



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
Desenvolvimento de Processos Químicos



Desenvolvimento de Materiais Nanocompósitos e do Processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂)

Autora: Maria Ingrid Rocha Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientador: Dr. André Luiz Jardini Munhoz

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Junho, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B234d Barbosa, Maria Ingrid Rocha
Desenvolvimento de materiais nanocompósitos e do
processo de estereolitografia laser no infravermelho
(CO₂) / Maria Ingrid Rocha Barbosa. --Campinas, SP:
[s.n.], 2010.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, André Luiz
Jardini Munhoz.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Radiação infravermelha. 3.
Cura. 4. Lasers de dióxido de carbono. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Munhoz, André Luiz Jardini. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Development of nanocomposite materials and the infrared laser
stereolithography process

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposite, Infrared radiation, Cure, Carbon dioxide
lasers

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

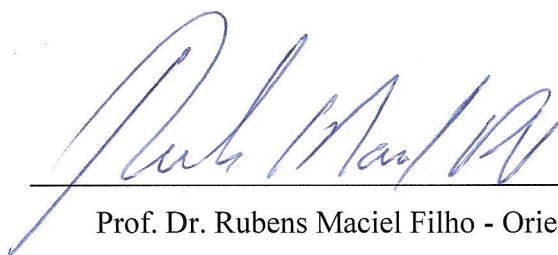
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Julio Roberto Bartoli, João Sinézio de Carvalho Campos, Valdir
Apolinário de Freitas, Izaque Alves Maia

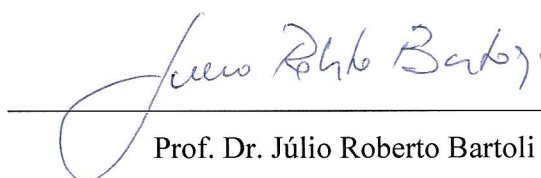
Data da defesa: 01/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado sob o Título “**Desenvolvimento de Materiais Nanocompósitos e do Processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂)**”, defendida por Maria Ingrid Rocha Barbosa e aprovada em 01 de junho de 2010, em Campinas, pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



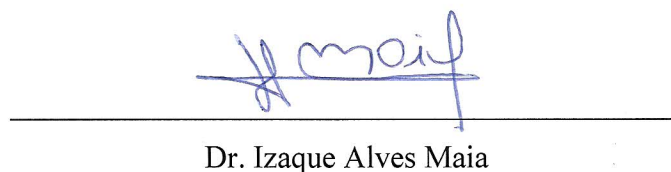
Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

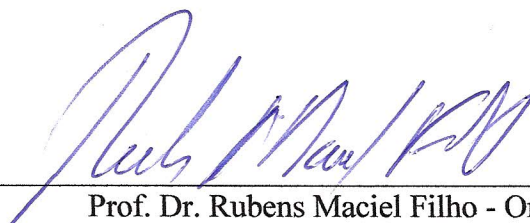


Dr. Valdir Apolinário de Freitas



Dr. Izaque Alves Maia

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

À minha família...

Agradecimentos

Escrever Agradecimentos, não é nada fácil. Significa a conclusão de mais uma etapa e me pergunto se conseguirei retribuir, em tão poucas palavras, todo apoio e incentivo que tenho recebido de tantas pessoas extraordinárias que Deus, sabiamente, colocou em minha vida.

Agradeço a minha mãe, pelo exemplo de força e de vida, pela amizade, paciência, compreensão e amor a mim dedicados em todos os momentos. As pessoas que me viram crescer e contribuíram de alguma maneira, com minha formação pessoal: minha irmã, meus avós, meus tios e primos.

Ao Prof. Rubens, por toda orientação, ensinamentos passados, confiança e oportunidades oferecidas.

Ao Dr. André Jardini pelos ensinamentos, orientação, apoio e amizade em todos os momentos e pelas valiosas informações, discussões e sugestões que enriquecem este trabalho.

A amiga Dra. Luciana Viana Amorim, a quem sou extremamente grata por ter me encorajado a ser Pesquisadora e pela constante motivação e incentivo.

A Carol, pela amizade, companheirismo, colaboração e apoio nos momentos conflituosos, me ajudando a concluir mais uma etapa.

A Elisa, que desde a minha chegada a Campinas, se fez presente e se tornou uma verdadeira irmã, cujo apoio, incentivo, paciência, amizade e a convivência diária, foram extremamente importantes para construção da minha nova vida em Campinas. A Ana Letícia, nossa irmãzinha “mais nova”, que alegra nossos dias, com suas brincadeiras.

Ao Paulo, que com seu carinho, paciência, atenção, confiança e incentivo constante, se fez presente, me dando força e coragem para enfrentar os obstáculos.

Aos amigos Rodrigo Miani, Eduardo Bacalhau, Ana Ueda, Leonardo Hadlich, Christiane Siegel, Monique Ottmann e Andresa Romão, pelo apoio e momentos de descontração. Ao Eduardo Aldegheri Paschoal, que com seus cuidados e atenção colaborou fortemente para conclusão desse trabalho. Aos amigos Carol Rocha, Camila Rocha, Gustavo Rocha, Kássie Farias, Josiane Viana, Adriana Bezerra, Milena Vilar, Mirna Maia e Carol Brasil que mesmo tão distantes permanecem

presentes na minha vida, dando apoio e incentivo, vibrando e comemorando todas as vitórias alcançadas.

A todos que fazem o LOPCA – Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado, em especial a Leonardo Martnez, Aulus, Sérgio, Cristiano e Robson; aos amigos e colegas de curso e laboratório, Erica Lovo, Mariana Calais, Julie Ballesteros, Ana Livia Senedese, Guillermo, Astrid e Oscar.

Ao Programa de Pós-Graduação e ao Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, professores e funcionários, pela colaboração e organização do curso, especialmente a Silvana, Márcia e Gabriel pela colaboração e disposição em ajudar.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro.

Um agradecimento ainda maior a Deus que colocou todas essas pessoas em meu caminho e que me deu forças e coragem para seguir adiante e vencer os obstáculos.

DAS UTOPIAS

*Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas!*

(Mário Quintana)

Resumo

BARBOSA, Maria Ingrid Rocha, *Desenvolvimento de Materiais Nanocompósitos e do Processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂)*, Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

A tendência atual na área de desenvolvimento de materiais aponta significativamente para o desenvolvimento de nanocompósitos. Várias pesquisas mostram que as características das propriedades que estes materiais apresentam ampliam de forma bastante promissora suas possíveis aplicações. Levando-se isso em consideração, este projeto tem como objetivo o estudo e desenvolvimento de materiais compósitos (polímero/carga) nanoestruturados para utilização no processo da Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂). Para tanto, o estudo envolve a mistura física de nanopartículas de sílica dispersas em uma matriz polimérica, composta por resina epóxi (diglicidil éter bisfenol A – DGEBA) e dietilenotriamina (DETA) como agente de cura. A determinação das propriedades térmicas e análise dos principais fenômenos e mecanismos gerais de cura do material nanocompósito foram realizadas utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Simulação computacional, utilizando um modelo matemático determinístico resolvido por volumes finitos através do programa ANSYS CFX[®], foi realizada com o objetivo de avaliar os perfis da distribuição da temperatura espacial e temporal (análise térmica transiente), na amostra (modelo físico), durante a aplicação do laser nos materiais nanocompósitos com diferentes composições. A validação física das simulações foi feita utilizando o processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂), avaliando o efeito dos parâmetros do processo (velocidade de varredura e potência do laser). Os resultados obtidos comprovaram que, dentre os sistemas estudados, o sistema nanocompósito DGEBA/DETA/NS A apresenta características de viscosidade e cura localizada adequadas à utilização no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂). Os testes experimentais mostraram que quanto maior a velocidade de varredura do feixe laser (v), menor a difusão de calor para as regiões vizinhas ao ponto irradiado e, conseqüentemente, menor a espessura da camada curada. Outro fator observado na realização dos testes é que quanto menor a quantidade de pulsos incidentes no material e maior a v , melhores são as condições de obter a cura localizada, com pouca difusão de calor para regiões vizinhas ao volume irradiado. Com base nesses resultados conclui-se que a cura localizada depende do material utilizado e do controle dos parâmetros operacionais do processo.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Laser de gás carbônico, Radiação Infravermelha, Cura.

Abstract

The current trend in materials development points significantly to the development of nanocomposites. Several researches show that the characteristic properties of these materials present, compared to similar macrocrystalline, a broad range of promising possible applications. Taking this into consideration, this project aims to study and develop nanostructured composite materials (polymer/filler) to use in the process of Infrared Laser Stereolithography (CO₂). Thus, this study involves the physical mixture of silica nanoparticles dispersed in a polymer matrix composed of epoxy resin (diglycidyl ether bisphenol A - DGEBA) and diethylenetriamine (DETA) as curing agent. The determination of thermal properties and analysis of major general phenomena and mechanisms of nanocomposite materials cure were carried out using the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique. Computer simulation using a deterministic mathematical model solved by finite volume through the ANSYS CFX[®] program, was performed to evaluate the profiles of the temperature spatial and temporal (transient thermal analysis) distribution in the sample (physical model) during laser application in nanocomposite materials. The simulation validations were made using the Infrared Laser Stereolithography (CO₂) process, evaluating the effect of process parameters (laser scan rate and laser power). The results obtained proved that among the studied systems, the DGEBA/DETA/NS A nanocomposite system have characteristics of viscosity and localized cure suitable for use in the Infrared Laser Stereolithography (CO₂) process. The experimental tests showed that the higher the scan rate of laser beam (v), lower the heat diffusion to the neighboring regions to irradiated point, and lower the thickness of the layer cured. Another observed aspect in the test refers to the fact that the smaller number of pulses incident on the material and the higher the scan rate of laser beam, better are the conditions to obtain localized cure, with little heat diffusion to neighboring irradiated volume regions. Based on these results it may be concluded that the localized cure depends on the material used and the control of operational parameters process.

Keywords: Nanocomposites, CO₂ laser, Infrared radiation, Cure.

Sumário

CAPÍTULO 1 – Introdução

Introdução	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Organização do trabalho	5

CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Nanocompósitos	7
2.1.1 Classificação de nanocompósitos de interface orgânica/inorgânica	10
2.1.2 Nanocompósitos de Epóxi/Sílica	12
2.1.3 Resina Epóxi	13
2.1.3.1 Mecanismo de cura ou Reticulação	16
2.1.4 Sílica	19
2.1.4.1 Diferentes tipos de sílica sintética	22
2.2 Micro-sistemas/Micro-estruturas e a Prototipagem Rápida	25
2.3 Estereolitografia (SL)	28
2.3.1 Princípio do processo SL	30
2.3.2 Materiais utilizados no processo SL	32
2.3.3 Tipos de <i>Lasers</i> usados no processo SL	32
2.3.4 Limitações e vantagens do processo SL	33
2.4 Estereolitografia <i>Laser</i> no Infravermelho (CO ₂)	35
2.5 O <i>Laser</i> e sua utilização na Estereolitografia <i>Laser</i> no Infravermelho (CO ₂)	36
2.5.1 Funcionamento do <i>Laser</i>	36
2.5.2 <i>Laser</i> de gás – Dióxido de carbono (CO ₂)	38
2.6 Termopolimerização e a cura localizada	40
2.7 Conclusões parciais	41






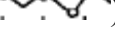


CAPÍTULO 3 – Desenvolvimento do Nanocompósito Epóxi/Nanosílica

3.1 Materiais	42
3.1.1 Resina Epóxi	42
3.1.2 Nanosílica (NS)	42
3.2 Metodologia	44
3.2.1 Preparação estequiométrica do sistema polimérico DGEBA/DETA e	44

estudo dos intervalos limites da composição do material nanocompósito	
3.2.2 Preparação do material nanocompósito	45
3.2.3 Análise térmica do material nanocompósito	45
3.2.3.1 Método Isotérmico	47
3.2.3.2 Método Dinâmico	49
3.3 Resultados e Discussão	51
3.3.1 Determinação da proporção ótima DGEBA/DETA	51
3.3.2 Análise dinâmica	53
3.3.3 Análise isotérmica	64
3.4 Conclusões parciais	79
CAPÍTULO 4 – Modelo Determinístico do Processo de Cura e Simulação	
Computacional	
4.1 Métodos Numéricos	80
4.2 Método dos Volumes Finitos	83
4.3 Análise por Espectroscopia no Infravermelho	84
4.4 Características do Modelo Matemático para o Processo de Cura	89
4.5 Simulação Computacional – ANSYS CFX®	93
4.5.1 Geometria e Condições de Contorno	94
4.5.2 Configuração das simulações	95
4.6 Resultados e Discussão	97
4.6.1 Estudo do efeito da proporção de NS na composição do material	97
4.6.2 Estudo do efeito da potência (P) e da velocidade de varredura do feixe laser (v)	101
4.7 Conclusões parciais	108
CAPÍTULO 5 – Desenvolvimento e aprimoramento do processo de Estereolitografia	
Laser no Infravermelho	
5.1 Desenvolvimento de interface computacional	109
5.1.1 Definição de <i>Software</i>	109
5.1.2 Desenvolvimento de um <i>software</i>	110
5.1.2.1 Fase de Definição	110
5.1.2.2 Fase de Desenvolvimento	126
5.1.2.3 Fase de Manutenção	135

5.2 Montagem da Máquina de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO ₂)	136
5.2.1 Sistema de alimentação	136
5.2.2 Validação física	140
5.3 Conclusões parciais	150
CAPÍTULO 6 – Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros	
Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros	151
Bibliografia	153

Lista de Figuras

Figura 2.1. Principais métodos para a preparação de nanocompósitos polímero/sílica	9
Figura 2.2. Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ()	10
Figura 2.3. Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida da polimerização gerando o polímero correspondente () ..	11
Figura 2.4. Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ()	11
Figura 2.5. Posições dos grupos epóxi: (a) internos, (b) terminais e (c) cíclicos	14
Figura 2.6. (a) Epicloridrina e (b) bisfenol-A	14
Figura 2.7. Estrutura química e modelo molecular do DGEBA	15
Figura 2.8. Mecanismo de síntese do DGEBA	16
Figura 2.9. Comportamento da viscosidade na reação de cura	17
Figura 2.10. Representação genérica do mecanismo de cura	18
Figura 2.11. Estrutura química e modelo molecular DETA	18
Figura 2.12. Mecanismo de reação de cura do sistema epóxi/amina primária	19
Figura 2.13. Estrutura tetraédrica do quartzo	21
Figura 2.14. Principais grupos na superfície da sílica: (1) silanol geminal, (2) silanol vicinal e (3) siloxano	21
Figura 2.15. Representação bidimensional da sílica: (a) cristalina e (b) amorfa	21
Figura 2.16. Mecanismos de gelificação do sol de sílica: (a) Grupos silanol ($Si-OH$) presente nas superfícies das partículas, (b) Reação entre os grupos silanol, (c) formação da ligação silano ($-Si-O-Si-$) e (d) formação da rede tridimensional	22
Figura 2.17. Representação da cadeia tridimensional obtida	24
Figura 2.18. Peças obtidas pelo processo SL aplicados em diversas áreas	29
Figura 2.19. Representação do princípio do processo SL	30
Figura 2.20. Etapas do processo de construção de uma peça por SL: 1) Construção de uma camada; 2) Descida da plataforma em direção ao eixo Z, 3) Recobrimento; 4) Nivelção da camada; 5) Construção de mais uma camada e 6) Objeto pronto	

para ser retirado de dentro da máquina	31
Figura 2.21. Efeitos indesejáveis na construção de peças por processos SL: (a) Efeito escada e (b) Erro de concavidade e convexidade	34
Figura 2.22. Diagrama esquemático de um Laser	37
Figura 2.23. Esquema básico de operação de um Laser	38
Figura 3.1. Representação esquemática da partícula de sílica hidrofóbica e hidrofílica	43
Figura 3.2. Análises dinâmicas com diferentes valores de entalpia para as proporções analisadas	52
Figura 3.3. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C para diferentes taxas de aquecimento	54
Figura 3.4. Comparação do perfil da curva dinâmica em função da temperatura para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B para diferentes taxas de aquecimento: (a) 2,5 °C/min, (b) 5 °C/min, (c) 10 °C/min, (d) 15 °C/min e (e) 20 °C/min	57
Figura 3.5. Comparação do perfil da curva dinâmica em função da temperatura para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C para diferentes taxas de aquecimento: (a) 2,5 °C/min, (b) 5 °C/min, (c) 10 °C/min, (d) 15 °C/min e (e) 20 °C/min	58
Figura 3.6. Conversão em função da temperatura para os sistemas: (a) DGEBA/DETA/NS A, (b) DGEBA/DETA/NS B e (c) DGEBA/DETA/NS C para diferentes taxas de aquecimento	61
Figura 3.7. Energia de ativação para os sistemas DGEBA/DETA/NS estudados	62
Figura 3.8. Conversão em função do tempo para os sistemas: (a) DGEBA/DETA/NS A, (b) DGEBA/DETA/NS B e (c) DGEBA/DETA/NS C para diferentes temperaturas	63
Figura 3.9. Perfil de curva isotérmico para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas	65
Figura 3.10. Comparação do perfil de curva isotérmico para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70	

°C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	66
Figura 3.11. Comparação do perfil de curva isotérmico para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	67
Figura 3.12. Fração de conversão (α) em função do tempo para os sistemas estudados: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas	69
Figura 3.13. Comparação da fração de conversão em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	70
Figura 3.14. Comparação da fração de conversão em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/L90 e DGEBA/DETA/TS720 em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	71
Figura 3.15. Taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas	72
Figura 3.16. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	73
Figura 3.17. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	74
Figura 3.18. Taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função da fração de conversão para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas	75
Figura 3.19. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função da fração de conversão para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	76
Figura 3.20. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função da fração de conversão para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C	77
Figura 4.1. A tarefa do método numérico	82

Figura 4.2. Espectros da radiação infravermelha das amostras	86
Figura 4.3. Profundidade de absorção óptica em função da variação de sílica	88
Figura 4.4. Representação do modelo físico	91
Figura 4.5. Representação da interface entre o material e o ar	91
Figura 4.6. Representação da malha	92
Figura 4.7. Representação esquemática da circunferência descrita pelo laser	95
Figura 4.8. Temperatura do material analisado em função do tempo (a) T_c e (b) T_b ...	98
Figura 4.9. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 e (f) S6	99
Figura 4.10. Variação da temperatura de centro e borda do material analisado em função da quantidade de NS na composição	100
Figura 4.11. Temperatura em função do tempo para $v=0,058$ m/s (a) T_c e (b) T_b	102
Figura 4.12. Temperatura em função do tempo para $v=0,16$ m/s (a) T_c e (b) T_b	102
Figura 4.13. Temperatura em função do tempo para $v=0,24$ m/s (a) T_c e (b) T_b	102
Figura 4.14. Temperatura em função do tempo para $P=10$ W: (a) T_c e (b) T_b	103
Figura 4.15. Temperatura em função do tempo para $P=20$ W: (a) T_c e (b) T_b	103
Figura 4.16. Temperatura em função do tempo para $P=30$ W: (a) T_c e (b) T_b	104
Figura 4.17. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S4-A, (b) S4-B e (c) S4-C	105
Figura 4.18. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S4-D, (b) S4 e (c) S4-E	106
Figura 4.19. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S4-F, (b) S4-G e (c) S4-H	107
Figura 5.1. Aparência do aplicativo	115
Figura 5.2. Fluxograma do processamento do arquivo STL	116
Figura 5.3. Vetor normal representando a superfície externa do triângulo	117
Figura 5.4. Cubo representado em STL	117
Figura 5.5. Contorno desejado da camada Z	120
Figura 5.6. Segmentos desconectados	121
Figura 5.7. (a) Feixe <i>laser</i> percorrendo o contorno original e (b) Feixe <i>laser</i> percorrendo o <i>offset</i>	121
Figura 5.8. Feixe <i>laser</i> preenchendo um contorno	122

Figura 5.9. Contorno de um quadrado	123
Figura 5.10. (a) Preenchimento em <i>zig-zag</i> ; (b) Polígono preenchido	125
Figura 5.11. Representação do PWM	126
Figura 5.12. Representação visual da classe em UML	129
Figura 5.13. Interface de desenvolvimento (IDE) do módulo de controle da mesa	129
Figura 5.14. Classes e métodos do módulo visto na IDE	130
Figura 5.15. Módulo de comunicação com a mesa	130
Figura 5.16. Interface de desenvolvimento (IDE) do programa	131
Figura 5.17. Algumas classes e métodos do programa visto na IDE	132
Figura 5.18. Aplicativo mostrando a malha de um toróide em OpenGL	133
Figura 5.19. Fatiamento realizado no FAB@Home	134
Figura 5.20. Sistema proposto para a máquina de Estereolitografia <i>Laser</i> no Infravermelho	137
Figura 5.21. Sistema de alimentação e mistura de material	138
Figura 5.22. Sistema de deposição de material	139
Figura 5.23. Sistema de deposição e construção camada a camada	139
Figura 5.24. Sistema de Estereolitografia <i>Laser</i> no Infravermelho utilizado	140
Figura 5.25. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-D	141
Figura 5.26. Microscopia ótica do material para a simulação S4-D	142
Figura 5.27. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4	143
Figura 5.28. Microscopia ótica do material para a simulação S4.....	143
Figura 5.29. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-E	144
Figura 5.30. Microscopia ótica do material para a simulação S4-E	145
Figura 5.31. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-F	146
Figura 5.32. Microscopia ótica do material para a simulação S4-F	146
Figura 5.33. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-G	147
Figura 5.34. Microscopia ótica do material para a simulação S4-G	147
Figura 5.35. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação	

S4-H	148
Figura 5.36. Microscopia ótica do material para a simulação S4-H	148
Figura 5.37. Testes variando v para ação de 10 pulsos <i>laser</i>	149
Figura 5.38. Testes variando v para ação de 5 pulsos <i>laser</i>	149

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Características analíticas dos tipos de NS	43
Tabela 3.2. Temperatura inicial, temperatura de pico e temperatura final para os sistemas estudados	59
Tabela 3.3. Parâmetros cinéticos dos sistemas estudados	78
Tabela 4.1. Variação da quantidade de sílica nas amostras	86
Tabela 4.2. Propriedades físicas dos materiais e valores dos parâmetros utilizados nas simulações	96
Tabela 4.3. Valores dos parâmetros de processo para simulações realizadas para composição padrão, variando v , τ_d , P e \ddot{q}	97
Tabela 4.4. Temperatura máxima atingida no centro e na borda do material	98
Tabela 4.5. Temperatura final no centro e na borda do material, determinada pela simulação	101
Tabela 4.6. Temperatura máxima atingida no centro e na borda do material para as simulações S4-A, S4-B, S4-C, S4-D, S4, S4-E, S4-F, S4-G e S4-H	101
Tabela 5.1. Representação de um cubo de 20 mm de aresta em formato STL ASCII	118
Tabela 5.2. Representação de um quadrado em arquivo PLT (HPGL)	122
Tabela 5.3. Representação de um quadrado em arquivo PLT (HPGL)	124

Nomenclatura

Letras Latinas

A – Fator pré-exponencial

c - Velocidade da luz

C – Constante

E – Energia

E_a – Energia de ativação

h – constante de Planck

H - Entalpia

I_0 – Intensidade de luz incidente

I_T – Intensidade de luz Transmitida

K – Constante de Boltzmann

$k(T)$ – Taxa de reação

m – Ordem da reação

n – Ordem da reação

N – número de átomos em um nível de energia

P – Potencia

R – Constante dos gases

R – Reflectância

t – tempo

t_{esp} – tempo de emissão espontânea

t_{est} – tempo de emissão estimulada

T – Temperatura

T_b – Temperatura na borda do material irradiado

T_c – Temperatura no centro do material irradiado

T_f – Temperatura final

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_i – Temperatura inicial

T_p – Temperatura de pico

T - Transmitância

V – Volume

x – Espessura da amostra

Z – Fator de frequência

Letras gregas

α – Concentração fracionária de reagentes consumidos no tempo t , fração de conversão ou grau de conversão

α_c – Coeficiente de absorção óptica

β – Taxa constante de aquecimento

v – Velocidade de varredura do laser

λ – Comprimento de onda

δ – Profundidade de absorção óptica

ν – Frequência de onda absorvida

ω – Raio do feixe laser

τ_d – *Dwell-time* ou tempo de residência

ΔE – Energia do fóton

ΔH – Entalpia da reação

ΔH_p – Entalpia parcial da reação no tempo t

Abreviaturas

CAD – *Computer-aided design*

CAM – *Computer-aided manufacturing*

DDA – Diaminodifenilamina

DETA – Dietilenotriamina

DGEBA – Diglicidil éter bisfenol A

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EDX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

ELI – Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂)

HPA – Anidrido hexahidroftálico

IPN – Rede polimérica interpenetrante

IR – Infravermelho

L90 – Nanosílica hidrofílica

M5 – Nanosílica hidrofílica

MEMS – Sistema microeletromecânico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFA – Microscopia de Força Atômica

MM_{AC} – Massa molecular do agente de cura

MST – Micro-sistema

NEMS - Sistema nanoeletromecânico

NS – Nanosílica

PEHA – Peso equivalente de hidrogênio ativo do agente de cura

PPE – Partes em peso de agente de cura por 100 partes de resina

PR – Prototipagem rápida

SL – Estereolitografia

SLA – *Stereolithography Apparatus*

STL – Arquivo em formato STL

TEOS – Tetraetoxisilano

TS720 – Nanosílica hidrofóbica

UV – Ultra-violeta

Introdução

O desenvolvimento de materiais, bem como a possibilidade de identificar novas propriedades de materiais já existentes, a partir da correlação estrutura-propriedade e da modificação de suas estruturas, há muito vêm atraindo o interesse de vários pesquisadores em todo o mundo, devido ao enorme potencial de aplicação nos variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico. Esse fato torna-se ainda mais forte em relação ao desenvolvimento de materiais nanocompósitos.

Nanocompósitos são materiais híbridos (multifásicos) em que pelo menos uma das fases possui dimensões nanométricas. Assim como nos compósitos tradicionais, são formados por uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (carga), cujos componentes podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. Devido à sua estrutura nanométrica, essa nova classe de materiais pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes, gerando novas tecnologias, capacidades e oportunidades de negócios (ESTEVES *et al.*, 2004; VALADARES, 2005; PREGHENELLA *et al.*, 2005).

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros (nanocompósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica) origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades óticas, magnéticas ou elétricas superiores (ESTEVES *et al.*, 2004).

Conforme a aplicação pretendida, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como resistência térmica ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica encontram-se as nanopartículas de sílica (SiO_2) por conferir, por exemplo, maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama aos nanocompósitos (ESTEVES *et al.*, 2004).

Dentre os vários nanocompósitos poliméricos de interface orgânica/inorgânica estudados, os nanocompósitos formados por sistemas resina epóxi/sílica vêm despertando interesse (FUGIWARA *et al.*, 2004; PREGHENELLA *et al.*, 2005; BONDIOLI *et al.*, 2005; ZANDI ZAND *et al.*, 2005; GHAEMY *et al.*, 2007), porque as resinas epóxi apresentam uma série de vantagens quando utilizadas como matrizes de compósitos, tais como: excelentes propriedades mecânicas em associação com cargas ou fibras de reforço, estabilidade dimensional, baixa contração na cura, bom comportamento térmico, resistência à abrasão e resistência química a bases e solventes orgânicos (com exceção das cetonas).

As cargas são incorporadas nas formulações das resinas epóxi para melhorar e/ou obter propriedades específicas desejadas no sistema. A utilização da nanosílica (NS) como carga em substituição as fibras retrata ainda melhoria de outras propriedades, como: aumento da rigidez, melhor processabilidade, diminuição da densidade do composto final, aumento da estabilidade dimensional, diminuição do coeficiente de expansão, aumento da resistência ao impacto à baixa temperatura, aumento da estabilidade térmica e redução da flamabilidade das resinas.

Estudos realizados por JARDINI (2001) e pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) mostram que sistemas compósitos epóxi/sílica apresentam características adequadas para utilização na técnica de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂), devido a característica de absorção na região do espectral do infravermelho (IR) que a sílica apresenta, fazendo desse material um moderador do fluxo de calor no sistema estudado, possibilitando, assim, a cura localizada do sistema compósito quando exposto a radiação do laser de CO₂.

Micro-sistemas são tecnologias que integram: microeletrônica, micro-sensores, microatuadores e microestruturas com inúmeras aplicações em diversos segmentos de mercado (www.ctpim.org.br/microeletronica.pdf, 2004). Têm crescente importância no campo de aplicações em micro-reatores, micro-moldes, circuitos de fluidos, filtro de partículas, micro-válvulas, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, entre outras. Na maioria dos casos correspondem a soluções multimateriais, combinando frequentemente elementos metálicos com componentes plásticos e/ou materiais cerâmicos (FALCO, 2001).

A tecnologia de micro-sistemas permite o desenvolvimento de produtos inteligentes com alto valor agregado e com capacidade tecnológica elevada, podendo ser empregada em produtos já existentes. Porém, o maior avanço oferecido pelos micro-sistemas é a geração de novos produtos, antes inviáveis, para uma grande variedade de segmentos do mercado, o que torna esta tecnologia um setor extremamente promissor. Os aspectos positivos destacados para componentes micro-sistemas são: dimensões microscópicas, inúmeras aplicações, maior confiabilidade, melhor desempenho e soluções específicas (www.ctpim.org.br/microeletronica.pdf, 2004).

Como resposta a esta miniaturização contínua, as empresas estão desenvolvendo novos produtos e tecnologias que vão de encontro aos desafios muito particulares impostos pela fabricação de micro-sistemas. Os processos tecnológicos associados à concepção e desenho de micro-sistemas, e as subseqüentes operações de fabricação, montagem e embalagem exigem um domínio integral das respectivas soluções tecnológicas (SELADA, 2005).

Os produtos que apresentam estas dimensões requerem a introdução de novos processos tecnológicos que sejam razoavelmente compatíveis com os níveis de exigência propostos e, eram por alguns, impensáveis há anos atrás. Estas tecnologias estão tendo um impacto sem precedentes na sociedade e no estilo de vida. Como áreas de especial interesse podem ser citadas a indústria automobilística, as de telecomunicações, a indústria médica, a instrumentação, a automação e a aeronáutica (BÁRTOLO, 2005).

Um estímulo importante para o avanço tecnológico reside na disponibilidade do processo de Micro-prototipagem Rápida, que exhibe potencial para produzir peças com forma complexa, algo improvável de ser realizado com outras tecnologias. Esta tecnologia também pode ser utilizada para uma vasta diversidade de materiais de fácil transformação que podem ser utilizados na concepção de um molde ou modelo. Estes materiais, além de poliméricos e cerâmicos, podem ser metálicos (alumínio, por exemplo) ou compósitos de matriz polimérica (resinas com carga metálica ou mineral) (BÁRTOLO, 2005).

Vários são os processos de prototipagem rápida (PR) existentes no mercado. Porém, sistemas micro-mecânicos são mais comumente obtidos por ablação a laser e microestereolitografia (μ SL), resultante da Estereolitografia (primeiro processo de PR disponível comercialmente). Com ablação, micro-furos e micro-peças em materiais

diversos como cerâmicas, metais e polímeros podem ser obtidas. A microestereolitografia permite criar pequenos objetos tridimensionais com resolução de 3 μm e com alta complexidade (MAIA, 2003).

Uma alternativa ao processo de Estereolitografia convencional vem sendo desenvolvida pelo grupo de pesquisa no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA). Este processo, designado por Estereolitografia Laser no Infravermelho, envolve a aplicação do laser de CO_2 (calor) em materiais nanocompósitos termo-sensíveis de matriz epóxi, visando solucionar algumas das principais limitações da Estereolitografia convencional, como a contração do material e tratamento adicional de pós-cura. As condições operacionais do laser e as características do material termo-sensível utilizadas neste processo têm sido estabelecidas com base no estudo do processo da cura localizada do sistema polimérico (JARDINI, 2001). O processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO_2) é uma inovação em PR utilizando a radiação IR do laser de CO_2 para curar um material termo-sensível.

1.1 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é estudar materiais nanocompósitos de interface orgânica/inorgânica (resina epóxi/agente de cura/nanosílica) para a utilização no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO_2), cuja composição possa garantir a cura localizada do material quando submetido a radiação laser.

A pesquisa no domínio desse trabalho, sobre Estereolitografia Laser no Infravermelho, compreende o estudo de ferramentas computacionais, definição e análise do material nanocompósito, avaliação da cinética de cura do processo, simulação da geração e condução térmica no material quando irradiado pelo laser de CO_2 , desenvolvimento e aprimoramento do processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho e validação física das simulações. Deste modo, os objetivos específicos deste projeto são:

- Estudar e avaliar os materiais nanocompósitos resina epóxi/agente de cura/nanosílica na obtenção de produtos por Estereolitografia Laser no Infravermelho atendendo as necessidades da cura localizada.
- Análise dos principais fenômenos e mecanismos gerais de cura do material nanocompósito;
- Desenvolver um modelo numérico para simular os perfis da distribuição da temperatura espacial e temporal (análise térmica transiente), dentro do modelo físico, durante a aplicação do laser em materiais nanocompósitos com diferentes composições;
- Desenvolver e aprimorar estratégias operacionais do processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂);
- Utilizar o modelo numérico na análise da sensibilidade dos parâmetros do processo, como, potência do laser, tempo de residência, focalização, diâmetro do feixe, e características termo-físicas do material visando a otimização do processo;
- Comparar os resultados das simulações numéricas com resultados experimentais (validação física) obtidos no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂).

1.2 Organização do trabalho

Este trabalho está organizado em seis (6) capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao trabalho, que descreve a motivação e os objetivos para a realização deste estudo.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica sobre temas relevantes ao desenvolvimento do projeto.

No Capítulo 3, são apresentados os materiais, a metodologia utilizada, os resultados e discussões e as conclusões parciais obtidas na realização desta etapa da pesquisa, referente ao desenvolvimento do nanocompósito Epóxi/Nanosílica. Esta etapa

teve como objetivo estudar sistemas DGEBA/DETA/NS e determinar quais os sistemas estudados possuem características que possibilitem a sua utilização no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho.

O Capítulo 4 apresenta o modelo numérico, os resultados das simulações numéricas do processo de cura do nanocompósito, obtidos utilizando o Método de Volumes Finitos (MVF) resolvido numericamente através do *software* ANSYS CFX[®] e as conclusões parciais relativas a esta etapa do processo.

No Capítulo 5 são apresentadas as etapas realizadas para desenvolvimento e aprimoramento do processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho. Estas etapas englobam o desenvolvimento de interface computacional para criação de software, implementação do sistema, montagem da máquina de Estereolitografia Laser no Infravermelho e validação física das simulações apresentadas no Capítulo 4.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões referentes ao estudo realizado, destacando-se os resultados mais relevantes, sendo confrontados os objetivos propostos e os resultados alcançados e as sugestões para trabalhos futuros. Na sequência encontram-se as referências utilizadas para a realização do presente trabalho.

Revisão Bibliográfica

2.1 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais híbridos (multifásicos) em que pelo menos uma das fases possui dimensões nanométricas. Assim como nos materiais compósitos tradicionais, são formados por uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (carga), cujos componentes podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. Devido à sua estrutura nanométrica, essa nova classe de materiais pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos tradicionais e dos seus constituintes, que podem ser estabelecidas no processo de síntese (ESTEVES *et al.*, 2004; VALADARES, 2005; PREGHENELLA *et al.*, 2005).

Materiais híbridos de interface inorgânica/orgânica vêm sendo estudados há muito tempo. Representam não apenas uma alternativa criativa para projetar novos materiais e compostos para a pesquisa acadêmica, mas a sua melhoria ou suas características incomuns permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócios (SANCHEZ *et al.*, 2005; ZOU *et al.*, 2008).

Atualmente, a maioria dos materiais híbridos que estão no mercado são sintetizados e processados usando processos convencionais de química fina baseadas nas rotas de síntese desenvolvidas na década de 1980, como: i) copolimerização de organosilanos funcionais, macromônmeros e alcóxido metálico, ii) encapsulamento dos componentes orgânicos no sol-gel de sílica ou de derivados de óxidos metálicos, iii) funcionalização orgânica de nanocargas, nanoargilas ou outros compostos com estrutura lamelar, etc. As estratégias químicas (auto-montagem, nanoconstrução, híbrido MOF *Metal Organic Frameworks*, síntese integradora, processos acoplados, estratégias bio-inspiradas, etc.) oferecidas atualmente pela pesquisa acadêmica permite, através de uma inteligente integração, o desenvolvimento de um novo setor químico, capaz de conduzir a produção de

uma grande variedade de nano-objetos estruturalmente bem definidos em arquiteturas híbridas complexas, hierarquicamente organizado em termos de estrutura e funções. Olhando para o futuro, não há dúvida de que esta nova geração de materiais, nascidos a partir de uma intensa atividade de investigação, ampliará um campo de promissoras aplicações em diversas áreas: ótica, eletrônica, iônica, mecânica, energia, ambiente, biologia, medicina (por exemplo, como membranas e dispositivos de separação), revestimentos funcionais inteligentes, células solares e de combustível, catalisadores, sensores, etc. (SANCHEZ *et al.*, 2005).

Com relação à nanocompósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica, a incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades óticas, magnéticas ou elétricas superiores. As cargas com dimensões nanométricas (1 – 500 nm) apresentam uma área superficial elevada, e, quando dispersas em uma matriz polimérica, promovem alterações nas propriedades da matriz relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Estas interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas propriedades físicas, principalmente no seu comportamento térmico e/ou mecânico, bem como alterações na cristalização de matrizes poliméricas semicristalinas. A utilização de nanocristais como carga permite ainda alcançar propriedades interessantes que têm sido atribuídas a nanopartículas, tais como efeitos quânticos de dimensão, propriedades de transporte e propriedades magnéticas únicas. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (ESTEVES *et al.*, 2004; BONDIOLI *et al.*, 2005; ZANDI ZAND *et al.*, 2005; GHAEMY *et al.*, 2007; ZOU *et al.*, 2008).

Conforme a aplicação pretendida, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como resistência térmica ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica encontram-se as nanopartículas de sílica (SiO_2) por conferir, por exemplo, maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama aos nanocompósitos. Outros tipos de cargas também são utilizados em nanocompósitos de matriz polimérica, como: os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos

metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO); as argilas e os silicatos lamelares, como por exemplo a montmorilonite e a hectorite; as nanopartículas de semicondutores, tais como CdS , ZnS , ou CdSe , devido às suas propriedades óticas, e nanopartículas de TiO_2 na preparação de compósitos com aplicação na indústria de revestimentos e tintas (ESTEVES *et al.*, 2004).

Segundo ZOU e colaboradores (2008), sistemas nanocompósitos polímero/sílica podem ser preparados por diferentes rotas de síntese, graças à capacidade de combinar diferentes formas de introduzir cada fase. O componente orgânico pode ser introduzido como: (i) um precursor, que pode ser um monômero ou um oligômero, (ii) um polímero linear pré-formado (nos estados fundido, em solução ou emulsão), ou (iii) rede polimérica com ligações cruzadas, obtidas fisicamente (por exemplo, polímero linear semicristalino) ou quimicamente (por exemplo, termofixos, elastômeros). A parte mineral (inorgânica) pode ser introduzida como: (i) um precursor (por exemplo, tetraetoxisilano – TEOS) ou (ii) nanopartículas pré-formadas. Polimerização orgânica ou inorgânica geralmente é necessária se pelo menos uma das moléculas é um precursor inicial. Isto conduz a três métodos gerais para a preparação de nanocompósitos polímero/sílica: mistura, processos sol-gel e polimerização *in situ* (Figura 2.1).

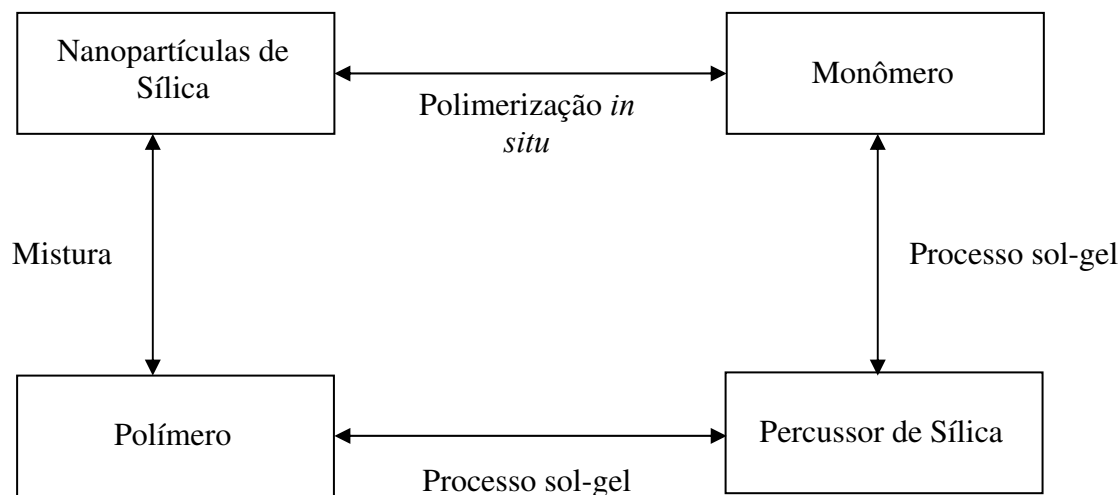


Figura 2.1. Principais métodos para a preparação de nanocompósitos polímero/sílica.

Fonte: ZOU *et al.*, 2008.

A mistura simples de componentes é o método mais utilizado industrialmente e consiste, apenas, na mistura das nanopartículas de sílica (nanosílica – NS) no polímero. A principal dificuldade no processo de mistura é a efetiva dispersão da NS na matriz polimérica, porque normalmente as nanopartículas tendem a se aglomerar. O processo sol-

gel pode ser feito *in situ* na presença de um polímero orgânico pré-formado ou simultaneamente durante a polimerização do(s) monômero(s). O método da polimerização *in situ* envolve, em primeiro lugar, a dispersão de NS no(s) monômero(s) e, em seguida, a polimerização (ESTEVES *et al.*, 2004; ZOU *et al.*, 2008).

2.1.1 Classificação de nanocompósitos de interface orgânica/inorgânica

Segundo JOSÉ e PRADO (2005), os nanocompósitos classificam-se de acordo com o tipo de interação entre as fases em 3 classes: Classe I, Classe II e Classe III.

Na Classe I, encontram-se aqueles em que os componentes orgânicos e inorgânicos interagem entre si por ligações de H, forças de van der Waals ou ligações iônicas, podendo ser preparados por diferentes rotas sintéticas. Na primeira delas, os componentes orgânicos podem ser imobilizados numa rede inorgânica, pela mistura homogênea das moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum (Figura 2.2). Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam dispersas aleatoriamente, e no ponto de gel, ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente (preparação via sol-gel).

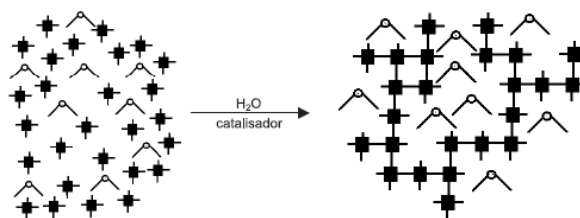


Figura 2.2. Moléculas orgânicas (\triangle) imobilizadas numa rede inorgânica (\blacksquare) preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos (\blacksquare).

Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

Uma segunda possibilidade é embeber monômeros orgânicos nos poros de uma matriz inorgânica e, então, polimerizá-lo em processos iniciados por radiação, aquecimento

ou por iniciadores de polimerização. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (Figura 2.3).

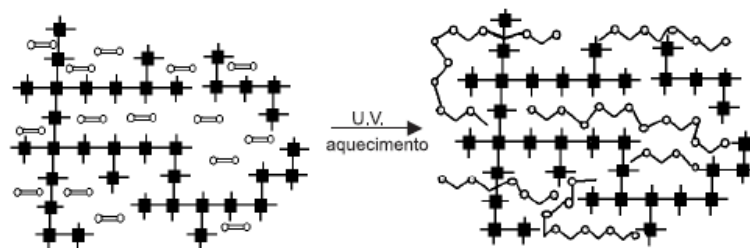


Figura 2.3. Monômeros orgânicos ($\circ\text{--}\circ$) embebidos em uma matriz inorgânica ($\blacksquare\blacksquare\blacksquare$) seguida da polimerização gerando o polímero correspondente ($\text{--}\circ\text{--}\circ\text{--}$).

Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

A terceira rota seria pela formação simultânea de duas redes independentes a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases. Neste caso, o produto pode ser considerado uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN) (Figura 2.4).

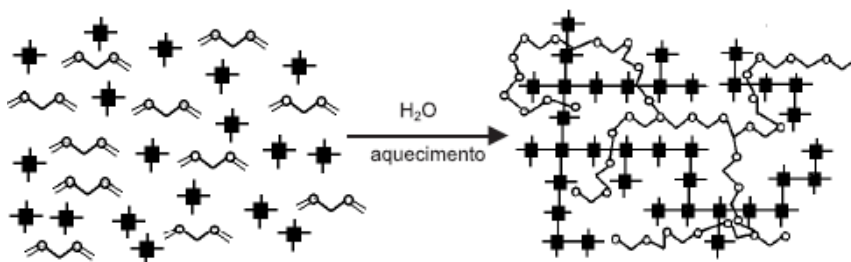


Figura 2.4. Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos ($\text{--}\text{w}\text{--}$) e precursores inorgânicos (\blacksquare).

Fonte: JOSÉ e PRADO, 2005.

A Classe II refere-se a materiais híbridos orgânicos-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico covalente. Já a Classe III, baseia-se na combinação dos tipos de interação descritos nas Classes I e II.

2.1.2 Nanocompósitos de Epóxi/Sílica

Dentre os vários nanocompósitos poliméricos de interface inorgânica/orgânica estudados, os nanocompósitos formados por sistemas resina epóxi/sílica vem despertando o interesse de vários pesquisadores (FUGIWARA *et al.*, 2004; PREGHENELLA *et al.*, 2005; BONDIOLI *et al.*, 2005; ZANDI ZAND *et al.*, 2005; GHAEMY *et al.*, 2007, VOIGT *et al.*, 2007). Isto porque as resinas epóxi apresentam uma série de vantagens quando utilizadas como matrizes de compósitos se comparadas a outras matrizes poliméricas. Podem-se citar as excelentes propriedades mecânicas em associação com cargas ou fibras de reforço, boa impregnação destes materiais, estabilidade dimensional, excelente aderência a uma vasta gama de substratos, baixa contração na cura, bom comportamento térmico, resistência à abrasão, além de apresentarem excelente resistência química a bases e solventes orgânicos (com exceção das cetonas).

As cargas são incorporadas nas formulações das resinas epóxi para melhorar e/ou conferir propriedades específicas desejadas ao sistema. A utilização da nanosílica (NS) como carga em substituição das fibras retrata ainda melhoria de propriedades como: aumento da rigidez, melhor processabilidade, diminuição da densidade do composto final, aumento da estabilidade dimensional, diminuição do coeficiente de expansão térmica, aumento da resistência ao impacto à baixa temperatura, aumento da estabilidade térmica e redução da flamabilidade das resinas.

Estudo realizado por LIU e colaboradores (2003) mostrou que nanocompósitos obtidos a partir da mistura epóxi/sílica/diaminodifenilamina (DDA) apresentam boa transparência e miscibilidade, características observadas por microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A estabilidade térmica da resina epóxi foi melhorada com a incorporação da sílica coloidal. No entanto, uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) da resina foi observada, devido ao efeito plastificante da sílica coloidal.

FUGIWARA e colaboradores (2004) utilizaram o diglicidil éter bisfenol-A (DGEBA) como pré-polímero de resina epóxi, o tetraetoxisilano (TEOS) como fonte de sílica e o anidrido hexahidroftálico (HHPA) para preparação de material nanocompósito. Campos de emissão de MEV e de espectrômetro de fluorescência de raios-X (EDX)

mostraram que as partículas de sílica de tamanho nanométrico (abaixo de 50 nm) foram incluídas na matriz de resina epóxi. Alguns dos nanocompósitos de resina epóxi/sílica exibiram alta estabilidade térmica, obtida a partir da interação dos grupos hidroxila do DGEBA com a sílica.

BONDIOLI e colaboradores (2005) utilizaram o processo sol-gel para obtenção de nanopartículas de sílica com diferentes tamanhos, que foram incorporadas na matriz polimérica como carga de reforço, utilizando um teor de sílica variando entre 1 e 5% em peso. Análises microscópicas e testes de tração realizados nos nanocompósitos epóxi/sílica mostraram que a ausência de agregação de partículas e o efeito de reforço aumentam o módulo de elasticidade.

GHAEMY e colaboradores (2007) estudaram o efeito da quantidade de nanopartículas de sílica como catalisador do sistema nanocompósito epóxi/sílica/diaminodifenilamina (DDA). Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir de análises não-isotérmicas, realizadas em calorimetria exploratória diferencial (DSC), usando as equações de Kissinger e Ozawa. O estudo revelou que com o aumento da quantidade de NS, o pico exotérmico do sistema é deslocado para temperaturas mais baixas. No entanto, a existência de nanopartículas de sílica com grupos hidroxila (NS hidrofílica) na estrutura catalisa a reação de cura do sistema DGEBA/DDA e aumenta a taxa de reação, para a concentração de 10% de NS. A energia de ativação da reação de cura do sistema DGEBA/DDA diminuiu quando as NS foram incorporadas ao sistema estudado.

