compactação do pó em matriz isolante e célula de carga (direita).....	56
Figura 26: Sobreposição de espectros Raman de MWCNTs após diferentes tempos de tratamento. ..	57
Figura 27: Sobreposição de espectros de infravermelho dos MWCNTs sob diferentes tempos de tratamento.....	59
Figura 28: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (100X).....	60
Figura 29: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (500X).....	61
Figura 30: Imagens apresentando um comparativo de decantação para amostras tratadas sob refluxo em peróxido de hidrogênio. (1) água destilada, (2) água oxigenada, (3) álcool isopropílico, (4) acetona, (5) DMSO, (6) DMF, (7)THF e (8) clorofórmio.	62
Figura 31: Gráfico de espalhamento por amostra.	64
Figura 32: Sobreposição de espectros Raman de MWCNTs, antes e após tratamentos.....	65
Figura 33: Sobreposição de espectros de infravermelho em diferentes tempos de tratamento.	67
Figura 34: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (100X).....	68
Figura 35: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (100X).....	69
Figura 36: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (500X).....	70
Figura 37: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (500X).....	71
Figura 38: Imagens apresentando um comparativo de decantação para amostras tratadas sob descarga de plasma AC. (1) água destilada, (2) água oxigenada, (3) álcool isopropílico, (4) acetona, (5) DMSO, (6) DMF, (7)THF e (8) clorofórmio.....	73
Figura 39: Gráfico de espalhamento por amostragem.	76
Figura 40: Análise da condutividade elétrica do grafite sob diferentes tensões.....	77
Figura 41: Análise da condutividade do negro-de-fumo sob diferentes tensões.....	77

Figura 42: Análise da condutividade do nanotubo de carbono sob diferentes tensões.	78
Figura 43: Sequência experimental para obtenção dos compósitos.	84
Figura 44: Imagem dos corpos de prova em fase de construção.	85
Figura 45: Corpos de prova do material compósito finalizados e retirados da câmara.	85
Figura 46: Superfície de resposta para material puro.	87
Figura 47: Superfície de resposta para compósito com 3,0%p de MWCNTs.	88
Figura 48: Superfície de resposta utilizando velocidade de varredura de 36,3mm/s.	90
Figura 49: Superfície de resposta utilizando velocidade de varredura de 44,5mm/s.	90
Figura 50: Ocorrência de cada faixa de densidade obtida.	92
Figura 51: Análise de primeira ordem da variação de cada fator para densidade volumétrica.	92
Figura 52: Análise de primeira ordem da variação de cada fator para densidade aparente.	93
Figura 53: Imagens da superfície dos corpos de prova construídos com diferentes frações de MWCNTs e densidades de energia, puro (a e b), 0,5%p (c e d), 1,0%p (e e f) e 3,0%p (g e h). .	94
Figura 54: Superfície de resposta do módulo de flexão para velocidades de 36,3mm/s.	96
Figura 55: Superfície de resposta para o módulo de flexão para velocidade de 44,5mm/s.	96
Figura 56: Superfície de resposta referentes a tensão a 10% para potência de 1,35W.	98
Figura 57: Superfície de resposta referentes a tensão a 10% para potência de 4,05W.	98
Figura 58: Superfície de resposta de otimização múltipla para velocidade de 39,9mm/s.	100
Figura 59: Superfície de resposta de otimização múltipla para velocidade de 44,5mm/s.	100
Figura 60: Comparativo de aumento Percentual entre compósitos com fibra de vidro curta (MatWeb, 2008).	103
Figura 61: Módulo de armazenamento (a) e tangente de perda (b) para material puro e compósito. .	107
Figura 62: Comportamento do material e puro e compósito sob carregamento cíclico.	108
Figura 63: Gráfico relacionando o módulo de relaxação em função do tempo, ambos em escala logarítmica.	110
Figura 64: Micrografias de superfície do material puro (a, c e e) e compósito otimizado (b, d e f). .	113
Figura 65: Micrografia de fratura criogênica de corpos de prova em poliamida pura (a, c e e), e compósito (b, d e f).	114
Figura 66: Micrografias de fratura mecânica das amostras de poliamida pura (a, c e e), e material compósito (b, d e f).	115
Figura 67: Detalhe de superfície de fratura mecânica destacando a presença de nanotubos de carbono com boa dispersão.	116
Figura 68: Detalhe de fratura mecânica, evidenciando a presença de cisalhamento durante o rompimento.	117
Figura 69: Imagem da superfície do compósito revelando a presença de nanotubos distribuídos e envoltos em poliamida.	117

Figura 70: Modelo 3D do componente mecânico.....	119
Figura 71: Comparativo entre mancais, FGM (esquerda) e poliamida pura (direita).....	120
Figura 72: Imagem da peça após sua retirada da câmara de construção, ainda envolta em pó solto..	121
Figura 73: Vista em diagonal do mancal logo após a fabricação, ainda sobre a plataforma.....	122
Figura 74: Peça FGM demonstrando os locais de transição de composição.	122
Figura 75: Análise morfológica de diferentes regiões da superfície da peça FGM, com diferentes frações de MWCNTs. Sendo 0,5%p (a e b), 1,0%p (c e d) e 3,0%p (e e f), com diferentes aumentos.	124
Figura 76: Indicação dos locais de transição de composição na peça FGM.....	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Nomenclatura e propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados.....	55
Quadro 2: Razão entre picos D e G de MWCNTs e respectivo percentual de modificação.	58
Quadro 3: Valores estatísticos obtidos no teste.....	63
Quadro 4: Análise de variância entre grupos.	64
Quadro 5: Teste LSD entre grupos.....	64
Quadro 6: Razão entre picos característicos e percentual de modificação.....	66
Quadro 7: Valores obtidos com a análise estatística dos dados referentes ao comprimento dos MWCNTs.....	74
Quadro 8: Análise de variância entre os diferentes grupos de tratamentos.....	75
Quadro 9: Comparação entre grupos.	75
Quadro 10: Resumo do projeto estatístico utilizado.	83
Quadro 11: Análise de variância para densidade volumétrica.	86
Quadro 12: Parâmetros otimizados visando máxima densidade volumétrica.....	88
Quadro 13: Análise de variância para densidade aparente.	89
Quadro 14: Parâmetros otimizados visando máxima densidade aparente.	91
Quadro 15: Análise de variância para módulo de flexão.	95
Quadro 16: Parâmetros otimizados para módulo de flexão maximizado.....	97
Quadro 17: Análise de variância para tensão a 10%.	97
Quadro 18: Parâmetros otimizados para tensão a 10% de deformação.....	99
Quadro 19: Parâmetros obtidos com a otimização múltipla.....	101
Quadro 20: Variação de densidade e propriedades mecânicas com o incremento do percentual de MWCNTs.....	101
Quadro 21: Comparativo entre respostas e fatores experimentais significantes.	103
Quadro 22: Comparativo entre módulo de relaxação e tempo necessário para obtenção dos mesmos.	111
Quadro 23: Variação dimensional verificada após a fabricação.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Siglas	Significado
3DP	<i>Three dimensional printing</i> ou impressora tri-dimensional
ANOVA	<i>Analysis of variance</i> ou análise de variância
CAD	<i>Computer Aided Design</i> ou Fabricação Auxiliada por Computador
CAM	<i>Computer Aided Manufacturing</i> ou Fabricação Auxiliada por Computador
CNT	<i>Carbon nanotubes</i> ou nanotubos de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> ou deposição química de vapor
DMA	<i>Dynamical Mechanical analysis</i> ou Análise dinâmico-Mecânica
DOE	<i>Design of experiments</i> ou Projeto de experimento
FGM	<i>Functionality graded materials</i> ou Materiais com gradiente funcional
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HNO ₃	Ácido nítrico
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MWCNT	<i>Multi-wall carbon nanotubes</i> ou nanotubos de carbono de múltiplas paredes
MWNT	<i>Multi-wall nanotube</i> ou nanotubos de múltiplas paredes
Nd:YAG	Neodínio ítria alumina garnets
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PEUAPM	Polietileno de ultra-alto peso molecular
RBM	<i>Radial breathing mode</i>
RM	<i>Rapid Manufacturing</i> ou Fabricação Rápida
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RT	<i>Rapid Tooling</i> ou Ferramental rápido
SL	<i>Stereolithography</i> ou Estereolitografia
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i> ou Sinterização Seletiva a Laser
SWNT	<i>Single-Wall nanotubes</i> ou nanotubos de única parede
TG	<i>Thermogravimetric Analysis</i> ou Análise Termogravimétrica
Tg	<i>Glass transition temperature</i> ou Temperatura de transição vítrea
UV	<i>Ultraviolet Radiation</i> ou Radiação Ultravioleta ou luz ultravioleta.

RESUMO

A fabricação rápida de componentes poliméricos é uma alternativa na obtenção de geometrias complexas para as mais variadas aplicações. A tecnologia de fabricação, que compreende a sobreposição de camadas sucessivas de material particulado e sinterização por laser (SLS, *Selective Laser Sintering*), apresenta enorme potencial de integrar liberdade de forma, com a possibilidade de variação composicional em determinados volumes do componente. Neste contexto, a obtenção de propriedades específicas pode ser alcançada com o emprego de materiais especiais em conjunto com os tradicionalmente utilizados. A adição de nanotubos de carbono (CNTs) ao material particulado, mais especificamente a poliamida, pode dar origem a nanocompósitos com propriedades interessantes para o setor aeroespacial, como: elevada resistência mecânica e propriedades elétricas e térmicas incomuns à maioria dos materiais poliméricos. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de peças com gradiente funcional, fabricados pela técnica de Sinterização Seletiva a Laser, a partir de compósitos de Poliamida 12 (PA12) e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs). Para a obtenção das propriedades mecânicas otimizadas foram estudadas etapas de tratamento de superfície dos nanotubos, com o objetivo de melhorar sua interação com a matriz. Estudos para obtenção de parâmetros otimizados de processamento foram realizados com compósitos PA12/MWCNTs, com o intuito de aumentar a resistência mecânica em relação à base polimérica. As análises microestruturais e das propriedades mecânicas foram obtidas por ensaios dinâmico-mecânicos e microscópio eletrônico de varredura. Um modelo de componente mecânico exibindo um gradiente de composição foi confeccionado e analisado. Foram obtidos aumentos percentuais em termos de propriedades mecânicas na ordem de 20% com a adição de 1,0% em massa de nanotubos de carbono. A incorporação de 3%p da mesma carga apresentou decréscimo dessas propriedades mecânicas. A fabricação de componentes com gradiente de composição apresentou características interessantes quanto à morfologia e robustez, mostrando as potencialidades deste desenvolvimento para aplicações no setor aeroespacial, principalmente em componentes de satélite.

ABSTRACT

The rapid manufacturing of polymeric parts is an alternative to obtain complex shapes for different applications. Selective laser Sintering (SLS) is a rapid manufacturing technology that presents a great potential to integrate freeform with the possibility of compositional change in the volume of the part through overlapping of successive layers of powder material. In this context, the achievement of specific properties can be obtained with the use of special materials together with common used materials. The addition of carbon nanotubes (CNTs) to the powder material, more specifically the polyamide, can form nanocomposites with interesting properties for aerospace industry, such as: high mechanical strength and unusual thermal and electrical properties for the many kinds of polymeric materials. The main objective of this work is to obtain parts with functional gradient from composites of Polyamide 12 (PA12) and multiple walled carbon nanotubes (MWCNTs), manufactured by the Selective Laser Sintering technique. In order to obtain the desired mechanical properties, it will be necessary steps of surface treatment of the nanotubes with the objective to improve its adhesion properties. Subsequent obtaining the mixture, it will be studied and optimized the processing parameters of the composites during the selective laser sintering process aiming at increase of the mechanical strength compared with the pure matrix material. The microstructural analysis and mechanical properties will be evaluated using dynamical mechanical and scanning electron microscope. A mechanical component consisting on a demonstrative character displaying a gradient of composition was made and analyzed. Percentage increases were achieved in flexural modulus and stress in the order of 20% with the addition of 1.0%wt of carbon nanotubes. The incorporation of 3%wt the same filler has provided decrease of mechanical properties. The manufacture of functionality graded components on the Y axis become possible, presenting interesting features on the morphology and mechanical consistency, showing the potential of this development for applications in the aerospace sector, especially in satellite components.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de sinterização seletiva a laser (SLS, *Selective Laser Sintering*) juntamente com a técnica de materiais com gradientes funcionais (FGMs, *Functionally Graded Materials*) pode suprir tecnologicamente a crescente demanda para produtos e processos inovadores. Através da fabricação de FGMs de poliamida e nanotubos de carbono (CNTs, *Carbon Nano Tubes*), podem ser obtidos componentes que apresentam propriedades específicas de acordo com determinada aplicação.

O princípio dos FGMs é a fabricação de componentes com variação espacial de propriedades através da variação gradual de composição química, microestrutura ou macroestrutura. Assim, é possível obter em um mesmo componente, propriedades físico-químicas distintas em diferentes regiões do seu volume (Kieback, 2003). De acordo com Miyamoto (1999), a obtenção do gradiente funcional pode ser separada de acordo com o processo de fabricação utilizado, neste caso os processos de fabricação por adição de camadas fariam parte do método de *Bulk processing technology*, a qual envolve o processamento de pós e eliminação de porosidade.

Desde os anos 80, pesquisadores buscam aprimorar processos de fabricação capazes de produzir componentes FGMs em formas complexas e materiais diversos. Recentemente, devido a limitações dos processos até então estudados, pesquisadores começaram a investigar a utilização de tecnologias de fabricação rápida (RM, *Rapid Manufacturing*) para obter FGMs com geometrias complexas e com diferentes gradientes (Beal, 2005; Hopkinson et al, 2005; Kulman, 2006).

Os CNTs possuem estruturas com propriedades físico-químicas distintas que podem gerar produtos mais leves e resistentes. Em aplicações eletrônicas, CNTs podem ser utilizados na fabricação de *microchips*, baterias inteligentes, telas de emissão de campo (*field emission displays*), dentre diversas outras aplicações (Bogue, 2004; Wu, 2007).

Já existem alguns produtos de alto valor agregado que utilizam estas tecnologias em sua fabricação (raquete de tênis, pára-choque de automóveis, escudos de reentrada de ônibus aeroespacial, fabricados pela técnica de laminação de mantas de fibras picadas ou em malhas e resinas termofixas) (Rezende, 2000). No entanto, existem muitas aplicações a serem ainda estudadas e desenvolvidas comercialmente, destacando ainda que os produtos citados anteriormente são fabricados com matérias-primas de ponta, incluindo nestas, os nanotubos de carbono, porém, os processos de fabricação empregados são de certa forma convencionais, apresentando limitações principalmente no que diz respeito a forma. Processos que utilizam tecnologias avançadas apresentam custos relativamente altos, porém, o valor agregado obtido pode compensar os investimentos iniciais.

Com o uso da tecnologia de fabricação rápida de sinterização seletiva a laser, é possível fabricar com liberdade de forma, componentes em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Para polímeros, as propriedades dos materiais processados são muitas vezes inferiores às propriedades dos materiais injetados em moldes. A moldagem por injeção é um processo tradicional destinado à produção de grandes séries, onde podem ser injetados diferentes materiais poliméricos. O processo SLS é recomendado para a fabricação de poucas peças e com geometria complexa sendo que o material base mais utilizado na SLS, atualmente, é a poliamida (PA) (Kruth, 2007). Isto se deve principalmente, as elevadas propriedades mecânicas obtidas, quando comparada a outros materiais termoplásticos, além de sua facilidade de processamento. Tendo em vista o custo elevado do ferramental necessário para o processo de injeção, e dependendo do número e tamanho das peças a serem fabricadas, a sinterização a laser pode se tornar competitiva em relação ao custo e a qualidade dos componentes finais, sendo uma alternativa interessante para o setor aeroespacial.

Uma maneira de melhorar as propriedades dos componentes a base de PA processada por SLS pode vir através da adição de CNTs em diferentes proporções junto ao pó. Os CNTs podem melhorar a resistência mecânica do compósito a base de PA com aumento do módulo de elasticidade, dureza e resistência a ruptura. Além do aumento na capacidade de transferir calor e diminuição da resistividade elétrica que pode acarretar em novas aplicações. Devido aos métodos de síntese utilizados na obtenção de CNTs, como: ablação por laser, descarga por arco e deposição química de vapor, serem ainda compostos de técnicas experimentais com elevado grau de rejeitos (Ferreira, 2003), o preço de CNTs ainda é elevado. Para reduzir custos e buscar a otimização de forma e função, a fabricação de componentes com gradientes de composição dos CNTs e da PA poderia ser empregada. Assim, os componentes fabricados possuiriam regiões mais ricas em CNTs somente aonde fosse requerido pela função desempenhada pelo componente.

O pequeno número de pesquisas envolvendo o processamento do referido compósito pela técnica de sinterização a laser demanda uma atenção especial em relação ao ajuste dos parâmetros experimentais, bem como uma avaliação dos reais benefícios e potencialidades em relação a possíveis aplicações.

1.1 *Objetivo*

O objetivo deste trabalho é investigar a fabricação de componentes a base de nanocompósitos com gradiente funcional utilizando poliamida 12 e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs), utilizáveis no setor aeroespacial, através da sinterização seletiva a laser. Adicionalmente, o trabalho visa estudar os parâmetros de processamento empregados para melhorar as propriedades mecânicas do compósito formado, visando principalmente, o aumento de rigidez e aumento da tensão de ruptura.

1.2 *Metas*

Para atingir o objetivo proposto, foram estabelecidas as seguinte metas:

- Desenvolver um método eficiente de tratamento de superfície dos nanotubos de carbono para uma melhor dispersão em matrizes poliméricas polares;
- Caracterizar os nanotubos tratados por espectroscopia Raman e de Infravermelho, visando comprovar as modificações superficiais pretendidas;
- Medir e comparar a condutividade elétrica dos MWCNTs utilizados neste trabalho com outras cargas condutoras usuais;
- Determinar as proporções a serem misturadas e otimizar os parâmetros de processamento para o material puro e seus compósitos;
- Caracterizar as propriedades mecânicas e a microestrutura dos corpos de prova obtidos;
- Construção de um componente com gradiente funcional de PA12/MWCNTs.

1.3 *Metodologia*

A Figura 1 apresenta de modo cronológico, as etapas realizadas neste trabalho. De acordo com a disposição dos quadros, a realização e análise dos resultados para os tratamentos químicos de superfície foi mantida em paralela aos trabalhos de otimização de parâmetros de processo bem como dos testes dinâmicos e a fabricação do componente com gradiente funcional.

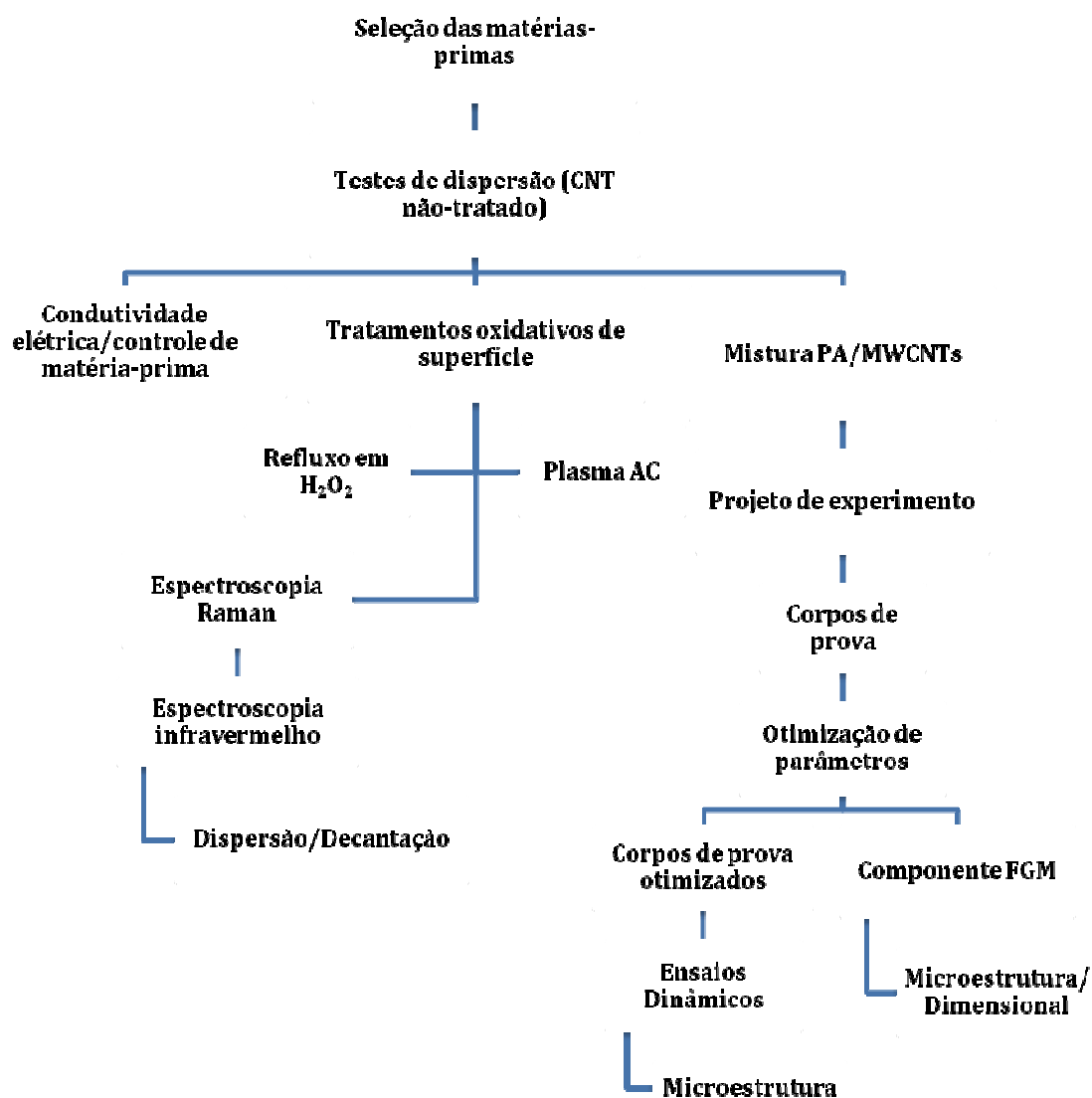


Figura 1: Fluxograma das etapas experimentais do trabalho.

1.4 Organização e descrição dos capítulos

O capítulo 2 foi dedicado a uma revisão teórica abrangendo de modo geral, a tecnologia de prototipagem rápida, mais especificamente a sinterização seletiva a laser e suas principais variáveis do processo. A estrutura, características morfológicas, técnicas de obtenção e caracterização de nanotubos de carbono foi abordada de forma mais aprofundada, devido ao caráter inovador deste material. Uma quantidade considerável de resultados experimentais retirados de artigos científicos foi citada ao final deste capítulo. As discrepâncias entre resultados obtidos para propriedades mecânicas e elétricas fizeram parte desta discussão.

O capítulo 3 aborda os testes iniciais de dispersão dos nanotubos sem tratamento, em diversos solventes. Foram desenvolvidos diferentes métodos de tratamento químico de superfície, sendo um deles uma oxidação utilizando peróxido de hidrogênio (10%) como agente oxidante. Os tratamentos químicos com peróxido de hidrogênio foram selecionados devido à menor periculosidade de manipulação e menor potencial de oxidação se comparado a ácidos como o nítrico e sulfúrico, também bastante utilizados. Devido a pouca experiência com as técnicas e poucos resultados experimentais encontrados em literatura, este possibilitou um maior campo de exploração e variação das etapas do processo. Tratamento por refluxo foi efetuado devido a maior quantidade de informações em literatura, apesar de necessitar tempos longos de tratamento e vidraria específica. Outro tratamento alternativo utilizando descarga por plasma AC em câmara de vácuo foi realizado na tentativa de explorar um método não convencional e com potencial bastante grande de redução nos tempos de reação, de horas para minutos. No capítulo ainda se encontram caracterizações complementares utilizando espectroscopia Raman, infravermelho, decantação e distribuição média dos tamanhos antes e após tratamentos para ambos os processos investigados. Análises estas realizadas com o intuito principal de comprovar qualitativa e quantitativamente as modificações químicas pretendidas. Ao final do capítulo consta uma comparação das propriedades elétricas da carga utilizada neste trabalho, bem como seus potenciais competidores neste quesito (negro-de-fumo e grafite).

O capítulo 4 aborda as técnicas de mistura utilizadas e definidas como sendo as que possuíam maior probabilidade de obtenção de uma mistura homogênea entre PA12 e MWCNTs não tratados. Lembrando que devido a necessidade de trabalho com partículas de maior esfericidade, não foi possível neste primeiro momento a mistura a partir do polímero fundido, ou seja, em extrusora ou misturador, como verificado na maioria dos trabalhos referenciados. Neste caso foi realizada apenas uma mistura mecânica. A construção dos corpos de prova na máquina de SLS também foi descrita, além da determinação das limitações da máquina em termos de software, onde se definiu as faixas de potência do laser, velocidade do feixe que foram posteriormente utilizados no projeto experimental final. Um projeto fatorial completo com três fatores experimentais (potência do laser, velocidade do feixe e fração de nanotubo), foi executado aleatoriamente. As respostas (densidade aparente e volumétrica, tensão a 10% e módulo de flexão) foram analisadas no sentido de otimizar os valores visando a maximização dos mesmos. As análises estatísticas foram feitas individualmente para conhecimento de particularidades de cada resposta. As análises mecânicas fizeram parte da discussão, além da análise de sinterabilidade e homogeneidade.

Após a obtenção de parâmetros e fatores experimentais otimizados, corpos de prova foram construídos nestas condições e testados dinamicamente em ensaios mais complexos, como fadiga, determinação das componentes do módulo complexo e correlação tempo-temperatura. Tendo em vista o tempo relativamente longo para realização destes ensaios e desgaste do equipamento, optou-se por selecionar somente os parâmetros ótimos além de um número reduzido de amostras. Gráficos comparativos, discussão das principais características observadas e análise microestrutural das amostras fizeram parte do capítulo 5. Um componente com gradiente funcional de propriedades mecânicas foi fabricado com o intuito de comprovar a possibilidade de utilização da técnica proposta como meio de obtenção de peças FGM com aplicações específicas, principalmente para indústria aeroespacial. As características de superfície e microestrutural deste componente fizeram parte do capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fabricação Rápida

A indústria busca agilidade cada vez maior no desenvolvimento de produtos e serviços, além de uma demanda contínua e a possibilidade de rápidas modificações de projeto sem implicar em custos proibitivos no seu desenvolvimento. Neste contexto, a fabricação rápida busca suprir estas necessidades com a possibilidade de obtenção de geometrias complexas e baixo custo relativo. A fabricação rápida é utilizada tanto na confecção de protótipos quanto na fabricação de ferramentais (*rapid tooling*), estes considerados métodos de produção indiretos. A fabricação direta de peças se mostra possível e surge como uma poderosa alternativa para fabricação de componentes complexos e com elevado valor agregado.

A utilização das tecnologias de fabricação rápida vem se tornando cada vez mais comum em empresas e institutos de pesquisa. A descoberta de diferentes potencialidades para estas técnicas exige cada vez mais um estudo aprofundado e investigativo das mesmas. A Figura 2 apresenta o crescente aumento de demanda de máquinas de prototipagem rápida comercializadas mundialmente.

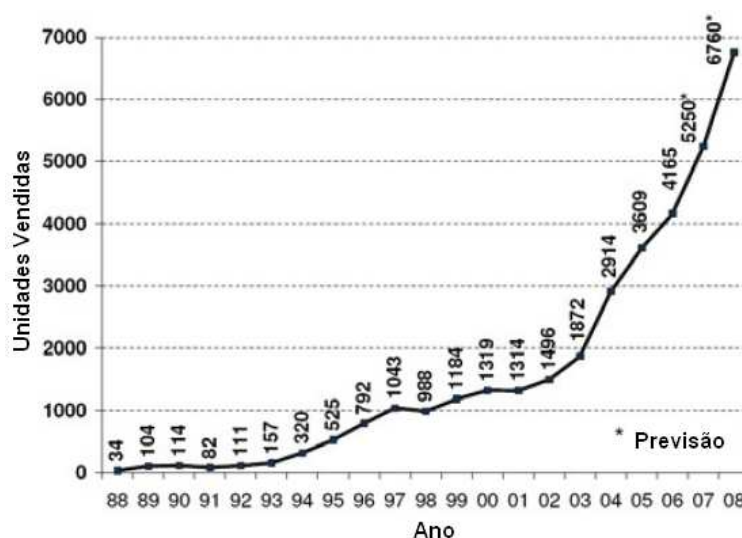


Figura 2: Sistemas de prototipagem vendidos mundialmente (Kruth, 2007).

Diversas técnicas são empregadas para a fabricação de protótipos, as mais empregadas são (Jacobs, 1996): estereolitografia (SL, stereolithography), impressão tridimensional (3DP, 3 Dimensional Printing), modelagem por fusão e deposição (FDM, Fused Deposition Modeling) e a sinterização seletiva a laser (SLS).

2.2 Sinterização Seletiva a Laser

A tecnologia SLS, por utilizar materiais termoplásticos usuais, é a técnica mais promissora quando a intenção é produzir peças complexas e com propriedades características diretamente de um modelo computacional. Vale lembrar que a técnica de FDM também utiliza materiais termoplásticos em seu processo (Volpato, 2007), porém, a precisão obtida com esta técnica é inferior se comparada a SLS, uma vez que nesta a camada é delimitada por um feixe laser de diâmetro extremamente fino. Já no processo de FDM devido à deposição de um filamento de material, o qual apresenta superfície arredondada, gera um acabamento superficial de qualidade bastante inferior, pela presença de ondulações.

A sinterização seletiva a laser consiste em uma das mais conhecidas técnicas de fabricação rápida existentes no mercado. Este processo utiliza material particulado como base, podendo este ser: metálico, cerâmico ou polimérico. A diversidade de materiais e conseqüentemente de propriedades consistem no grande diferencial desta técnica em relação a outros processos de prototipagem rápida. Segundo Cooper (2001), a técnica de SLS foi desenvolvida primeiramente para duas aplicações principais: modelos conceituais e protótipos funcionais.

O processo SLS funciona, assim como as demais tecnologias de prototipagem rápida, pela adição sucessiva de camadas de material. O material particulado é depositado sobre uma plataforma móvel no eixo z, esta é aquecida por meio de resistências elétricas que possibilitam a manutenção do material a uma temperatura na faixa de 20 a 30 °C abaixo de sua temperatura de fusão. Lâmpadas auxiliares de infravermelho localizadas sobre a plataforma auxiliam na manutenção da temperatura do pó e também do ambiente interno a câmara de construção. A energia necessária para a sinterização (união), entre as partículas é provida por um feixe contínuo de laser CO₂. A camada fina de material depositada previamente é varrida pelo feixe laser, sinterizando regiões específicas, determinadas de acordo com instruções de um arquivo CAM (*Computer Aided Manufacturing*) (Jacobs, 1996; Zheng, 2006). Terminada esta etapa a plataforma é movimentada para baixo e uma nova camada de pó é depositada em sua superfície através de um funil que armazena pó solto. Então, o processo anteriormente descrito é repetido, camada por camada até o término da fabricação do componente. Em etapas posteriores retira-se o pó solto, o qual serve de suporte natural para a peça, e se necessário é realizado algum acabamento superficial. Lembrando que esta metodologia de processamento é utilizada para materiais poliméricos. O esquema do equipamento utilizado neste trabalho e seus principais constituintes estão apresentados na Figura 3 .

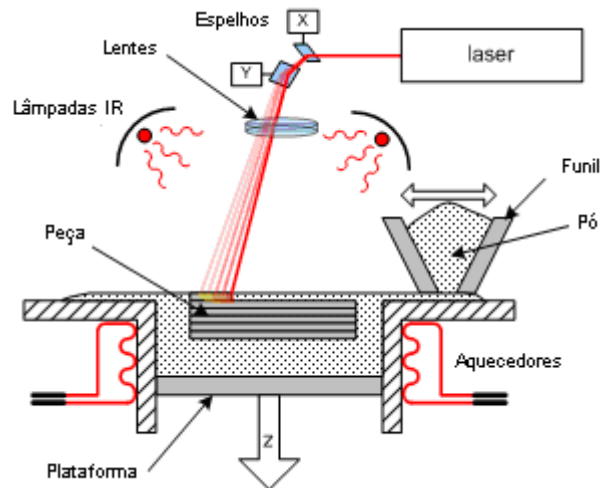


Figura 3: Ilustração esquemática do equipamento SLS utilizado no trabalho (Paggi, 2007).

O processamento de diferentes materiais por SLS se torna possível pela flexibilidade de variação de alguns parâmetros “chave” de processamento. Esses são: densidade de energia fornecida pelo laser, temperatura de pré-ativação, estratégia com a qual o laser percorre a superfície do pó, atmosfera interna da câmara, espessura de camada e características geométricas e superficiais do pó.

2.2.1 Densidade de energia

A densidade de energia consiste na medida de energia fornecida pelo laser por unidade de área. Esta é influenciada por três fatores: potência do laser, diâmetro do feixe e velocidade de varredura. A potência pode ser correlacionada à intensidade instantânea do feixe, enquanto que a velocidade de deslocamento determina o tempo no qual esta determinada energia permanece sobre o pó. A penetração, ou seja, altura da camada sinterizada em cada passada do laser é expressamente determinada pela combinação dos principais parâmetros, citados anteriormente.

A densidade de energia pode então ser calculada pela Eq.1, onde ρ_e (J/mm^2), é a densidade de energia, P (W) é a potência do laser, v (mm/s) a velocidade de varredura e d é o diâmetro do feixe laser (mm) na superfície de pó. (Steen, 1991).

$$\rho_e = P / (v \cdot d) \quad (1)$$

2.2.2 Temperatura de pré-ativação

A temperatura na qual se mantém a plataforma de construção é determinante para evitar empenamento e para obtenção do grau de sinterização desejado ao final do processo. Segundo Caulfield et al (2007), o pó deve ser mantido a uma temperatura de apenas 10 a 20 °C abaixo de sua temperatura de fusão quando se trata de polímeros semi-cristalinos,

servindo como um pré-ativador do mecanismo de sinterização, fazendo com que o laser tenha a função de fornecer apenas esta pequena variação de energia necessária para que ocorra a união entre as partículas e conseqüente coalescimento. Vale lembrar que ao processar materiais de caráter amorfo deve ser tomada como referência sua temperatura de transição vítrea (T_g).

2.2.3 Estratégia de construção

A estratégia de construção consiste na programação com a qual o feixe laser varre a superfície do pó de maneira a sinterizá-lo. As diferentes trajetórias possíveis podem ocasionar diferentes taxas de transferência de calor ao material, variando assim, as características de sobreposição entre passadas, bem como a profundidade de sinterização obtida. As variações destas características podem trazer mudanças significativas nas propriedades mecânicas das peças confeccionadas, além de alteração nas características de acabamento superficial e precisão dimensional.

Para um melhor entendimento, pode ser citado como exemplo as diferenças em termos da energia recebida e intervalo de incidência, entre dois tipos de trajetória: zigue-zague e zague (Figura 4).

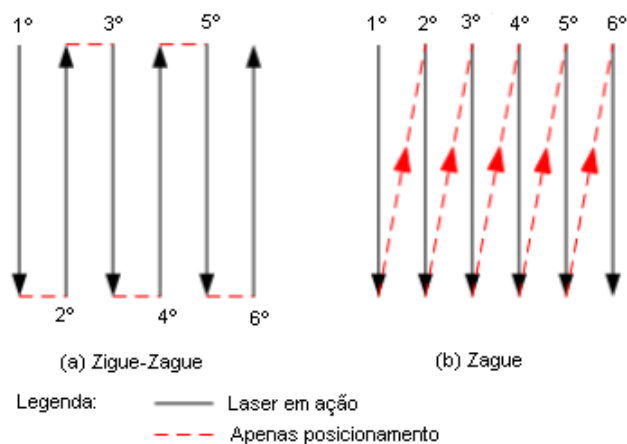


Figura 4: Exemplo de estratégias de varredura do feixe laser (adaptado de Beal, 2005).

Com a trajetória zague, o feixe laser inicia sua ação sempre no mesmo lado da peça e percorre a mesma direção, assim, até que o local em que se iniciou a varredura receba novamente a radiação, tem-se o período de tempo que o feixe percorre o restante da peça. Neste período de tempo o local citado pode perder calor e o material adjacente já poderá ter dado início ao processo de solidificação.

Quando a trajetória utilizada é a zigue-zague, a incidência tem início em uma extremidade da peça e quando chega a outra, dá início a uma nova trajetória, agora de retorno, no mesmo local. Assim, as duas extremidades recebem calor mais constantemente, sem tempo para um eventual resfriamento da região. Isso pode modificar a microestrutura local devido a efeitos cinéticos. Ainda, pode ocasionar diferentes comportamentos em relação à retração das peças, sendo então determinantes no controle de problemas de processo como o empenamento.

A trajetória de deslocamento do feixe determina também diferentes características e tempos de permanência sobre o material. Neste sentido, o modo zigue – zague apresenta menor tempo no qual o laser permanece desligado para deslocamento, já que ao término de uma passada, a outra é imediatamente iniciada no sentido contrário. Estes períodos de tempo em que ocorre reposicionamento do feixe podem ser denominados como “tempos mortos”.

2.2.4 Atmosfera da câmara

O controle da atmosfera gasosa na qual o material polimérico é mantido durante o processamento, consiste em uma importante variável de processo. A manutenção do polímero a uma temperatura relativamente elevada (próxima a sua temperatura de fusão) torna mais provável a ocorrência de reações entre a superfície do material e o ambiente. Neste sentido, as máquinas de SLS comerciais operam com um fluxo de gás inerte no interior da câmara, visando à manutenção da integridade da cadeia polimérica e conseqüentes propriedades mecânicas finais da peça. A maior parte dos equipamentos opera com atmosfera de nitrogênio (Oliveira, 2007). Porém, podem ser utilizados outros gases como: argônio ou mistura entre este e nitrogênio.

2.2.5 Espessura de camada

A espessura de camada de material depositado sobre a plataforma é um importante fator para controle tanto das propriedades mecânicas finais da peça, quanto àquelas relacionadas com as características de acabamento superficial e resolução de detalhes. Segundo Hardro (1998), a espessura de camada é um dos fatores de maior influência sobre a qualidade da peça. Considerando o efeito estético, camadas espessas diminuem a capacidade de resolução de geometrias complexas e agravam um problema que ocorre com peças fabricadas por prototipagem rápida, conhecido como efeito escada. Este consiste na ocorrência de descontinuidades na superfície da peça, devido ao efeito da adição de

camadas. Um desenho esquemático evidenciando o efeito escada é apresentado na Figura 5, a qual sugere que a diminuição na espessura das camadas irá reproduzir melhor o modelo 3D CAD gerado.

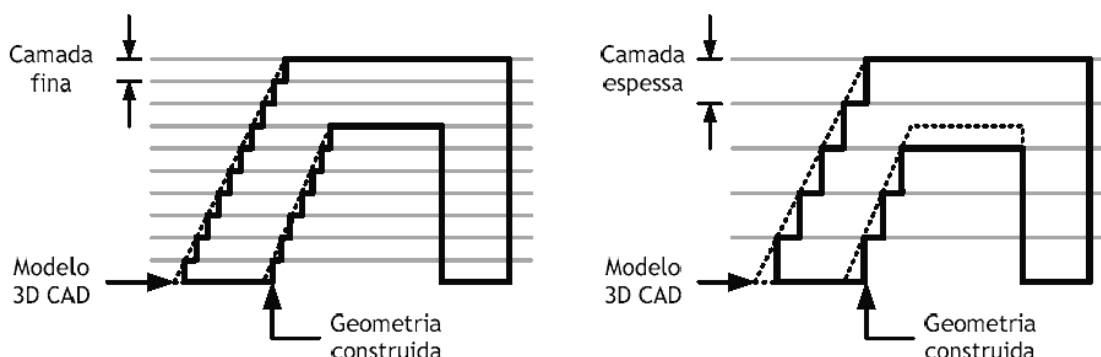


Figura 5: Representação esquemática do efeito escada (Netto, 2003).

2.2.6 Características geométricas e superficiais das partículas

Analisando as características do pó polimérico utilizado no processo SLS, dois fatores são de fundamental importância: a forma das partículas e sua distribuição granulométrica (Figura 6). Outro fator que pode ser levado em consideração consiste nas características de superfície do pó. Esta depende intimamente dos elementos químicos e ligações que se encontram expostas e susceptíveis a algum tipo de reação com o ambiente.

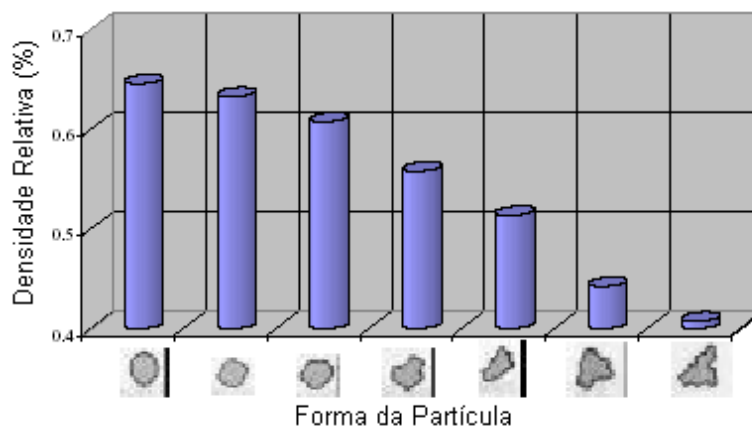


Figura 6: Relação entre o efeito da forma da partícula e a densidade relativa (German, 1994).

