

Débora Pereira Schmitz

**COMPÓSITOS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO-
CO-ESTIRENO) COM NANOTUBOS DE CARBONO E/OU
NEGRO DE FUMO PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz
de Oliveira Barra
Coorientadora: Dra. Sílvia Daniela
Araújo da Silva Ramoa
Coorientador: Prof. Dr. Alessandro
Pegoretti

Florianópolis
2018

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

Pereira Schmitz, Débora

Compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co estireno) com nanotubos de carbono e/ou negro de fumo para blindagem eletromagnética / Débora Pereira Schmitz ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, coorientadora, Silvia Daniela Araújo da Silva Ramoa, coorientador, Alessandro Pegoretti, 2018.

163 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos condutores de eletricidade. 3. Eficiência de blindagem eletromagnética. 4. Fabricação por fusão de filamento. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme. II. Araújo da Silva Ramoa, Silvia Daniela. III. Pegoretti, Alessandro IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

Débora Pereira Schmitz

COMPÓSITOS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO-CO-ESTIRENO) COM NANOTUBOS DE CARBONO E/OU NEGRO DE FUMO PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 25 de setembro de 2018.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Silvia D. A. S. Ramoa, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof.^a. Bluma G. Soares, Dr.^a.
Universidade Federal do Rio de
Janeiro

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Fernando H. Lafratta, Dr.
Universidade do Estado de Santa
Catarina

Este trabalho é dedicado à minha família e a todos aqueles que acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela oportunidade de ser orientada pela pessoa maravilhosa que ele é. Agradeço pelo acolhimento, apoio, ajuda e compreensão em todo o período do doutorado. Foi uma oportunidade incrível e um privilégio trabalhar com uma pessoa inteligente, sincera, paciente e crítica. Obrigada principalmente pela amizade, e por me ensinar que, mesmo com dificuldades, podemos sempre avançar na vida e que desistir nunca é a melhor opção.

Agradeço à minha coorientadora, Dr.^a. Silvia Daniela Araújo da Silva Ramoa, pelo apoio e amizade, paciência e ensinamento. Sou extremamente grata de tê-la conhecido e espero que nossa amizade continue por muitos anos. Agradeço em especial também ao pequeno Henrique que veio ao mundo pra nos alegrar e encantar.

Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Alessandro Pegoretti, pelo auxílio, pela paciência e pelos ensinamentos durante meu curto período em Trento, Itália, e durante todo o período do doutorado.

Agradeço aos meus amigos e colegas de laboratório pela amizade e ajuda: Adriana, Bruna, Patricia, Scheyla, Camila, Cláudia, Gisele, José Carlos, Maurício, Mayara, Luiz. Muito obrigada.

À Prof.^a. Dr.^a. Bluma Guenther Soares, e aos seus alunos Tamara, Loan e Elaine, pela disponibilidade e auxílio nas análises realizadas no IMA/UFRJ.

Agradeço aos que conheci em Trento pelo auxílio e amizade. Muito obrigada: Prumnea, Elisângela, Anelise, Murilo, Taciara e Daniel.

Às minhas amigas de vida: Débora, Maria Luiza, Fernanda e Karolyne, que sempre me apoiaram e nunca me julgaram, mesmo quando a correria da vida me separava delas por períodos longos. Agradeço pela paciência e perseverança de continuarem sempre ao meu lado. Meu maior prêmio foi ter encontrado nelas a minha segunda família, que amarei para sempre. Agradeço também aos pequenos: Gabriel, Liam e Catarina, por serem encantadoras adições a esta família.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio, amor e incentivo. Sem eles eu jamais conseguiria chegar aonde cheguei, e passar por tudo que passei, nem sempre com confiança, mas sempre com a cabeça erguida.

Aos meus irmãos, Gustavo e Matheus, e à minha sobrinha Sophia, por fazerem parte da minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Considere a tua origem. Não fostes formado para viver como os brutos, mas para seguir a virtude e o conhecimento.
(Dante Alighieri, “A Divina Comédia - Inferno”)

Parte desta tese foi publicada nos seguintes periódicos:

1. SCHMITZ, D.P., SILVA, T.I., RAMOA, S.D.A.S., BARRA, G.M.O., PEGORETTI, A.; SOARES, B.G. Hybrid composites of ABS with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, p. 46546, 2018. DOI: 10.1002/app.46546
2. SCHMITZ, D.P.; ECCO, L.G.; DUL, S.; PEREIRA, E.C.L.; SOARES, B.G.; BARRA, G.M.O.; PEGORETTI, A. Electromagnetic interference shielding effectiveness of ABS carbon-based composites manufactured via fused deposition modelling. **Materials Today Communications**, v. 15, p.70-80, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.02.034.