2.1.3 Resina Epóxi

Resinas epóxi são compostos cujas moléculas apresentam pelo menos dois (02) grupos epóxi em sua estrutura, que podem ser internos, terminais ou cíclicos, como mostra a Figura 2.5. São resinas sintéticas que abrangem uma vasta gama de propriedades e, quando reagidas com agentes de cura, apresentam excelente desempenho em diversas aplicações na indústria, como: isoladores, encapsulantes, adesivos, pisos industriais, revestimentos anticorrosivos, embalagens metálicas, compósitos, etc.

A primeira tentativa comercial de produção da resina epóxi foi realizada pelo Dr. Pierre Castan, em 1936. Ele produziu uma resina de baixo ponto de amolecimento, baixa

massa molecular e cor âmbar, através da reação da epícloridrina e do bisfenol-A (Figura 2.6), que em seguida foi reagida com anidrido ftálico para gerar um produto termofixo que seria utilizado na fabricação de dentaduras e outras próteses odontológicas (COSTA, 2001; KONRAD, 2008). Segundo COSTA (2001), a descoberta do Dr. Castan revelou que a resina quando curada com este anidrido passava a apresentar excelentes propriedades adesivas a diversos tipos de materiais.

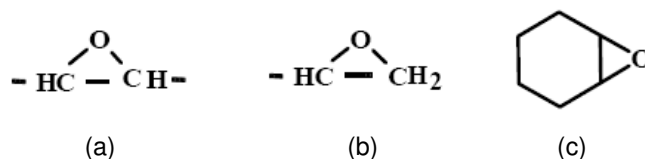


Figura 2.5. Posições dos grupos epóxi: (a) internos, (b) terminais e (c) cíclicos.

Fonte: COSTA, 2001.

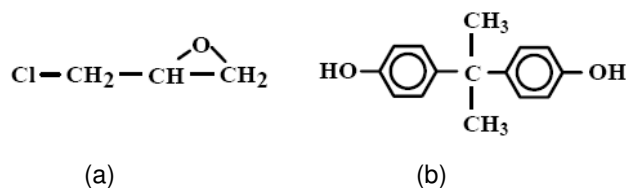


Figura 2.6. (a) Epícloridrina e (b) bisfenol-A.

Fonte: COSTA, 2001.

Atualmente, existem quatro (04) tipos principais de resinas epóxi comercializadas. Dentre eles, o mais utilizado devido ao seu menor custo e maior versatilidade são as resinas epóxi provenientes da reação entre a epícloridrina e o bisfenol-A (Figura 2.6), denominadas de diglicidil éter bisfenol-A (DGEBA), cuja estrutura está apresentada na Figura 2.7.

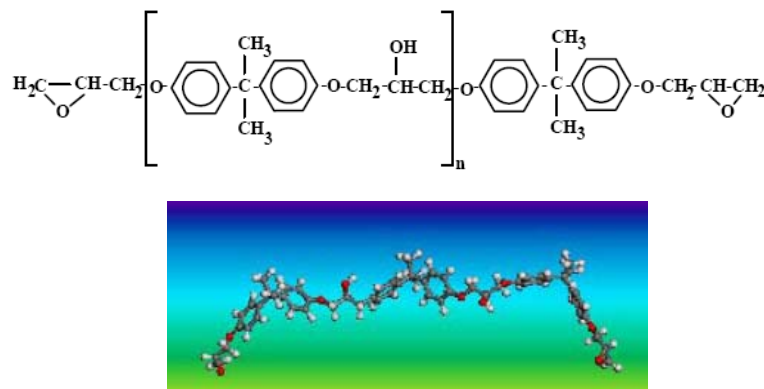


Figura 2.7. Estrutura química e modelo molecular do DGEBA.

Fonte: COSTA, 2001; ZHANG *et al.*, 2004.

De acordo com COSTA (2001), a síntese do DGEBA acontece da seguinte maneira:

- 1) Inicialmente, ocorre a desprotonação do bisfenol-A através da reação com uma base formando um íon fenóxido;
- 2) o íon fenóxido reage atacando o carbono menos impedido do anel epóxi presente na molécula de epicloridrina, formando um ânion alcóxido;
- 3) em seguida, uma substituição nucleofílica interna ocorre regenerando, assim, o grupo epóxi, e
- 4) um novo ataque do íon fenóxido do carbono menos impedido do grupo epóxi ocorre e a reação de polimerização segue até o final.

O excesso de epicloridrina garante a formação de um poliéter com grupos terminais do tipo diglicidil éter. A Figura 2.8 apresenta o mecanismo de síntese do DGEBA.

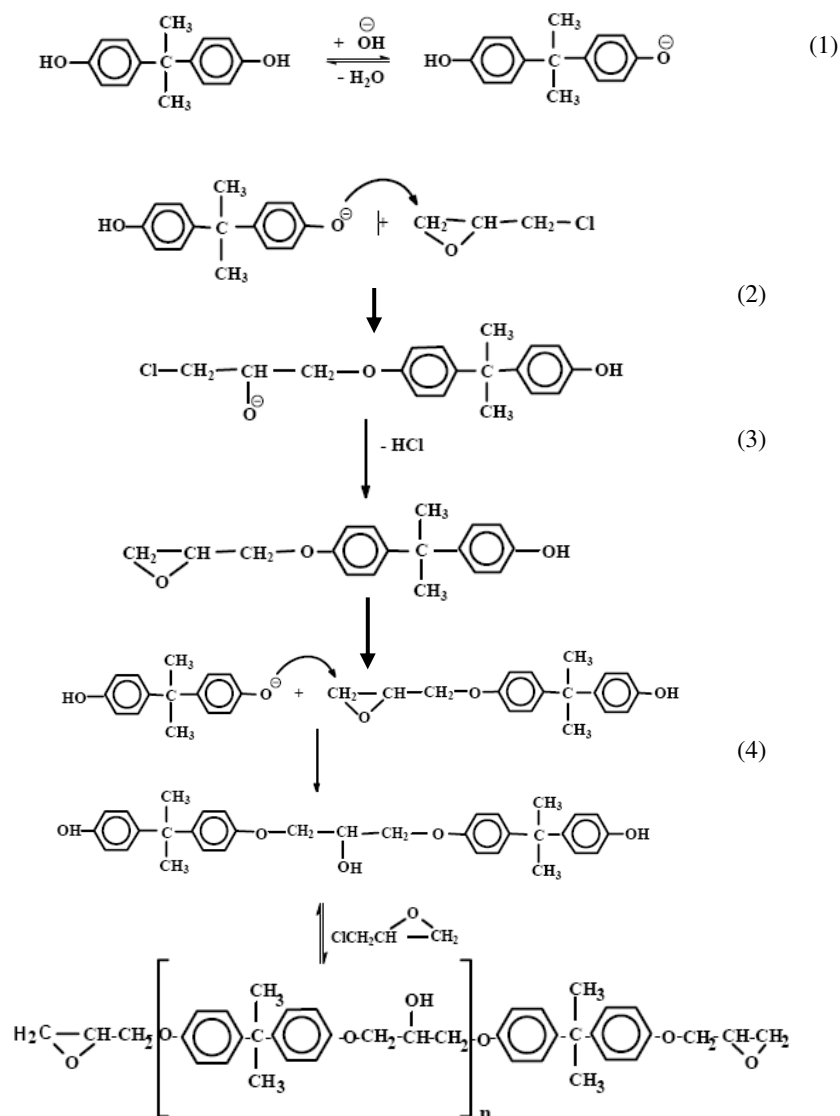


Figura 2.8. Mecanismo de síntese do DGEBA.

Fonte: COSTA, 2001.

2.1.3.1 Mecanismo de cura ou Reticulação

As resinas epóxi fazem parte de uma das mais importantes classes de polímeros termofixos e tem se destacado desde sua descoberta, em 1936, até hoje. Sua química é bastante versátil: elas podem reagir por diferentes rotas graças à utilização de um catalisador ou agente de cura como aminas, anidridos, imidazolas (agentes co-reativos) ou por homopolimerização catiônica induzida (COSTA, 2001; BUGNICOURT, 2005).

A reação de cura de uma resina termofixa (ou termorrígida), como a resina epóxi, é um processo complexo que envolve a formação de uma rede tridimensional rígida e pode ser definido como a mudança nas propriedades físicas e químicas de uma determinada formulação resina/agente de cura. Essas mudanças são irreversíveis e geralmente ocorrem por intermédio de uma reação química, usualmente acompanhada pela ação de calor e sob condições variadas de pressão e vácuo (COSTA *et al.*, 1999). Compreender os mecanismos e a cinética da reação de cura da resina é essencial para um melhor conhecimento da relação estrutura-propriedade do material.

Polímeros termorrígidos epoxídicos usualmente apresentam uma sequência de três estágios distintos nos quais ocorre a reação de cura: *estágio de indução*, com regime difusional no estado líquido das moléculas de resina e agente de cura; *estágio de gelificação*, que obedece a cinética de Arrhenius: nessa etapa coexistem moléculas que ainda não reagiram e moléculas interligadas. Ocorre um aumento excessivo da viscosidade à medida que as ligações vão sendo estabelecidas, correspondendo ao aumento da massa molecular e à formação de infinitas redes moleculares interligadas. O sistema, então, passa de um líquido viscoso para um gel elástico (Figura 2.9). E, por fim, o *estágio de vitrificação*, onde ocorre a reticulação e difusão no estado sólido, formando uma estrutura rígida, de elevada resistência mecânica e elevada temperatura de transição vítrea (T_g) (FLORY, 1967; COSTA *et al.*, 1999; COSTA, 2001; ROCA, 2005; SHIGUE *et al.*, 2006). A Figura 2.10 apresenta uma representação genérica do processo de cura.

Nos mecanismos onde os agentes de cura são co-reativos, os reagentes atuam como co-monômeros. Em geral, são usadas imidazolas, aminas primárias ou secundárias bifuncionais com cadeias alifáticas, como a etilenodiamina, e com cadeias condensadas, como a dietilenotriamina (DETA) (Figura 2.11) (COSTA, 2001).

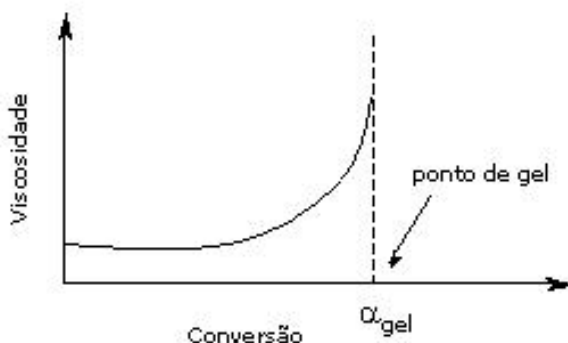


Figura 2.9. Comportamento da viscosidade na reação de cura.

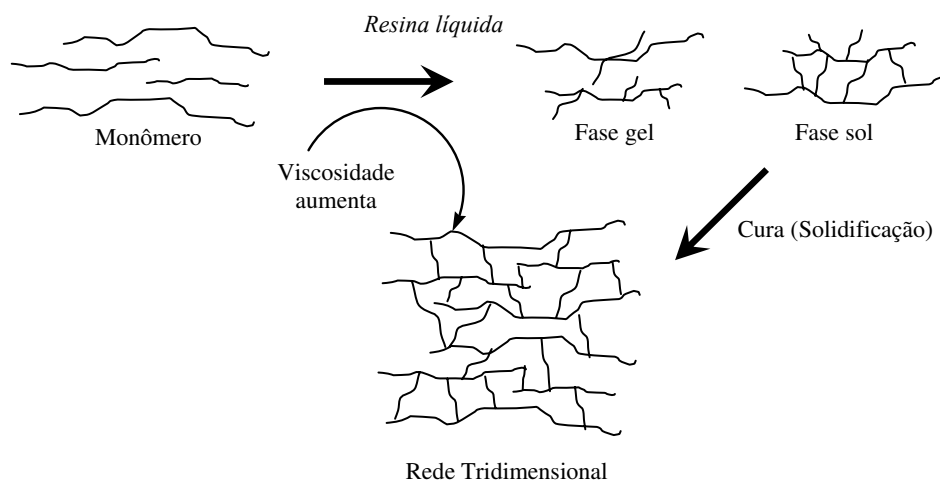


Figura 2.10. Representação genérica do mecanismo de cura.

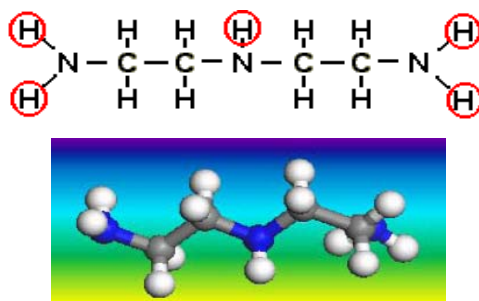


Figura 2.11. Estrutura química e modelo molecular DETA.

Fonte: ZHANG *et al.*, 2004.

O mecanismo de reação do sistema composto de resina epóxi e aminas tem sido amplamente estudado por vários pesquisadores, uma vez que é importante saber a maneira como a reação ocorre quando se deseja estabelecer relação entre as propriedades e a estrutura do sistema reticulado ou, também, quando se estuda a cinética da reação de cura (PFITZMANN *et al.*, 1992; VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1996; HONG e WU, 1998, 2000; GONZÁLEZ-GARCIA e GALEGO FERNÁNDES, 2000; SU *et al.*, 2002; KHURANA *et al.*, 2003; COSTA *et al.*, 2005; HONG *et al.*, 2005; SÁNCHEZ-CABEZUDO *et al.*, 2006; RAMÍREZ *et al.*, 2007). O mecanismo de reação de cura do sistema epóxi/amina primária é apresentado na Figura 2.12. Na primeira etapa ocorre a abertura do anel epóxi por meio do ataque da amina primária com formação de um grupo hidróxido e uma amina secundária. Em seguida, a amina secundária reage com outro grupo

epóxi gerando uma amina terciária e dois grupos hidróxidos (segunda etapa). A terceira etapa corresponde à reação competitiva entre os grupos epóxi e hidróxido (COSTA, 2001). Dentre os sistemas compostos por resina epóxi e aminas, o sistema composto por DGEBA (Figura 2.7) e DETA (Figura 2.11) é um dos mais explorados e conhecidos.

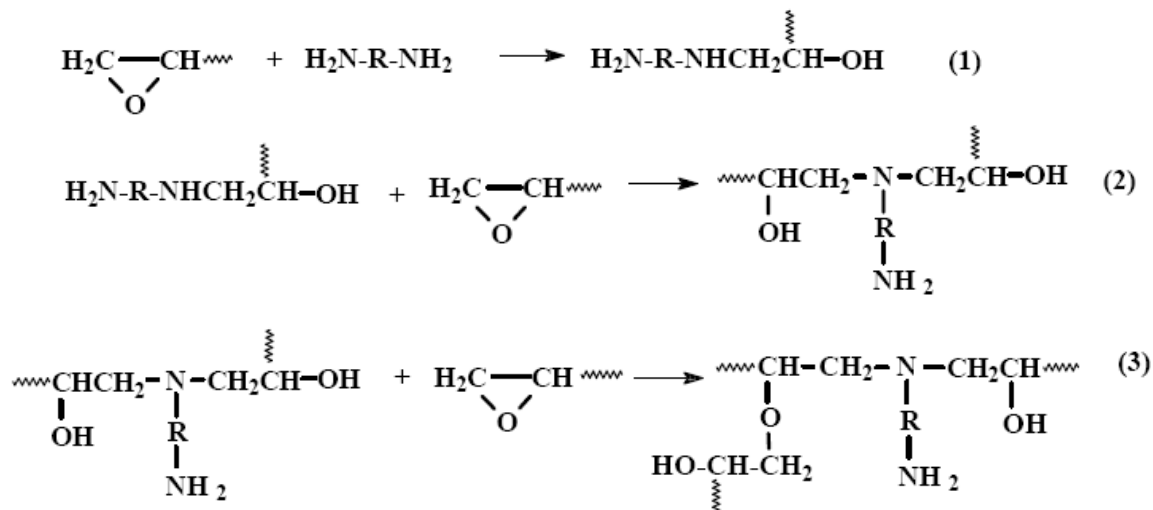


Figura 2.12. Mecanismo de reação de cura do sistema epóxi/amina primária.

Fonte: COSTA, 2001.

Quando DGEBA é curado com aminas alifáticas, as aminas primárias reagem duas vezes mais rápido que as aminas secundárias. No caso das aminas aromáticas, a cura é conduzida de maneira muito mais lenta em relação às aminas alifáticas. Esta diferença de reatividade pode ser relacionada ao efeito de impedimento estérico e a presença de grupos circuncidando as aminas (PEREIRA, 2006).

2.1.4 Sílica

O silício (Si) é um dos componentes mais abundantes da superfície terrestre. Ocorre em muitas formas na natureza, especialmente na forma de quartzo (PADILHA, 1997; MOURA, 2003; BUGNICOURT, 2005; ISMAEL *et al.*, 2006).

A sílica, ou dióxido de silício (SiO_2), pode se apresentar tanto no estado cristalino, geralmente de origem natural, a exemplo do quartzo (Figura 2.13), quanto no estado amorfo, geralmente de origem sintética. No estado cristalino ocorre em diferentes formas, mas todas possuem um (01) átomo de silício (Si) ligado a quatro (04) átomos de oxigênio (O) por meio de uma ligação simples $Si - O$, formando uma estrutura tetraédrica com o átomo de Si no centro e os átomos de O nos vértices do tetraedro, sendo cada O comum a dois (02) tetraedros. Portanto, a sílica apresenta-se em unidades tetraédricas (SiO_4) distribuídas aleatoriamente (Figura 2.14) e unidas por pontes de siloxanos ($Si - O - Si$), em seu interior, e contém grupos silanóis vicinais ($Si - OH$), e geminais ($HO - Si - OH$), dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas da superfície. A estrutura tridimensional resultante desse tipo de ligação forma uma rede cristalina estável e não volátil, onde predominam fortes ligações covalentes (LEE, 1976; PADILHA, 1997; MOURA, 2003; BUGNICOURT, 2005; PRADO *et al.*, 2005). É uma das substâncias de maior uso industrial. Apresenta-se, comercialmente, em diversas estruturas mineralógicas naturais: quartzo macrocristalino e microcristalino, sílica amorfa, novaculita, terra diatomácea, sílica fundida; e sintética como sílica gel, sílica pirogênica e sílico-aluminato de sódio, cuja morfologia, tamanho de cristal, reatividade e química devem ser diferenciados (CIMINELLI, 2003).

O grupo silanol apresenta caráter hidrofílico, isto é, esses grupos atraem água e são responsáveis pela alta molhabilidade característica da sílica hidrofílica pela água (MOURA, 2003). Em contraste, o grupo siloxano é não-polar e é responsável pelas características hidrofóbicas da superfície da sílica.

A sílica pode ser produzida industrialmente por meio de várias rotas de síntese. Por rota úmida, têm-se os processos sol-gel e precipitação, e por rota térmica tem-se piro-hidrogenação, arco e plasma (BUGNICOURT, 2005). A Figura 2.15 mostra uma representação bidimensional da sílica cristalina e da sílica amorfa.

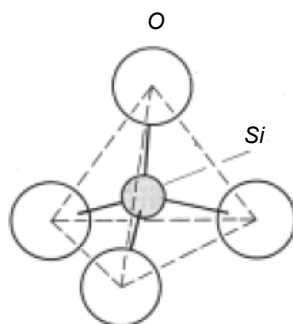


Figura 2.13. Estrutura tetraédrica do quartzo.

Fonte: PADILHA, 1997.

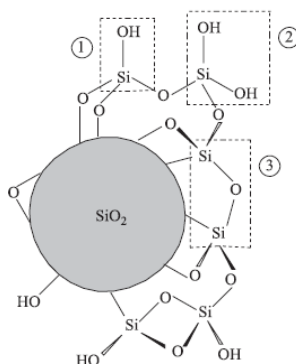


Figura 2.14. Principais grupos na superfície da sílica: (1) silanol geminal, (2) silanol vicinal e (3) siloxano.

Fonte: PRADO *et al.*, 2005.

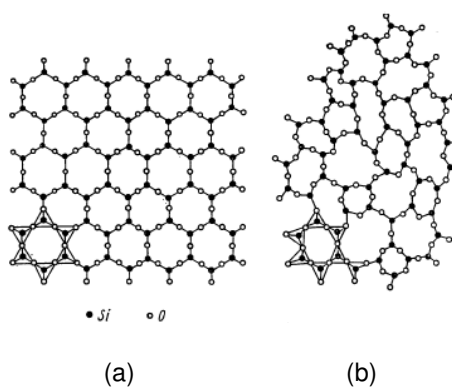


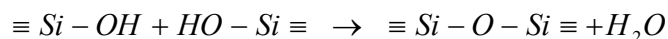
Figura 2.15. Representação bidimensional da sílica: (a) cristalina e (b) amorfa.

Fonte: PADILHA, 1997.

2.1.4.1 Diferentes tipos de sílica sintética

Sílica sol ou Sílica gel

O processo sol-gel é um dos mais descritos na literatura. Baseia-se na condensação dos grupos silanol para formar uma rede de siloxano de acordo com a reação (BUGNICOURT, 2005):



Segundo BUGNICOURT (2005), silicatos de sódio ou alcoxisilanos podem ser usados como matérias-primas para obtenção de espécies silanol por hidrólise. A hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente em uma solução aquosa, formando partículas coloidais estáveis. A reação de condensação é influenciada pela adição de um eletrólito ou pela mudança de pH da solução. O crescimento de partículas, ou a formação de ponte entre as partículas, leva à formação de uma rede que pode ser favorecida dependendo das condições escolhidas. Depois da transição sol-gel, um comportamento elástico aparece e, caso o solvente seja a água, obtém-se um hidrogel, ou um álcoolgel, se o solvente for um álcool. Quando seco, o hidrogel fornece um xerogel e o álcoolgel fornece um aerogel. A porosidade pode ser controlada e um tratamento térmico auxiliar pode ser necessário para estabilizar o material. O sol de sílica é uma dispersão estável de partículas nanométricas de sílica amorfa, que por meio da gelificação do sol (ligação silano: $-Si - O - Si -$), desenvolve resistência mecânica pela formação de uma rede tridimensional entre as partículas (Figura 2.16) (ISMAEL *et al.*, 2006).

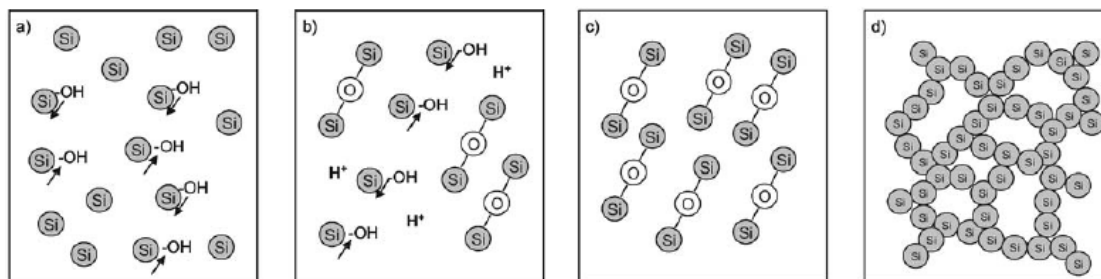


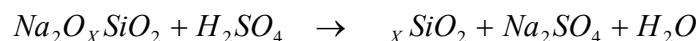
Figura 2.16. Mecanismos de gelificação do sol de sílica: (a) Grupos silanol ($Si - OH$) presente nas superfícies das partículas, (b) Reação entre os grupos silanol, (c) formação da ligação silano ($-Si - O - Si -$) e (d) formação da rede tridimensional.

Fonte: ISMAEL *et al.*, 2006.

A vantagem desse processo é a obtenção de partículas de sílica pura e homogênea em baixas temperaturas. A sílica obtida pelo processo sol-gel, também chamada de sílica sol ou sílica gel, é geralmente usada para a produção de filmes, fibras, pó, compósitos ou materiais porosos (BUGNICOURT, 2005).

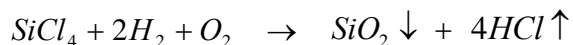
Sílica precipitada

A sílica precipitada foi desenvolvida na década de 1940 como carga de preenchimento branco para reforço de borrachas, sendo essa, ainda, a sua principal aplicação. É obtida pela acidificação de uma solução de silicato de sódio na presença de ácido sulfúrico ou de uma mistura de dióxido de carbono e ácido clorídrico, de acordo com a seguinte reação (BUGNICOURT, 2005):



Sílica pirogênica

A sílica pirogênica (*fumed silica*) foi inicialmente desenvolvida com o mesmo objetivo do processo de precipitação. É obtida por processo em alta temperatura pela hidrólise na fase de vapor do tetracloreto de silício ($SiCl_4$) em uma chama de hidrogênio e oxigênio, entre 1200°C e 1500°C, formando água intermediária e levando à formação de sílica na forma de um pó fino particulado branco. O único subproduto é o ácido clorídrico gasoso. O processo ocorre de acordo com a reação abaixo (MOURA, 2003; BUGNICOURT, 2005; ZOU *et al.*, 2008):



O processo de combustão cria moléculas de SiO_2 que se condensam formando partículas (com diâmetro variando entre 10 e 50 nm, dependendo das condições de combustão) que colidem, ligam-se e sinterizam-se, formando agregados com dimensões que variam entre 100 e 500 nm. No resfriamento, estes agregados floculados sob o efeito

das fracas interações físico-químicas formam estruturas macroporosas, ou aglomerados, produzindo um pó amorfo, branco, volumoso, fino, inodor e insípido medindo até vários micrometros. O tamanho dessas estruturas é função do tratamento da superfície de sílica que controla as interações partícula-partícula (forças coloidais). O tamanho é geralmente difícil determinar com precisão porque depende do equilíbrio entre as forças de aglomeração e dispersão resultantes das técnicas de caracterização de tamanho de partículas. O resultado deste processo é uma cadeia ramificada tridimensional, representada na Figura 2.17 (MOURA, 2003; BUGNICOURT, 2005; ZOU *et al.*, 2008).

Segundo MOURA (2003), variando a concentração dos reagentes, a temperatura da chama, e o tempo de residência da sílica na câmara de combustão, é possível variar o tamanho das partículas, a distribuição de tamanho das partículas, a área superficial específica e as propriedades das superfícies de sílica dentro de limites amplos.

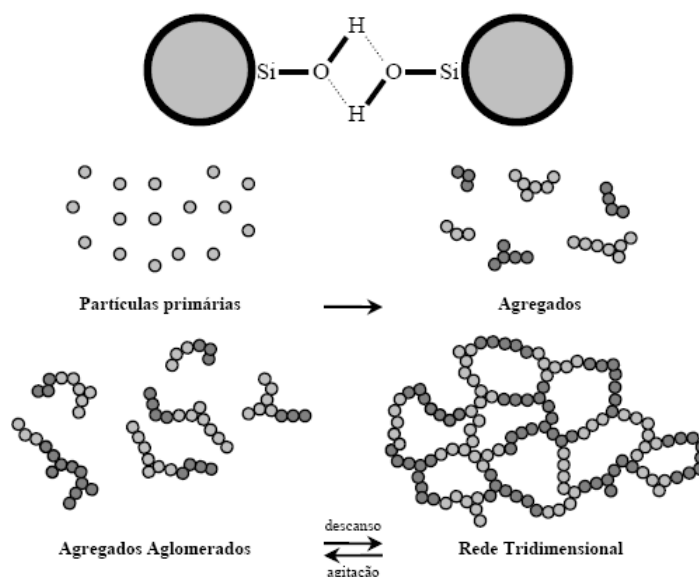


Figura 2.17. Representação da cadeia tridimensional obtida.

Fonte: MOURA, 2003.

2.2 Micro-sistemas/Micro-estruturas e a Prototipagem Rápida

As tecnologias de micro-sistemas, ou micro-estruturas, (MST) são tecnologias que utilizam os mesmos princípios e técnicas da micro-mecânica para a miniaturização e integração de sistemas e componentes elétricos, mecânicos, acústicos, magnéticos, óticos, térmicos, químicos ou biotecnológicos, em um substrato comum, através da utilização da tecnologia de micro-fabricação ou micro-tecnologia, com inúmeras aplicações em diversos segmentos de mercado (ZHOU *et al.*, 2002; MAIA, 2003; RODRÍGUEZ, 2005). Têm crescente importância no campo de aplicações em automotiva e transporte, tecnologia da informação e periféricos, telecomunicações, medicina/biomedicina, meio ambiente, processos industriais, artigos de consumo e entretenimento, onde o espectro de produtos que usam essa tecnologia é muito abrangente, como: desenvolvimento de remédios, armazenamento de informações, componentes para redes, micro-sensores, micro-reatores para a pesquisa de materiais e processos químicos, micro-moldes, circuitos de fluidos, filtro de partículas, microválvulas, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, entre outros. Na maioria dos casos correspondem a soluções multimateriais, combinando frequentemente elementos metálicos com componentes plásticos e/ou materiais cerâmicos. Denominações como MEMS - *Micro Electro Mechanical Systems*, IMEMS - *Integrated Micro Electro Mechanical Systems*, MST - *Micro Systems Technologies*, são também usadas para designá-los. Mecatrônica, micromanufatura ou microfabricação são sinônimos que identificam essa área do desenvolvimento científico (FALCO, 2001).

A tecnologia de micro-sistemas (micro-estruturas) permite o desenvolvimento de produtos inteligentes com alto valor agregado e com capacidade tecnológica elevada, podendo ser empregada em produtos já existentes. Porém, o maior avanço oferecido pelas micro-estruturas é a geração de novos produtos, antes inviáveis, para uma grande variedade de segmentos do mercado, tornando esta área tecnológica um setor extremamente promissor. A utilização de micro-estruturas/micro-sistemas oferece uma série de vantagens muito interessantes do ponto de vista de aplicação, como: uma maior funcionalidade, devido às funções elétricas e não-elétricas integradas em um pequeno espaço; maior confiabilidade, devido à alta integração entre os componentes; baixo consumo de potência, dimensões microscópicas, baixo custo e grande flexibilidade nos estágios de projeto e produção; melhor desempenho e soluções específicas (RODRÍGUEZ, 2005).

Como resposta a esta miniaturização contínua, as empresas estão desenvolvendo novos produtos e tecnologias que vão de encontro aos desafios muito particulares impostos pela fabricação de micro-estruturas. Os processos tecnológicos associados à concepção e desenho de micro-estruturas, e as subseqüentes operações de fabricação, montagem e embalagem exigem um domínio integral das respectivas soluções tecnológicas (SELADA, 2005). O desenvolvimento de MST normalmente começa com alto nível de especificações que descrevem o comportamento do dispositivo desejado. Tanto a configuração física quanto a geometria devem ser escolhidas tal que o resultado do produto satisfaça os objetivos de concepção e funcionamento adequadamente (ZHOU *et al.*, 2002).

Como mencionado anteriormente, a tecnologia para a construção de MST, tende a ser muito específica para determinada aplicação e, como tal, muitas vezes necessita de materiais próprios, processos de fabricação e embalagens que variam de dispositivo para dispositivo. Isto tende a tornar o processo de fabricação convencional de MST mais complexo e caro. As restrições geométricas, a necessidade de materiais adequados e a montagem complexa de um MST tornam a sua fabricação ainda mais difícil (REBELLO, 2004).

VOIGT e colaboradores (2007) estudaram nanocompósitos de epóxi/sílica para a fabricação de MEMS e NEMS (sistemas nano-eletromecânicos) a partir da técnica litográfica. Em seu estudo, demonstraram a miscibilidade de resina epóxi com NS com superfície modificada em fotomaterial epoxídico para criar um material com novas propriedades, tais como baixo índice de refração para aplicações em guias de onda. A litografia, as propriedades óticas e mecânicas do material estudado foram avaliadas de acordo com o teor de sílica no fotomaterial. Camadas homogêneas de até 60 μm foram processadas utilizando litografia UV. Camadas com um teor de sólidos de até 67 % em peso exibiram propriedades litográficas inalteradas pela presença de nanopartículas de sílica. Quanto maior a quantidade de sílica na resina reforçada, menor é o índice de refração das soluções foto-sensíveis e das camadas, e maior é o módulo de Young. Além disso, a adição de NS como reforço na resina atua como agente plastificante.

Um requisito importante para o avanço tecnológico reside na disponibilidade do processo de Micro-prototipagem Rápida, que exhibe potencial para produzir peças com forma complexa. Esta tecnologia também pode ser utilizada para uma vasta diversidade de materiais de fácil transformação que podem ser utilizados na concepção de um molde ou

modelo. Estes materiais, além de poliméricos e cerâmicos, podem ser metálicos (alumínio, por exemplo) ou compósitos de matriz polimérica (resinas com carga metálica ou mineral).

Crescente interesse em aplicações específicas na área de MST suscitou o desenvolvimento de novos materiais poliméricos funcionais. Polímeros de base epóxi com característica foto-polimerizável estão sendo amplamente utilizados para a fabricação de micro-dispositivos, por apresentar menor contração e melhores propriedades mecânicas e térmicas quando comparadas às resinas acrílicas. A resina epóxi só apresenta uma desvantagem em relação à resina acrílica: necessita uma maior energia para polimerização, o que implica em maior tempo de processamento, quando utilizando a mesma potência do laser (VOLPATO, 2007; VOIGT *et al.*, 2007).

Vários são os processos de prototipagem rápida (PR) existentes no mercado. Porém, os MEMS são mais comumente obtidos por ablação a laser e micro-estereolitografia, resultante da estereolitografia (SL) (primeiro processo de prototipagem rápida disponível comercialmente). Com ablação, micro-furos e micro-peças em materiais diversos como cerâmicas, metais e polímeros podem ser obtidas. A micro-estereolitografia permite criar pequenos objetos tridimensionais com resolução de 3 μm e com alta complexidade (MAIA, 2003).

O processo de μSL permite a construção em 3D, com formas complexas, de estruturas poliméricas. Era, até recentemente, uma tecnologia pouco utilizada na área da micro-construção, principalmente devido à resolução limitada e os problemas associados à manipulação e montagem das estruturas poliméricas obtidas. A primeira evolução desta tecnologia começou em 1993 e as diferentes equipes de pesquisa de todo o mundo têm desenvolvido, desde então, máquinas de μSL . Algumas foram construídas para explorar os limites deste tipo de tecnologia, enquanto outras foram desenvolvidas para uso industrial, a fim de fornecer ao mercado peças de protótipo com alta resolução (BERTSCH *et al.*, 1999; BERTSCH *et al.*, 2001; BERTSCH *et al.*, 2002; BERTSCH *et al.*, 2004; KANG *et al.*, 2006; DESHMUKH e GANDHI, 2009). Objetos microestereolitográficos são feitos pela sobreposição de um grande número de camadas obtidas por uma luz-induzida em um espaço determinado, polimerizando, assim, uma resina líquida e transformando-a em um polímero sólido (BERTSCH *et al.*, 2004).

Um fator importante para o uso de polímeros, é que estes apresentam um leque de opções em diversas aplicações, uma vez que existem muitos tipos de materiais poliméricos (KANG *et al.*, 2006). Segundo MARTINS (2005), as principais características que uma resina deve apresentar para que possa ser utilizada nos processos SL são: elevada sensibilidade à radiação utilizada, viscosidade estável e controlável, baixa volatilidade, baixa toxicidade e baixa energia de ativação.

Tradicionalmente o processo SL utiliza lasers na região espectral do UV acoplados a sistemas optoeletrônicos de precisão conhecidos mundialmente como SLA (*StereoLithography Apparatus*). Os μ SL, assim como os SL, são aparelhos comerciais que produzem peças tridimensionais, em pouco tempo, podendo ser produzidos em séries (prototipagem rápida), e com a vantagem de se visualizar as peças antes de suas execuções, possibilitando a correção de possíveis erros dimensionais entre outros. Ressalta-se que, embora a técnica tradicional esteja amplamente desenvolvida, ainda depara-se com dificuldades com relação à confecção dos modelos, devido ao problema de contração sofrida pela resina e tratamento pós-cura, além de tratar-se de um processo que envolve custo elevado, tanto do equipamento empregado quanto da resina utilizada. Isto torna necessário um ajuste cauteloso para que as dimensões da peça não saiam das especificações, uma vez que as resinas tratadas à luz UV sofrem contração na cura, ou não curam completamente, com aplicação do laser.

2.3 Estereolitografia (SL)

No fim dos anos 70 e começo dos anos 80, A. Hebert (3M em Minneapolis, EUA), H. Kodama (Instituto de pesquisa da prefeitura de Nagoya, Japão) e C. Hull (Ultraviolet Products, Inc. - UVP, da Califórnia, EUA) realizaram trabalhos independentes sobre os conceitos de prototipagem rápida (PR), baseados na cura (polimerização) seletiva de uma camada de um fotopolímero e construção de objetos tridimensionais, a partir da polimerização sucessiva de camadas de material. Enquanto Hebert e Kodama tiveram dificuldades em manter o apoio permanente dos centros de pesquisa dos quais faziam parte, e pararam seus trabalhos antes da fase comercial do produto, a UVP continuou apoiando a pesquisa de Hull garantindo, assim, o desenvolvimento de um sistema capaz de construir de

forma automática peças de geometrias complexas. Hull usou o termo *Stereolithography* (Estereolitografia) ou *Three-dimensional printing* (impressão 3D). O sistema foi patenteado em 1986, e nesse momento Hull e R. Freed, junto com acionistas da UVP, fundaram a 3D System, Inc. para desenvolver aplicações comerciais de impressão tridimensional (JACOBS, 1992).

O processo SL (*StereoLithography*) é, portanto, um processo aditivo construtivo utilizado para obtenção de protótipos diretamente de um modelo tridimensional gerado em CAD (BADOTTI, 2003; FOGGIATTO, 2006; KLAUSS, 2006). É uma tecnologia extremamente versátil que envolve uma combinação única de química dos polímeros, física do laser, ciência dos materiais, dinâmica de fluidos viscosos, ciência da computação e engenharia elétrica e mecânica (JACOBS, 1992). É também uma das tecnologias mais utilizadas na prototipagem por apresentar elevada precisão dimensional de seus protótipos (na faixa de centésimos de milímetros), tornando-a referência para as demais tecnologias de prototipagem rápida em desenvolvimento. Esta técnica permite avaliar um modelo protótipo em poucas horas, trazendo à realidade o desenho projetado, permitindo a identificação de erros de desenvolvimento e funcionalidade, que posteriormente podem prejudicar o desenvolvimento do novo produto, aumentando os custos à medida que se avançam as etapas do processo (BADOTTI, 2003; JESUS, 2005; FOGGIATTO, 2006; KLAUSS, 2006; VOLPATO, 2007). É possível encontrar o termo SLA (*StereoLitography Apparatus*) para se referir ao processo SL (VOLPATO, 2007). A Figura 2.18 apresenta modelos/moldes/protótipos obtidos pelo processo SL aplicados em diversas áreas.

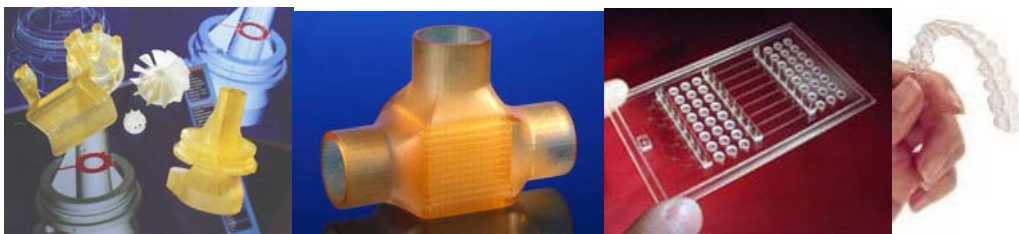


Figura 2.18. Peças obtidas pelo processo SL aplicados em diversas áreas.

2.3.1 Princípio do processo SL

Como mencionado anteriormente, o processo SL é um processo aditivo de construção por camadas que utiliza uma resina líquida fotopolimerizável (fotocurável ou foto-sensível), para a fabricação de protótipos por meio da cura localizada da resina quando irradiada por um laser com comprimento de onda específico, geralmente UV (ultra-violeta). Primeiro, o desenho gerado em CAD é convertido para o formato STL, que consiste na interface entre o CAD e a máquina de PR, e então é fatiado em secções transversais que representa cada camada a ser construída (curada). A resina fotocurável é inserida em um recipiente que contém uma plataforma móvel que se desloca para baixo (eixo z) a cada camada construída. O feixe laser é movimentado e direcionado pelos espelhos do conjunto ótico, traçando uma secção transversal (no plano xy) sobre a superfície da resina equivalente à fatia do desenho gerado no CAD. Quando exposta ao feixe laser, a resina polimeriza (cura) e solidifica, gerando uma camada. O procedimento é repetido para a camada seguinte, que então adere à anterior até que a peça seja construída por completo (JARDINI, 2001; JESUS, 2005; VOLPATO, 2007). As Figuras 2.19 e 2.20 mostram, respectivamente, a representação do princípio da Estereolitografia e as etapas do processo de construção de uma peça pelo processo de SL.

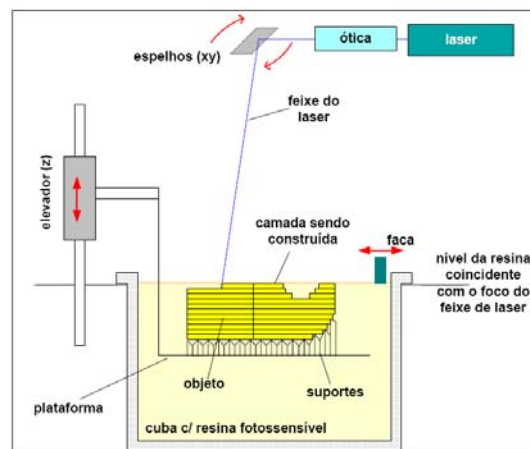


Figura 2.19. Representação do princípio do processo SL.

Fonte: VANDRESEN, 2003.

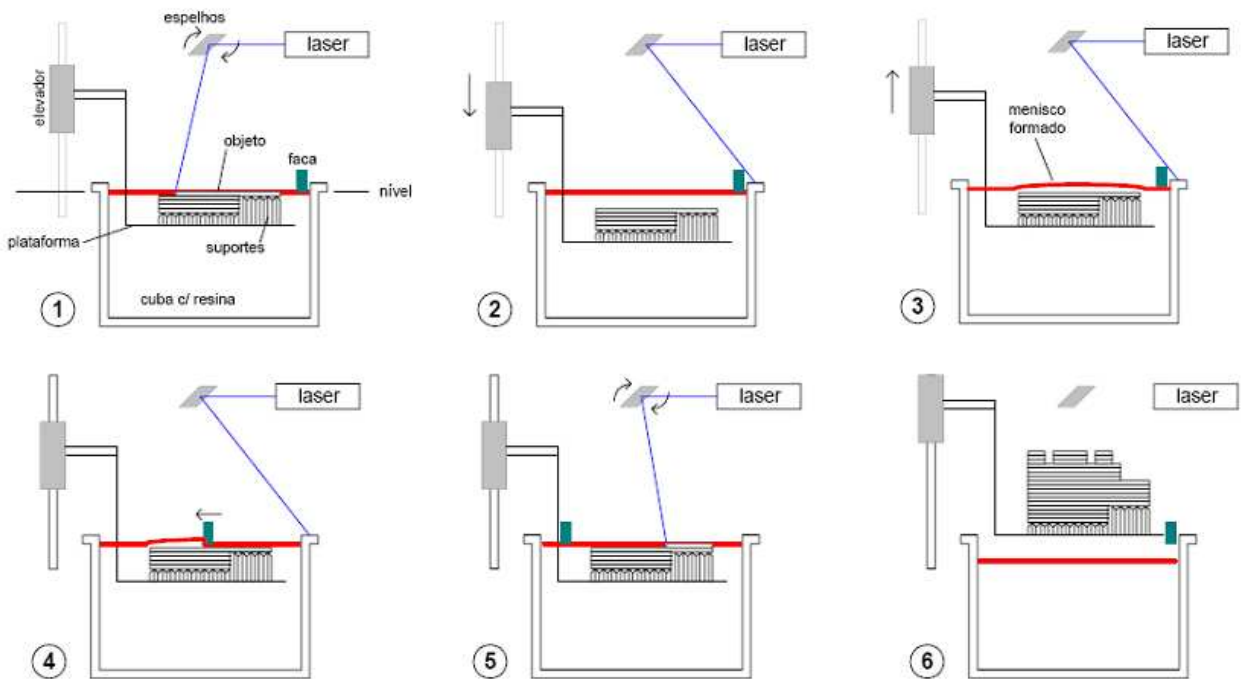


Figura 2.20. Etapas do processo de construção de uma peça por SL: 1) Construção de uma camada; 2) Descida da plataforma em direção ao eixo Z, 3) Recobrimento; 4) Nivelção da camada; 5) Construção de mais uma camada e 6) Objeto pronto para ser retirado de dentro da máquina.

Fonte: BADOTTI, 2003.

Quando a peça está pronta, a plataforma emerge e, após a resina líquida ter escorrido, a peça é submetida a um processo de limpeza com solvente para remoção da resina não curada. Em seguida, as estruturas de suporte (caso existam) são cuidadosamente retiradas e, então, a peça é levada para tratamento pós-cura, com o objetivo de aumentar a densidade de ligações cruzadas da resina e, conseqüentemente, a sua resistência mecânica. A pós-cura (polimerização final) é feita com o auxílio de radiação UV, mas também se pode recorrer a micro-ondas ou calor. O tempo de pós-cura depende de fatores como a natureza da resina e os parâmetros de construção, bem como da trajetória e potência do laser. Esse procedimento é necessário, pois a peça, após construção, apresenta regiões não curadas ou parcialmente curadas. Ao término da pós-cura, é realizado o acabamento superficial da peça, se necessário (JARDINI, 2001; VANDRESEN, 2003; JESUS, 2005; KLAUSS, 2006; VOLPATO, 2007).

Formas geométricas nas quais há partes desconectadas requerem estruturas de suporte, que para esta técnica são feitas com o mesmo material da peça, para evitar que estas peças se deformem, afundem ou flutuem livremente. Geralmente, a identificação das regiões que requerem suporte e seu projeto é realizada pelo sistema computacional que acompanha a máquina de SL (VOLPATO, 2007).

2.3.2 Materiais utilizados no processo SL

Os materiais fotopolimerizáveis utilizados e disponíveis comercialmente variam de acordo com o tipo de equipamento SL a ser utilizado e com a aplicação e propriedades desejadas do material/modelo. Podem ser resinas epóxi ou acrílicas, com propriedades semelhantes a polímeros como ABS, policarbonato e polipropileno, ou nanocompósitos (3D Systems, 2009). Dentre estes materiais, a resina epóxi é a mais utilizada por apresentar menor contração e boas propriedades mecânicas e térmicas quando comparadas às resinas acrílicas. A desvantagem da resina epóxi em relação à resina acrílica é a necessidade de uma maior energia para polimerização, o que implica em maior tempo de processamento, quando utilizando a mesma potência do laser (VOLPATO, 2007). Segundo VOLPATO (2007), algumas pesquisas apontam para a possibilidade de fabricação de peças reforçadas com fibras de carbono, utilizando fibras longas e curtas. Peças cerâmicas também podem ser obtidas por este processo misturando 50 %, em volume, de pó cerâmico em uma resina curável com UV. Nesse caso, a peça verde obtida é pós-processada em forno para a queima da resina e sinterização da cerâmica. Além desses, a 3D Systems disponibiliza um tipo de material nanocompósito para uso no processo SL (*Accura Bluestone Material*).

2.3.3 Tipos de Lasers usados no processo SL

Os tipos de laser utilizados nos equipamentos comerciais de SL são: Hélio-Cádmio (He-Cd), com potência que pode variar de 6 mW até 12 mW e comprimento de onda de 325 nm, ou o laser de Neodímio dopado com Vanadato de Ítrio (Nd:YVO₄), no estado sólido, com potência que pode variar de 100 mW a 1450 mW e comprimento de onda de 354,7 nm

(VOLPATO, 2007; 3D Systems, 2009). Atualmente, as máquinas de SL disponíveis pela 3D Systems utilizam o laser Nd:YVO₄, usando uma potência de 1450 mW (1000 mW na superfície da resina), com garantia de 10.000 h ou 18 meses (o que ocorrer primeiro), devendo ser substituído a 800 mW, e camada construída com espessura mínima de 0,05 mm e máxima de 0,15 mm.

A cura da resina ocorre pela exposição pontual do laser sobre o material. Com isso, o tempo de exposição em cada ponto leva à cura de um determinado volume de material e, em função do pequeno diâmetro do laser (spot do laser - ~ 0,25 mm), torna-se necessário um tempo considerável para curar toda a área de cada camada a ser construída. Sendo assim, existem alguns padrões de varredura das camadas pelo laser desenvolvidos para reduzir tempo e evitar distorções, denominados de estilos de construção (*build styles*) (VOLPATO, 2007).

Para as resinas epóxi, material estudado nessa pesquisa, o estilo de construção, é o ACES (*Accurate Clear Epoxy Solid*). Nesse estilo de construção, um rastreamento mais denso com um sombreamento de 40 % entre as linhas de varredura, resulta em uma peça verde precisa, sem resina líquida, e livre de tensões internas, com contração na pós-cura de 0,12 %. Para a resina acrílica essa contração é de 0,72 % (VOLPATO, 2007).