Para melhorar as características de densidade na compactação do pó, pode ser feita uma otimização nas características de forma e estado da superfície. Partículas regulares, equiaxiais, tendem a um arranjo mais eficiente durante sua deposição, aumentando a densidade do pó solto. Sua mobilidade também se torna facilitada com esta configuração, auxiliando a deposição da camada de pó (German, 1994).

Estudos feitos por McGeary (1961) utilizaram métodos de distribuição granulométrica multimodal. Seus resultados identificaram que a razão ideal entre pós grosseiros e finos consistia em 1:7. Com esta relação foi possível obter uma densidade máxima de 0,84. Assim, partículas pequenas ficam nos espaços vazios entre as partículas maiores. Este procedimento recebe o nome de distribuição multimodal.

Uma distribuição multimodal com partículas de tamanhos ainda menores, pode, em alguns casos, elevar o valor de densidade obtido. Entretanto pós muito finos podem ter suas partículas agregadas, devido a grande área/energia superficial e possibilidade de ocorrência de forças eletrostáticas, prejudicando a compactação do pó devido a formação de aglomerados.

Na sinterização seletiva a laser as características citadas acima são determinantes, principalmente, devido a espessura muito reduzida da camada de pó depositada.

2.2.7 Polímeros, compósitos, blendas e FGMs processados por SLS

Na sinterização de polímeros são observados quatro eventos principais (Narkis e Rosenzweig, 1995):

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

As partículas de pó adjacentes recebem energia do feixe laser e têm suas moléculas excitadas, proporcionando movimentos de rotação e translação das mesmas. Nas áreas de contato superficial ocorre o início de pontos de fusão e conseqüentemente a formação de *necks* que irão ter seus diâmetros aumentados a medida que o processo de sinterização evolui.

Formados os *necks*, o mecanismo de transporte verificado é o fluxo viscoso. Materiais poliméricos se caracterizam por apresentarem moléculas muito extensas e não apenas movimentação de átomos individuais, característico dos metais. Neste mecanismo de transporte, o índice de fluidez do material utilizado se mostra de fundamental importância, pois demonstra sua característica de escoamento (Leite, 2007). As cadeias poliméricas no estado fundido ganham mobilidade e se emaranham com outras cadeias da partícula adjacente, garantindo a rigidez mecânica do *neck*, após seu resfriamento. Um esquema que ilustra a formação dos *necks* e emaranhamento das cadeias é apresentado na Figura 7 .

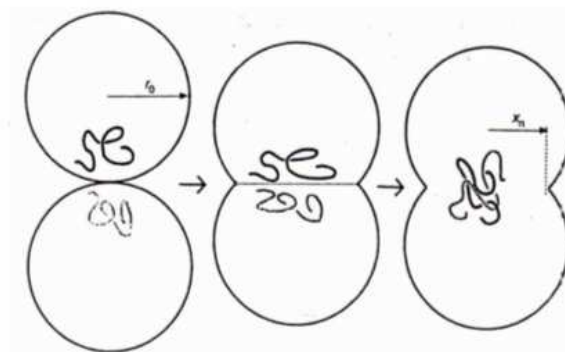


Figura 7: Ilustração esquemática do processo de coalescência das partículas de polímero (Narkis e Rosenzweig, 1995).

Materiais com gradiente funcional são materiais onde ocorrem variações na composição microestrutural ou macroestrutural ao longo de um componente, resultando em variações nas propriedades térmicas, elétricas, ópticas, bioquímicas e/ou mecânicas. De acordo com Shishkovsky (2001), os materiais com gradiente funcional seriam uma geração de materiais compostos caracterizados pela variação contínua de propriedades devido a mudanças de composição e microestrutura no volume do componente.

A dificuldade encontrada para obtenção de materiais com gradiente funcional pode ser atribuída à pouca flexibilidade em processos convencionais, onde a discretização de composição ou propriedades é dificultada e muitas vezes tornam o processo ou os custos inviáveis.

As tecnologias de fabricação rápida cada vez mais se firmam como tecnologias interessantes para obter os FGMs, já que utilizam a técnica de adição de camadas. Estas apresentam grandes vantagens sobre outros métodos de processamento, devido a versatilidade na produção de formas livres e complexas, auxiliado pelos sistemas computacionais CAD/CAM (Shishkovsky, 2001).

A técnica de SLS apresenta vantagens em relação às demais, uma delas consiste no fato da utilização de materiais particulados que possibilitam a inserção de diversos tipos de cargas. Outro aspecto positivo é o controle de parâmetros de processo, que podem ser facilmente variados, atendendo assim a necessidade de cada material utilizado. Esta técnica pode ser útil na obtenção de peças com variações estruturais apenas nas regiões necessárias, como exemplo, peças com características de condução na superfície e de isolamento no centro da mesma. Além disso, a técnica de SLS permite a obtenção de peças sem suporte de construção, já que o próprio pó cumpre esta função e ainda possibilita a utilização de classes distintas de materiais (polímeros, metais e cerâmicos), além da mistura das mesmas. Características como esta imprimem uma elevada versatilidade no que diz respeito as propriedades finais desejadas em um produto. Chung et al (2006) investigaram a

preparação de compósitos entre poliamida 11 e esferas de vidro e o processamento destes por SLS. A partir da técnica de mistura mecânica e empregando métodos estatísticos, foi possível a obtenção de um material com características homogêneas e parâmetros otimizados de processamento.

Dentre os principais trabalhos realizados pode ser citado o estudo e obtenção de compósitos de poliamida e polietileno com hidroxiapatita (Dabbas, 2006), visando a fabricação de *scaffolds* a serem utilizados em regeneração óssea. Kulman (2006) empregou a técnica de SLS para obtenção de compósitos de poliamida e grafite, além de materiais com gradiente funcional visando uma variação de características dielétricas ou fricção do componente. Leite (2007) desenvolveu uma metodologia para obtenção e preparação de blendas poliméricas com diferentes componentes, fabricadas por sinterização a laser. Peças com gradiente funcional nas direções Y e Z foram construídas indicando grande potencial de obtenção de propriedades desejadas para aplicações específicas.

Recentemente, estudos vêm sendo feitos com a intenção de processar materiais poliméricos biodegradáveis, almejando a fabricação de dispositivos intra-cutâneos com propriedades de liberação controlada de fármacos. Para otimizar as propriedades de liberação, estudos envolvendo a fabricação de corpos de prova com gradientes funcionais de porosidade (Salmoria, 2007), também foram investigados e publicados.

2.3 Poliamida 12

Existem diferentes tipos de poliamidas e suas propriedades variam de acordo com o número de carbonos presentes em sua estrutura e conseqüentemente a quantidade de grupamentos amida presentes em um determinado volume de material. Existem algumas características comuns aos diferentes tipos de poliamida, dentre elas: elevada resistência ao impacto e resistência mecânica, moderada dureza e condições de processabilidade que denominam estas como sendo resinas termoplásticas.

De modo geral as poliamidas apresentam características de higroscopicidade, devido principalmente, a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os grupamentos amida e as moléculas de água presentes no ambiente. Se comparado a outros polímeros, as poliamidas apresentam temperaturas de processamentos elevadas, da ordem de 250-300 °C.

Diferente das características comuns apresentadas anteriormente, a poliamida 12 caracteriza-se por apresentar uma temperatura de fusão relativamente baixa (~180 °C), conferindo temperaturas de processamento moderadas. Devido ao número de carbonos presentes em sua cadeia, esta poliamida apresenta uma absorção de umidade bastante baixa, não necessitando de secagem prévia ao processamento. Estas particularidades

apresentadas conferem a este material características favoráveis a sua utilização em SLS, uma vez que suas propriedades mecânicas finais e características de acabamento superficial são bastante próximas de poliamidas mais usuais. A Figura 8 apresenta a estrutura molecular respectiva à poliamida 12.

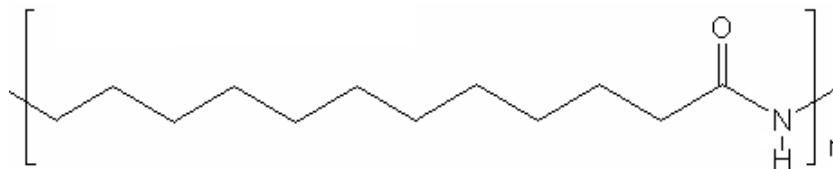


Figura 8: Estrutura molecular do monômero de PA12.

Em termos de sua seleção para material utilizado como matriz em compósitos fabricados por SLS, além da disponibilidade, a classe das poliamidas apresenta maior proximidade a aplicações de engenharia, estando em um patamar intermediário entre polímeros como o polipropileno e outros especiais, como o polissulfeto de fenileno ou poli-éter-éter cetona.

O material especificamente utilizado neste trabalho (PA duraform) apresenta características especiais como elevada resistência quando exposta à ambientes agressivos, excelente acabamento superficial com indicação para fabricação de peças complexas, além de ser um material certificado para utilização in-vivo e passível de sofrer esterilização (3D Systems, 2006).

2.4 Nanotubos de Carbono

Os recentes avanços na tecnologia levaram ao desenvolvimento de métodos cada vez mais específicos para obtenção de materiais com características únicas e possibilidades de aplicação extremamente promissoras. Neste contexto surgiram os primeiros nanomateriais, dentre eles, os nanotubos de carbono, sintetizados pela primeira vez em laboratório por volta de 1991. Segundo Wilson et al (2002), existem cinco áreas em que a nanotecnologia se mostra mais inclinada a aplicações, sendo estas:

- nanotecnologia molecular;
- nanomateriais e nanopós;
- nanoeletrônica;
- nanoótica e nanofotônica;
- nanobiomimética.

Existem alguns processos principais de obtenção de nanomateriais, dentre eles podem ser citados a deposição química de vapor (CVD), descarga por arco, eletrodeposição, síntese sol-gel, moagem ou o uso de nanopartículas naturais.

Nanopartículas podem formar tanto nanomateriais quanto nanopós. Usualmente, pós se tornam os constituintes de um material ou peça pela aplicação de técnicas especiais como compressão, sinterização e irradiação (Guz, 2007).

Em termos práticos, materiais particulados nanométricos são aqueles que apresentam dimensão em alguma direção dentro da faixa de 10 a 100nm. Nanotubos de carbono, por exemplo, apresentam diâmetros de ordem nanométrica e comprimentos da ordem de alguns micrometros.

Existem três formas mais conhecidas na qual o carbono pode ser encontrado. Estas são: grafite, diamante e carbono amorfo. Por volta de 1985 foi descoberta uma nova forma na qual átomos de carbono poderiam estar dispostos, esta era altamente simétrica e recebeu o nome de fulereno (C_{60} ou C_{70}). Esta estrutura se assemelha a uma bola de futebol em que os gomos seriam os anéis hexagonais (C_{60}) ou pentagonais (C_{70}) de carbono. A Figura 9 traz uma representação dos tipos de fulereno citados anteriormente.

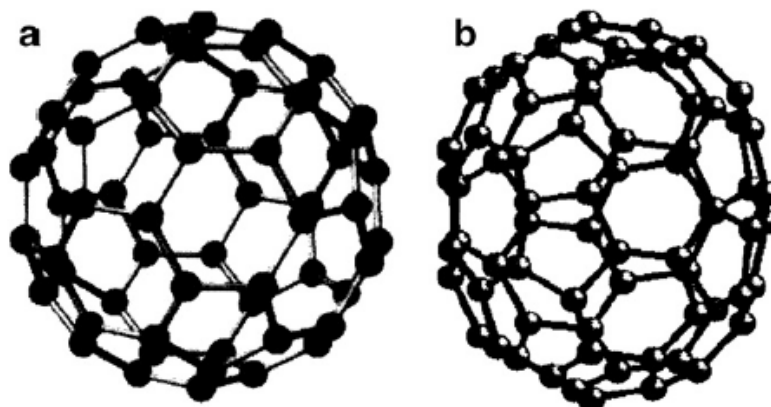


Figura 9: Moléculas C_{60} e C_{70} , respectivamente (fulerenos) (Wilson, 2002).

Quando os fulerenos são depositados sobre substratos de crescimento pode ocorrer o arranjo de diferentes formas, formando uma espécie de folha de grafite. Quando estas folhas de grafite se enrolam em um tubo, formam os nanotubos que consistem em moléculas com um grande número de átomos, $C_{10.000} - C_{1.000.000}$. Estes são denominados de nanotubos devido as dimensões nanométricas em relação ao diâmetro. Nanotubos diferem em comprimento, diâmetro e maneira com são enrolados (Guz, 2007). Uma explicação para a formação destes tubos consiste no fato de que em dimensões de poucos nanometros, a estrutura de grafite se torna instável e a maneira que ela encontra para se estabilizar e completar ligações é justamente tornar-se cilíndrica. A Figura 10 apresenta a formação de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno.

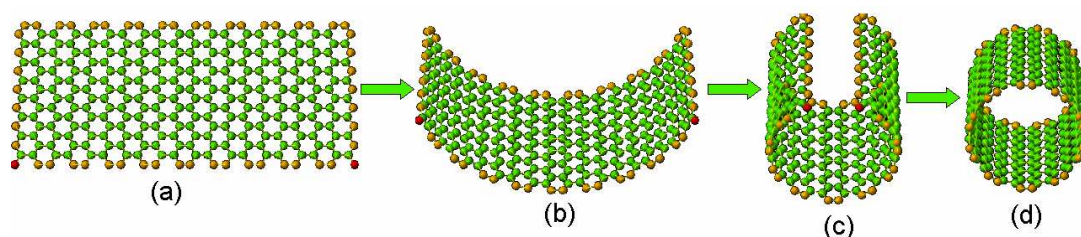


Figura 10: Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado (Couto, 2006).

Considerando que um nanotubo de carbono é uma folha de grafeno enrolada e fazendo algumas considerações geométricas, a identificação destas classes de nanotubos pode ser feita analisando sua quiralidade, a qual se refere à propriedade de não identificar um objeto com sua imagem especular. A estrutura quiral é identificada pelo par ordenando (n,m) . A estrutura *armchair* apresenta sempre os mesmos valores de n e m . A *zig-zag* é tipicamente identificada quando o valor de m é igual a zero. Para qualquer outra configuração existente entre os valores de n e m , a estrutura formada recebe o nome de quiral. A Figura 11 apresenta os diferentes tipos de nanotubos de carbono gerados a partir das diferentes configurações estruturais.

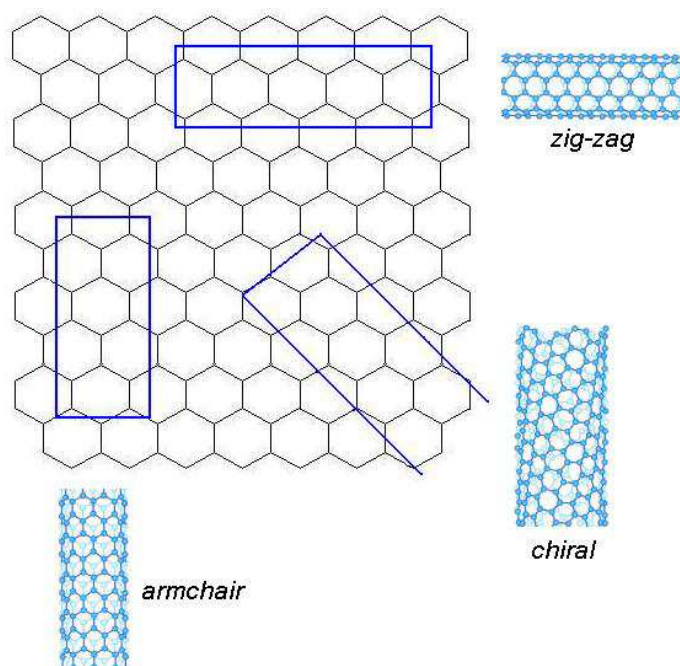


Figura 11: Exemplos de estruturas de nanotubos, *armchair*, *zig-zag* e quiral respectivamente (Couto, 2006).

Existem duas categorias principais em que os NTs de carbono podem ser divididos. Estes são: nanotubos de parede única (do inglês, *single-wall nanotubes*, SWNT) e os nanotubos de múltiplas paredes (do inglês, *multi-walls nanotubes*, MWNT). Os SWNT constituem-se de apenas uma folha de grafeno enrolada, já os MWNT são constituídos de vários cilindros concêntricos. Uma representação destas duas categorias de nanotubos é apresentada na Figura 12.

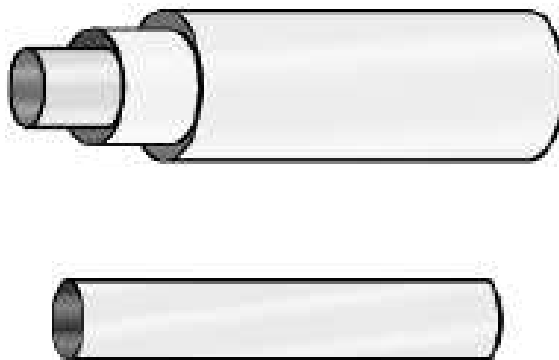


Figura 12: Representação esquemática de nanotubos de carbono de múltiplas e única camada (Antonucci, 2003).

As propriedades características dos nanotubos dependem fortemente do seu diâmetro e sua quiralidade. Propriedades eletrônicas em SWNT, por exemplo, dependem da maneira na qual as camadas formadas são enroladas (*zig-zag*, *armchair*), que influenciam na posição das bandas de valência e condução. As propriedades eletrônicas de MWNT perfeitos são muito similares as do SWNT, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interação de van der Waals), (Ferreira, 2003).

No caso dos MWNTs há algumas variações morfológicas possíveis as quais são dependentes das condições e técnicas de obtenção utilizada. Eles podem ser formados como "*hollow-tube*", "*herringbone*" ou "*bamboo-like*", e estão apresentados esquematicamente na Figura 13. Para o tipo *hollow-tube*, os eixos dos planos de grafite se encontram paralelos ao eixo dos MWNTs. Para o produto classificado com *herringbone*, os planos de grafite formam um ângulo com o eixo dos MWNTs. Os MWNTs *bamboo-like* apresentam similaridades se comparados aos do tipo *herringbone*, exceto que os nanotubos são periodicamente fechados ao longo do comprimento do tubo, assemelhando-se aos compartimentos observados em um na estrutura do bambu. Isto pode ser comparado a uma pilha de copos no interior um dos outros. A principal diferença entre estes MWNTs consiste no fato de que os *herringbone* e os *bamboo-like* apresentam, proporcionalmente, maior número de bordas dos planos (*edge-plane-like*) do que os *hollow-tube*. (Banks, 2006).

Portanto, nanotubos de carbono podem ter dois tipos de ligações diferentes, sendo: as que se encontram nos planos do grafite (*basal plane*) e aquelas encontradas nas bordas (*edge plane*). Estas ligações apresentam propriedades eletroquímicas completamente diferentes.

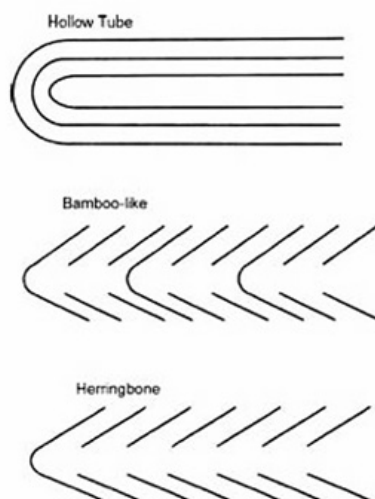


Figura 13: Diferentes tipos de MWCNTs possíveis (Banks, 2006).

2.4.1 Técnicas de obtenção

Os métodos de obtenção mais utilizados na produção de nanotubos de carbono são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. O método de CVD se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador (Fe, Co, Ni), cujas partículas atuam como centros nucleantes (Ferreira, 2003).

No processo de descarga por arco, tanto SWCNT quanto MWCNTs podem ser obtidos, variando condições de pressão interna da câmara, tipo de gás utilizado e distância dos eletrodos (Journet, 1998). As principais limitações deste método consistem na dificuldade de ampliação do sistema para escala industrial, além da quantidade de impurezas inerentes ao processo. Uma vantagem consiste no bom controle de quiralidade

obtido no processo. A Figura 14 apresenta o esquema experimental do processo de descarga por arco.

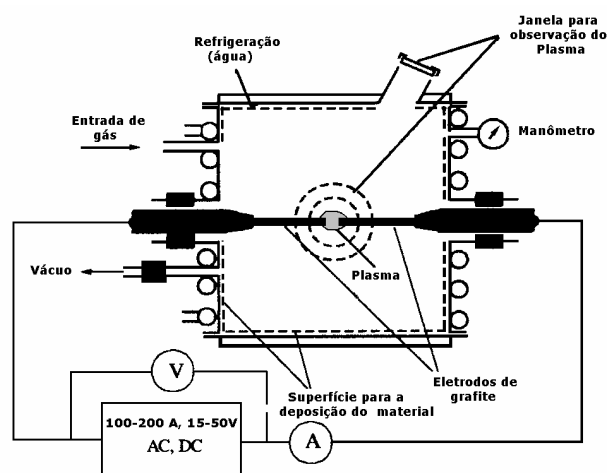


Figura 14: Representação esquemática de aparato utilizado no processo de descarga por arco (Journet, 1998).

A ablação por laser geralmente utiliza um laser pulsado Nd:YAG como fonte de calor para vaporização de um alvo de grafite. Este método possibilita a obtenção de nanotubos de paredes simples e também de múltiplas paredes, dependendo do tipo de alvo. Grafite misturado a pequenas quantidades de metais de transição para o primeiro caso, e grafite puro para o outro (Thess, 1996). As dimensões obtidas são variadas e a pureza é elevada, cerca de 80%. A Figura 15 apresenta um esquema do aparato utilizado na obtenção de nanotubos por ablação por laser.

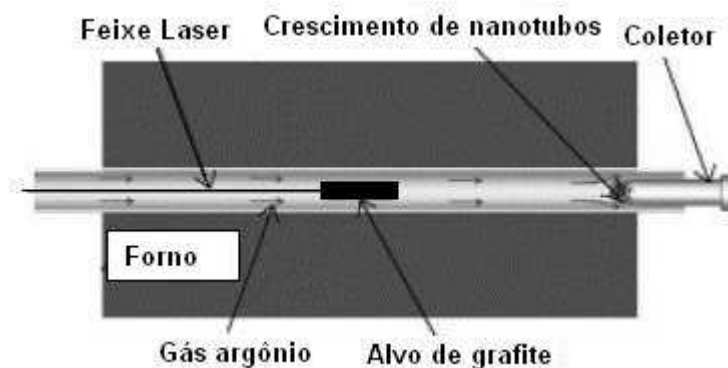


Figura 15: Constituintes fundamentais de um equipamento de ablação a laser (Hinojosa, 2007).

A deposição química de vapor (CVD) tem como princípio básico, a degradação de um gás contendo átomos de carbono. Estes na presença de um catalisador possibilitam a nucleação e crescimento dos nanotubos. Assim como nos processos citados anteriormente, o CVD pode ser utilizado para se obter SWCNT e MWCNT, dependendo dos parâmetros de processo utilizados. Porém, MWCNT são os produtos mais freqüentemente encontrados

quando se utiliza este processo. Os métodos de CVD produzem nanotubos, relativamente, de alta pureza quando comparado com as técnicas de ablação por laser e descarga por arco. Entretanto, a menor temperatura empregada em tal método, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais em suas pontas e paredes (Ferreira, 2003). A Figura 16 ilustra um esquema experimental utilizado para o processamento por CVD.

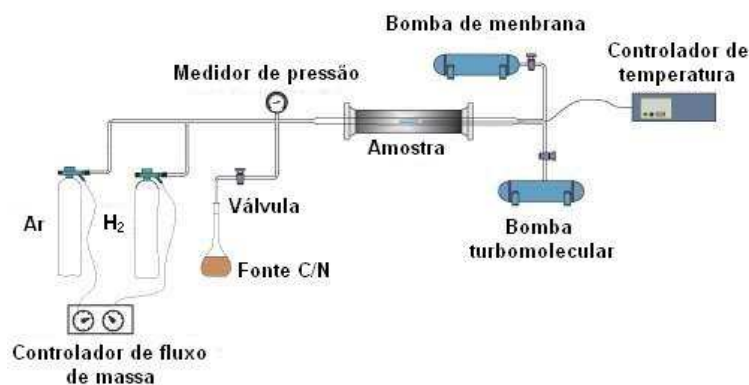


Figura 16: Arranjo experimental de equipamento CVD (Hinojosa, 2007)

2.4.2 Técnicas de caracterização

Os principais métodos utilizados na caracterização SWCNTs ou MWCNTs consistem em técnicas de análise por imagem e espectroscopia. A microscopia eletrônica de varredura e de transmissão são as que possibilitam a determinação do maior número de características estruturais. A microscopia eletrônica de transmissão, quando utilizada para caracterização de SWNT individuais ou em feixes, pode revelar o diâmetro dos primeiros bem como o comprimento e o número de nanotubos de parede única em um feixe. Nos MWCNT pode-se determinar o número de paredes relativas aos cilindros concêntricos, além dos diâmetros interno e externo destas estruturas. Para ambos os tipos de nanotubos, é possível a verificação da morfologia de suas extremidades (abertas ou fechadas). Segundo Ferreira (2003), esta técnica pode ser empregada para avaliação de métodos de obtenção de nanotubos, identificando a integridade de suas terminações.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é menos utilizada em relação a de transmissão. Este método pode fornecer informações a respeito da morfologia e rendimento de SWCNT e MWCNT, já que se tem, apenas, uma visão menos ampliada das estruturas. Uma estimativa da quantidade de impurezas presente na amostra e diâmetros médios aproximados pode ser obtida. A distribuição e dispersão de nanotubos em uma matriz podem ser acompanhadas por esta técnica. A Figura 17 e a Figura 18 apresentam respectivamente, imagens de nanotubos de carbono obtidas por microscopia eletrônica de

transmissão e varredura. Na primeira percebe-se uma melhor visualização dos tubos individuais, além de impurezas presentes (pontos escuros).

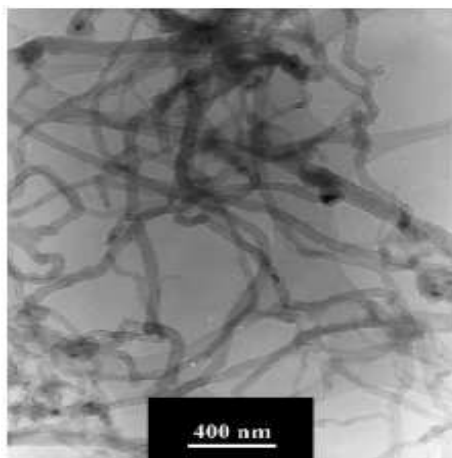


Figura 17: Imagem de nanotubos de carbono em microscopia de transmissão (Chen, 2006).

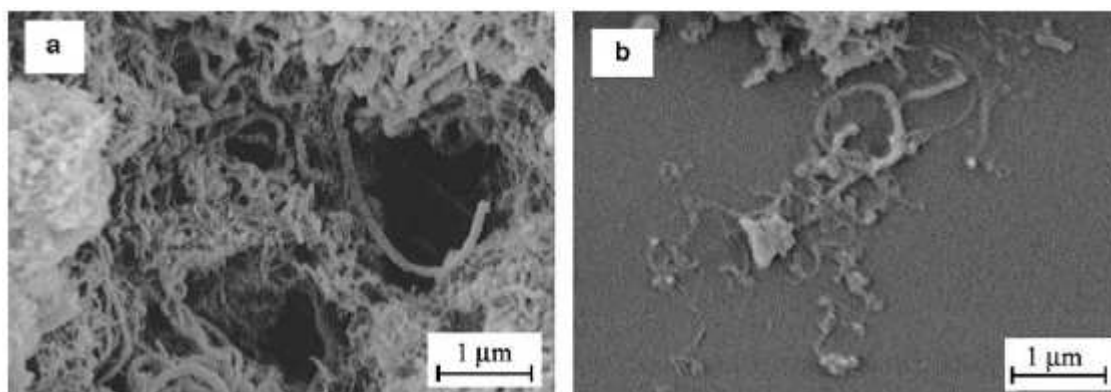


Figura 18: Nanotubos de carbono observados por microscopia eletrônica de varredura. (a) não tratados e (b) tratados (Zhu, 2006).

Dentre as técnicas espectroscópicas, a espectroscopia Raman vem se firmando como uma poderosa técnica de caracterização de materiais carbonosos, dentre eles, os nanotubos de carbono. A possibilidade de extrair informações a respeito de sua estrutura química torna esta técnica imprescindível na determinação da integridade das ligações químicas ao longo do nanotubo. Tanto a relação de intensidade dos picos obtidos quanto sua largura pode ser usada como parâmetro de comparação entre materiais de diferentes procedências ou ainda avaliar a eficácia de tratamentos químicos, como a oxidação (Antunes, 2006).

Partindo dos princípios básicos da interação entre radiação eletromagnética e matéria, podem ser discutidas as quatro principais. A absorção, onde um fóton é retirado pelo sistema, a emissão estimulada; onde o sistema libera um fóton sem a interferência de um

agente interno. Também pode ocorrer a emissão estimulada, que consiste na base de funcionamento dos lasers, onde um sistema que já se encontra excitado é estimulado a perder mais um fóton, isso na presença de radiação. Neste caso o fóton perdido terá as mesmas características do fóton de entrada. O quarto tipo possível de interação é designado como espalhamento, no qual o sistema sofre a colisão de um fóton que não é absorvido e sim espalhado. O espalhamento pode ser elástico (Rayleigh) ou inelástico (Raman). Neste último ocorre transferência de energia entre fóton e sistema.

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Embora como resultado a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho. Durante a irradiação, o espectro de radiação espalhada é medido em certo ângulo (frequentemente 90°) com um espectrômetro apropriado. As intensidades das linhas Raman são, quando muito, 0,001% da intensidade da fonte (Skoog, 2002). Como conseqüência sua detecção e medida são mais difíceis do que em um espectro no infravermelho.

Existem algumas diferenças importantes entre o efeito Raman e o infravermelho. No primeiro ocorre a indução de um momento dipolo na molécula provocado pelo campo elétrico da radiação. Já para o infravermelho ocorre a variação do momento dipolar intrínseco com a radiação. É como se houvesse uma interação do campo eletromagnético da radiação com o campo elétrico produzido pelo movimento eletrônico.

A instrumentação básica para a espectroscopia Raman consiste basicamente de três componentes: uma fonte laser, um sistema de iluminação da amostra e um espectrômetro apropriado. Como descrito anteriormente, as fontes utilizadas atualmente consistem de lasers, desde que estes, apresentem altas intensidades, que são necessárias para que o espalhamento Raman tenha intensidade suficiente para ser medido. Existem cinco tipos de lasers mais utilizados como fontes, sendo: argônio, criptônio, hélio/neônio, laser de diodo e Nd:YAG. Cada fonte apresentará diferentes interações com os materiais analisados, por isso, podem gerar diferentes características e intensidades dos picos.

Uma seqüência experimental e os componentes de um equipamento Raman estão apresentados na Figura 19.

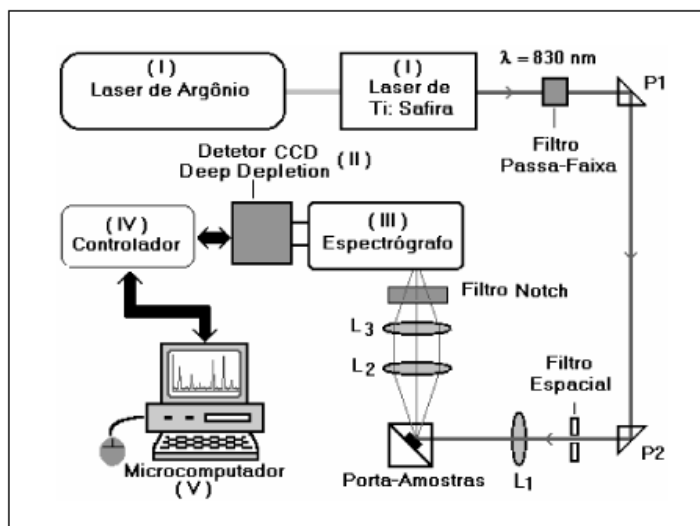


Figura 19: Esquema experimental de um espectrômetro Raman (Souza, 2003).

O espectro Raman de MWCNT ou SWCNT apresenta alguns picos característicos que identificam estas estruturas. Estas são as bandas chamadas “D” que se apresentam em comprimentos de onda da ordem de $1350(\text{cm}^{-1})$, os quais estão relacionados a desordem induzida na estrutura. Outra Banda “G” que aparece em comprimentos da ordem de $1570(\text{cm}^{-1})$ são referentes a estrutura gráfica cristalina. Um espectro típico de um ensaio Raman é apresentado na Figura 20.

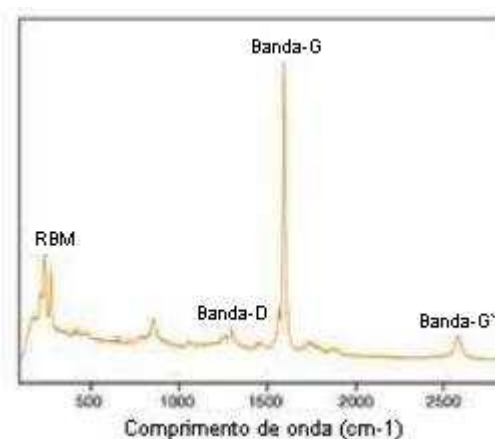


Figura 20: Gráfico típico de espectro Raman para SWCNTs (Química Universal, 2004).

Em SWNTs, a intensidade de certos picos pode revelar uma estimativa do diâmetro dos mesmos (pico RBM, figura 18), além de inferir características a respeito da condução de eletricidade destas estruturas em particular.

A técnica de espectroscopia na região de infravermelho permite caracterizar os grupos funcionais das unidades monoméricas dos polímeros, por meio de absorção de energia, que provoca a vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto. Através da análise, é

possível avaliar a manutenção, aparecimento ou intensificação de alguns picos correspondentes a ligações químicas específicas.

A luz de uma fonte de infravermelho é uma combinação de radiações com diferentes comprimentos de onda. Esta luz, depois de colimada por um espelho, é introduzida em um interferômetro de Michelson, que é um dispositivo formado por um divisor de feixe, um espelho fixo e outro móvel, como mostra a Figura 21. A radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos (um deles pelo espelho fixo e o outro pelo espelho móvel) em direção ao divisor de feixe. Desta forma, quando estas duas partes se recombinam, ocorre um processo de interferência (Unesp, 2007).

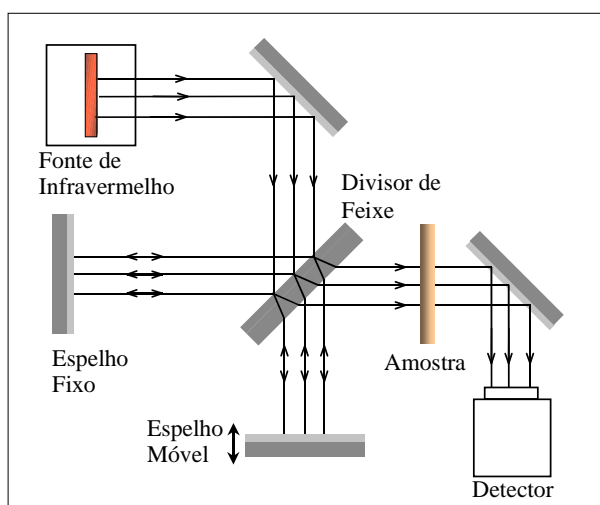


Figura 21: Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho (Unesp, 2007).

A radiação que atravessou o interferômetro é direcionada para a amostra e a luz transmitida pelo material é focalizada sobre um detector, onde é convertida em um sinal digital. Finalmente, o espectro infravermelho (ou seja, a curva da intensidade transmitida em função do comprimento de onda) pode ser obtido a partir da transformada de Fourier.

Existem outros métodos utilizados na caracterização e acompanhamento de nanotubos de carbono, dentre elas podem ser citadas: análise termogravimétrica e difração de raios-x.

2.4.3 Tratamentos químicos de superfície e dispersão de nanotubos de carbono

Mediante ao que já foi discutido, o potencial de aplicações de compósitos utilizando nanotubos de carbono é alto, devido a características únicas desta classe particular de material. Porém, a transferência destas características únicas para a matriz depende de

uma boa interação desta com a carga, além de uma dispersão e distribuição mínima destas estruturas para garantir propriedades homogêneas no componente final. Devido ao diâmetro extremamente reduzido de MWCNTs e SWCNTs, e um comprimento muitas vezes maior que o diâmetro, estes proporcionam uma superfície específica livre muito elevada, gerando uma tensão superficial alta e conseqüentemente uma tendência destas estruturas permanecerem com alto grau de aglomeração.

Visando reduzir ou eliminar este efeito, vários métodos de dispersão e tratamento superficial têm sido estudados. A principal rota de tratamento utilizada tem início com a purificação inicial de nanotubos a partir do momento que estes são obtidos, neste caso o objetivo é a redução drástica de impurezas inerentes ao processo, como: resíduos metálicos dos substratos utilizados na sua obtenção, estruturas com formação deficiente, como carbono amorfo, dentre outras. Esta etapa geralmente é obtida com tratamentos térmicos das amostras, onde as estruturas com ponto de fusão mais baixo são eliminadas.

O tratamento químico da superfície dos nanotubos é de certa forma opcional, porém, muitos estudos têm mostrado que esta etapa é imprescindível para o alcance das propriedades pretendidas. Este consiste comumente em uma oxidação de superfície em fase líquida a partir de uma mistura de ácidos ou peróxidos. O tratamento químico por meio de refluxo é o mais utilizado, entretanto, métodos alternativos utilizando radiação de microondas vêm ganhando espaço devido a potencial redução de tempo de reação.

A oxidação convencional em fase líquida, utiliza ácidos puros, mistura destes ou ainda peróxidos, como HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$, H_2O_2 , dentre outros. O tratamento sob refluxo tem como objetivo principal a desaglomeração e um ataque químico de superfície que proporciona quebra de algumas ligações covalentes, inserindo novos grupamentos químicos nas extremidades destas ligações, como: O-H, C=O, COOH entre outros. Estes novos grupamentos dificultarão uma aglomeração posterior destas estruturas, e ainda podem servir como pontos de interação química com o polímero matriz, gerando ligações químicas secundárias, como: van der Waals ou ligações de hidrogênio. A Figura 22 mostra uma representação esquemática de um nanotubo tratado por meio de oxidação.

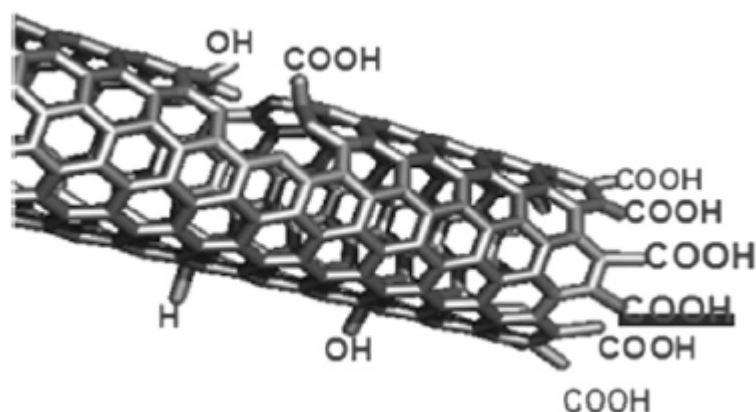


Figura 22: Representação esquemática de CNT após tratamento químico superficial de oxidação (Goyanes, 2007).

Montoro et al (2006), desenvolveram um tratamento de multi-etapas para a purificação efetiva de SWCNTs e utilizaram dentre outras etapas, uma oxidação em fase líquida com peróxido de hidrogênio e posteriormente com uma mistura de ácidos. Os resultados mostraram a habilidade de peróxidos e ácidos em remover impurezas e promover a funcionalização química das amostras. Porém alguns fatores como: concentração, tempo e temperatura de reação devem ser bem controlados a fim de evitar danos demasiados nas paredes dos tubos destas estruturas. Rosca et al (2005), avaliaram parâmetros do processo no tratamento de MWCNTs em ácido nítrico sob refluxo. Resultados mostraram que tempos de reação inferiores a 24h se mostraram mais efetivos gerando menos danos, porém, tempos de reação superiores a 48h destroem os MWCNTs convertendo-os em carbono amorfo. Ainda, concentrações de ácido nítrico superiores a 60%, proporcionam a perda dos MWCNTs. Sung et al (2006), funcionalizaram MWCNTs utilizando peróxido de hidrogênio antes de obter compósitos de policarbonato e MWCNTs. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão mostraram um decréscimo no emaranhamento e encurtamento destes nanotubos após o tratamento. Hong et al (2007), investigaram o efeito da condição de oxidação nas propriedades de MWCNTs usando uma mistura de ácido sulfúrico/nítrico. Verificou-se uma redução drástica no tamanho médio de MWCNTs com o aumento do tempo e temperatura de oxidação. Estudos realizados por Goyanes (2007) verificaram a eficiência de tratamentos químicos realizados com mistura de ácido nítrico e sulfúrico (1:3 em volume). A partir de espectros de FTIR e UV/Vis evidenciaram que após 2 horas de tratamento, as paredes dos MWCNTs não foram significativamente atacadas, porém ocorreu a formação de grupos C-O nas extremidades abertas dos mesmos. Tempos maiores de tratamento mostraram destruição das paredes laterais e encurtamentos dos nanotubos de carbono. Comparando os efeitos da funcionalização de MWCNTs a partir de

tratamentos ácidos e básicos, Porro (2007), verificou que a solução de 1:3 ácido nítrico e sulfúrico, foi a mais efetiva na modificação da superfície destes, induzindo a formação de grupos funcionais. A Figura 23 apresenta a morfologia de nanotubos de carbono tratados em solução ácida.