Parte desta tese foi publicada nos seguintes congressos científicos:

1. Schmitz, D.P.; Silva, T.I.; Ramoa, S.D.A.S.; Barra, G.M.O.; Pegoretti, A.; Soares, B.G. Hybrid carbonaceous-filled-acrylonitrile-butadiene-styrene composites for electromagnetic shielding applications. Em: 25th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, 2017, Roma, Itália.
2. Schmitz, D.P.; Silva, T.I.; Ramoa, S.D.A.S.; Barra, G.M.O.; Pegoretti, A.; Soares, B.G. Compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com aditivo carbonáceo para blindagem eletromagnética. Em: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, 2017. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 2017.

RESUMO

Neste estudo, foram obtidos compósitos poliméricos condutores de eletricidade de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) com nanotubos de carbono (CNT) e negro de fumo (NF) para aplicação em blindagem eletromagnética. Inicialmente, realizou-se um estudo visando a seleção de compósitos de ABS/CNT e ABS/NF com diferentes concentrações de aditivos condutores, produzidos por mistura em reômetro de torque seguido da moldagem por compressão, para aplicação em blindagem contra a radiação eletromagnética. Os resultados obtidos demonstraram que os compósitos de ABS/CNT e ABS/NF contendo 1, 3 e 5 % massa de aditivo apresentaram melhores relações entre as propriedades elétricas, eletromagnéticas e reológicas para aplicação desejada. Após, compósitos ternários de ABS/CNT/NF, com as concentrações previamente selecionadas, foram obtidos pelo mesmo procedimento utilizado nos compósitos binários. A análise comparativa entre os resultados apresentados pelos compósitos binários e ternários indicou que os valores de eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) e condutividade elétrica são fortemente influenciados pela presença de CNT. Este comportamento está associado à maior razão de aspecto do CNT e menor limiar de percolação dos compósitos de ABS/CNT quando comparado aos compósitos de ABS/NF. Na última etapa do estudo, foi analisada a viabilidade de utilização do processo de fabricação por fusão de filamentos (FFF) na produção de peças poliméricas para blindagem eletromagnética. Observou-se que os parâmetros construtivos da técnica de FFF influenciam nos valores de condutividade elétrica, EMI SE, e propriedades mecânicas dos compósitos. Verificou-se que para as concentrações em massa de aditivo estudadas foi possível atingir valores de EMI SE de -16 dB para os compósitos de ABS/CNT/NF (95/2,5/2,5) % massa e ABS/CNT/NF (95/5/0) % massa. Estes resultados demonstram o potencial de utilização do processo de FFF na obtenção de peças de compósitos de ABS com NF e CNTs, para aplicações de blindagem eletromagnética.

Palavras-chave: Compósitos condutores de eletricidade; eficiência de blindagem eletromagnética; fabricação por fusão de filamento.

ABSTRACT

In this study, poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) conductive polymer composites (ABS) with carbon nanotube (CNT) and carbon black (CB) for electromagnetic interference shielding, were obtained. Initially, a study was carried out aiming the selection of ABS/CNT and ABS/CB composites with different concentrations of conductive additives, produced by melt mixing in a torque-rheometer followed by compression molding, for application in electromagnetic shielding. The results showed that ABS/CNT and ABS/CB composites containing 1, 3 and 5 wt.% of additive presented better balance between electrical, electromagnetic and rheological properties for the desired application. Afterwards, hybrid composites of ABS/CNT/CB, with the previously selected concentrations, were obtained by the same procedure used in the binary composites. The comparative analysis between the results presented by binary and hybrid composites indicated that the values of electromagnetic shielding (EMI SE) and electrical conductivity are strongly influenced by the presence of CNT. This behavior is related to the higher aspect ratio of CNT and lower percolation threshold of the ABS/CNT composites, when compared to ABS/CB composites. In the last phase of this study, the viability of using fused filament fabrication (FFF) for the production of polymeric parts for electromagnetic shielding was analyzed. It was observed that the constructive parameters of the FFF technique influence the values of electrical conductivity, EMI SE, and mechanical properties of the composites. It was confirmed that, for the studied concentrations, it was possible to reach an EMI SE of -16 dB for ABS/CNT/CB (95/2.5/2.5) wt.% and ABS/CNT/CB (95/5/0) wt.%. These results demonstrate the potential of applying the FFF technic to obtain components or parts using composites of ABS with CB and CNT for electromagnetic shielding applications.