2.3.4 Limitações e vantagens do processo SL

Devido a construção ocorrer por camadas, alguns efeitos indesejáveis na sua confecção podem surgir, devendo ser minimizados durante a etapa de pós-processamento, ou seja, no acabamento final da peça. Dentre os erros gerados nos protótipos obtidos por SL, os principais são o efeito escada (*step*) (Figura 2.21(a)) e os erros de concavidade (*concave*) e de convexidade (*convex*) (Figura 2.21(b)) (BADOTTI, 2003).

Segundo BADOTTI (2003), o efeito escada ocorre na confecção da peça na máquina de PR de acordo com a espessura de camada, característica de cada equipamento (efeito de processo). O erro de concavidade e convexidade ocorre no interfaceamento do desenho em sistema CAD para o sistema CAM (*Computer-aided manufacturing*) da máquina de SL, ou seja, quando o arquivo é configurado no formato STL, característico de cada software CAD utilizado (erros de interface). O erro de concavidade é mais fácil

corrigir e obter a dimensão real no pós-processamento, pois ocorre um excesso de material no local, podendo, então, ser retirado com algum dos diferentes tipos de processos de acabamento, porém na convexidade existe uma falha de material, do mesmo modo que acontece no efeito escada.

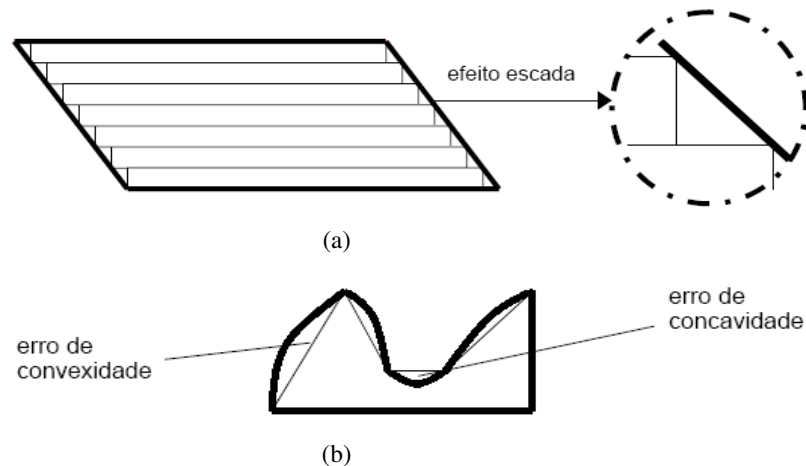


Figura 2.21. Efeitos indesejáveis na construção de peças por processos SL: (a) Efeito escada e (b) Erro de concavidade e convexidade.

Fonte: BADOTTI, 2003.

Segundo VOLPATO (2007), algumas vantagens na utilização do processo SL são: é um dos processos mais difundidos, com representante e assistência técnica na maioria dos países; possui boa precisão, tornando seu uso viável em várias aplicações e os protótipos produzidos por SL apresentam excelente qualidade superficial. Como deficiências podem ser citadas: necessidade de suporte em regiões não conectadas, utilizando para isso a mesma resina da peça; necessita de pós-processamento para remoção dos suportes; geralmente requer pós-cura para completar o processo de polimerização e assegurar a integridade da estrutura; pouca variedade de materiais que podem ser utilizados, restringindo-se às resinas poliméricas; ocorre contração na cura; a resina é tóxica, precisando ser manuseada com cuidado. Além dessas desvantagens, o alto custo da resina polimérica fotopolimerizável utilizada (700 dólares/galão) e do laser (5 dólares /h) devem ser levados em consideração.

2.4 Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂)

A procura por técnicas mais eficientes e de baixo custo, que conduzam a resoluções mais elevadas, a uma melhor focagem do feixe laser e à maior rapidez de processamento levou vários pesquisadores a estudar e desenvolver novas estratégias de fabricação por SL (SCARPARO *et al.*, 1992; BARROS, 1993; JARDINI, 2001; ZANGH *et al.*, 1999; BERTSCH *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2005; REZENDE, 2006).

Uma alternativa ao processo estereolitográfico convencional é o processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho. O desenvolvimento da técnica teve início com estudos realizados pelos pesquisadores SCARPARO e colaboradores (1992) e BARROS (1993). JARDINI (2001) deu continuidade ao trabalho desenvolvido por estes pesquisadores, oferecendo novas contribuições ao desenvolvimento deste processo o qual foi patenteado, em 2001, usando a abreviação ELI. Desde então, seu aprimoramento vem sendo desenvolvido pelo grupo de pesquisa no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Este processo envolve a aplicação do laser de CO₂ (calor) em materiais termo-sensíveis, a exemplo da resina epóxi, visando solucionar algumas das principais limitações da SL convencional como a contração do material, que compromete a integridade física da peça, e o tratamento adicional de pós-cura, que representa cerca de 20% do tempo de desenvolvimento do produto, possibilitando, dessa forma, o controle do processo e rapidez no desenvolvimento de um produto.

As condições operacionais do laser e as características do material utilizado neste processo tem sido estabelecidas com base no estudo do processo da cura localizada do sistema compósito de matriz polimérica (JARDINI, 2001). O processo ELI é uma inovação em PR utilizando a radiação infravermelha (IR) do laser de CO₂ para curar (polimerizar) o compósito de matriz polimérica, com boa precisão dimensional, o que pode viabilizar a construção de micro-estruturas.

Portanto, a obtenção de peças tridimensionais em materiais nanocompósitos termo-sensíveis, a exemplo de compósitos de resina epóxi/sílica, aplicando o laser de CO₂, resulta em significantes vantagens, na sua utilização e solução de problemas técnicos dos

processos convencionais. De acordo com estudos realizados por JARDINI (2001), podem ser citadas algumas vantagens:

- 1) Solução de problema crônico relacionados com a contração da resina foto-sensível quando exposta por luz UV.
- 2) Eliminação do tratamento de pós-cura da resina foto-sensível. Enquanto no processo tradicional há necessidade de cura adicional e operacional, envolvendo tempo e gasto, no processo ELI (CO_2), a cura é localizada e completa.
- 3) Investimento bem menor do que outros processos de PR, uma vez que lasers de CO_2 são mais baratos que lasers na região espectral do UV.
- 4) Utilização de materiais termo-sensíveis comuns, tipo epóxi, de baixo custo, comparadas com as resinas foto-sensíveis, geralmente utilizadas na SL.

2.5 O Laser e sua utilização na Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO_2)

2.5.1 Funcionamento do laser

O laser é uma fonte de radiação eletromagnética proveniente da emissão que ocorre quando elétrons decaem de seus níveis energéticos de forma estimulada, produzindo um feixe de luz onde todas as pequenas porções (fótons) comportam-se identicamente, aumentando a amplitude do campo eletromagnético original (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001).

Um laser consiste principalmente de 3 partes: meio ativo (também conhecido como meio laser), mecanismo de bombeamento (fonte externa de energia ou meio de excitação) e a cavidade ótica ou ressonador. A Figura 2.22 apresenta um diagrama esquemático de um laser.

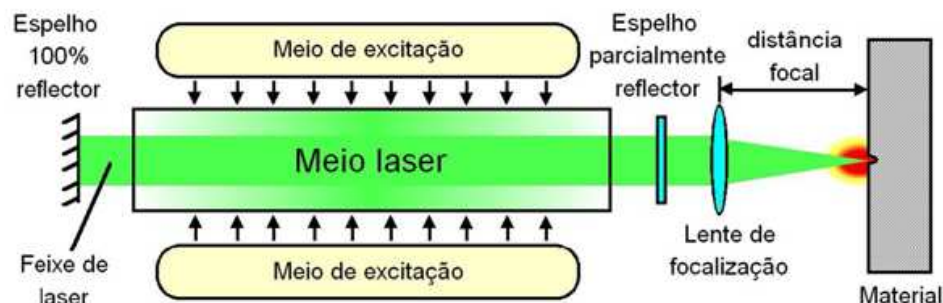


Figura 2.22. Diagrama esquemático de um Laser.

A primeira parte é o chamado meio laser, que pode ser gasoso, sólido, líquido ou semiconductor. Essa parte do laser é a que contém os átomos ou moléculas, as quais contêm os elétrons que, através dos saltos de níveis de energia emitem luz (fótons), que finalmente constituirão a luz laser, ou seja, o meio ativo possui uma estrutura apropriada de níveis de energia discretos que se excitam facilmente e possuem a capacidade de armazenar a energia recebida do meio externo. De um modo geral, um sistema constitui um bom meio ativo quando os elétrons conseguem permanecer um tempo relativamente longo (10^{-4} s) em um estado excitado (normalmente um elétron permanece apenas 10^{-10} s no nível excitado) (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001; ALCANTRA e HOROWITZ, 2002). A energia do fóton emitido está diretamente relacionada com seu comprimento de onda. Assim, para construir um laser que emita luz com determinado comprimento de onda, é necessário escolher um meio que apresente átomos com elétrons em níveis cujo espaçamento tenha justamente a energia do feixe de luz que se deseja obter. Se todos os átomos do meio apresentarem elétrons no estado de mais baixa energia, a ação do laser não poderá iniciar-se devido ao fato de que não haverá elétrons excitados para que ocorra o processo de emissão estimulada, ou mesmo espontânea. Assim, antes de iniciar-se a ação do laser, é preciso que a maioria dos átomos esteja com elétrons em seus estados excitados (BAGNATO, 2001).

Para que os elétrons passem para um nível energético maior, é preciso fornecer energia. Esse é o trabalho de uma fonte externa de energia, que é a segunda parte principal do laser. A fonte terá a obrigação de produzir estados excitados, a fim de que nos decaimentos haja produção de luz. Ela atua no meio ativo, muitas vezes emitindo fótons sobre ele, e isso faz com que um grande número de átomos permaneça no estado excitado. Quando a maioria dos átomos apresenta elétrons no estado excitado, diz-se que ocorreu

uma inversão de população. Esse estágio é fundamental para a produção do laser. A Figura 2.23 apresenta o esquema básico de operação de um laser.

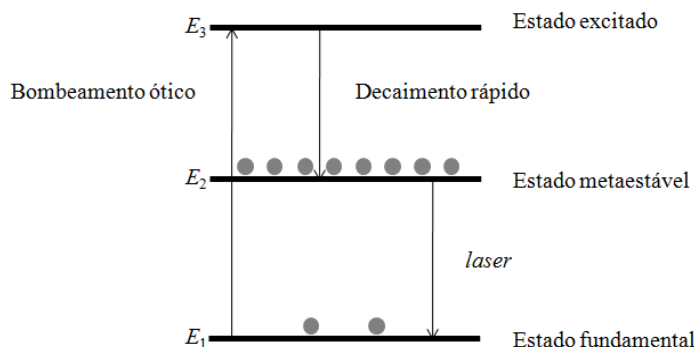


Figura 2.23. Esquema básico de operação de um Laser.

Fonte: JARDINI, 2001.

A terceira parte importante do laser é a cavidade ótica ou ressonador. Sua função é fazer com que os fótons que emergem do sistema voltem para ele, produzindo mais emissão estimulada. Isso é feito por meio de espelhos, alinhados paralelamente ao meio estimulado, que são colocados nas extremidades dessa cavidade e provocam a reflexão dos fótons de volta à amostra, isto é, as ondas eletromagnéticas que se deslocam no sentido do espelho são refletidas de volta ao meio, provocando assim um alinhamento de ondas que resulta numa realimentação nesse sentido (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001).

2.5.2 Laser de gás – Dióxido de carbono (CO_2)

A radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa da radiação UV até a IR, aproximadamente entre 200 nm e 10 μm , é usualmente chamada de luz. Após a inversão de população ter ocorrido, produzindo a excitação dos elétrons com ajuda de uma fonte externa, o decaimento espontâneo de um dos átomos para o estado fundamental começa a provocar a emissão estimulada dos demais átomos e, conseqüentemente, produz luz. Somente a luz que se propaga ao longo do eixo principal do laser é que vai sofrer as várias reflexões no interior da cavidade ressonante, fazendo com que haja emergência de um feixe de luz. O comprimento de onda do laser é determinado pelas propriedades do

meio ativo e, até certo ponto, pelo modo como o meio é excitado (JARDINI, 2001; BAGNATO, 2001; ALCANTRA e HOROWITZ, 2002; MALDONADO, 2009). Segundo BARROS (1993) e JARDINI (2001), os lasers podem ser de: isolante dopado, semiconductor, vapor metálico e gás (atômico neutro, ionizado ou molecular). Em nosso estudo, daremos ênfase ao laser de gás de dióxido de carbono (laser de CO₂), com comprimento de onda de 10,6 μm .

Embora todos esses lasers possuam em comum um meio ativo, um mecanismo de bombeamento e uma cavidade ótica, suas características de funcionamento diferem bastante em vários aspectos, tais como propriedades do feixe e limitações operacionais.

Os lasers de gás constituem a maior parte da indústria laser e funcionam com base em uma excitação, geralmente de natureza elétrica, ocasionalmente de natureza química, de meios gasosos atômicos neutros, ionizados ou moleculares. Apresentam dois modos de funcionamento, contínuo e pulsado, e dois regimes gasosos, fluxo e selado (BARROS, 1993).

Dependendo do material e do tratamento a ser dado, a interação entre o laser e o material pode ou não ser eficiente. No caso de resinas poliméricas, o tratamento superficial feito através de um laser que opere na faixa do infravermelho, ocasionará uma variação térmica localizada devido ao movimento vibracional-rotacional das moléculas (BARROS, 1993).

Dentre os lasers de gás existentes, o laser de CO₂ é o mais utilizado na indústria. É baseado na estimulação de moléculas de uma mistura de gases, na sua maioria CO₂, nitrogênio (N₂) e hélio (He) (BARROS, 1993; JARDINI, 2001). Segundo BARROS (1993), as transições entre níveis rotacionais – vibracionais da molécula de CO₂ correspondem a numerosas emissões infravermelhas em comprimento de ondas que variam de 9 a 11 μm . O laser de CO₂ pode fornecer potências contínuas que vão desde a fração watt (W) nas aplicações científicas até dezenas de quilowatt (KW) no trabalho de materiais, com rendimento notáveis de até 30%. Pode também fornecer pulsos intensos muito rápidos de alguns milijoules (mJ), e até alguns quilojoules (kJ). A origem de tal diversidade existe devido aos vários tipos diferentes de lasers de CO₂. Os lasers de CO₂ tem em comum o meio ativo, mas diferem profundamente quanto à estrutura interna e sobretudo quanto às características funcionais.

Considerando o laser como uma fonte de radiação na qual um fóton emitido por uma molécula excitada é levada a extrair energia de outras moléculas excitadas, criando deste modo outros fótons, aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original, é preciso dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados (BARROS, 1993).

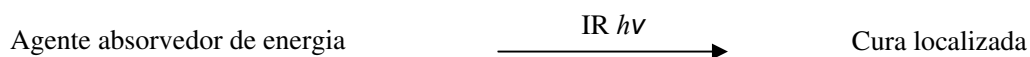
Para que essa condição seja proporcionada, um sistema laser deve apresentar os seguintes elementos estruturais: meio ativo e sistema de gases, eletrônica de potência (descarga), eletrônica de controle (baixa potência), cavidade ressonante (interferômetro) e sistema de refrigeração (BARROS, 1993).

2.6 Termopolimerização e a cura localizada

A utilização de lasers que operam na região espectral do infravermelho para cura seletiva de resinas teve início com experimentos realizados por Jean-Claude André do Centro Nacional Francês de Pesquisa Científica, em Nancy, França (BURNS, 1993).

Segundo BURNS (1993), os fótons infravermelhos (partículas de luz) não possuem energia suficiente para iniciar diretamente a reação de cura de uma resina. Em vez disso, a energia emitida pelo laser infravermelho é absorvida pela resina na forma de calor, e é essa energia térmica que induz a polimerização. As vantagens da cura térmica em relação à cura direta por fótons são: melhor profundidade de absorção quando a resina contém partículas (cargas) que bloqueiam a passagem da luz UV e baixo custo dos lasers infravermelhos.

Segundo CABRERA e colaboradores (1996), a cura do material ocorre da seguinte forma: um agente absorvedor de energia transfere a energia da luz infravermelha para o meio, que contém iniciadores de polimerização térmicos (agente de cura) que podem originar radicais livres, e então a cura localizada é obtida.



SCARPARO e colaboradores (1992) introduziram partículas de sílica em matriz polimérica para atuar como agente absorvedor de energia quando o material encontra-se sob ação de um feixe laser. BARROS (1993) e JARDINI (2001) deram continuidade à pesquisa e mostraram os benefícios do uso da sílica como carga: as partículas de sílica atuam como um agente absorvedor de energia, concentrando a energia na área (ou volume) do material irradiado pelo laser, favorecendo, assim, a cura localizada.

2.7 Conclusões parciais

Neste capítulo foram apresentados a revisão bibliográfica e os conceitos fundamentais dos assuntos considerados neste trabalho. Pode ser observada a importância de se conhecer os fenômenos envolvidos e nota-se que embora existam tecnologias bem estabelecidas existe ainda um considerável espaço para a investigação de técnicas e procedimentos alternativos visando contribuir com a elaboração de produtos com melhor qualidade, mais rápidos de serem manufaturados e pela eliminação de etapas de acabamentos com potencial de serem mais econômicos.

CAPÍTULO 3

Desenvolvimento do Nanocompósito Epóxi/Nanosílica

Neste capítulo são apresentados os materiais, a metodologia utilizada, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas na realização desta etapa da pesquisa, referente ao desenvolvimento do nanocompósito Epóxi/Agente de cura/Nanosílica. Esta etapa teve como objetivo estudar sistemas DGEBA/DETA/NS e determinar quais dos sistemas estudados possuem características/propriedades que possibilitem a sua utilização no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂).

3.1 Materiais

3.1.1 Resina Epóxi e agente de cura

Foram estudados sistemas poliméricos formados por grupos epóxi e amina, utilizando o pré-polímero epoxídico diglicidil éter bisfenol-A (DGEBA), conhecido comercialmente por GY-279 e o agente de cura dietilenotriamina (DETA), conhecido por D.E.H-20. O peso equivalente epóxi do pré-polímero DGEBA GY 279 varia de 194 a 208 g/Eq, de acordo com dados técnicos disponíveis pela empresa.

3.1.2 Nanosílica (NS)

Nanopartículas de sílica foram utilizadas como carga na matriz polimérica, formando nanocompósitos DGEBA/DETA/NS. Os experimentos foram realizados com três (03) diferentes tipos de NS: duas amostras de sílica não-tratada, ou hidrofílica,

denominadas respectivamente por NS A e NS B e uma amostra de sílica tratada, ou hidrofóbica, denominada NS C. As amostras de NS foram fornecidas pela Cabot Latin America. A Tabela 3.1 apresenta as características analíticas dos tipos de NS estudados (dados fornecidos pela Cabot Latin America). A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática das partículas de NS hidrofílicas e hidrofóbicas.

Tabela 3.1. Características analíticas dos tipos de NS.

Características	Tipos de NS		
	NS A	NS B	NS C
Meio de tratamento	-	-	Polidimetil-siloxano
Tipo	Hidrofílica	Hidrofílica	Hidrofóbica
Superfície BET (m ² /g)	90±15	200±25	100±20
pH	3,8 – 4,3	3,8 – 4,3	-
Conteúdo de SiO ₂ (% em peso)	≥99,8	≥99,8	-
Cor	Branco	Branco	Branco
Estrutura por raios X	Amorfa	Amorfa	Amorfa

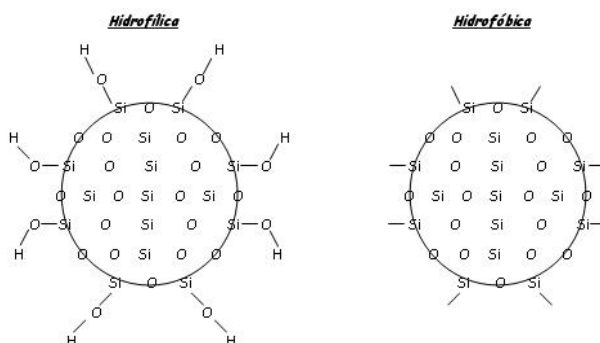


Figura 3.1. Representação esquemática da partícula de sílica hidrofóbica e hidrofílica.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação estequiométrica do sistema polimérico DGEBA/DETA e estudo dos intervalos limites da composição do material nanocompósito

As propriedades dos sistemas epoxídicos podem ser controladas por mudanças tanto de formulação quanto de condições de cura. As melhores propriedades são alcançadas quando se utilizam formulações estequiométricas. Nesta condição, o sistema consegue estrutura de rede mais completa porque alcança a conversão máxima (GONZÁLES-GARCIA *et al.*, 2005).

Para a obtenção das propriedades ótimas com resinas epóxi reativas e agentes de cura, a resina epóxi deve reagir com o agente de cura em quantidades estequiométricas. As relações estequiométricas podem ser calculadas da seguinte forma:

- 1) Para o cálculo do peso equivalente de hidrogeno ativo (PEHA) do agente de cura, usa-se a seguinte equação:

$$PEHA = \frac{MM_{ac}}{N^{\circ} \text{ de hidrogênios ativos}} \quad (3.1)$$

onde a MM_{ag} é a massa molecular do agente de cura.

- 2) O cálculo do PPE das aminas (partes em peso de agente de cura por 100 partes de resina) é dado por:

$$PPE \text{ da amina} = \frac{PEHA \times 100}{\text{Peso equivalente epoxi}} \quad (3.2)$$

Além da determinação da proporção estequiométrica, foi determinado o valor da entalpia máxima ($\Delta H_{\text{máx}}$) do sistema cuja metodologia consiste na realização de análises dinâmicas com temperatura variando de -50 a 220 °C, a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Essas análises foram realizadas com amostras nas quais as proporções de agente de cura são de: 11, 12, 13, 14, 15 e 20 partes por 100 partes de resina.

3.2.2 Preparação do material nanocompósito

O material nanocompósito foi preparado por meio da mistura simples dos componentes até a obtenção de um sistema homogêneo DGEBA/NS. Após obtenção do sistema homogêneo, o material foi preparado para realização das etapas de caracterização com a adição do agente de cura DETA em proporções adequadas.

3.2.3 Análise térmica do material nanocompósito

A cinética de uma reação ou transformação permite determinar a rapidez com que a conversão se processa, sendo a taxa de reação influenciada pela temperatura (T), concentração das espécies reativas, catalisadores e inibidores (MACHADO e MATOS, 2003).

Os métodos isotérmicos (fluxo de calor em função do tempo t) e não-isotérmicos, ou dinâmicos (fluxo de calor em função da temperatura) apresentam vantagens em relação aos métodos tradicionais devido à rapidez e a simplicidade para determinar os parâmetros cinéticos por DSC (MACHADO e MATOS, 2003).

Dependendo das entidades químicas envolvidas, a reação entre o pré-polímero epóxi e a amina pode ser representada tanto pela reação de *ordem n* quanto pela *autocatalítica* (PRIME, 1997). Portanto, o conhecimento da natureza do mecanismo de reação é decisivo na escolha do método a ser empregado, uma vez que os métodos não-isotérmicos usam a taxa de evolução de calor como parâmetro computacional, assumindo implicitamente que a reação não é *autocatalítica* nem é afetada pela variação do volume ou

da concentração dos reagentes. Ou seja, são métodos que se aplicam exclusivamente a reação de *ordem n* (MACHADO e MATOS, 2003).

Nos experimentos cinéticos não-isotérmicos (dinâmicos), as reações *autocatalíticas* e de *ordem n* geram curvas de DSC semelhantes entre si, com a formação de um pico exotérmico uniforme e monomodal à medida que a temperatura aumenta. O único meio de se determinar a natureza do mecanismo de reação por DSC é a realização de experimentos isotérmicos. Se a cinética for de *ordem n*, a reação química tem início tão logo a temperatura de reação é alcançada, e a taxa máxima de reação ocorre em t (tempo) = 0 (zero). As reações de cura autocatalítica são caracterizadas por apresentarem um máximo na taxa de reação entre 20 a 40 % da reação total de cura, obtida pela varredura isotérmica (COSTA *et al.*, 1999; MACHADO E MATOS, 2003).

De um modo geral, a reação de cura de termorrígidos não é limitada apenas por uma única reação. Obedece tanto a categoria de *ordem n* quanto a *autocatalítica*. Assim, a cinética química pode obedecer a uma ou ambas as categorias simultaneamente, dependendo da região de estudo escolhida no gráfico isotérmico gerado na análise térmica do DSC (COSTA *et al.*, 1999).

A equação básica (Equação 3.3) que relaciona a taxa de conversão da/dt à temperatura constante, com a concentração de um dos reagentes $f(\alpha)$ por meio da constante de velocidade k do sistema, é (COSTA *et al.*, 1999; MACHADO e MATOS, 2003):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3.3)$$

A equação de Arrhenius (Equação 3.4) fornece a relação da equação cinética com a temperatura expressa na constante da reação $k(T)$:

$$k(T) = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln[k(T)] = \ln Z - \frac{E}{RT} \quad (3.4)$$

onde E é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/mol K), T é a temperatura absoluta (K) e Z o fator de frequência, ou constante da taxa de reação (ou ainda “velocidade” da reação) à temperatura infinita (PRIME, 1981; COSTA *et al.*, 1999; MACHADO e MATOS, 2003).

3.2.3.1 Método Isotérmico

Para os sistemas que obedecem a cinética de cura de *ordem* n , a taxa de conversão, também chamada de grau de conversão, é função da concentração do reagente não reagido durante a reação, podendo ser representada pela Equação 3.5:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

onde α é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t , também chamado de fração de conversão, e n é a ordem da reação. O valor de n pode ser inteiro ou fracionário, raramente superior a 2. A Equação 3.3 passa a ser:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(1 - \alpha)^n \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[k(T)] + n \ln(1 - \alpha) \quad (3.6)$$

Nas reações autocatalíticas, onde o produto da reação (α) age como catalisador, um novo termo precisa ser incorporado à equação que define $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3.7)$$

onde m é a ordem da reação e $(m+n)$ é a ordem total da reação. A ordem da reação, de acordo com as definições, indica o número de átomos, moléculas ou grupos reativos cuja concentração determina a taxa da reação.

Como a taxa constante da velocidade da reação é função da temperatura, os cálculos dos parâmetros cinéticos necessitam de no mínimo três isotermas a temperaturas diferentes. Uma varredura dinâmica deve ser obtida para se verificar quais as temperaturas mais adequadas em que devam ser obtidas as isotermas, além de fornecer o valor do calor da reação total, ΔH_o , necessário nos cálculos. O ensaio deve ser realizado com taxa de aquecimento entre 5 a 10 °C/min. As temperaturas das isotermas são selecionadas com intervalos de 10 a 20 °C/min entre as temperaturas inicial de cura (T_i) e a temperatura correspondente ao pico (T_p).

O valor de α é determinado pela Equação 3.8:

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H} \quad (3.8)$$

onde $\Delta H = \Delta H_r + \Delta H_{iso}$, onde ΔH_p é o calor da reação parcial no tempo t , ΔH_r é o calor residual da reação, e ΔH_{iso} é o calor total da reação durante a cura isotérmica.

Substituindo a Equação 3.7 na Equação 3.3, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[k(T)] + m \ln(\alpha) + n \ln(1 - \alpha) \quad (3.9)$$

Esta expressão é utilizada para descrever processos autocatalíticos, contudo, este modelo autocatalítico não inclui explicitamente os efeitos da concentração do iniciador na taxa de cura e, o efeito de difusão controlada após a vitrificação (PRIME, 1981; COSTA *et al.*, 1999; MACHADO e MATOS, 2003).

3.2.3.2 Método Dinâmico

Ainda que a cinética de transformações térmicas seja usualmente descrita pela Equação 3.5, para condições não isotérmicas quando a temperatura varia com o tempo, com uma taxa constante de aquecimento $\beta = dT / dt$, é representada como segue:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (3.10)$$

onde A é o fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação e R é a constante dos gases. A equação de taxa (Equação 3.10) em forma integral pode ser expressa como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \int_0^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (3.11)$$

VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI (1996) encontraram que os métodos isoconversional oferecem uma maior exatidão na determinação da cinética de cura, onde é necessário realizar uma série de medidas com diferentes taxas de aquecimento. Assim, a aproximação permite a avaliação da energia de ativação sem a necessidade de conhecer o modelo cinético de reação. Escrevendo a Equação 3.9 em forma logarítmica para diferentes taxas de aquecimento β_i e considerando este a uma conversão constante, tem-se:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [A_\alpha f(\alpha)] - \frac{Ea_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (3.12)$$

onde o subscrito α se refere ao valor relacionado para uma conversão dada e i para uma taxa de aquecimento dada.

O método isoconversional identifica a dependência de Ea_α com α para uma reação, mas não origina o fator pré-exponencial e o modelo de reação. Assumindo que A , Ea e o modelo cinético em relação a uma conversão dada, os parâmetros cinéticos são os mesmos quando muda a temperatura, podem igualar-se as expressões 3.11 e 3.12 em relação a uma conversão dada:

$$g(\alpha) = t_\alpha A_\alpha e^{-\frac{Ea}{RT_0}} \quad (3.13)$$

$$g(\alpha) = \left(\frac{A_\alpha}{\beta} \right) \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (3.14)$$

onde é igualmente verdadeiro sob a condição isotérmica ($T_0 = \text{constante}$) e não isotérmica ($\beta = \text{constante}$). A solução simultânea de 3.13 e 3.14 para t_α produz:

$$t_\alpha = \left[\beta e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT_0}} \right]^{-1} \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT}} dT \quad (3.15)$$

onde T_α é um valor experimental da temperatura correspondente a uma conversão dada para uma taxa de aquecimento β . A Equação 3.15 permite calcular o tempo no qual uma dada conversão pode ser atingida a uma determinada temperatura.

De modo semelhante, a Equação 3.14 correspondente a diferentes taxas de aquecimento pode ser igualada para uma mesma conversão, conduzindo a:

$$\left(\frac{1}{\beta_1}\right) \int_0^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT}} dT - \left(\frac{1}{\beta_0}\right) \int_0^{T_{\alpha,0}} e^{-\frac{Ea_\alpha}{RT}} dT = 0 \quad (3.16)$$

onde β e T_α são valores experimentais. O $T_{\alpha,0}$ encontrado como a solução da Equação 3.16, é a temperatura à qual uma conversão dada será atingida a uma arbitrária taxa de aquecimento β_0 .

Solucionado as Equações 3.15 e 3.16 para diferentes conversões, é possível prever a dependência de α com t a uma temperatura arbitrária e/ou a dependência de α com T a uma determinada taxa de aquecimento. Cabe destacar que estas equações não incorporam o modelo cinético e o fator pré-exponencial, não sendo necessária a extrapolação de resultados experimentais para outro conjunto de condições.

Para realização das análises térmicas por DSC, foram realizadas análises isotérmicas para as temperaturas de 70, 80, 90, 100 e 110°C, num intervalo de tempo de 30 min, e análises dinâmicas, para as taxas de 2,5, 5, 10, 15 e 20 °C/min, a temperatura de 25 a 300 °C, com purga de gás nitrogênio (45 mL/min). As amostras, com massa variando entre 5 e 10 mg, foram colocadas em placas de alumínio de 40μL, com tampa furada, e fechadas sob pressão. As análises foram realizadas em calorímetro Mettler Toledo DSC 823e.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Determinação da proporção ótima DGEBA/DETA

Usando as equações 3.1 e 3.2, apresentadas anteriormente, determinamos o peso equivalente de hidrogênio ativo (PEHA) do agente de cura ($PEHA = 20,6$) e calculamos o PPE das aminas (partes em peso de agente de cura por 100 partes de resina), onde o peso equivalente em epóxi da resina é 194, obtendo um valor de 10,62 para o PPE_{DETA} . Porém, para avaliar a proporção ótima resina/agente de cura (DGEBA/DETA), necessária

para o estudo cinético, uma série de experimentos dinâmicos foram realizados variando a quantidade de agente de cura (DETA). A metodologia consiste na determinação da máxima entalpia (ΔH) como consequência da formação de diferentes estruturas de rede a diferentes proporções de componentes na mistura. A Figura 3.2 mostra os valores de entalpia para as diferentes proporções analisadas. Para facilitar a preparação das amostras de material, consideramos a proporção estequiométrica como sendo 11 partes de DETA para 100 partes de resina.

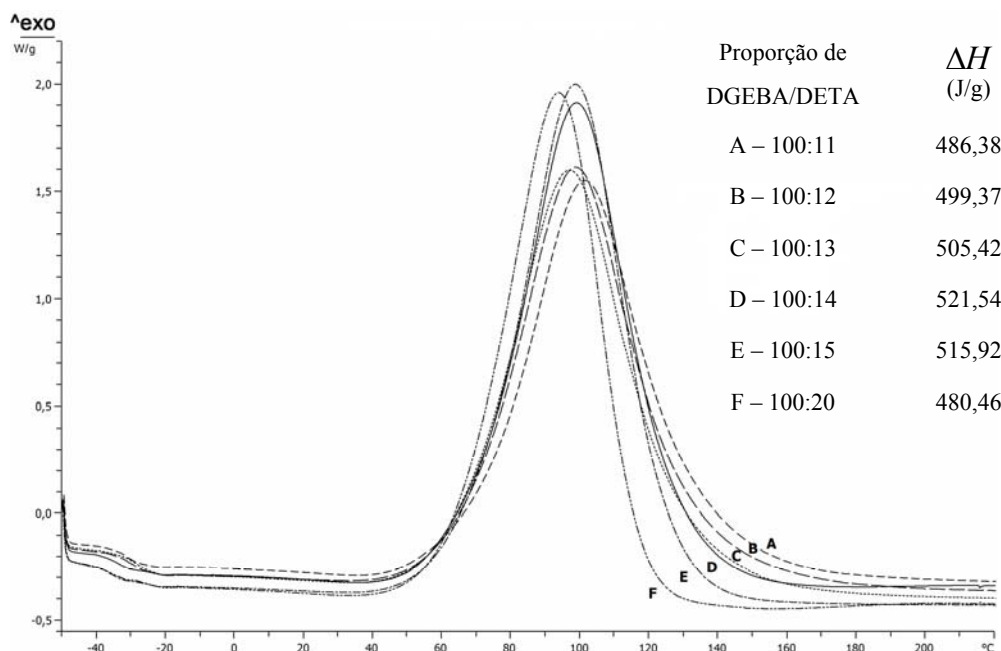


Figura 3.2. Análises dinâmicas com diferentes valores de entalpia para as proporções analisadas.

Analisando os resultados apresentados na Figura 3.2, observa-se que a composição que apresenta o maior valor de entalpia corresponde à proporção 100 partes de DGEBA e 14 partes de DETA, com um valor de 521,54 J/g. Apesar dos cálculos estequiométricos indicarem a melhor proporção como sendo composta de 11,5 partes de agente de cura para 100 partes de resina epóxi, de acordo com o resultado anterior, obtém-se maior energia com a proporção 100:14. Ocorre que a liberação de calor durante o processo de cura deve-se à formação de ligações cruzadas entre os grupos amina e epóxi, e quantidades maiores de agente de cura devem ser adicionadas para que todos os anéis epoxídicos sejam consumidos na reação já que outras reações podem ocorrer (COLE, 1991; COLE *et al.*, 1991).

Os componentes foram misturados com agitação manual contínua até obter uma mistura homogênea. Foram realizadas análises dinâmicas, com temperatura variando de -50 a 220 °C, a uma taxa de aquecimento 10 °C/min e purga de gás nitrogênio de 45 mL/min. As amostras, com massa variando entre 5 e 10 mg, foram colocadas em placas de alumínio de 40µL, com tampa furada, e fechadas sob pressão. As análises foram realizadas em calorímetro Mettler Toledo DSC 823e. Podemos supor que o erro experimental cometido devido ao calor não detectado pelo calorímetro seja desprezível, já a temperatura baixa garante que a reação não começou.

3.3.2 Análise dinâmica

Os sistemas estudados, DGEBA/DETA, DGEBA/DETA/NS A, DGEBA/DETA/NS B e DGEBA/DETA/NS C, foram submetidos a condições dinâmicas de cura para diferentes taxas de aquecimento: 2,5, 5, 10, 15 e 20 °C/min, com temperatura variando de 25 a 300 °C, com purga de gás nitrogênio (45 mL/min). As variações do fluxo de calor e da temperatura para diferentes taxas de aquecimento para os sistemas estudados são apresentados na Figura 3.3. As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam uma comparação entre os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B e os sistemas DGEBA/DETA/NS A, DGEBA/DETA/NS C, respectivamente.

Analisando as Figuras 3.3 a 3.5 observa-se que, de modo geral, a presença da NS no sistema acelera a reação, uma vez que há uma diminuição da temperatura de pico (T_p) para os sistemas que contêm NS em comparação ao sistema DGEBA/DETA puro, como observado por estudo realizado por GHAEMY e colaboradores (2007). O mesmo ocorre para temperatura inicial de cura (T_i) e temperatura final de cura (T_f). Esse comportamento sugere que a NS atua como catalisador da reação entre o diglicidil éter bisfenol-A e a amina. Para uma melhor visualização do efeito de T nos sistemas estudados, a Tabela 3.2 apresenta T_i , T_p e T_f .

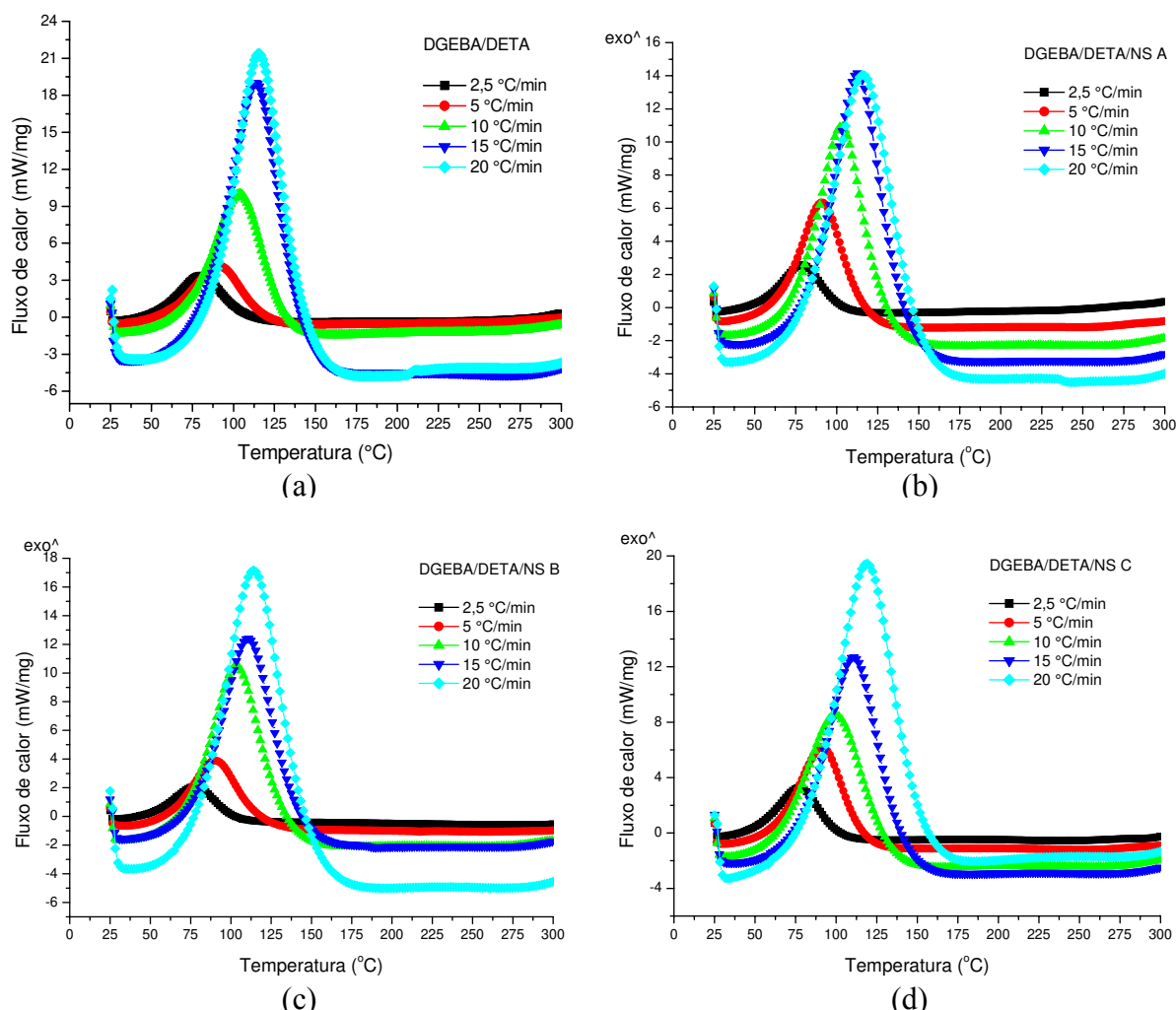
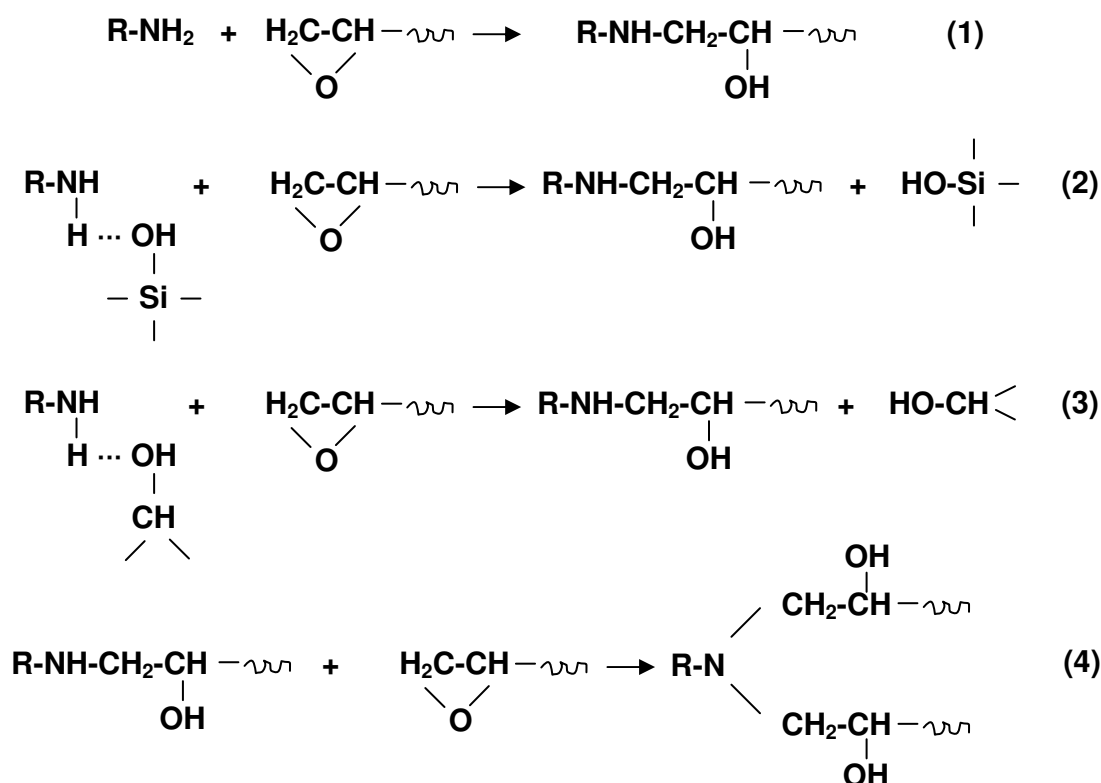


Figura 3.3. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C para diferentes taxas de aquecimento.

Sabe-se que as propriedades de um material nanocompósito (ou híbrido) não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, pois existe um sinergismo entre as fases que dependem da natureza química dos constituintes orgânicos e inorgânicos, no nosso caso epóxi e nanosílica, e do tamanho e morfologia das fases. Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da ligação entre elas é muito significativa (JOSÉ e PRADO, 2005).

O pico exotérmico apresentado pelo termograma DSC é causado pela soma das reações mostradas no Esquema 3.1, como observado por GHAEMY e colaboradores

(2007): i) reações não-catalíticas (reações 1 e 4) ou catalíticas (reações 2 e 3) entre as aminas primárias e secundárias com grupos epoxídicos, produzem aminas secundárias e terciárias e grupos hidroxila. A reação catalítica entre os grupos amina e epóxi podem ser realizadas pela ação catalítica dos grupos hidroxila presente nas superfícies das nanopartículas de sílica e produzidas durante a reação de abertura do anel epoxídico.



Esquema 3.1. Reações catalíticas e não-catalíticas que ocorrem nos sistemas DGEBA/AMINA/NS.

Comparando o sistema DGEBA/DETA/NS A e o sistema DGEBA/DETA/NS B (Figura 3.4), observa-se que o sistema no qual a NS B está incorporada, de modo geral, apresenta uma T_p menor que o sistema no qual a NS A está presente. Esse comportamento indica que a NS B atua como catalisadora do sistema, devido ao fato de apresentar elevada área superficial, em comparação a NS A. A elevada área superficial da NS B aumenta a sua capacidade de promover a formação de ligações de hidrogênio devido a presença de uma maior quantidade de grupos hidroxilas disponíveis no sistema, aumentando o número de ligações cruzadas formadas no processo de cura. Outra observação importante diz respeito

a viscosidade dos sistemas antes da cura. Os sistemas que contém a NS B em sua composição apresentam alta viscosidade, característica indesejável para utilização no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho, devido à necessidade de baixa viscosidade para facilitar a deposição camada a camada e nivelamento da superfície. O sistema DGEBA/DETA/NS A, por apresentar uma área superficial menor que a NS B, pode ser incorporada ao sistema em grandes quantidades (5 e 7% em peso) sem aumentar muito a viscosidade.

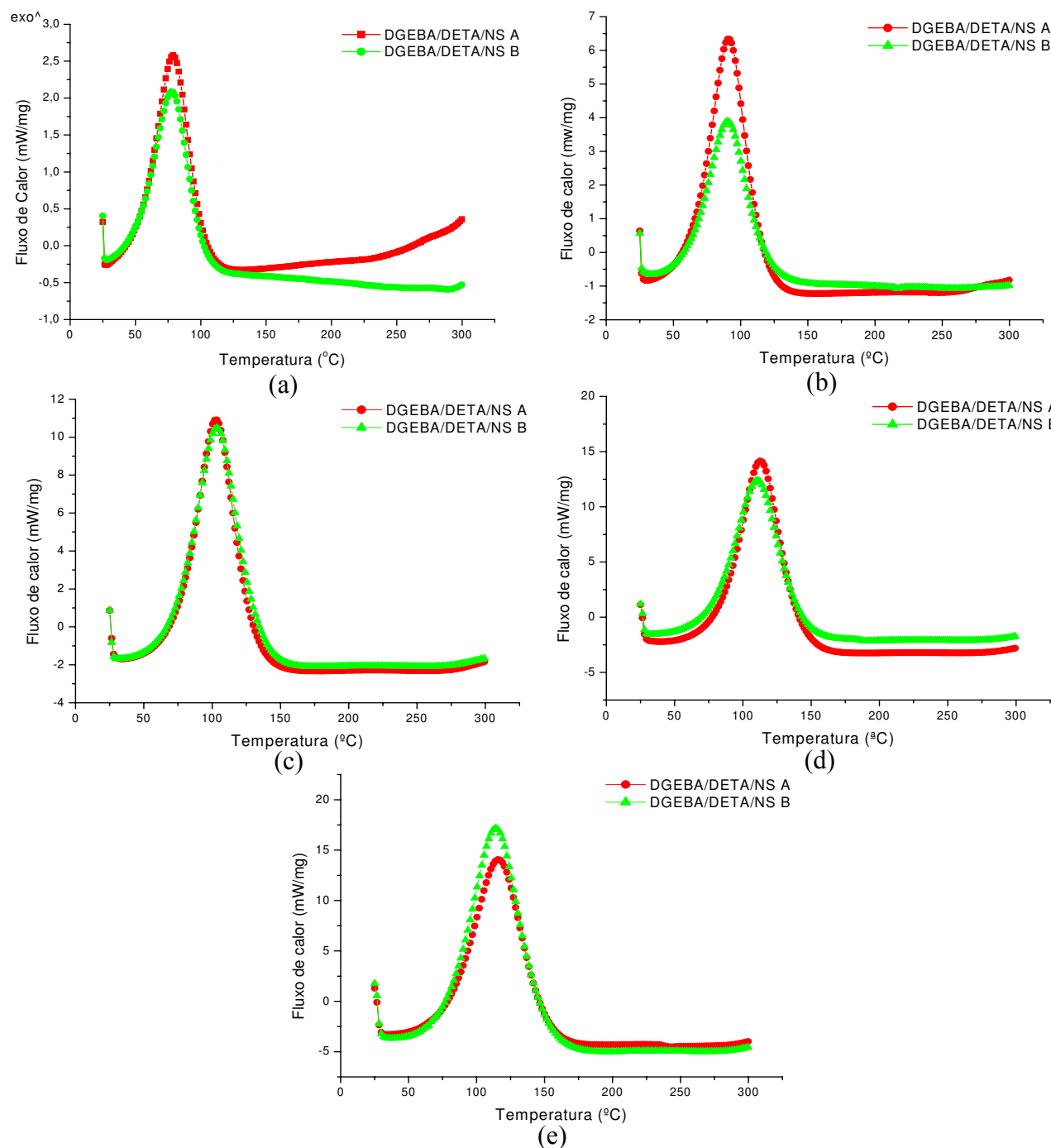


Figura 3.4. Comparação do perfil da curva dinâmica em função da temperatura para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B para diferentes taxas de aquecimento: (a) 2,5 °C/min, (b) 5 °C/min, (c) 10 °C/min, (d) 15 °C/min e (e) 20 °C/min.