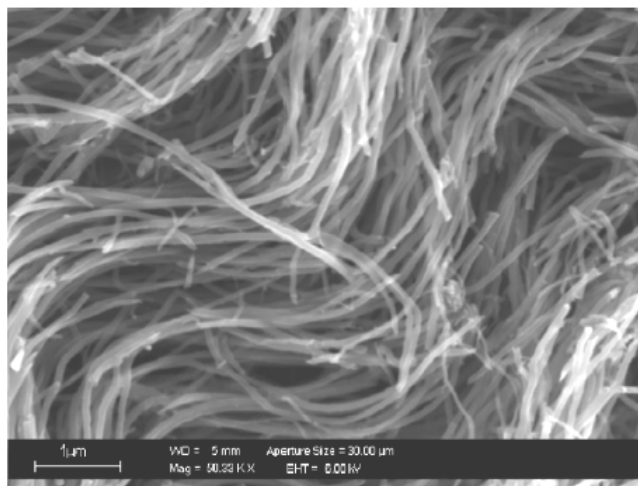


Figura 23: MWCNTs tratados com $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) a 70 °C por 5 horas (Porro, 2007).

2.5 Propriedades de compósitos a base de nanotubos de carbono

Compósitos reforçados com nanopartículas apresentam em geral, um aumento considerável de suas propriedades mecânicas, além de permitirem a modificação de características intrínsecas de um material, como por exemplo, condutividade térmica, elétrica e propriedades óticas.

A eficiência dos compósitos produzidos e a obtenção das propriedades desejadas dependem fortemente da capacidade com que a matriz consegue transferir a carga imposta sobre ela para seus nanoconstituintes. Devido a enorme área superficial dos nanomateriais, estes apresentam uma tensão superficial e uma reatividade química muito pronunciada. Devido a estas características estes materiais tendem a aglomerar muito facilmente, sendo imprescindível o emprego de técnicas de dispersão com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre carga e matriz. Segundo Lau et al (2003), a redução de propriedades mecânicas, em função da falta de adesão entre matriz e carga, é especialmente proeminente em nanocompósitos com matriz polimérica e nanotubos de carbono.

Pesquisas envolvendo a utilização de nanotubos seguem basicamente três linhas: propriedades mecânicas e elétricas em matriz polimérica, além de arranjo e distribuição dos nanotubos em compósitos. De acordo com Guz et al (2007), diversos autores apontam que apesar da estrutura da superfície específica dos nanotubos, a adesão entre NTs e matriz

polimérica em nanocompósitos é aproximadamente da mesma natureza que as existentes entre microcompósitos de fibras de carbono/polímero.

Em termos de características de processamento, as técnicas de prototipagem rápida, em particular, a sinterização seletiva a laser, apresentam variação dos parâmetros de processamento quando se utiliza materiais com cargas nanométricas. O comportamento da sinterização pode ser modificado devido a diferentes características de absorção de energia e transmissão desta para o material base. De acordo com Gibson (1997), tanto as propriedades mecânicas quanto a aparência dos componentes fabricados por SLS são influenciados pelo material particulado e os parâmetros de processo utilizados.

Materiais carbonosos, dentre eles, negro de fumo e nanotubos de carbono são, de acordo com alguns resultados encontrados na literatura, materiais absorvedores de radiação infravermelho (Wagner et al, 2004). Neste sentido estes materiais quando incorporados em materiais poliméricos e processados por SLS, podem melhorar o caráter de absorção de energia, já que a maioria dos equipamentos utiliza lasers de CO₂ com comprimento de onda característico de 10,6µm, pertencentes, portanto, a faixa do infravermelho. O mecanismo de transferência de calor de partículas de negro de fumo para um material polimérico durante o processo de sinterização foi discutido por Wagner et al (2004). Primeiramente é considerado que as partículas de carga estejam homogeneamente dispersas na superfície das partículas do polímero. A medida que se dá a incidência da radiação no material, as nanopartículas carbonosas absorvem rapidamente esta energia e ocorre um aquecimento localizado das mesmas. Esta energia localizada pode ser transmitida e é capaz de fundir a partícula polimérica com a qual está em contato, e ao mesmo tempo a partícula se desloca pelo fundido até o centro da partícula polimérica. A seguir é alcançado o estado viscoso do material e ocorre a formação e crescimento dos pescoços característicos do processo. Já na etapa de resfriamento, as nanopartículas podem servir como agentes de nucleação, podendo aumentar a ocorrência e tamanho dos esferulitos no interior do componente sinterizado. A Figura 24 traz uma representação esquemática da interação entre partículas carbonosas e polímero sob aquecimento.

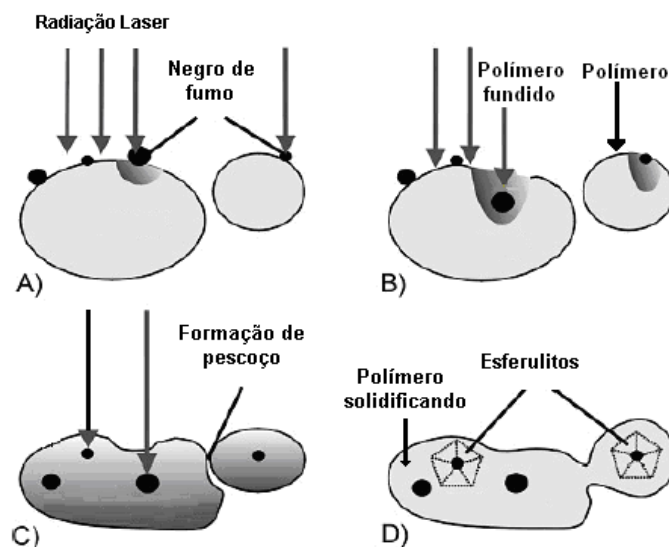


Figura 24: Esquema do fenômeno de transferência térmica entre carga e matriz durante sinterização (a,b). Formação e crescimento de contatos e atuação como agente nucleante (c,d) (adaptado de Wagner, 2004).

2.5.1 Propriedades elétricas

De maneira geral, os materiais poliméricos apresentam propriedades que os classificam como isolantes elétricos. Existem exceções que compreendem materiais como polímeros intrinsecamente condutores. Porém, com a adição de cargas em uma matriz polimérica, torna-se possível alterar suas características dielétricas e conseqüentemente inserir propriedades de semi-condução e até mesmo condução em matrizes isolantes. Hao et al (2008), conseguiu reduzir as resistividades de 10^{17} para 10^4 ohm-cm com a adição de apenas 4% em peso de MWNT em matriz isolante de polietileno de ultra-alto peso molecular. Tjong et al (2007), obtiveram condutividades de até 10S/m incorporando 2,21% em volume. A matriz utilizada foi polipropileno e o método de mistura empregado foi em polímero fundido com auxílio de um misturador Haake.

Em matrizes poliméricas, a quantidade de carga e a sua distribuição e dispersão na matriz, são fatores determinantes para a obtenção e modificação das características elétricas. Liao et al (2008), fabricou compósitos empregando MWCNTs em matriz vinil éster e obteve aumento de 32% na condutividade elétrica devido a formação de caminhos condutores na matriz. Quanto à fração volumétrica utilizada, existe uma quantidade mínima que proporciona o aparecimento de caminhos condutores no interior do material e faz com que sua condutividade elétrica tenha um aumento extremamente pronunciado a uma pequena variação em volume. Este fenômeno é conhecido como limiar de percolação.

Segundo Sttaufer (1992), as frações em volume críticas (para atingir o limiar de percolação), variam entre 5 e 30% para partículas de forma aproximadamente esférica, mas podem ser bastante reduzidas com a utilização de cargas com formas mais alongadas.

O comportamento da condutividade elétrica acima do limiar de percolação pode ser adequadamente descrito pela eq. 2 (Sttaufer, 1992).

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde σ é a condutividade elétrica (S/cm) e φ_c consiste na fração crítica em volume para que ocorra o fenômeno de percolação. O termo σ_0 é um termo de ajuste e t é conhecido como expoente crítico e está relacionado com características dimensionais do sistema.

Nanotubos de carbono caracterizam-se por apresentar razão de aspecto (relação comprimento-diâmetro), extremamente elevadas, da ordem de 100 a 1000. Combinando esta característica com a elevada superfície específica livre, nanocompósitos desta natureza podem apresentar um limiar de percolação extremamente baixo, se comparado aquele necessário para partículas esféricas. Trabalhos recentes têm estudado a fração em volume necessária para a obtenção do limiar de percolação para diferentes polímeros. Lisunova et al (2007) apresentaram valores da ordem de 0,001 de fração em volume como limiar de percolação para compósitos de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e MWCNTs. Dalmas et al (2007), encontraram frações volumétricas da ordem de 0,01 para compósitos de MWCNTs e látex. Wang et al (2006), reduziram em 10 ordens de grandeza a resistividade de compósitos SWCNT/PS com a adição de 1%p de carga condutora. Chang et al (2006) e Dai et al (2007) fabricaram compósitos utilizando evaporação de solvente e foram obtidos filmes finos com SWCNTs oxidados com diferentes valores para o limiar de percolação, no primeiro caso foram obtidos com 0,3%p e condutividades de 10^{-10} S/cm, no segundo 3%p e condutividade de 10^{-3} S/cm. A diferença nos valores de percolação pode ser relacionada com a razão de aspecto dos nanotubos utilizados, sendo 1430 para o caso de maior condutividade.

Compósitos com diversos tipos de poliamida tiveram MWCNTs E SWCNTs incorporados em solução e através de polimerização in-situ. Estes métodos de obtenção se caracterizam por não serem considerados de produção em massa. Espera-se com estes, uma melhora em termos de propriedades finais já que os métodos de dispersão inicial da carga são mais eficientes e proporcionam nanotubos bem dispersos na matriz polimérica. Yu et al (2006) e Haggemueller et al (2006), desenvolveram compósitos a partir de polimerização in-situ utilizando SWCNTs tratados quimicamente com o intuito de adição de grupos carboxílicos superficiais e obtiveram um limiar de percolação com a adição de cerca

de 1,0%p, chegando a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, a partir de material puro com $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. Kim et al (2007) realizaram polimerização in-situ entre poliamida 6,10 e MWCNTs tratados por oxidação e obtiveram um aumento brusco de condutividade de 10^{-17} para 10^{-12}S/cm com a adição de apenas 0,1%p de carga. Apesar dos autores citados terem obtido limites de percolação com frações reduzidas da carga em questão, percebe-se que os valores ainda conduzem para a obtenção de materiais com características de semi-condução, estando muito longe de obter condutividades significativas com a adição de quantidades tão pequenas de nanotubos de carbono.

Trabalhos verificando as mudanças das características elétricas em matriz polimérica de policarbonato vêm gerando um número razoável de publicações. A maioria das fontes pesquisadas aplicou a utilização de *masterbatches* industrializados como precursores dos compósitos finais obtidos em extrusoras de dupla-rosca. Seguindo esta linha foram verificadas diferentes respostas em termos de propriedades elétricas. Potschke et al (2004) fabricaram compósitos com 1,0, 2,0 e 5,0%p de MWCNTs e identificaram uma região para o limiar de percolação na faixa entre 1,0 e 3,0%p, onde a condutividade saltou de 10^{-13} para 10^{-2}S/cm . Villmow et al (2008) investigaram frações de 2,0 e 5,0%p de MWCNTs com razão de aspecto de 400. Comparado ao policarbonato puro ($10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$), foram alcançadas resistividades de 10^7 e $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, para a adição de 2,0 e 5,0%p, respectivamente. Pegel et al (2008) compararam nanotubos de diferentes procedências e razão de aspecto, sendo um grupo com L/D de 150 obteve limiar de percolação com 4,0%p e resistividade de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Outro material com L/D de 800 apresentou limiar de percolação com frações mais reduzidas (~1,0%p), além de resistividade menores, da ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Potsckhe et al (2003) empregaram frações variando entre 0,5 e 5,0%p de MWCNTs com razão aspecto de 400 e identificaram uma faixa de percolação entre 1,0 e 1,5%p com um incremento de 10^{-16} para 10^{-4}S/cm .

A Figura 25 apresenta um gráfico típico da evolução da condutividade elétrica com a fração em volume de MWCNTs adicionados em matriz polimérica.

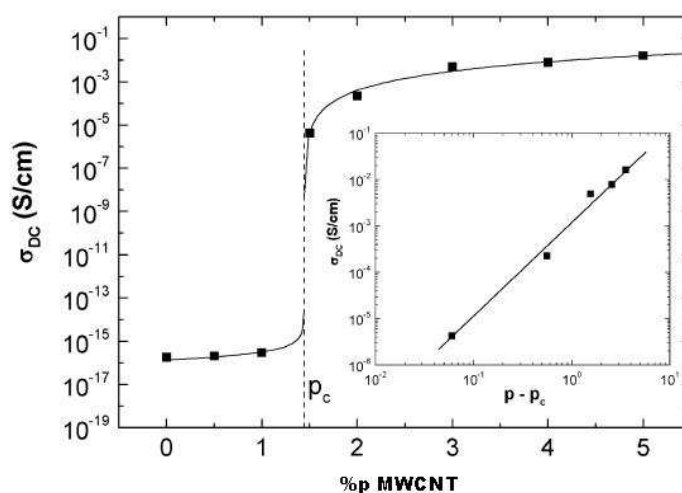


Figura 25: Condutividade DC versus %p MWCNT em matriz de policarbonato (Potschke, 2003).

Potschke et al (2004) prepararam compósitos com adição desde 0,1 até 12,5%p de MWCNTs com razão de aspecto de 1000, onde foi identificado um limiar de percolação de 1,0%p com condutividades da ordem de 10^{-14} S/cm. Diferenciando dos métodos acima Sung et al (2006) prepararam compósitos a partir de prensagem a quente, com variação de 1,0 a 7,0%p de MWCNTs tratados e não tratados com razão de aspecto de 1000. Limiar de percolação correspondendo a 10^{-3} S/cm foi obtido com a adição de 5,0 e 2,0%p, para nanotubos não tratados e tratados, respectivamente. Polímeros de engenharia como a poliimida também vem sendo utilizados na fabricação de nanocompósitos. Jiang et al (2005) fabricaram filmes entre MWCNTs e Poliimida através de polimerização in situ, Os nanotubos foram tratados superficialmente e possuíam razão de aspecto média de 1500. Em termos de propriedades elétricas, obteve-se um aumento de 11 ordens de grandeza com a adição de 0,15% em volume, chegando a valores da ordem de 10^{-4} S/cm. Segundo o autor, as propriedades mecânicas não sofreram alteração significativa.

2.5.2 Propriedades mecânicas

No que competem às propriedades mecânicas, materiais poliméricos de um modo geral apresentam valores de módulo elástico inferiores aos materiais cerâmicos, bem como limites de resistência menores que os encontrados para a maioria dos metais. Neste sentido, o grande interesse acerca do desenvolvimento de novos materiais poliméricos consiste no potencial de redução de massa dos componentes, além de outras características específicas, como facilidade de transformação e custo.

Neste sentido torna-se conveniente explorar e aprimorar a obtenção de compósitos de matriz polimérica. A incorporação de nanotubos de carbono se mostra promissora devido à

elevada razão de aspecto e área superficial destas estruturas, maior que 1000m/g, o que é muitas ordens de grandeza maior que a maioria das cargas convencionais (Park, 2008).

Vários trabalhos utilizando diversos tipos de poliamida foram desenvolvidos objetivando a melhoria de propriedades mecânicas do material. Como já discutido anteriormente, o método de obtenção dos compósitos é uma característica relevante para determinação da eficiência do emprego do material de reforço. Zheng et al (2006), Kim et al (2007), Kang et al (2006), fabricaram compósitos utilizando MWCNTs tratados por oxidação e poliamidas, entre elas, PA6.6, PA6.10 e PA10.10. Estes obtiveram aumentos de até 170% nos valores de módulo elástico com a adição de 1,5%p. Zhu et al (2006) também prepararam compósitos utilizando MWCNTs tratados em solução ácida em matriz polimérica de poliimida. As frações mássicas utilizadas variaram entre 0 e 9,0%, e verificou-se que a incorporação de até 5,0% ocasionou um aumento de 40% na resistência a tração. Acima de 5,0%, os valores de resistência se mantiveram decrescentes devido a maior facilidade de aglomeração provocada pelas quantidades elevadas da carga. Zhao et al (2005), também obtendo seu material por polimerização compararam a eficiência de MWCNTs como recebidos e tratados por oxidação e obtiveram valores mais modestos com a adição de 0,5%p, sendo um aumento de 7,5% e 8,2% respectivamente em relação ao material puro (poliamida 6). O método de obtenção a partir do polímero fundido, em extrusora ou misturador consiste em um método mais industrial. Wang et al (2008), Chen et al (2006) realizaram mistura mecânica a partir do polímero fundido, ambos utilizando poliamida 6 e MWCNTs tratados por oxidação. Os primeiros obtiveram aumentos de 214 e 162% em módulo elástico e tensão máxima respectivamente com a adição de 2%p de nanotubos. Os segundos obtiveram aumentos menores, cerca de 40% em módulo elástico e tensão máxima com 0,5%p e cerca de 50% para as mesmas propriedades com a adição de 2%p.

As investigações de compósitos utilizando matriz polimérica de policarbonato também são bastante abrangentes e se mostram interessantes principalmente pelo método de obtenção do compósito. Na maioria dos casos a mistura é feita em extrusora, o que reflete em um processo de caráter mais industrial e reprodutível, além de apresentar maior proximidade com os métodos estudados neste trabalho. Satapathy et al (2007), investigaram mecanismos e taxas de propagação de trincas em compósitos de PC/MWCNTs obtidos por mistura em extrusora de dupla-rosca, a partir de *masterbatches* contendo 15,0%p de carga. Verificaram que a fração de 2,0%p coincide com a transição dúctil-frágil do material, comprovando que sua adição aumenta o módulo elástico e conseqüentemente a susceptibilidade a propagação rápida de trincas. Conseguiram também um aumento de 35% na carga suportada para o compósito com 6,0%p de MWCNT. Chen et al (2007) obtiveram compósitos a partir da diluição de *masterbatches* em extrusora dupla-rosca, com frações

variando de 1,0 a 8,0%p. A razão aspecto dos nanotubos era de 2500. O aumento do módulo elástico verificado foi 6,2, 12,4, 19,1 e 78% para 1,0; 3,0; 5,0 e 8,0%p de MWCNTs respectivamente. Sung et al (2005) também obtiveram compósitos a partir de *masterbatches*, porém com razão de aspecto diferente da anterior, sendo esta 1000. Utilizaram frações em peso de até 15% e verificaram uma redução de área no pico de tan delta, variando de cerca de 4,0% para a adição de 2,5%p e até 47% para adição de 15%p de MWCNTs. Eitan et al (2006) e Potschke et al (2005) obtiveram compósitos PC/MWCNTs a partir de precipitação de solução polimérica e polímero fundido com orientação de direção da carga (*melt spinning*). Os primeiros, utilizando nanotubos não tratados e adicionando 2,0 e 5,0%p obtiveram aumentos de tensão máxima (13,6 e 18,6%) e módulo (30 e 65%), respectivamente. A partir do método de orientação em polímero fundido com 2,0%p, foi obtido um incremento de 22,7% no módulo elástico.

Uma quantidade razoável de trabalhos vem sendo feita utilizando também materiais como poliestireno (PS), polimetil metacrilato (PMMA) e poli-tereftalato de etileno (PET). Segundo Qian et al (2000), a incorporação de 1,0% em peso de MWCNTs de diferentes comprimentos em matriz de poliestireno, provocam propriedades mecânicas diferenciadas, desde que os requisitos de boa dispersão e distribuição sejam alcançados em ambos os casos. Para nanotubos com razão aspecto de 446, o incremento do módulo elástico foi em torno de 27%. Já com razão de aspecto de 1167, o módulo obteve um aumento de 30%. Jin et al (2001), obtiveram misturas a partir de polímero fundido entre MWCNTs e PMMA e propriedades de módulo de armazenamento ampliadas por um fator de 1.6 com 17%p de carga adicionada. Jin et al (2007) fabricaram compósitos de PET/MWCNTs por polimerização in-situ, utilizando nanotubos tratados por oxidação e diamina com razão de aspecto de 2000. Segundo o autor, a incorporação de nanotubos não-tratados piorou as propriedades mecânicas em módulo elástico e tensão máxima. Com os mesmos oxidados, o aumento foi significativo, porém não superando os modificados superficialmente com diamina, os quais apresentaram aumentos de 350% na resistência à tração com 0,5%p e 290% em módulo elástico para uma adição de 2,0%p de nanotubos de carbono.

Em relação a polímeros de engenharia mais específicos, como PBT (poli-tereftalato de butileno) e PPS (polissulfeto de fenileno), poucos trabalhos vem sendo publicados. Broza et al (2005) prepararam compósitos de PBT e SWCNTs oxidados através de policondensação e posterior moldagem por injeção, com frações variando de 0,1 a 2,0%p, e razão de aspecto da ordem de 4000. Segundo os autores, com 2,0%p o módulo apresentou um incremento de 15,5% em seu valor, sendo que em relação a seus limites de resistência, as alterações se mantiveram próximas. Zhou et al (2008) obtiveram um compósito com MWCNTs e uma blenda de PPS/PA66 (60/40) em peso. Neste caso, o interessante foi o comportamento da

morfologia verificada, onde os nanotubos se encontraram localizados nos domínios de poliamida somente, consistindo em um método de localização determinada na microestrutura.

A Figura 26 apresenta um exemplo do incremento do módulo elástico com a adição de nanotubos de carbono em matriz de poliamida (Zheng, 2006).

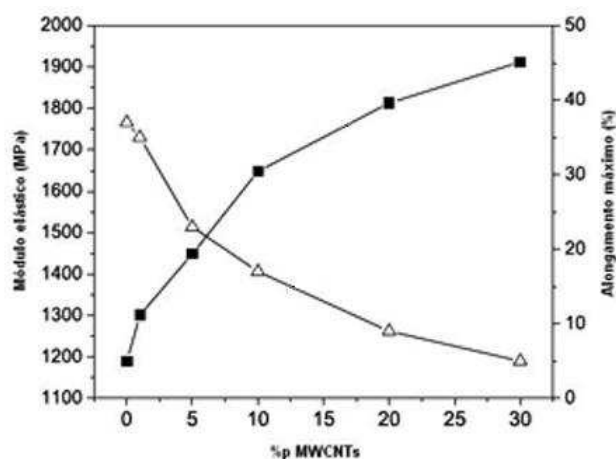


Figura 26: Módulo elástico e alongamento do compósito MWCNTs/PA1010 fabricados por polimerização in-situ em função da fração de nanotubos adicionada (Zheng, 2006).

O processo de fabricação empregado também pode ser determinante para obtenção de uma distribuição homogênea da carga dentro a matriz, sendo este o fator chave para obtenção das propriedades mecânicas esperadas teoricamente para uma estrutura com características tão particulares de razão de aspecto e resistência intrínseca quanto os nanotubos de carbono. Neste sentido, comparações criteriosas devem ser realizadas somente quando os processos de fabricação forem de certa forma equivalentes em termos do método utilizado. Outra questão a ser discutida consiste na disponibilidade das informações fornecidas por cada autor. Vários trabalhos sugerem aumentos extremamente elevados nas propriedades mecânicas principalmente, porém, muitas vezes informações básicas e indispensáveis como o comprimento e diâmetro dos nanotubos empregados não são fornecidas, o que gera certa desconfiança em relação aos resultados e limita enormemente a comparação entre trabalhos.

3 TRATAMENTO OXIDATIVO DA SUPERFÍCIE DE NANOTUBOS DE CARBONO

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada previamente, a modificação de superfície de nanotubos de carbono tem papel extremamente relevante nas propriedades finais do compósito. Sendo que a ativação de superfície pode ocorrer de diferentes formas e introduzir diferentes grupamentos superficiais na carga, estes serão dependentes do material utilizado como matriz, bem como os grupos funcionais reativos presentes no mesmo.

O presente trabalho visou preparar e obter compósitos com características mecânicas melhoradas. Sendo utilizada a poliamida 12 como matriz e esta possuindo grupamentos polares, torna-se favorável a uma oxidação de superfície dos nanotubos de múltiplas paredes utilizados como reforço. A oxidação prévia é responsável pela quebra de algumas ligações na camada superficial do nanotubo e pela introdução de grupos polares (C=O, C-O) nestas posições, os quais têm afinidade com os grupamentos amida já existentes no material matriz.

Este capítulo é dedicado ao estudo e desenvolvimento de um método de tratamento oxidativo. Características de dispersão e decantação em diferentes solventes, antes e após o tratamento foram avaliadas com o intuito de avaliar o grau de oxidação dos nanotubos.

Foi também realizada a determinação dos valores de condutividade elétrica para o nanotubo utilizado, para a grafite e o negro de fumo extra-condutor visando uma comparação do nanotubo de carbono utilizado com as outras cargas condutoras já conhecidas e difundidas industrialmente.

3.1 *Materiais e métodos*

3.1.1 *Nanotubos de carbono*

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram adquiridos da MER Corp. Estes nanotubos foram obtidos a partir de deposição química de vapor e apresentam segundo o fabricante, um diâmetro médio de 140 +/- 30nm e comprimento de 7 +/- 2µm, com nível de pureza maior que 90%.

3.1.2 *Grafite*

Na realização do ensaio de medida de condutividade em função da tensão de compactação, para fins de comparação com os MWCNTs, foi utilizado a grafite cristalino

natural proveniente da empresa Nacional de Grafite, o qual apresenta um diâmetro médio de $5 \pm 2 \mu\text{m}$, com pureza superior a 95%.

3.1.3 Negro de fumo

O negro-de-fumo utilizado neste trabalho como padrão de comparação é procedente da empresa Degusa Brasil Ltda e apresenta condutividade elétrica superior aos negros-de-fumo convencionais, sendo então chamado de extra condutor. Para a utilização, este passou pelo processo de peneiramento, sendo utilizado o material com granulometria inferior à 150 micrometros, peneira de 100 *mesh*.

3.1.4 Oxidação da superfície de MWCNTs por refluxo em H_2O_2

Visando um tratamento oxidativo da superfície dos nanotubos de carbono adquiridos, realizou-se um tratamento dos mesmos em peróxido de hidrogênio como agente de oxidação. Uma quantidade inicial de 300mg de MWCNTs foram dispersos em uma solução de H_2O_2 (10%) sob agitação ultrassônica durante 1h. Em seguida a suspensão foi levada a um balão de 500ml sendo acoplado a este um equipamento para realização de refluxo a uma temperatura de 100 °C durante 5, 10 e 15 horas. As amostras retiradas do balão foram filtradas sob vácuo e lavadas com água deionizada e acetona em abundância. Posteriormente os MWCNTs foram secos em estufa a 100 °C durante 8h.

3.1.5 Oxidação da superfície de MWCNTs utilizando descarga por plasma AC

Os tratamentos foram realizados em uma câmara de vácuo, sob pressão de 4.10^{-4} Torr, posteriormente alimentada com um fluxo de oxigênio (*White Martins 2.8*) até estabilização da pressão em 6.10^{-3} Torr. No interior da câmara, foram posicionados dois eletrodos cilíndricos de alumínio (13 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento) distanciados em 270 mm. Entre os eletrodos foi aplicada uma tensão de 2000 V (AC, 60 Hz), formando uma descarga por plasma. As amostras foram posicionadas entre os eletrodos e submetidas a diferentes tempos de tratamento: 0,5; 1,0; 3,0; 8,0 e 16 minutos. Os tempos de tratamento foram determinados de acordo com tentativas experimentais iniciais, assim, decidiu-se inicialmente utilizar tempos pequenos, sendo 1 minuto o inicial e 3 minutos como posterior. Um tempo com variação maior (8 minutos) foi selecionado para verificação de alterações mais significativas. Após testes preliminares foi decidido utilizar mais dois tempos de tratamento extremos (0,5 e 16 minutos) para confirmar possíveis alterações logo no início de operação e em tempos mais longos.

3.1.6 Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Raman

As amostras obtidas foram levadas então a um espectrômetro Raman, Renishaw inVia Raman Microscope, equipado com um laser de argônio (514nm). A aquisição dos dados foi obtida com 100% da potência do laser, utilizando três acumulações para construção das curvas. A faixa de varredura se estendeu de 100 a 3500 cm^{-1} , e todas as curvas foram obtidas com aumento de 20X, para padronização dos resultados e melhor análise dos picos.

3.1.7 Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Para a obtenção dos espectros de infravermelho das amostras foi utilizado o espectrofotômetro da marca Bomen, modelo MB 100, equipamento presente na Unisul de Tubarão. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As pastilhas foram confeccionadas utilizando KBr como material matriz.

3.1.8 Dispersão em diferentes solventes

A avaliação das características de dispersão dos nanotubos de carbono se mostra extremamente importante principalmente para aplicações onde os mesmos deverão fazer parte integrante de outro material, no caso de um compósito. Em termos gerais, quando se adiciona outro material em uma matriz, deseja-se uma dispersão e uma distribuição uniforme, fazendo com que os esforços aos quais o material seja submetido, se transfiram para a carga de reforço. As propriedades em geral se tornarão intermediárias a ambos os materiais, dependendo das frações volumétricas empregadas na mistura e da dispersão do reforço na matriz.

A metodologia inicial utilizada para confecção dos testes foi a seleção de um conjunto de solventes/reagentes químicos que possuíssem características distintas em termos de polaridade, permissividade dielétrica estática e parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Lembrando que se busca obter MWCNTs oxidados que tenham afinidade com solventes que tenham propriedades próximas a das poliamidas (parâmetros de solubilidade na faixa de 10 a 13 g [(cal/cm³)^{1/2}]). Partindo deste princípio e verificando a disponibilidade de produtos, optou-se pela utilização de 8 diferentes solventes. Estes e suas principais propriedades estão listadas no Quadro 1.

Quadro 1: Nomenclatura e propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados.

<i>Solvente</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Permissividade dielétrica (25°C)</i>	<i>Parâmetro de solubilidade g [(cal/cm³)^{1/4}]</i>
Água Oxigenada	Peróxido	H ₂ O ₂	82,00	-
	Hidrogênio			
Água destilada	Oxido de	H ₂ O	78,54	23,50
	Hidrogênio			
DMSO	Dimetil Sulfóxido	C ₂ H ₆ OS	45,00	12,90
DMF	Dimetilformamida	C ₃ H ₇ O	37,00	12,14
Acetona	Propanona	C ₃ H ₆ O	20,70	9,75
Álcool Isopropílico	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	20,10	11,97
THF	Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	7,52	9,49
Clorofórmio	Triclorometano	CHCl ₃	4,80	9,21

As suspensões contendo MWNTs e solventes foram obtidas com uma concentração padrão de 0,00044g/ml. Os recipientes contendo a mistura foram levados a um equipamento de agitação ultrassônica por um período de trinta minutos para todas as combinações. Após a constatação de uma aparente homogeneização da suspensão, ocorria a retirada de uma alíquota que era depositada na superfície de uma lâmina para análise em microscópio. Foram obtidas imagens em diversas regiões da lâmina, buscando uma maior amostragem (campos de análise) do estado de dispersão e distribuição.

3.1.9 Análise do comprimento dos nanotubos antes e após tratamento

Com o auxílio do software IMAGO, foi possível a medição dos comprimentos aproximados dos nanotubos de carbono no aumento de 500X. Uma análise estatística com o software Statgraphics, auxiliou na interpretação dos resultados referentes a modificações no comprimento dos MWCNTs provocadas pelo tratamento químico superficial.

Com as mesmas suspensões de MWCNTs tratados e não-tratados em diferentes solventes foi realizada a análise dos fenômenos de decantação e sedimentação das suspensões com o auxílio de imagens obtidas em diferentes tempos.

3.1.10 Método de obtenção dos valores de condutividade elétrica

Para a realização das medidas de condutividade elétrica houve a necessidade da montagem de um aparato experimental específico para medir esta propriedade em função da tensão de compactação das cargas condutoras. Este contava com um punção de bronze

em uma matriz de polietileno. A realização das medidas de condutividade se deu contando com uma prensa hidráulica a qual era responsável pelas forças de compactação aplicadas. Para o controle da pressão de compactação foi utilizada uma célula de carga com capacidade de 15.000Kg. As medidas de deslocamento foram realizadas com o auxílio de um relógio comparador. Para a análise da condutividade pelo método de duas pontas, se fez uso de um eletrômetro de marca KEITHLEY modelo 6517A, juntamente com uma fonte de corrente KEITHLEY modelo 6220, conforme apresentado na Figura 27. Com o método de Duas Pontas ou de Dois Terminais pode se fazer um medida direta da resistividade elétrica, medindo-se a diferença de potencial e a corrente que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *dc*, porém é necessário conhecer com precisão as dimensões da mesma a ser analisada (Giroto, 2002).

Para o cálculo da condutividade pelo método de duas pontas, foi utilizada a eq.2.

$$\sigma = \frac{I_0 L}{AV} \quad (2)$$

Onde A é área da seção transversal, L a espessura da amostra, V a diferença de potencia aplicada sobre a amostra e I_0 a corrente ôhmica da amostra.

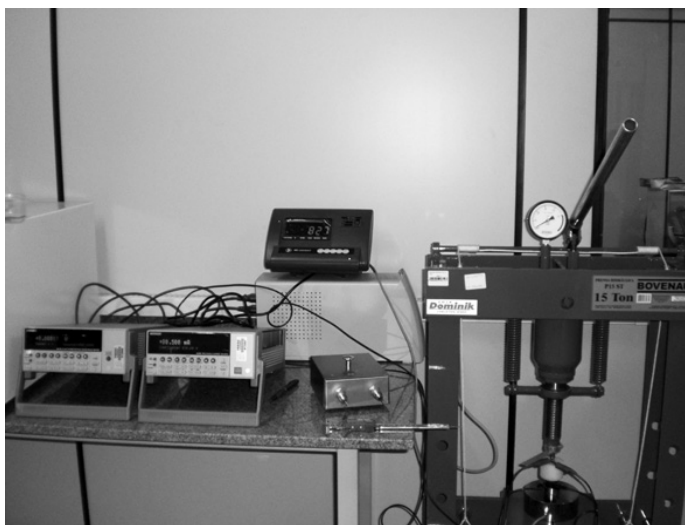


Figura 27: Aparato experimental para a realização de medidas de condutividade. Fonte de corrente e eletrômetro (esquerda), prensa hidráulica para compactação do pó em matriz isolante e célula de carga (direita).

3.2 Resultados do Tratamento oxidativo de superfície de MWCNTs utilizando peróxido de hidrogênio

3.2.1 Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Raman

Após a obtenção das amostras tratadas sob ambiente oxidativo durante diferentes períodos de tempo, partiu-se para a etapa de caracterização das mesmas e verificação da eficácia do tratamento em questão. A Figura 28 apresenta uma sobreposição dos espectros Raman obtidos para os diferentes tempos de tratamento.

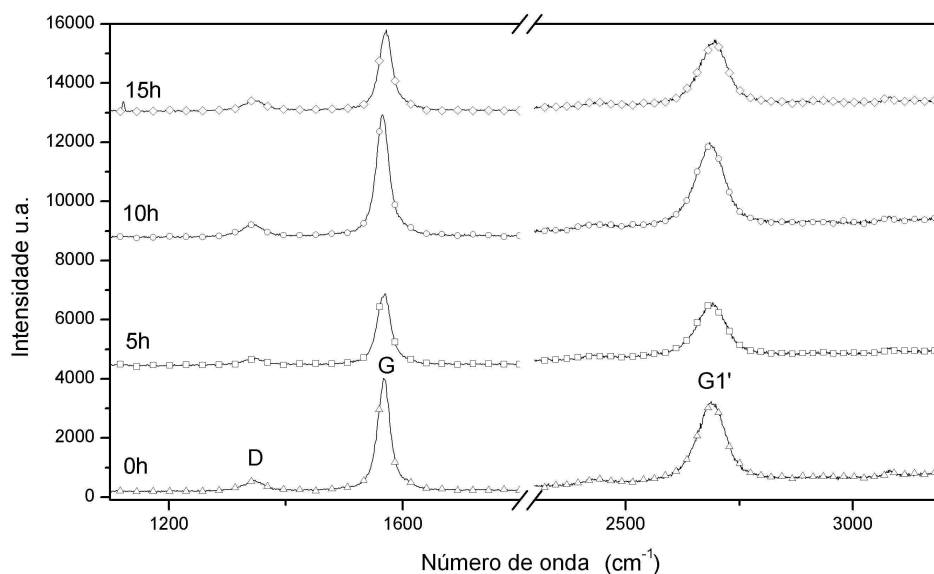


Figura 28: Sobreposição de espectros Raman de MWCNTs após diferentes tempos de tratamento.

Em relação ao pico D em 1350 cm^{-1} , característico das ligações hibridizadas sp^3 presentes na amostra, verificou-se pequena alteração antes e após o tratamento superficial.

Uma alteração mais significativa foi detectada na intensidade do pico G em 1580 cm^{-1} relacionado com as ligações sp^2 dos nanotubos de carbono. Alterações na estrutura cristalina do material (verificadas por alterações na intensidade dos picos) indicam quebra destas ligações e a possível formação de outros grupos químicos na superfície, como: hidroxilas, carbonilas e ácidos carboxílicos. O pico G1' em 2700 cm^{-1} , é característico de nanotubos de carbono quando laser de argônio é utilizado.

A largura dos picos pode revelar qualitativamente a existência de defeitos. Uma largura pequena indica uma estreita distribuição de defeitos, por outro lado, uma largura maior sugere uma distribuição mais larga de defeitos. As larguras medidas foram obtidas a meia altura dos picos e os valores obtidos para as bandas D e G (em todos os espectros), foram aproximadamente 40 e 27 cm^{-1} , respectivamente. De acordo com Antunes et al (2006),

valores relativamente baixos da largura dos picos, da ordem de $20 - 40\text{cm}^{-1}$ indicam alto grau de grafitação do material.

O Quadro 2 apresenta as razões entre as bandas D e G dos MWCNTs utilizados neste trabalho, antes e após o tratamento. Como era esperado, a razão tem seu valor aumentado, sendo por incremento na intensidade do pico D ou redução da intensidade do pico G, na medida em que o tempo de tratamento aumenta e conseqüentemente o percentual de modificação obtido também será maior. No quadro 2 também constam os valores referidos a amostra tratada por 10 horas que apresentou valores discrepantes dos demais tratamentos.

Quadro 2: Razão entre picos D e G de MWCNTs e respectivo percentual de modificação.

	<i>Razão I_D/I_G</i>	<i>Aumento percentual (%)</i>
Material Comercial	0,145	--
Tratado 5 horas	0,159	9
Tratado 10 horas	0,149	3
Tratado 15 horas	0,183	21

3.2.2 Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Na Figura 29 são apresentados os picos referentes as ligações C=O e C=C representadas respectivamente pelos picos em 1750 e 1450cm^{-1} . No espectro de FTIR das amostras tratadas por 5 horas fica evidente a oxidação uma vez que o pico de ligação C=O em 1750cm^{-1} é bastante intenso. Devido a alta absorvidade nas frequências de infravermelho apresentadas pelos MWCNTs, as amostras foram preparadas em baixa concentração o que levou os espectros a apresentarem um nível elevado de ruído.

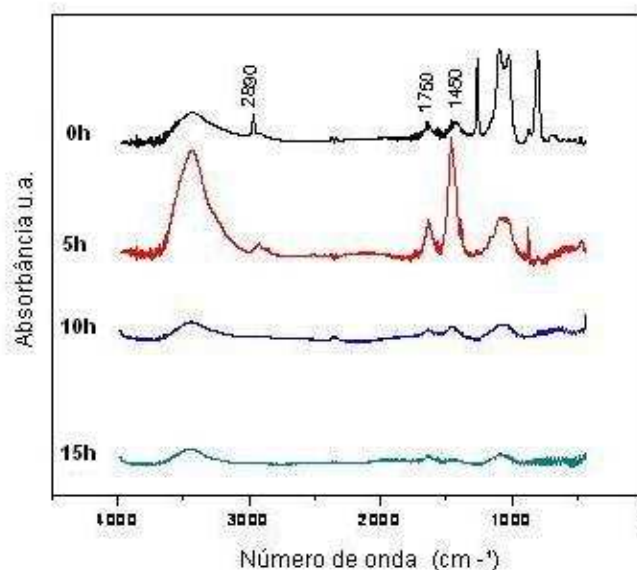


Figura 29: Sobreposição de espectros de infravermelho dos MWCNTs sob diferentes tempos de tratamento.

Devido à alta absorção de infravermelho, encontrou-se muita dificuldade para a obtenção dos espectros acima, isso se deve, provavelmente, à preparação da amostra e a técnica usada (transmissão). Por tal motivo a comparação do grau de oxidação dos MWCNTs por espectroscopia FTIR entre os tempos de tratamento se torna complexa. Para efeito comparativo deve-se analisar a razão entre as alturas dos picos em 1750cm^{-1} , este referente as ligações C=O com outros dois picos: um em 1450cm^{-1} relativo as ligações C=C e 2890cm^{-1} relativo as ligações C-H.

3.2.3 Análise da dispersão em diferentes solventes

A Figura 30 e a Figura 31 apresentam imagens de MWCNTs dispersos em diferentes solventes. Foram praticados diferentes aumentos para análise das imagens, sendo 100X e 500X, respectivamente. Um indício da mudança na superfície dos MWCNTs com o aumento do tempo de tratamento foi a melhoria acentuada na dispersão dos nanotubos em água, um solvente polar, tendo início com 10 horas de tratamento, melhorando com 15 horas e tendo resultados comparáveis com a dispersão de MWCNTs em DMSO.