Keywords: Electrically conducting polymer composite; electromagnetic interference shielding efficiency; fused filament fabrication.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema ilustrativo de uma onda eletromagnética e seus componentes.....	40
Figura 2 – Esquema da interação de uma onda eletromagnética quando incide em um material.	41
Figura 3 – Mecanismos de blindagem: por reflexão; por absorção; por reflexão múltipla.	43
Figura 4 – Modelo da estrutura atômica do negro de fumo.....	48
Figura 5 – Esquema ilustrativo da estrutura do CB, apresentando um agregado de partículas primárias.....	48
Figura 6 – Exemplo ilustrativo de agregados de baixa e alta estrutura.	49
Figura 7 – Resistividade elétrica de diferentes CB em uma matriz de PE.	50
Figura 8 – Diferentes estruturas dos nanotubos de carbono. (a) estrutura zig-zag e armchair. (b) CNTs de paredes simples (SWCNT), duplas (DWCNT) e múltiplas (MWCNT).....	51
Figura 9 – Classificação e aplicações dos CPCEs de acordo com a condutividade elétrica.	52
Figura 10 – Condutividade elétrica em relação à fração mássica de aditivo. São apresentadas as morfologias referentes à formação dos caminhos condutores.....	53
Figura 11 – Relação entre razão de aspecto dos aditivos e a formação de caminhos condutores em compósitos poliméricos.	54
Figura 12 – Imagem de TEM do ABS/CNT com um 1% em massa de aditivo.....	56
Figura 13 – Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') <i>versus</i> a frequência (ω) em uma temperatura de 170°C para o TPU e compósitos de TPU/Mt/PPy.DBSA contendo 0,5; 15 e 30 % em massa de aditivo condutor.....	59
Figura 14 - Esquema do processo de FFF.	65
Figura 15 - Exemplo de uma peça impressa com material de suporte (branco) e depois deste material ser removido (apenas vermelho).....	65
Figura 16 – Exemplo ilustrativo dos monômeros das fases presentes no ABS.....	67
Figura 17 – Ilustração das etapas principais da metodologia deste estudo.	73
Figura 18 – Extrusora monorosca Friul Filiere SpA, modelo Estru 13.	74
Figura 19 – Filamento extrudado do compósito de ABS com carbonáceos.....	75
Figura 20 – Impressora 3D “Next generation desktop 3D printer”	75

Figura 21 – Esquema das direções de impressão das amostras de FFF: Perpendicular concêntrico (PC); horizontal concêntrico (HC); horizontal alternado 45° (H45).....	76
Figura 22 - Imagem ilustrativa da amostra para medida de condutividade elétrica.....	77
Figura 23 - Esquema ilustrativo do eletrodo Keithley modelo 8009. ...	78
Figura 24 – Esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos no método padrão quatro pontas.	80
Figura 25 - Ilustração da disposição dos eletrodos utilizados no método duas pontas.....	81
Figura 26 – Imagem ilustrativa da amostra para eficiência de blindagem eletromagnética.	82
Figura 27 – Esquema ilustrativo de um plastômetro.	83
Figura 28 - Imagem ilustrativa das amostras para análise reológica.....	84
Figura 29 - Imagem ilustrativa das amostras para análise de DMA.	85
Figura 30 – Imagem ilustrativa das amostras para fluência.	86
Figura 31 – Esquema representativo do modelo de Burgers e seus respectivos elementos: mola e amortecedor de Maxwell (E_M , η_M), mola e amortecedor de Kelvin (E_K e η_K).	88
Figura 31 - Imagem ilustrativa das amostras para análise mecânica. ...	89
Figura 32 – Imagem ilustrativa das amostras para efeito Joule.	90
Figura 34 – Evolução da condutividade elétrica dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT em relação à fração mássica dos aditivos condutores.	94
Figura 35 – Imagens de SEM-FEG da matriz de ABS e dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 5 % massa de aditivo. Duas magnificações: (a) x10000 e (b) x20000.....	96
Figura 36 – Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos de ABS/CB e ABS/CNT, com 1 e 5 % massa de aditivo, submetidos ao ensaio de DMA à uma frequência de 1 Hz.	98
Figura 37 – Tangente de perda ($\tan \delta$), das fases (a) butadieno e (b) SAN, em função da temperatura dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 1 e 5 % massa de aditivo.	99
Figura 38 – Eficiência de blindagem média dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT, explicitando a fração dos mecanismos de blindagem por reflexão (SE_r) e por absorção (SE_a).	101
Figura 39 – Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.....	103
Figura 40 – Viscosidade complexa (η^*) dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.	104