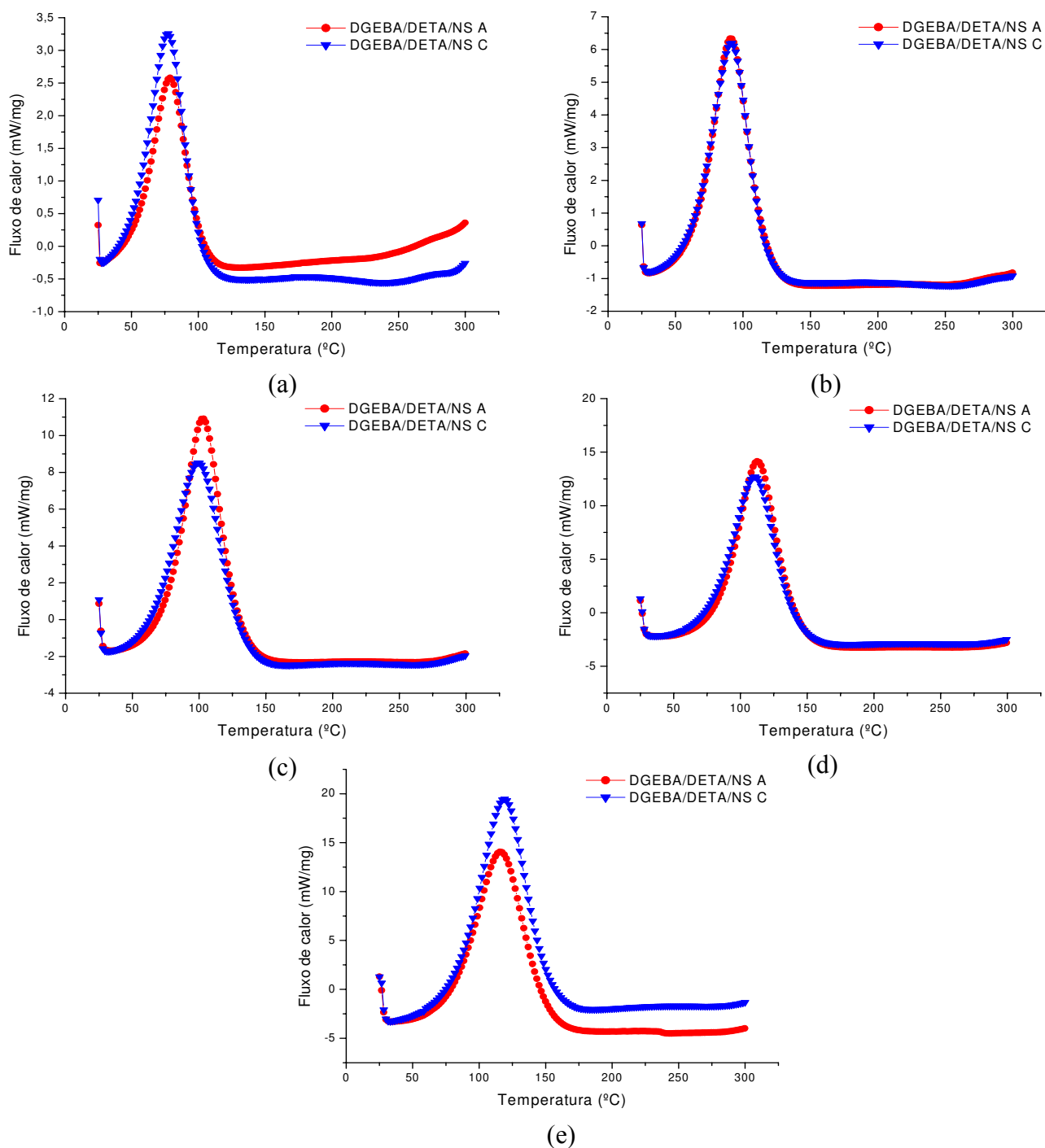


Figura 3.5. Comparação do perfil da curva dinâmica em função da temperatura para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C para diferentes taxas de aquecimento: (a) 2,5 °C/min, (b) 5 °C/min, (c) 10 °C/min, (d) 15 °C/min e (e) 20 °C/min.

Tabela 3.2. Temperatura inicial, temperatura de pico e temperatura final para os sistemas estudados.

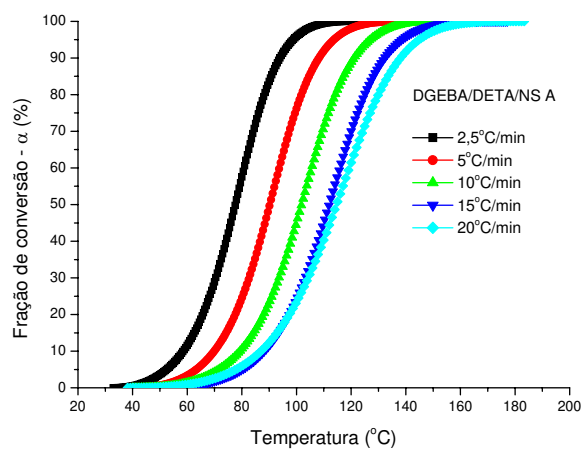
Composições	Taxa de aquecimento (°C/min)	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)
DGEBA/DETA	2,5	43,1	79,75	111,25
	5	52	91,16	121
	10	63	103,41	132
	15	77	113,8	141,02
	20	80	115,91	144
DGEBA/DETA/NS A	2,5	43,42	78,89	104,33
	5	57,58	91,08	117,08
	10	68,5	102,78	130
	15	77,5	113,8	140,51
	20	80,01	115,57	145,02
DGEBA/DETA/NS B	2,5	42	77,87	101,5
	5	57,58	90,4	118,5
	10	67	103,43	134,5
	15	70	110,52	143,5
	20	78,34	114,06	145,2
DGEBA/DETA/NS C	2,5	40,58	77,2	101,5
	5	56,17	91,49	117,08
	10	64	99,34	128,5
	15	74,5	110,78	139,01
	20	75	118,83	156,67

Observando a Figura 3.5 e fazendo uma comparação entre os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C percebe-se que o sistema que apresenta a NS C em sua composição apresenta uma T_p maior que o sistema em que a NS A está presente. Tal comportamento deve-se ao fato da NS C apresentar um tratamento superficial

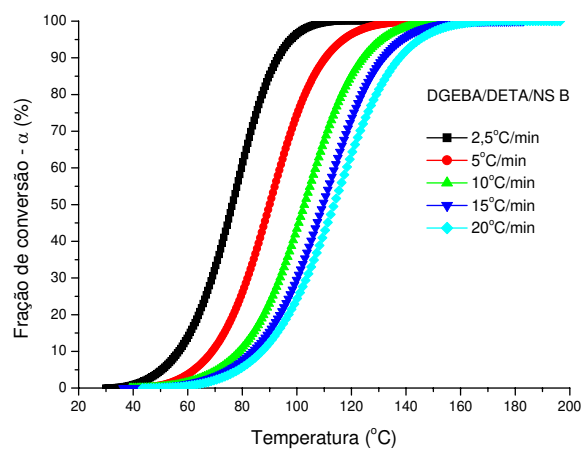
que garante a hidrofobicidade das nanopartículas e, os grupos siloxanos presentes na superfície das partículas, originários desse tratamento, impedem a formação de ligações entre as nanopartículas e o pré-polímero DGEBA. Esse fato conduz a um sistema de alta viscosidade, antes da cura, devido a uma possível estabilização estérica do sistema, caracterizada pela adsorção superficial do DGEBA às nanopartículas. Essa adsorção dificulta a aproximação das nanopartículas, aumenta a viscosidade do sistema e mantém as partículas dispersas no meio, garantindo assim um sistema homogêneo por mais tempo. Comparando os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C, podemos dizer que a NS A apresenta características adequadas para uso no processo ELI uma vez que apresenta menor viscosidade e atua de forma mais adequada como agente catalisador do sistema, determinado pela menor T_p .

Dentre as classes de nanocompósitos existentes, o sistema estudado encontra-se na classe I. Nessa classe, os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de ligações de hidrogênio, força de van der Waals ou ligações iônicas (Capítulo 2). Acredita-se que o sistema DGEBA/DETA/NS, pode originar a formação de duas redes tridimensionais independentes, uma rede epóxi e uma rede de NS. Segundo JOSÉ e PRADO (2005), estudos disponíveis na literatura mostram que a mistura de uma resina epóxi curada com uma amina polifuncional e sílica, preparada a partir da hidrólise e condensação do tetraetoxissilano (TEOS), apresenta um produto com características de uma rede polimérica interpenetrante. É possível que o sistema estudado apresente comportamento semelhante, uma vez que, nanopartículas de sílica pirogênica, devido a sua pequena dimensão, tem forte tendência de formar agregados, quando em meio líquido, que se unem gerando uma rede tridimensional.

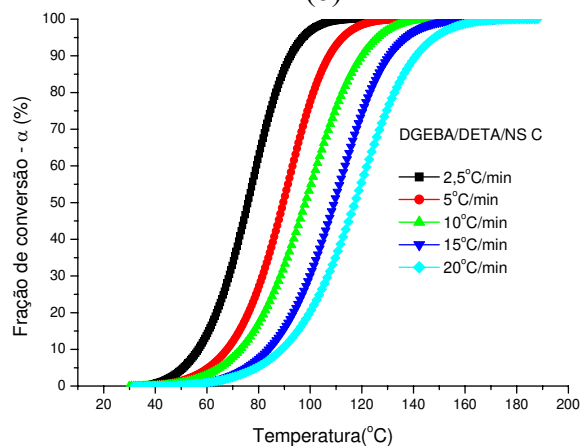
A Figura 3.6 mostra a conversão obtida experimentalmente para os sistemas que contém NS estudados. Observa-se que quanto menor a taxa de aquecimento, a conversão do sistema inicia em T mais baixas. Esse comportamento justifica-se pelo fato de que quanto menor a taxa de aquecimento, maior o tempo em que o material permanece submetido a ação do calor e melhor é a distribuição de energia, favorecendo a cura do sistema.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.6. Conversão em função da temperatura para os sistemas: (a) DGEBA/DETA/NS A, (b) DGEBA/DETA/NS B e (c) DGEBA/DETA/NS C para diferentes taxas de aquecimento.

A Figura 3.7 mostra a energia de ativação (E_A) calculada pelo método de Vyazovkin (Equação 3.12) para as composições DGEBA/DETA/NS estudadas.

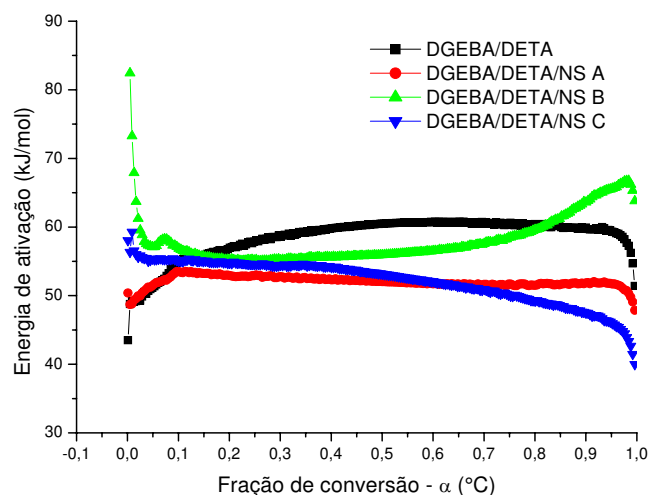


Figura 3.7. Energia de ativação para os sistemas DGEBA/DETA/NS estudados.

Pode-se observar que quando a reação ocorre a E_A diminui significativamente devido ao efeito autocatalítico que aumenta a taxa de reação, diminui o volume livre e a mobilidade das espécies reativas. Os valores de E_A avaliados experimentalmente são razoáveis e consistentes com as estimativas da literatura para as energias de ativação. A determinação da E_A , nesse estudo, está diretamente relacionada com a aplicação do material no processo ELI, uma vez que, com os dados de E_A podemos determinar a energia a ser utilizada pelo laser de CO_2 . Observa-se na Figura 3.7 que a incorporação da NS A e NS C na composição do sistema DGEBA/DETA diminui a E_A do sistema.

Ao resolver as equações do método Vyazovkin, descrito anteriormente para as conversões diferentes, é possível determinar a conversão (α) com a temperatura (t) e/ou a dependência da conversão com a temperatura na taxa de aquecimento desejada. Vale a pena ressaltar que essas equações não incorporam o modelo cinético $f(\alpha)$ e o fator pré-exponencial não é necessário na extrapolação de resultados experimentais para um conjunto diferente de condições. Na Figura 3.8 observa-se a conversão em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A, DGEBA/DETA/NS B e DGEBA/DETA/NS C, para diferentes temperaturas. A análise dos gráficos nos permite concluir que quanto maior a T de aquecimento, mais rápida a reação ocorre.

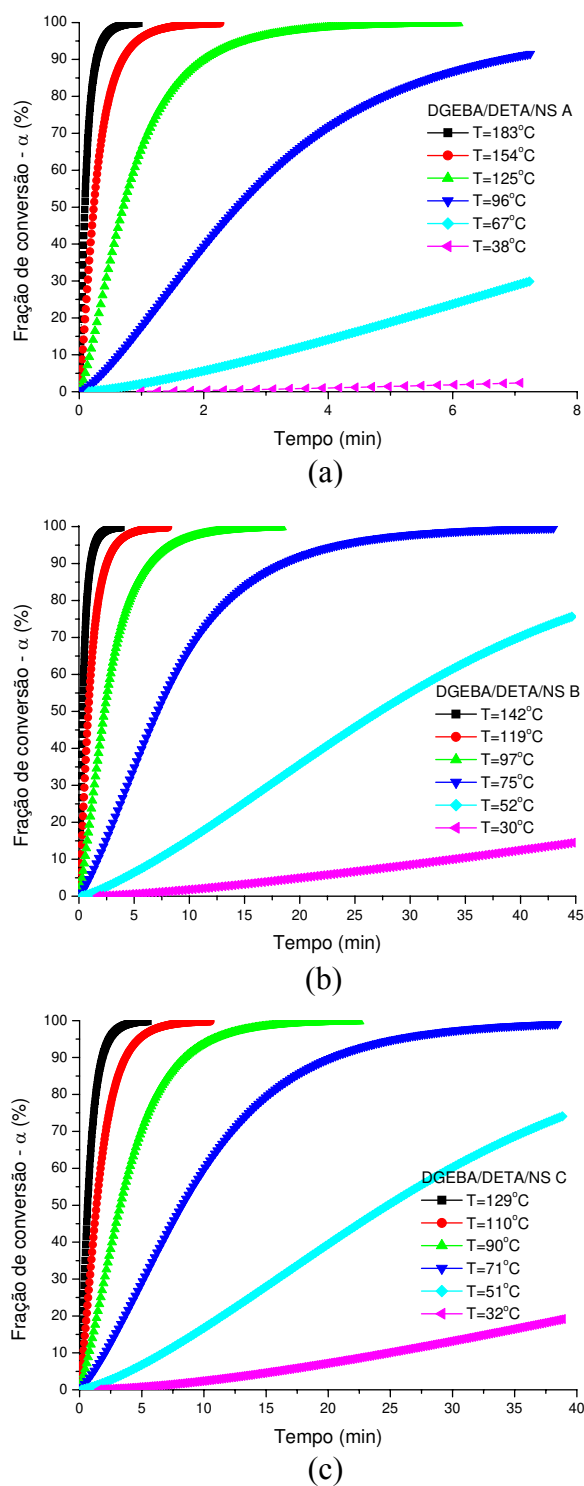


Figura 3.8. Conversão em função do tempo para os sistemas: (a) DGEBA/DETA/NS A, (b) DGEBA/DETA/NS B e (c) DGEBA/DETA/NS C para diferentes temperaturas.

Segundo Ghaemy e colaboradores (2007), o grau de conversão indica uma autoaceleração nas fases iniciais do processo de reação do sistema, tal como observado

pelas curvas apresentadas nos gráficos da Figura 3.8. A cura de materiais termofixos, geralmente envolve transição de baixo peso molecular em estado líquido ou borrachoso a um estado vítreo amorfo com peso molecular infinito, fenômeno chamado de vitrificação. A cinética química na região próxima a vitrificação é muitas vezes limitada por difusão e/ou controle da mobilidade. Em princípio, a reação pode proceder a um ponto ($T_g > T_{cura}$), onde todos os movimentos da cadeia cessam e a reação não mais se prolonga devido à ausência completa de mobilidade das cadeias poliméricas. Isto leva a uma conversão final inferior à unidade de difusão em condições controladas. A conversão final também pode ser menor devido ao fato de os grupos reativos restantes não poderem reagir mesmo na ausência de qualquer impedimento de difusão.

3.3.3 Análise isotérmica

A Figura 3.9 apresenta o perfil de curva isotérmico obtido para os sistemas estudados, DGEBA/DETA, DGEBA/DETA/NS A, DGEBA/DETA/NS B e DGEBA/DETA/NS C, para as temperaturas de 70, 80, 90, 100 e 110°C. As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam a comparação do perfil de curva isotérmico entre o sistema DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B e o sistema DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C, respectivamente. As temperaturas para realização das análises isotérmicas foram determinadas com base nas análises dinâmicas, escolhendo-se as temperaturas que se aproximam da T_p .

Analizando os gráficos das Figuras 3.9 a 3.11, observa-se que, de modo geral, quanto maior a temperatura a qual o material é submetido, maior a quantidade de energia térmica fornecida ao sistema e, conseqüentemente, menor o tempo necessário para que a reação ocorra. Percebe-se também que os sistemas nos quais a NS A foi incorporada liberam uma menor quantidade de energia, comparado aos outros sistemas estudados, durante o processo de cura. Esse comportamento deve-se, possivelmente, ao fato de que a presença de grupos hidroxilas em sistemas epóxi-amina acelera significativamente a reação entre o diglicidil éter e a amina, como mencionado anteriormente. Nesse caso, os grupos hidroxilas comportam-se como catalisadores da reação e não como consumidores de grupos epóxi em competição com o grupo amina.

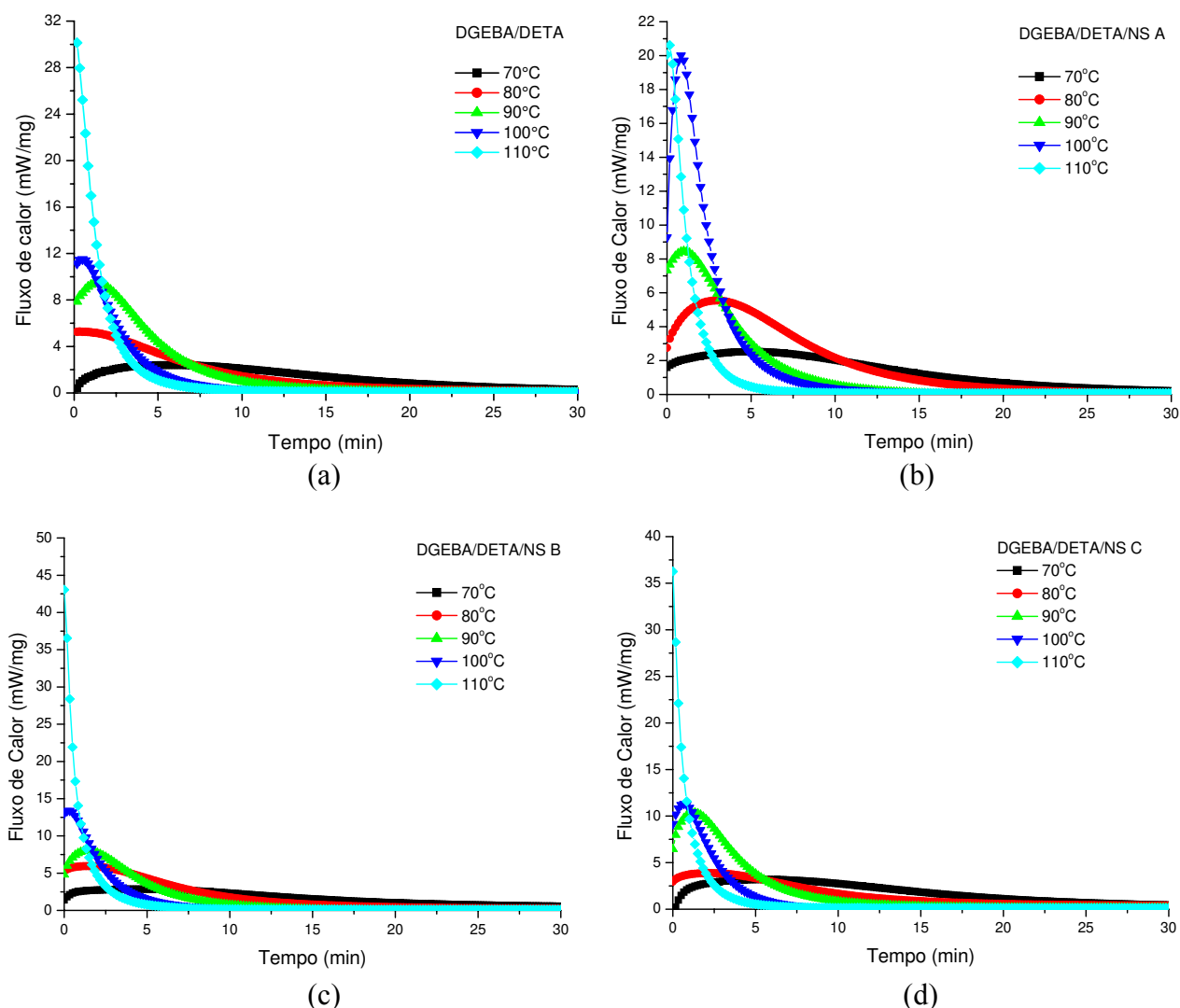


Figura 3.9. Perfil de curva isotérmico para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas.

Segundo COSTA e colaboradores (1999), estudos relatados na literatura mostram que grupos hidroxilas gerados durante a reação ou provenientes da adição de solventes ou outros catalisadores, ou pela presença de impurezas e até mesmo de umidade, aceleram a reação entre o diglicidil éter e a amina. A conversão tanto da amina primária em secundária quanto da amina secundária em terciária, ocorre ao acaso, isto é, as taxas de reação são indistinguíveis entre si. Pode-se dizer, portanto, que como tais reações ocorrem simultaneamente, somente uma delas pode ser detectada e, por isso, apenas uma delas é observada na curva de DSC. Embora os grupos hidroxila presentes na NS atuem como

catalisador do sistema epóxi-amina, a NS tem a propriedade de diminuir a isoterminia do sistema.

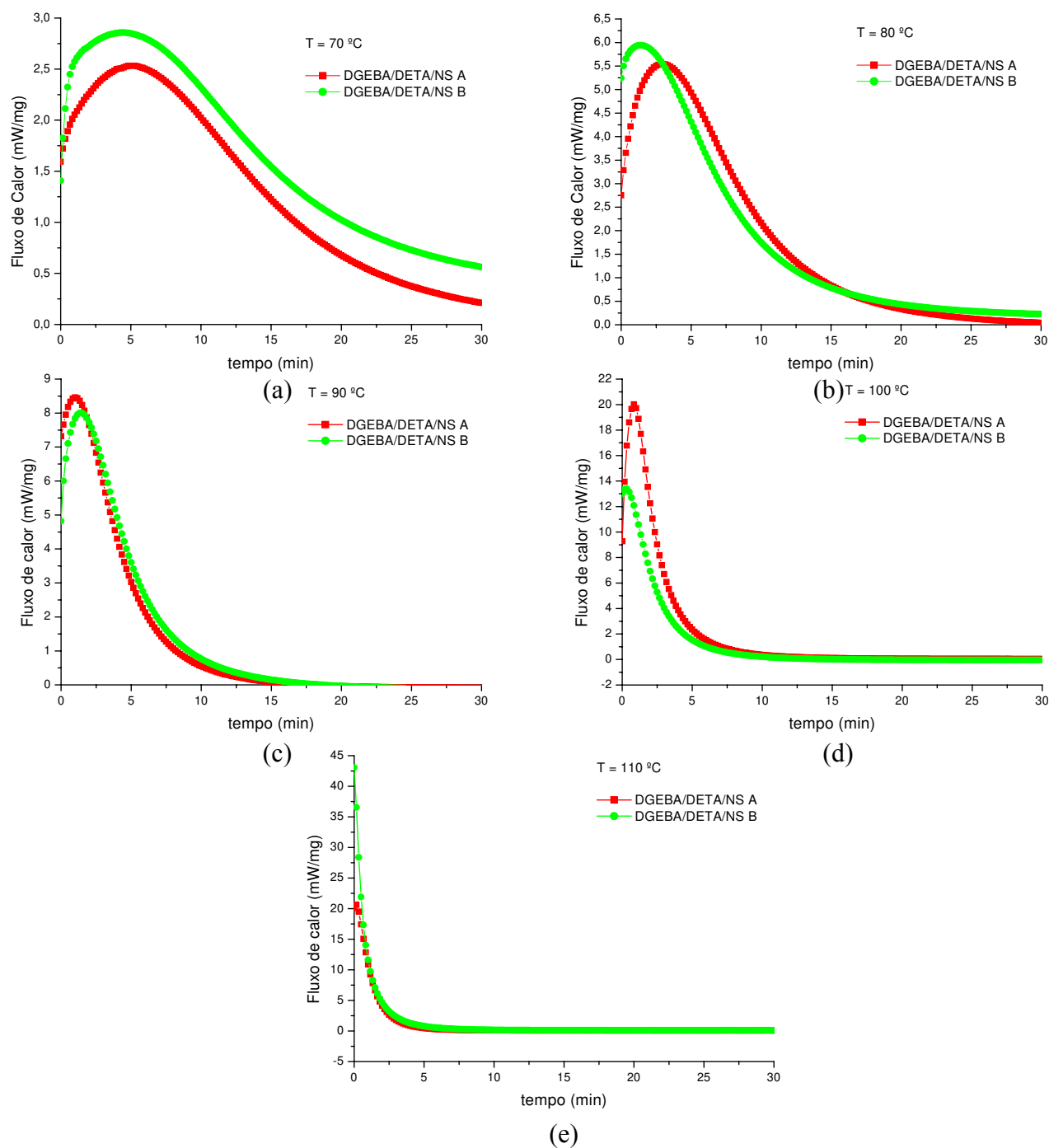


Figura 3.10. Comparação do perfil de curva isotérmico para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

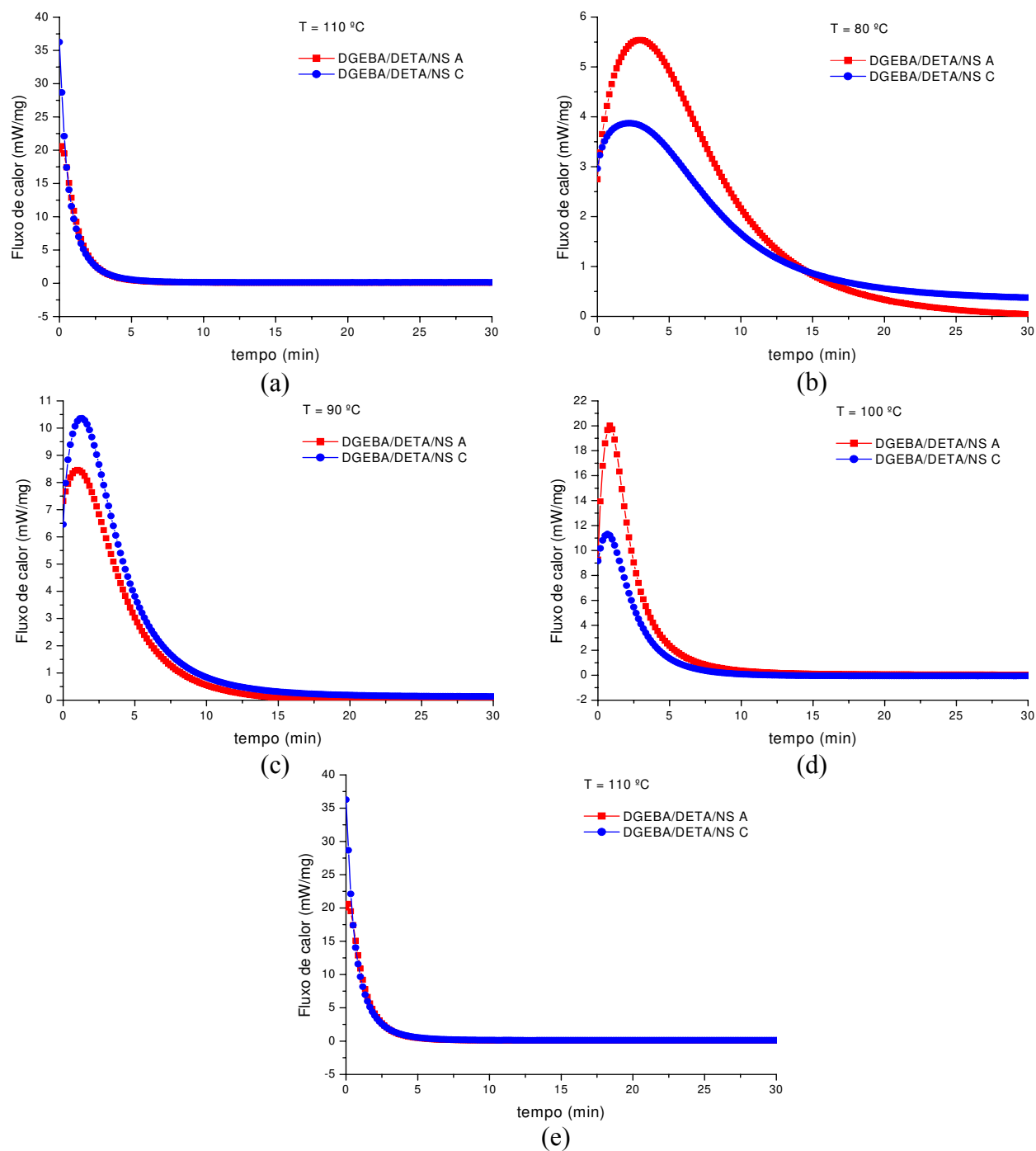


Figura 3.11. Comparação do perfil de curva isotérmico para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

A reação de cura de materiais termofixos, de modo geral, não é limitada apenas por uma única reação, obedecendo tanto a categoria de ordem n quanto a auto-catalítica. Assim, a cinética química pode obedecer a uma ou as duas categorias simultaneamente (COSTA *et al.*, 1999). Supondo que um dos fenômenos que ocorre é a formação de ligações cruzadas (rede tridimensional), a velocidade de reação a partir da velocidade de geração de calor é calculada a partir da Equação 3.9.

Aplicando a Equação 3.9 obtém-se o grau de conversão (fração de conversão - α) em função do tempo t . Como mostram as Figuras 3.12 a 3.14, a fração de conversão (α) cresce muito rapidamente nos primeiros minutos do processo de cura até atingir o máximo de conversão, e a partir deste valor, pode-se considerar que a velocidade da reação diminui, já que α se mantém praticamente constante e independente do tempo. Esse comportamento é devido ao aumento do peso molecular, uma vez que as cadeias começam a se ramificar e formar as ligações cruzadas, o que diminui a mobilidade das cadeias, em função da vitrificação. Observa-se também que, à medida que a T de aquecimento aumenta, a taxa de cura e a conversão alcançada é maior. A análise dos gráficos mostra ainda que a conversão dos sistemas estudados para temperaturas mais baixas (70 e 80 °C) ocorre mais lentamente.

Durante o processo de cura do material nanocompósito, é importante levar em consideração a taxa de cura como função de α , T e t , uma vez que a T a qual uma reação química ocorre afeta sensivelmente a velocidade da reação. Como se pode observar nos gráficos das Figuras 3.12 a 3.14, a reação de cura é mais rápida quanto maior for a temperatura a qual o sistema é submetido. Este comportamento sugere que a velocidade de reação está associada à energia cinética total das moléculas, ou seja, a reação ocorre mais rapidamente à medida que um maior número de moléculas atinge um valor mínimo de energia necessária para saírem de um estado inicial para o estado final. Esta energia é a *energia de ativação* E_A , que é a energia mínima, de movimento relativo, necessária para que ocorra uma reação. A energia de ativação é a energia necessária para formar o complexo ativado (produto) a partir dos reagentes e é o fator de maior importância na determinação da velocidade de reação utilizando a equação de Arrhenius (Equação 3.4).

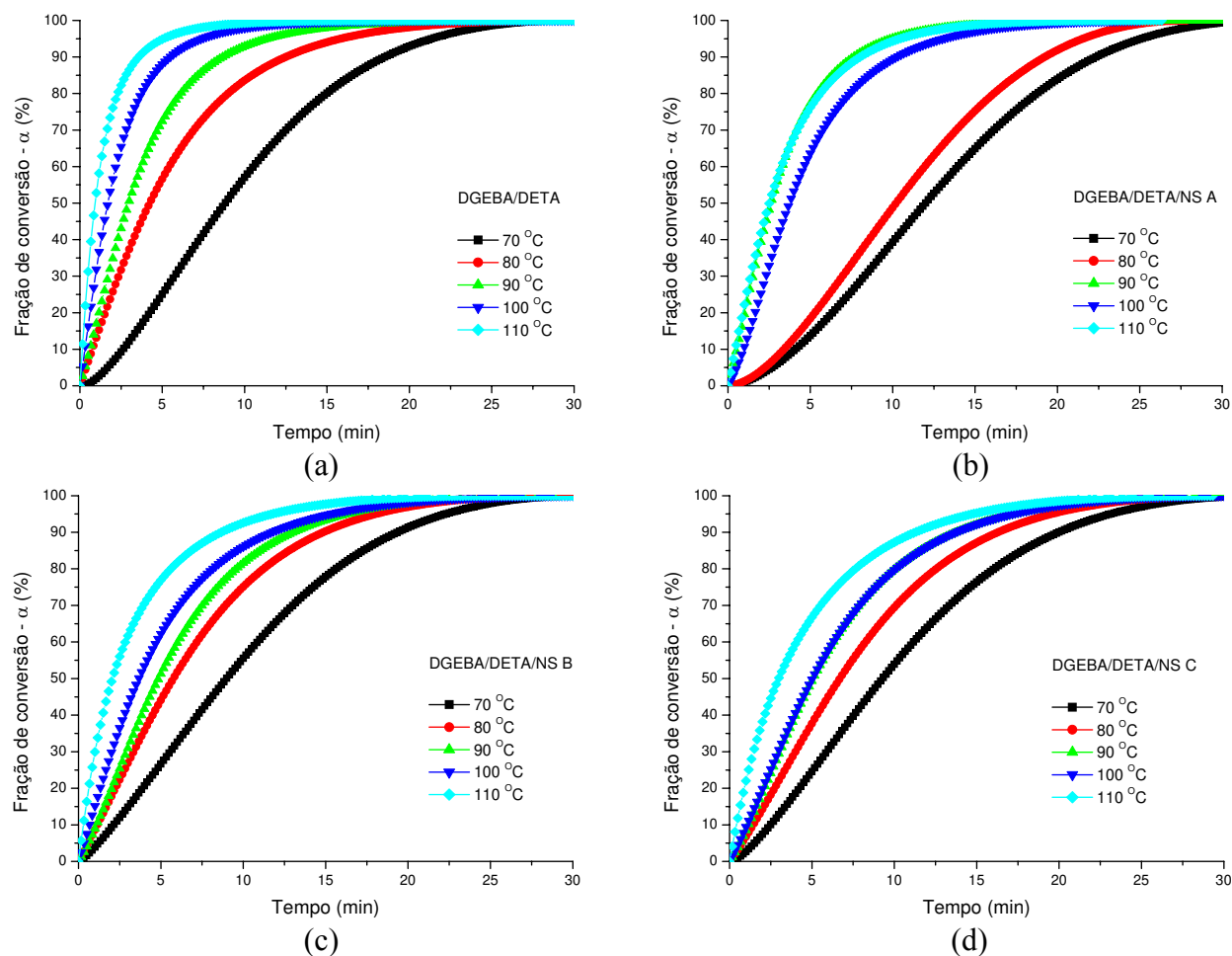


Figura 3.12. Fração de conversão (α) em função do tempo para os sistemas estudados: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas.

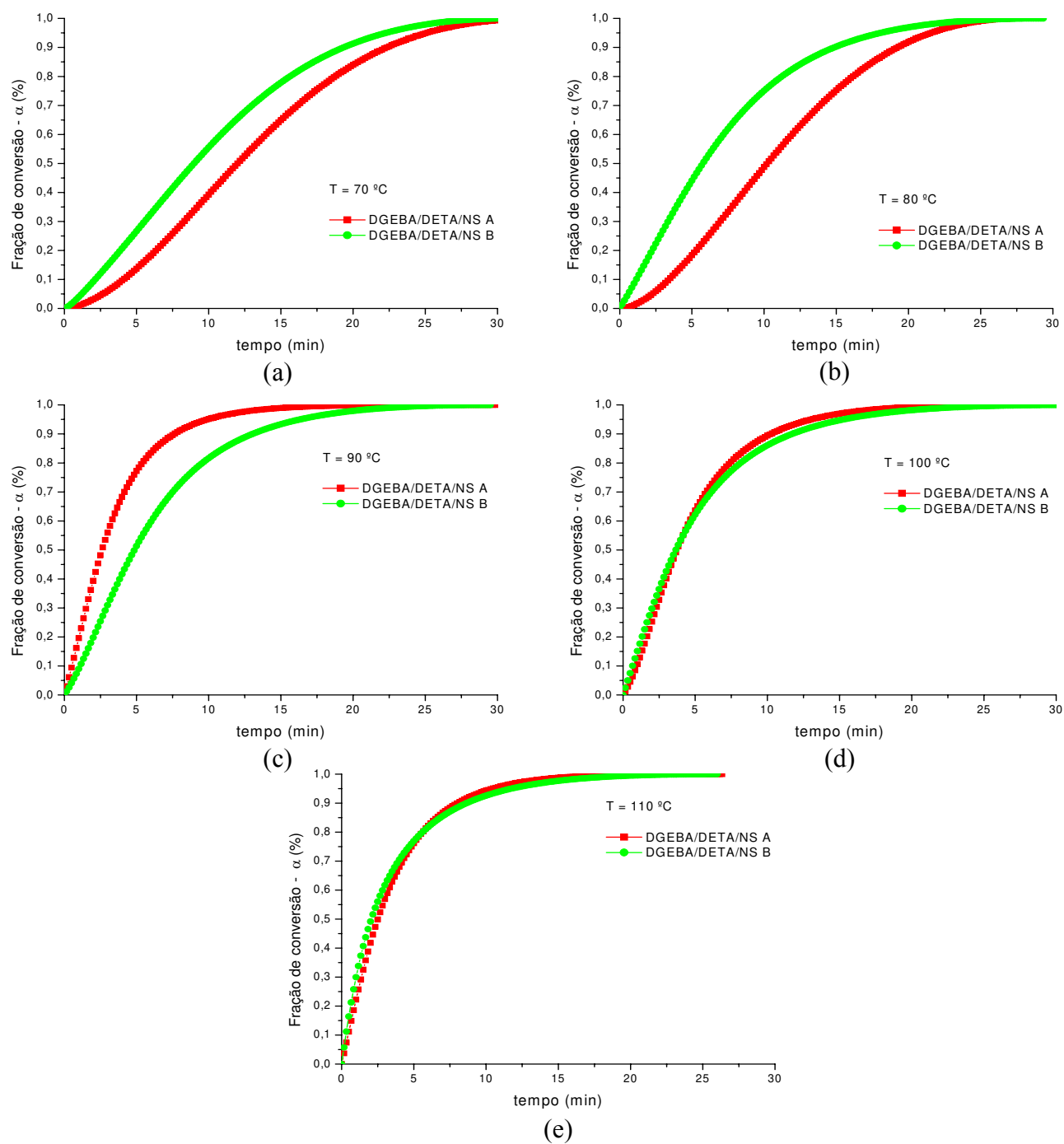


Figura 3.13. Comparação da fração de conversão em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

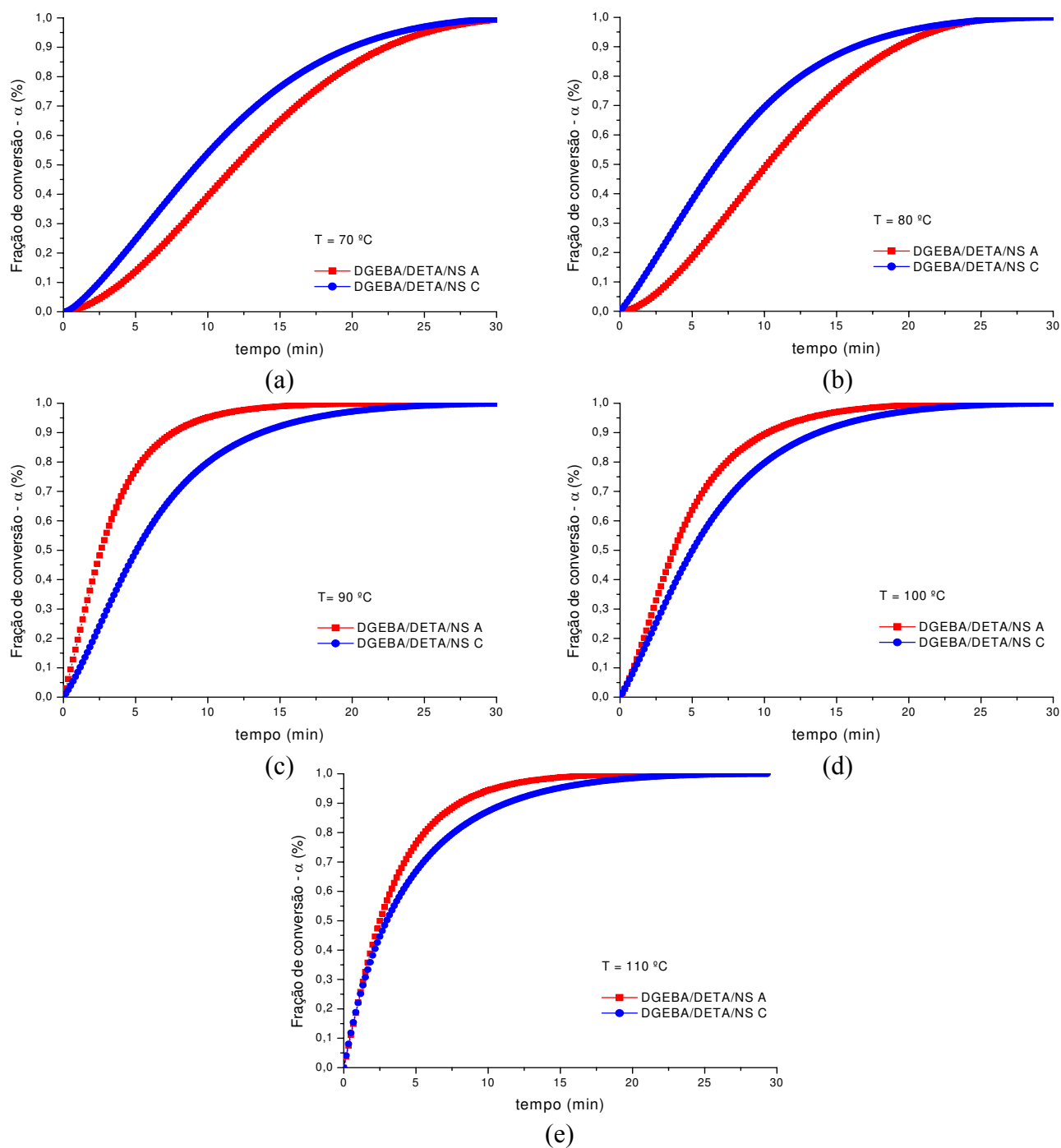


Figura 3.14. Comparação da fração de conversão em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/L90 e DGEBA/DETA/TS720 em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

A Figura 3.15 apresenta a taxa de reação $d\alpha/dt$, em função do t para diferentes temperaturas isotérmicas de cura, dos sistemas estudados. Assim como observado nas Figuras 3.9 a 3.11 quanto maior a temperatura, maior é a taxa de reação $d\alpha/dt$ e mais rápida a reação ocorre. As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam a comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo entre o sistema DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B e o sistema DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C, respectivamente.

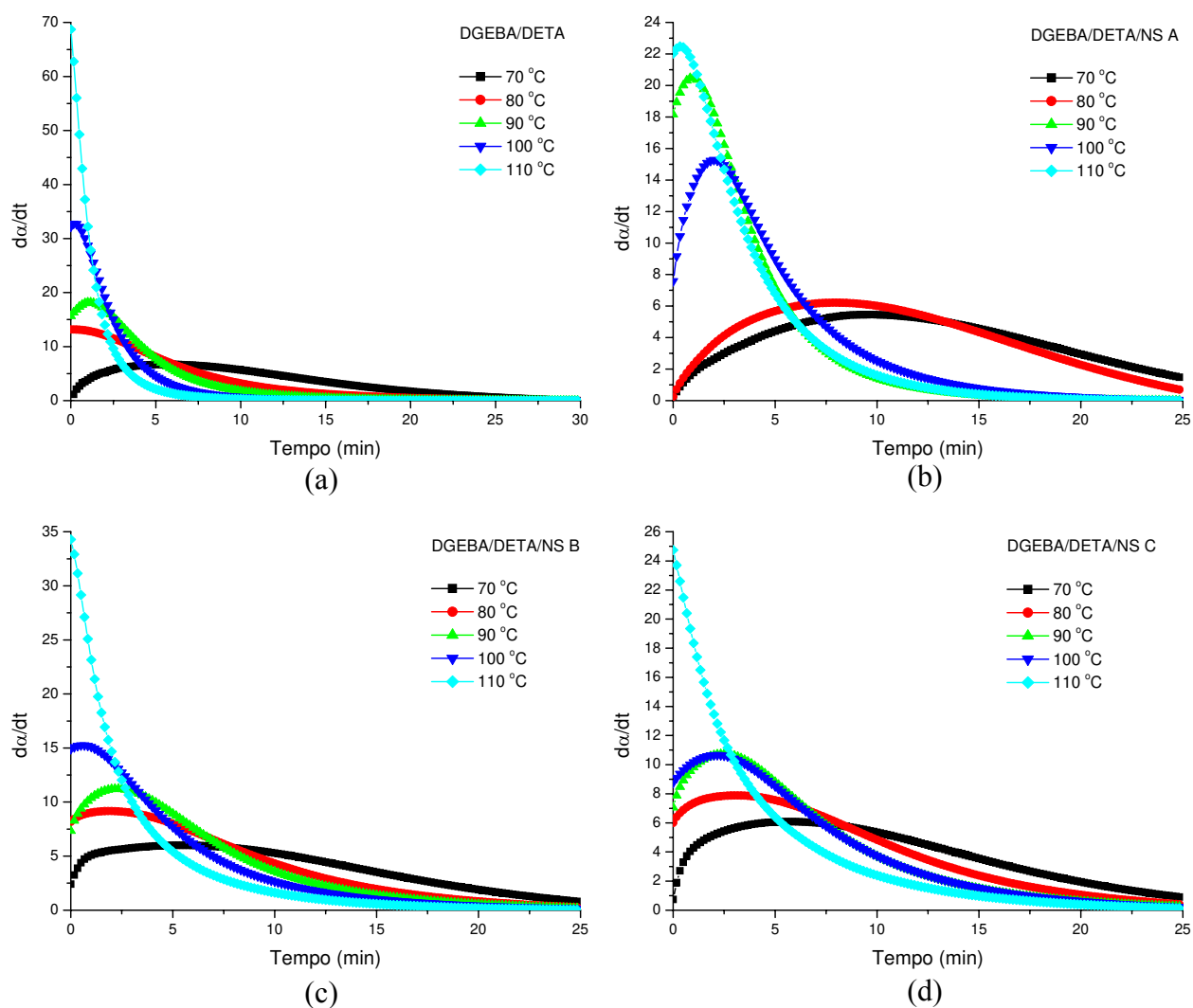


Figura 3.15. Taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas.