Uma alteração considerável no tamanho dos aglomerados foi verificada também para o álcool isopropílico e o THF. No geral, DMF, álcool isopropílico e THF apresentaram bons resultados para o tamanho e distribuição dos aglomerados após o tratamento oxidativo (Figura 31).

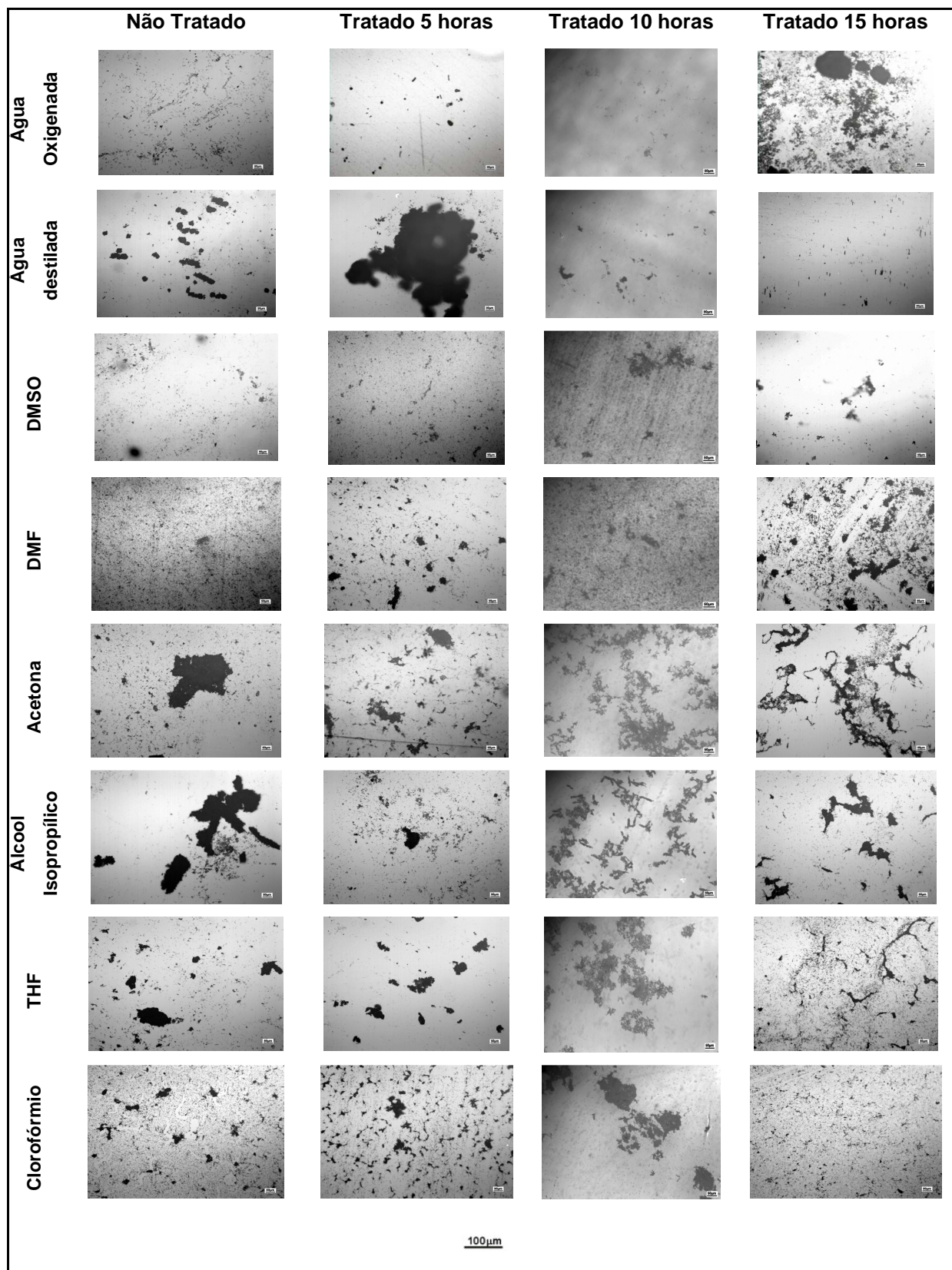


Figura 30: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (100X).

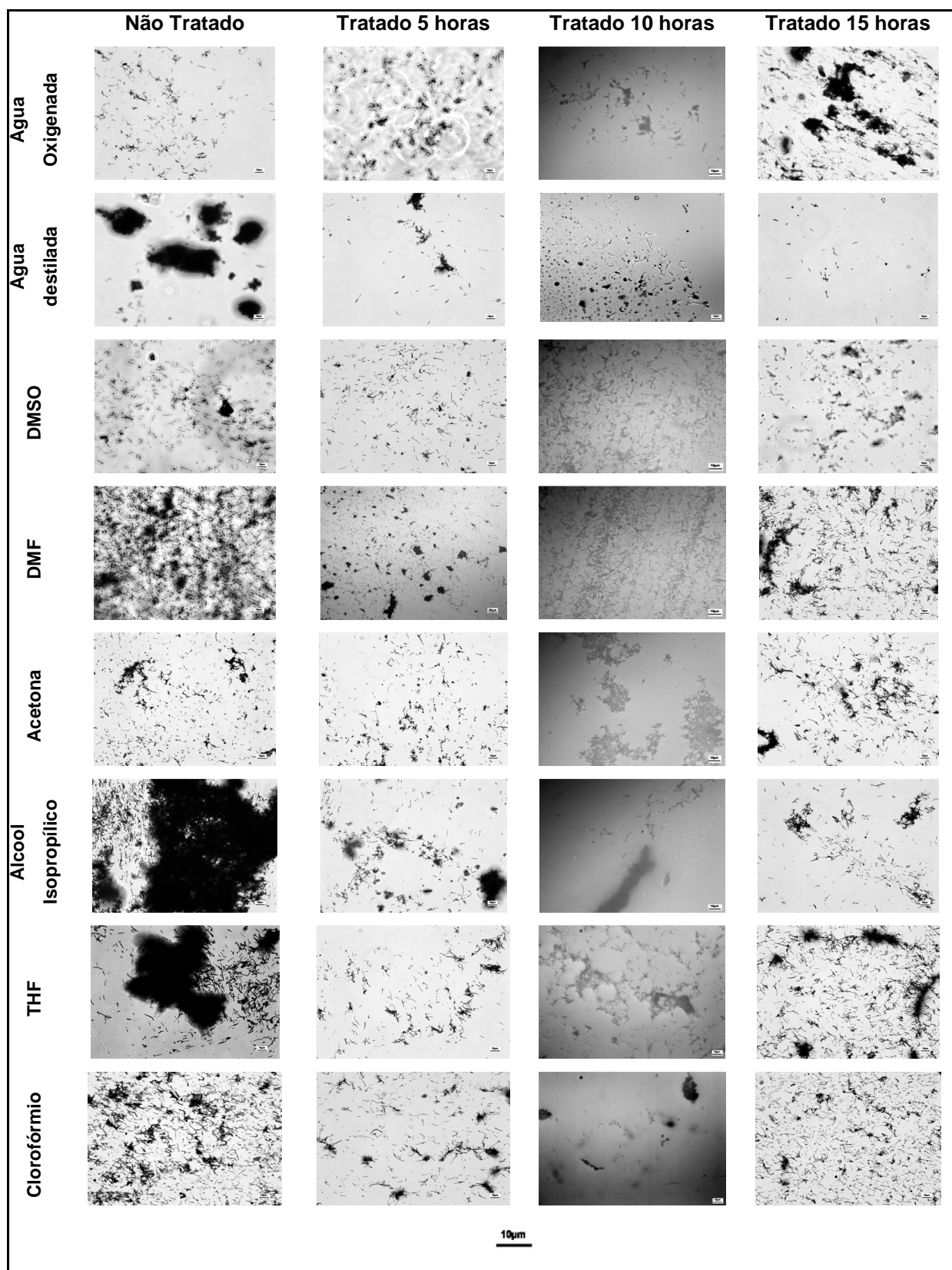


Figura 31: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (500X).

A partir da Figura 32 pode ser verificada a modificação superficial e alteração da interação do material com os diferentes solventes. A disposição dos frascos da esquerda para direita ficou na seguinte ordem de solventes: água destilada, água oxigenada, álcool isopropílico, acetona, DMSO, DMF, THF e clorofórmio como indicado na Figura 30.

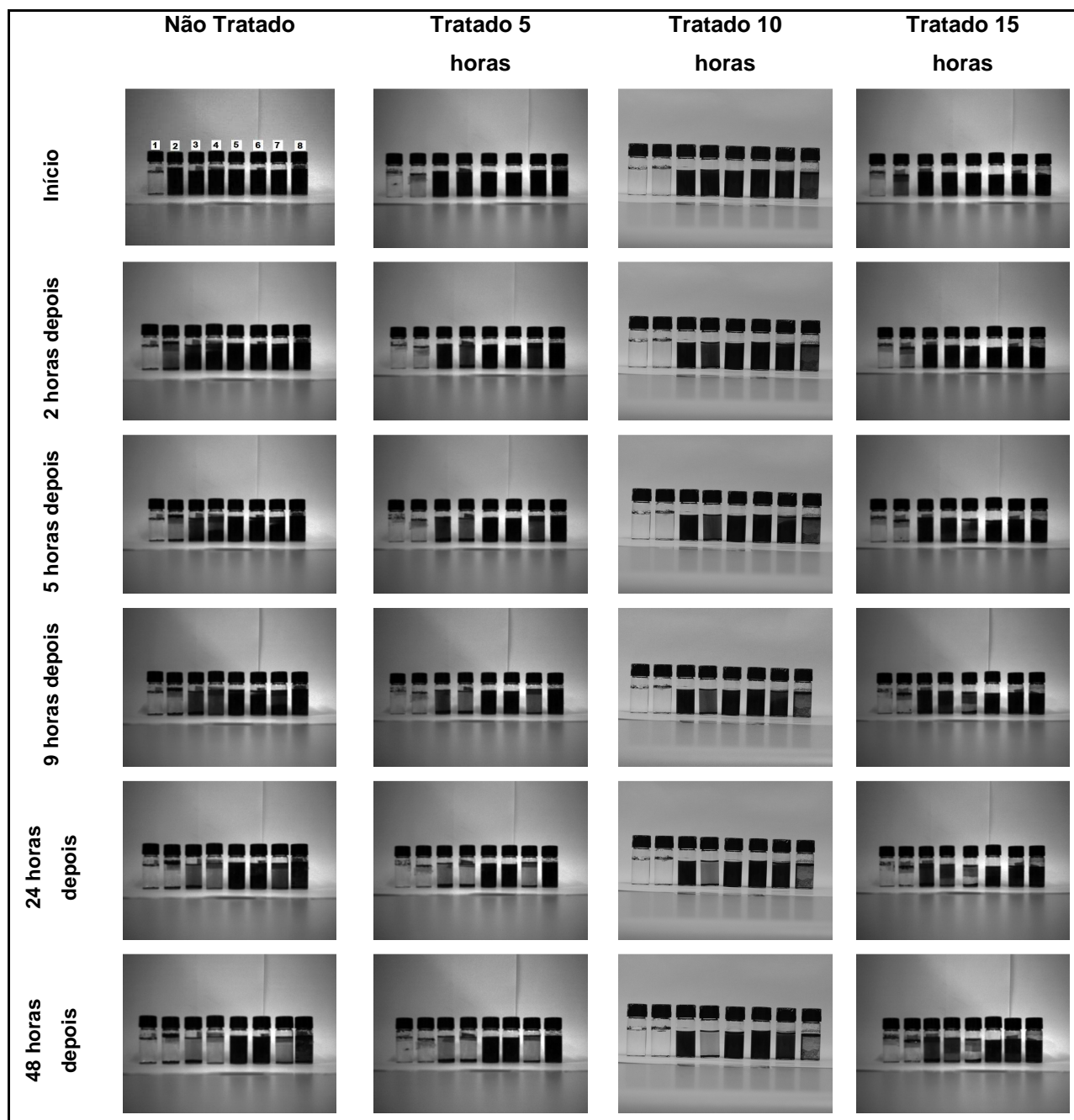


Figura 32: Imagens apresentando um comparativo de decantação para amostras tratadas sob refluxo em peróxido de hidrogênio. (1) água destilada, (2) água oxigenada, (3) álcool isopropílico, (4) acetona, (5) DMSO, (6) DMF, (7) THF e (8) clorofórmio.

As mudanças mais significativas foram relacionadas com a homogeneização inicial após agitação ultrassônica para o peróxido de hidrogênio, que inicialmente havia dispersado razoavelmente bem e após os tratamentos não se verificou nenhum espalhamento do material. O DMF e o DMSO que se mantiveram com características semelhantes sem tratamento e tratado 5 horas, tiveram modificações na taxa de decantação em 15 horas, principalmente o DMSO, que decantou totalmente no período entre 1 e 2 dias de teste. O THF, pelo contrário teve seu desempenho melhorado com o aumento do tempo de tratamento, verificando-se uma taxa de decantação muito mais lenta que a verificada a priori.

3.2.4 Análise estatística dos comprimentos dos nanotubos de carbono antes e após tratamento com H₂O₂

Após a medição do comprimento aproximado dos nanotubos de carbono visualizados nas imagens obtidas através de microscopia ótica, tornou-se necessário uma análise estatística dos valores obtidos, visando uma comparação efetiva principalmente entre os tempos de tratamento químico superficial. O Quadro 3 apresenta os valores de amostragem obtida para cada grupo estudado, bem como os valores médios e o desvio padrão fornecidos pelo software.

Quadro 3: Valores estatísticos obtidos no teste.

	<i>Amostragem</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
Cinco horas	400	6,81325	1,47986
Dez horas	400	6,36345	3,37293
Quinze horas	400	6,97325	1,39888
Zero hora	400	7,77000	1,92143
Total	1200	6,97999	2,24789

Um tratamento superficial de funcionalização é baseado na exposição do material a um ambiente oxidante forte sob constante agitação, o que faz com que danos possam ser causados a estrutura, principalmente no quesito de modificação do comprimento inicial médio da amostra. Certo grau de diminuição no comprimento, se verificado, pode ser encarado como um efeito positivo, já que isso pode se tornar mais um indício de que os objetivos iniciais do tratamento foram alcançados.

A partir da análise de variância apresentada no Quadro 4 pode ser verificado que existe uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos comprimentos das

amostras, desde que o valor de p foi menor que 0,05 para um nível de significância de 95%. Esse fato confirma a hipótese de modificação de superfície das amostras.

Quadro 4: Análise de variância entre grupos.

	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	Razão F	Valor P
Entre os grupos	412,834	3	137,611	28,65	0,0000
Dentro do grupo	7666,92	1596	4,80384		

O Quadro 5 aplica um procedimento de comparação múltipla para determinar quais médias são significativamente diferentes umas das outras. A sigla LSD (*least significance difference*), ou diferença menos significativa, é um método estatístico que determina e correlaciona os grupos por pares. Nos valores de diferença entre grupos, o asterisco indica que estes pares são significativamente diferentes com 95% de nível de confiança. O resultado interessante desta análise pode ser atribuído ao fato de que em todos os pares correlacionando amostras tratadas com a não tratada verificaram-se diferenças significativas no comprimento médio.

Quadro 5: Teste LSD entre grupos.

Grupos	Diferença	(+/-) Limite
5h - 0h	*0,95675	0,303758
10h - 0h	*1,40655	0,303758
15h - 0h	*0,79675	0,303758

* denota diferença estatisticamente significante.

A Figura 33 faz referência à dispersão encontrada nas medições. Nota-se apenas alguns valores deslocados para comprimentos maiores, os quais podem estar relacionados a possível medição de nanotubos aderidos e conseqüentemente, com valores de comprimento mascarados.

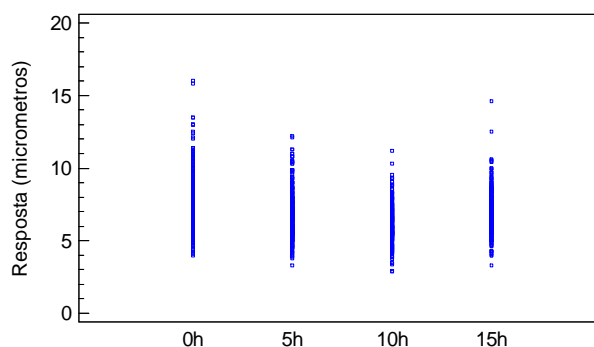


Figura 33: Gráfico de espalhamento por amostra.

3.3 Resultados do tratamento oxidativo de superfície de MWCNTs utilizando descarga por plasma AC

3.3.1 Caracterização de MWCNTs por espectroscopia Raman

A Figura 34 apresenta a sobreposição dos espectros Raman obtidos após os diferentes tempos de tratamento sob plasma oxidante. De acordo com o gráfico houve uma pequena alteração na intensidade do pico D (não claramente visualizado devido a sobreposição das curvas e conseqüente variação da escala), característico das ligações sp_3 , como falado anteriormente. Esta alteração pode ser característica de um pequeno grau de impurezas presentes no material tratado.

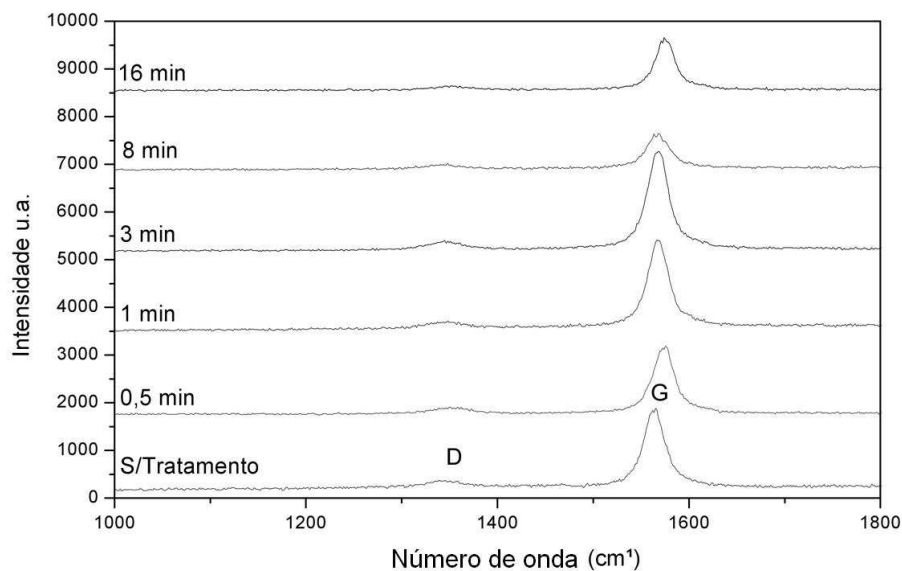


Figura 34: Sobreposição de espectros Raman de MWCNTs, antes e após tratamentos.

O pico G, característico das ligações sp_2 apresentou uma maior alteração em relação a sua intensidade, indicando uma provável formação de grupos químicos na superfície devido a uma alteração na estrutura cristalina do material. Isto indica a realização do objetivo do tratamento, pois com a formação de grupos químicos na superfície dos nanotubos, estes irão interagir melhor com o polímero, havendo assim uma melhor distribuição dos nanotubos, deixando o compósito com propriedades mais homogêneas. Os picos relativos aos tempos de 1 e 3 minutos se apresentam um pouco diferentes do esperado, porém pode-se entender este resultado pelo fato deste tratamento atacar a superfície da amostra não havendo uma oxidação homogênea. Esta é uma característica do tratamento que deve ser levada em conta, pois não há uma oxidação por igual no material.

O Quadro 6 se refere ao percentual de modificações ocorridas nos nanotubos antes e após o tratamento, comprovando o aumento destas de acordo com o aumento do tempo, porém para o tempo de 8 e 16 minutos este aumento relativo às razões entre as bandas D e G se manteve constante, fato que pode ser explicado devido a oxidação não ser homogênea.

Quadro 6: Razão entre picos característicos e percentual de modificação

	<i>Razão I_D/I_G</i>	<i>Aumento percentual (%)</i>
Material Comercial	0,160	--
Tratado 0,5 minutos	0,158	1,4
Tratado 1 minuto	0,180	12
Tratado 3 minutos	0,185	15
Tratado 8 minutos	0,199	41
Tratado 16 minutos	0,200	41

3.3.2 Caracterização de MWCNTs por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Devido à dificuldade para a realização do experimento, por se tratar de um material relativamente novo, as análises de FTIR em nanotubos oxidados sob plasma não obtiveram resultados confiáveis.

De acordo com a Figura 35 podem ser observados os picos referentes as ligações C=O e C=C representadas respectivamente pelos picos em 1750 e 1450 cm^{-1} . No espectro de FTIR das amostras tratadas por um minuto fica evidente a oxidação uma vez que o pico de ligação C=O em 1750 cm^{-1} é bastante intenso. Devido a alta absortividade nas frequências de infravermelho apresentadas pelos MWCNTs, as amostras foram preparadas em baixa concentração o que levou os espectros a apresentarem um nível elevado de ruído.

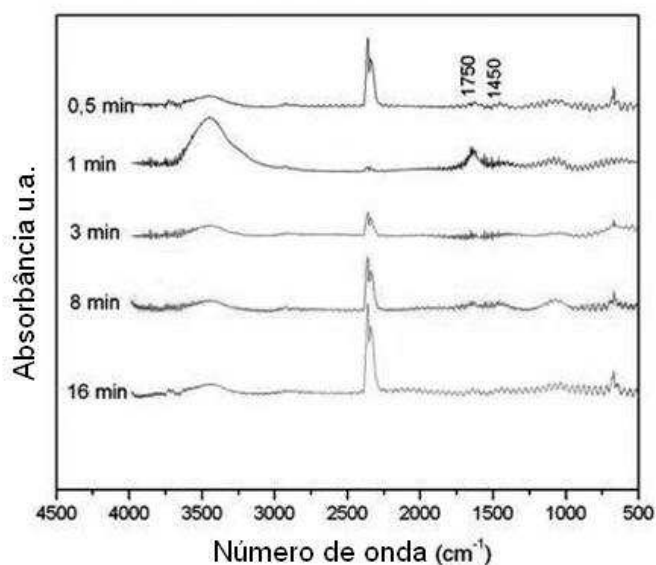


Figura 35: Sobreposição de espectros de infravermelho em diferentes tempos de tratamento.

3.3.3 Análise da dispersão em diferentes solventes

Um comparativo geral entre os solventes testados e os diferentes tempos de tratamento sob descarga de plasma AC foi abordado neste subitem. O aumento relativamente pequeno (100X), foi utilizado visando uma noção macro da distribuição dos aglomerados, bem como os tamanhos aproximados dos mesmos.

A Figura 36 e a Figura 37 mostram imagens de MWCNTs dispersos em diferentes solventes. Um indício da mudança na superfície dos MWCNTs com o aumento do tempo de tratamento foi a melhoria acentuada na dispersão dos nanotubos em água um solvente polar, tendo início com 3 minutos, melhorando com 8 minutos e tendo resultados comparáveis com a dispersão de MWCNTs em DMSO e DMF, quando expostos por 16 minutos em atmosfera oxidante. Analisando o comportamento em clorofórmio, um solvente apolar, o aumento dos tempos de tratamento proporcionou uma pior dispersão e um maior número de aglomerados.

A Figura 38 e a Figura 39 apresentam as mesmas relações de solventes e tratamentos da figura anterior, porém com maior aumento (500X). Neste aumento têm-se uma melhor visualização da dispersão obtida após a agitação sob ultrassom.

Seguindo a análise realizada anteriormente, verificou-se que além de melhorar a distribuição das amostras, o material tratado por tempos maiores, em *glow*, apresentou boa dispersão em água destilada, comparável a outros bons solventes, como o DMSO.

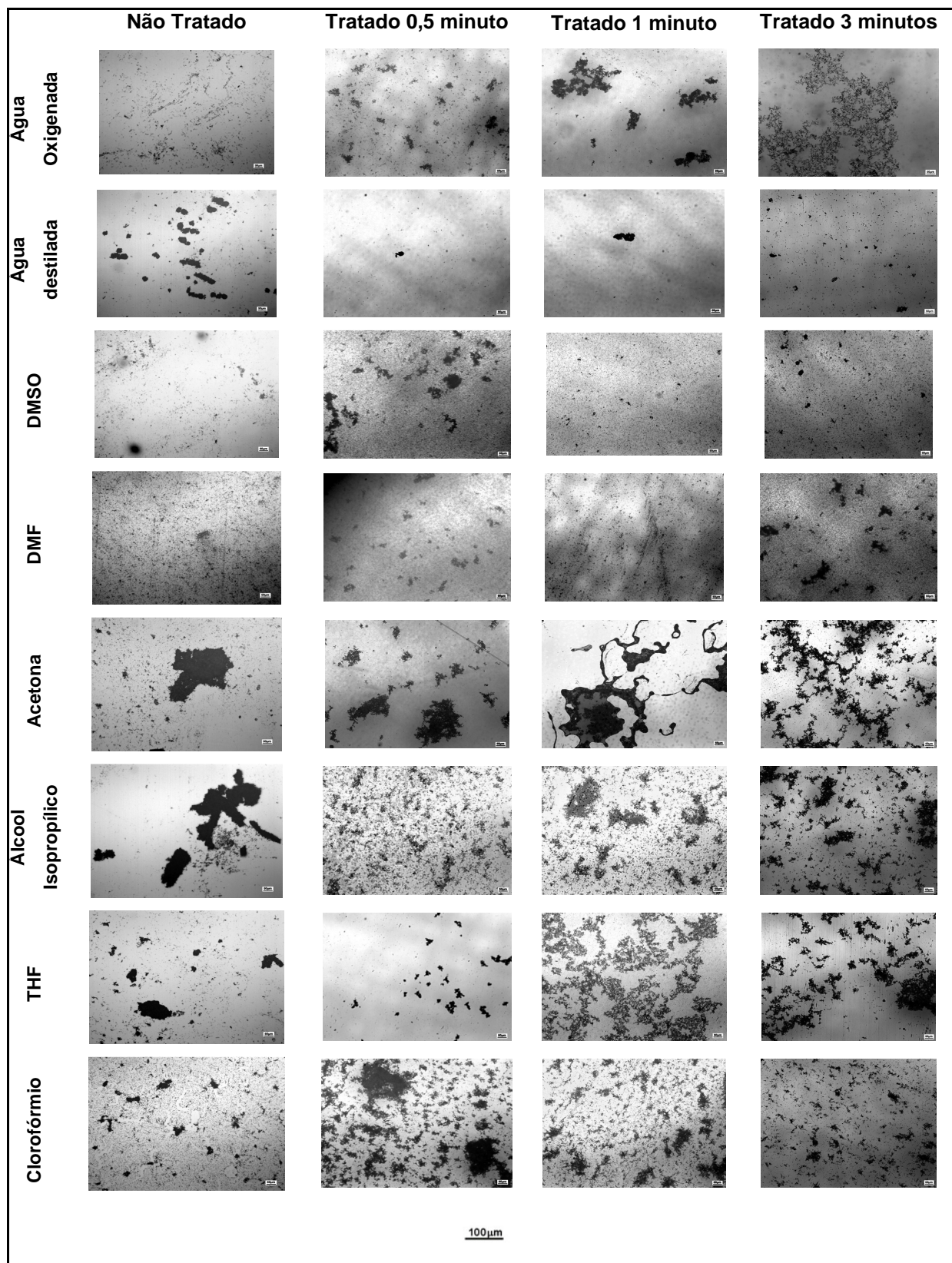


Figura 36: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (100X).

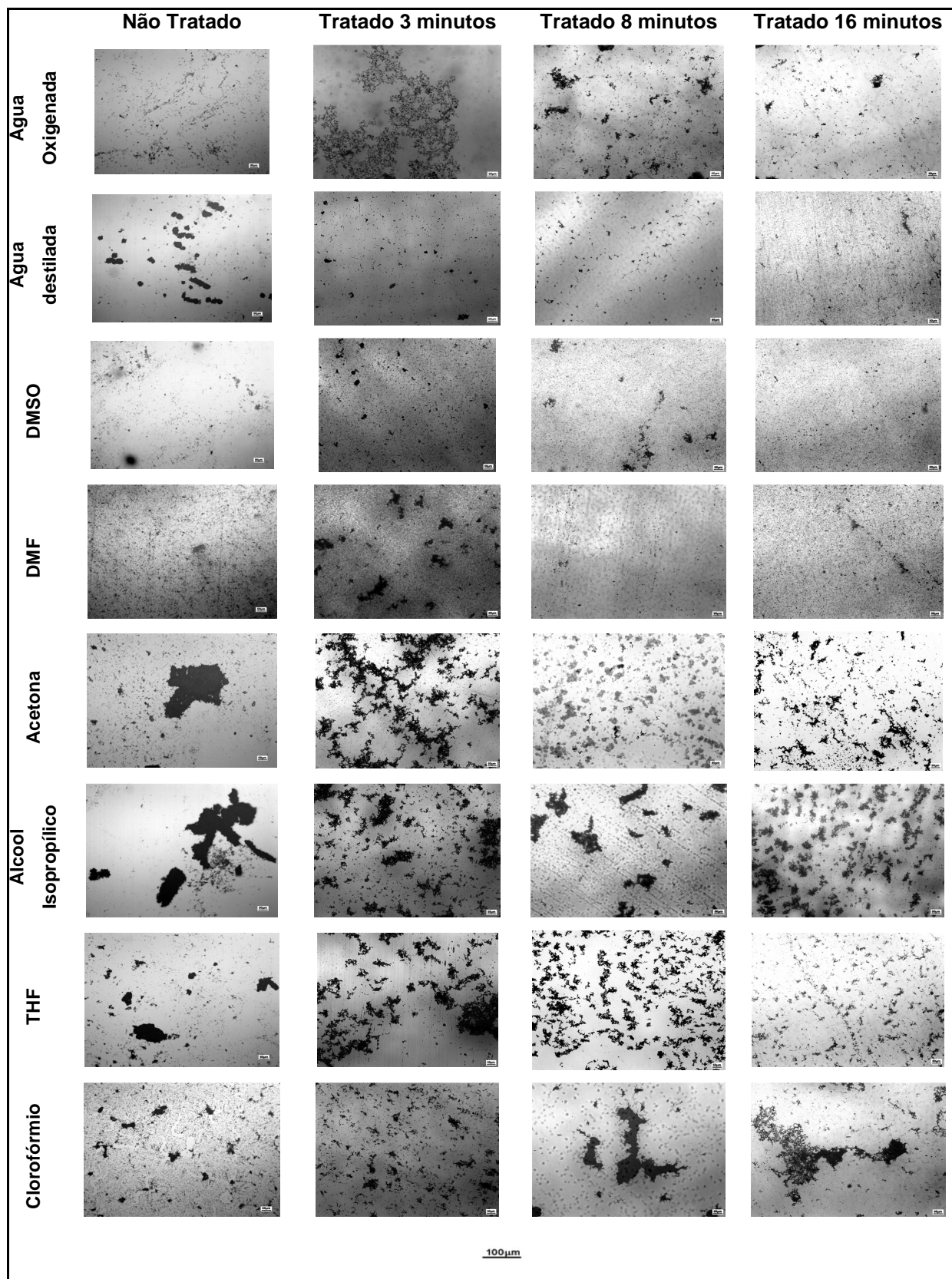


Figura 37: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (100X).

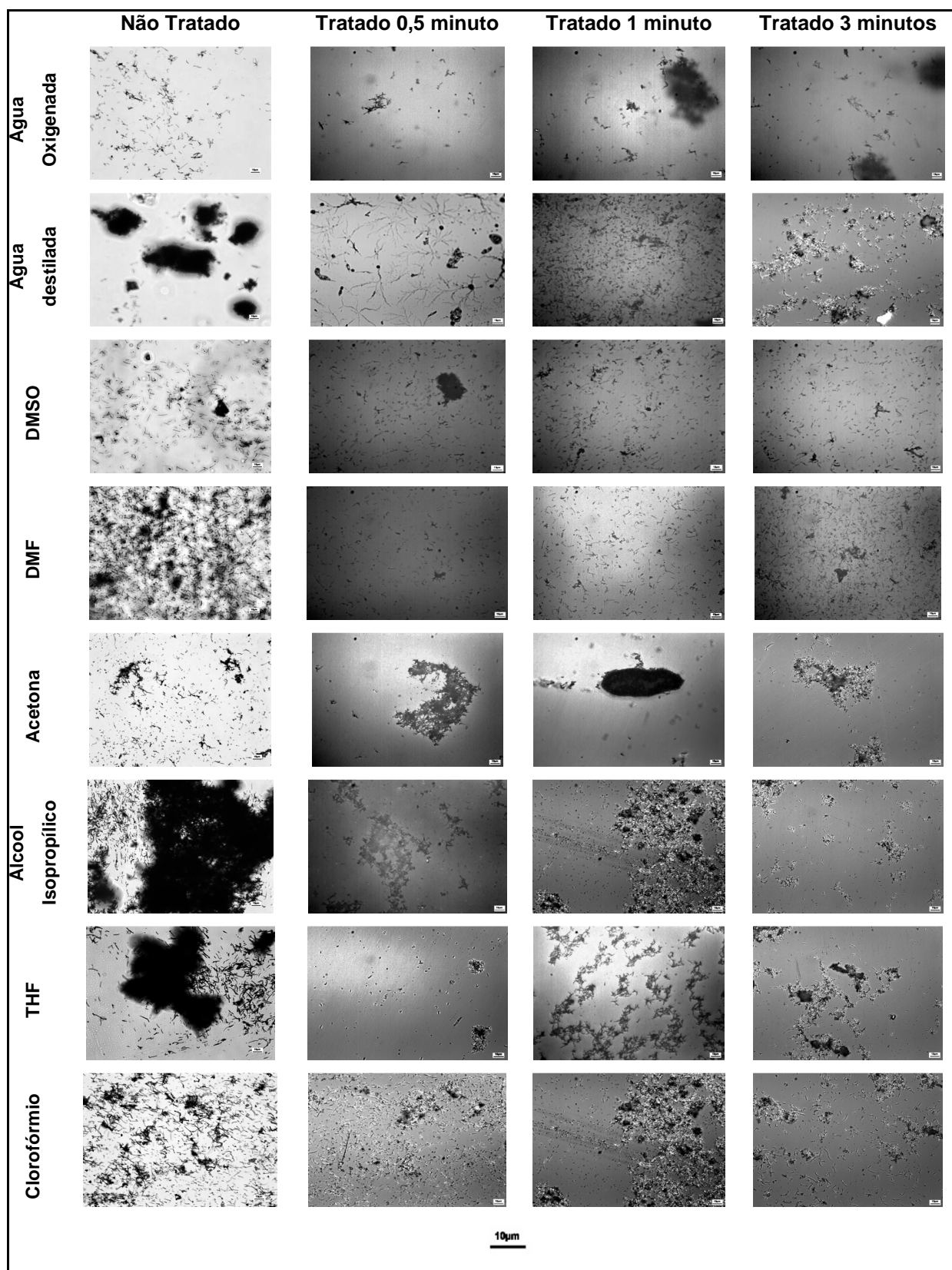


Figura 38: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (500X).

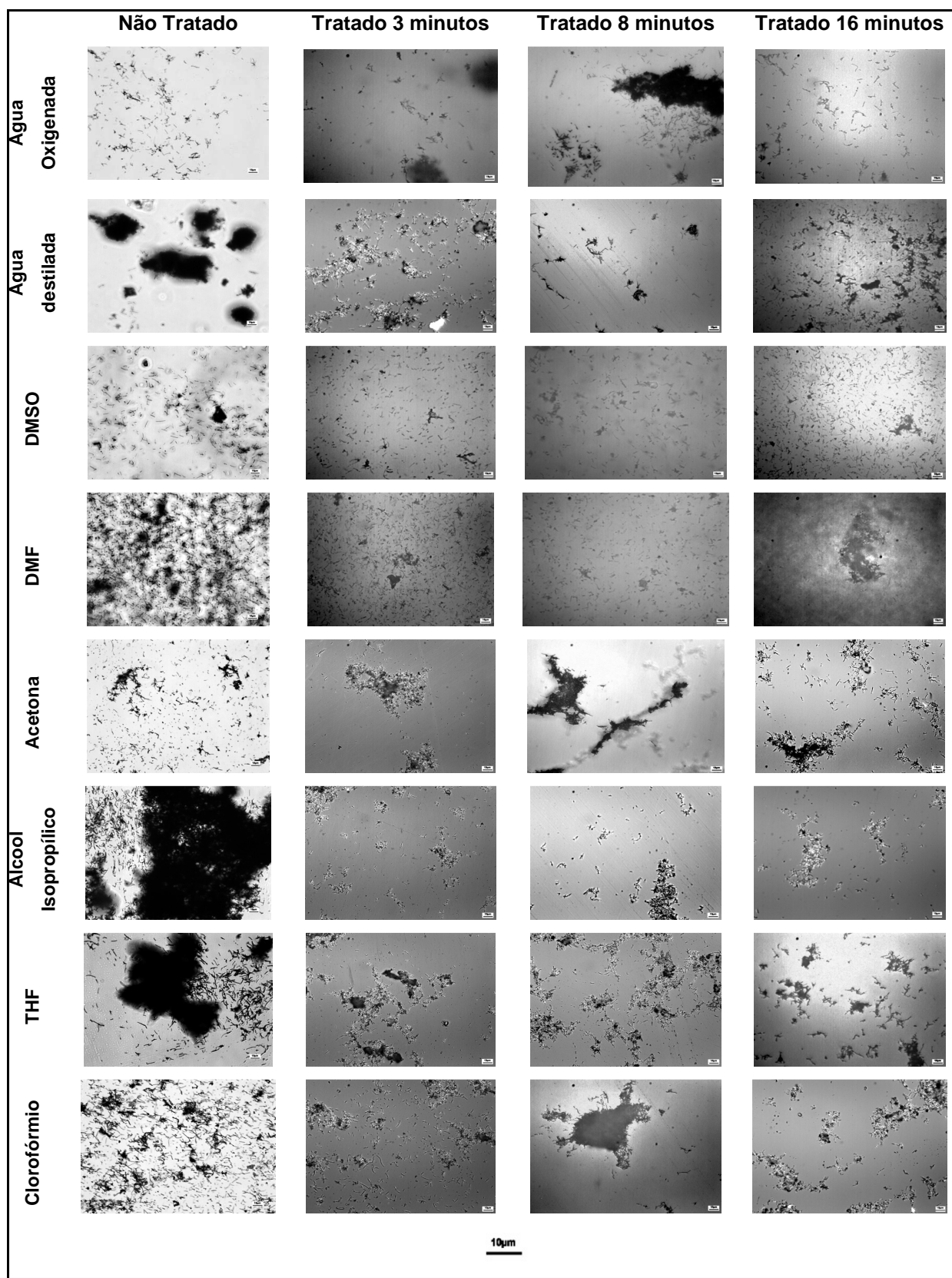


Figura 39: Imagens da dispersão de MWCNTs em diferentes solventes para diferentes tempos de tratamento. Aumento (500X).

A

Figura 40 apresenta uma compilação das imagens de MWCNTs dispersos em diferentes solventes para diferentes tempos de repouso: 0, 2, 5, 9, 24 e 48 horas. A disposição dos frascos com solventes da esquerda para direita é: água destilada, água oxigenada, álcool isopropílico, acetona, DMSO, DMF, THF e clorofórmio.

Observando o primeiro frasco da esquerda para a direita, fica nítido o aumento na afinidade química dos MWCNTs pela água após os tratamentos superficiais, principalmente após 8 e 16 minutos. Mesmo apresentando melhor dispersão inicial, a velocidade ou taxa de decantação verificada ainda se manteve alta para solventes de caráter mais polar como água destilada, água oxigenada, álcool isopropílico. O clorofórmio, um solvente menos polar, apresentou um comportamento oposto em termos, principalmente, de decantação. Os MWCNTs não tratados mantêm-se dispersos por longo tempo em clorofórmio, já quando são tratados existe uma decantação bastante rápida, relacionada às modificações superficiais e estruturais causadas pela forte oxidação dos MWCNTs e sua interação química com o solvente.

O incremento nos tempos de tratamento induz um aumento da polaridade superficial das estruturas carbonosas utilizadas. Assim, verifica-se um desvio das melhores características de dispersão, verificadas inicialmente para o clorofórmio (solvente menor polar) para a água destilada posteriormente (solvente com caráter polar mais elevado utilizado neste trabalho).