Figura 41 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.....	105
Figura 42 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.	107
Figura 43 – Índice de fluidez (MFI) dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 1, 3 e 5 %massa de aditivo. A linha pontilhada representa o valor de MFI para a matriz de ABS.	108
Figura 44 – Imagens de TEM dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB com composição de (a) (99/0,25/0,75) e (b) (97/0,75/2,25) %massa.	110
Figura 45 – EMI SE e condutividade elétrica dos compósitos ternários em função da fração mássica de aditivo. Os compósitos apresentam quantidades totais de aditivos de (a) 1, (b) 3 e (c) 5 %massa e respectivas composições.	111
Figura 46 – EMI SE média dos compósitos ternários em função da fração mássica de aditivo, explicitando os mecanismos de blindagem por reflexão (SEr) e por absorção (SEa) para (a) 1, (b) 3 e (c) 5 %massa.	113
Figura 47 - EMI SE e MFI dos compósitos ternários em função da fração mássica de aditivo. Os compósitos apresentam quantidades totais de aditivos de (a) 1, (b) 3 e (c) 5 %massa.	115
Figura 48 – Viscosidade complexa (η^*) e módulo de armazenamento (G'), em função da frequência, dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB com diferentes concentrações em massa de aditivos... ..	116
Figura 49 – Curvas de TG para a matriz de ABS e os compósitos ternários com 5 %massa total de aditivos e suas composições.	117
Figura 50 – Efeito de aquecimento Joule nas amostras de ABS/CNT/CB com 3 %massa total de aditivo em função do tempo, para duas espessuras (3 e 6 mm) e quatro diferenças de potencial (8, 12, 16 e 24 V).	118
Figura 51 - Efeito de aquecimento Joule nas amostras de ABS/CNT/CB com 5 %massa total de aditivo em função do tempo, para duas espessuras (3 e 6 mm) e quatro diferenças de potencial (8, 12, 16 e 24 V).	119
Figura 52 – Condutividade elétrica dos filamentos dos compósitos de ABS/CNT/CB com diferentes concentrações mássicas de materiais. .	122
Figura 53 - Imagens de SEM-FEG dos filamentos de ABS/CNT/CB com 5 %massa total de aditivo. Magnificações: (a) x10000 e (b) x20000.	124

Figura 54 – Imagens de SEM das amostras impressas de ABS (45 mm x 45 mm x 2 mm) com tamanho de camada de 0,2 mm.	126
Figura 55 - Imagens de SEM-FEG das amostras de FFF de ABS/CNT/CB com 5 %massa total de aditivo. Magnificações: (a) x10000 e (b) x20000.	127
Figura 56 – Direção de aplicação da corrente e passagem da onda eletromagnética (seta) durante as medidas de condutividade elétrica e EMI SE das amostras produzidas via FFF.	128
Figura 57 - Condutividade elétrica das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, contendo 3 %massa total de aditivo produzidas via FFF, em função da razão mássica dos aditivos para as três orientações de impressão com tamanho de camada de 0,2 mm. ..	129
Figura 58 - Condutividade elétrica das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, contendo 5 %massa total de aditivo produzidas via FFF, em função da razão mássica dos aditivos para as três orientações de impressão com tamanho de camada de 0,2 mm. ..	130
Figura 59 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, com 3 %massa total de aditivo, produzidas via FFF com camada de 0,2 mm.....	131
Figura 60 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, com 5 %massa total de aditivo, produzidas via FFF com camada de 0,2 mm.....	132
Figura 61 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS/CNT/CB 3 %massa total de aditivos produzidas via FFF com camada de 0,1 mm.	133
Figura 62 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS/CNT/CB 5 %massa total de aditivo produzidas via FFF com camada de 0,1 mm.	134
Figura 63 – Permissividade dielétrica (ϵ') em função da frequência das amostras de ABS/CNT/CB (a) 3 %massa e (b) 5 %massa total de aditivos produzidas via FFF com três orientações de impressão com tamanho de camada de 0,2 mm.	135
Figura 64 - Permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência das amostras de ABS/CNT/CB (a) 3 %massa e (b) 5 %massa total de aditivos produzidas via FFF com três orientações de impressão diferentes e tamanho de camada de 0,2 mm.	136
Figura 65 – Curvas tensão-deformação dos filamentos de ABS e dos compósitos de ABS/CNT/CB com 3 %massa total e diferente frações de aditivos.....	137
Figura 66 – Esquema das amostras de FFF para ensaio de tração, nas três orientações de impressão: PC; HC; e H45.	138