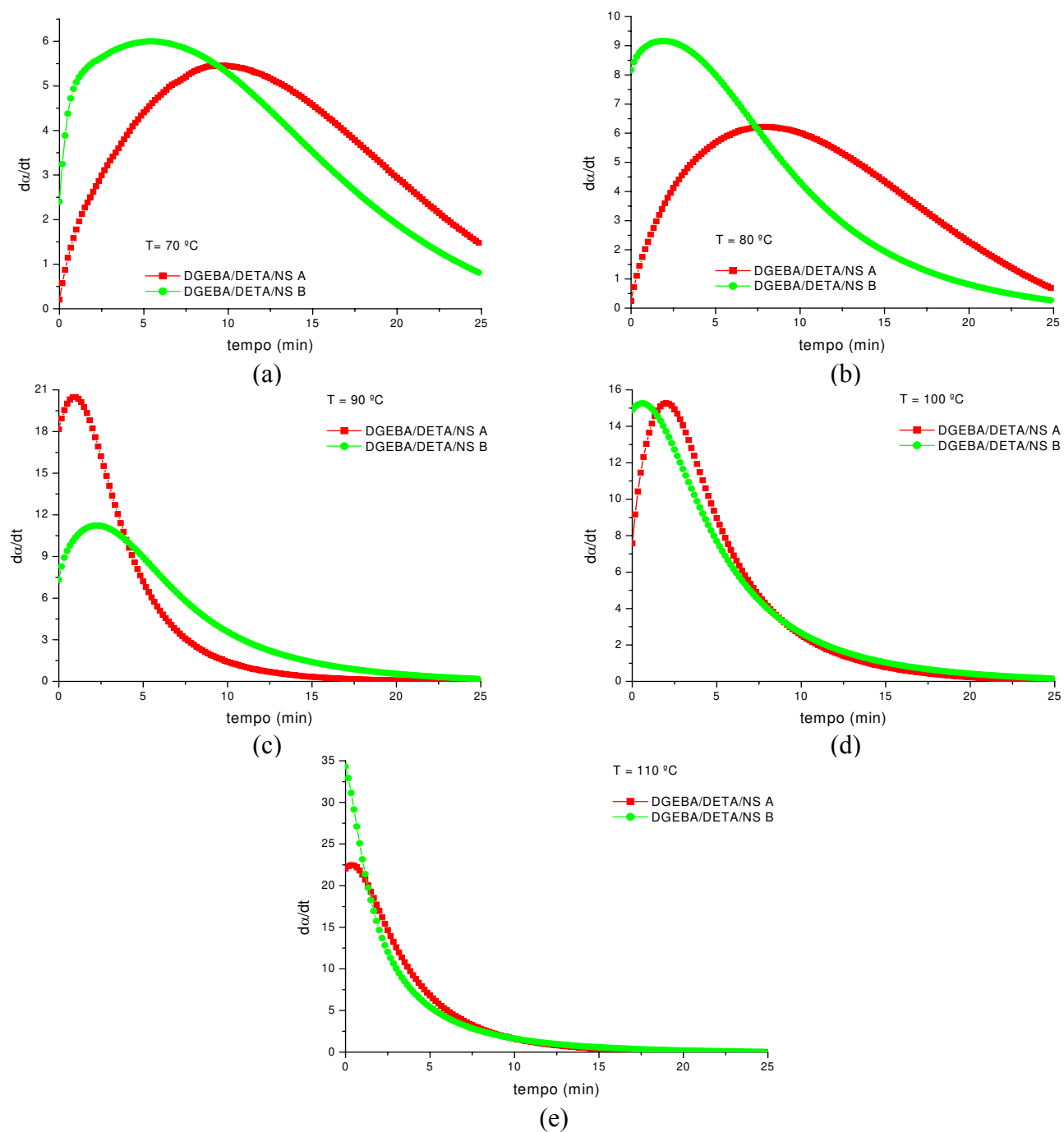


Figura 3.16. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

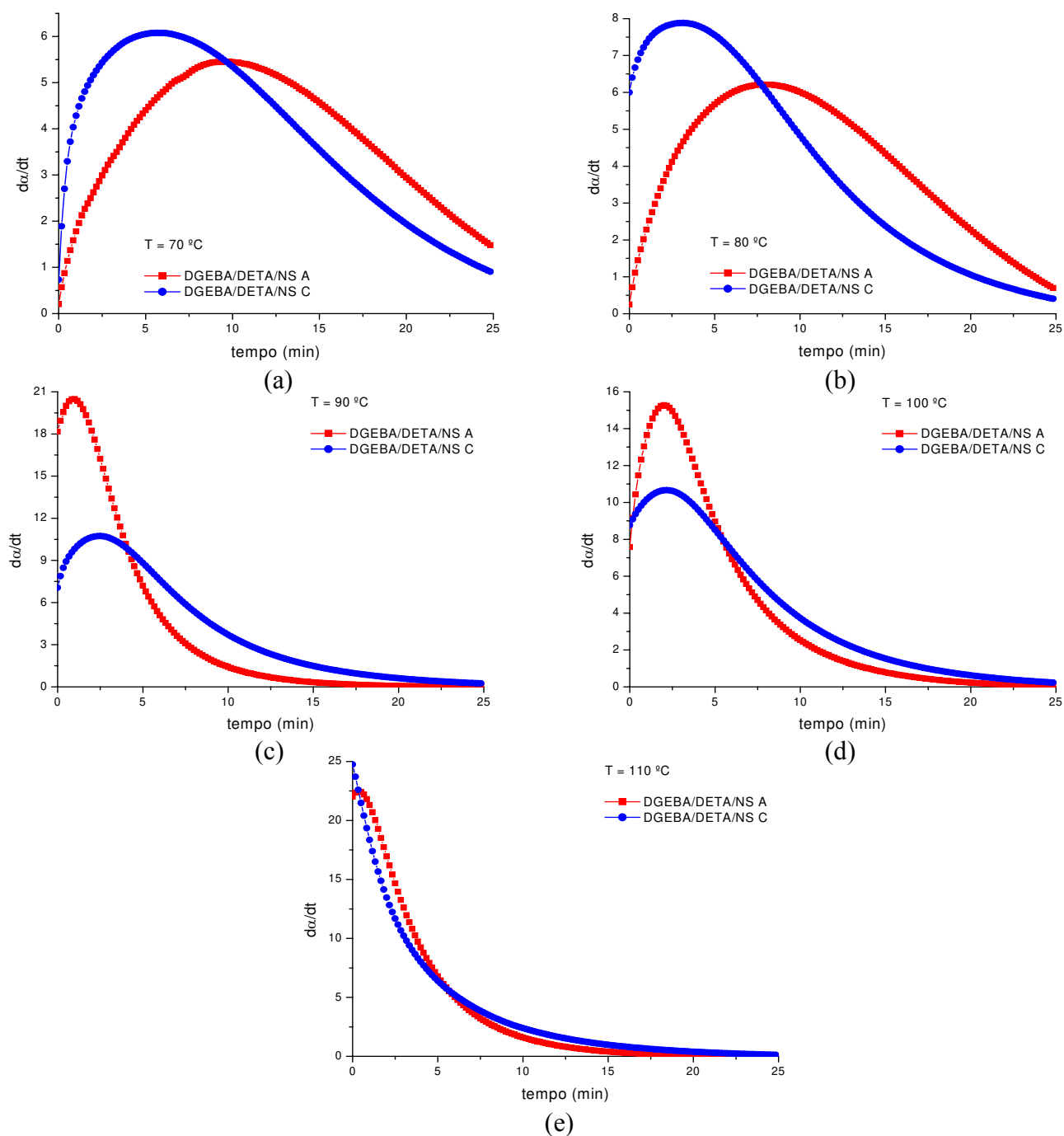


Figura 3.17. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função do tempo para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

Ao representar $d\alpha/dt$ versus α , mostrada na Figura 3.18 a 3.20, observa-se que a forma dos gráficos varia sensivelmente com a temperatura no início do processo de cura, devido ao aparecimento de um maior número de grupos hidroxilas que catalisam a reação. À medida que a reação ocorre, observa-se uma diminuição na velocidade da reação. Esse comportamento é mais acentuado para temperaturas elevadas.

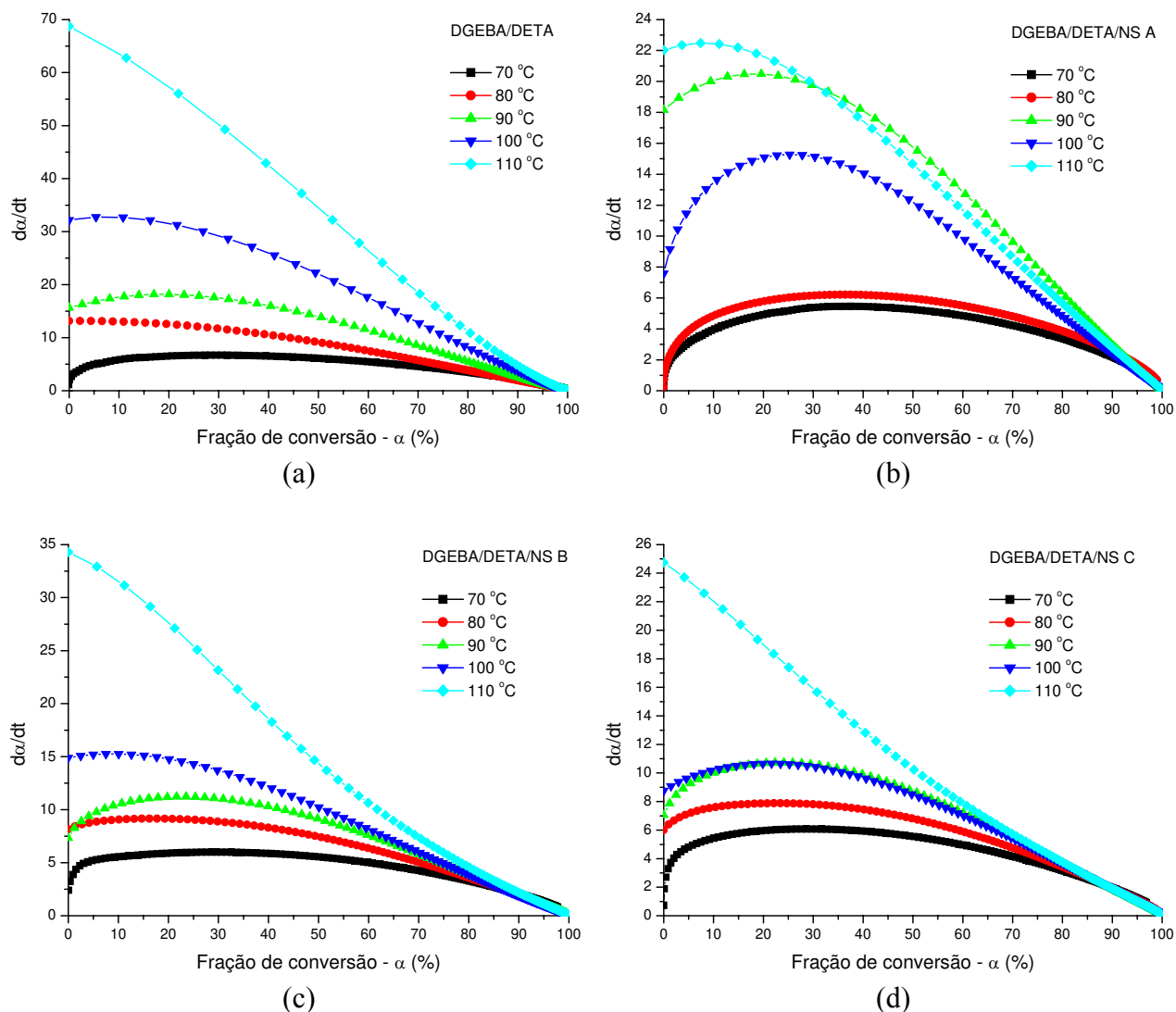


Figura 3.18. Taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função da fração de conversão para os sistemas: (a) DGEBA/DETA, (b) DGEBA/DETA/NS A, (c) DGEBA/DETA/NS B e (d) DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas.

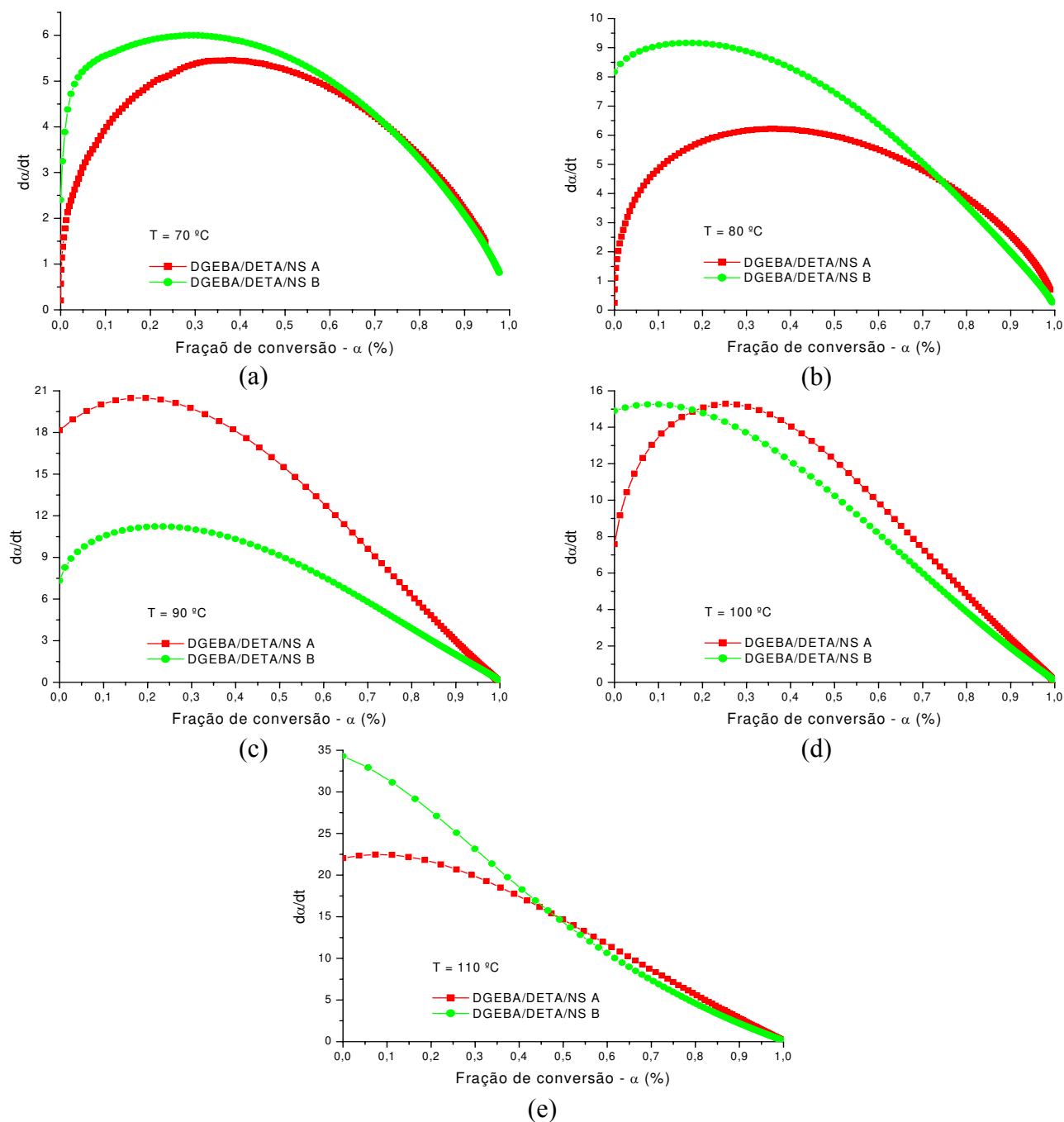


Figura 3.19. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função da fração de conversão para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS B em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

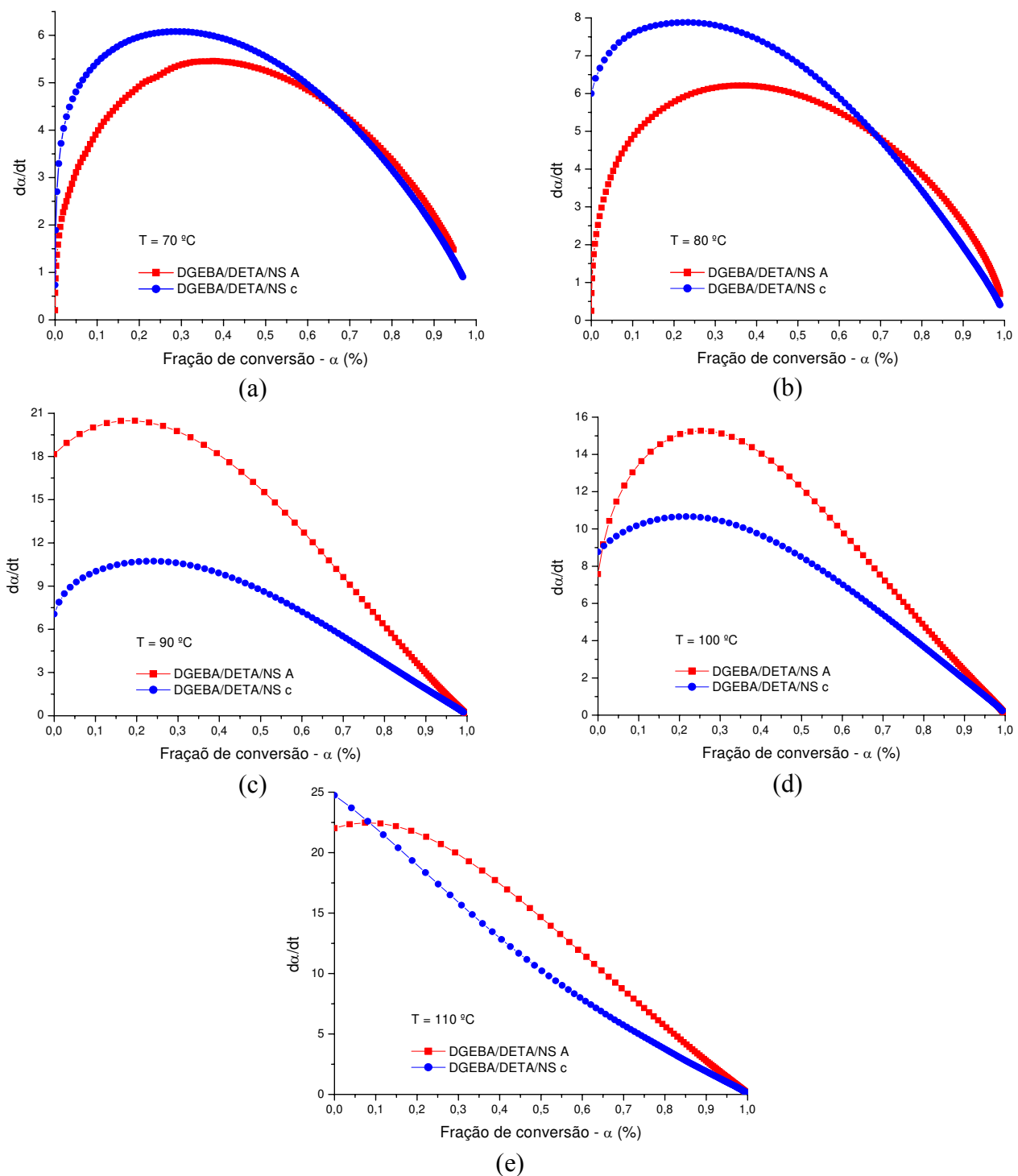


Figura 3.20. Comparação da taxa de reação ($d\alpha/dt$) em função da fração de conversão para os sistemas DGEBA/DETA/NS A e DGEBA/DETA/NS C em diferentes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C e (e) 110 °C.

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros cinéticos para os sistemas estudados. Embora o valor de m possa ser calculado, de acordo com o perfil da curva isotérmica apresentada nas Figuras 3.9 a 3.11, pode-se considerar que o mecanismo de ordem n controla a cinética de reação. A Tabela 3.3 mostra que a adição de NS diminui a isoterмия do sistema, em comparação ao sistema DGEBA/DETA puro (sem NS), e, conseqüentemente, a taxa de reação dos sistemas que contem NS.

Tabela 3.3. Parâmetros cinéticos dos sistemas estudados.

Composições	T _{cura} (°C)	α_p	$(da/dt)_{\max}$	Ordens da reação		Taxa de reação K (min ⁻¹)
				m	n	
DGEBA/DETA	70	0,29	6,70	0,59	1,41	10,97
	80	0,022	13,16	0,04	1,95	13,75
	90	0,2	18,18	0,40	1,60	26,0
	100	0,21	31,26	0,43	1,57	45,81
	110	0	68,72	0	2	68,72
DGEBA/DETA/NS A	70	0,37	5,45	0,75	1,25	9,82
	80	0,36	6,21	0,73	1,27	11,05
	90	0,2	20,48	0,39	1,61	29,07
	100	0,25	15,27	0,50	1,50	23,6
	110	0,07	22,48	0,15	1,85	25,92
DGEBA/DETA/NS B	70	0,3	5,99	0,59	1,41	9,84
	80	0,16	9,16	0,32	1,68	12,32
	90	0,23	11,22	0,47	1,58	16,92
	100	0,10	15,25	0,20	1,80	18,46
	110	0	34,29039	0	2	34,29
DGEBA/DETA/NS C	70	0,28	6,08	0,57	1,43	9,83
	80	0,25	7,87	0,49	1,51	12,08
	90	0,24	10,73	0,48	1,52	16,31
	100	0,21	10,66	0,43	1,57	15,48
	110	0	24,74	0	2	24,74

Com base nos resultados obtidos pode-se considerar que, embora a presença de NS na composição facilite a reação entre os grupos epóxi-amina, a sua capacidade de baixar a isoterмия do sistema, ou seja, de absorver calor, diminui a taxa de reação.

A comparação entre os sistemas DGEBA/DETA/NS A, DGEBA/DETA/NS B E DGEBA/DETA/NS C, considerando os resultados das análises térmicas e a viscosidade do sistema antes da cura, evidencia que o sistema no qual a NS A está presente possui características adequadas para uso no processo ELI.

3.4 Conclusões parciais

Neste capítulo foi apresentada a etapa de desenvolvimento do nanocompósito epóxi/NS para determinação do sistema DGEBA/DETA/NS adequado para uso no processo ELI. De acordo com os resultados obtidos conclui-se que:

- Segundo a determinação do $\Delta H_{\text{máx}}$, a proporção ótima resina/agente de cura é a proporção de 14 partes de agente de cura para 100 partes de resina;
- os termogramas DSC das análises dinâmicas mostram que a presença da NS no sistema acelera a reação, uma vez que há uma diminuição da T_p para os sistemas que contem NS em comparação ao sistema DGEBA/DETA puro. O mesmo ocorre para T_i e T_f . Esse comportamento sugere que a NS atua como catalisador da reação entre o diglicidil éter e amina;
- a incorporação da NS A e NS C na composição do sistema DGEBA/DETA diminui a E_A do sistema;
- o perfil da curva isotérmica sugere que o mecanismo que controla a cinética de reação é de ordem n ;
- embora a presença de NS na composição facilite a reação entre os grupos epóxi-amina, a sua capacidade de baixar a isoterminia do sistema, ou seja, de absorver calor, diminui a taxa de reação;
- considerando os resultados das análises térmicas e a viscosidade do sistema antes da cura, podemos dizer que o sistema no qual a NS A está presente possui características adequadas para uso no processo ELI.

Modelo Determinístico do Processo de Cura e Simulação Computacional

Neste capítulo é apresentado o modelo matemático determinístico do processo de cura por Laser, os resultados das simulações computacionais do processo de cura do nanocompósito obtidos utilizando como solução o Método de Volumes Finitos (MVF) implementado através do *software* ANSYS CFX[®] e as conclusões parciais relativas a esta etapa do processo.

O modelo matemático resolvido por MVF implementado no programa ANSYS CFX[®], abrange as equações que regem o problema da transferência de calor no material nanocompósito em estudo. Detalhes da resolução numérica feita pelo programa e suas capacidades de pré e pós-processamento de resultados, as hipóteses do modelo, os parâmetros envolvidos no processo e as condições de contorno analisadas são também apresentadas. Para facilitar a leitura e compreensão deste capítulo apresenta-se uma revisão sobre o modelo numérico, as equações utilizadas, e suas características gerais.

4.1 Métodos Numéricos

O engenheiro ou pesquisador tem, geralmente, a disposição três ferramentas úteis para desenvolver e/ou analisar suas investigações: Métodos experimentais, gerando informações empíricas que podem ser interpretada com base de conhecimentos de teorias; Modelos Matemáticos com soluções analíticas e ; Modelos Matemáticos com soluções numéricas. Estes modelos matemáticos possibilitam a simulação computacional do processo permitindo identificar o impacto das condições operacionais e de projeto.

Segundo MALISKA (2004), uma grande parcela dos problemas de engenharia depende, para a obtenção de resultados, da solução de uma única ou até de um sistema de equações diferenciais (EDPs). Até a primeira metade deste século buscou-se, de forma

intensa, a solução analítica destas equações utilizando uma grande gama de ferramentas matemáticas como transformadas, solução por séries, etc. Com este esforço concentrado foram obtidos alguns resultados e muitas equações diferenciais puderam ser resolvidas. No entanto, quase todas estas respondem por problemas físicos simples e não representam uma amostra significativa dos problemas de engenharia que normalmente tem geometria e condições de contorno complexas. Desta forma, a partir da segunda metade do século XX, este panorama foi completamente modificado. Deixou-se de buscar a solução puramente analítica para estes problemas e passou-se a trabalhar com os métodos numéricos na tentativa da obtenção de soluções aproximadas.

Foi com o desenvolvimento e disponibilidade de computadores de alto desempenho (alta velocidade de processamento de informações e capacidade de armazenamento), que os métodos numéricos, ou simulação computacional, conquistaram grande notabilidade entre os analistas numéricos, engenheiros e pesquisadores devido a capacidade que apresentam de resolver problemas complexos, podendo ser consideradas condições de contorno gerais, praticamente sem restrições, reduzindo-se muito o custo e o tempo de análise/desenvolvimento do projeto (MALISKA, 2004; GONÇALVES, 2007).

Os métodos numéricos resolvem uma ou várias EDPs obtidas do modelamento matemático do problema investigado. A resolução consiste na substituição das derivadas existentes nestas equações, por expressões algébricas aproximadas que envolvem a função incógnita, ou seja, transformar uma EDP, definida no domínio D , em um sistema de equações algébricas (MALISKA, 2004).

Na solução numérica, aceita-se como hipótese inicial, ter um número discreto de pontos, isto é, um número finito de pontos (ditos pontos nodais), e também que a solução terá um determinado erro que pode ser controlado a partir desta quantidade de pontos, conforme mostra a Figura 4.1. Quanto maior for o número de pontos mais perto da solução exata ficará a solução numérica. Porém, quanto maior a quantidade de pontos, maior será o número de variáveis, o número de equações e, conseqüentemente, o esforço computacional para encontrar os valores desejados (MALISKA, 2004; CAVALCANTE E ARAÚJO, 2009; MARTINS *et al.*, 2009).

Para Date (2002), as principais etapas envolvidas para chegar a soluções numéricas para as equações de transporte, são:

1. Dada a situação de fluxo de interesse, definir o domínio físico;
2. Selecionar as equações de transporte apropriadas. Definir as condições de contorno no domínio para cada variável. Definir também as propriedades do fluido;
3. Escolher os pontos, dentro do domínio, a fim de mapeá-lo por meio de uma malha. Construir os volumes de controle em torno de cada nó;
4. Integrar a Equação de Transporte ao longo do volume de controle de forma a converter a EDP em uma expressão algébrica;
5. Desenvolver um método numérico para resolver o conjunto de equações algébricas;
6. Conceber um programa de computador para implementar o método numérico;
7. Interpretar os resultados;
8. Exibir os resultados.

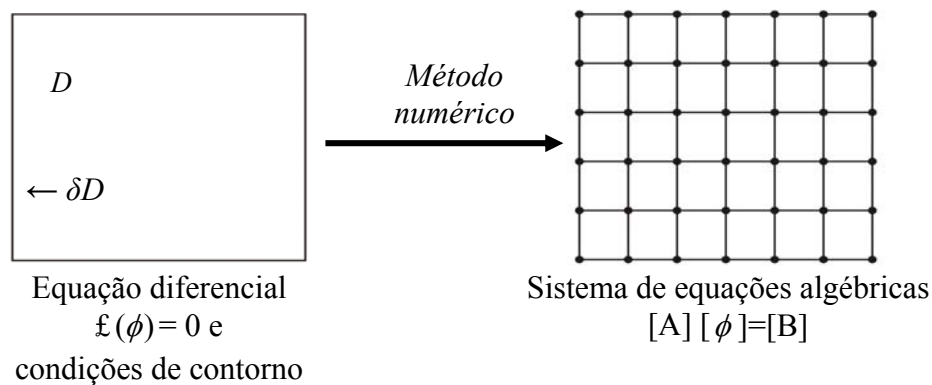


Figura 4.1. A tarefa do método numérico.

Fonte: MALISKA, 2004.

Dentro dos métodos numéricos existem diversos caminhos diferentes para resolver as equações diferenciais, dentre eles: o Método dos Volumes Finitos (MVF), o Método das Diferenças Finitas (MDF) e o Método dos Elementos Finitos (MEF). Neste trabalho, a análise será desenvolvida usando o Método dos Volumes Finitos.

4.2 Método dos Volumes Finitos

O MVF consiste em aproximar a equação que representa o fenômeno através da conservação da propriedade do material em um volume elementar. Isto pode ser feito fazendo um balanço da propriedade em questão no volume elementar ou de controle ou por meio da integração sobre o volume de controle, no tempo e no espaço, da equação na forma conservativa (MALISKA, 2004; CAVALCANTE e ARAÚJO, 2009; MARTINS *et al.*, 2009; BINELI, 2009). Segundo MALISKA (2004), estes dois processos são equivalentes, uma vez que, para deduzir as EDPs que representam os fenômenos físicos, é necessário primeiro realizar um balanço em um volume de controle, fazendo-se, em seguida, o processo de limites para obter a equação diferencial. Em outras palavras, o conceito chave usado durante toda a formulação de Volumes Finitos é o princípio de conservação de uma determinada quantidade física ϕ (massa, quantidade de movimento, energia, etc) expressa pelas equações governantes sobre qualquer volume finito, também denominado volume de controle (GONÇALVES, 2007; BINELI, 2009).

O domínio é discretizado em um conjunto de volumes de controle não sobrepostos, que podem ser irregulares no tamanho e na forma. Os valores de uma variável ϕ são, então, armazenados no centro dos volumes de controle, ou seja, nos vértices dos triângulos da malha. As equações discretizadas da variável dependente ϕ são obtidas integrando a equação governante sobre cada um dos volumes de controle no domínio. O processo de discretização torna-se mais conveniente reconhecendo-se o fato que todas as equações governantes relevantes possuem uma forma comum, isto é, a forma da Equação Geral de Transporte (Equação 4.1) (GONÇALVES, 2007).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\nabla \rho \vec{V} \phi) = \nabla(T \nabla \phi) + S_{\phi} \quad (4.1)$$

onde, $\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)$ é a taxa de acúmulo da propriedade ϕ em um elemento infinitesimal (termo não-estacionário), $\nabla(\rho \vec{V} \phi)$ é a taxa líquida propriedade ϕ deixando o volume infinitesimal

por convecção (termo convectivo), $\nabla(T\nabla\phi)$ é a taxa de aumento da propriedade ϕ por difusão (termo difusivo) e S_ϕ é a taxa da propriedade ϕ devido as fontes (termo fonte).

A forma da Equação Geral de Transporte (Equação 4.1) é denominada forma conservativa, ou forma divergente, e caracteriza-se pela presença dos termos relativos aos fluxos convectivos da variável ϕ ($\rho\vec{V}\phi$) dentro das derivadas em relação às coordenadas espaciais, quaisquer outras formas são ditas não-conservativas. A forma conservativa é obtida diretamente através da aplicação do Princípio da Conservação na variável dependente de interesse, em um volume infinitesimal, sendo também utilizada na derivação do Método dos Volumes Finitos (MALISKA, 2004).

O MVF, assim como as demais técnicas numéricas, transfere informações das fronteiras, condições de contorno, que são especificadas para o interior do domínio de solução, obtendo a distribuição espacial e temporal ($f = f(x,y,z,t)$) da variável dependente em pontos discretos. De forma simplificada, o MVF consiste das seguintes etapas:

1. Divisão do domínio de solução em volumes de controle finitos;
2. Integração da EDP nos volumes de controle finitos, nos quais foi dividido o domínio de solução;
3. Discretização de cada termo da EDP de modo a convertê-la em um conjunto de equações algébricas;
4. Solução do sistema de equações algébricas resultante, utilizando métodos iterativos.

4.3 Análise por Espectroscopia no Infravermelho

No estudo e construção de protótipos a laser com materiais compostos por resinas termo-sensíveis e sílica sempre há necessidade da avaliação das propriedades ópticas (coeficiente de absorção ótico – α_c) da amostra e dos componentes envolvidos (DGEBA/DETA/ sílica). Estas análises servem para o estudo da absorção de energia exercida pela sílica, uma vez que a sílica apresenta alta absorção da radiação emitida na

região espectral do infravermelho, principalmente na linha de emissão do laser de CO₂ (10,6 μm). Desse modo, utilizaremos esta medida como parte das características da amostra para fazer as simulações, com o objetivo de determinar a temperatura alcançada pela amostra quando irradiada pelo feixe laser. Esses dados estão disponíveis na literatura e serão descritos a seguir (JARDINI, 2001).

O método utilizado por JARDINI (2001) para se determinar α_c , foi o da medida da transmitância do material utilizando para avaliação e obtenção da transmitância (T) um analisador de espectro na região do IR, modelo IR-700 da Japan Spectrophotometer, versão 2.00.

O princípio de operação do equipamento se baseia na comparação, entre dois feixes, realizando a varredura na faixa espectral entre 800 a 1200 cm⁻¹, analisando, portanto, a região espectral de interesse, 943 cm⁻¹ (ou 10,6 μm). O sistema recebe os dois feixes de radiação, e então os compara, analisa e faz a conversão desta análise tanto na forma gráfica quanto na forma numérica. A transmitância T de uma amostra é a razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra e a intensidade da radiação que incide na sua superfície $T = I_T / I_0 = e^{-\alpha_c \cdot x}$, sendo que esta propriedade óptica depende da espessura x e de α_c da amostra.

Nos experimentos realizados por JARDINI (2001), só foi considerada a variação de NS entre os componentes da amostra, fixando, portanto, os reagentes DGEBA e DETA. A redução das quantidades de sílica na composição seguiu a proposta inicial, conforme descrita e apresentada na Tabela 4.1.

De acordo com as composições disponíveis na Tabela 4.1, foram determinadas primeiramente as transmitâncias das amostras não-curadas (Figura 4.2) quando submetidas a uma variação da quantidade de sílica na sua composição. Este experimento mostrou-se adequado para o estudo do comportamento de absorção das amostras na linha de emissão do laser de CO₂, confirmando que a quantidade de sílica altera a profundidade de absorção (δ) do laser na amostra.

Tabela 4.1. Variação da quantidade de sílica nas amostras (JARDINI, 2001).

Composição da amostra (pcr)		
DGEBA	DETA	Sílica
100	14	-
100	14	1,2
100	14	3,5
100	14	5,4
100	14	7,0
100	14	9,0
100	14	11,0
100	14	12,5
100	14	14,0

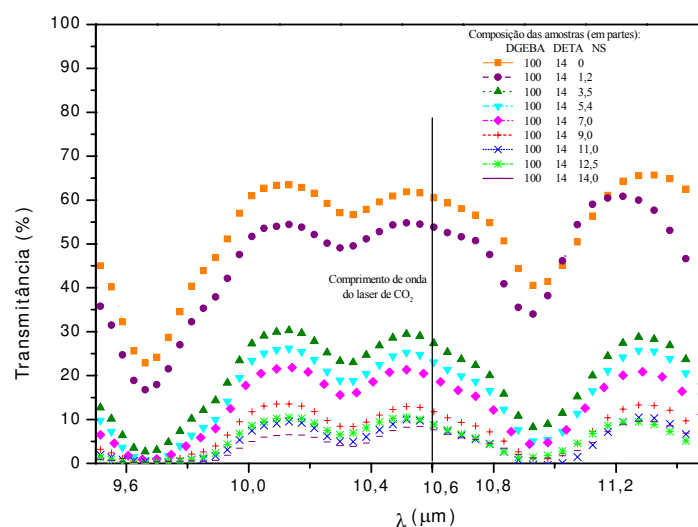


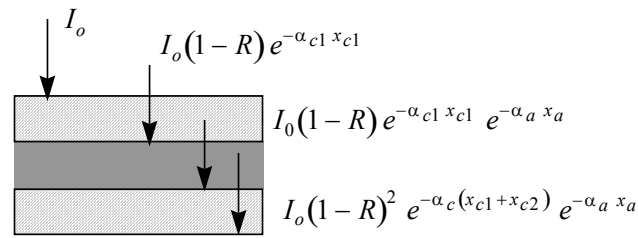
Figura 4.2. Espectros da radiação infravermelha das amostras.

Fonte: JARDINI, 2001

A resposta entre os espectros mostra a semelhança entre os mesmos, comprovando a resposta coerente das análises de cada amostra, mesmo com a pequena variação da quantidade de NS na composição. Conforme previsto, nota-se que esses resultados experimentais registraram uma queda da T à medida que a quantidade de NS incorporada ao material aumenta, comprovando uma característica da sílica de agir como o meio absorvedor de energia entre os componentes da amostra, já mencionado no Capítulo

3. Observa-se ainda que, para o comprimento de onda do laser de CO₂, as transmitâncias das amostras apresentaram um decaimento de acordo com a quantidade de NS adicionada na composição.

Estando a amostra não curada, foi desenvolvido um dispositivo onde a amostra pudesse ser colocada no equipamento de espectroscopia para execução das medidas. O dispositivo foi formado por dois cristais de KBr (Brometo de potássio) que apresentam baixa absorção para a região espectral do infravermelho. A intensidade da radiação inicial sofre uma pequena reflexão e absorção através dos cristais quando chega na parede dos cristais, o que foi levado em conta na solução analítica:



onde, R é a refletividade do cristal de KBr, o x_c é a espessuras dos cristais, o x_a é a espessura da amostra, o α_c é o coeficiente de absorção do cristal de KBr e o δ_a é a profundidade de absorção da amostra.

No caso estudado, para determinar a profundidade de absorção ($\delta = 1/\alpha$) das amostras não-curadas, foi estabelecida uma solução analítica simples aplicando a lei de Lambert-Beer:

$$I_T = I_0(1-R)^2 e^{-\alpha_c(x_{c1}+x_{c2})} e^{-\frac{x_a}{\delta_a}} \quad (4.2)$$

Isolando o δ_a na equação (4.2), tem-se de forma simplificada:

$$\delta_a = -\frac{x_a}{\alpha_c(x_{c1} + x_{c2}) + \ln[T/(1+R)^2]} \quad (4.3)$$

onde T é a transmitância da amostra.

Esta solução analítica foi utilizada para encontrar δ das amostras. As análises de δ das amostras mostraram a importância da sílica na avaliação do comportamento ótico das amostras, quando sob ação da radiação IR. Para facilitar a realização destes experimentos, a proporção de NS da composição ‘ótima’ da resina (100:14), foi tomada como base, e, em cada composição da amostra, foram adicionadas as proporções diferentes de sílica. Os resultados extraídos da equação (4.3), apresentado na Figura 4.3, mostram o valor da profundidade em que ocorre a absorção de energia ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$). Com relação a este comportamento, deve-se considerar que quase toda energia é efetivamente absorvida, mesmo que em uma camada relativamente fina da amostra.

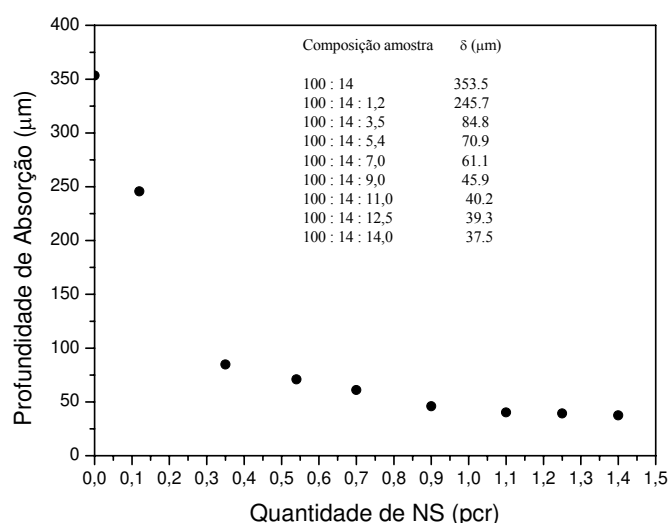


Figura 4.3. Profundidade de absorção óptica em função da variação de sílica.

Fonte: JARDINI, 2001.

Os resultados mostraram concordância com os valores experimentais, obtidos pela análise de espectros no infravermelho, apresentando um decaimento exponencial em função da variação de sílica. Nota-se que na amostra que não contém sílica, quase toda radiação foi transmitida, prejudicando o fenômeno de absorção de energia. Pode-se observar também, que para quantidades superiores à adicionada na composição 100:14:7, os valores experimentais estão bem próximos e, portanto, não apresentam diferença significativa. Neste caso, pode-se considerar que, quando a quantidade de NS ultrapassa o valor de 7 partes de sílica para 100 partes de resina, os valores experimentais apresentam

praticamente os mesmos resultados não alterando significativamente a absorção da radiação.

O interesse em se determinar δ da amostra em função da variação de sílica, está associado à obtenção da cura localizada, uma vez que, a quantidade de sílica tem papel importante para determinar a profundidade em que a energia penetrará na amostra irradiada, e consequentemente, a espessura da parte curada. Do ponto de vista teórico e experimental, a sílica tem o papel fundamental de controlar a cura localizada, dificultando a propagação do calor para regiões fora da área irradiada. Compreende-se que a quantidade de sílica é crítica no processo da cura localizada, uma vez que, estando em excesso na composição, ela restringe a cura dos reagentes absorvendo toda a energia, e a cura mesmo que ocorra não é completa. Por outro lado, quando a quantidade de sílica não é suficiente, o calor pode difundir-se para regiões indesejáveis facilitando a cura entre os reagentes, inviabilizando a cura localizada. Contudo, é possível controlar as espessuras das camadas curadas conhecendo-se δ através do controle na quantidade de sílica adicionada na composição, definindo, portanto, a penetração de energia na amostra.

4.4 Características do Modelo Matemático para o Processo de Cura

O modelo matemático resolvido através do programa ANSYS CFX[®] visa à simulação da transferência de calor e da geração de calor devido à aplicação do feixe laser de CO₂, sobre cada camada de material nanocompósito, durante o processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO₂). A simulação possibilita a análise da distribuição das temperaturas em um determinado ponto desta camada durante o processo e, a partir do conhecimento da temperatura de cura do material desenvolvido, prever ou estimar sua evolução.

Seguindo modelo apresentado por REZENDE (2006), a base da análise térmica realizada pelo modelo desenvolvido no software ANSYS CFX[®] é a equação de balanço de calor obtida a partir do princípio da conservação de energia (Equação 4.4):

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \ddot{q} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4.4)$$

onde ρ é a densidade, Cp é o calor específico, k é a condutividade do material, T é a temperatura, V é a velocidade e \ddot{q} é o termo de geração de calor por unidade de volume. A quantidade de calor relativa ao feixe laser é levada em consideração, no modelo desenvolvido, através de atribuições de valores apropriados a este termo \ddot{q} de geração de calor, como descrito a seguir.

Os valores da geração de calor atribuídos durante a modelagem é função da potência (P) do laser e do volume (V) do material irradiado por ele como mostra a Equação 4.5 e 4.6:

$$\ddot{q} = \frac{P}{V} \quad (4.5)$$

$$\ddot{q} = \frac{P}{\pi \omega^2 \delta} \quad (4.6)$$

O volume cilíndrico (V) considerado no modelo, onde a energia laser é depositada, é função do diâmetro do feixe laser (2ω) e da profundidade de absorção óptica do material (δ), que corresponde à altura do cilindro (Figura 4.4). A profundidade de absorção óptica é uma propriedade dependente da composição da amostra. Essa grandeza é a distância relativa à superfície, até onde supõe-se que o laser de CO_2 é absorvido pelo material.

Após a irradiação do laser, a região atingida pelo feixe recebe alta quantidade de calor, em função do seu pequeno volume. A difusão ou transferência de calor, de um ponto para outro do material, ocorre por condução. O objetivo para a cura localizada é que ela possa ser controlada para uma determinada região do material, mesmo que esta região seja maior que o diâmetro do laser, dependendo do caso, com uma profundidade de absorção δ , representando, em síntese, um volume cilíndrico. O efeito da difusão de calor é um dos fatores que se deseja avaliar nas simulações, visto que, desta forma, pode-se com maior

precisão determinar os parâmetros de potência ou tempo de irradiação de laser. Por exemplo, até que setor do material sofreu a cura completa e, também, qual a distribuição espacial da temperatura após certo tempo.

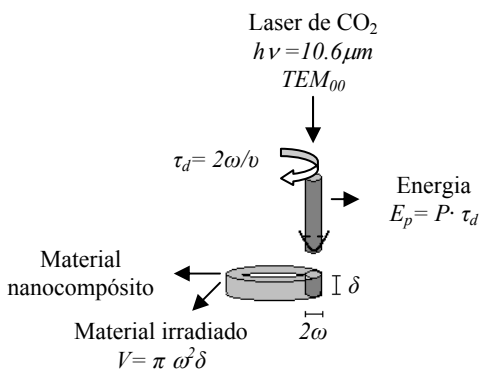


Figura 4.4. Representação do modelo físico.

Fonte: REZENDE, 2006.

No modelo numérico podem ser considerados três modos de transferências de calor: condução, convecção e radiação. Pode-se simular efeitos como transformações de fase e geração interna de energia (devido ao efeito Joule, por exemplo). A simulação pelo método de volumes finitos é baseada na divisão do sistema em volumes elementares, permitindo o cálculo da evolução da temperatura de um volume elementar a outro e a obtenção das curvas térmicas em toda extensão do material em análise.

O modo de transferência de calor considerado neste trabalho é o método de condução. Nesta hipótese, a transferência de calor por radiação e a convecção natural não estão sendo considerados, uma vez que estes termos exercem influência significativa apenas para tempos maiores de análises térmicas e para corpos com temperaturas elevadas.

Para a interface entre o material e o ar é proposto um modelo onde é considerada uma camada de ar em contato perfeito com a superfície do material e transferência de calor ocorrendo por condução entre o material e o ar (Figura 4.5).

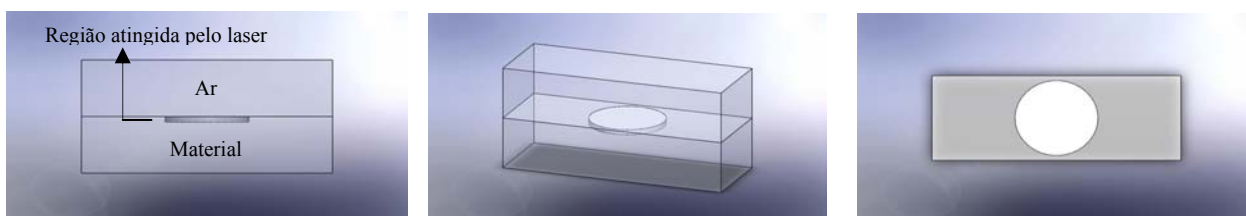


Figura 4.5. Representação da interface entre o material e o ar.

O modelo geométrico aplicado é tridimensional e o volume representado pela malha (Figura 4.6) corresponde ao material nanocompósito que engloba a região irradiada pelo feixe laser e uma região adjacente ao diâmetro do feixe laser (Figura 4.5).

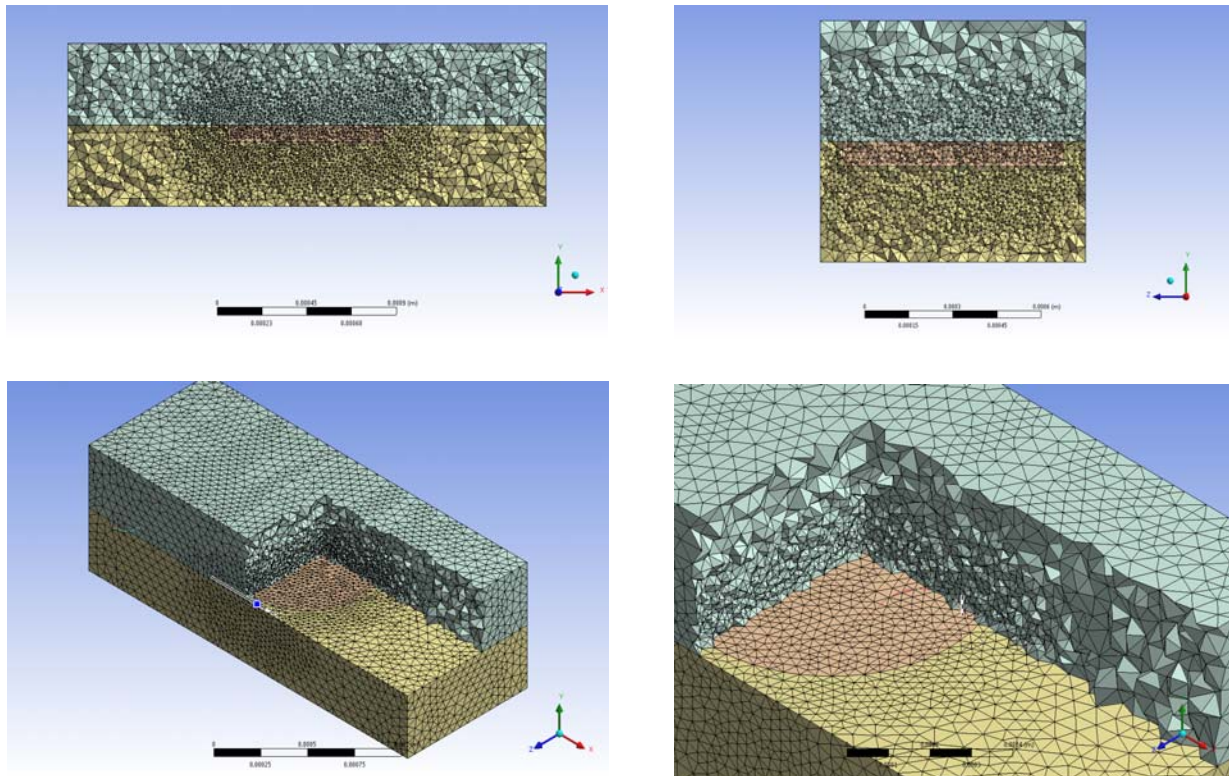


Figura 4.6. Representação da malha.