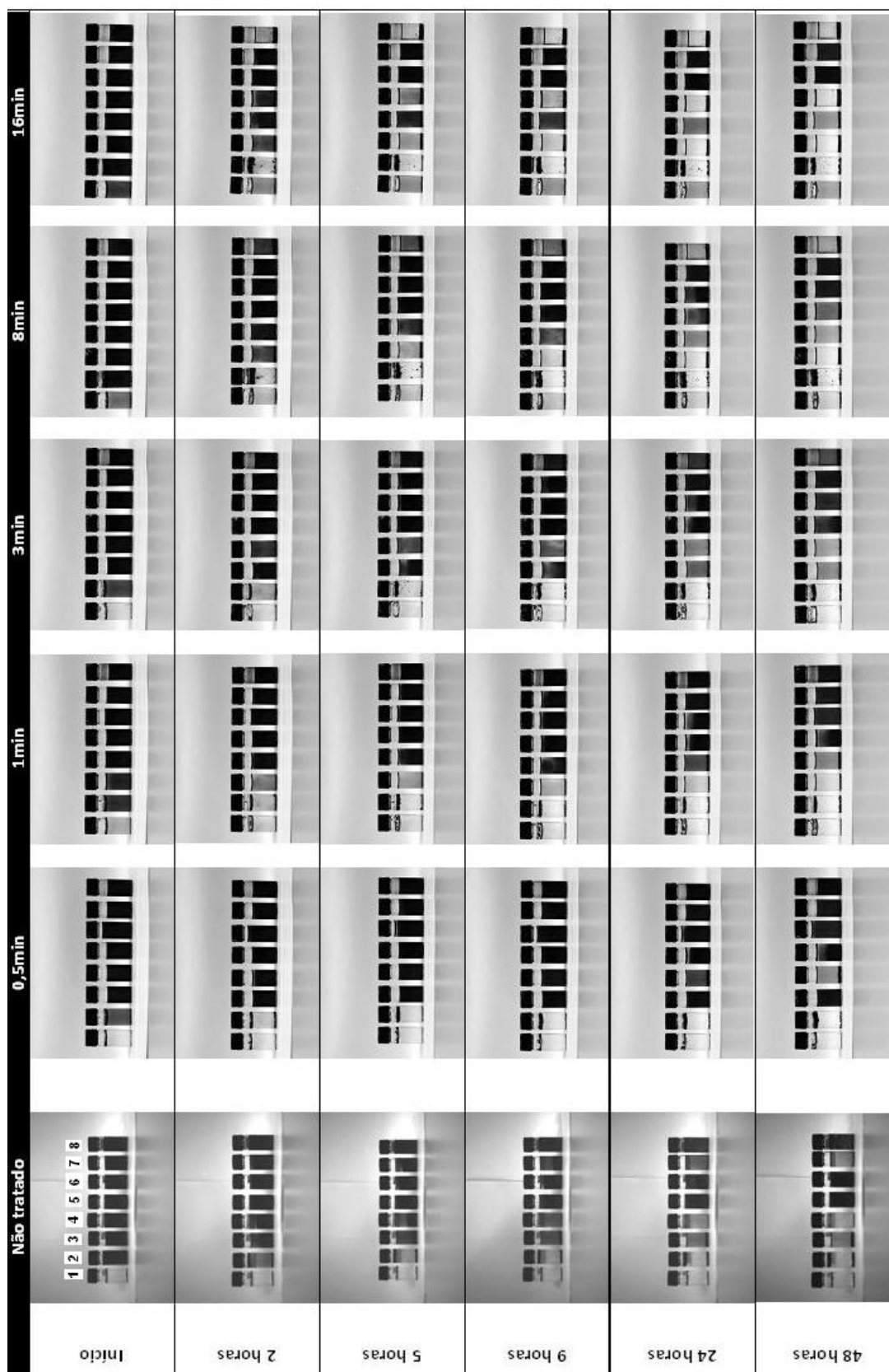


Figura 40: Imagens apresentando um comparativo de decantação para amostras tratadas sob descarga de plasma AC. (1) água destilada, (2) água oxigenada, (3) álcool isopropílico, (4) acetona, (5) DMSO, (6) DMF, (7) THF e (8) clorofórmio.

Foi verificado uma melhoria inicial na afinidade química, entre os nanotubos de carbono e a água após os tratamentos superficiais, verificadas principalmente após 8 e 16 minutos. Mesmo apresentando melhor homogeneização inicial, a taxa de decantação verificada ainda se manteve alta para solventes de caráter mais polar. O clorofórmio apresentou comportamento oposto em termos, principalmente, de decantação. Já que no início verificou-se uma suspensão homogênea para os diferentes tempos.

Em termos gerais, a taxa de decantação foi maior a medida que os tempos de tratamento foram aumentados. Tudo relacionado às modificações superficiais e afinidade química com o solvente.

3.3.4 *Análise do comprimento dos nanotubos antes e após tratamento plasma AC*

Uma nova medição dos comprimentos aproximados dos nanotubos de carbono visualizados nas imagens obtidas através de microscopia ótica foi realizada com o intuito de verificar uma modificação significativa dos comprimentos em relação a todos os tempos de tratamento. Para cada tempo de tratamento foram realizadas medidas em todos os solventes utilizados no estudo. O Quadro 7 apresenta os valores de amostragem obtida para cada grupo estudado, bem como os valores de média e o desvio padrão fornecidos pelo auxílio do software statgraphics.

Quadro 7: Valores obtidos com a análise estatística dos dados referentes ao comprimento dos MWCNTs.

	<i>Amostragem</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
0,5 minuto	400	4,09775	1,42721
1 minuto	400	3,92620	0,84034
3 minutos	400	4,19880	0,92748
8 minutos	400	4,42015	1,33089
16 minutos	400	4,25695	0,81697
Total	2000	4,17996	1,11050

As médias dos valores de comprimento dos MWCNTs obtidas foram próximas e bastante inferiores ao comprimento dos MWCNTs não tratados ($7,7\mu\text{m}$) indicando que não houve somente a oxidação superficial dos MWCNTs, mas também a fragmentação dos mesmos em tamanhos menores. Uma oxidação tão agressiva não é desejada uma vez que diminui a capacidade de reforço no caso de compósitos com matriz polimérica e pode justificar as variações nos estudos espectroscópicos de Raman e FTIR. A média geral obtida para todos os tratamentos mostra um fato importante, o comprimento médio dos MWCNTs

mesmo expostos a tempos muito reduzidos sob descarga por plasma, tem seus comprimentos reduzidos significativamente, cerca de 40% em relação ao tamanho inicial.

O Quadro 8 apresenta a análise de variância relacionando os grupos de tratamento. Ficou confirmada uma diferença estatisticamente significativa entre as médias de comprimento (com intervalo de confiança de 95%), revelando que o incremento do tempo de exposição altera as características estruturais do material, quebra de ligações neste caso.

Quadro 8: Análise de variância entre os diferentes grupos de tratamentos.

	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	Razão F	Valor P
Entre os grupos	54,0504	4	13,5126	11,18	0,0000
Dentro dos grupos	2409,92	1994	1,20859		

Aplicando novamente o método de comparação múltiplas das médias, o Quadro 9 apresenta a comparação dos principais pares relacionando os tempos de tratamento. Foram apresentados apenas os grupos considerados mais relevantes, sendo, os extremos (0,5 – 16min), com pequena variação (0,5 – 1min) e quando existe uma variação grande (8 – 16min).

Quadro 9: Comparação entre grupos.

Grupos	Diferença	(+/-) Limite
0,5 – 1 min	*0,1715	0,152361
8 – 16 min	*0,1632	0,152361
0,5 – 16 min	*-0,1592	0,152361

*Denota diferença estatisticamente significante.

A Figura 41 faz referência à dispersão encontrada nas medições. As dispersões verificadas foram pequenas e não ocorreram indícios de aumento ou diminuição das mesmas em relação aos tempos de tratamento praticados. Não se verificaram pontos com grande diferença em relação à média.

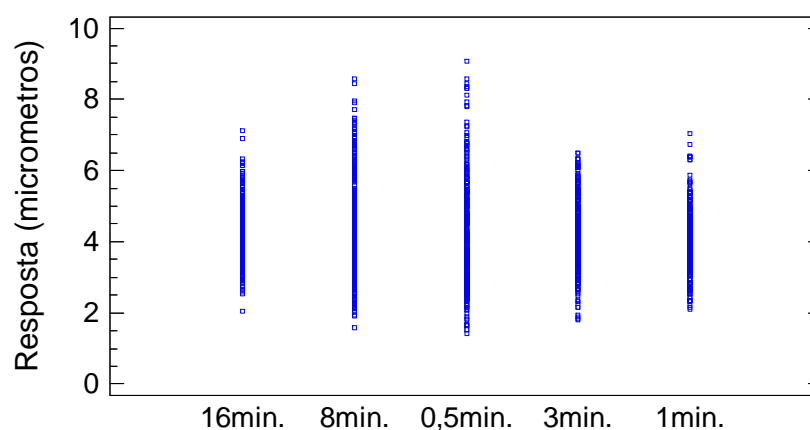


Figura 41: Gráfico de espalhamento por amostragem.

3.4 Medidas de condutividade elétrica dos nanotubos de carbono e outros materiais carbonosos

3.4.1 Valores de condutividade elétrica em função da tensão de compactação

Para o entendimento dos resultados apresentados deve-se levar em conta que a condutividade elétrica é a combinação da resistência individual das partículas e dos contatos entre eles. Isto indica que durante a compactação foram criados contatos e estes geram caminhos de condução. Porém com o aumento da tensão as partículas podem sofrer alguns tipos de deformação, alterando suas propriedades.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em três materiais carbonosos: nanotubo de carbono, negro-de-fumo e grafite. Estes dois últimos materiais foram selecionados por terem a condutividade conhecida, além de aplicações bem definidas no ramo de engenharia, podendo então ser utilizados como comparativo. Para se obter dados com uma maior precisão foram feitas três amostras de cada material, sendo o desvio padrão apresentado nos gráficos, na forma de barra de erro.

A Figura 42 apresenta a variação da condutividade elétrica para a grafite. Esta sofreu um aumento durante a primeira pressão de compactação, devido ao maior contato entre os aglomerados, porém ocorreu um decréscimo a medida que aumentaram as forças aplicadas, isso pode ser explicado devido à quebra de partículas ou delaminação do material o que dificultaria a passagem de corrente elétrica.

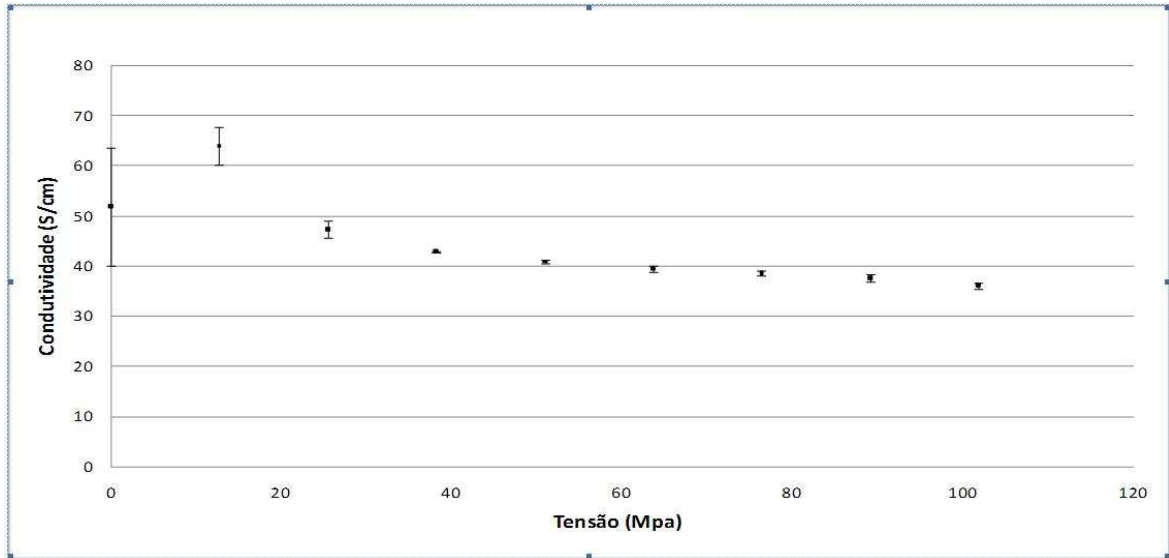


Figura 42: Análise da condutividade elétrica do grafite sob diferentes tensões.

A Figura 43 apresenta o comportamento apresentado pelo negro-de-fumo. Como acontece na grafite este material também sofre um aumento da condutividade elétrica para as primeiras forças de compactação, fato ocorrido devido ao rearranjo das partículas e aumento do número de contatos, formando um caminho de condução. Este fato é acrescido devido a existência de muitos espaços vazios contendo ar, onde ocorre uma redução na condutividade real, devido às propriedades isolantes do mesmo. À medida que se prossegue a compactação, estes vazios são gradativamente eliminados.

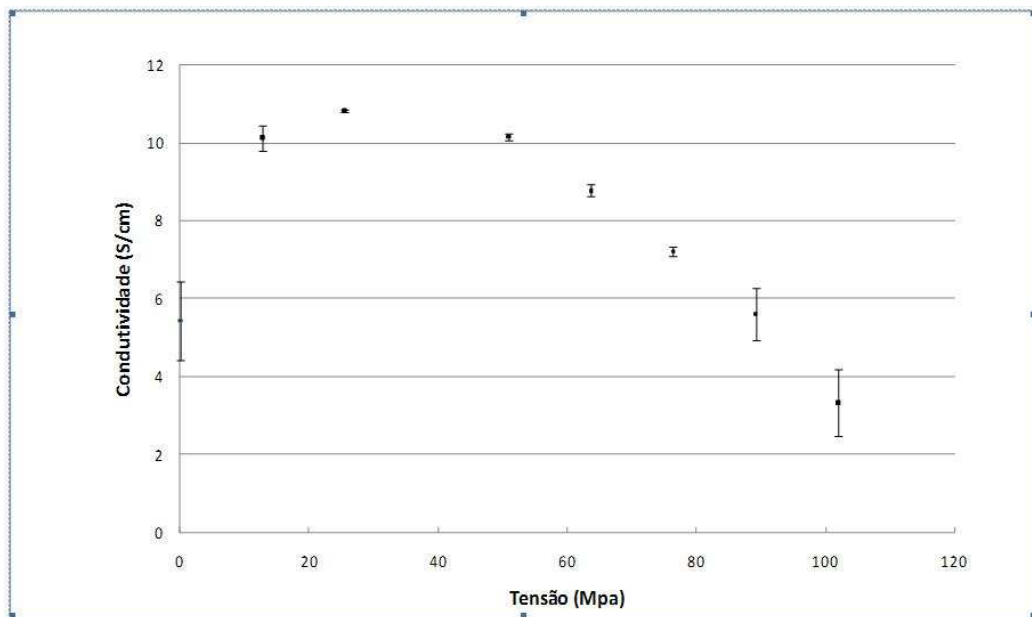


Figura 43: Análise da condutividade do negro-de-fumo sob diferentes tensões

Para análise da Figura 44 o nanotubo de carbono apresentou comportamento semelhante aos outros materiais carbonosos, ou seja, um aumento inicial no valor da condutividade elétrica e uma posterior redução do mesmo. É importante ressaltar que todos estes materiais apresentaram comportamento ôhmico na faixa a qual foram extraídas as medidas.

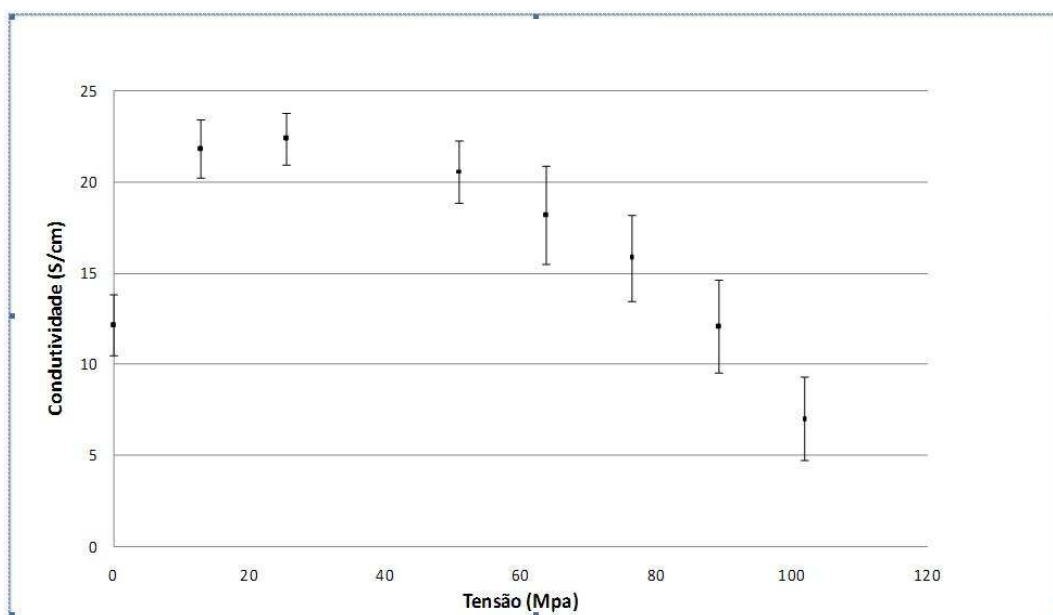


Figura 44: Análise da condutividade do nanotubo de carbono sob diferentes tensões.

Neste caso, o desvio padrão foi superior aos demais. Visto que as hipóteses apresentadas para o negro-de-fumo se aplicam a este, além do fato que pode ter ocorrido a quebra da estrutura do material, ou seja, dos tubos de carbono.

3.5 Resumo de resultados

Em relação ao tipo de reagente a ser utilizado visando distribuição mais homogênea dos aglomerados e dispersão dos mesmos, pode ser dito que o DMF e o clorofórmio apresentaram aspectos superiores. Resultados satisfatórios verificados com o teste de decantação também indicaram os referidos solventes como superiores aos demais. A análise estatística reforçou os indícios de sucesso com o tratamento superficial em questão, já que ocorreu modificação significativa no comprimento dos nanotubos medidos experimentalmente.

O tratamento de superfície sob descarga de plasma AC apresentou um potencial de modificação muito grande, já que até mesmo tempos muito reduzidos, cerca de 30 segundos, são suficientes para gerar alterações significativas em termos estruturais e

superficiais. O objetivo de gerar a formação de grupamentos polares superficiais foi alcançado e comprovado devido as alterações verificadas nos comportamentos em diferentes solventes. A melhoria das propriedades de distribuição e dispersão em água foi o maior indício do aumento da polaridade. A diminuição elevada nos comprimentos finais da carga consistiu em um resultado negativo, uma vez que diminuindo a razão de aspecto do material, as propriedades de reforço que seriam as mais interessantes neste caso, ficariam prejudicadas. Caberia um estudo mais detalhado dos parâmetros de processo empregados, pois a técnica apresenta um potencial muito promissor, bastando apenas um ajuste mais refinado visando a menor alteração estrutural, principalmente em tamanho, dos nanotubos de carbono.

Para a variação de condutividade elétrica apresentada pela análise das cargas condutoras analisadas, pouca diferença foi obtida. O que sugere que os MWCNTs utilizados no teste não apresentam elevada condutividade elétrica, podendo ser considerados materiais semicondutores. É importante ressaltar que dentre os materiais analisados, a grafite se apresentou superior em termos de condução elétrica, inclusive sob altas tensões de compressão.

4 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS ÓTIMOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS PA12/MWCNTS POR SLS

O objetivo inicial dos tratamentos oxidativos de superfície nos nanotubos de carbono consistia em melhorar a afinidade química destes com a matriz termoplástica polar de poliamida (PA12), melhorando as propriedades mecânicas do compósito. Devido a limitações de tempo para o desenvolvimento de tratamento oxidativo em maior escala (na faixa de dezenas de gramas), bem como a necessidade de realização em paralelo das investigações sobre a otimização do processo de fabricação de componentes de PA12 e MWCNTs com gradientes de função, foram utilizados MWCNTs não-tratados na fabricação de corpos de prova e de componentes com gradiente de função por SLS.

Na obtenção de compósitos poliméricos visou-se a integração de propriedades de ambos os materiais utilizados, a PA12 e os MWCNTs. Neste caso a busca foi aliar a processabilidade de termoplásticos (PA12) com a melhora das propriedades mecânicas finais através da introdução de uma carga de reforço com características especiais (MWCNTs).

O processo de fabricação utilizado (SLS), depende da combinação correta de alguns parâmetros para obtenção das características finais desejadas, além das características físicas do pó ou mistura, que influenciam de maneira significativa a construção e o acabamento das peças. Neste sentido, torna-se interessante a análise estatística isolada de cada resposta, bem como a determinação do impacto de cada fator nas mesmas. Uma análise combinada possibilita a aproximação de um conjunto de parâmetros de processo e fração de carga mais favorável para a obtenção das propriedades finais desejadas.

Este capítulo apresenta o estudo destas análises, individuais e combinadas, para quatro diferentes respostas, sendo: densidade aparente e volumétrica, módulo de flexão e tensão a 10% de deformação.

4.1 *Materiais e métodos*

4.1.1 *Poliamida particulada*

O material particulado utilizado neste trabalho foi a Poliamida Duraform™ da 3D Systems. O material apresenta tamanho médio de partícula de 58µm e temperatura de fusão da ordem de 184 °C (3D Systems, 2006).

4.1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram adquiridos da MER Corp. Estes nanotubos foram obtidos a partir de deposição química de vapor e apresentam segundo o fabricante, um diâmetro médio de 140 +/- 30nm e comprimento de 7+/- 2µm, com nível de pureza maior que 90%.

4.1.3 Proporções utilizadas e método de mistura

As proporções de MWCNTs a serem utilizadas levaram em consideração valores utilizados em trabalhos publicados recentemente. Hao et al (2008) prepararam compósitos a partir de material particulado, sendo utilizado como matriz, polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e como cargas: negro de fumo e nanotubos de carbono. A fração de negro de fumo incorporada chegou a 20%p, já a quantidade máxima de NTC's foi de 4%p, evidenciando a tendência de incorporação de quantidades limitadas deste material principalmente quando não se emprega mistura através do material fundido ou em solução. Lisunova et al (2007), fabricaram compósitos (PEUAPM/MWCNTs) utilizando material particulado e frações baixíssimas de carga, 0,02 a 1%p. Os compósitos foram fabricados a partir de mistura prévia e posterior prensagem.

Apesar de alguns trabalhos utilizarem frações relativamente elevadas de nanotubos de carbono para obtenção dos compósitos, estes se valiam do benefício de obter as misturas com o auxílio de extrusoras e misturadores. Jin et al (2001), obtiveram compósitos (PMMA/MWCNTs) através de mistura em polímero fundido. A carga se mostrou bem dispersa apesar das quantidades elevadas, variando de 4 a 26%p. McNally et al (2005) produziram compósitos (PE/MWCNTs) usando uma extrusora de rosca dupla e frações em peso variando de 0,1 a 10%. Nestes, o polímero foi fundido e por meio da viscosidade reduzida, a dispersão da carga se tornou mais facilitada.

Uma vez que este trabalho propôs a utilização do processo de sinterização seletiva a laser como técnica de obtenção dos corpos de prova, ficou restrito à utilização de material particulado com características de esfericidade. Do contrário, o acabamento e propriedades finais das peças poderiam ser influenciados por dificuldade de deposição e processamento do compósito.

Em vista das características citadas acima, a mistura foi realizada com materiais a temperatura ambiente e com proporções baixas, as quais: 0,5; 1,0 e 3,0% em peso de nanotubos de carbono de múltiplas paredes adicionados a poliamida.

4.1.4 Definição de parâmetros para o processamento

As pesquisas até o momento realizadas, não mostraram trabalhos investigando a fabricação de nanocompósitos desta natureza empregando a técnica de sinterização seletiva a laser. Deste modo o ajuste dos parâmetros de processamento citados anteriormente serão inicialmente determinados selecionando um conjunto de valores que possibilitem características intermediárias entre baixo grau de sinterização (baixa densidade de energia) e degradação do material (densidade de energia excessiva), antes de um refinamento maior destes valores.

Porém, como o equipamento SLS empregado se trata de um protótipo, tanto a parte física quanto a parte de controle da máquina apresentam certas limitações. Logo, o primeiro passo foi identificar, em termos de parâmetros de processamento, qual a faixa onde o equipamento poderia trabalhar de forma controlada, sem sobrecarga do sistema de marcação ou do canhão laser.

Resultados preliminares obtidos com a confecção de corpos de prova do material compósito mostraram que para potências inferiores a 1,35W, a placa controladora não comanda de forma plena o sistema de marcação. Quando potências da ordem de 4,05W e velocidades de 36,3mm/s são selecionadas, ocorrem travamentos constantes do sistema de marcação, o que impossibilita a utilização de densidades de energia superiores. Para velocidades inferiores a esta, níveis mais baixos de potência podem também ocasionar travamento. Neste caso fica restrita a utilização dos níveis consecutivos superiores, os quais compreendem os seguintes valores discretos: 39,9; 44,5; 50,0 e 56,5mm/s. Desde que o objetivo principal do trabalho aborda a obtenção de compósitos mais resistentes, velocidades elevadas do feixe produziram densidades de energia baixas e um conseqüente reduzido grau de sinterização. Assim, os patamares de 56,5 e 50,0mm/s foram excluídos da investigação.

Seguindo a metodologia, este conjunto prévio de parâmetros obtidos experimentalmente, foi analisado utilizando *DOE (design of experiment)*. Assim, um projeto fatorial abrangendo as principais variáveis (potência do laser, velocidade do feixe e percentual em massa de MWCNTs) foi criado. O Quadro 10 apresenta um resumo do projeto experimental gerado com o objetivo de avaliar como respostas: densidade volumétrica e aparente, módulo de flexão, tensão a 10% de deformação.

Quadro 10: Resumo do projeto estatístico utilizado.

Resumo do experimento	
Classe do projeto	Fatorial multi-nível
Número de fatores experimentais	3
Número de respostas	4
Número de corridas	72
Número de graus de liberdade	61
Randomizado	Sim

Fatores	Menor	Médio	Maior	Unidade
Potência do laser	1,35	2,70	4,05	W
Velocidade do feixe	36,3	39,9	44,5	mm/s
Fração de MWCNTs	0	0,5	1,0	3,0 % em massa

Respostas	Unidades
Densidade volumétrica	g/cm ³
Densidade aparente	g/cm ³
Tensão a 10%	MPa
Módulo de flexão	MPa

4.1.5 Técnica de mistura e preparação dos corpos de prova para otimização dos parâmetros de processo

O primeiro passo para a obtenção dos compósitos consistiu em desenvolver um método apropriado e que fornecesse resultados satisfatórios de acordo com as metas do trabalho. Seguindo os resultados de dispersão e distribuição realizados em diversos solventes, clorofórmio e DMF obtiveram melhores resultados em ambos os quesitos. Porém, partindo da análise de afinidade química entre solvente e matriz polimérica (poliamida), havia uma maior probabilidade de interação entre esta e o DMF. Outra condição desfavorável consistia em uma maior dificuldade de evaporação total deste solvente durante a secagem. Pelos motivos citados anteriormente foi decidido utilizar clorofórmio como meio de dispersão.

Quantidades determinadas de nanotubos foram misturadas previamente ao solvente, clorofórmio, na proporção de 0,000125g/ml. Em seguida a mistura era mantida sob agitação

ultrassônica durante 50 minutos. Tempo determinado a partir de alguns testes preliminares. O próximo passo consistiu em transferir o recipiente para um agitador magnético e adicionar aos poucos a poliamida particulada. Após 1 hora de homogeneização a suspensão era vazada em um filtro. Não foi utilizado vácuo nesta etapa com o intuito de evitar a sedimentação desigual do material. O material filtrado foi submetido a um dessecador a vácuo intencionando a retirada do solvente, e ainda exposto a uma temperatura de 85 °C durante 4 horas garantindo uma volatilização completa do mesmo.

Por fim o pó foi transferido para outro recipiente onde eram colocadas duas esferas de cerâmica. Este, depois de vedado era inserido em um cilindro ligado a um misturador que era responsável por rotacionar o conjunto a uma velocidade constante de aproximadamente 70rpm, durante 1 hora. A Figura 45 apresenta a seqüência experimental descrita anteriormente.

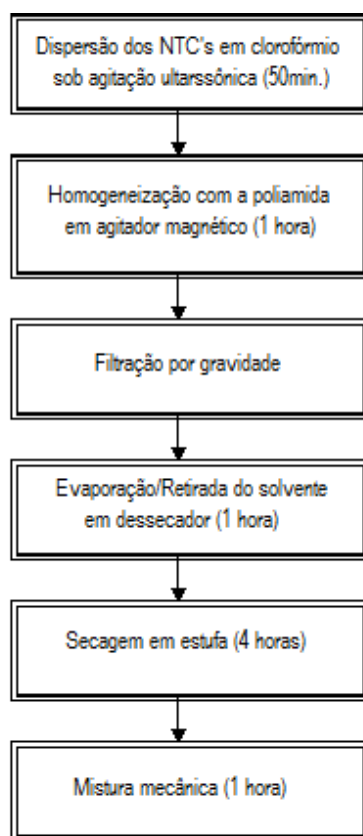


Figura 45: Sequência experimental para obtenção dos compósitos.

Os compósitos foram confeccionados seguindo as etapas relatadas na revisão bibliográfica. A Figura 46 apresenta os corpos de prova obtidos em uma corrida experimental, ainda dentro da câmara de construção e suportada pelo pó solto ao seu redor.

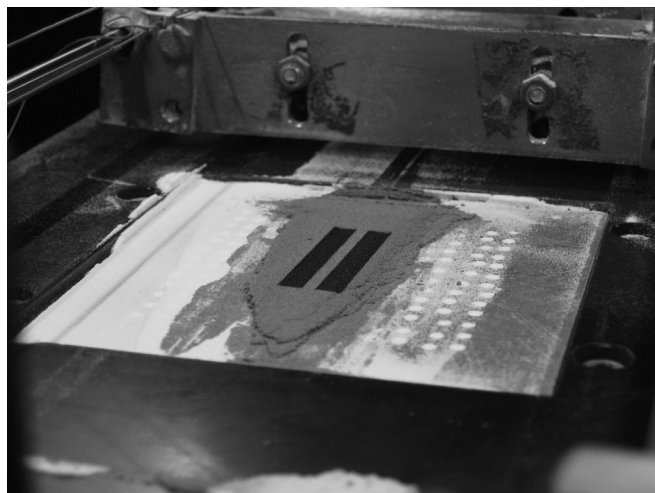


Figura 46: Imagem dos corpos de prova em fase de construção.

A Figura 47 destaca os corpos de prova após sua retirada da máquina e ainda aderidos à base de metal. Nota-se uma camada branca na parte inferior das peças, consistindo esta em uma camada base que auxilia na adesão a placa, evitando que ocorram empenamentos e distorções dimensionais devido a variação de temperatura.

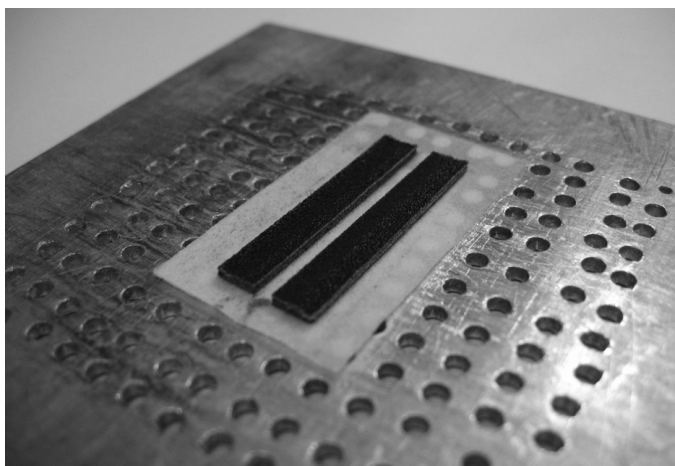


Figura 47: Corpos de prova do material compósito finalizados e retirados da câmara.

4.1.6 Ensaios mecânicos e medidas de densidade

Corpos de prova confeccionados com diferentes parâmetros de processamento e percentuais de nanotubos de carbono foram testados mecanicamente sob flexão utilizando a garra single cantilever, no equipamento DMA Q800. Os ensaios foram realizados em temperatura constante de 30 °C e taxa de carregamento de 2N/min. As respostas analisadas foram: módulo de flexão e tensão a 10% de deformação, buscando avaliar a melhor condição de processo.

As medidas de densidade volumétrica foram obtidas através da massa de cada amostra individualmente em relação ao seu volume obtido através de suas dimensões. A densidade aparente foi determinada utilizando a técnica de picnometria, a qual desconsidera a porosidade aberta do corpo de prova.

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Resultados referentes à otimização de parâmetros pela análise da densidade volumétrica

O Quadro 11 apresenta a análise de variância para a densidade volumétrica. Um ajuste com fator cúbico foi preferido neste caso devido a uma melhor aproximação com os pontos experimentais. A interação velocidade/potência apresentou-se mais significativa, seguida da interação quadrática da potência, velocidade e por fim a interação tripla do percentual de nanotubos.

Quadro 11: Análise de variância para densidade volumétrica.

Fatores	Soma dos quadrados	Gl	Quadrados médios	Razão-F	Valor-P
A: %p MWCNT	0,00665214	1	0,00665214	3,82	0,0557
B: Potência do laser	9,73263E-7	1	9,73263E-7	0,00	0,9812
C: Velocidade do feixe	0,00157477	1	0,00157477	0,91	0,3456
AA	0,0144318	1	0,0144318	8,30	0,0057
AB	0,000123186	1	0,000123186	0,07	0,7912
AC	0,00102248	1	0,00102248	0,59	0,4467
BB	0,0266766	1	0,0266766	15,33	0,0003
BC	0,0500883	1	0,0500883	28,79	0,0000
CC	0,000296099	1	0,000296099	0,17	0,6816
AAA	0,00749342	1	0,00749342	4,31	0,0427
AAB	0,00055673	1	0,00055673	0,32	0,5740
AAC	0,000833714	1	0,000833714	0,48	0,4918
ABB	0,000486033	1	0,000486033	0,28	0,5993
ABC	0,00214632	1	0,00214632	1,23	0,2716
ACC	0,00110413	1	0,00110413	0,63	0,4292
BBC	7,00417E-7	1	7,00417E-7	0,00	0,9841
BCC	0,0065307	1	0,0065307	3,75	0,0579
Erro Total	0,0939504	54	0,00173982		
Total (corr.)	0,252933	71			

Com a obtenção dos coeficientes de regressão gerados obteve-se a eq.3 que correlaciona os fatores experimentais analisados à propriedade resposta.

$$D.V. = -1,2541 - 1,0017.\%pMWCNT + 1,4247P + 0,1095V + 0,1908.\%pMWCNT^2 + 0,0279.\%pMWCNT.P + 0,0422.\%pMWCNT.V - 0,0235P^2 - 0,0739P.V - 0,0016V^2 - 0,0409.\%pMWCNT^3 + 0,0021.\%pMWCNT.P^2 + 0,0003.\%pMWCNT.P.V - 0,0004.\%pMWCNT.V^2 + 0,0011P.V^2 \quad (3)$$

Onde, D.V. corresponde a densidade volumétrica, P é a potência do laser e V a velocidade de deslocamento. A variável %pMWCNT está relacionada a fração de nanotubos adicionada ao compósito.

A Figura 48 e a Figura 49 apresentam as superfícies de resposta para a densidade volumétrica nas diferentes frações de MWCNT incorporadas. Neste caso foram selecionadas a potência e a velocidade do feixe laser como eixos visíveis nos gráficos, devido a estas apresentarem maior significância de acordo com a análise de variância. São apresentados apenas os gráficos obtidos com poliamida pura e compósito contendo 3%p de MWCNTs, ou seja, apenas os extremos de composição. As superfícies de resposta intermediárias foram suprimidas por apresentarem perfis muito próximos entre si, além de não possuírem outras variações significativas em relação as curvas expostas. Vale destacar neste momento que esta metodologia de seleção dos eixos visualizados nos gráficos foi mantida para todas as análises subseqüentes, com o intuito de análise mais aprimorada dos fatores que causam mais impacto nas propriedades. Deste modo, nem todos os gráficos foram apresentados com os mesmos fatores experimentais em X e Y.

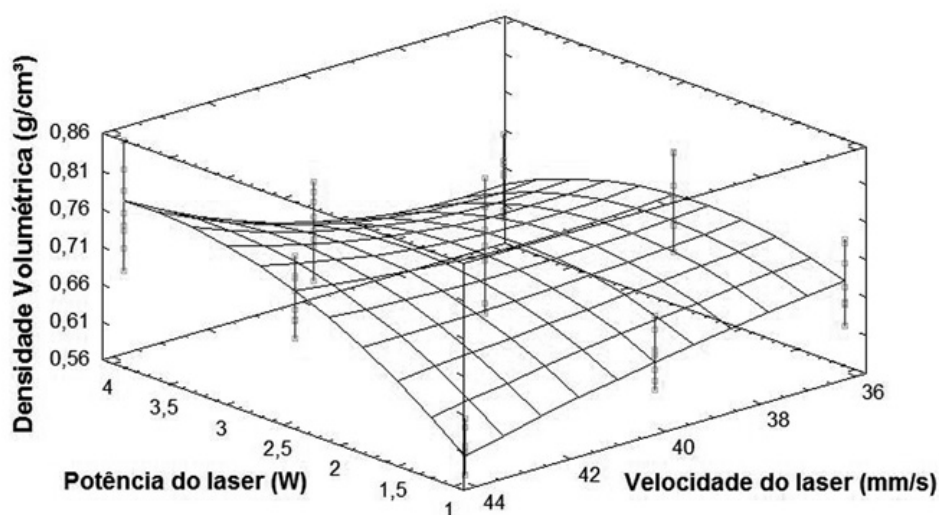


Figura 48: Superfície de resposta para material puro.

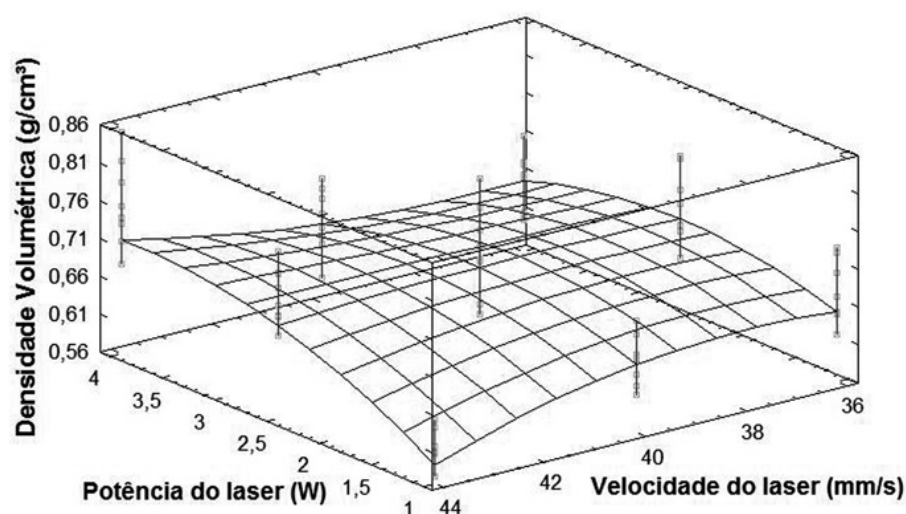


Figura 49: Superfície de resposta para compósito com 3,0%p de MWCNTs.

Pela análise dos gráficos acima, percebe-se que o aumento da fração de nanotubos de carbono adicionada ao material tende a achatá-lo levemente, revelando assim, valores de densidade mais baixos de um modo geral. A dispersão dos valores vista pela barra de pontos exposta no gráfico foi praticamente a mesma nos dois casos, mostrando certa tendência de repetibilidade de resultados ao se processar diferentes composições.

No gráfico originado pelos dados referentes ao material matriz puro (PA12), pode ser vista uma variação mais significativa da propriedade com a variação de potência e velocidade, vistas pela inclinação das retas adjacentes a cada coordenada. Ainda para esta análise, percebe-se uma inclinação menor destas ao processar o material compósito, o que indica que a presença da carga modifica de alguma forma o mecanismo de sinterização e transferências térmicas do processo.

A partir da análise experimental foi possível a indicação de um conjunto de fatores experimentais otimizados obtidos com requisitos de maximização da propriedade analisada. Este conjunto está descrito no Quadro 12.

Quadro 12: Parâmetros otimizados visando máxima densidade volumétrica.

<i>Valor ótimo = 0,85g/cm³</i>			
<i>Fator</i>	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>	<i>Otimizado</i>
<i>%p MWCNT</i>	0,0	3,0	2,01
<i>Potência (W)</i>	1,35	4,05	3,67
<i>Velocidade (mm/s)</i>	36,3	44,5	44,5
<i>Densidade de energia (J/mm²)</i>	0,1488	0,3640	0,3299

4.2.2 Resultados referentes a otimização de parâmetros pela análise da densidade aparente

O Quadro 13 refere-se à análise de variância obtida para a densidade aparente. Utilizando uma análise de segunda ordem, foram determinados como parâmetros mais significativos a variação da quantidade de MWCNTs, bem como seu fator quadrático, mostrando grande influência deste fator experimental na propriedade estudada. Uma análise de segunda ordem foi selecionada neste caso, devido ao melhor ajuste e conseqüente menor erro do modelo teórico em relação aos dados experimentais.

Quadro 13: Análise de variância para densidade aparente.

Fatores	Soma dos quadrados	Gl	Quadrados médios	Razão-F	Valor-P
A: %p MWCNT	0,0138973	1	0,0138973	6,93	0,0107
B: Potência do laser	0,0019834	1	0,0019834	0,99	0,3237
C: Velocidade do feixe	0,000455229	1	0,000455229	0,23	0,6353
AA	0,0108278	1	0,0108278	5,40	0,0234
AB	0,0000741719	1	0,0000741719	0,04	0,8481
AC	0,000630181	1	0,000630181	0,31	0,5770
BB	0,0008304	1	0,0008304	0,41	0,5222
BC	0,00599513	1	0,00599513	2,99	0,0887
CC	0,00274489	1	0,00274489	1,37	0,2464
Erro Total	0,124258	62	0,00200417		
Total (corr.)	0,15702	71			

De acordo com o ajuste dos pontos ao modelo proposto pelo software foi possível a obtenção de uma equação (4) que relaciona a propriedade com os fatores analisados.

$$D.A. = -0,0819 + 0,0237.\%pMWCNT - 0,0718.P + 0,0578.V - 0,0149.\%pMWCNT^2 + 0,0007.\%PMWCNT.P + 0,0008.\%pMWCNT.V - 0,0032P^2 + 0,0023P.V - 0,0008V^2 \quad (4)$$

Onde, D.A. corresponde a densidade aparente, P é a potência do laser e V a velocidade de deslocamento. A variável %pMWCNT está relacionada a fração de nanotubos adicionada ao compósito.