O feixe laser foi modelado por meio da inserção de um valor ao termo de geração de calor (\dot{q}) da equação de balanço de energia, não havendo, portanto, elementos na malha que representem o feixe laser acima da amostra. A região da malha correspondente à região atingida pelo laser tem como dimensões, na direção x e y, o diâmetro do laser, e, na direção z, a a profundidade de absorção óptica (δ), a qual depende da composição do material nanocompósito considerado na simulação. Tem-se assim a representação do volume de material irradiado, momentaneamente, pelo laser.

A quantidade de calor difundida para as regiões laterais ao volume irradiado também é calculada com o propósito de estimar a quantidade de material que foi curado, ou que sofreu alguma reação, após a aplicação do pulso laser, visto que é necessário, durante o processo, um controle total da região de cura.

A combinação da absorção óptica no volume e a condução de calor que ocorre durante o tempo de interação do feixe laser determinam o volume de material aquecido convenientemente para produzir a estrutura desejada, ou seja, no nosso caso, o volume de conversão no material após a aplicação do feixe laser.

Na simulação desenvolvida por REZENDE (2006), usando o MEF, foram considerados vários pulsos laser e um intervalo de tempo constante entre eles, que representa o tempo que o laser demora a percorrer a geometria que está sendo formada. Durante este tempo o sistema sofre, como esperado, um resfriamento até que o laser atinja novamente a região considerada na simulação. No caso em análise, o modelo leva em consideração um único pulso laser sobre determinada região. Os parâmetros operacionais importantes são: o tempo do pulso (*dwelt-time*), ou tempo de residência, e o intervalo de tempo para que o feixe laser percorra a geometria desejada. Estes parâmetros são funções da velocidade do feixe laser durante o processo e do caminho percorrido por ele, que é determinado pela geometria da peça a ser construída. Sendo a velocidade de varredura do laser constante, a geometria da malha deve representar, pela simetria do sistema, o comportamento de qualquer porção do desenho em construção.

O desafio das simulações é a avaliação dos parâmetros experimentais, discutidos acima, como a potência do feixe laser, o tempo de interação ou duração do pulso, a frequência e velocidade de varredura, o diâmetro do feixe laser e as propriedades termo-físicas do material. A observação dos resultados permite uma análise dos parâmetros operacionais do sistema possibilitando a otimização do processo (SCARPARO *et al.*, 1996; REZENDE, 2006).

4.5 Simulação Computacional – ANSYS CFX[®]

O estudo da variação dos parâmetros operacionais do laser e de algumas características dos materiais é essencial para um controle mais refinado do sistema. As principais variáveis analisadas são:

1. Parâmetros operacionais: potência do laser (P), diâmetro do feixe (2ω) e velocidade de varredura (v).

2. Características da material: condutividade térmica (W/mK), densidade de massa (Kg/m^3), calor específico ($\text{J/Kg}\cdot\text{K}$) e proporção de NS na amostra (em pcr).
3. Parâmetro de saída do modelo (base de análise): variação do aumento da temperatura na borda e no centro da superfície da amostra.

Os resultados obtidos com a simulação ajudam a direcionar trabalhos experimentais e até mesmo novas simulações.

4.5.1 Geometria e Condições de Contorno

As simulações realizadas basearam-se no modelo numérico apresentado anteriormente (Equação 4.4) e os dados de entrada para o ANSYS CFX[®] foram dimensionados através das equações deste mesmo modelo, e foram inseridos no *software* por meio de expressões *CFX Expression Language* (CEL). Foi aplicado um modelo de superfície tridimensional, cuja área representada pela malha é um corte transversal de uma camada do material nanocompósito em estudo, que engloba a região do material atingido pelo pulso laser e uma região adjacente ao diâmetro do feixe laser. Considerou-se apenas condução como modo de transferência de calor, acrescentando-se elementos que representem uma camada de ar sobre a superfície do material, como pode ser visto na Figura 4.5.

A geometria escolhida para simulação representa um volume cilíndrico de um ponto do material sendo atingido pelo laser como está representado na Figura 4.7. Na representação da Figura 4.7, o feixe laser descreve uma circunferência pelo material. Na simulação, foi considerado somente um pulso laser que representa o tempo que o laser leva para varrer a geometria desejada. Sendo a velocidade de varredura do laser constante, a geometria da malha deve representar, pela simetria do sistema, o comportamento de qualquer porção da geometria em construção.

Deve-se ressaltar que a fonte de calor referente ao pulso laser foi projetada para gerar calor apenas na região irradiada pelo feixe laser. As dimensões reais determinadas,

inicialmente, para essa região representam o tamanho real do diâmetro do feixe 0,8 mm e a profundidade de absorção óptica varia de acordo com as propriedades do material em análise. A temperatura inicial da amostra, considerada nas simulações é a temperatura ambiente (25 °C).

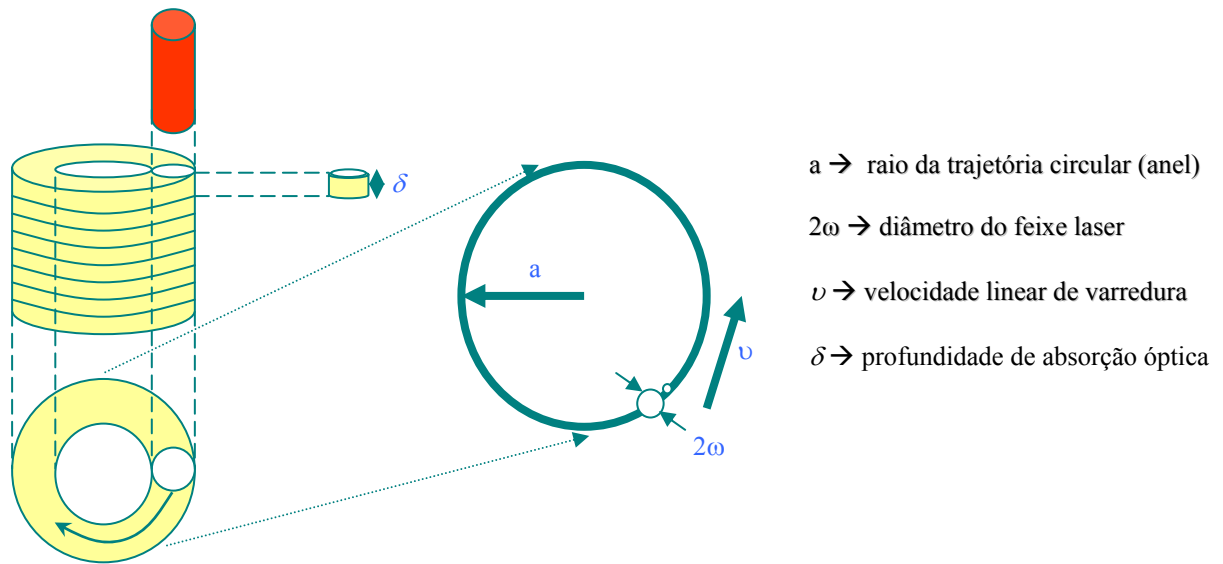


Figura 4.7. Representação esquemática da circunferência descrita pelo laser.

4.5.2 Configuração das simulações

As simulações foram realizadas levando em consideração proporções variáveis de NS na composição do material, bem como as propriedades físicas do material e variações dos parâmetros do processo ELI.

Para o estudo do efeito da proporção de NS na composição do material, as simulações foram realizadas de acordo com os dados apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Propriedades físicas dos materiais e valores dos parâmetros utilizados nas simulações.

Propriedades físicas	Simulações					
	Composição do material*					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
	100:14:0	100:14:3,5	100:14:5,4	100:14:7	100:14:9	100:14:11
Condutividade térmica (W/m·K)	0,0359	0,0395	0,0413	0,0427	0,0446	0,0463
Densidade (Kg/m ³)	1155	2005	2443	2799	3231	3647
Calor específico (J/Kg·K)	1410	1396	1389	1383	1377	1370
v (m/s)	0,16					
τ_d (s)	0,005					
P (W)	20					
\ddot{q} (W/m ³) · 10 ¹¹	1,12716	4,69207	5,61195	6,63146	8,66857	9,8977
Δ (m)	0,000353	0,000085	0,000071	0,00006	0,000046	0,00004

* Proporções de DGEBA:DETA:NS

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos parâmetros de processo para simulações realizadas para composição padrão (100:14:7). As propriedades físicas da composição padrão encontram-se na Tabela 4.2.

Levando em consideração que o material está em contato perfeito com o ar e que a transferência de calor ocorre pelo modo de condução, os valores das propriedades físicas do ar consideradas para as simulações são: condutividade térmica = 0,026 W/m·K, densidade = 1,16 Kg/m³ e calor específico = 1007 J/Kg·K.

Tabela 4.3. Valores dos parâmetros de processo para simulações realizadas para composição padrão, variando v , τ_d , P e \ddot{q} .

Parâmetros do processo	Simulações								
	S4-A	S4-B	S4-C	S4-D	S4	S4-E	S4-F	S4-G	S4-H
v (m/s)		0,058			0,16			0,24	
τ_d (s)		0,0138			0,005			0,003	
P (W)	10	20	30	10	20	30	10	20	30
\ddot{q} (W/m ³) ·10 ¹¹	3,3157	6,6315	9,9438	3,3157	6,6315	9,9438	3,31573	6,63146	9,9438

4.6 Resultados e Discussão

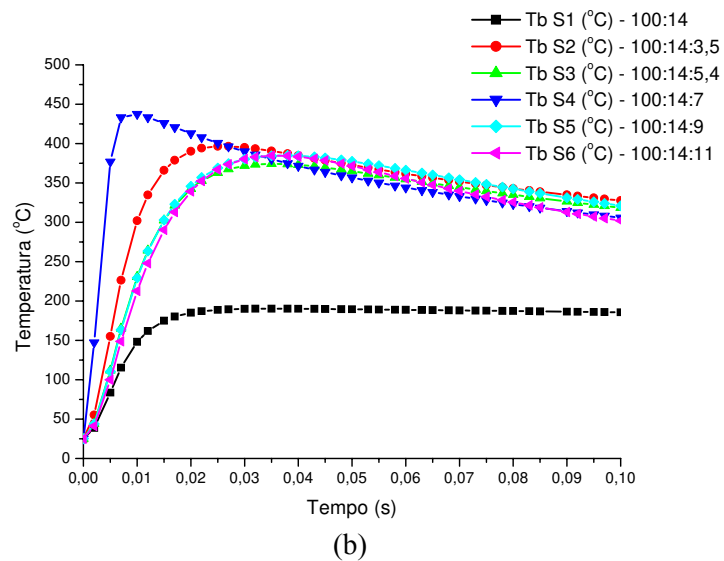
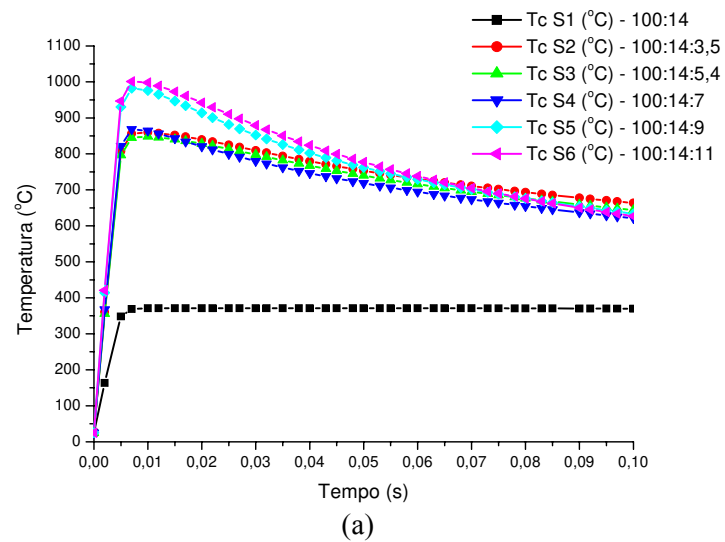
4.6.1 Estudo do efeito da proporção de nanosilica na composição do material

Para o estudo do efeito da proporção de NS na composição, as simulações foram realizadas levando em consideração os seguintes valores dos parâmetros de processo: $P = 20$ W, $2\omega = 0,8$ mm e $v = 0,160$ m/s. Os resultados obtidos são mostrados a seguir.

O estudo do efeito da proporção de NS na composição do material é apresentado na Tabela 4.4 e nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Devido à diferença de temperatura alcançada por cada composição do material, em função de δ para as simulações S1 a S6 serem diferentes e determinar volume de material irradiado também distintos, a Figura 4.9 apresenta temperatura diferentes para cada simulação de acordo com a maior temperatura alcançada pelo material quando submetido a radiação laser. A Tabela 4.4 apresenta a temperatura máxima atingida (°C) no centro e na borda do material, determinada pela simulação. A Figura 4.8 mostra o perfil de temperatura no centro (T_c) e na borda (T_b) do material analisado em função do tempo e a Figura 4.9 apresenta o perfil espacial da distribuição de temperatura para as composições apresentadas na Tabela 4.2 e a Figura 4.10 mostra a variação de T_c e T_b do material analisado em função da quantidade de NS na composição.

Tabela 4.4. Temperatura máxima atingida no centro e na borda do material.

Temperatura (°C)	Simulação					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
$T_{c \text{ máx}}$	371,231	859,75	848,31	868,13	982,4	1001,3
$T_{b \text{ máx}}$	190,312	396,513	374,266	437,377	384,942	384,647
$T_{c \text{ máx}} - T_{b \text{ máx}}$	180,919	463,237	474,004	430,753	592,458	616,653

Figura 4.8. Temperatura do material analisado em função do tempo (a) T_c e (b) T_b .

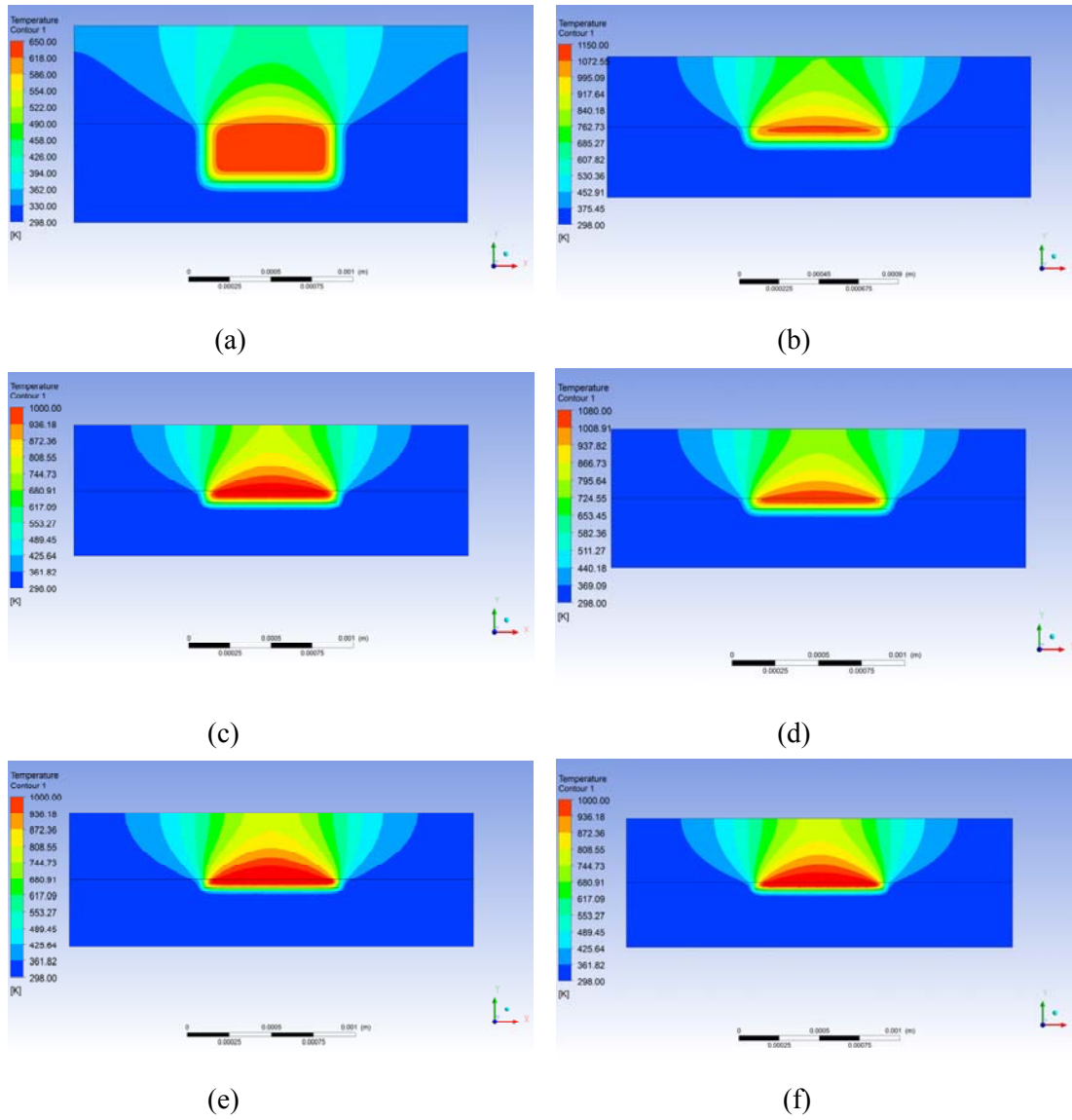


Figura 4.9. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 e (f) S6.

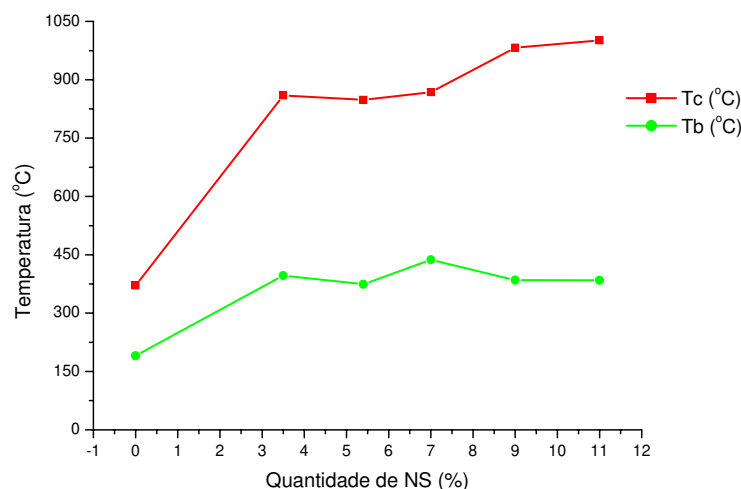


Figura 4.10. Variação da temperatura de centro e borda do material analisado em função da quantidade de NS na composição.

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.4, os gráficos apresentados nas Figuras 4.8 a 4.10, observa-se que, de modo geral, quanto maior a proporção de NS no material, maior a temperatura alcançada pelo material nanocompósito quando irradiado pelo laser de CO₂. Esse comportamento sugere que quanto maior a proporção de NS na composição do material, maior a capacidade que o material apresenta de absorver energia no sistema, o que é interessante para o processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho. Além disso, a Tabela 4.4 mostra que a simulação S4 (composição 100:14:7) apresenta a menor diferença entre T_c e T_b, indicando que esta composição pode ser tida como composição ótima para utilização no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho, devido a sua alta capacidade de absorver energia e garantir a cura localizada na região desejada.

A Tabela 4.5 mostra a temperatura final de centro e borda, após o tempo de 0,1 s, e a diferença entre elas.

Tabela 4.5. Temperatura final no centro e na borda do material, determinada pela simulação.

Temperatura (°C)	Simulação					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
$T_{c \text{ final}}$	369,189	663,663	643,802	621,132	633,463	627,07
$T_{b \text{ final}}$	185,644	327,569	318,406	305,751	320,929	301,998
$T_{c \text{ final}} - T_{b \text{ final}}$	183,545	336,094	325,396	315,381	312,534	325,072

4.6.2 Estudo do efeito da potência (P) e da velocidade de varredura do feixe laser (v)

Para o estudo do efeito da velocidade de varredura do feixe laser (v) e da potência (P), as simulações foram realizadas mantendo a composição do material padrão (100 DGEBA: 14 DETA: 7 NS) e variando os valores de v (0,058, 0,16 e 0,24 m/s) e P (10, 20, 30 W). Os dados para realização destas simulações estão disponíveis na Tabela 4.3. A Tabela 4.6 apresenta a variação da temperatura máxima de centro e borda em função do tempo para os valores de v e P. As Figuras 4.11 a 4.13 apresentam a variação da temperatura de centro e borda em função do tempo para valores constantes de v e valores de P variadas (10, 20 e 30 W).

Tabela 4.6. Temperatura máxima atingida no centro e na borda do material para as simulações S4-A, S4-B, S4-C, S4-D, S4, S4-E, S4-F, S4-G e S4-H.

Temperatura máxima (°C)	Simulações								
	S4-A	S4-B	S4-C	S4-D	S4	S4-E	S4-F	S4-G	S4-H
v (m/s)	0,058			0,16			0,24		
P (W)	10	20	30	10	20	30	10	20	30
$T_{c \text{ Max}}$	1147,64	2270,14	3391,48	446,68	868,13	1289,64	321,21	617,26	913,01
$T_{b \text{ Max}}$	572,23	1119,31	1665,83	225,54	437,38	643,50	170,33	315,51	460,554
$T_{c \text{ máx}} - T_{b \text{ máx}}$	575,41	1150,83	1725,62	221,14	430,75	646,14	150,88	301,75	452,27

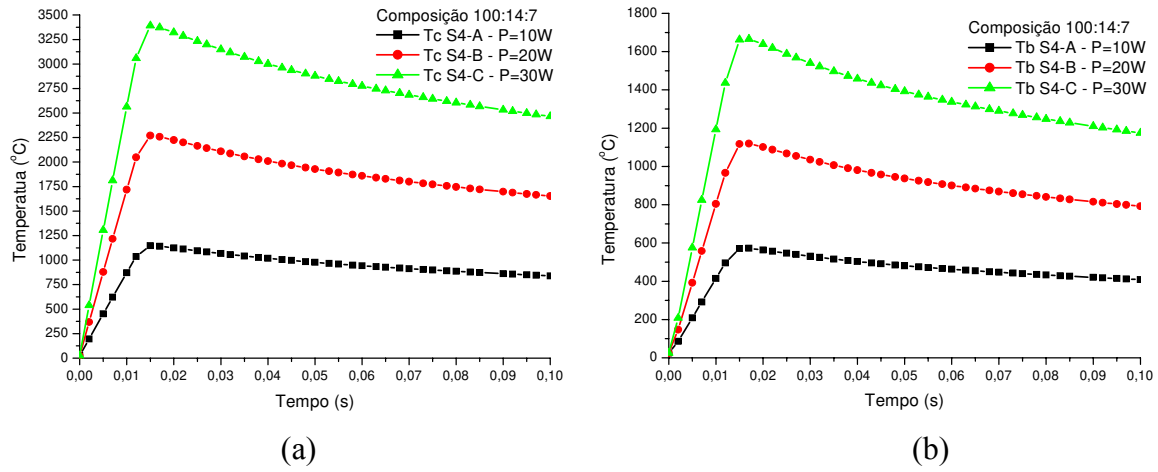


Figura 4.11. Temperatura em função do tempo para $v=0,058$ m/s (a) T_c e (b) T_b .

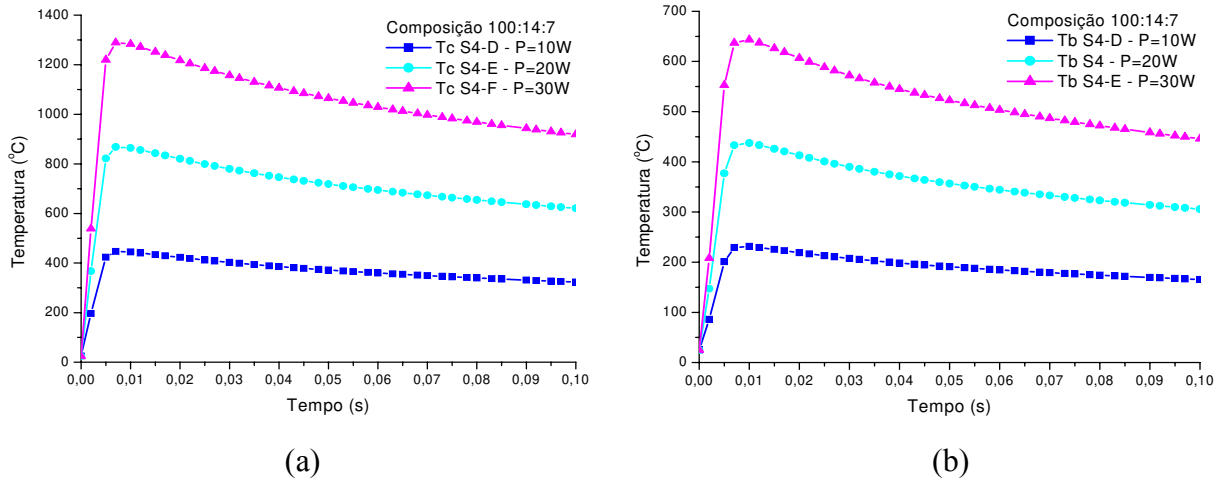


Figura 4.12. Temperatura em função do tempo para $v=0,16$ m/s (a) T_c e (b) T_b .

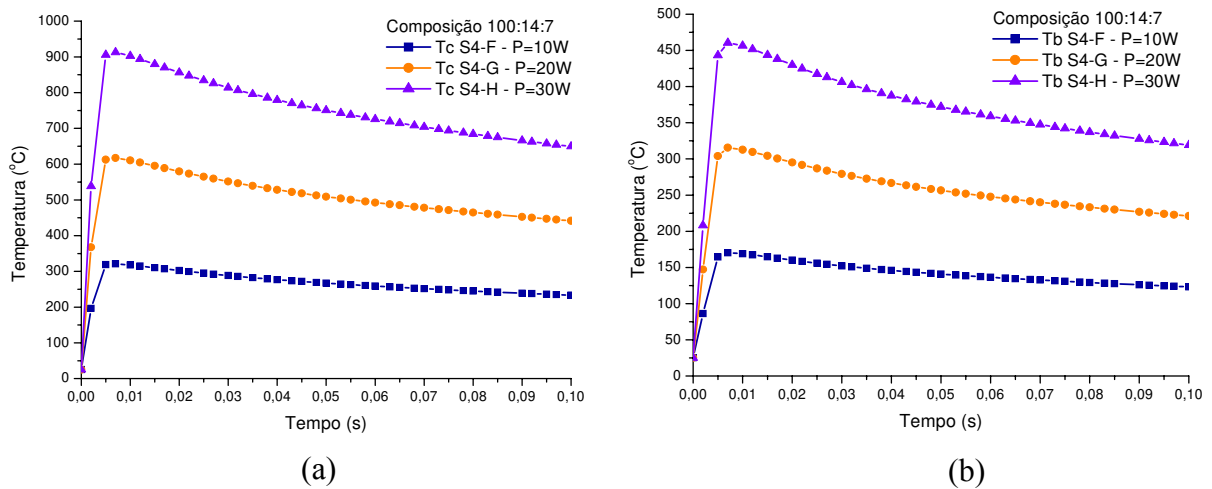


Figura 4.13. Temperatura em função do tempo para $v=0,24$ m/s (a) T_c e (b) T_b .

Analisando a Tabela 4.6 e os gráficos apresentados nas Figuras 4.11 a 4.13, percebe-se que quanto maior a P do laser maior a T alcançada pelo material nanocompósito quando submetido à radiação infravermelha do laser de CO_2 . Esse comportamento deve-se ao fato de que o aumento da P do laser fornece uma energia maior ao sistema e, conseqüentemente, eleva a T do material nanocompósito durante a atuação do laser.

As Figuras 4.14 a 4.16 apresentam a variação da temperatura máxima de centro e borda em função do tempo para valores constantes de P e variação dos valores de v (0,058, 0,16 e 0,24 m/s).

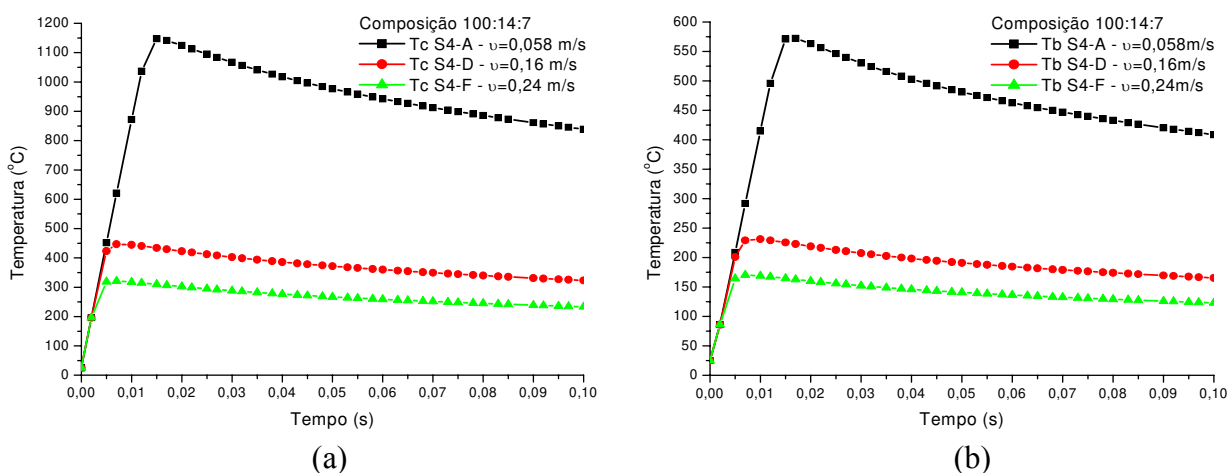


Figura 4.14. Temperatura em função do tempo para $P=10$ W: (a) T_c e (b) T_b .

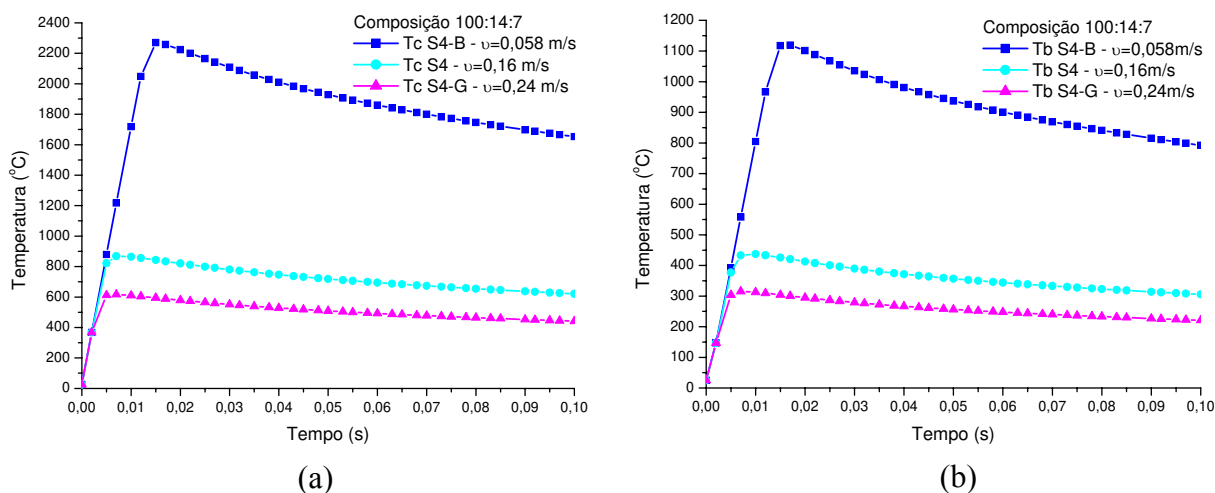


Figura 4.15. Temperatura em função do tempo para $P=20$ W: (a) T_c e (b) T_b .

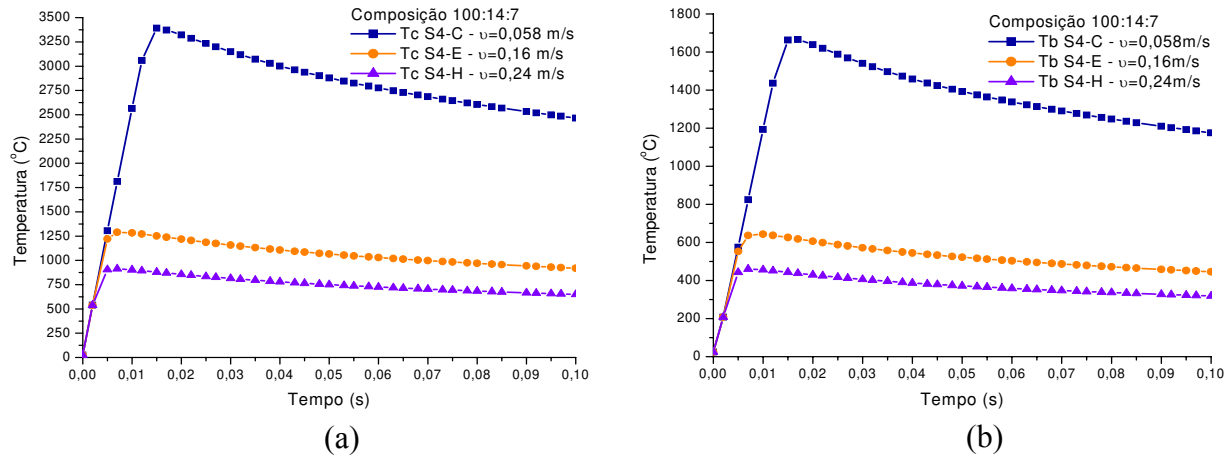


Figura 4.16. Temperatura em função do tempo para $P=30$ W: (a) T_c e (b) T_b .

Observando as Figuras 4.14 a 4.16 percebe-se que quanto maior a velocidade de varredura menor a temperatura alcançada pelo material quando submetido à radiação do laser, bem como a diferença de temperatura entre o centro e a borda. Assim como na avaliação do efeito da variação de P esse comportamento já era esperado, uma vez que, quanto maior v menor o tempo em que o material fica exposto a ação do feixe laser e, conseqüentemente, menor a energia fornecida ao sistema, traduzida em forma de energia térmica, por isso a diminuição de T do sistema.

Nas Figuras 4.17 a 4.19 estão disponíveis o perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações S4-A, S4-B, S4-C, S4, S4-E, S4-F, S4-G e S4-H.

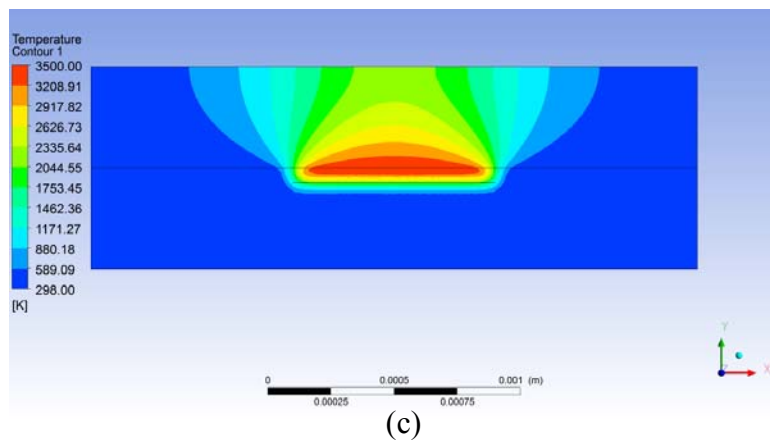
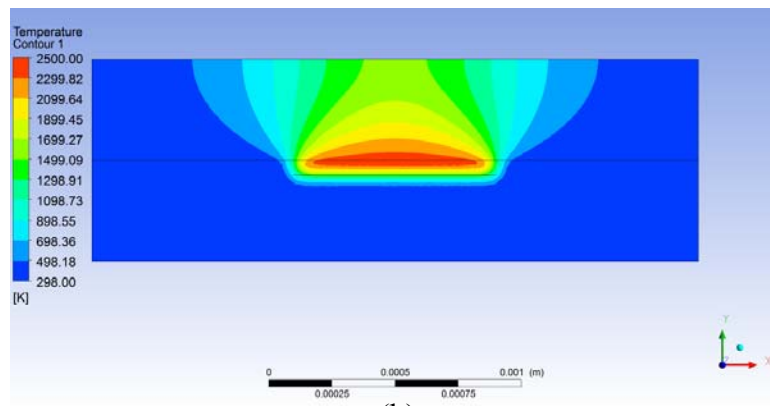
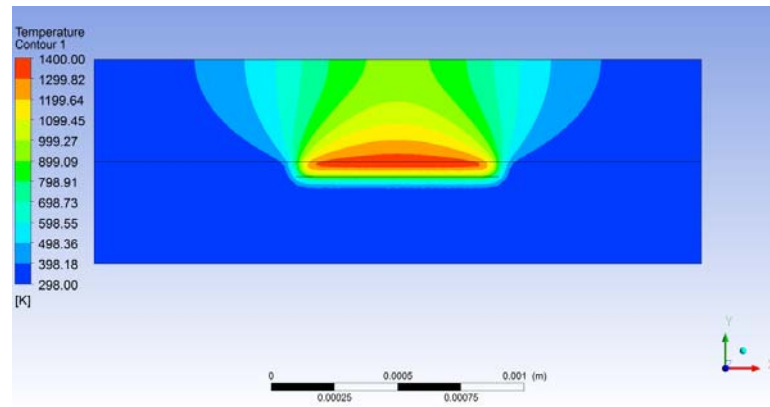


Figura 4.17. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S4-A, (b) S4-B e (c) S4-C.

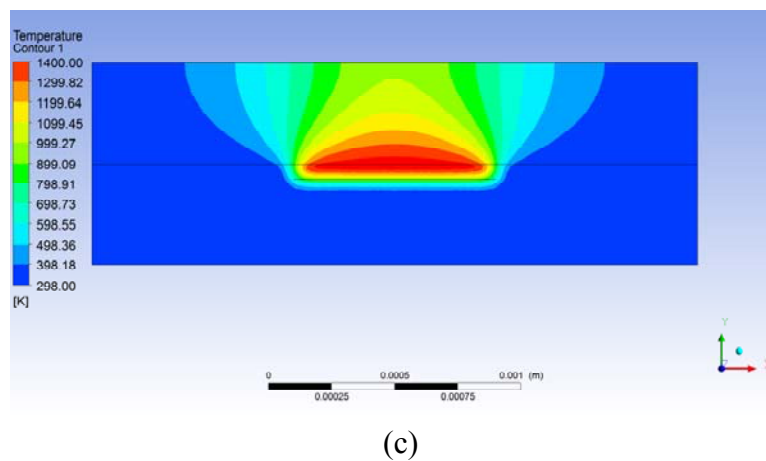
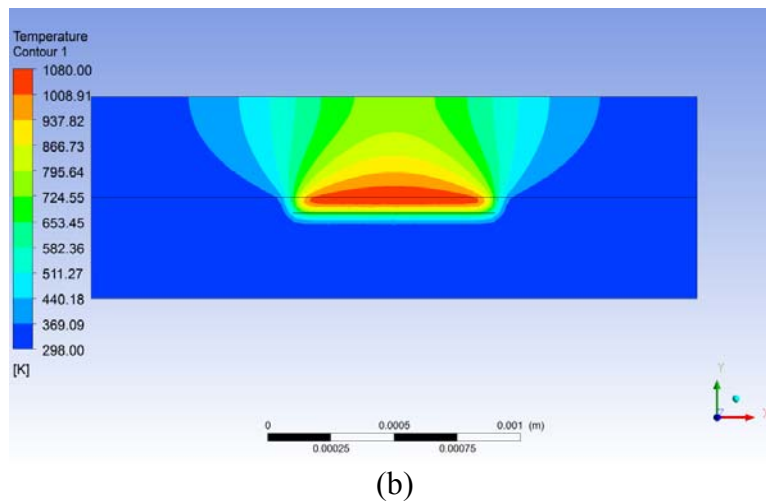
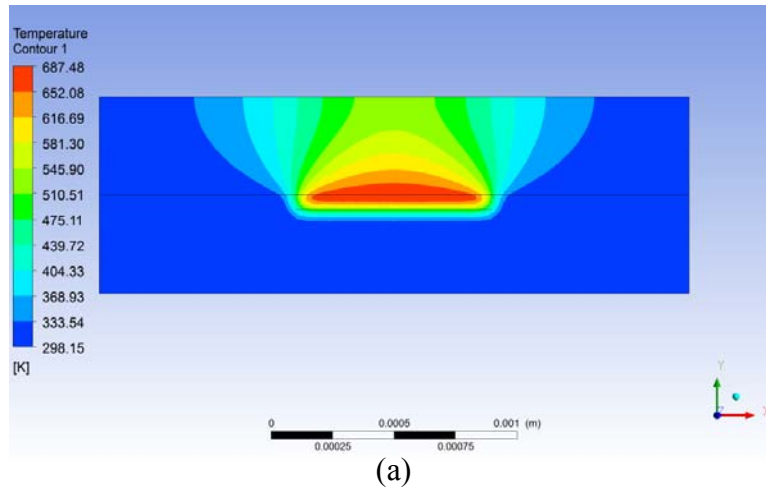
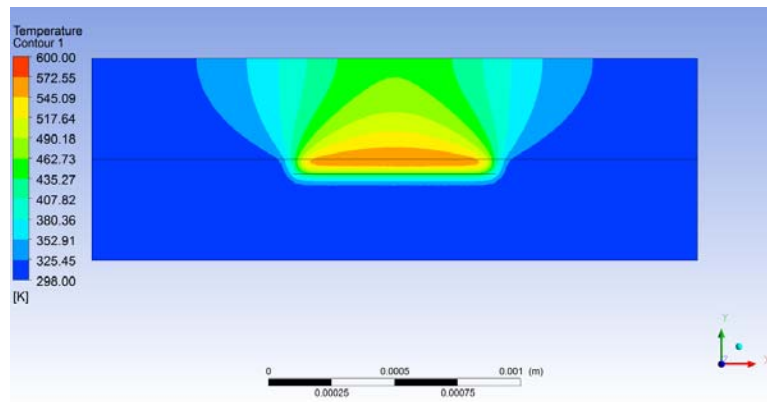
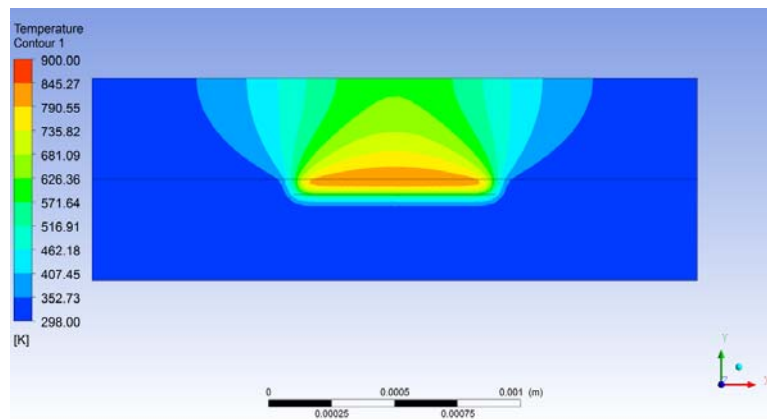


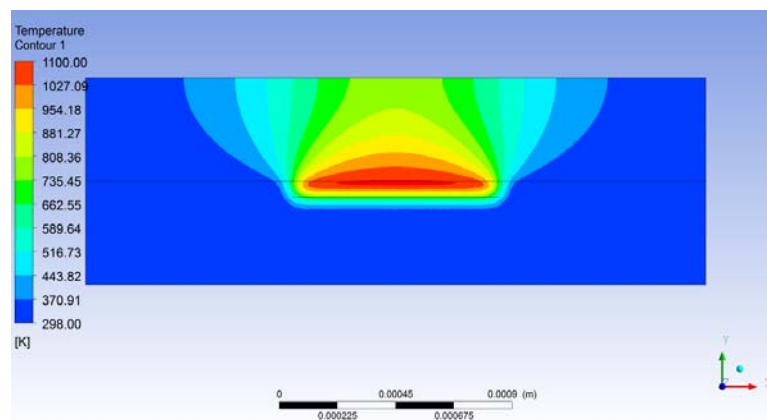
Figura 4.18. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S4-D, (b) S4 e (c) S4-E.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.19. Perfil espacial da temperatura do material analisado em função do tempo para as simulações (a) S4-F, (b) S4-G e (c) S4-H.

Ressalta-se que todas as condições operacionais e características do material utilizadas nas simulações apresentadas serviram de base para os estudos experimentais com a aplicação do laser e monitoramento dos testes via câmera termográfica, sendo estes resultados experimentais utilizados para validação das simulações.

4.7 Conclusões parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados das simulações numéricas do processo de cura do nanocompósito, obtidos utilizando o Método de Volumes Finitos (MVF) resolvido numericamente através do *software* ANSYS CFX[®]. De acordo com os resultados obtidos conclui-se que:

- O estudo e caracterização óptica do nanocompósito DGEBA/DETA/NS serviu como base para realização da simulação computacional e mostrou que a NS atua de forma eficiente como moderadora do fluxo de calor na amostra, permitindo, assim, a cura localizada;
- de acordo com a caracterização óptica, a quantidade de NS influencia significativamente na determinação da profundidade de absorção óptica do sistema;
- simulação computacional empregando MVF do *software* ANSYS CFX permite descrever a distribuição temporal e espacial da temperatura em função dos parâmetros operacionais do laser e das propriedades termo-físicas do material nanocompósito. Quanto menor a velocidade de varredura, para um mesmo valor de P, maior a T alcançada pelo material; quanto maior a concentração de NS, maior a T no material.

Desenvolvimento e aprimoramento do processo de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho

Neste capítulo são apresentadas as etapas realizadas para desenvolvimento e aprimoramento do processo ELI. Estas etapas englobam o desenvolvimento de interface computacional para criação de software, implementação do sistema, montagem da máquina de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho e validação física das simulações apresentadas no Capítulo 4.

5.1 Desenvolvimento de interface computacional

Para melhor compreender-se o desenvolvimento da interface computacional, serão abordados temas de interesse sobre *software* e suas etapas de desenvolvimento.

5.1.1 Definição de *Software*

De forma clássica, o *software* é definido como sendo: "um conjunto de instruções que, quando executadas, produzem a função e o desempenho desejados, estruturas de dados que permitam que as informações relativas ao problema a ser resolvido sejam manipuladas adequadamente e a documentação necessária para um melhor entendimento da sua operação e uso".

Um produto de *software*, por outro lado, é destinado ao uso por outras pessoas, não somente por seus programadores. Os eventuais usuários podem, ainda, ter formações e experiências diferentes, o que significa que uma grande preocupação no que diz respeito ao desenvolvimento do produto deve ser a sua interface, reforçada com uma documentação rica em

informações para que todos os recursos oferecidos possam ser explorados de forma eficiente. Ainda, os produtos de *software* devem passar normalmente por uma extensa bateria de testes, dado que os usuários não estarão interessados em detectar e corrigir os eventuais erros de execução.

5.1.2 Desenvolvimento de um *software*

O processo de desenvolvimento de um *software* corresponde ao conjunto e planejamento de atividades de tal modo que o mesmo seja obtido com êxito.

Um modelo de desenvolvimento de um *software* define como as etapas relativas à sua criação serão conduzidas e interrelacionadas para a obtenção de um produto de alta qualidade a um custo relativamente baixo.

De um modo geral, pode-se organizar o processo de desenvolvimento de um *software* em três grandes fases: definição, desenvolvimento e manutenção. Na fase de definição, são identificadas todas as informações relativas ao funcionamento do *software*, descrevendo detalhadamente a função de cada elemento (do *hardware* e *software*). A fase de desenvolvimento está relacionada com o início da programação do *software*. A fase de manutenção é responsável pelas correções de eventuais erros e melhoramento da qualidade e funcionamento do produto.

5.1.2.1 Fase de Definição

A fase de definição está associada à identificação das informações que serão manipuladas, as funções a serem processadas, o nível de desempenho desejado, quais interfaces devem ser oferecidas e as restrições do projeto.

A elaboração do documento de requisitos é a primeira etapa no ciclo de vida de um *software* é ela que especifica o propósito geral do sistema e o que este deve fazer. Nesta fase é apresentada uma análise do sistema mostrando o papel de cada elemento (*hardware*, *software*, equipamentos, usuários), cujo objetivo é definir as funções atribuídas ao *software*, além de determinar o conjunto das funções a serem realizadas, bem como as principais estruturas de informação a serem processadas.

Documento de Requisitos

Para esta pesquisa foi desenvolvido um *software* que permite, por meio de um sistema de PR, a produção de objetos tridimensionais a partir de arquivos na extensão STL. Os usuários devem ser capazes de abrir, visualizar e manipular o arquivo STL, gerar o fatiamento do arquivo, e “imprimi-lo” usando a máquina de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho (CO₂).