Foram obtidas superfícies de resposta analisando a variação da potência do laser e o incremento na fração de MWCNTs adicionados na matriz. A Figura 50 apresenta esta variação para uma velocidade de 36,3mm/s. Diferentes comportamentos das curvas foram verificados para as diferentes velocidades praticadas no experimento. O gráfico obtido com a variação intermediária de velocidade (39,9mm/s) foi suprimido devido ao perfil extremamente parecido com a superfície referente a velocidade de 36,3mm/s, além de dispersão coincidente dos valores.

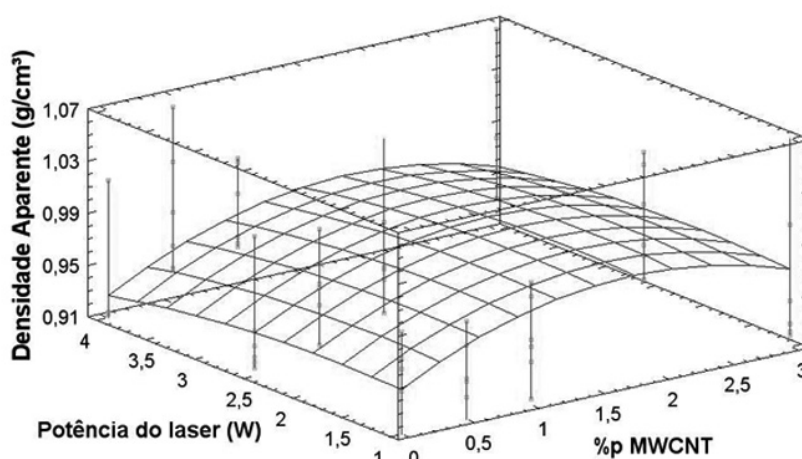


Figura 50: Superfície de resposta utilizando velocidade de varredura de 36,3mm/s.

Para a velocidade de 44,5mm/s um fato particular verificado no gráfico da Figura 51 consiste na redução gradual dos valores de densidade com o aumento do percentual de MWCNTs, para esta velocidade. Uma possível explicação para este resultado refere-se ao incremento na transferência térmica gerado pela carga, isso pode causar degradação do material durante o processamento e conseqüente redução dos valores de densidade.

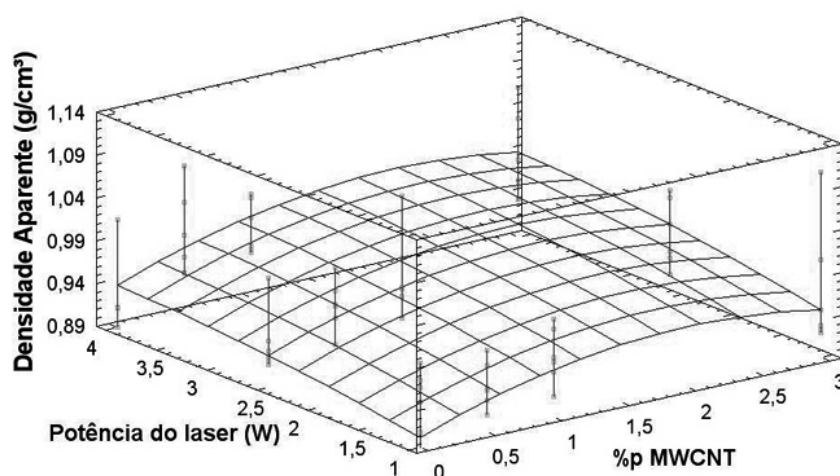


Figura 51: Superfície de resposta utilizando velocidade de varredura de 44,5mm/s.

Nesta velocidade o comportamento anteriormente verificado em relação a potência, é contrário e mais coerente. Devido a maior velocidade o aumento da potência apenas aumenta o grau de sinterização da amostra, não chegando ao ponto de ocorrer degradação.

Para velocidades mais baixas, a adição da carga causa um efeito mais pronunciado nas propriedades analisadas. Em relação aos valores máximos de densidade aparente obtidos, eixo Z, não se percebe grandes diferenças para a faixa de velocidade analisada.

Com o auxílio da análise experimental foi possível a indicação de um conjunto de fatores experimentais otimizados, dentro da limitação do sistema experimental utilizado, obtidos com requisitos de maximização da densidade aparente. O referido conjunto está descrito no Quadro 14.

Quadro 14: Parâmetros otimizados visando máxima densidade aparente.

Valor ótimo = 1,006g/cm³			
Fator	Inferior	Superior	Otimizado
%p MWCNT	0,0	3,0	2,0
Potência (W)	1,35	4,05	3,83
Velocidade (mm/s)	36,3	44,5	41,6
Densidade de energia (J/mm²)	0,1488	0,3640	0,3682

4.2.3 Análise dos resultados de densidades volumétrica e densidade aparente

Os resultados de densidades obtidos anteriormente por diferentes técnicas de caracterização conduzem a interpretações distintas. Por se tratar de uma técnica dependente de medidas geométricas feitas manualmente, os valores obtidos pela densidade volumétrica estão mais susceptíveis às imperfeições superficiais encontradas nas amostras. Neste caso, tanto a porosidade interna, composta por poros não comunicantes, quanto as rugosidades superficiais e poros abertos são levados em consideração no cálculo do valor final de densidade.

A segunda técnica praticada, utilizando imersão, proporciona uma análise mais direcionada à quantidade de porosidade interna e não comunicante. As rugosidades superficiais são preenchidas por um líquido no momento da medida, e conseqüentemente têm seu efeito desconsiderado.

A Figura 52 mostra um comparativo entre os valores de densidade obtidos, bem como a sua ocorrência. Como eram esperados, os valores de densidade aparente foram de modo geral mais elevados, devido ao fato anteriormente citado, que se refere à desconsideração dos poros abertos e acabamento superficial. Outro fato perceptível consiste na menor dispersão obtida nos valores de densidade volumétrica, os quais podem estar relacionados a erros de medição devido ao aumento gradual de rugosidade de corpos de prova confeccionados com densidades de energia mais elevadas ou pelo aumento da fração de nanotubos adicionados à matriz.

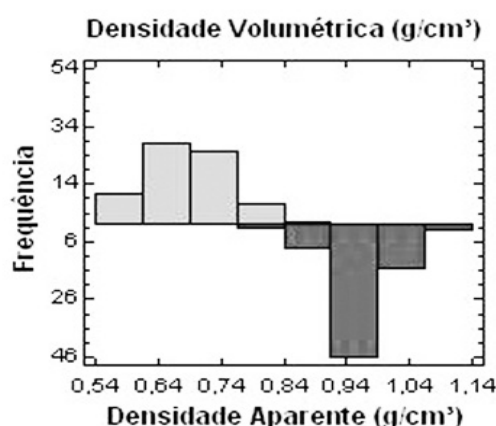


Figura 52: Ocorrência de cada faixa de densidade obtida.

Após a realização de uma análise de primeira ordem para as respostas (densidade aparente e volumétrica), foram verificados comportamentos distintos em relação aos fatores experimentais variados. A análise de primeira ordem foi selecionada objetivando a verificação da influência individual de cada parâmetro na propriedade estudada. A análise foi realizada através de curvas correlacionando as respostas com os três fatores experimentais variados durante o projeto de experimento. Excetuando a potência do laser que se mostrou bastante relevante e se mostrou crescente em ambas as análises, a variação da propriedade com o percentual de nanotubo e a velocidade de deslocamento do laser teve comportamento inverso.

No caso da densidade volumétrica (Figura 53), tanto frações elevadas de carga quanto velocidades de deslocamento do feixe de laser baixas ocasionaram queda nos valores obtidos. De modo contrário, para a densidade aparente, um aumento nos valores obtidos foi verificado com o aumento das frações de nanotubos, bem como velocidades mais baixas.

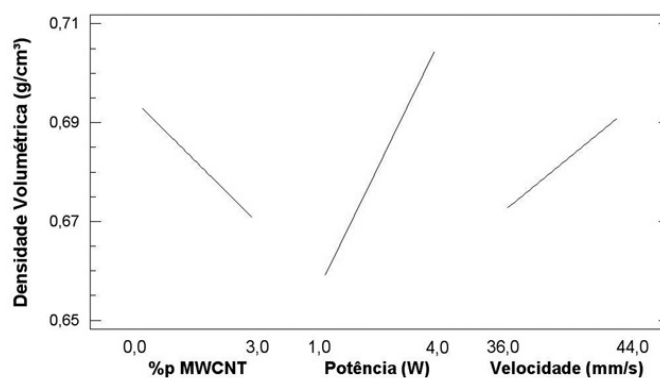


Figura 53: Análise de primeira ordem da variação de cada fator para densidade volumétrica.

Uma provável explicação para este comportamento está no fato de que uma maior fração de carga (MWCNTs, neste caso) e deslocamento lento do feixe laser, provocam variações no grau de sinterização obtido e nas características de acabamento superficial verificadas. Pelos valores de densidade aparente (Figura 54), pode-se atribuir um aumento na densificação com o aumento da densidade de energia fornecida pelo laser, o que de certa forma, era esperado. Porém, também indica uma mudança no comportamento de transferência de energia, o que confirma a expectativa inicial deste tipo de carga carbonosa funcionar como um absorvedor de radiação infravermelha (característica do laser utilizado), bem como agente de transferência térmica para regiões adjacentes a mesmo. Tudo isto gerando maior densificação interna.

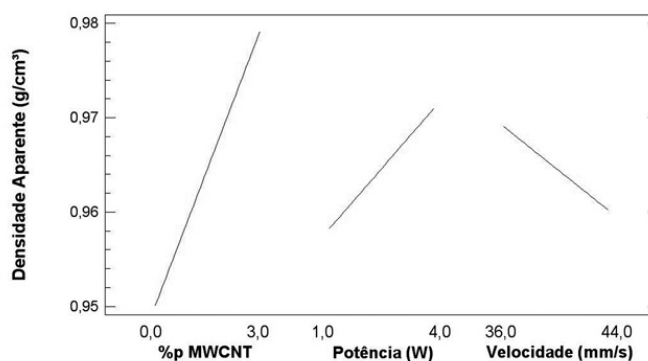


Figura 54: Análise de primeira ordem da variação de cada fator para densidade aparente.

Os valores adversos observados para a densidade volumétrica provavelmente estão relacionados com o aumento gradativo da rugosidade superficial e empenamento das amostras construídas com densidade de energia crescente, bem como percentuais mais elevados de carga.

As imagens apresentadas na Figura 55 indicam as variações no acabamento superficial das amostras com o incremento da densidade de energia e fração de MWCNTs adicionado. Cada fração de carga está apresentado em seus extremos de densidade de energia, 0,1488J/mm² para a coluna da esquerda e 0,3640J/mm² na coluna da direita.

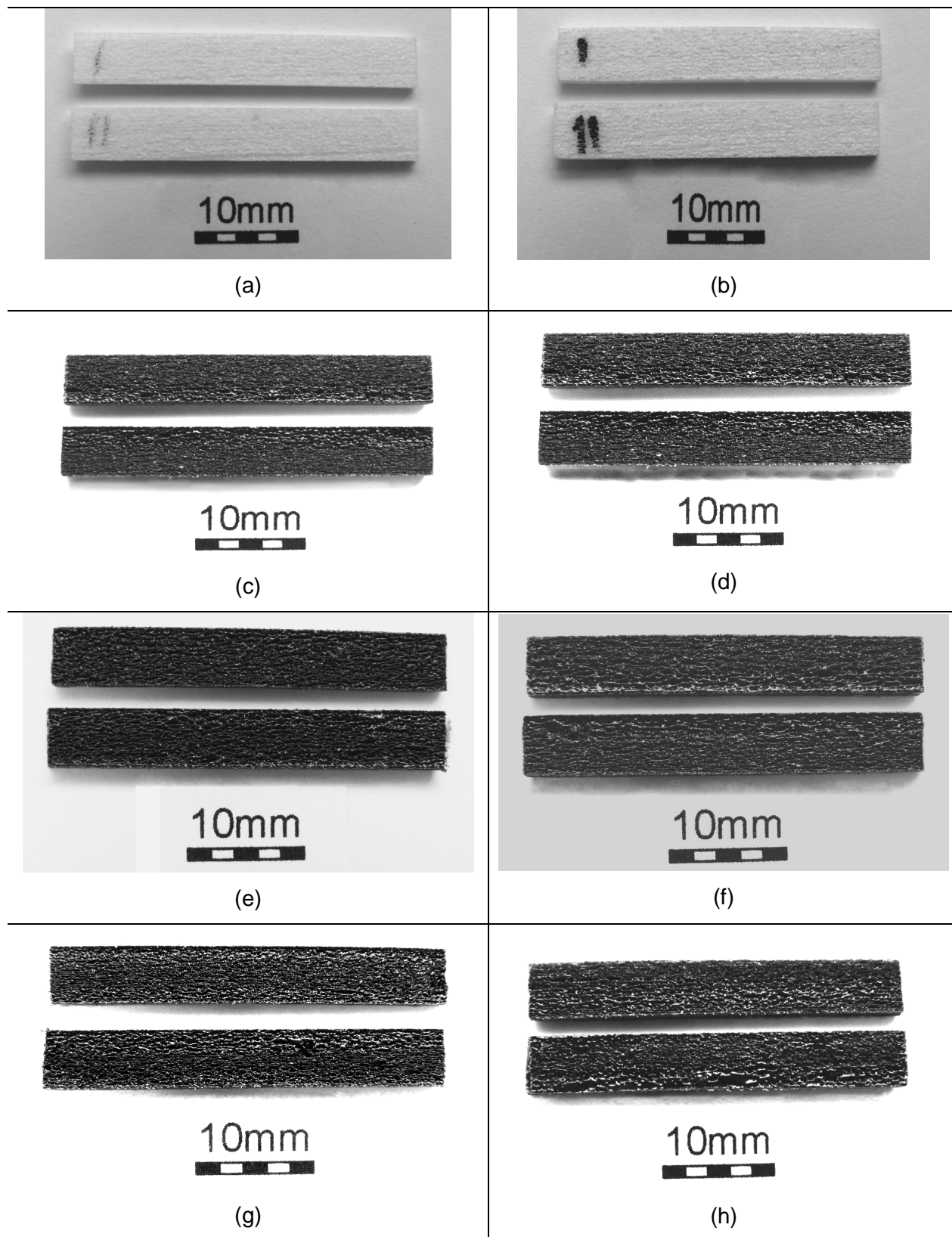


Figura 55: Imagens da superfície dos corpos de prova construídos com diferentes frações de MWCNTs e densidades de energia, puro (a e b), 0,5%p (c e d), 1,0%p (e e f) e 3,0%p (g e h).

4.2.4 Resultados referentes à otimização de parâmetros pela análise do módulo de flexão

As informações obtidas com a análise de variância no estudo do módulo elástico estão contidas no Quadro 15 onde pode ser visto que os fatores significantes foram os quadráticos dos três fatores experimentais estudados, além da potência do laser individualmente. Novamente foi realizada uma análise de segundo ordem, a qual gerou um melhor ajuste ao modelo proposto pelo software.

Quadro 15: Análise de variância para módulo de flexão.

Fatores	Soma dos quadrados	GI	Quadrados médios	Razão-F	Valor-P
A: %p MWCNT	19,6175	1	19,6175	0,00	0,9481
B: Potência do laser	28771,1	1	28771,1	6,27	0,0149
C: Velocidade do feixe	6740,24	1	6740,24	1,47	0,2301
AA	71211,8	1	71211,8	15,52	0,0002
AB	4430,87	1	4430,87	0,97	0,3296
AC	1096,83	1	1096,83	0,24	0,6266
BB	57884,4	1	57884,4	12,61	0,0007
BC	80681,4	1	80681,4	17,58	0,0001
CC	736,218	1	736,218	0,16	0,6901
Erro Total	284508,	62	4588,84		
Total (corr.)	556293,	71			

A partir dos coeficientes de regressão gerados na análise, gerou-se a eq. 5, que relaciona os fatores experimentais ao módulo de flexão.

$$M.F. = 1488,61 + 170,041\%pMWCNT - 175,4670.P - 50,1455.V - 38,1597.\%pMWCNT^2 - 5,6245\%pMWCNT.P - 1,0494.\%pMWCNT.V - 26,7324.P^2 + 8,3687.P.V + 0,4239.V^2 \quad (5)$$

Onde, M.F. corresponde ao módulo de flexão, P é a potência do laser e V a velocidade de deslocamento. A variável %pMWCNT está relacionada a fração de nanotubos adicionada ao compósito.

Superfícies de resposta para o módulo de flexão estão apresentadas na Figura 56 e na Figura 57. Seguindo a mesma metodologia praticada anteriormente para seleção dos eixos visíveis no gráfico, neste caso ocorreu a seleção de potência do laser e percentual de MWCNTs. Foram apresentados somente os extremos de velocidade devido a semelhança de perfil na curva intermediária.

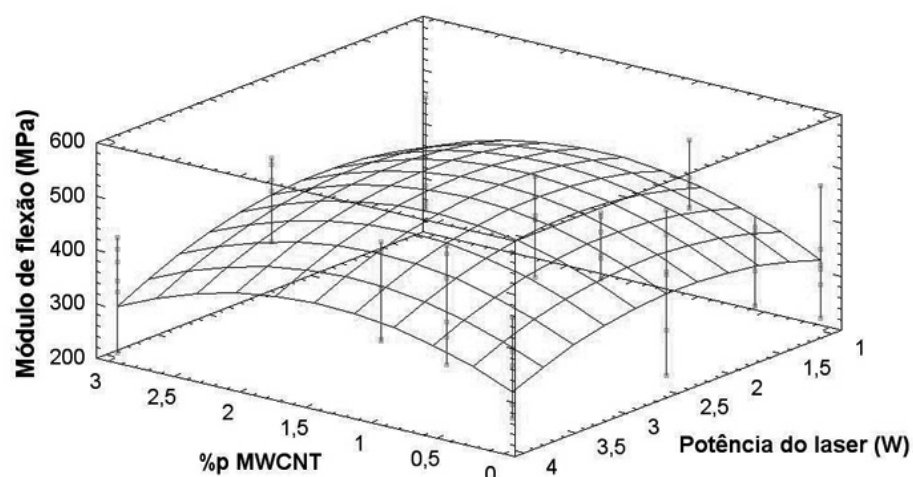


Figura 56: Superfície de resposta do módulo de flexão para velocidades de 36,3mm/s.

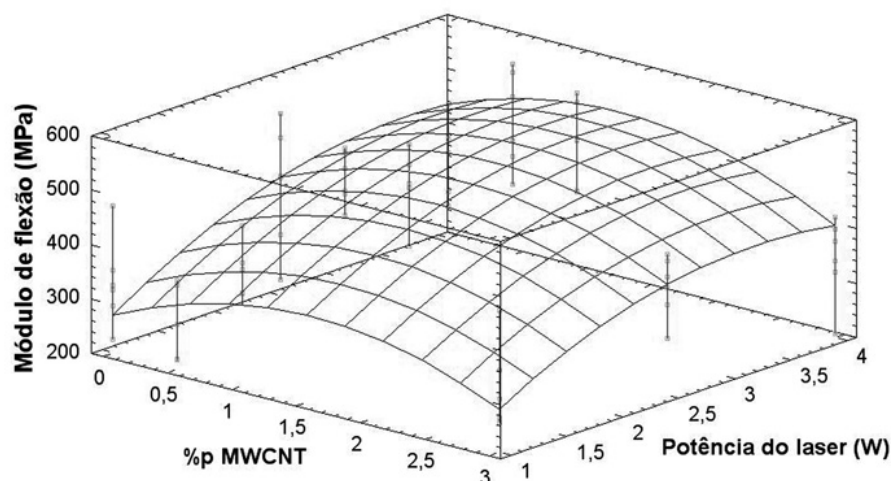


Figura 57: Superfície de resposta para o módulo de flexão para velocidade de 44,5mm/s.

O comportamento da curva apresentada foi em forma de calota para ambas as superfícies, porém, observaram-se perfis de variação diferente principalmente quanto a potência, que originou uma variação mais significativa da propriedade para velocidades mais elevadas. Já o perfil de variação para o incremento da carga mostrou-se semelhantes em ambos. Quanto aos valores máximos obtidos, velocidades maiores demonstraram capacidade de obtenção de maiores valores de módulo, o que de certa forma vai contra os princípios básicos de que maiores densidades de energia sejam responsáveis por uma maior densificação do material e conseqüente aumento de sua rigidez.

A partir da análise experimental foi possível a indicação de um conjunto de fatores experimentais otimizados obtidos com requisitos de maximização do módulo de flexão. Este conjunto está descrito no Quadro 16.

Quadro 16: Parâmetros otimizados para módulo de flexão maximizado.

Valor ótimo = 521,32MPa			
Fator	Inferior	Superior	Otimizado
%p MWCNT	0,0	3,0	1,37
Potência (W)	1,35	4,05	3,46
Velocidade (mm/s)	36,3	44,5	44,5
Densidade de energia (J/mm²)	0,1488	0,3640	0,3110

4.2.5 Resultados referentes à otimização de parâmetros pela análise da tensão a 10% de deformação

A análise de variância para a tensão a 10% de deformação resultou nos valores descritos no Quadro 17 . Foi possível verificar que apenas o fator quadrático do percentual de nanotubos apresentou influência relevante no resultado. Novamente uma análise de ordem 2 se mostrou a mais adequada para o ajuste dos dados ao modelo.

Quadro 17: Análise de variância para tensão a 10%.

Fatores	Soma dos quadrados	GI	Quadrados médios	Razão-F	Valor-P
A: %p MWCNT	0,50126	1	0,50126	0,00	0,9612
B: Potência do laser	603,018	1	603,018	2,87	0,0953
C: Velocidade do feixe	782,092	1	782,092	3,72	0,0583
AA	1384,55	1	1384,55	6,59	0,0127
AB	646,738	1	646,738	3,08	0,0843
AC	544,019	1	544,019	2,59	0,1127
BB	181,576	1	181,576	0,86	0,3563
BC	201,302	1	201,302	0,96	0,3316
CC	44,2225	1	44,2225	0,21	0,6481
Erro Total	13031,2	62	210,181		
Total (corr.)	17837,4	71			

A eq. 6 foi gerada a partir dos coeficientes de regressão fornecidos com análise experimental.

$$T-10\% = 157,91 + 50,821.\%pMWCNT - 8,4992.P - 7,1865.V - 5,3209.\%pMWCNT^2 - 2,1488.\%pMWCNT.P - 0,7391\%pMWCNT.V - 1,4972P^2 + 0,4180P.V + 0,1039.V^2 \quad (6)$$

Onde, T-10% corresponde aos valores de tensão a 10% de deformação, P é a potência do laser e V a velocidade de deslocamento. A variável %pMWCNT está relacionada a fração de nanotubos adicionada ao compósito.

A Figura 58 e a Figura 59 apresentam as superfícies de resposta para a tensão a 10% de deformação em função da velocidade do laser e porcentagem de MWCNTs. Estão apresentados os extremos de potência devido a maior relevância destes resultados e completa interpretação a partir dos mesmos.

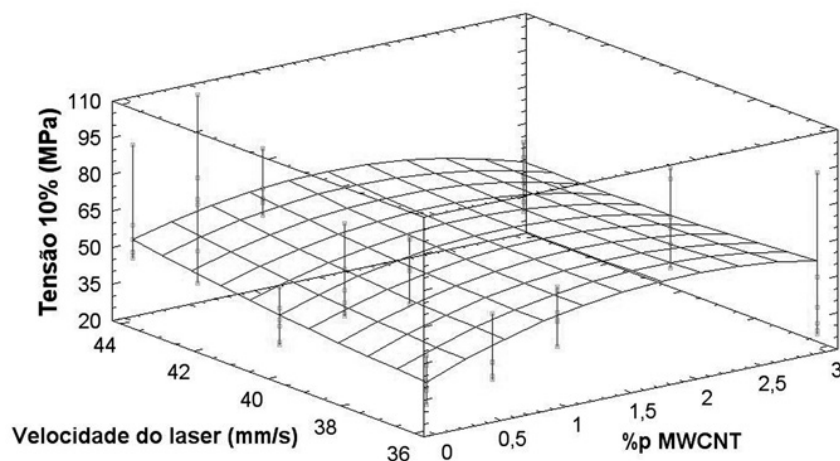


Figura 58: Superfície de resposta referentes a tensão a 10% para potência de 1,35W.

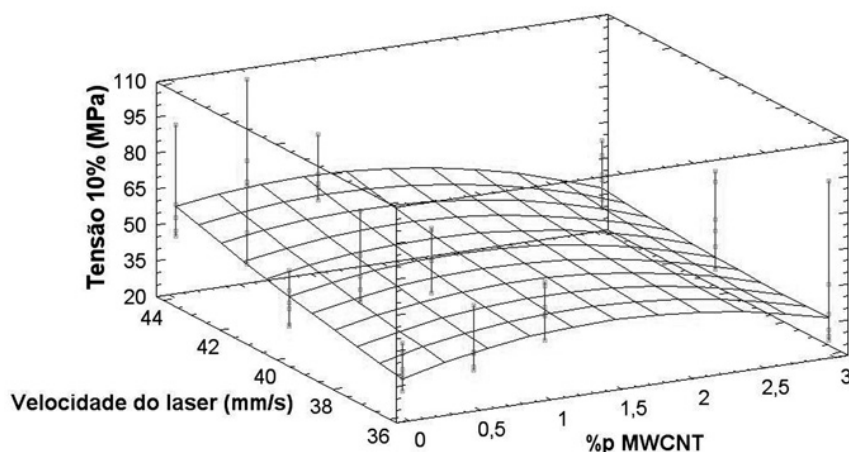


Figura 59: Superfície de resposta referentes a tensão a 10% para potência de 4,05W.

A análise comparativa entre as superfícies mostrou comportamentos adversos para a propriedade em questão com o aumento do percentual de carga. Para potências baixas esse valor é crescente em quase toda extensão, já para potências elevadas observa-se um ápice e em seguida um decréscimo dos valores, mostrando novamente que o material não suporta uma sobrecarga de energia fornecida, tendo sua estrutura comprometida pela provável quebra de cadeias. Neste caso, o aumento da fração de carga faz com que a

transferência térmica se torne mais elevada devido a maior absorção de energia. O aumento da rugosidade superficial em cada camada, gerada pela dificuldade de deposição com o aumento da concentração de carga, pode gerar um aumento de porosidade superficial fazendo com que a área de seção resistente seja diminuída, reduzindo também sua resistência.

Em relação a velocidade, deslocamentos mais rápidos do feixe produziram corpos de prova com maior resistência em ambas as análises. Novamente a dispersão verificada para os dois casos foi semelhante.

A partir da análise experimental foi possível a indicação de um conjunto de fatores experimentais otimizados obtidos com requisitos de maximização para a tensão a 10%. Esta seleção está descrita no Quadro 18.

Quadro 18: Parâmetros otimizados para tensão a 10% de deformação.

<i>Valor ótimo = 66,11MPa</i>			
<i>Fator</i>	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>	<i>Otimizado</i>
<i>%p MWCNT</i>	0,0	3,0	1,23
<i>Potência (W)</i>	1,35	4,05	2,42
<i>Velocidade (mm/s)</i>	36,3	44,5	44,5
<i>Densidade de energia (J/mm³)</i>	0,1488	0,3640	0,2175

4.2.6 Obtenção dos parâmetros otimizados de processamento através da otimização múltipla das respostas analisadas

A análise conjunta dos dados de cada análise individual descrita anteriormente pode trazer uma combinação de parâmetros que abrangem as melhores características selecionadas para cada caso. De acordo com a intenção final, determinada propriedade maximizada, minimizada ou constante, uma intersecção de todas as análises é feita e o ponto de encontro é atribuído como a condição otimizada do experimento. Dependendo do percentual de aproximação obtido pode-se ter um bom indicativo para processamentos posteriores.

A Figura 60 e a Figura 61 apresentam as superfícies de resposta de otimização a partir da variação da potência do laser e percentual de MWCNTs em duas velocidades (44,5 e 39,9mm/s). Estas foram selecionadas devido a relevância das curvas. O eixo Y, apresenta o valor de otimização obtido. Este valor pode variar de 0 a 1, sendo este um indicativo percentual do quão próximo um determinado conjunto de parâmetros pode proporcionar as características finais desejadas, por exemplo, resistência maximizada, ou densidade intermediária. Neste caso, a otimização dos parâmetros foi realizada visando uma máxima

resistência mecânica, descrita pelo módulo de flexão e tensão a 10%, aliados à maior densificação possível (densidade aparente e volumétrica).

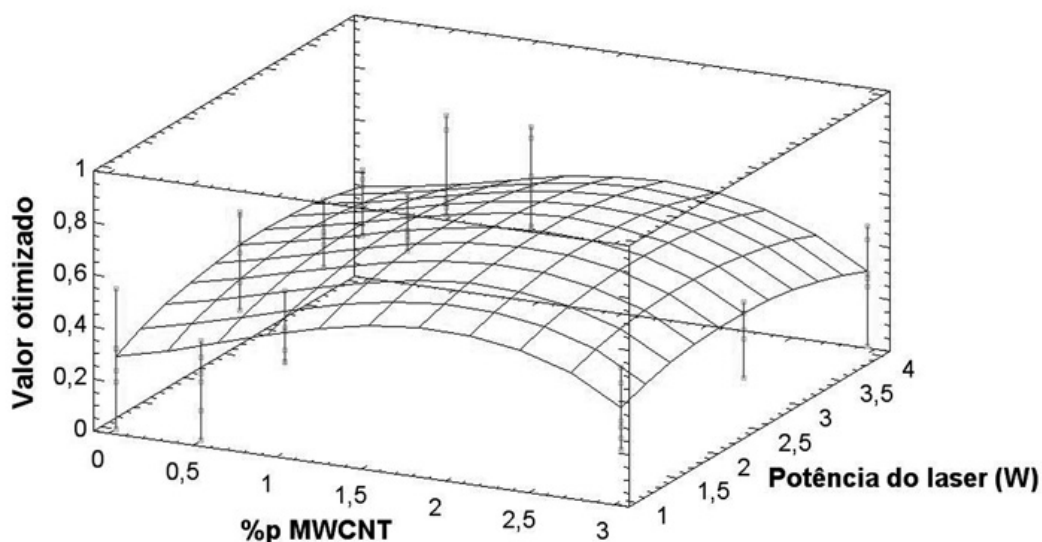


Figura 60: Superfície de resposta de otimização múltipla para velocidade de 39,9mm/s.

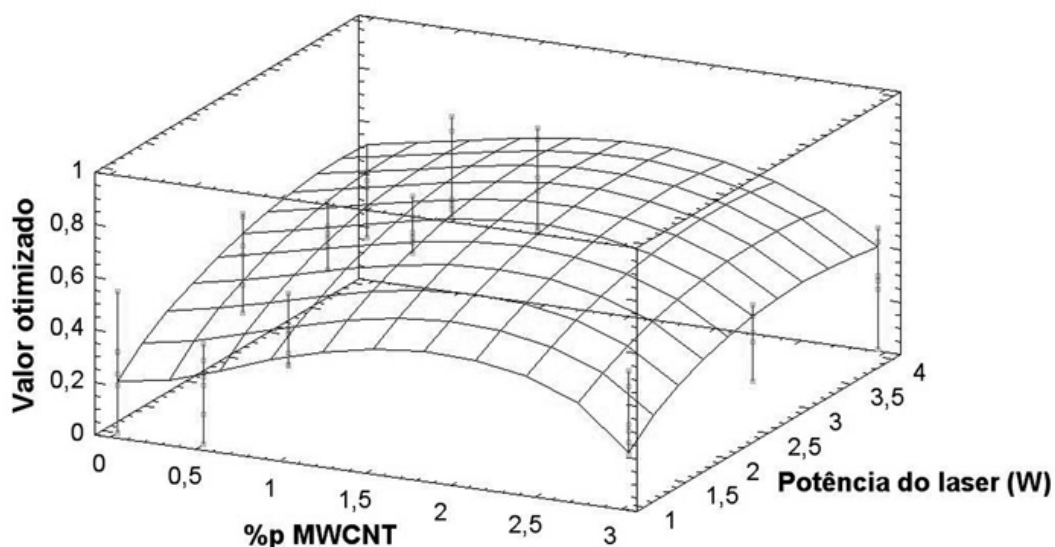


Figura 61: Superfície de resposta de otimização múltipla para velocidade de 44,5mm/s.

Embora os perfis verificados tenham certa diferença, os valores de otimização obtidos foram próximos e ficaram na casa de 0,70. Isso mostra um bom ajuste das curvas e a obtenção de parâmetros satisfatórios de acordo com os objetivos.

O Quadro 19 apresenta esta combinação de parâmetros determinados como sendo “ótimos”. Observa-se uma quantidade intermediária de MWCNTs, potência relativamente elevada e velocidades altas como sendo a melhor combinação para este caso onde se pretendia maximizar todas as propriedades analisadas.

Quadro 19: Parâmetros obtidos com a otimização múltipla.

Valor de otimização = 0,70			
Fator	Inferior	Superior	Otimizado
%p MWCNT	0,0	3,0	1,69
Potência (W)	1,35	4,05	3,36
Velocidade (mm/s)	36,3	44,5	44,5
Densidade de energia (J/mm³)	0,1488	0,3640	0,3020

4.3 Propriedades mecânicas relacionadas à adição de MWCNTs

Como referenciado por diversos autores na revisão bibliográfica, muitos trabalhos vem sendo feitos visando a melhoria das propriedades mecânicas com a adição de nanotubos de carbono de classes e dimensões distintas. O Quadro 20 apresenta uma comparação entre valores de densidade e propriedades mecânicas obtidos com este trabalho, para diferentes frações de MWCNTs adicionadas à matriz polimérica.

Quadro 20: Variação de densidade e propriedades mecânicas com o incremento do percentual de MWCNTs.

%p MWCNTs	Densidade Volumétrica (g/cm³)	Densidade Aparente (g/cm³)	Tensão a 10% (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)
0	0,6858 +/- 0,0548	0,9325 +/- 0,0466	46,9 +/- 13,958	360,7 +/- 90,322
0,5	0,6770 +/- 0,0685	0,9648 +/- 0,0681	52,8 +/- 19,163	394,4 +/- 101,803
1	0,7111 +/- 0,0636	0,9738 +/- 0,0492	57,7 +/- 12,399	438,6 +/- 83,318
3	0,6642 +/- 0,0424	0,9728 +/- 0,0543	46,5 +/- 17,567	354,8 +/- 74,464

Em termos de densidade (aparente e volumétrica), as variações observadas foram pequenas, bem como a dispersão dos valores. Em geral uma maior proporção de nanotubos tende a aumentar a densificação do material. Quando a fração de carga adicionada atingiu

3%p os valores verificados tiveram uma queda e se mostrou contrários a tendência mostrada pelas outras composições.

Pela análise das propriedades mecânicas utilizadas como resposta (tensão a 10% e módulo de flexão), as tendências foram semelhantes. Com a adição de 0,5 e 1,0%p, foram alcançados aumentos de 12,5 e 23,0% para tensão a 10%. Ainda foram possíveis incrementos de 9,4 e 21,6% no módulo de flexão, respectivamente, ambos em relação ao material puro. De acordo com a seqüência anteriormente citada, o compósito contendo 3%p de MWCNTs apresentou uma tensão a 10% equivalente a do material puro, além de um decréscimo de cerca de 1,5% no módulo de flexão. Pode ser visto que as variações encontradas, atribuídas pelo desvio padrão, se mostraram elevadas para ambas as propriedades. Um agravante para este fato consistiu nos valores utilizados para confecção das médias, sendo que os mesmos foram originados de corpos de prova fabricados com diferentes densidades de energia, constituindo assim, em uma variação inerente dos resultados mecânicos. Porém, o fato não tira a validade da comparação, já que todas as condições de fabricação foram repetidas em todos os compósitos.

A discrepância nos resultados obtidos com a adição de 3%p de MWCNTs pode estar relacionada à transferência excessiva de energia durante a sinterização, provocada pela absorção infravermelho dos nanotubos. Esta pode gerar a degradação do polímero matriz, neste caso a poliamida, deteriorando as propriedades finais do compósito. Outra característica observada foi o aumento da rugosidade superficial ou maior porosidade verificada com o aumento da fração de MWCNTs adicionada à matriz, o que pode levar também a uma diminuição de suas propriedades mecânicas.

Uma pesquisa buscando propriedades mecânicas de materiais injetados e com diferentes percentuais de fibra de vidro foi realizada com a intenção de comparar a eficiência da carga adicionada, levando em conta, o percentual empregado. A Figura 62 apresenta um comparativo de reforço para compósitos com diferentes percentuais de fibra de vidro curta. Apesar de os valores percentuais em peso das cargas, não serem os mesmos daqueles praticados neste trabalho, percebe-se uma tendência de aumento bastante elevado nas propriedades mecânicas, com a utilização de uma carga convencional.

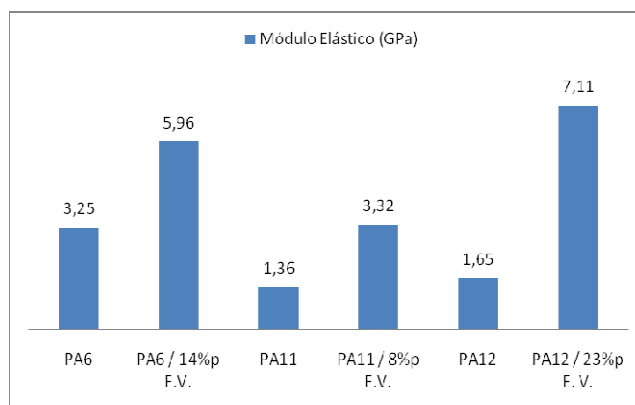


Figura 62: Comparativo de aumento Percentual entre compósitos com fibra de vidro curta (MatWeb, 2008).

4.4 Resumo dos resultados

Fazendo uma análise geral sobre quais os fatores experimentais mais significantes na modificação de cada propriedade investigada, foi determinado que a fração de nanotubos adicionada tem influência, senão a mais significativa, sempre como a próxima em ordem de significância. Isto mostra que a carga em questão mesmo adicionada em proporções pequenas na matriz polimérica, causa efeitos pronunciados nas propriedades mecânicas e nas relacionadas com a densificação do material da peça. O Quadro 21 apresenta um resumo das características observadas com as análises de variância.

Quadro 21: Comparativo entre respostas e fatores experimentais significantes.

<i>Propriedade</i>	<i>Fatores significantes</i>	<i>Fator predominante</i>
Densidade Aparente	A	A
	AA	
Densidade Volumétrica	AA	AA
	BB	
	BC	
	AAA	
Tensão a 10%	AA	AA
Módulo de Flexão	B	B
	AA	
	BB	
	BC	

Um problema verificado nos resultados foram as dispersões que se mostraram elevadas e proporcionaram um ajuste pouco satisfatório em alguns casos. As variações verificadas são inerentes ao processo de sinterização utilizado para obtenção dos corpos de prova. Sendo que o processo não possui compactação prévia do material depositado, a existência de poros se faz presente em todas as peças, em maior ou menor quantidade. Assim, locais de possíveis falhas em carregamento se tornam extremamente variáveis em termos de local e grau de severidade de cada defeito.

Com os resultados obtidos a partir da otimização múltipla foi verificado que os valores de porcentagem de carga, a ser adicionada ao material, não é diretamente proporcional à melhoria das propriedades mecânicas. O percentual de 1,7%p de MWCNTs se mostrou mais apropriado para este tipo de processo, onde a mistura direta dos materiais pode ocasionar dificuldades de dispersão dependendo da quantidade adicionada. Entre os parâmetros de processo diretamente variados no equipamento velocidades maiores (44,5mm/s) se mostraram mais favoráveis para obtenção de materiais mais densos e resistentes. A potência do laser otimizada ficou situada mais próxima a valores elevados (3,36W), porém, não máximos, refletindo comportamento não linear também deste parâmetro.

Levando-se em consideração o método de mistura empregado e a possível ocorrência de regiões não homogêneas decorrentes do processo de fabricação empregado, o incremento geral alcançado com a incorporação de quantidades baixas de nanotubos de carbono (0,5 e 1,0%p) revelou aumentos significativos da ordem de 23% na tensão a 10%. Comparando-se esses valores com a maioria dos obtidos em literatura, os quais foram citados anteriormente, pode-se dizer que a melhoria das propriedades mecânicas foram significativas e relevantes.

Em termos de custo do material compósito com adição de 1,7%p de MWCNTs pode ser feita uma aproximação do aumento do preço por quilograma de material (poliamida *Duraform*, 3D *systems*). Foi considerado neste cálculo, o preço dos MWCNTs por grama, solventes utilizados nas etapas de dispersão e mistura com a poliamida, além de outros materiais utilizados. Ao final determinou-se que o custo do quilograma da poliamida pura utilizada no processamento seria acrescido em cerca de R\$ 1.000,00. Determinar se este valor é ou não viável economicamente, irá depender fortemente dos benefícios alcançados com o mesmo, bem como do valor agregado ao produto final.

5 COMPÓSITOS PROCESSADOS COM PARÂMETROS OTIMIZADOS

Com a obtenção dos parâmetros e fatores otimizados foram construídos corpos de prova em condições específicas, as quais foram: potência do laser de 3,36W, velocidade do feixe de 44,5mm/s e 1,7%p de MWCNTs adicionados a matriz termoplástica, com o intuito de comparação direta de resultados mais específicos com outros confeccionados com mesma potência e velocidade, porém, em poliamida pura. Ensaio dinâmico possibilitam o desmembramento das componentes plástica e elástica do material, além de fornecerem informações a respeito de suas temperaturas de transição e mudanças no caráter de fragilidade.

O comportamento do material sob ensaios a longo termo também se mostra interessante para determinação de possíveis aplicações futuras em componentes. Curvas de sobreposição tempo-temperatura (TTS) estimam o tempo de vida em anos, do material em determinadas condições e em uma temperatura selecionada.

Os ensaios contidos neste capítulo são de certa forma mais complexos e de maior custo, assim optou-se por realizá-los apenas nas amostras fabricadas com parâmetros otimizados e em número reduzido de amostras.

5.1 *Materiais e métodos*

5.1.1 *Ensaio dinâmico-mecânico (DMA)*

Obtidos os corpos de prova confeccionados com as diferentes proporções pré-estabelecidas de MWCNTs, ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados com o intuito de prever o comportamento deste material em serviço, bem como identificar possíveis mudanças estruturais do ponto de vista de interações moleculares. Estas últimas foram identificadas com ensaios que revelaram as componentes plásticas e elásticas de cada compósito e suas mudanças de comportamento e valores.

A previsão de comportamento com o tempo pode ser estimada a partir de ensaios com variação de temperatura. Para polímeros, a variação do módulo de relaxação com a temperatura pode ser extrapolada para uma variação de tempo (Lucas, 2001).

Os ensaios para obtenção dos módulos de perda e armazenamento foram conduzidos em frequência de 1Hz, com deformação de 0,5% por ciclo. A taxa de aquecimento utilizada foi 3 °C/min, e a faixa de operação foi de 30 a 190 °C. Para os ensaios de fadiga os parâmetros também foram mantidos em frequência única de 1Hz e deformação referente a

50% da deformação máxima observada em ensaios de tensão/deformação sob flexão (4000 μ m em cada ciclo). Este foi realizado em temperatura ambiente.

Os ensaios a longo termo foram realizados empregando o modo de relaxação de tensão, onde a amostra foi deformada em 0,5% a cada etapa. A faixa de temperatura utilizada compreendeu 25 a 190 °C, e os dados foram adquiridos a cada 5 °C. Em cada patamar a deformação em questão era aplicada durante 15 minutos e neste intervalo foram adquiridos os dados referentes ao módulo de relaxação da amostra.

5.1.2 Análise morfológica

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30, localizado no laboratório de caracterização de materiais (LCM), UFSC. As imagens de superfície de fratura mecânica foram obtidas após a falha das amostras em testes mecânicos anteriores realizados no equipamento DMA. As fraturas criogênicas foram obtidas manualmente flexionando-se as amostras mergulhadas em nitrogênio líquido. Todas as amostras foram recobertas com ouro, em equipamento Bal-Tec sputter coater SCD005.

5.2 Resultados e discussão

5.2.1 Módulos de armazenamento e tangente de perda

Curvas referentes ao módulo de armazenamento e tangente de perda (E''/E') fazem referência às características viscoelásticas do material e fornecem informações sobre modificações ocorridas na rigidez do material, verificando se o pico de ocorrência da curva de tan delta, desloca-se para direita ou para esquerda. A altura do pico também pode ser analisada. Neste caso, um aumento na altura significa maior dissipação de energia pelo material e conseqüentemente, diminuição da fragilidade.

Além das transições principais observadas em polímeros semi-cristalinos (T_g e T_m), a análise possui sensibilidade suficiente para detectar movimentos moleculares menos significativos, como os de grupos funcionais laterais e até mesmo partes destes. Nos gráficos, estes podem ser visualizados nos picos menos salientes e pequenas descontinuidades. A Figura 63 apresenta os gráficos de módulo de armazenamento e tangente de perda para o material puro e compósito.

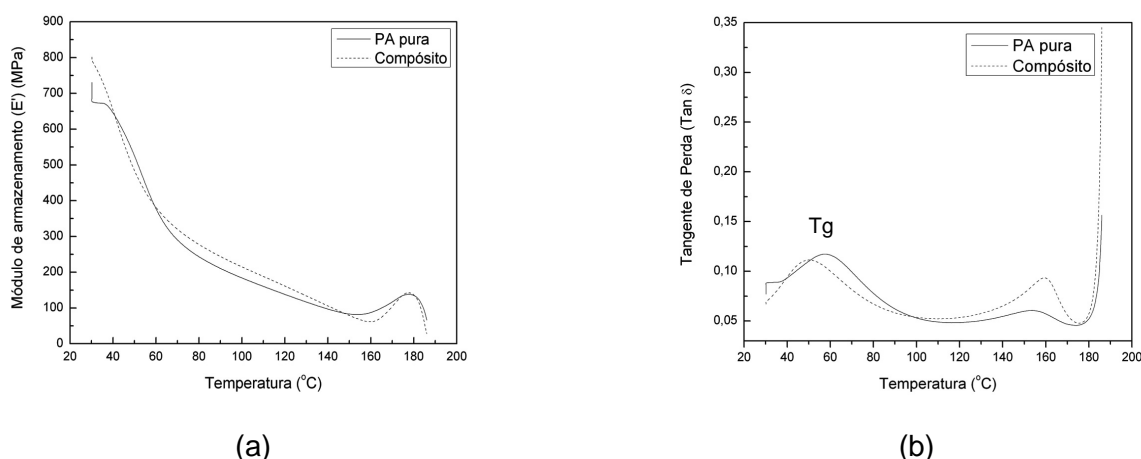


Figura 63: Módulo de armazenamento (a) e tangente de perda (b) para material puro e compósito.

Pela análise dos gráficos de sobreposição, pode ser determinado que a temperatura de transição vítrea (T_g) do material compósito teve seu valor reduzido aproximadamente 10 °C. A altura dos picos de tan delta nos valores próximos a T_g , se mantiveram constantes, mostrando que não ocorreram mudanças significativas na rigidez do compósito nestas condições. No caso do módulo de armazenamento, o perfil da curva se manteve o mesmo. Ocorreu apenas uma diferença nos valores iniciais da curva, evidenciando menor dissipação de energia por parte do compósito. Porém, em se tratando de corpos de prova sinterizados, podem surgir regiões não homogêneas, onde variações nos resultados são de passível ocorrência. Ainda na sobreposição das curvas respectivas à tangente de perda, percebe-se um aumento na altura do pico localizado na faixa entre 150 e 160 °C, além de um pequeno deslocamento para direita. Provavelmente esta região compreende uma transição secundária da parte cristalina do material, estando esta próxima da temperatura de fusão do mesmo.

5.2.2 *Comportamento sob fadiga*

O comportamento de um material sob fadiga é de extrema relevância quando são previstos os esforços e carregamentos em serviço, de modo que é possível a simulação de situações de trabalho, além de verificar as características de mobilidade molecular de um material em determinada temperatura.

A queda da tensão decorrente do tempo é conseqüência da relaxação molecular das cadeias devido ao movimento cíclico. A partir deste ensaio pode-se obter um valor aproximado de limite de resistência a fadiga, se o material apresentar um patamar estável. Foram ensaiados seis corpos de prova de cada material, sendo que as curvas apresentadas

refletem o comportamento médio entre todas. Apesar dos corpos de prova apresentarem certa porosidade, a repetibilidade obtida com os resultados indica boa representatividade dos mesmos. O gráfico comparativo entre o material e puro e o compósito pode ser visto na Figura 64.

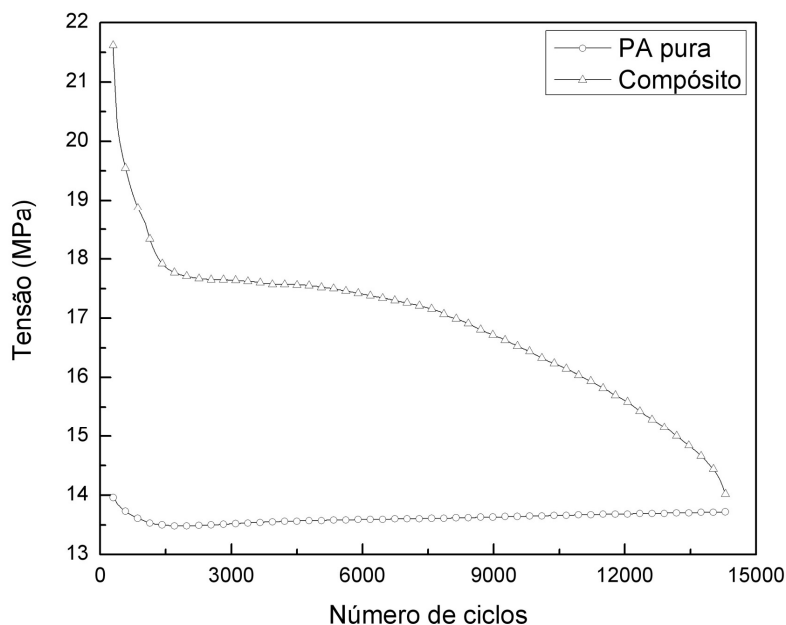


Figura 64: Comportamento do material e puro e compósito sob carregamento cíclico.

Os resultados obtidos a partir dos gráficos de tensão versus número de ciclos permitem a interpretação de algumas informações relevantes. O material compósito quando comparado ao material puro possui tensão inicial significativamente mais elevada, mostrando que inicialmente o material apresenta caráter mais rígido já que as deformações praticadas foram as mesmas para ambos os casos. Porém, à medida que se deforma ciclicamente os corpos de prova, os comportamentos são distintos. Enquanto o material puro tem sua tensão praticamente inalterada até o término do ensaio, o material compósito, por outro lado, apresenta uma queda na tensão já no início do ensaio, sendo que a mesma continua decrescendo constantemente até o final do mesmo, próximo aos 15000 ciclos. Uma possível explicação pode ser atribuída ao fato do material puro apresentar uma estrutura mais homogênea, sem a presença de aglomerados e pontos internos de concentração de tensão. O fato de a tensão apresentar um leve acréscimo está ligado provavelmente a um alinhamento molecular ocorrido durante os ciclos, gerando uma maior interação entre as mesmas e conseqüente aumento da força necessária para movimentação das mesmas.

Seguindo as considerações anteriores, a possível causa para a queda brusca de tensão verificada no material compósito pode estar ligada à presença de aglomerados da carga presentes na microestrutura menos homogênea do compósito. A presença da carga, mesmo dispersa pode provocar uma maior dificuldade de aproximação intermolecular que possibilitou a diferenciação em relação à poliamida pura. A maior porosidade superficial também pode ter contribuído para a referida queda de resistência, já que os poros consistem em defeitos concentradores de tensão, principalmente quando submetidos a elevados níveis de deformação.

5.2.3 Sobreposição tempo-temperatura (TTS)

De modo geral os ensaios dinâmicos são conduzidos com variação de temperatura ou tempo, o que subentende variação de frequência. No caso de polímeros, as cadeias podem adquirir mobilidade com o aumento da temperatura (relaxação sob ação térmica), porém este fenômeno pode ser observado também com o passar do tempo a uma temperatura constante (relaxação sob ação mecânica) (Lucas, 2001).

A partir desta característica estrutural o ensaio proposto de correlação tempo-temperatura parte do princípio de que o comportamento do material com variação de temperatura pode ser extrapolado para tempos longos quando se leva em consideração uma temperatura específica. Outro fato é que este ensaio permite, em poucas horas, avaliar o comportamento do material por vários anos.

Além do tempo de vida do componente, o ensaio permite a obtenção da entalpia de ativação da relaxação (ΔH), o qual diz respeito à dificuldade de mobilidade molecular e sua possível interação com cargas previamente adicionadas.

A Figura 65 apresenta o gráfico da sobreposição tempo-temperatura (TTS), realizado a partir do ensaio de relaxação de tensão.

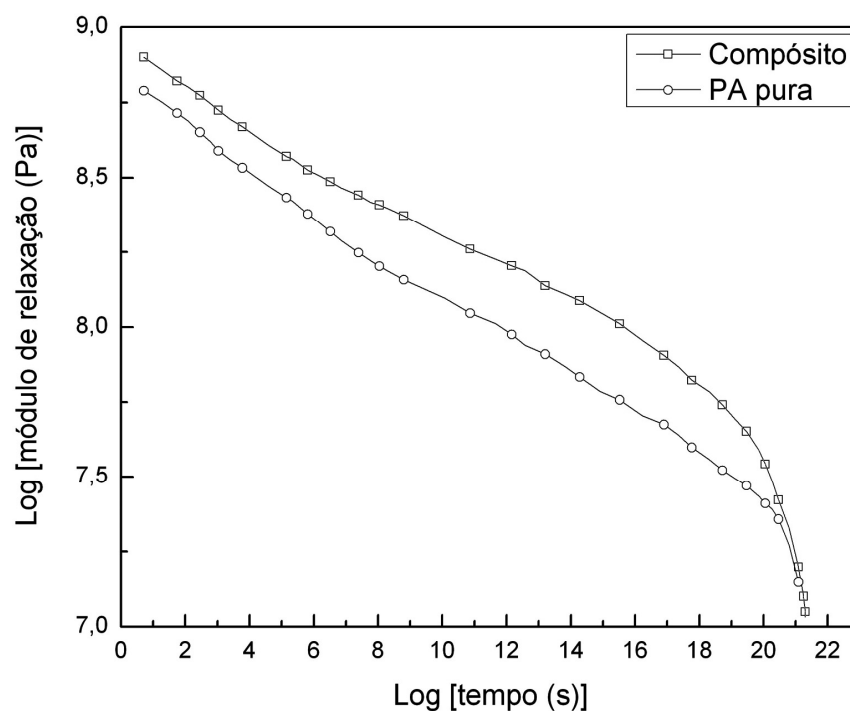


Figura 65: Gráfico relacionando o módulo de relaxação em função do tempo, ambos em escala logarítmica.

A análise das curvas a partir da sobreposição das mesmas evidencia uma significativa diferença no comportamento de ambos os materiais, uma vez que as curvas apresentaram patamares em diferentes posições. A escala logarítmica reflete grande variação da propriedade analisada para pequenos deslocamentos no gráfico. Desde o início do ensaio, o material compósito fabricado com 1,7%p de MWCNTs se manteve em um patamar mais elevado que o material puro, mostrando que o mesmo necessita de tempos maiores para que seu módulo de relaxação esteja com os mesmo valores daqueles observados para o material puro. Uma comparação em termos de tempo necessário para decaimento do módulo de relaxação a determinados valores está apresentado no Quadro 22. Pode ser visto uma diferença muito elevada nos valores de tempo necessário para decaimento do módulo, mostrando que a carga utilizada no compósito atua no sentido de dificultar a mobilidade das moléculas durante o carregamento.

Vale lembrar que estes são valores extrapolados de acordo com a correlação de aumento de temperatura, assim, os mesmos podem sofrer variação em função das condições microestruturais da amostra e possíveis variações no processo. Os valores obtidos foram determinados a partir de uma temperatura de referência de 30 °C.

Quadro 22: Comparativo entre módulo de relaxação e tempo necessário para obtenção dos mesmos.

Módulo de Relaxação (MPa)	Poliamida Pura (PA)	Compósito (PA/1,7%p MWCNTs)
400	35 minutos	11 horas
250	10 dias	920 dias
200	230 dias	200 anos
	Tempo decorrido sob deformação	

O ensaio em questão utiliza algumas equações para obter a correlação entre o tempo decorrido e a temperatura. Os dois modelos principais utilizados são os de Arrhenius e Williams, Landel e Farry (WLF). A curva de sobreposição é construída a partir de um fator de deslocamento obtido com ambos os modelos descritos acima. Cada qual é destinada a determinados tipos de polímeros, sendo que o modelo WLF é mais indicado para polímeros amorfos, por outro lado, o método de Arrhenius destina-se a materiais semi-cristalinos. As eq. (6 e 7) fornecem o cálculo dos fatores de deslocamento para ambos os modelos, WLF e Arrhenius, respectivamente.

$$\text{Log } a_T = - C_1(T-T_0) / C_2(T-T_0) \quad \text{eq.(6)}$$

$$a_T = \exp \Delta H / R(1/T - 1/T_0) \quad \text{eq.(7)}$$

Onde, a_T é o fator de deslocamento, C_1 e C_2 são constantes. ΔH (J/mol) é a entalpia de ativação da relaxação, ou energia de ativação (E_a) (J/mol), R é a constante dos gases. T e T_0 (K) são as temperaturas final e inicial, respectivamente.

Utilizando a aproximação de Arrhenius é possível obter-se a energia de ativação do material, ou seja, a energia necessária para que haja mobilidade molecular interna. O valor de energia de ativação (E_a) verificada para o compósito foi de 305,2KJ/mol, enquanto que a do material puro foi de 293,8KJ/mol. Como era esperado devido à diferença obtida nos tempos necessários para decaimento do módulo, o material compósito apresentou uma E_a mais elevada o que confirma a maior dificuldade de movimentação molecular, levando em conta os parâmetros utilizados no teste, ou seja, deformações pequenas da ordem de 0,5% em tempos prolongados.

5.3 Microestrutura

A verificação de características morfológicas de regiões da superfície e fratura das amostras se mostra necessária em virtude da possibilidade de comparação entre amostras fabricadas com os mesmos parâmetros de processamento, com o diferencial da adição de MWCNTs em uma delas. Porosidade e grau de sinterização são fatores relevantes na caracterização das amostras e determinação da contribuição da carga em questão. A correlação das imagens e ensaios mecânicos pode justificar diferentes comportamentos, bem como dar indícios de possíveis alterações necessárias no método de preparação dos compósitos. Análise das superfícies de fratura mecânica e criogênica possibilitaram informações valiosas relacionadas a distribuição e dispersão da carga, além do mecanismo de fratura ocorrido nos diferentes materiais. Uma verificação mais detalhada de determinadas regiões fraturadas foi realizada com o intuito de analisar a presença e o provável comportamento da carga de reforço adicionada.

A Figura 66 apresenta as micrografias de superfície das amostras de poliamida pura e do compósito. Aumentos crescentes foram utilizados visando melhor visualização de diferentes regiões da amostra. Verificando a morfologia referente a aumentos menores (30 e 50 vezes), foi possível definir o compósito como sendo o que possui maior rugosidade superficial, em relação ao material puro. A característica de rugosidade já havia sido verificada em análises anteriores e manteve-se ainda neste compósito fabricado com fatores otimizados.

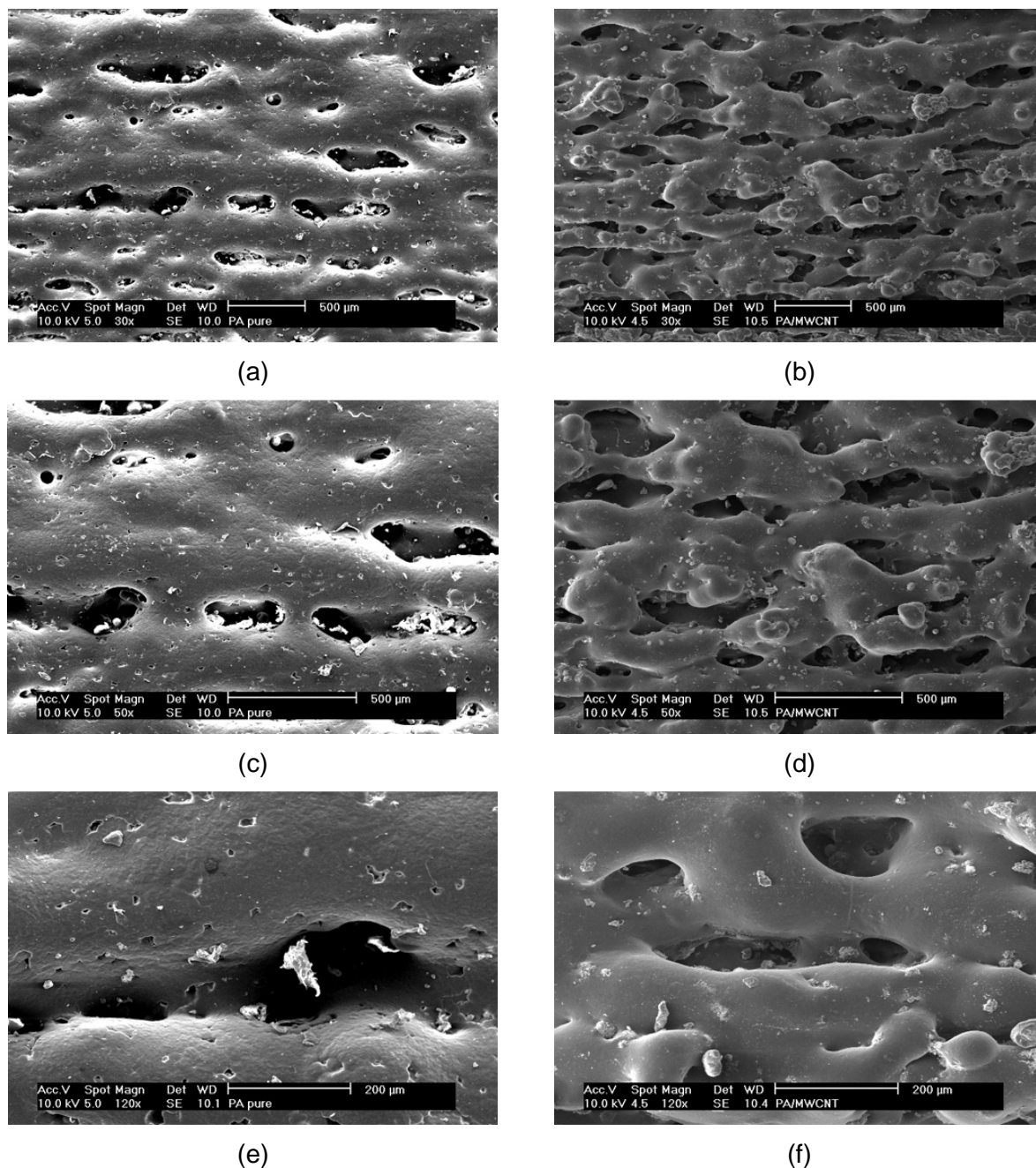


Figura 66: Micrografias de superfície do material puro (a, c e e) e compósito otimizado (b, d e f).

Em maiores aproximações ficaram evidentes pequenas rugosidades sobressalentes no material compósito, porém, observa-se uma leve tendência de maior arredondamento da porosidade aberta ou comunicante.

A Figura 67 apresenta fraturas criogênicas de amostras fabricadas em poliamida pura bem como do material compósito, em diferentes aumentos. Os comportamentos de fratura não apresentaram grandes diferenças em termos de mecanismo desde que a presença de nitrogênio líquido condiciona a uma fratura frágil. A presença de certa

quantidade de poros fechados foi observada em ambos os casos, algumas cavidades são formadas devido ao destacamento de partículas poliméricas não sinterizadas, que são geralmente mais arredondadas e apresentam tamanhos da ordem de $60\mu\text{m}$. Os demais são gerados por interfaces de sinterização ou mesmo aprisionamento de gases liberados durante a ação do laser sobre o material.

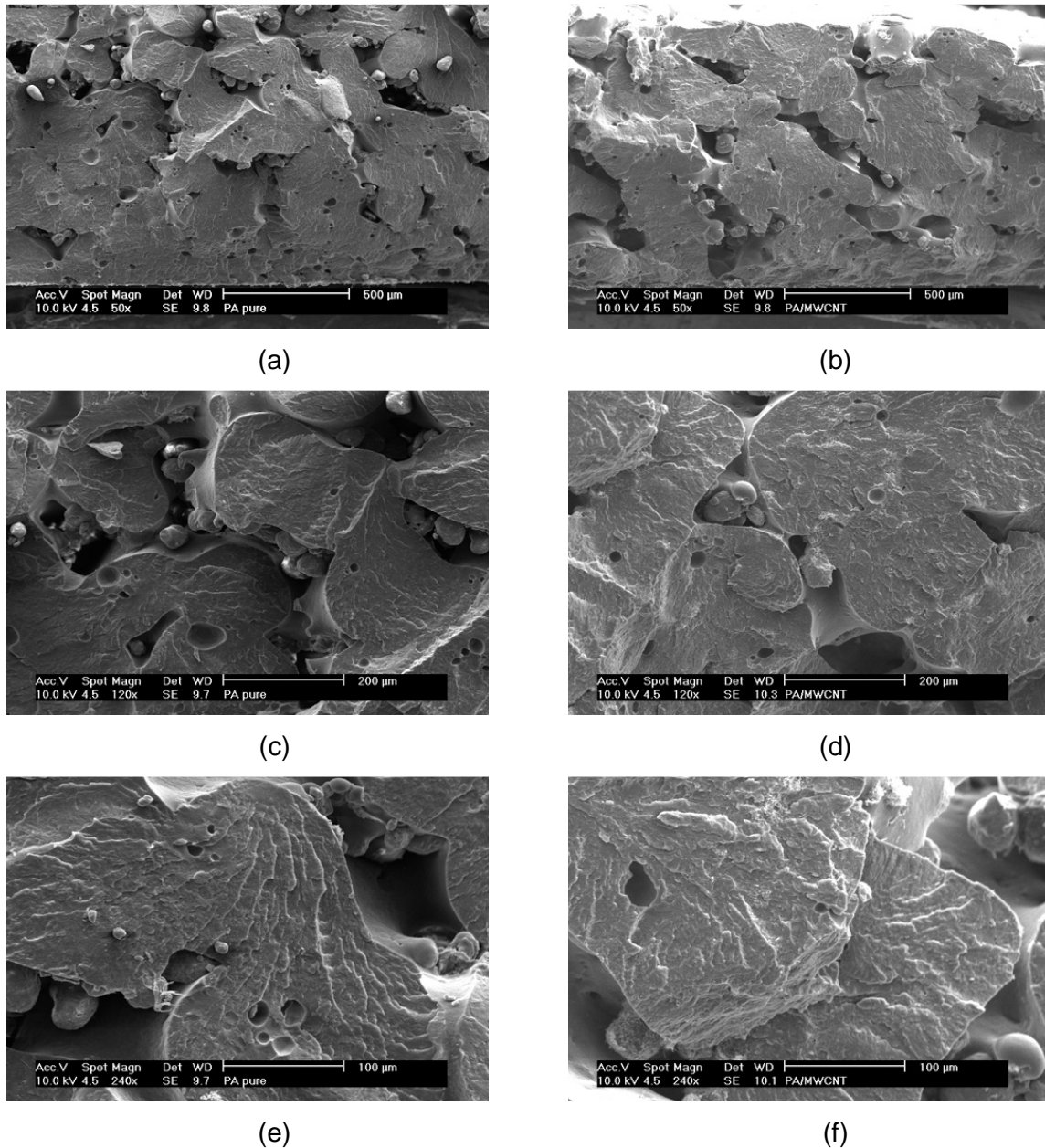


Figura 67: Micrografia de fratura criogênica de corpos de prova em poliamida pura (a, c e e), e compósito (b, d e f).

Micrografias de superfícies fraturadas mecanicamente estão apresentadas na Figura 68. Comparando as imagens, a (material puro) e b (material compósito), percebe-se uma visível diferença no grau de sinterização dos corpos de prova, sendo que o material puro apresentou uma grande quantidade de partículas soltas ou fracamente ligadas, além de

regiões de fratura e cisalhamento pouco aparentes, revelando pequenas áreas onde ocorreu destacamento de “necks”. Já o compósito apresentou regiões consideráveis de fratura, mostrando maior área de contato. A quantidade de partículas detectáveis visualmente foi consideravelmente menor evidenciando maior grau de sinterização devido a adição de nanotubos de carbono ao material matriz. Em aumentos maiores, podem ser vistos mais detalhadamente as superfícies dos locais de rompimento dos “necks”. Analisando o mecanismo de fratura, uma característica interessante é o maior cisalhamento de material verificado no material puro, enquanto que o compósito apresentou uma superfície com características de maior fragilidade.

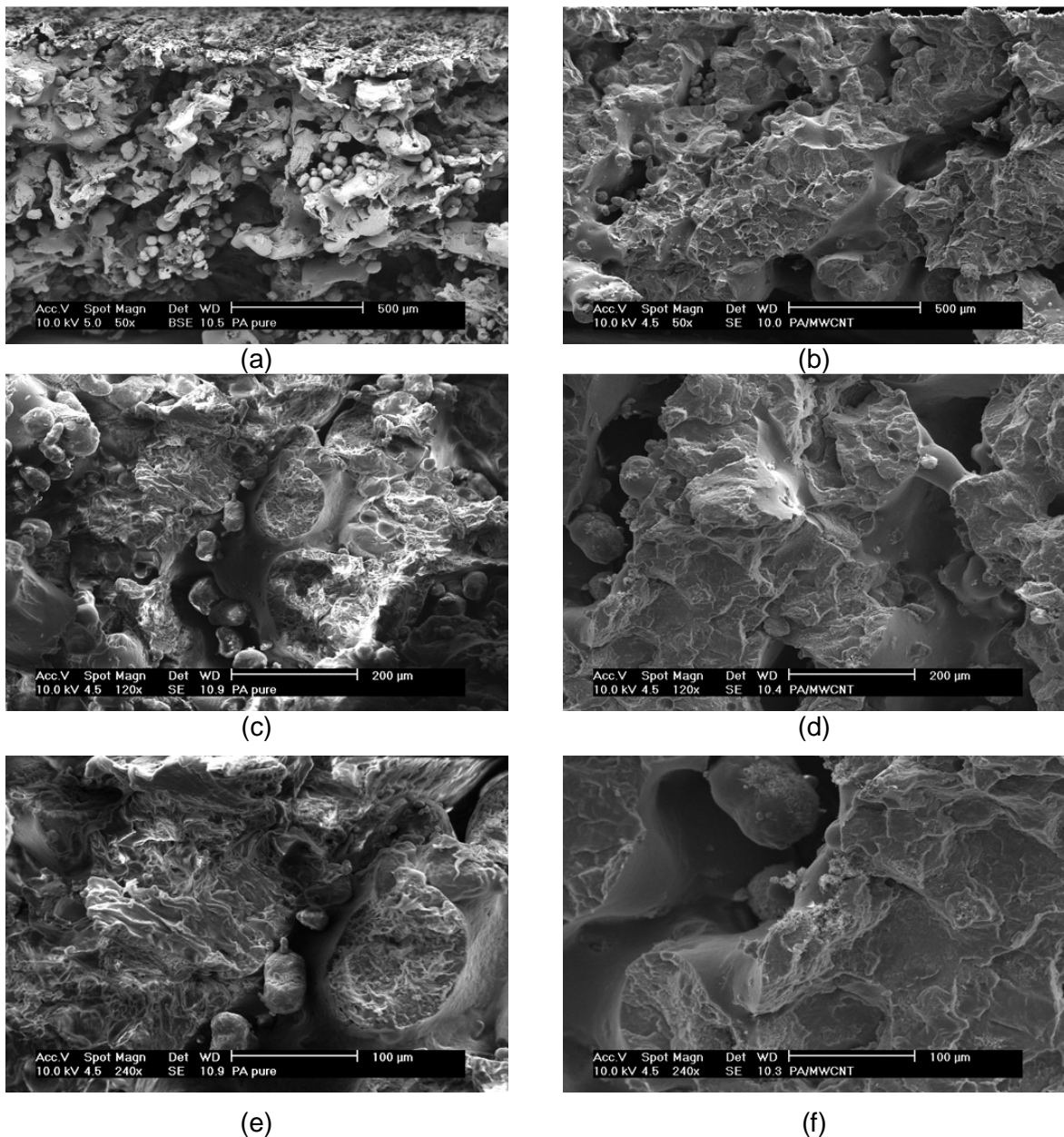


Figura 68: Micrografias de fratura mecânica das amostras de poliamida pura (a, c e e), e material compósito (b, d e f).

A Figura 69 e a Figura 70 destacam imagens da superfície de fratura mecânica dos compósitos obtidos com parâmetros otimizados de processamento e 1,7%p de MWCNTs. A aproximação permitiu obter informações importantes como a presença de cisalhamento na superfície de fratura, mostrando que apesar de aumentar o caráter frágil, os mesmos não perderam as propriedades de tenacidade referente ao material matriz, poliamida 12. A observação das áreas estiradas comprova a presença de nanotubos de carbono e indica que os mesmos participaram do processo de fratura durante ensaio mecânico e que se apresentam satisfatoriamente dispersos na matriz polimérica, já que não se observam aglomerados de grandes proporções nas imagens até agora obtidas.

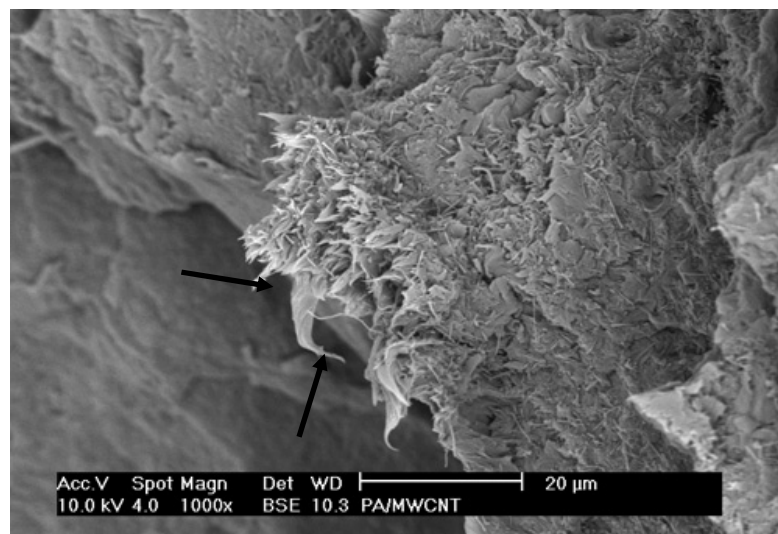


Figura 69: Detalhe de superfície de fratura mecânica destacando a presença de nanotubos de carbono com boa dispersão.

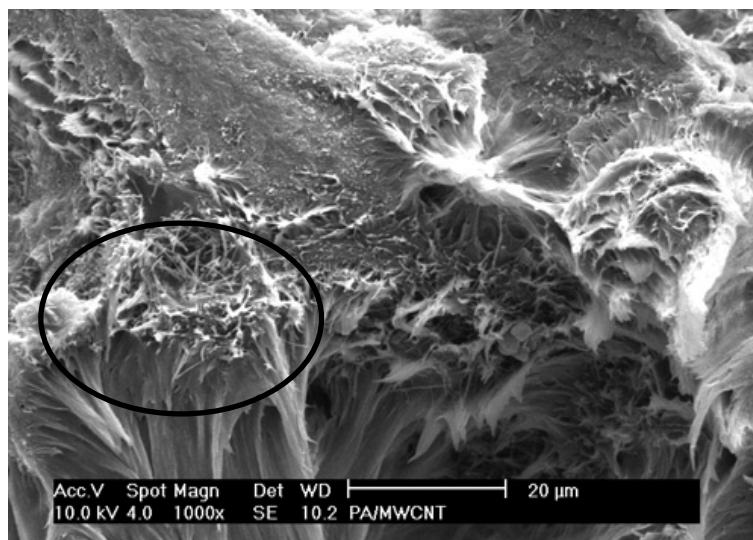


Figura 70: Detalhe de fratura mecânica, evidenciando a presença de cisalhamento durante o rompimento.

A Figura 71 apresenta uma imagem em aumento elevado, da superfície do compósito preparado a partir da obtenção dos parâmetros otimizados de processamento. Pode ser comprovada a dispersão satisfatória da carga na matriz, levando em consideração o método de obtenção aplicado. Percebe-se um bom envolvimento dos nanotubos pelo polímero no momento da fabricação, o que indica boa transferência de tensão para o reforço e conseqüente melhoria nas propriedades mecânicas.

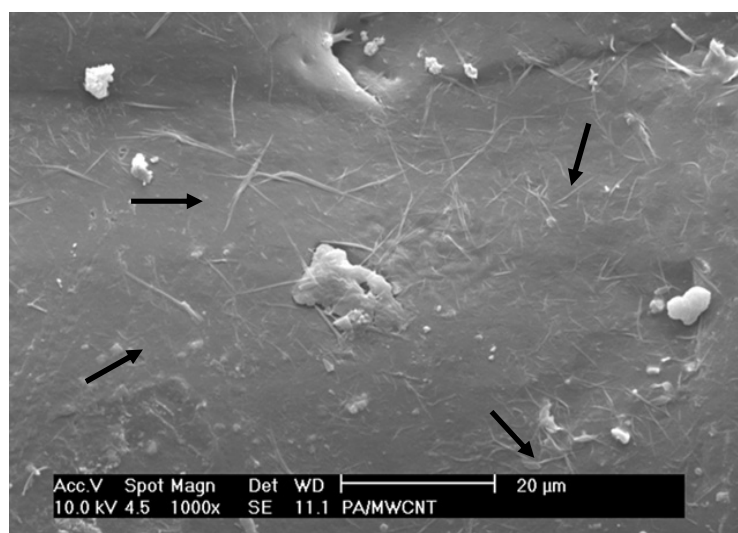


Figura 71: Imagem da superfície do compósito revelando a presença de nanotubos distribuídos e envoltos em poliamida.

5.4 **Resumo dos resultados**

De modo geral os ensaios dinâmicos revelaram comportamentos distintos dependendo do tipo de teste e das condições nas quais o ensaio foi conduzido. Nas temperaturas e tempos iniciais a cada ensaio, o material compósito fabricado com fatores de processamento otimizados mostrou-se mais rígido e resistente. No ensaio para obtenção dos módulos de perda e armazenamento, não ocorreram variações muito expressivas na comparação entre os materiais, mostrando que a falta de compatibilização superficial da carga não produziu uma afinidade química pronunciada. Nos ensaios mecânicos a longo termo e comportamento sob fadiga, as respostas foram de certa forma divergentes, desde que para o comportamento a longo termo as alterações das características mecânicas do material compósito foram extremamente significativas e este apresentou decaimento de módulo muito mais lento se comparado ao material puro. No comportamento sob fadiga, mesmo o material compósito apresentando resistências iniciais mais elevadas, o que indica influência da carga no aumento da rigidez do material, verificou-se um decaimento muito pronunciado da tensão com o passar do tempo, sem a observação de um patamar de estabilização da tensão como o que foi observado no material puro. Confrontando as duas análises anteriores, torna-se válido fazer referência aos parâmetros empregados no ensaio. O primeiro sendo feito com deformações pequenas (0,5%), além de utilização de aumento gradual de temperatura. O segundo aplicando-se deformações elevadas (4000 μ m em cada ciclo), sob temperatura ambiente. A diferença entre as deformações praticadas pode ter contribuído para o comportamento distinto, onde no caso de deformações menores, os nanotubos de carbono, se tornaram mais efetivos como reforço, dificultando a mobilidade molecular das cadeias de poliamida. Em deformações elevadas, a estrutura não totalmente homogênea se torna uma potencial região de início de trincas e conseqüente queda de resistência, ou seja, se torna mais susceptível a quaisquer não-homogêneas presentes na microestrutura e inerentes na fabricação de compósitos a partir da mistura mecânica entre dois pós.

As análises morfológicas revelaram modificações microestruturais significativas observadas nas imagens de superfície normal e de fratura, principalmente no que diz respeito ao grau de sinterização obtido. As análises de fratura em teste revelaram a presença e atuação das cargas nos locais de cisalhamento e rompimento, além de uma dispersão satisfatória com a presença de aglomerados muito pequenos e bem distribuídos, se considerado o método de obtenção praticado.

6 FABRICAÇÃO DE COMPONENTE COM GRADIENTE FUNCIONAL DE PA12/MWCNTS

A fabricação de componentes com gradientes funcionais pode aliar as alterações nas características necessárias para que um componente mecânico tenha sua função otimizada. A obtenção de um componente mecânico com forma e geometria determinadas pode trazer informações imprescindíveis a respeito de limitações do processo em termos de geometria e tolerância dimensional, as quais não são totalmente esclarecidas com a fabricação apenas de corpos de prova. Um componente final reafirma a justificativa de desenvolvimento de novos materiais e tecnologias em relação a aplicações industriais. A tentativa de aliar este conceito com a possibilidade de fabricação em camadas confere aplicações interessantes, principalmente quando se deseja obter geometrias mais complexas.

Neste sentido, a fabricação de um componente mecânico com características geométricas de moderada complexidade, além de variação composicional ao longo de seu eixo horizontal foram obtidas nesta etapa do trabalho. Analisando os possíveis elementos de máquinas aplicáveis na indústria aeroespacial, observou-se mais detalhadamente a classe dos mancais e dentre estes, os de deslizamento, bastante utilizados em satélites. Estes mancais podem requerer diferenças na rigidez em determinadas posições da peça. A Figura 72 apresenta o modelo computacional do componente mecânico construído na máquina SLS.

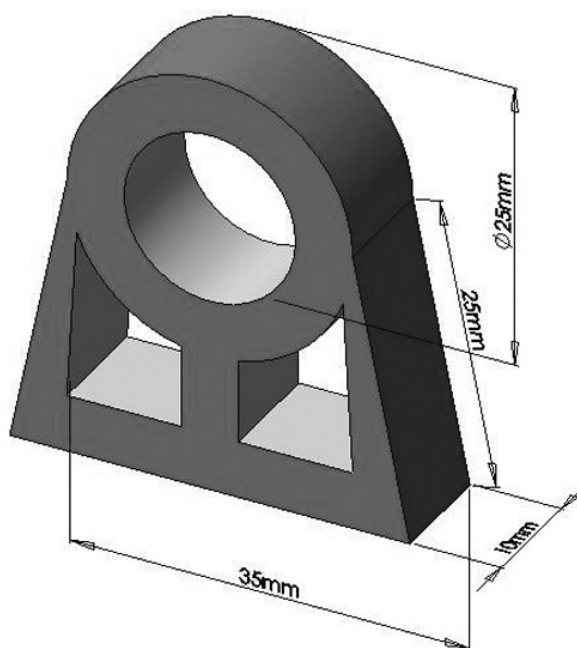


Figura 72: Modelo 3D do componente mecânico.