Para isso, o operador do sistema (usuário) abre o arquivo, gera o fatiamento do arquivo STL, e então as informações de cada “fatia” (*slice*) do desenho são enviadas ao conjunto de galvanômetros e *laser*, os quais desenharam sobre o material nanocompósito o contorno e preenchimento da primeira camada, solidificando-o onde incidiu o feixe de *laser*. A plataforma móvel (mesa) se desloca para baixo na direção do eixo Z, a uma distância correspondente a espessura da camada a ser construída. As informações geométricas da nova camada são enviadas ao equipamento e o feixe *laser* é movimentado e direcionado pelos espelhos do conjunto ótico, traçando uma secção transversal (no plano XY) sobre a superfície do material nanocompósito equivalente à fatia. O processo se repete até que a última camada seja construída.

O sistema contém os seguintes componentes de *hardware*:

1. Monitor para exibição da imagem ao usuário;
2. teclado para entrada de dados;
3. mouse para movimentação do cursor;
4. conjunto de galvanômetros, contendo servo-motores e servo-controladores, que traçam o desenho de cada camada nos eixos X e Y;
5. *laser* de CO₂ que emite um feixe direcionado aos galvanômetros para a cura do material;
6. sistema de refrigeração para o *laser*;
7. plataforma com servo-motor controlado para a movimentação vertical do envelope contendo material (eixo Z);
8. sensor para monitoramento de temperatura do *laser*;
9. computador para controle do sistema e

10. placa I/O de 16 bits (PCI 6711 da National Instruments) para controle de entrada e saída de sinais digitais. Sua função é enviar e receber sinais dos componentes: *laser*, galvanômetros e eixo Z.

Ao iniciar o sistema, o menu principal exibe as seguintes opções que podem ser acessadas pelo usuário:

1. Arquivo

Novo – Inicia uma nova sessão

Abrir STL – Abre e exibe o arquivo STL

Fechar – Fecha o arquivo STL

Sair – Sai do sistema

2. Exibir

Modelo – Ativa / Desativa a exibição do modelo STL

Zoom In – Aproxima a imagem

Zoom Out – Afasta a imagem

Barra de Status – Exibe informações sobre menus, comandos e ajuda rápida

Barra de Ferramentas – Exibe atalhos para os comandos

3. Prototipagem

Parâmetros material/camada – Configuram os parâmetros sobre as características do material utilizado, velocidade e potência do *laser*, precisão do fatiamento

Gerar fatiamento – Gera o fatiamento do arquivo STL

Iniciar controles (mesa, e galvanômetros) – Move a mesa e os galvanômetros para origem

Prototipar objeto – Inicia a prototipagem do arquivo STL

4. Geometria

Mover para origem – Move o objeto para a origem dos eixos (centro do envelope)

Escala – Aumenta ou diminui as dimensões do arquivo STL (X, Y, Z)

Rotacionar em X – Rotaciona o objeto no eixo X

Rotacionar em Y – Rotaciona o objeto no eixo Y

Rotacionar em Z – Rotaciona o objeto no eixo Z

5. Ajuda

Ajuda – Exibe informações de ajuda do programa

A sequência de eventos que o usuário do sistema experimentará é:

1. A tela inicial do sistema é aberta;
2. O usuário carrega o arquivo de extensão STL usando a opção **Abrir STL**, no menu **Arquivo**;
3. Na opção **Parâmetros** do menu **Prototipagem**, o usuário escolhe o tipo de material a ser utilizado, com isso a espessura do fatiamento, velocidade e potência do *laser* serão automaticamente selecionadas com os melhores valores;
4. As seguintes ações ocorrem quando o usuário escolhe as opções no menu **Geometria**:
 - Mover para origem – o objeto segue para a origem dos eixos (centro da câmara de prototipagem)
 - Escala – o objeto tem sua escala alterada nos eixos (X, Y, Z)
 - Rotacionar em X – o objeto é rotacionado no eixo X
 - Rotacionar em Y – o objeto é rotacionado no eixo Y
 - Rotacionar em Z – o objeto é rotacionado no eixo Z
5. As seguintes ações ocorrem quando o usuário escolhe as opções no menu **Exibir**:
 - Modelo – o modelo STL é exibido ou não

- Zoom In – a vista do objeto se aproxima
 - Zoom Out – a vista do objeto se afasta
 - Barra de Status – desativa a visão da barra de status
 - Barra de Ferramentas – desativa a visão da barra de Ferramentas
6. O usuário aciona a opção de **gerar o fatiamento** do arquivo STL, no menu **Prototipagem**.
 7. O usuário solicita ao sistema **Inicializar controles**, na opção **Prototipagem**. Nesta opção o sistema realiza o posicionamento dos galvanômetros e servomotor do eixo Z em seus pontos iniciais. A mesa elevadora se desloca até o ponto 0 e o aplicador de material coloca o volume de uma camada.
 8. O usuário aciona a opção **Prototipar objeto**, no menu **Prototipagem**
 - O sistema inicia a impressão da primeira camada no material por meio da ativação do *laser* e galvanômetros
 - O sistema finaliza a impressão da camada
 - O sistema desloca para baixo a plataforma (eixo Z) na altura de uma camada;
 9. Repete o item 8 até que a última camada seja impressa
 10. O sistema encerra a impressão do objeto
 11. O operador retira o objeto do envelope.

O Aplicativo tem a aparência da Figura 5.1.

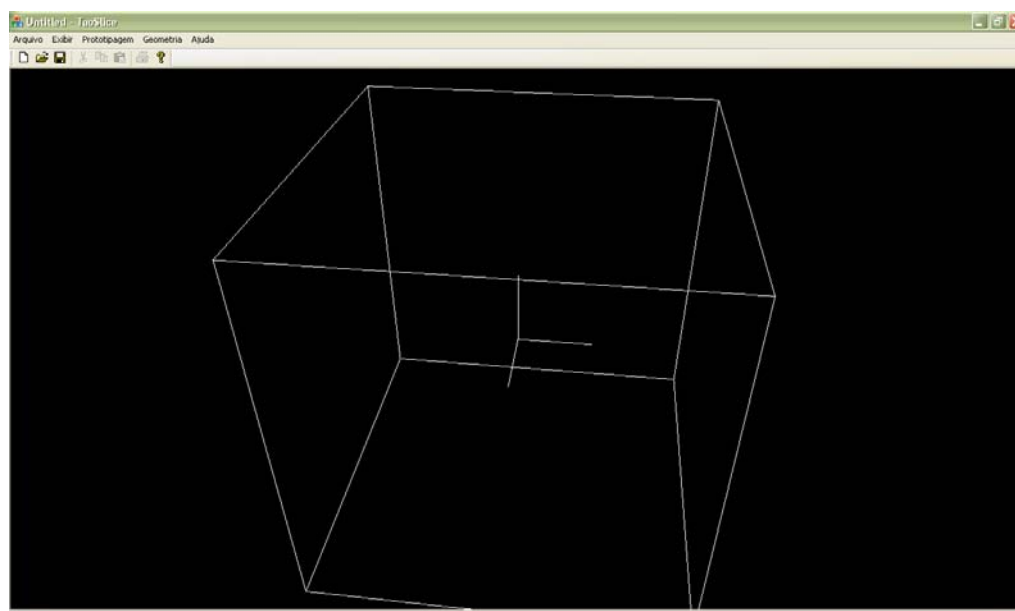


Figura 5.1. Aparência do aplicativo.

Descrição do processamento do arquivo 3D (STL)

Os vértices e triângulos dos arquivos STL são visualizados no *software* pela utilização de uma biblioteca de funções que fornece acesso a praticamente todos os recursos do *hardware* de vídeo, chamada *OpenGL*. Todas as opções de visualização do STL, tais como, *zoom*, *pan*, *rotate*, selecionar objetos, mudanças de atributos como cor e material, são feitas pelas funções do *OpenGL*. Além disso, permite que sejam realizadas as operações de fatiamento do objeto e geração dos *toolpaths*, que são os contornos externos e internos da camada.

O *OpenGL* lida tanto com o desenho na forma vetorial, definido por vértices, como com mapas de bits, definidos *pixel-a-pixel*. Usando o recurso *Display Lists*, todos os dados, sejam dos vértices de geometrias ou *pixels*, podem ser salvos em uma *display list* para uso atual ou posterior. Estas *display lists* armazenam os dados das camadas geradas no fatiamento.

O fluxograma apresentado na Figura 5.2 mostra o modelo para o processamento do arquivo STL:

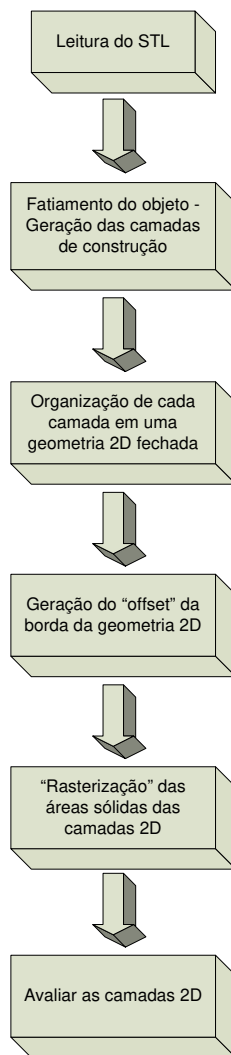


Figura 5.2. Fluxograma do processamento do arquivo STL.

Leitura do arquivo STL

O formato STL se caracteriza por ser uma forma simples e robusta de representar modelos tridimensionais por meio de uma lista não ordenada de triângulos que formam uma malha recobrendo as superfícies de um objeto.

O arquivo STL guarda a representação numérica em ponto flutuante das coordenadas cartesianas (X,Y,Z) dos vértices de cada triângulo. Associado a esses vértices, é definido um vetor de norma unitária cuja direção representa a superfície externa do triângulo conforme mostra a Figura 5.3.

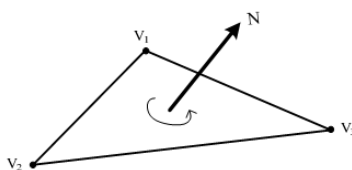


Figura 5.3. Vetor normal representando a superfície externa do triângulo.

A representação de um arquivo STL em caracteres de texto (ASCII) é a forma mais fácil e inteligível para interpretação dos triângulos por usuários ou por diferentes plataformas computacionais. Independentemente da maneira como se grava os dados em um arquivo ASCII ou binário, a representação é sempre a mesma: um conjunto de triângulos representados por três vértices e um vetor normal apontando para o lado externo do triângulo.

O arquivo inicia com o registro *solid* (o qual inclui o nome para o objeto) e termina com *endsolid*. Cada triângulo inicia com o registro *facet* e finaliza com *endfacet*. O vetor normal é incluído como uma parte do registro *facet* e é identificado por *normal*. O vetor normal deve ter uma unidade de comprimento. Os três vértices do triângulo são delimitados por *outer loop* e *endloop* e cada vértice é descrito como *vertex* que lista suas coordenadas (X, Y, Z).

A Tabela 5.1 apresenta um cubo de 20 mm de aresta, representado na Figura 5.4 abaixo, em formato STL ASCII:

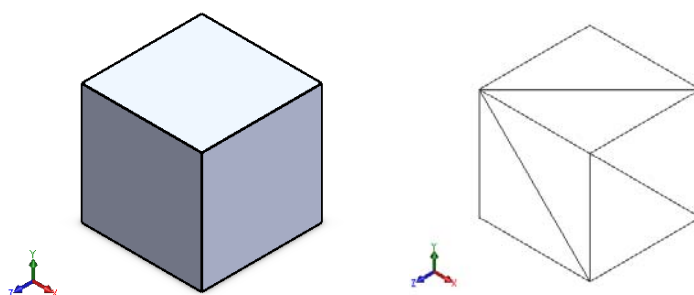


Figura 5.4. Cubo representado em STL.

Tabela 5.1. Representação de um cubo de 20 mm de aresta em formato STL ASCII.

```
solid cubo
facet normal -1.000e+00 0.000e+00 0.000e+00
  outer loop
    vertex 0.000e+00 0.000e+00 2.000e+01
    vertex 0.000e+00 2.000e+01 2.000e+01
    vertex 0.000e+00 0.000e+00 0.000e+00
  endloop
endfacet
facet normal -1.000e+00 0.000e+00 0.000e+00
  outer loop
    vertex 0.000e+00 0.000e+00 0.000e+00
    vertex 0.000e+00 2.000e+01 2.000e+01
    vertex 0.000e+00 2.000e+01 0.000e+00
  endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 -1.000e+00 0.000e+00
  outer loop
    vertex 2.000e+01 0.000e+00 2.000e+01
    vertex 0.000e+00 0.000e+00 2.000e+01
    vertex 2.000e+01 0.000e+00 0.000e+00
  endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 -1.000e+00 0.000e+00
  outer loop
    vertex 2.000e+01 0.000e+00 0.000e+00
    vertex 0.000e+00 0.000e+00 2.000e+01
    vertex 0.000e+00 0.000e+00 0.000e+00
  endloop
endfacet
facet normal 1.000e+00 2.775e-16 0.000e+00
  outer loop
```

```
vertex 2.000e+01 2.000e+01 2.000e+01
vertex 2.000e+01 0.000e+00 2.000e+01
vertex 2.000e+01 0.000e+00 0.000e+00
endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 1.000e+00 0.000e+00
outer loop
vertex 0.000e+00 2.000e+01 2.000e+01
vertex 2.000e+01 2.000e+01 2.000e+01
vertex 0.000e+00 2.000e+01 0.000e+00
endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 1.000e+00 0.000e+00
outer loop
vertex 0.000e+00 2.000e+01 0.000e+00
vertex 2.000e+01 2.000e+01 2.000e+01
vertex 2.000e+01 2.000e+01 0.000e+00
endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 0.000e+00 1.000e+00
outer loop
vertex 2.000e+01 0.000e+00 0.000e+00
vertex 2.000e+01 2.000e+01 2.000e+01
vertex 0.000e+00 0.000e+00 2.000e+01
endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 0.000e+00 1.000e+00
outer loop
vertex 0.000e+00 0.000e+00 2.000e+01
vertex 2.000e+01 2.000e+01 2.000e+01
vertex 0.000e+00 2.000e+01 0.000e+00
endloop
endfacet
facet normal 0.000e+00 0.000e+00 -1.000e+00
```

```
outer loop
vertex 2.000e+01 2.000e+01 0.000e+00
vertex 2.000e+01 0.000e+00 0.000e+00
vertex 0.000e+00 0.000e+00 0.000e+00
endloop
endfacet
endsolid
```

Fatiamento do objeto

A obtenção das camadas de construção uma a uma, por meio do fatiamento, é realizada pela intersecção de planos paralelos ao plano XY no objeto. Cada plano intercepta a malha de triângulos e com isso são obtidas as linhas de contorno (Figura 5.5), ou seja, em cada plano Z são encontrados os polígonos 2D que devem ser traçados e preenchidos para cada camada.

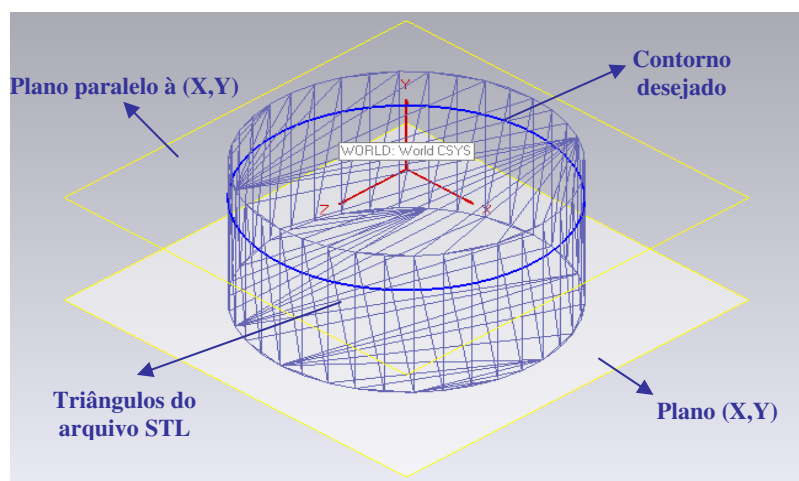


Figura 5.5. Contorno desejado da camada Z.

Organizar a camada em uma geometria 2D fechada

O resultado do fatiamento é uma coleção de linhas e segmentos não conectados, devido a erros de truncamento. Não há a representação 2D na estrutura dos arquivos STL, por isso, esta deve ser imposta algoritmicamente de maneira que todas as linhas que foram interseccionadas pelo plano de corte sejam ligadas.

A Figura 5.6 dá uma idéia de como as linhas ficam desconectadas.

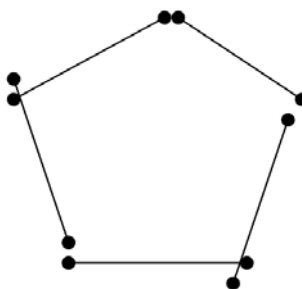


Figura 5.6. Segmentos desconectados.

Gerar a cópia (*offset*) da borda da geometria 2D fechada

A cópia *offset* é necessária, pois como o *laser* tem um diâmetro definido, se o feixe percorrer o caminho sem a cópia *offset* a peça terá sua dimensão aumentada no valor de meio raio do diâmetro do feixe de *laser* (Figura 5.7a). Para que a peça fique com o tamanho mais próximo do real, todo o contorno de borda deverá ter um *offset* da linha em direção interna do contorno.

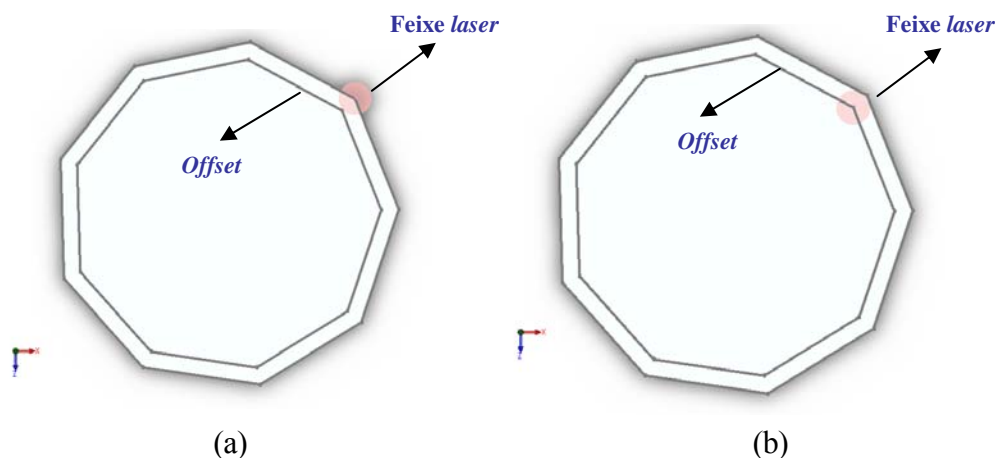


Figura 5.7. (a) Feixe *laser* percorrendo o contorno original e (b) Feixe *laser* percorrendo o *offset*.

Geração do *Raster* para o preenchimento das áreas sólidas

Depois de gerado o contorno e seu respectivo *offset*, é necessário preencher as áreas sólidas de cada camada (Figura 5.8). As linhas geradas nesta fase deverão estar centralizadas levando em consideração o diâmetro do *laser*, da mesma forma que no procedimento do *offset*.



Figura 5.8. Feixe *laser* preenchendo um contorno.

Avaliar a geometria 2D

No final, a geometria deve ser avaliada, pois não deve haver linhas ou pontos fora dos limites máximos e mínimos do modelo.

Formato do arquivo das camadas

Cada contorno e preenchimento gerado devem estar representados em um formato de arquivo específico, para este caso as camadas são representadas em PLT (HPGL). Os pontos são representados em coordenadas X,Y.

Primeiramente, o *software* codifica os polígonos gerados no fatiamento para o formato PLT (HPGL) e, conseqüentemente, interpreta-o em sinais digitais enviado aos galvanômetros e *laser* para que sejam controlados adequadamente.

O código na Tabela 5.2 representa o contorno de um quadrado (Figura 5.9) em PLT (HPGL):

Tabela 5.2. Representação de um quadrado em arquivo PLT (HPGL).

```
IN;  
SP1;  
LT;  
PU3087 5106;
```

PD5054 5106;
PD5054 7073;
PD3087 7073;
PD3087 5106;
SP0;

Cujas funções dos comandos são:

- IN (*Initialize*): instrui o controlador a começar a processar o arquivo HPGL. Sem isso, os comandos seguintes não são executados. Se múltiplos IN forem adicionados durante a execução do arquivo, o controlador executa operação de *Pause/Cancel*;
- SP (n): instrui a seleção de uma caneta (espessura) para o uso;
- LT: tipo de linha;
- PD (*Pen Down*): executa o movimento da caneta a posição XY requisitada sem a ativação do *laser*;
- PU (*Pen Up*): executa o movimento da caneta a posição XY requisitada como o *laser* ativado;
- SP 0: o controlador interpreta como fim de arquivo.



Figura 5.9. Contorno de um quadrado.

A Figura 5.9 está representada na Tabela 5.3, com o contorno e o preenchimento, que fica mais extenso devido ao efeito *zig-zag* para o preenchimento completo do polígono (Figura 5.10).

Tabela 5.3. Representação de um quadrado em arquivo PLT (HPGL).

IN;
SP1;
LT;
PU2986 5751;
PD4657 5751;
PD4657 7260;
PD2986 7260;
PD2986 5751;
LT;
PU3000 5751;
PD3000 7260;
LT;
PU3014 7260;
PD3014 5751;
LT;
PU3028 5751;
PD3028 7260;
LT;
.....
PU4649 5751;
PD4649 7260;
SP0;

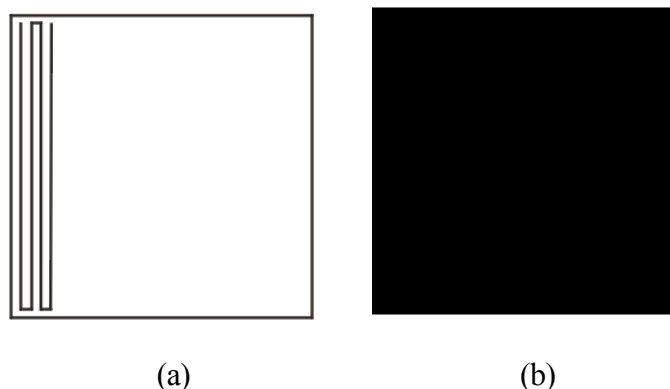


Figura 5.10. (a) Preenchimento em *zig-zag*; (b) Polígono preenchido.

Funcionamento dos dispositivos servo-controlados

No sistema são dois dispositivos servo-controlados, os galvanômetros e a mesa Z. Os galvanômetros são um conjunto de dois servo-motores de baixa inércia acoplados a espelhos nas direções (X,Y) que refletem o *laser* e mudam sua direção dependendo de suas posições. A mesa Z possui um servo-motor ligado a um fuso, o qual permite a movimentação vertical da mesa com grande precisão.

Os servo-motores são dispositivos eletromecânicos que, a partir de um sinal elétrico (PWM– *Pulse Width Modulation*) em sua entrada, pode ter seu eixo deslocado para uma determinada posição angular. O ângulo do eixo é determinado a partir da duração da largura de pulso (PWM) enviado à entrada de sinal do servo-motor. Este sinal pode ter 0 V ou 5 V. O circuito de controle do servo fica monitorando este sinal em intervalos de 20 ms, se dentro deste intervalo ele percebe uma alteração da tensão do sinal de 0 V para 5 V durante 1 ms até 2 ms ele altera a posição do seu eixo para coincidir com o sinal que recebeu.

A precisão de posicionamento geralmente feito com um servo-motor depende da estabilidade do potenciômetro e outros componentes analógicos no circuito de realimentação. A Figura 5.11 ilustra o PWM.

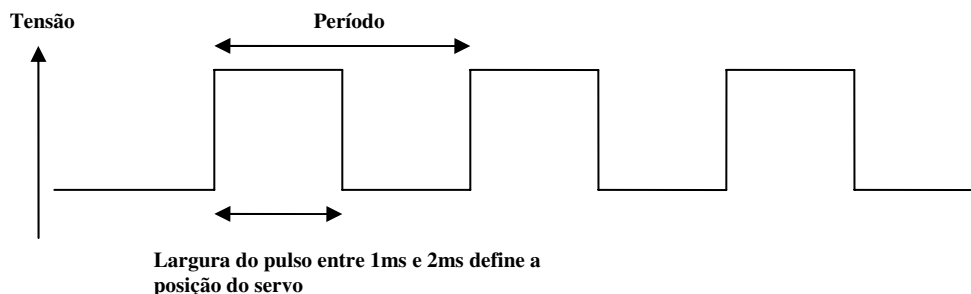


Figura 5.11. Representação do PWM.

Comunicação do software com o hardware

Para comunicação do *software* com o *hardware* (servo-motores e *laser*) utiliza-se uma placa I/O Analógica/Digital de 16 bits da *National Instruments*. A comunicação poderia ser feita por meio da porta serial e paralela, porém os galvanômetros necessitam de saídas mais rápidas e precisas, uma vez que o desenho requer precisão e velocidade. A placa possui o padrão TTL (*Transistor-to-Transistor Logic*), aceito pelo controlador do *Laser*, é uma excelente controladora utilizada em alguns equipamentos pelo fabricante do *Laser* no Brasil (*Range Laser*).

O padrão TTL, são circuitos integrados para elaboração de lógica digital. Com eles a sinalização lógica é de 5 V para nível “1” e de 0 V para nível lógico “0” (são válidos valores dentro de uma faixa). Atualmente continuam sendo utilizados diretamente por alguns circuitos, ou então são condicionados para outros valores necessários aos subsistemas, como a tensão de 1,6 V a 3,3 V, no núcleo do processador. Como o uso desta família lógica é grande, os sinais de entrada e saída de equipamentos eletrônicos podem ser chamados de TTL, compatível com os níveis de voltagem usados.

5.1.2.2 Fase de Desenvolvimento

Esta fase demonstra como realizar as funções do *software*: aspectos como a arquitetura, as estruturas de dados, os procedimentos implementados, a forma como o projeto é transformado em linguagem de programação, a geração de código e os procedimentos de teste. A fase de desenvolvimento é organizada em três etapas: análise orientada a objeto e projeto do sistema, codificação e testes de *Software*.

Iniciar a programação de um sistema de controle deste porte é tarefa que exige conhecimento em Linguagem de Programação que permita a comunicação do *software* com os componentes físicos (servo-motores, placas, *laser*). Geralmente essas linguagens são orientadas a objetos, o que lhe permite grande versatilidade, mas por ter esse caráter complexo, encontram-se poucos profissionais e empresas que dominam esta técnica para este tipo de uso.

Como base para programação e entendimento das operações de fatiamento, preenchimento dos contornos e geração dos *tollpaths* (caminhos de preenchimento) foi utilizado o programa *FabatHome*, o qual é uma programa livre e de código fonte aberto (*Open Source*).

Escolha da linguagem de programação

Devido aos aspectos de comunicação entre *hardware* e *software* e a necessidade de segurança no controle dos equipamentos, foram utilizados os seguintes recursos:

- Linguagem de Programação: C++
- Interface de desenvolvimento do software: *Microsoft Visual C++ Express*
- Biblioteca de componentes: MFC (*Microsoft Foundation Classes*)
- Biblioteca gráfica: *OpenGL*

Análise orientada a objeto e projeto do sistema

O desenvolvimento de *software* Orientado a Objetos pode ser visto como abordagem de modelagem e desenvolvimento que facilita a construção de sistemas complexos a partir de componentes individuais.

Esta fase tem como objetivo identificar os objetos, os atributos, os métodos, e a estrutura de relacionamento das classes. Estas representações gráficas permitem definir, com um alto grau de abstração, aspectos do *software* como a arquitetura, os dados, lógica de comportamento (algoritmos) e características da interface.

Classes e objetos

Uma classe é um tipo definido pelo usuário que contém o molde, na especificação para os objetos, assim como na programação, o tipo inteiro contém o molde para as variáveis declaradas como inteiros. A classe envolve, associa funções e dados, controlando o acesso a estes. Defini-la implica em especificar os seus atributos (dados) e suas funções membro (código).

Por exemplo, um programa que controla um motor elétrico através da saída serial. A velocidade do motor é proporcional a tensão aplicada, e esta proporcional aos bits que vão para saída serial e passando por um conversor digital analógico.

Modelamos somente a interface do motor como uma classe, outros detalhes foram abstraídos. As funções e dados membro que deve ter a classe, e os argumentos e valores de retorno que tem essas funções membro são descritas abaixo:

1. Representação da velocidade: a velocidade do motor é representada por um atributo, ou dado membro, inteiro (**int**). Usa-se a faixa de bits necessária, caso o valor de bits necessário não possa ser fornecido pelo tipo, usa-se então o tipo *long*, isto depende do conversor digital analógico utilizado e do compilador.
2. Representação da saída serial: o motor precisa conhecer a sua saída serial, que é a sua ligação com o “motor do mundo real”. Supomos uma representação em hexadecimal do atributo endereço de porta serial, um possível nome para o atributo: **enderecomotor**.
3. Alteração do valor da velocidade: internamente o usuário da classe motor pode desejar alterar a velocidade, cria-se então o método (em C++ função membro): **void altera_velocidade(int novav)**; O código anterior corresponde ao cabeçalho da função membro, ela é definida junto com a classe motor, associada a ela. O valor de retorno da função é **void** (valor vazio).

Nota-se que o código da função não é fornecido, isto não é importante, por hora a preocupação é com a interface definida pela classe: suas funções membro e dados membro. Figura 5.12 apresenta um diagrama simplificado da classe motor com os dados membro e as funções membro.

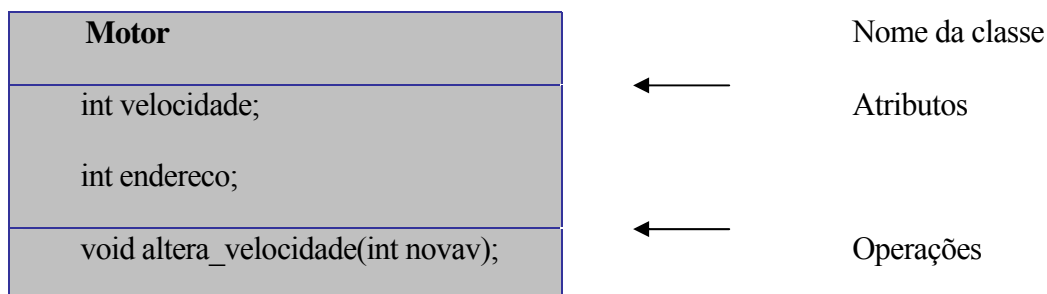


Figura 5.12. Representação visual da classe em UML.

Codificação

Mesa elevatória (eixo Z)

O controle da mesa foi feito por meio de um servo-motor utilizando os componentes da MFC (*Microsoft Foundation Classes*). As Figuras 5.13 a 5.15 apresentam a interface de desenvolvimento do *software* (IDE) e o módulo final para o controle da mesa (eixo Z).

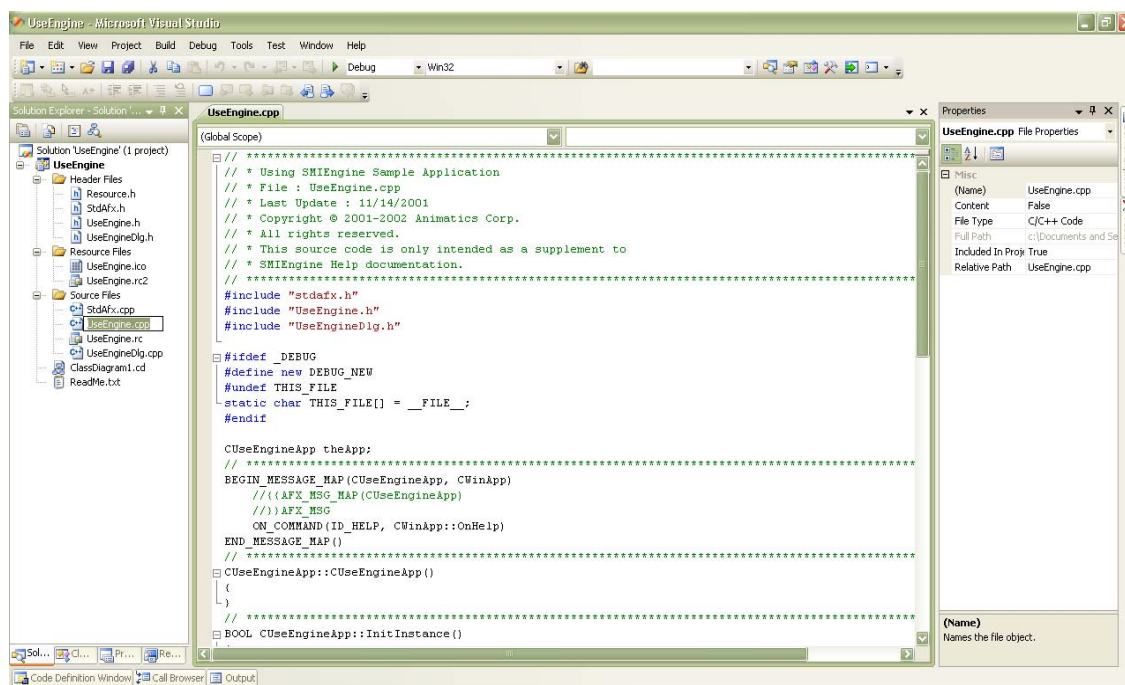


Figura 5.13. Interface de desenvolvimento (IDE) do módulo de controle da mesa.

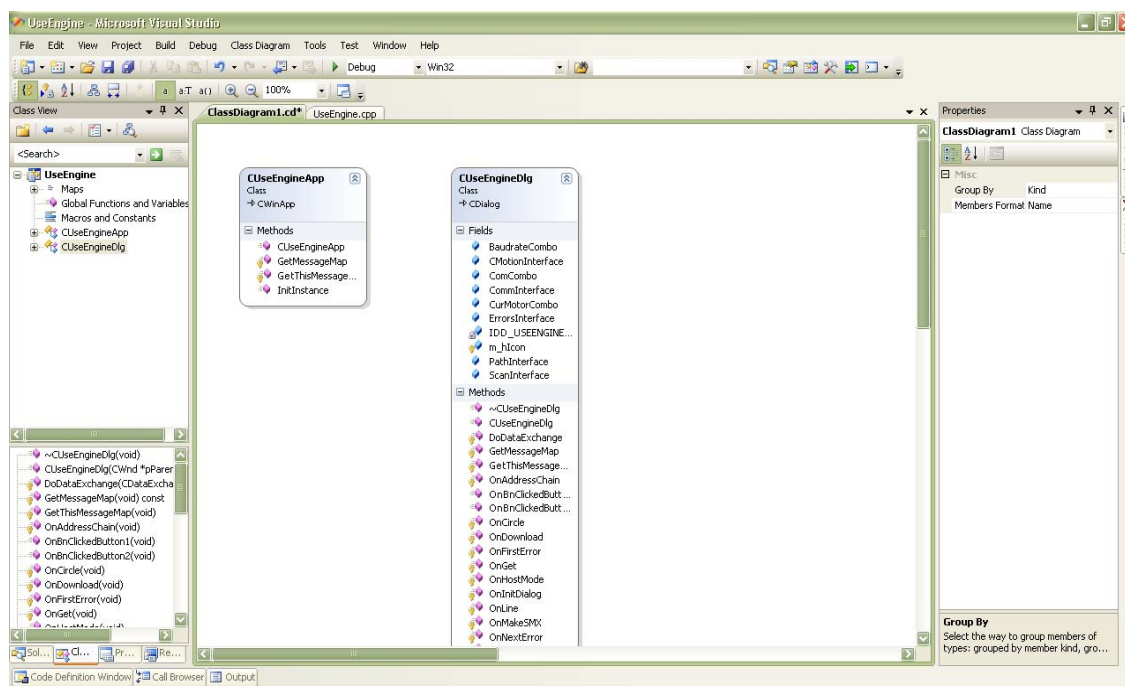


Figura 5.14. Classes e métodos do módulo visto na IDE.

The screenshot shows the 'SMIEngine - Laser Tao' application window. It contains several sections for configuring communication with the table system. The 'Abrir Porta Serial:' section has a 'Taxa de bauds:' dropdown set to '9600', a 'Porta:' dropdown set to 'Com1', and an 'Abrir' button. The 'Endereçar motores:' section has a 'Número de Motores:' text box set to '1' and an 'Endereçar' button. Below this is a 'Motor:' dropdown set to '1'. The 'Sistema da mesa:' section has two buttons: 'Preparar sistema' and 'Menor Z', and a 'Camada' button below them. A 'Fechar' button is located at the bottom right of the window.

Figura 5.15. Módulo de comunicação com a mesa.

No módulo de comunicação com a mesa os seguintes comandos foram criados:

1. Abrir: abre a porta de comunicação (COM 1) com o servo-motor;
2. Endereçar: endereça o motor para o funcionamento;
3. Preparar sistema: posiciona a mesa no ponto inicial de construção;
4. Menor Z: P posiciona a mesa no ponto mais baixo em Z;
5. Camada: faz com que a mesa desça na espessura de uma camada;

Sistema

O programa, nomeado por enquanto de TaoSlice, também foi desenvolvido, e está sendo implementado, na IDE Microsoft Visual C++ 2008 Express (Figura 5.16 e 5.17).

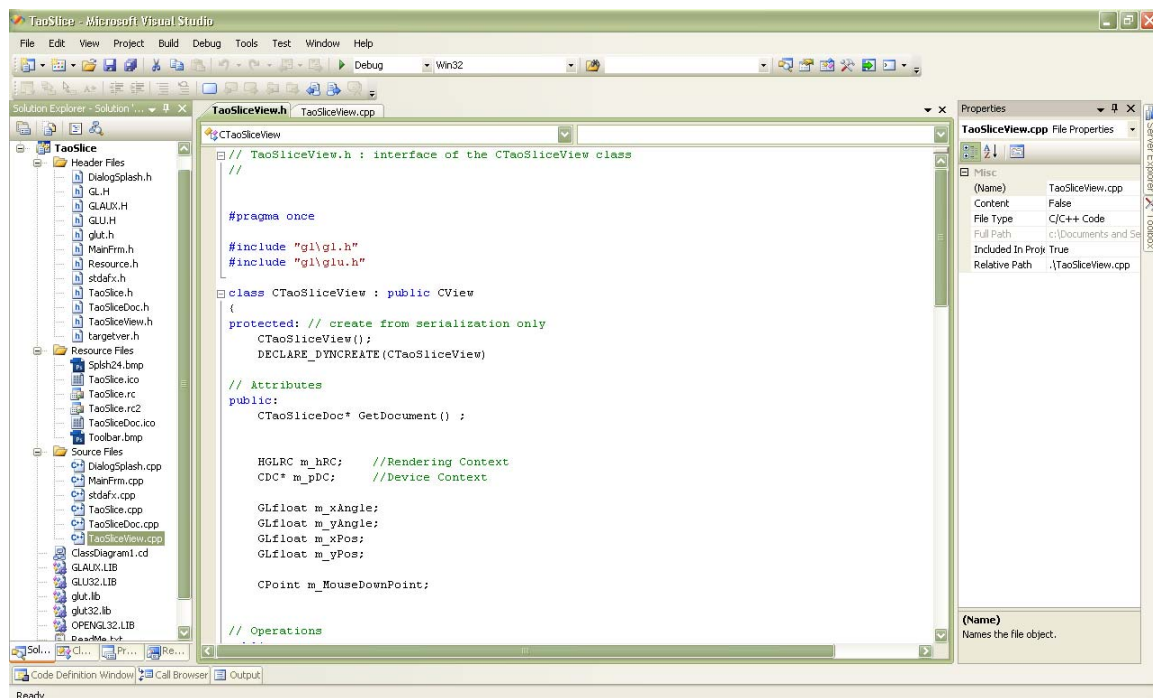


Figura 5.16. Interface de desenvolvimento (IDE) do programa.

O desenvolvimento deste sistema requer uma grande representação de classes, atributos e métodos, algumas delas estão representadas na Figura 5.17.

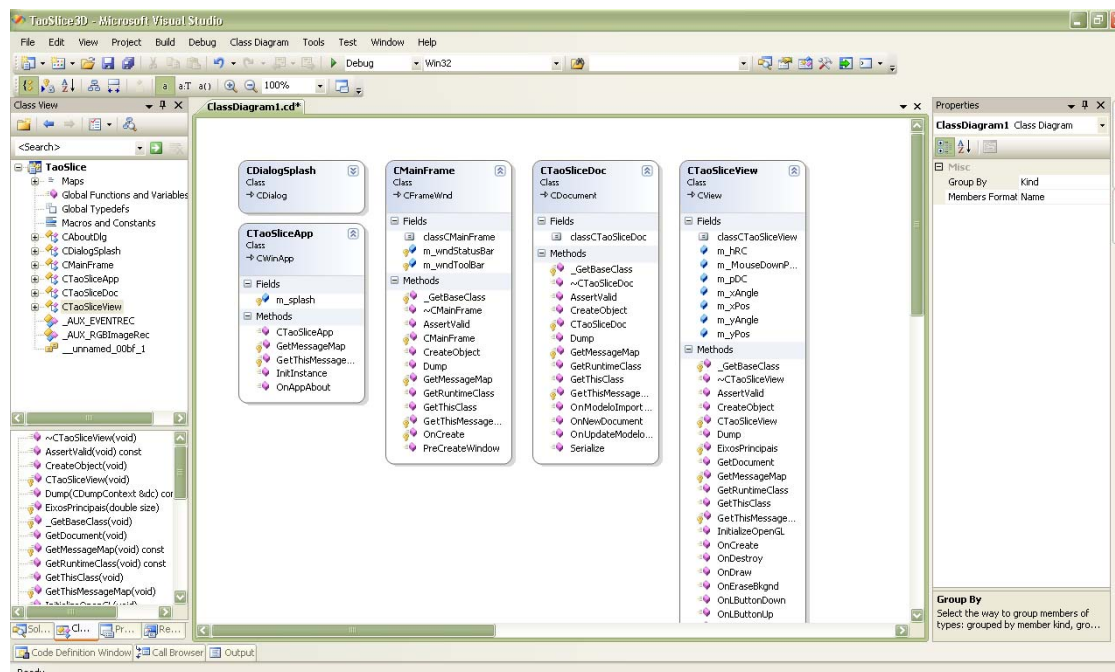


Figura 5.17. Algumas classes e métodos do programa visto na IDE.

O aplicativo ainda está sendo desenvolvido, uma vez que a complexidade do sistema é grande. A Figura 5.18 apresenta a interface de como está ficando o programa.

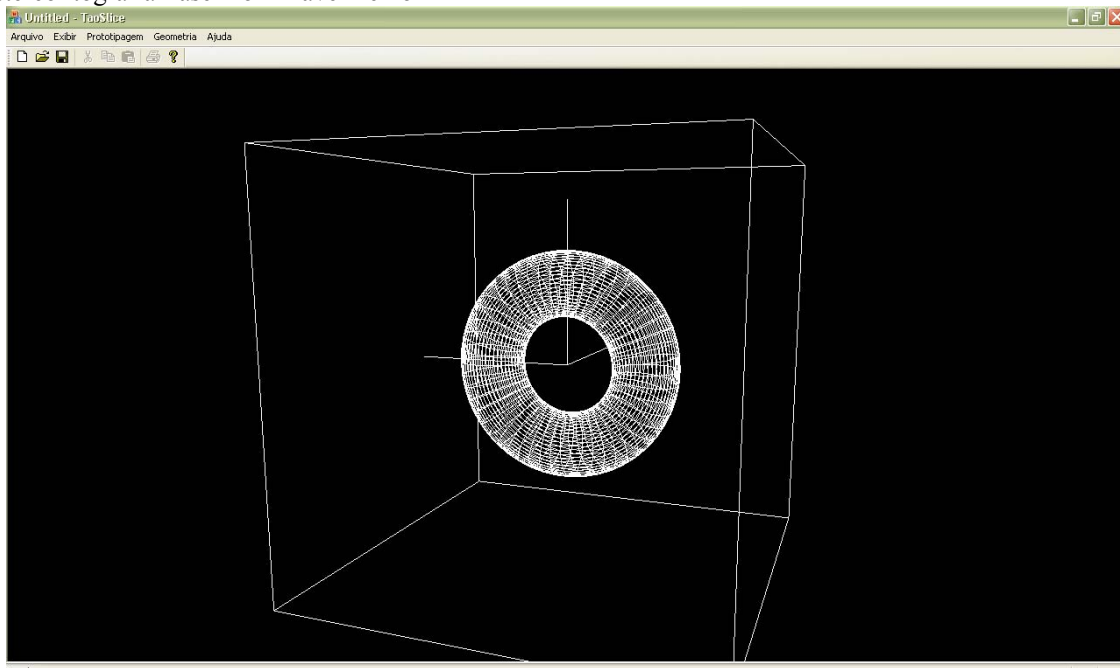


Figura 5.18. Aplicativo mostrando a malha de um toróide em OpenGL.

A Figura 5.19 apresenta Testes de Fatiamento realizado no FAB@Home.

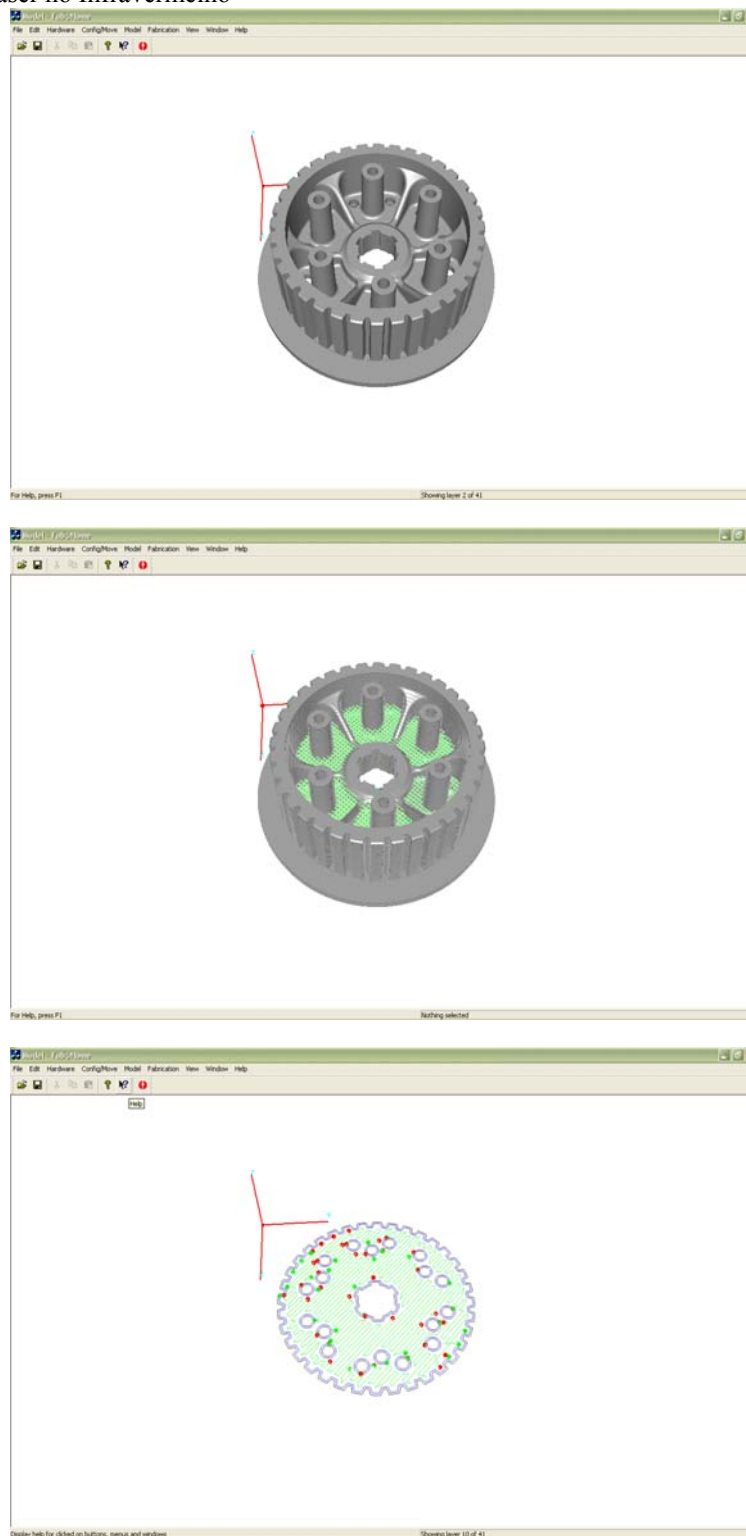


Figura 5.19. Fatiamento realizado no FAB@Home.

O programa obtido será submetido constantemente a uma bateria de testes para verificar (e corrigir) defeitos relativos às funções, lógica de execução, interfaces, etc.

5.1.2.3 Fase de Manutenção

A fase de manutenção se inicia a partir da entrega do *software* ao usuário final, é caracterizada pela realização de alterações de naturezas diversas, seja para corrigir erros residuais da fase anterior, para incluir novas funções exigidas pelo cliente, ou para adaptar o *software* a novas configurações de *hardware*.