6.1 Fabricação do componente FGM de PA12/MWCNTs por SLS

A Figura 73 apresenta peças de poliamida pura e FGM fabricadas por SLS. Pode ser vista a diferença na aparência entre as mesmas com a adição de pequenas porções de MWCNTs. A peça em poliamida pura (direita) foi previamente confeccionada visando ajuste dos parâmetros de processamento e demais dificuldades encontradas para a obtenção da peça com gradiente funcional de composição ao longo do eixo Y, dentre elas, correto posicionamento sobre a plataforma e temperatura da câmara. Os parâmetros de processamento utilizados para confecção da peça em gradiente funcional seguiram uma metodologia paralela a utilizada para os corpos de prova, já que havia o diferencial da utilização de três composições diferentes do compósito, sendo utilizado um valor médio daqueles obtidos a partir da otimização de parâmetros para as diferentes composições. O programa utilizado na máquina protótipo não comporta a modificação simultânea da potência do laser durante a construção de cada camada, logo, primeiramente foram confeccionadas algumas peças em poliamida pura para identificar previamente o aspecto final da mesma, sendo que ao final da seleção inicial, o maior potencial de sinterização do material compósito foi considerado para justificar os parâmetros finais dedicados exclusivamente a esta peça. Sendo estes, potência do laser de 3,1W e velocidade do feixe de 56,0mm/s. A velocidade máxima foi selecionada em virtude das dimensões relativamente pequenas da peça em questão, o que gera uma alta concentração de calor em locais próximos, aumentando a possibilidade de ocorrência de empenamento da mesma durante o processamento.

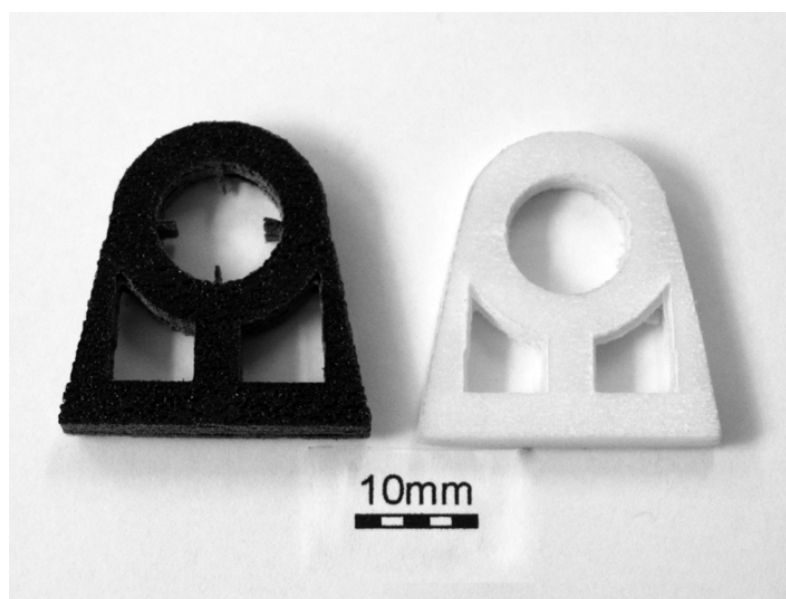


Figura 73: Comparativo entre mancais, FGM (esquerda) e poliamida pura (direita).

Algumas etapas do processamento da peça com gradiente composicional foram explicitadas a partir de imagens obtidas ao final da construção. Pode ser acompanhada a retirada da base de construção da máquina ainda com a presença do pó não sinterizado (Figura 74) ao redor da peça. Fica evidente o posicionamento e a variação composicional durante o processamento, devido a mudança gradual na coloração. A peça já livre do pó residual ao processo e previamente limpa está apresentada na Figura 75, onde pode ser verificado a presença de um suporte na cor branca, presente antes do início das camadas do material compósito. A mesma consiste em um artifício utilizado para este equipamento com a intenção de garantir a adesão da peça propriamente dita à base metálica, evitando perdas por empenamentos e delaminações.

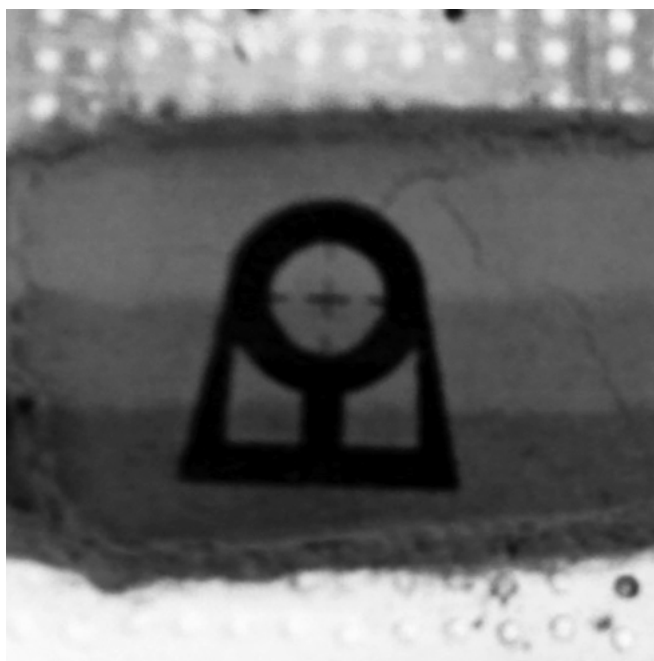


Figura 74: Imagem da peça após sua retirada da câmara de construção, ainda envolta em pó solto.

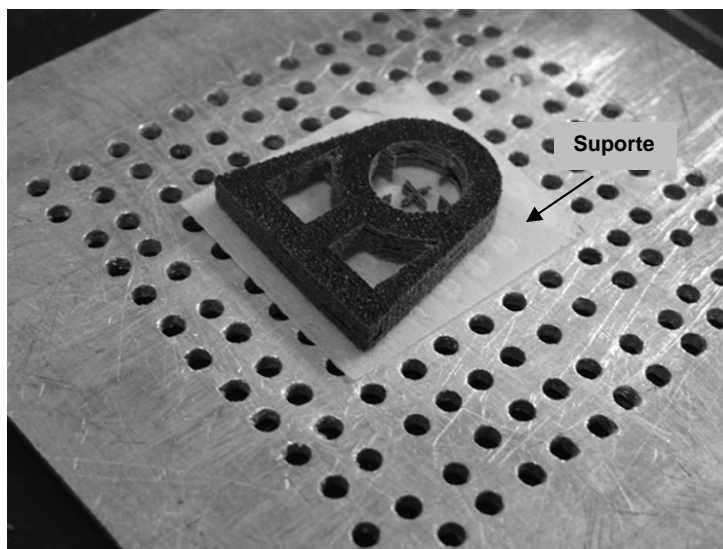


Figura 75: Vista em diagonal do mancal logo após a fabricação, ainda sobre a plataforma.

A Figura 76 apresenta a localização específica de cada porção contendo diferentes proporções de MWCNTs. A base contendo maior percentual possui caráter mais rígido e tem função principal de fixação. À medida que a função do elemento mecânico passa a ser a acomodação de um eixo (parte superior), frações mais baixas de nanotubos fazem com que a peça apresente maior tenacidade nessa região, tornando este método passível a obtenção de componentes com diversas aplicações.

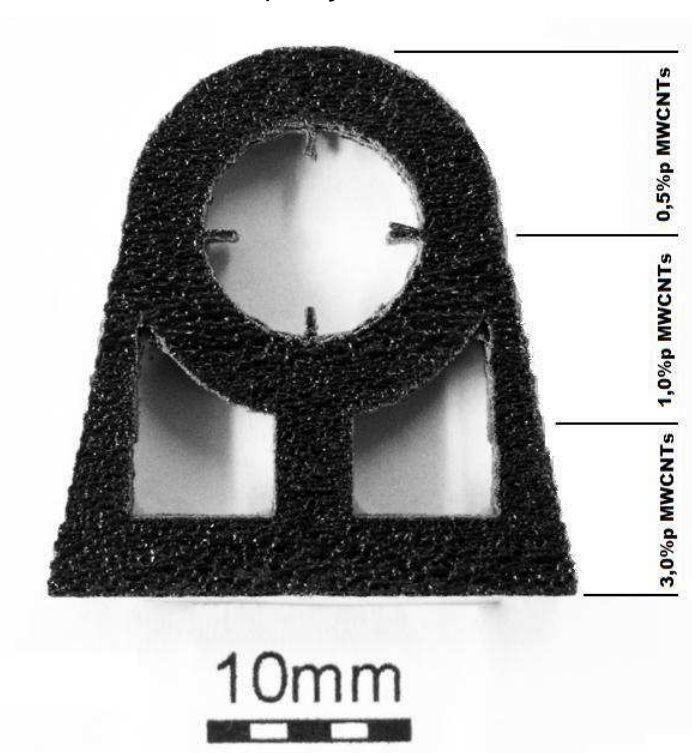


Figura 76: Peça FGM demonstrando os locais de transição de composição.

Após a confecção da peça FGM, as dimensões finais da mesma foram verificadas com o intuito de analisar características de retração ou expansão das mesmas. Considerando as dimensões apresentadas na Figura 72, os valores finais reproduzidos pela máquina não foram os mesmos, devido a necessidade de um fator de agrupamento dos pontos a serem marcados pelo laser, visando a garantia de sobreposição das passadas do mesmo. Sendo este de 0,63 das medidas iniciais do modelo. O Quadro 23 apresenta os valores correspondentes as dimensões esperada e obtida para a peça após sua fabricação.

Quadro 23: Variação dimensional verificada após a fabricação.

	<i>Valor esperado (mm)</i>	<i>Valor obtido (mm)</i>	<i>Diferença (%)</i>
Diâmetro externo	15,80	(18,40 +/- 0,16)	14
Diâmetro interno	12,60	(10,39 +/- 0,11)	- 21
Comprimento da base	22,10	(25,72 +/- 0,015)	14
Meia altura	15,80	(16,29 +/- 0,020)	3
Espessura	5,00	(4,15 +/- 0,088)	-20

De modo geral, as dimensões mensuradas apresentaram valores maiores que as originais, fato que pode estar ligado a sinterização de partículas adjacentes de pó devido a transferência de calor durante a fabricação. As dimensões paralelas à direção de deslocamento do laser mostraram diferenças significativamente maiores (na ordem de 14%) se comparado ao valor perpendicular as passadas (apenas 3%).

6.2 Microestrutura do componente FGM de PA12/MWCNTs

A Figura 77 apresenta um comparativo entre as imagens de superfícies de diferentes regiões da peça em FGM, analisando o efeito das diferentes frações em peso de MWCNTs adicionadas.

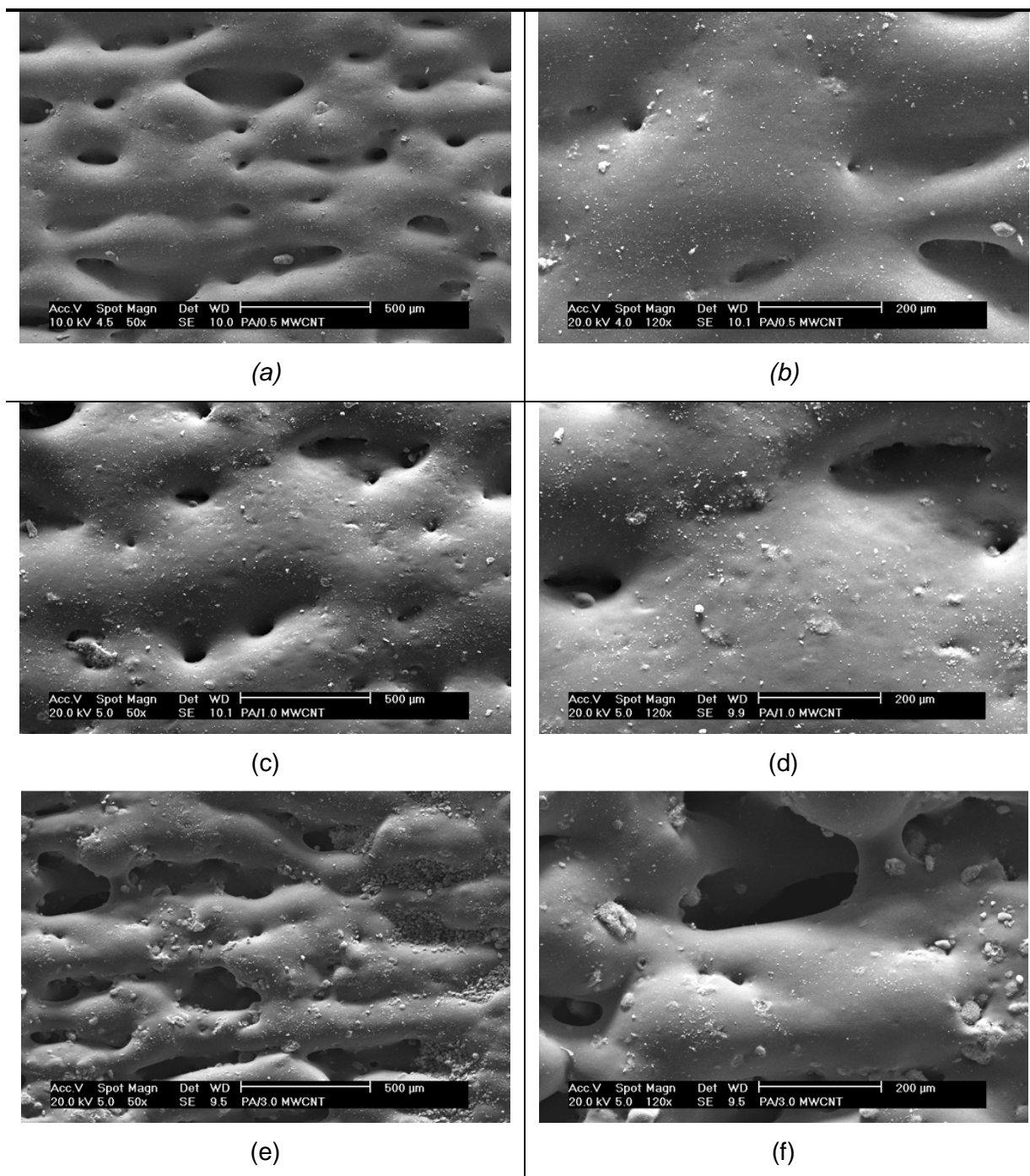


Figura 77: Análise morfológica de diferentes regiões da superfície da peça FGM, com diferentes frações de MWCNTs. Sendo 0,5%p (a e b), 1,0%p (c e d) e 3,0%p (e e f), com diferentes aumentos.

Em relação às imagens de menor aumento (50X), pode ser visto um aumento no caráter de rugosidade de superfície, devido provavelmente a maior absorção de energia por parte da carga, sendo que a mesma é transferida para a matriz, ocasionando maior retração nos locais de passagem do laser. Apesar de parecer contraditório, esta maior fusão e retração

geram a abertura de fendas na superfície, as quais podem ser vistas, principalmente na Figura 77 (e).

Fazendo uma análise mais apurada da superfície nas diferentes regiões, a partir de aumentos maiores (120X), pode ser notada ainda uma diferenciação no tamanho dos poros presentes, confirmando o que foi explanado anteriormente. A quantidade de partículas ou aglomerados presentes na superfície também consiste em outro fator de comparação, onde ocorreu um aumento gradual dos mesmos, quando a concentração de carga foi aumentada. Na superfície do material fabricado com 3%p de MWCNTs, aglomerados de tamanho considerável e em maiores quantidades foram encontrados, em relação as duas outras frações utilizadas.

Esses resultados demonstram, mais uma vez, a dificuldade encontrada na mistura de compósitos a partir de nanotubos de carbono e em específico, a saturação encontrada já com a adição 3%p de MWCNTs, inviabilizando para este tipo de processo maiores adições devido a queda acentuada no acabamento superficial, bem como nas propriedades mecânicas analisadas anteriormente. Vale ressaltar, porém, que estes resultados foram obtidos a partir de mistura sem a realização de fusão do material matriz, o que certamente limita bastante a quantidade permitida de carga a qual se pode incorporar, sem que ocorram aglomerados em demasia e conseqüente perda de propriedades mecânicas e visuais. Outro fato relevante consiste nas limitações encontradas no equipamento no qual foi processado este material. A utilização de um sistema de processamento onde os controles térmicos sejam mais precisos pode vir a modificar a realidade encontrada neste trabalho, possibilitando o processamento de compósitos com maiores frações de carga.

A Figura 78 apresenta uma imagem frontal da peça construída em gradiente de composição, bem como as indicações e a visualização dos locais de transição de composição do material compósito. Na transição entre 0,5 e 1,0%p de MWCNTs em matriz de poliamida, pode ser visto uma melhora sensível na homogeneidade superficial, o que pode ser decorrência do maior grau de sinterização obtido devido a adição da carga, porém sem ocasionar os efeitos de retração e abertura de fendas, já devidamente sugeridos. A fronteira localizada mais próxima a base da peça, a qual compreende a transição (1,0/3,0%p MWCNTs), apresentou uma diferenciação mais marcante com aumento abrupto da rugosidade superficial verificada, até mesmo a olho nu, bem como defeitos superficiais de maior tamanho se comparado aos demais.

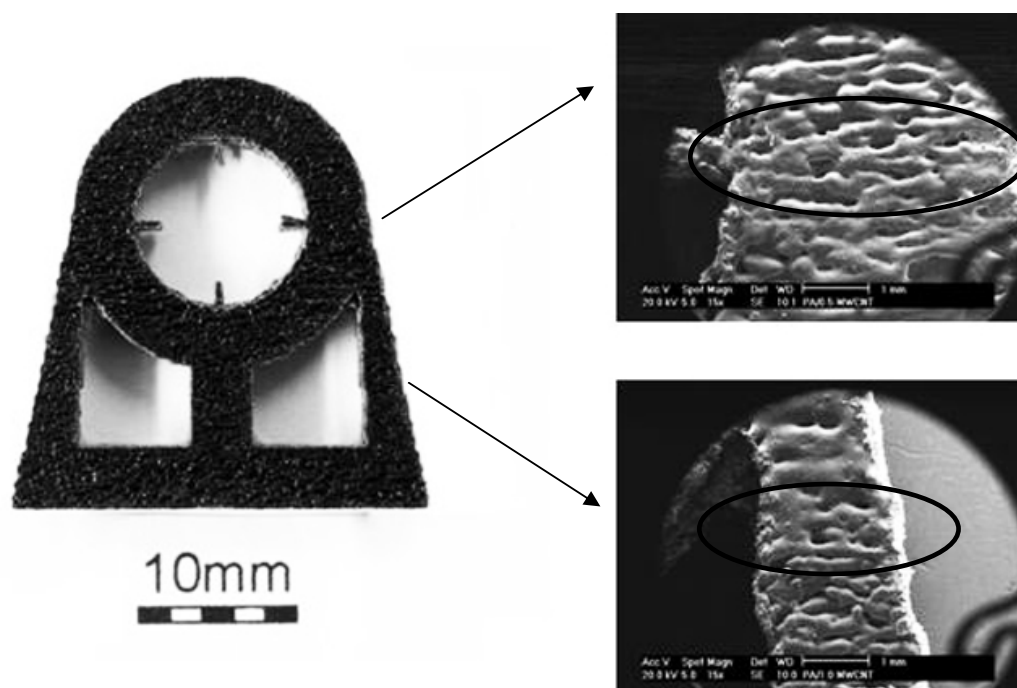


Figura 78: Indicação dos locais de transição de composição na peça FGM.

6.3 Resumo dos resultados

A fabricação do mancal com variação de composição no eixo Y apresentou algumas particularidades em relação aos parâmetros de processo utilizados, bem como o método de deposição. Ambos tiveram que sofrer adaptações para suportar as três composições distintas. As características de superfície foram alteradas e melhor visualizadas com o auxílio das imagens de microscópio eletrônico de varredura. A variação dimensional foi elevada, porém se mostrou maior paralelamente à passagem do laser. Certamente, grande parte deste desvio em relação as dimensões foi ocasionada pelo software utilizado no processamento da imagem, o qual necessita da inserção de fatores de aproximação dos pontos gerados pelo desenho e proporcionam uma variação significativa no momento da gravação da mesma.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1 Conclusões

Em relação aos testes iniciais com solventes e o material comercial sem tratamento, ficou demonstrado que DMF e clorofórmio foram os solventes que apresentaram melhores interações visando a dispersão dos MWCNTs.

Considerando os processos de modificação de superfície pretendidos, o método utilizando refluxo em solução de peróxido de hidrogênio apresentou percentuais de modificação estruturais (ligações químicas) de até 21%, segundo os espectros de Raman. Segundo a análise estatística realizada, não foram verificadas reduções significativas no comprimento final dos MWCNTs ao final do processo, consistindo em um resultado bastante favorável de acordo com os objetivos.

No tratamento através de descarga por plasma AC, foram obtidas modificações estruturais de até 41%, segundo os espectros Raman, porém, os comprimentos finais dos MWCNTs tiveram uma redução abrupta e bastante considerável. De acordo com as comparações entre os métodos, o mais indicado para obter um material favorável a fabricação de compósitos, isto é, que tenha sua superfície modificada sem apresentar redução no comprimento, seria o método de refluxo em peróxido de hidrogênio com tempos de tratamento de 15 horas. Solventes como álcool isopropílico e THF apresentaram boa interação com os MWCNTs após o tratamento oxidativo.

Na determinação de condutividade elétrica para os nanotubos de carbono adquiridos e os outros materiais carbonosos (grafite e negro-de-fumo), verificou-se valores próximos de condutividade elétrica entre todos, mostrando que estes se encontram na classe dos materiais semi-condutores.

Nos estudos sobre otimização de parâmetros de processo ficou evidente que, de acordo com as tabelas de análise variância, o fator referente ao percentual de nanotubos (e seu fator quadrático) mostrou-se significativo em todas as análises, revelando que a adição de MWCNTs é um dos principais fatores na definição das propriedades mecânicas e da densificação.

A dispersão dos resultados foi considerada elevada, e pode estar relacionada ao processo de fabricação por sinterização que muitas vezes apresenta uma porosidade residual. O grau de porosidade é bastante significativo quando se trata do equipamento utilizado, uma máquina protótipo de SLS desenvolvida no próprio laboratório.

As curvas de superfície de resposta para investigação dos parâmetros na fabricação por SLS apresentaram formatos de calota (parabólicos), evidenciando um aumento inicial e

uma posterior queda com o incremento da quantidade de MWCNTs na matriz. Este fato se mostrou interessante porque desse modo foi possível uma identificação satisfatória dos parâmetros ótimos de processo, os quais consistiram em 1,7%p de MWCNTs, além de potência e velocidade de 3,36W e 44,5mm/s respectivamente.

A adição de 1%p de MWCNTs resultou em aumentos da ordem de 23% para tensão a 10%, e 22% para o módulo de flexão. Estes resultados foram considerados expressivos, se comparados com incrementos nas propriedades mecânicas obtidos com o uso de cargas e reforços comuns como micro-fibra de vidro na mesma matriz em quantidades bastante superiores a esta.

No estudo sobre as propriedades de corpos de prova em poliamida pura e compósitos com a fração otimizada (1,7%p), ambos fabricados com parâmetros de processamento otimizados, os ensaios dinâmicos de módulo de armazenamento e perda não mostraram evidência de interação química forte entre os MWCNTs e a PA12, desde que os valores de transição vítrea não foram alterados significativamente. Como esperado, pois os MWCNTs têm caráter apolar com tendência a apresentar somente interações de Van der Waals e a poliamida 12 tem caráter polar com tendência a interações tipo dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio.

Os ensaios de fadiga e módulo de relaxação apresentaram resultados um pouco adversos em termos do desempenho mecânico do compósito com a fração otimizada (1,7%p) durante os ensaios. Como discutido anteriormente, propõe-se que o decaimento rápido da resistência à fadiga esteve relacionado com as grandes deformações impostas no teste. Já para a verificação do módulo de relaxação, as pequenas amplitudes possibilitaram verificar um reforço mais efetivo dos MWCNTs.

A principal característica morfológica que pode ser observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, foi a dispersão satisfatória dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, bastante evidenciados nas regiões de fratura. Rugosidade superficial e grau de sinterização também foram alterados devido ao aumento da porcentagem de MWCNTs adicionados.

A fabricação do componente de PA12/MWCNTs com gradiente de composição se mostrou interessante e com grandes possibilidades de aplicação para componentes específicos. O processo de fabricação ainda necessita de melhorias com relação a exatidão dimensional e seletividade na potência do laser para diferentes regiões e composições. As imagens da superfície do componente evidenciaram as fronteiras entre as regiões de diferente composição.

A utilização de nanotubos de carbono como material de reforço em matrizes termoplásticas apresenta um grande potencial de aplicação, devendo-se sempre levar em conta os custos envolvidos e as reais melhorias proporcionadas a cada caso.

7.2 Recomendações para trabalhos futuros

- Otimizar o tratamento oxidativo em refluxo de peróxido de hidrogênio, buscando maiores quantidades de material tratado e redução no tempo de tratamento.
- Investigar o uso de nanotubos tratados pelo método de oxidação de superfície na fabricação de peças de PA12 e em outros polímeros de caráter polar, como policarbonatos e poliéster.
- Melhorar a máquina protótipo de SLS presente no laboratório CIMJECT, fornecendo melhor controle de temperatura e de variáveis como espessura de camada, deposição, além de seu software de controle.

8 REFERÊNCIAS

- 3D Systems corp. .Endereço eletrônico <http://www.3dsystems.com/products>. acessado em (09/07/2007).
- Antonucci, V.; Hsiao, K.-T; et al. Review of Polymer composites with carbon nanotubes. Shonaike e S. Advani (Ed.). *Advanced Polymeric Materials: Structure and Properties Relationships*. New York: CRC Press, 2003.
- Antunes, E. F., Lobo, A. O., Corat, E. J., Trava-Airoldi, V. J., Martin, A.A., Veríssimo, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. *Carbon*, vol. 44, pp. 2202-2211, 2006.
- Artis Prototipagem. Endereço eletrônico <http://www.artis.com.br/>, acessado em 25/09/2007.
- Banks, C. E.; Compton, R. G.. New eletrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. *The Royal Society of Chemistry*, vol. 131, pp. 15-21, Oxford, 2006.
- Beal V. E. Fabrication of functional gradients between tool steel and cooper parts by selective laser fusion using a high power Nd:YAG pulsed laser beam to injection molds applications. Tese Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- Bogue, R. W. Nanotechnology: what are the prospects for sensors? *Sensor Review*, vol. 24, pp. 253 – 260, 2004.
- Broza, G., Kwiatkowska, M., Roslaniec, Z., Schulte, K. Processing and assessment of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes. *Polymer*, vol. 46, pp. 5860-5867, 2005.
- Caulfield B., et al., Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameter in the SLS process, *Journal of Materials Processing Technology*, 2006.
- Chang, T.E.; Kisliuk. S.M.; Brittain, W.J.; Sokolov, A.P. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite. *Polymer*, vol. 47, pp. 7740-7746, 2006.
- Chen, G.X.; Kim, H.S.; Park, B.H.; Yoon, J.S. Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites. *Polymer*, vol.47, pp. 4760-4767, 2006.
- Chen, L.; Pang, X.J.; Yu, Z.L. Study on polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composite produced by melt processing. *Materials Science and Engineering A*, vol. 457, pp. 287-291, 2007.

- Chen, C. M.; Peng Y. W.; Yu, H. W.; Chen, C. F. High efficiency microwave digestion purification of multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, vol. 498, pp. 202 – 205, 2006.
- Chung, H, S. Das., Processing and properties of bead particulate-filled functionally graded Nylon-11 composites produced by selective laser sintering, *Journal of Materials Science & Engineering* (2006).
- Cooper, K. G. *Rapid Prototyping Technology: Selection and Application*. New York, Marcel Dekker incorporated, 2001.
- Couto, G. G. “Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono”. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil, 2006.
- Dabbas, F. “Sinterização seletiva a laser de compósitos poliamida/hidroxiapatita e polietileno/hidroxiapatita com gradientes funcionais aplicáveis em engenharia de tecidos”. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2006.
- Dai, J; Wang, Q.; Li, W.; Wei, Z.; Xu, G. Properties of well aligned SWNT modified poly(methyl methacrilate) nanocomposites. *Materials Letters*, vol. 61, pp. 27-29, 2007.
- Dalmas, F., Cavaillé, J. Y., Gauthier, C., Chazeau, L., Dendievel, R. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 829-839, 2007.
- Dalmas, F., Dendievel R., Chazeau, L., Cavaillé, J. Y., Gauthier, C. Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks. *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 2923-2931, 2006.
- Eitan, A.; Fisher, F.T.; Andrews, R.; Brinson, L.C.; Schadler, L.S. Reinforcement mechanisms in MWCNT-filled polycarbonate. *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1162-1173, 2006.
- EOS GmbH Electro Optical Systems, 2006, “Material data sheet - Fine polyamide PA2200 for EOSINT P”, 10 Nov. 2006, <<http://www.arpotech.com.au/specs/SLS-PA2200.pdf>>
- Ferreira, O. P. *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*. Monografia para exame de qualificação de doutorado. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química, UNICAMP. Campinas, SP, 2003.

- German R.M., Powder Metallurgy Science, second ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1994.
- Gibson I., Shi D. Material Properties and fabrication parameters in selective laser sintering process, Rapid Prototyp. 3 (4) (1997) 129-136.
- Giroto, E. M., Santos, I. A., Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos como efetua-las corretamente. Química Nova, 2002.
- Goyanes, S., Rubiolo. G. R., Salazar, A., Jimeno, A., Corcuera, M. A., Mondragon, I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. Diamond and related Materials, vol. 16, pp. 412-417, 2007.
- Grupo de Plasmas e Materiais. Endereço Eletrônico <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm> (acessado em 13/09/2007).
- Guz, I. A., Rodger, A. A., Guz, A. N., Rushchitsky, J. J.. Developing the mechanical models for nanomaterials. Composites Part: A, vol. 38, pp. 1234-1250, 2007.
- Haggenmueller, R.; Du, F.; Fischer, J.E.; Winey, K.I. Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites. Polymer, vol. 47, pp. 2381-2388, 2006.
- Hao, X.; Gai, G.; Yang, Y.; Zhang, Y; Nan, C. Development of the conductive polymer matrix composite with low concentration of the conductive filer. Materials Chemistry and Physics, vol. 109, pp. 15-19, 2008.
- Hardro, P.J., Wang, J.H. and Stucker, B.E (1998), Determining the parameter in settings and capability of a rapid prototyping process, International journal of industrial engineering: Theory Applications and practice, Vol. 6 No 3, pp. 203-13.
- Hinojosa, P. A. A. Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Tese Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- Hong, C. E., Lee, J. H., Kalappa, P., Advani, S. G. Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites. Composites Science and Technology, vol. 67, pp. 1027-1034, 2007.
- Hopkinson, N., Hague, R. J. M., Dickens, P. M. Rapid Manufacturing - An Industrial Revolution for the Digital Age, Wiley, ISBN 0470016132, 2005.

- Hsin, Y. L., Lai, J. Y., Hwang, K. C., Lo, S. C., Chen, F. R., Kai, J. J. Rapid surface functionalization of iron-filled multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, vol. 44, pp. 3328-3335, 2006.
- Jacobs, P. F. *Stereolithography and Others RP&M Technologies*. New York, NY, USA. RPA/ASME Press: 1996.
- Jiang, X., Bin, Y., Matsuo, M. Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization. *Polymer*, vol. 46, pp. 7418-7424, 2005.
- Jin, S.H.; Park, Y.B.; Yoon, K.H. Rheological and mechanical properties os surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 3434-3441, 2007.
- Jin, Z.; Pramoda, K.P.; Xu, G.; Goh, S.H. Dynamical mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotubes/Poly(methyl methacrylate) composites. *Chemical Physics Letters*, vol. 337, pp. 43-47, 2001.
- Journet, C., Bernnie, P. Production of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, v. 67, p.1-9,
- Kang, M.; Myung, S.J.; Jin, H.J. Nylon 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization. *Polymer*, vol. 47, pp. 3961-3966, 2006.
- Kieback, B.; Neubrand, A.; Riedel, H. Processing techniques for functionally graded materials. *Materials Science and Engineering A*, vol 362, p. 81-105, 2003.
- Kim, H.S.; Park, H.; Yoon, J.S.; Jin, H.J. Nylon 610/funciolized multiwalled carbon nanotubes composites by in situ interfacial polymerization. *Materials Letters*, vol. 61, pp. 2251-2254, 2007.
- Ko, C. J., Lee, C. Y., Ko, F. H., Chen, H. L., Chu, T. C. Highly efficient microwave-assisted purification of multiwalled carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*, vol. 73-74, pp. 570-577, 2004.
- Kruth, J. P; Levy, G; Klocke, F; Childs, T.H.C. CIRP, anals of the. Conference international of rapid prototyping. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. Elsevier, doi:10.1016, 2007.
- Kulman, C."Desenvolvimento de sistema-protótipo de sinterização seletiva a laser, visando a obtenção de componentes com gradientes funcionais". Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2006.

- Lau, K.T., Hui, D. (2002). The revolutionary creation of new advanced materials – carbon nanotubes. *Composites, Part B: Eng*; vol. 33, pp. 263-277.
- Leite, J. L. “Sinterização Seletiva a Laser de Blendas de PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS Com Gradientes Funcionais Aplicáveis em Componentes Anti-Fricção”. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil, 2007.
- Li, L.; Li, C.Y.; Ni, C.; Rong, L.; Hsiao, B. Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents. *Polymer*, vol. 48, pp. 3452-3460, 2007.
- Liao, S.H.; Hung, C.H.; Ma, C.M.; Yen, C.Y.; Lin, Y.F.; Weng, C.C. Preparation and properties of carbon nanotube-reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 175–182, 2008.
- Lisunova, M. O., Mamunya, Y. P., Lebovka, N. I., Melezhyk, A. V. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 949-958, 2007.
- Liu, J., Zubiri, M. R., Vigolo, B., Dossot, M., Fort, Y., Ehrhardt, J. J., McRae, E. Efficient microwave- assisted redical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, vol. 45, pp. 885-891, 2007.
- Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. Caracterização de polímeros: Determinação de Peso molecular e Análise térmica. E-papers. ISBN 85-87922-25-4, 2001.
- MatWeb Material property data. Endereço eletrônico <http://www.matweb.com/>. acessado em (09/08/2008).
- McGeary, R.K. (1961), Mechanical packing of spherical particles, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 44 No. 10, pp. 513-22.
- McNally, T; Po'tschke, P.; Halley P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S.E.J.; Brennan, G.P.; Bein D.; Lemoine P.; Quinn J.P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, vol. 46, pp. 8222-8232, 2005.
- Montoro, A. L., Rosolen, J. M. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, vol. 44, pp. 3293-3301, 2006.
- Myamoto, Y.; Kaisser, W.A.; Rabin, B.H., Kawasaki, A.; Ford, R.G. Functionally graded materials: Design processing and applications. Kluwer academic publisher. Dordrecht, NL. ISBN 0-412-60760-3, 1999.

- Narkis, M., Rosenzweig, N. Polymer powder technology. John Wiley & Sons, England, 1995.
- Netto, Aurélio S. Proposta de sistemática para avaliação de soluções de projeto de componentes moldados por injeção auxiliada por protótipos físicos. Florianópolis, 2003. 153 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; Noritomi, P.Y.; Nargi, C. G.; Silva, J. V. L.; Ferreira, M. P.; Duek, E. A. R. Construção de Scaffolds para engenharia tecidual utilizando prototipagem rápida. *Matéria*, vol. 12. pp. 373-382, 2007.
- Paggi, R. A., Beal, V. E., Salmoria, G. V., Lago, A. Statistical Evaluation of energy density to obtain polyamide parts manufactured by selective laser sintering. *Proceedings of 19th international congress of mechanical engineering*, 2007.
- Park, J.H.; Alegaonkar, P.S.; Jeon, S.Y.; Yoo, J.B.. Carbon nanotube composite: Dispersion routes and field emission parameters. *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 753–759, 2008.
- Pegel, S.; Potschke, P.; Petzold, G.; Alig, I.; Dudkin, S.M.; Lellinger, D. Dispersion, agglomeration and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, vol. 49, pp. 974-984, 2008.
- Porro, S., Musso, S., Vinante, M., Vanzetti, L., Anderle, M., Trotta, F., Tagliaferro, A. Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD. *Physica E*, vol. 37, pp. 58-61, 2007.
- Potschke, P.; Bhattacharyya, A.R.; Janke, A. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on state of dispersion. *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 137-148, 2004.
- Potschke, P.; Brunig, H.; Janke, A.; Fischer, D.; Jehnichen, D. Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning. *Polymer*, vol. 46, pp. 10355-10363, 2005.
- Potschke, P.; Dudkin, S.M.; Alig, I. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, vol. 44, pp. 5023-5030, 2003.
- Potschke, P.; Goad, M.A.; Alig, I.; Dudkin, S.; Lellinger, D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, vol. 45, pp. 8863-8870, 2004.
- Qian, D; Dickey, E.C.; Andrews, R.; Rantell, T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*. Vol. 76, nº 20, 2000.

- Química Universal, endereço eletrônico <http://www.quimicauniversal.com/fotos/>, acessado em (10/07/2007).
- Rezende, M. C.; Botelho, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 10, nº2, 2000.
- Rosca, I. D., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, vol. 43, pp. 3124-3131, 2005.
- Salmoria, G.V.; Ahrens, C.H.; Klauss, P.; Paggi, R.A.; Garlet, R.; Lago, A. Rapid Manufacturing of Polyethylene Parts With Controlled Pore Size Gradients Using Selective Laser Sintering. *Materials Research*, vol. 10, pp. 211-214, 2007.
- Satapathy B.K.; Welsch R.; Potsche P.; Janke A.. Tough-to-brittle transition in multiwalled carbon nanotube (MWNT)/polycarbonate nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol., 67, pp. 867-879, 2007.
- Shishkovsky, I. Synthesis of functional gradient parts via RP methods. *Rapid Prototyping Journal*. vol. 7, Number 4, 2001.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Trad. Ignez Caracelli [et al.], 5 ed., Porto Alegre, 2002.
- Souza, F. B., Pacheco, M. T. T., Vila Verde, A. B., Silveira, L., Marcos, R. L., Lopes-Martins, R. A. B. Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte. *Ver. Brás. Méd. Esporte* vol.9 no.6, 2003.
- Stauffer, D., Aharony, A. *Introduction to percolation theory*. London: Taylor and Francis, 1992.
- Steen, W. M. *Laser Material Processing*. Springer-Verlag, ISBN 3-540-19670-6, 1991.
- Sung, Y. T., Han, M. S., Song, K. H., Jung, W. J., Lee, H. S., Kum, C. K., Joo, J., Kim, W. N. Rheological and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composites. *Polymer*, vol. 47, pp. 4434-4439, 2006.
- Sung, Y.T.; Kum, C.K.; Lee, H.S.; Byon, N.S.; Yoon, H.G.; Kim, W.N. Dynamic mechanical and morphological properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer*, vol. 46, pp. 5656-5661, 2005.
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S. G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tamánek, D., Fischer, J.E., Smalley, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, v.276, p.483-487, 1996.

- Tjong, S.C.; Liang, G.D.; Bao, S.P. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold. *Scripta Materialia*, vol. 57, pp. 461–464, 2007.
- Villmow, T.; Pegel, s.; Potschke, P.; wagenknecht, U. Influence of injection molding parameters on electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, vol. 47, pp. 777-789, 2008.
- Ahrens, C.H.; Ferreira, C.V.; Petrush, G.; Carvalho, J.; Santos, J.R.L.; Silva, J.V.L; Volpato, N., *Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações*. 2007. Edgard Blucher São Paulo, p. 272.
- Wagner, T., Hofer, T., Knies, S., Eyerer, P. Laser sintering of high temperature resistant polymers with carbon black addtives. *Intern. Polymer Processing XIX*, vol. 4, 2004.
- Wang, M.; Wang, W.; Liu, T.; Zhang, W.D. Melt rheological properties of nylon 6/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, “article in press”, 2008.
- Wang, Y., Iqbal, Z., Mitra, S. Microwave-induced chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, vol. 43, pp. 1015-1020, 2005.
- Wang, Z.; Lu, M.; Li, H.L.; Guo, X.Y. SWNTs–polystyrene composites preparations and electrical properties research, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, pp. 77–81, 2006.
- Wilson, Ma., Kannangara K., Smith G., Simmons M., Raguse, B. (2002). *Nanotechnology. Basic science and emerging technologies*. Boca Raton-London: Chapman & Hall/CRC.
- Wu, J. B; Tu, J. P.; Han, T. A.; Yu, Z.; Zhang, W.K.; Huang, H. Electrochemical investigation on addition of CNTs to the positive electrodes for Ni/MH rechargeable batteries. *Journal of Alloys and compounds*, 2007.
- Yu, A.; Hu, H.; Bekyarova, E.; Itkis, M.; Gao, J.; Zhao, B.; Haddon, C. Incorporation of highly dispersed single-walled carbon nanotubes in a polyimide matrix. *Composite Science and Technology*, vol. 66, pp. 1190-1197, 2006.
- Zeng, H.; Gao, C.; Wang, Y.; Watts, P.C.P; Kong, H.; Cui, X.; Yan, D. In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior. *Polymer*, vol. 47, pp. 113-122, 2006.
- Zhao, C.; Hu, G.; Justice, R.; Schaefer, D.W.; Zhang, S.; Yang, m.; Han, C.C. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization. *Polymer*, vol. 46, pp. 5125-5132, 2005.

-
- Zhu, B. K.; Xie, S. H.; Xu, Y. Y. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 548–554, 2006.
- Zou, H., Wang, K., Zhang, Q., Fu, Q. Achange of phase morphology in poly(p-phenilene sulfide)/ poliamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, vol. 47, pp. 7821-7826, 2006.