Sendo assim, pode-se caracterizar esta fase pelas seguintes atividades:

1. Correção ou Manutenção Corretiva: consiste da atividade de correção de erros observados durante a operação do sistema;
2. Adaptação ou Manutenção Adaptativa: realiza alterações no *software* para que ele possa ser executado sobre um novo ambiente (CPU, arquitetura, novos dispositivos de *hardware*, novo sistema operacional, etc) e
3. Melhoramento Funcional: onde são realizadas alterações para melhorar alguns aspectos do *software*, como por exemplo, desempenho, interface, introdução de novas funções, etc.

A manutenção do *software* envolve, normalmente, etapas de análise do sistema existente (entendimento do código e dos documentos associados), teste das mudanças e teste das partes já existentes, o que a torna uma etapa complexa.

O desenvolvimento da interface computacional foi realizada juntamente com o grupo de pesquisa do LOPCA e com a empresa LaserTao 3D.

5.2 Montagem da Máquina de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho (CO₂)

5.2.1 Sistema de alimentação

Nesta etapa, foi realizada a montagem do sistema, de acordo com o planejamento inicial, mas com alterações necessárias, na tentativa de utilizar um sistema semelhante ao utilizado na estereolitografia tradicional, o que somente foi possível em virtude do desenvolvimento de um material nanocompósito com baixa viscosidade. Estas alterações dizem respeito a um importante fator a se considerar em um processo estereolitográfico, que é a deposição e construção camada a camada. Nos estudos desenvolvidos, um dos resultados mais expressivos foi a obtenção do material nanocompósito apresentado no Capítulo 3 (DGEBA/DETA/NS A) com viscosidade adequada para este processo. Este avanço proporcionou a montagem de um sistema de deposição e construção camada a camada próximo do sistema convencional de estereolitografia.

Sendo o sistema nanocompósito supracitado de baixa viscosidade, quando a mesa se desloca para baixo na direção do eixo z mergulhando no material, este preenche facilmente a mesa sobrepondo a camada que foi irradiada pelo *laser* anteriormente, facilitando assim o processo de construção. Outro avanço neste projeto foi o desenvolvimento e projeto de um sistema de alimentação do material, com controle estequiométrico feito por bombas pneumáticas e pistões de alta precisão. O sistema completo, proposto, para a máquina de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho (Figura 5.20) é formado por: *laser* de CO₂, com potência nominal de 100 W; sistema optoeletrônico de varredura e focalização do feixe *laser*; micro-computador com *software* e interface de controle e comunicação dos dispositivos e componentes da máquina; sistema de alimentação e mistura de material, e sistema de construção camada a camada com plataforma elevadora (mesa) controlada.

Na Figura 5.21, pode-se observar que o sistema de alimentação do material permite misturar a resina com a carga (NS) mantendo-o em um reservatório A e depois misturar novamente com o agente de cura que fica acondicionado em um reservatório B, de

forma que esta mistura seja controlada e esteja dentro das condições estequiométricas desejadas. Este material, após misturado é levado até a cuba onde ficará o material durante o processo de construção. Como proposta futura, este sistema fará também a retirada do material não utilizado durante o processo através de uma bomba de vácuo, facilitando assim a reciclagem do material.



Figura 5.20. Sistema proposto para a máquina de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho.



Figura 5.21. Sistema de alimentação e mistura de material.

A Figura 5.22 apresenta o sistema de deposição com plataforma elevadora controlada dentro da cuba que será alimentada com material. Observa-se que o feixe *laser* pode ser ajustado com o deslocamento da plataforma para que fique na distância focal ideal onde se tem a maior densidade de potência do *laser*, ou seja, a potência no menor diâmetro do feixe *laser* (*spot size*). A Figura 5.23 apresenta a plataforma sendo imersa no material nanocompósito e cobertura da camada de material sobre a camada irradiada.



Figura 5.22. Sistema de deposição de material.

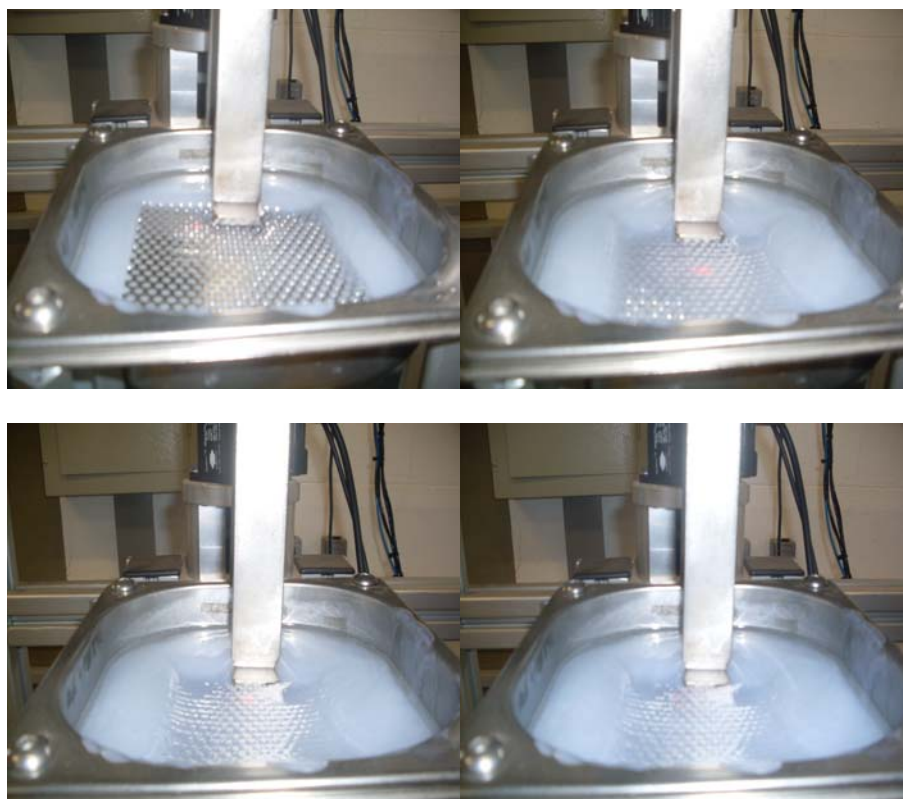


Figura 5.23. Sistema de deposição e construção camada a camada.

Como mencionado, com a obtenção de uma composição do material nanocompósito com características e viscosidade adequada, este sistema permite a deposição de material através da imersão da plataforma no interior da cuba mantendo a superfície do material na distância focal do *laser*.

Porém, devido a grande quantidade de material utilizado no sistema é aconselhável a construção e montagem de uma câmara de gás inerte para evitar qualquer risco de inflamação do substrato irradiado pelo *laser* de CO₂.

Dessa forma, este fato nos fez optar pela realização de testes de validação em um sistema utilizando o processo inicial mostrado na Figura 5.24.

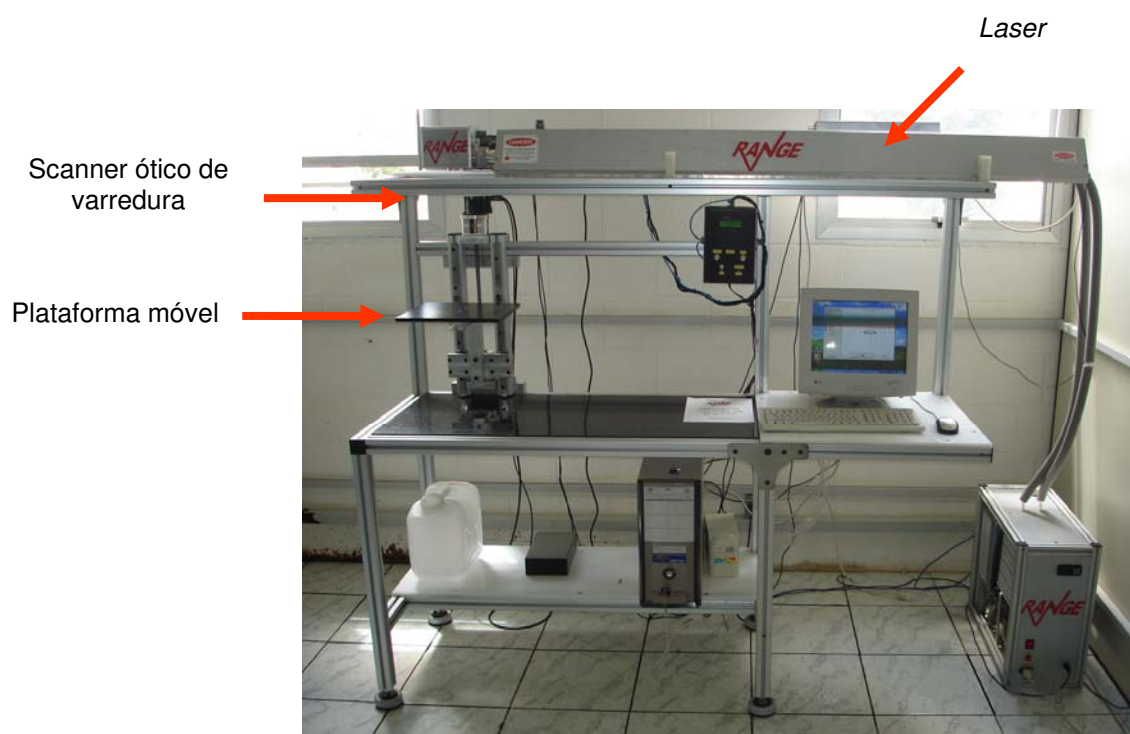


Figura 5.24. Sistema de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho utilizado.

5.2.2 Validação física

Com o objetivo de validar as simulações apresentadas no Capítulo 4, utilizando o processo ELI, as simulações S4-D, S4, S4-E, S4-F, S4-G e S4-H foram utilizados as informações experimentais coletadas neste trabalho. Estes foram realizados com o objetivo

de avaliar o efeito da velocidade de varredura e potência do *laser* sob a largura da camada irradiada, verificando se há ou não contração do material DGEBA/DETA/NS A quando curado com o laser de CO₂. Nesta etapa da pesquisa foram realizados, inicialmente, testes de cura do material em estudo apenas com radiação em uma única camada e aplicação de 10 pulsos *laser*.

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram o monitoramento termográfico com testes empregando a câmera termográfica e a microscopia ótica de uma camada de material de geometria circular obtido para o caso S4-D ($P = 10 \text{ W}$ e $v = 0,16 \text{ m/s}$). A Figura 5.26, mostra que o resultado experimental ($341,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) encontra-se entre os valores de T observados para T_c e T_b ($446,68$ e $225,54 \text{ }^{\circ}\text{C}$), apresentada na Tabela 4.6 (Capítulo 4).

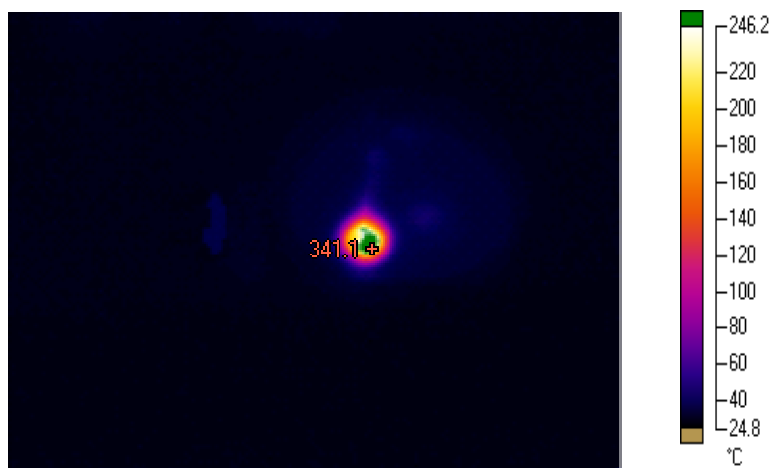


Figura 5.25. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-D.

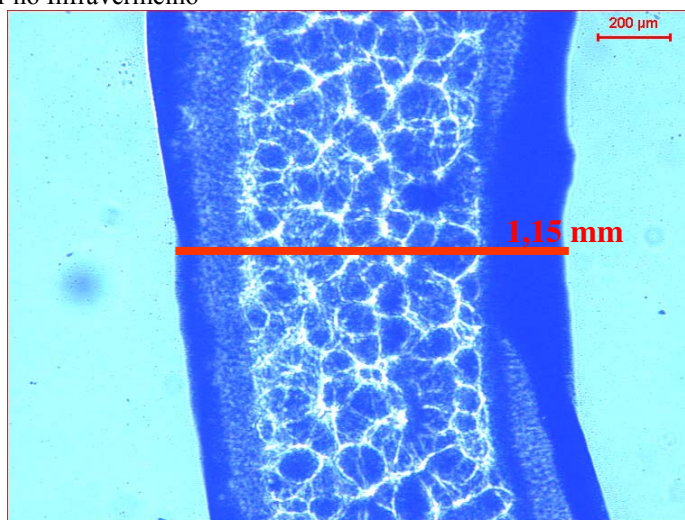


Figura 5.26. Microscopia ótica do material para a simulação S4-D.

A Figura 5.26, apresenta uma estrutura com difusão de calor que aumenta a região lateral de cura do material, apresentando uma largura de cura de aproximadamente 1,15 mm para um diâmetro do feixe *laser* de 0,8 mm. Esse comportamento foi observado anteriormente nas figuras que apresentam o perfil espacial da distribuição de T no material quando irradiado pelo feixe *laser* (Capítulo 4) e, portanto, já era esperado que ocorresse difusão para regiões vizinhas devido a alta energia fornecida pelo *laser*.

Nas Figuras 5.27 e 5.28 observamos o monitoramento dos testes via câmera termográfica e a microscopia ótica do material obtido para os parâmetros operacionais apresentados na simulação S4 ($P = 20 \text{ W}$ e $v = 0,16 \text{ m/s}$). A Figura 5.27, mostra que o resultado obtido com o monitoramento termográfico ($> 620 \text{ }^{\circ}\text{C}$) condiz com a simulação realizada, com valores de T_c e T_b entre 868,13 e 437,38 $^{\circ}\text{C}$, apresentada na Tabela 4.6 (Capítulo 4).

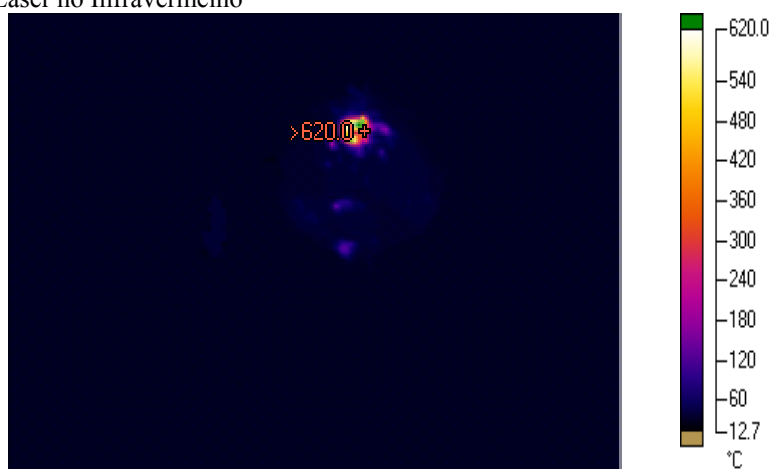


Figura 5.27. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4.

Na Figura 5.28, observa-se a microscopia ótica da camada da amostra irradiada e curada pelo *laser*, apresentando difusão de calor, o que aumenta a região de cura do material, uma vez que o diâmetro do feixe *laser* utilizado foi 0,8 mm e a região de cura observada apresenta um diâmetro de aproximadamente 1,20 mm. Este teste comprova que o material nanocompósito não apresenta contração quando irradiado pelo *laser*, sendo que para a estereolitografia convencional a resina sofre contração quando exposta por *laser* na região espectral do UV. Este resultado apresenta um avanço com relação a contração, mas um ajuste deve ser realizado nas condições operacionais e nas características da amostra para que a cura seja localizada dentro do limite das dimensões do diâmetro do feixe *laser*.

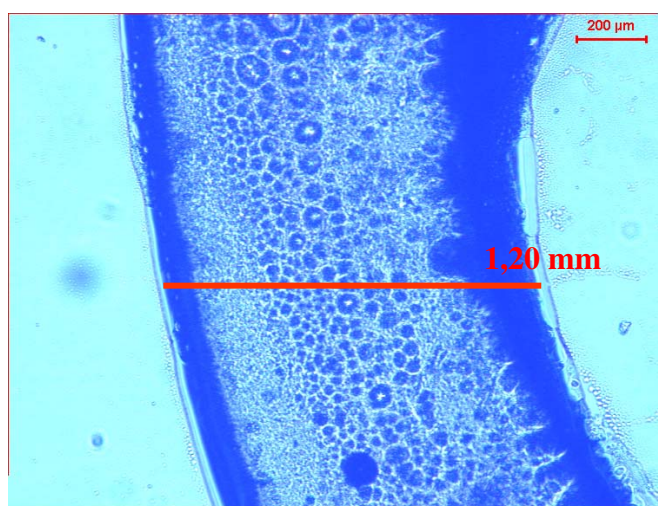


Figura 5.28. Microscopia ótica do material para a simulação S4.

As figuras correspondentes à simulação S4 são as Figuras 5.29 e 5.30, que mostram o monitoramento dos testes via câmera termográfica e a microscopia ótica do material, respectivamente. A Figura 5.29 mostra que, assim como apresentado anteriormente, considera-se que o resultado experimental está de acordo com o previsto pelas simulações apresentadas na Tabela 4.6 (Capítulo 4), com valores de T_c e T_b entre 1289,62 e 643,50 °C. Porém, em função da câmera termográfica estar calibrada para temperaturas até 620 °C, não foi possível determinar com precisão a T alcançada pelo material exposto ao feixe *laser*.

A Figura 5.30, apresenta a mesma estrutura não homogênea, com difusão de calor que aumenta a região de cura do material, apresentando um diâmetro de aproximadamente 1,20 mm.



Figura 5.29. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-E.

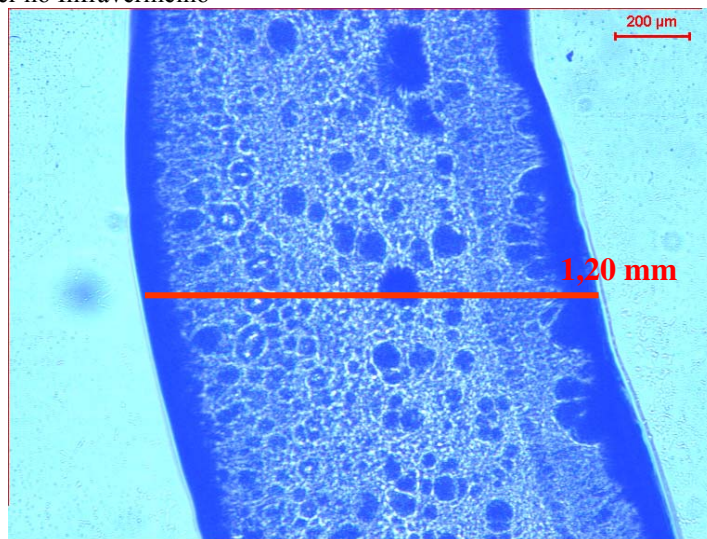


Figura 5.30. Microscopia ótica do material para a simulação S4-E.

O monitoramento dos testes via câmera termográfica e a microscopia ótica do material obtido para a simulação S4-F ($P = 10 \text{ W}$ e $v = 0,240 \text{ m/s}$) estão apresentadas nas Figuras 5.31 e 5.32, respectivamente, onde se modifica as condições operacionais utilizando uma velocidade de varredura maior ($0,24 \text{ m/s}$) do que nos testes de validação apresentados anteriormente ($0,16 \text{ m/s}$). Estes resultados seguem o mesmo comportamento observado para os casos apresentados anteriormente. A T captada pela câmera termográficas ($\sim 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$) condiz com os resultados esperados (Tabela 4.6, Capítulo 4), cujas T_c e T_b variam entre $321,21$ e $170,33 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se, também para este caso, uma difusão de calor menor, apresentando uma camada com largura de aproximadamente $1,02 \text{ mm}$.

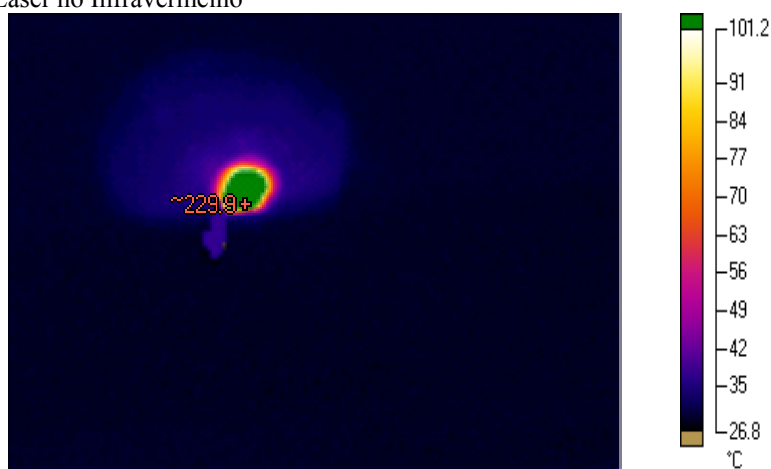


Figura 5.31. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-F.

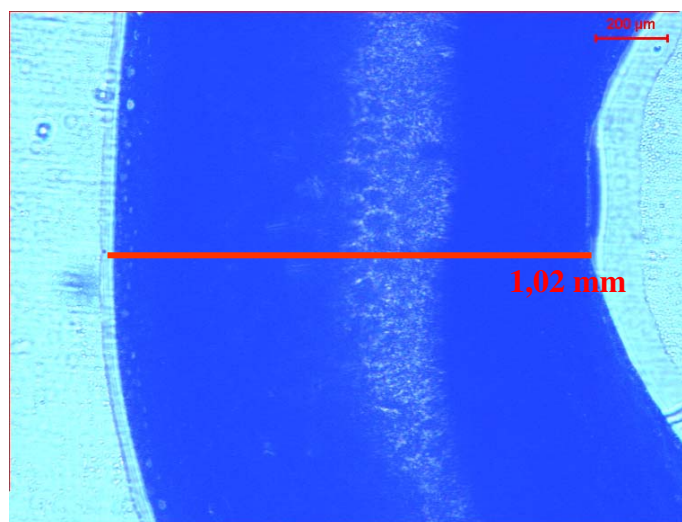


Figura 5.32. Microscopia ótica do material para a simulação S4-F.

As Figuras 5.33 e 5.34 apresentam o monitoramento termográfico com os testes empregando a câmera termográfica e a microscopia ótica do material obtido para a simulação S4-G ($P = 20 \text{ W}$ e $v = 0,24 \text{ m/s}$). Na Figura 5.33, observa-se que o resultado obtido com o monitoramento termográfico ($458,1 \text{ °C}$), assim como para os casos anteriores, aproxima-se do resultado indicado pela simulação, com T_c e T_b entre $617,26$ e $315,51 \text{ °C}$, apresentada na Tabela 4.6 (Capítulo 4). Observa-se também, para este caso, uma difusão de calor que aumenta a região lateral de cura do material, apresentando um diâmetro de aproximadamente $1,03 \text{ mm}$ para um diâmetro do feixe *laser* de $0,8 \text{ mm}$ (Figura 5.34).

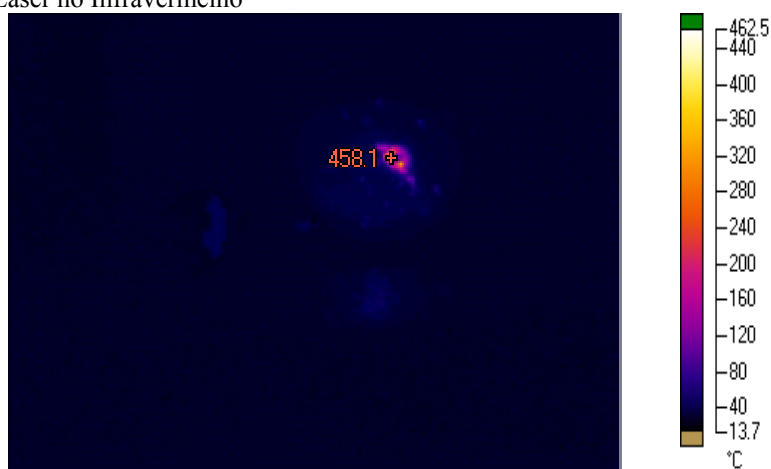


Figura 5.33. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-G.

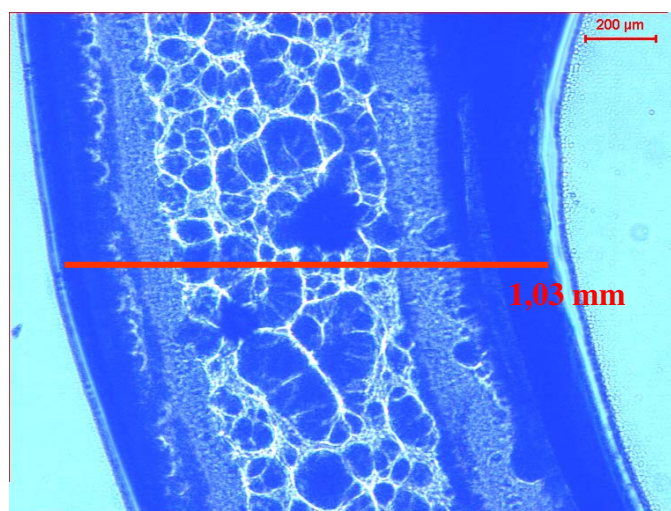


Figura 5.34. Microscopia ótica do material para a simulação S4-G.

Para a simulação S4-H, o monitoramento dos testes via câmera termográfica e a microscopia ótica do material irradiado são apresentados nas Figuras 5.35 e 5.36, respectivamente. Pode-se observar comportamento semelhante aos casos apresentados anteriormente, com resultados que se aproximam dos preditos pela simulação, apresentados na Tabela 4.6 (Capítulo 4). Observa-se, também para este caso, uma difusão de calor, apresentando um diâmetro de aproximadamente 1,20 mm.

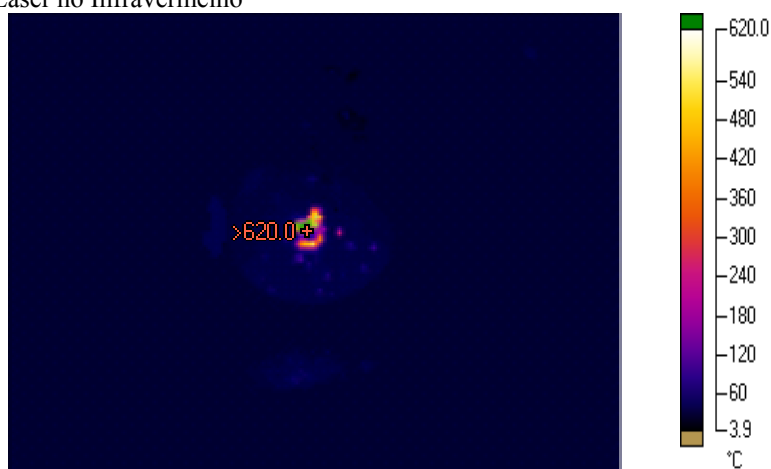


Figura 5.35. Monitoramento dos testes via câmera termográfica para a simulação S4-H.

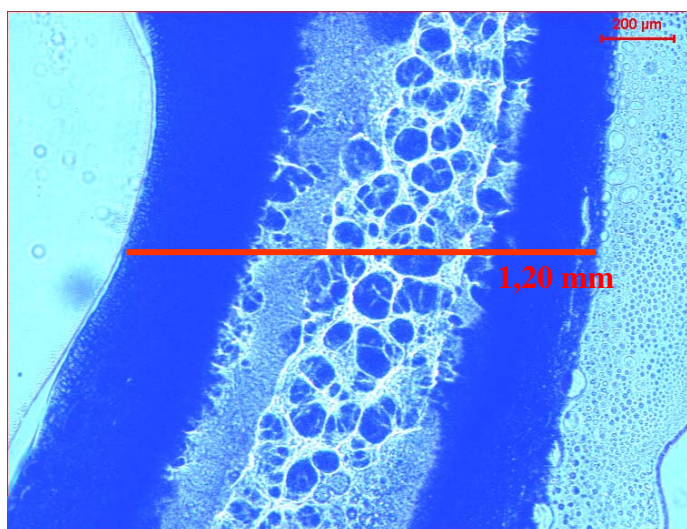


Figura 5.36. Microscopia ótica do material para a simulação S4-H.

Entre os testes realizados com as simulações apresentadas acima, os objetos de análises são, além da variação de P e v , a espessura da camada irradiada pelo *laser*. Assim como previsto na simulação, percebe-se que com velocidade menor (0,16 m/s), temperaturas mais elevadas são alcançadas, bem como uma maior espessura da camada irradiada é observada. Este comportamento deve-se a maior quantidade de energia fornecida ao material devido a baixa velocidade de varredura que faz com que o material permaneça em contato com a ação do feixe *laser* por mais tempo. A velocidade de varredura mais alta (0,24 m/s) diminui o tempo de exposição do material ao feixe *laser* e,

consequentemente, conduz a uma menor difusão de calor no material favorecendo a cura localizada.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, os testes experimentais realizados validam as simulações apresentadas no Capítulo 4, mostrando que quanto maior a v , menor a difusão de calor para as regiões vizinhas ao ponto irradiado e, consequentemente, menor a espessura da camada curada.

Vários testes foram realizados, levando em consideração alguns dos parâmetros do processo utilizados nas simulações, com o objetivo de observar a influência do número de pulsos do feixe *laser* sob a cura do material, variando valores de P e v . A Figura 5.37 e 5.38 mostram a ação do número de pulsos *laser* sob o material. Os testes apresentados nas Figuras 5.37 e 5.38 foram realizados com $P = 20\text{ W}$ e v variando de 0,058 a 0,24 m/s, para aplicação de 10 e 5 pulsos no material, respectivamente.



Figura 5.37. Testes variando v para ação de 10 pulsos *laser*.



Figura 5.38. Testes variando v para ação de 5 pulsos *laser*.

Observa-se que quanto menor a v e maior o número de pulsos *laser* incidido sob o material, maior a tendência de degradação do material, devido à grande quantidade de energia fornecida ao sistema. Medições realizadas com paquímetro mostraram que, para o material submetido a ação de 5 pulsos do feixe *laser*, para velocidades mais altas (0,24 m/s)

a espessura da camada obtida é de aproximadamente 1,0 mm, enquanto que para o material submetido a ação de 10 pulsos do feixe *laser* a espessura da camada obtida é aproximadamente 1,20 mm. Dessa forma, podemos concluir que, quanto menor a quantidade de pulsos incidentes no material e maior a v , maiores as chances de obtermos a cura localizada, com pouca difusão de calor para regiões vizinhas ao volume irradiado e que o controle dos parâmetros do processo é de extrema importância para definição da cura localizada do material quando irradiado pelo *laser* de CO₂.

Todos os testes realizados mostram que o bom controle dos parâmetros do processo, bem como a composição adequada do material possibilita a construção de peças de pequenas dimensões, como microestruturas, devido a boa resolução espacial apresentada pelo material quando curado com o *laser* de CO₂.

5.3 Conclusões parciais

Neste capítulo foram apresentadas as etapas realizadas para desenvolvimento e aprimoramento do processo ELI. De acordo com os resultados obtidos conclui-se que:

- O sistema nanocompósito DGEBA/DETA/NS A apresenta características de viscosidade e cura localizada adequadas a utilização no processo ELI;
- os testes experimentais realizados validam as simulações apresentadas no Capítulo 4, mostrando que quanto maior a v , menor a difusão de calor para as regiões vizinhas ao ponto irradiado e, conseqüentemente, menor a espessura da camada curada;
- quanto menor a quantidade de pulsos incidentes no material e maior a v , maiores as chances de obtermos a cura localizada, com pouca difusão de calor para regiões vizinhas ao volume irradiado;
- a cura localizada depende do controle dos parâmetros operacionais do processo.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O desenvolvimento de novos materiais e tecnologias exige muitos estudos e planejamentos. Dentre eles, é necessário conhecimento da correlação estrutura-propriedade dos materiais, o que define as possíveis aplicações e métodos de processamento. Para os processos aqui discutidos não é diferente. A definição da proporção adequada de cada componente no material e o conhecimento do seu comportamento térmico são de extrema importância para determinação da cura localizada e utilização no processo ELI.

Os resultados de comportamento térmico dos sistemas nanocompósitos estudados, apresentados no Capítulo 3, mostraram que a presença de NS hidrofílica no sistema, catalisa a reação entre os grupos epóxi-amina, fato observado pela diminuição da T_p em comparação ao sistema DGEBA/DETA puro (sem NS). Além desse comportamento, a NS tem como característica a propriedade de diminuir a isoterma do sistema, reduzindo, dessa forma, a taxa de reação do sistema. Dentre os sistemas estudados, o sistema DGEBA/DETA/NS A apresenta baixa viscosidade, característica adequada para utilização no processo de Estereolitografia *Laser* no Infravermelho (CO_2), em função do processo de construção aditivo proposto para o processo, onde as camadas curadas são sobrepostas por uma nova camada de material não-curado e assim sucessivamente até que a construção tridimensional se complete.

Em seguida, foram realizadas simulações numéricas do processo de cura do material em estudo, utilizando o Modelo de Volumes Finitos, resolvidas numericamente através do *software* ANSYS CFX[®]. A análise dos resultados permite identificar o impacto dos parâmetros operacionais do sistema como, diâmetro, velocidade de varredura e potência do feixe *laser*, de acordo com as propriedades termo-físicas do material (condutividade térmica do material, densidade de massa, calor específico). Além disso, pode-se observar também o efeito da proporção de NS no material e variação do aumento da temperatura na borda e no centro da superfície da amostra, quanto à sua influência sobre os resultados obtidos permitindo uma otimização do processo. Os testes realizados

mostram que quanto menor v para um mesmo valor de P , maior a T alcançada pelo material.

Os testes de validação das simulações numéricas comprovaram que o sistema nanocompósito DGEBA/DETA/NS A apresenta características de viscosidade e cura localizada adequadas a utilização no processo ELI, validando as simulações apresentadas no Capítulo 4. Os testes experimentais mostraram que quanto maior a v , menor a difusão de calor para as regiões vizinhas ao ponto irradiado e, conseqüentemente, menor a espessura da camada curada. Outro fator observado na realização dos testes é que quanto menor a quantidade de pulsos incidentes no material e maior a v , maiores as chances de obter a cura localizada, com pouca difusão de calor para regiões vizinhas ao volume irradiado.

Com base nesses resultados conclui-se que o material nanocompósito desenvolvido é adequado para uso no processo ELI e que a cura localizada depende do controle dos parâmetros operacionais do processo e da quantidade de NS no sistema.

Como sugestão de trabalhos futuros tem-se:

1. Estudo de outras técnicas de preparação dos materiais estudados, a exemplo da polimerização *in situ*;
2. Estudo de novas composições de materiais nanocompósitos com propriedades adequadas ao uso no processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO_2);
3. Adequação da máquina de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO_2), com a construção de uma câmara de gás inerte, e fabricação de MST utilizando o processo ELI;
4. Estudo da microestrutura e das propriedades mecânicas, elétricas e químicas do protótipo obtido utilizando o processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO_2).

BIBLIOGRAFIA

ALCANTARA Jr., P.; HOROWITZ, F. Princípios elementares do laser. Texto complementar - Curso de Física Moderna II, Universidade Federal do Pará, 2002.

BADOTTI, A. V. B. *Avaliação do Processo de Metalização Superficial Aplicado à Peças Obtidas por Estereolitografia*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: 2003.

BAGNATO, V. S. Os Fundamentos da Luz Laser. *Física na Escola*, v. 2, n. 2, 2001.

BARROS, M. L. *Estudo, Desenvolvimento e obtenção de Peças Plásticas Tridimensionais através da Litografia Térmica, Utilizando Laser de CO₂*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas: 1993.

BERTSCH, A.; LORENZ, H.; RENAUD, P. 3D Microfabrication by Combining Microstereolithography and Thick Resist UV Litography. *Sensors and Actuators*, vol. 73, pp. 14-23, 1999.

BERTSCH, A.; JIGUET, S.; BERNHARDS, P.; RENAUD, P. Microstereolithography: Concepts and Applications. In: 8th IEEE Internacional Conference on Emerging Technologies and Factory Automation (ETFA), vol.2, pp. 289-298, 2001.

BERTSCH, A.; JIGUET, S.; BERNHARDS, P.; RENAUD, P. Microstereolithography: a Review. In: Proceedings of Materials Research Society Symposium, vol.758, Massachussets, December, 2002.

BERTSCH, A.; JIGUET, S.; RENAUD, P., Microfabrication of Ceramic Components by Microstereolithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol.14, pp. 197-203, 2004.

BINELI, A. R. R. *Simulação Numérica CFD no Processo de Tempera*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2009.

- BONDIOLI, F.; CANNILLO, V.; FABBRI, E.; MESSORI, M., Epoxy-Silica Nanocomposites: Preparation, Experimental Characterization, and Modeling, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, pp. 2382–2386, 2005.
- BUGNICOURT, E. “*Development of Sub-micro Structured Composites Based on an Epoxy Matrix and Pyrogenic Silica*”. Tese (Doutorado), INSA, Lyon, 2005.
- BURNS, M. Automated Fabrication: Improving productivity in manufacturing. New Jersey: PTR Prentice Hall: 1993.
- CIMINELLI, R. R. Recursos Minerais Industriais. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, Cap. IX, PP. 503-539, Brasília, 2003.
- COLE, K. C. A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 1. Mathematical Development, *Macromolecules*, 1991, 24, 3097.
- COLE, K. C.; HECHLER J. J.; D., A. New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 2. Application to a Typical System Based on Bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and Bis(4-aminophenyl) Sulfone, *Macromolecules*, 1991, 24, 3110.
- COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C., Métodos de Estudo da Cinética de Resinas Epóxi, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun, 1999.
- COSTA, A. P. O. “*Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico-Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado*”. Dissertação de Mestrado em Química, UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- COSTA, M.L.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C. Influence of Aromatic Amine Hardners in the Cure Kinetics of an Epoxy Resin Used in Advanced Composites. *Materials Research*, vol. 8, n. 1, pp.65-70, 2005.
- DATE, A. W. Introduction to Computacional Fluid Dynamics. Cambridge: Cambridge University Press. 2002. 1012 p.
- DESHMUKH, S.; GANDHI, P. S. Optomechanical Scanning Systems for Microstereolithoography (MSL): Analysis and Experimental Verification. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 1275-1285, 2009.

ESTEVEES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T, Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos, *Química Nova*, vol. 27, n. 5, 798-806, 2004.

FALCO, J. R., “*Eletroformação em Níquel de Microestruturas Fabricadas pelo Processo Liga*”, Dissertação (Mestrado), Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2001.

FLORY, P.J., *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1967.

FOGGIATO, J. A. O Uso da Prototipagem Rápida na Área Médico-Odontológica, *Revista Tecnologia & Humanismo, UTFPR*, 20, 30, p.60-68, Curitiba, 2006. ISSN 0103-7064.

FUJIWARA, M.; KOJIMA, K.; TANAKA, Y.; NOMURA, R. A simple preparation method of epoxy resin/silica nanocomposite for T_g loss material. *J. Mater. Chem.*, v. 14, p. 1195-1202, 2004.

GHAEMY, M.; AMINI NASAB, S. M.; BARGHAMADI, M., Nonisothermal Cure Kinetics of Diglycidylether of Bisphenol-A/Amine System Reinforced with Nanosilica Particles, *Journal of Applied Polymer Science*, 104. p. 3855–3863, 2007.

GONÇALVES, N. D. F. “*Método dos Volumes Finitos em Malhas Não-Estruturadas*”, Dissertação (Mestrado), Departamento de Matemática Aplicada / Departamento de Matemática Pura, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2007.

GONZÁLES-GARCIA, F.; GALEGO FERNÁNDEZ, N. Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Diglicídico del Bisfenol-A (DGEBA) y la Dietilentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, n. 4, pp. 218-223, 2000.

GONZÁLES-GARCIA, F.; MIGUEZ, E.; SOARES, B. G. Caracterização do Sistema Éter Diglicídico do Bisfenol A / Poliaminas Alifáticas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n° 4, p. 261-267, 2005.

HONG, S-G; WU, C-S. DSC and FTIR analysis of the curing behaviors of epoxy/DICY/solvent open systems. *Thermochimica Acta*, 316, pp. 167-175, 1998.

HONG, S-G; WU, C-S. DSC and FTIR Analysis of the Curing Behavior of Epoxy/Dicy/Solvent Systems on Hermetic Specimens. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 59, pp. 711-719, 2000.

HONG, S-G; CHAN, C-K; CHUANG, C-C; KEONG, C-W; HSUEH, Y-P. The Curing Behavior and Adhesion Strength of the Epoxidized Natural Rubber Modified Epoxy/Dicyandiamide System. *Journal of Polymer Research*, vol. 12, pp. 295–303, 2005.

ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOFELLI, V.C. Otimização do Uso do Sol de Sílica como Agente Ligante para Concretos Refratários. *Cerâmica*, 52, PP. 92-97, 2006.

JACOBS, P. F. “Rapid prototyping and manufacturing: fundamentals of Stereolithography”, Michigan: SME, Dearbon. 1992.

JARDINI, A. L. M., “*Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia Térmica em 3 Dimensões na construção de Protótipos com aplicação do laser de CO₂*”, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas: 2001.

JESUS, M. S. “*Desenvolvimento de um Compósito Polímero-Metal à Base de Resina Epóxi para Aplicações em Moldes Rápidos*”, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis: 2005.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. *Quim. Nova*, vol. 28, n. 2, 281-288, 2005.

KANG, H-W; LEE, I. H.; CHO, D-W. Development of a Micro-Bellows Actuator Using Micro-Stereolithography Technology. *Microelectronic Engineering*, 83, pp. 1201-1204, 2006.

KHURANA, P.; AGGARWAL, S.; NARULA, A. K.; CHOUDHARY, V. Studies on the Curing Kinetics of Epoxy Resins Using Silicon Containing Amide-Amines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 71, pp. 613-622, 2003.

KLAUSS, P. *Processos de Cura e de Decomposição Térmica da Resina Renshapetm SL5260 Utilizada em Fabricação Rápida por Estereolitografia*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: 2006.

KONRAD, R. M. Os Primórdios da Resina Epóxi, *Revista Pisos Industriais*, Ano 1, n.2. Disponível em: www.pisosindustriais.com.br/materias/noticia.asp?ID=39. Acesso: 10 de Dezembro de 2008.

LEE, J. D. *Fundamentos da Química Inorgânica*. 1ª Reimpressão, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1976.

LIU, Y-L.; HSU, C-Y.; WEI, W-L.; JENG, R-J. Preparation and Thermal Properties of Epoxy-Silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica. *Polymer*, 44, pp. 5159–5167, 2003.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. In: CANEVAROLO JR., S. V. (Org.) **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. p. 229-262.

MALISKA, C. R. Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional. 2ª edição LTC editora. Rio de Janeiro. 2004. 452p.

MAIA, I. A., Técnicas de usinagem Micro-não-eletrônica (*micro-mecânica*), Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas – ABCM Engenharia, Vol. 9, No. 1, pp. 11-13, jan – março 2003. Disponível em: http://www.abcm.org.br/downloads/abcm_engenharia_vol09_num01.pdf.

MARTINS, J. R., “*Manufatura Rápida – Avaliação das Tecnologias de Impressão 3D e FDM na Fabricação de Moldes Rápidos*”, Dissertação de mestrado, Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos: 2005.

MARTINS, M. M.; BRESSAN, J. D. ; VAZ Jr., M. Simulação Numérica da Distribuição de Temperatura Transiente em Placa Tridimensional no Choque Térmico, 2009.

MOURA, S. P. “*Bicamadas Catiônicas em Sílica: Adsorção e Estabilidade Coloidal a Baixa Força Iônica*”. Dissertação de Mestrado em Bioquímica, Instituto de Química, USP. São Paulo, 2003.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia. Microestrutura e Propriedades*. Hemus Editora. Curitiba, 1997.

PEREIRA, D. S. “*Propriedades de Materiais Nanoestruturados do Sistema Epoxídico DGEBA/TETA Modificado com um Éster de Silsesquioxano*”. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira – SP, 2006.

- PFITZMANN, A.; FISCHER, A.; FRYAUF, K.; FEDTKE, M. Curing of Epoxy Resin by Diciandiamide. *Polymer Bulletin*, vol. 27, pp. 557-564, 1992.
- PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. *Química Nova*, vol. 28, n.3, PP. 544-547, 2005.
- PREGHENELLA, M.; PEGORETTI, A.; MIGLIARESI, C., Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites, *Polymer* 46 (2005) 12065–12072.
- PRIME, R. B., “*Thermal Characterization of Polymer Materials*”, Academic Press, Inc, ed. A. Turi, Chapter 5, pp. 435-569, 1981.
- PRIME, R.B., in *Thermal characterization of polymeric materials*, Vol. 2, Edited by A. Turi, Academic Press, London, 1997.
- RAMÍREZ, C.; RICO, M.; BARRAL, L.; DÍEZ, J., GARCÍA-GARABAL, S.; MONTERO, B. Organic/Inorganic Hybrid Materials from an Epoxy Resin Cured by an Amine Silsesquioxane. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 87, p. 69-72, 2007.
- REBELLO, K. J. Applications of MEMS in Surgery. In: *Proceedings of IEEE*, vol. 92, n.1, January, 2004.
- REZENDE, R. A. *Análises de Parâmetros Físicos e Operacionais no Fenômeno da Cura Localizada do Processo Termolitográfico da Prototipagem Rápida*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2006.
- ROCA, L. A. M. “*Resinas Epóxi Sililadas Retardante a la Llama. Síntesis, Caracterización y Propiedades*”. Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Analítica e Química Orgânica, Universidade de Rovira e Virgili, Tarragona, Outubro, 2005.
- RODRÍGUEZ, G. “*Characterization of Piezoresistive Properties in CVD Diamond Films to be Used as Strain Gauge*”. Tese de Doutorado. Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Microsistemi. Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”, 2005.
- SANCHES. C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3559-3592, 2005.

- SÁNCHEZ-CABEZUDO, M.; PROLONGO, M. G.; SALOM, C.; MASEGORA, R. M. Cure Kinetics of Epoxy Resin and Thermoplastic Polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 86, pp. 699-705, 2006.
- SCARPARO, M.A.F.; BARROS, M.L.; GERCK, E.; KIEL, A.; HURTACK, J.J. Stereolithography With Thermosensitive Resins Using a CO₂ Laser, *Journal of Applied Polymer Science*, vol 54, pp. 1575-1578, 1994.
- SCARPARO, M.A.F.; CHEN, Q. J. ; MILLER, A. S. ; LI, C. J. ; BARROS, M. L. ; LEARY, H. J. Jr.; ALLEN, S. D. Mechanism of Carbon Dioxide Laser Stereolithography, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 491-500, 1996.
- SHIGUE, C. Y.; ABREU, M. M. S. P.; SANTOS, R. G. S.; BALDAN, C. A.; ROBIN, A. L. M. RUPPERT FILHO, E. Estudo da Cinética de Cura de Sistema Epoxídico Através de Diferentes Técnicas de Análise Térmica. In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (V CBRATEC), 2006.
- SU, W-F.; HUANG, H-W.; PAN, W-P. THERMAL Properties of Rigid Rod Epoxies Cured with Diaminodiphenylsulfone and Dicyandiamide. *Thermochimica Acta*, pp. 391-394, 2002.
- SUN, C.; FANG, N.; WU, D.M.; ZHANG, X. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask, *Sensors and Actuators A* 121, pp. 113–120, 2005
- VALADARES, L. F., “*Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex*”, Dissertação (Mestrado), Mestrado em Química de Materiais, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas: Fevereiro de 2005.
- VANDRESEN, M. *Aplicação da Técnica do Nucleo Perdido na Injeção de Peças Complexas, em Moldes de Ferramental Rápido, a partir da Estereolitografia*. . Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: 2003.
- VOIGT, A.; HEINRICH, M.; MARTIN, C.; LLOBERA, A.; GRUETZNER, G.; PÉREZ-MURANO, F. Improved Properties of Epoxy Nanocomposites for Specific Applications in the Field of MEMS/NEMS. *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1075-1079, 2007.
- VOLPATO, N., “Os Principais Processos de Prototipagem Rápida”. In: Volpato, N. (ed.), *Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações*, Capítulo 3, São Paulo, Brasil, Editora Edgard Blücher, 2007.

- VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, v.29, p. 1867-1873, 1996.
- ZANDI ZAND, R.; LANGROUDI, A. E.; RAHIMI, A., Synthesis and Characterization of Nanocomposite Hybrid Coatings Based on 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane and Bisphenol A, *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, n. 4, 2005, 371-377.
- ZHANG, C.; JIANG, T.; LIANG, Z.; WANG, B.; KRAMER, L. Molecular Dynamics Simulation of Filling Single-Walled Carbon Nanotubes with epoxy Resin and Curing Agents Molecules. *Florida Advanced Center for Composite Technologies*, 2004.
- ZHOU, N.; AGOGINO, A.; PISTER, K. S. J. Automated Design Synthesis for Micro-Electro- Mechanical Systems (MEMS). In: Proceedings of DETC 2002: Design Automation, Montreal, Canada, 2002.
- ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/ Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications. *Chemical reviews*, vol. 108, n.9, pp. 3893-3957, 2008.