Figura 67 - Curvas tensão-deformação das amostras impressas de ABS e ABS/CNT/CB com 3 %massa total de aditivo e diferente frações de aditivos.	140
Figura 68 – Compliância de fluência em função do tempo dos filamentos de ABS e ABS/CNT/CB com diferentes composições.	142
Figura 69 - Compliância de fluência em função do tempo da matriz de ABS manufaturada nas três orientações de impressão.	143
Figura 70 - Representação da curva de Arrhenius usada para calcular a Ea.	167
Figura 71 - Módulo de perda (G'') em função da frequência dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB.....	168
Figura 72 - Compliância de fluência em função do tempo dos compósitos binários e ternários com 3 e 5 %massa total de aditivo, nas orientações de deposição: (a) PC; (b) HC; e (c) H45.	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das técnicas de MA segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015 (GAO et al., 2015; TOFAIL et al., 2018).	63
Tabela 2 - Propriedades do ABS	71
Tabela 3 – Propriedades dos MWCNTs.....	71
Tabela 4 – Propriedades do CB.....	72
Tabela 5 - Técnicas de caracterização para as formas de fabricação de amostras.....	77
Tabela 6 – Energia de ativação das fases butadieno e SAN dos compósitos.....	97
Tabela 7 – Densidade relativa, teórica e fração volumétrica de vazios nos filamentos de compósitos de ABS/CNT/CB.....	121
Tabela 8 - Densidade aparente e fração de vazios das amostras impressas de ABS e ABS/CNT/CB com 3 e 5 % massa total.	125
Tabela 9 - Módulo elástico (E), a tensão máxima (σ_{max}) e a deformação na ruptura (ϵ_r) dos filamentos de ABS e ABS/CNT/CB 3 % massa total de aditivos.	138
Tabela 10 - Módulo elástico (E), a tensão máxima (σ_{max}) e a deformação na ruptura (ϵ_r) das amostras de FFF de ABS e ABS/CNT/CB com 3 % massa total de aditivo e diferentes orientações de impressão.	141
Tabela 11 – Parâmetros relacionados à compliância de fluência dos filamentos para diferentes composições de compósitos.	142
Tabela 12 - Parâmetros relacionados à compliância de fluência das amostras de FFF para diferentes orientações de impressão e composições.	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)
ABS/CB	Compósito binário de ABS com negro de fumo
ABS/CNT	Compósito binário de ABS com nanotubos de carbono
ABS/CNT/CB	Compósito ternário de ABS com nanotubos de carbono e negro de fumo
CPCEs	Compósitos poliméricos condutores de eletricidade
DMA	Análise dinâmico-mecânica
E_a	Energia de ativação
EMC	Compatibilidade eletromagnética
EMI	Interferência eletromagnética
EMI SE	Eficiência de blindagem à interferência eletromagnética
EU	<i>European standard</i>
FC	Fibra de carbono
FCC	<i>Federal Communications Commission</i>
FDM	Modelagem por fusão e deposição
FFF	Fabricação por fusão de filamentos
GE	Grafite
GnP	Grafeno
H45	Horizontal alternado 45°
HC	Horizontal-concêntrico
MA	Manufatura aditiva
SEM-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MFI	Índice de fluidez
Mt/PPy.DBSA	Montmorilonita/polipirrol
CB	Negro de fumo
CNTs	Nanotubos de carbono
CNT:CB	Razão entre nanotubos e negro de fumo na matriz
DWCNT	Nanotubos de carbono de parede dupla
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples
PA12	Poliamida 12
PA6	Poliamida 6
PC	Perpendicular-concêntrico
PC	Policarbonato
PLA	Poli(ácido láctico)
R	Constante dos gases
S_{11} ou S_{22}	Parâmetro S de reflexão

S_{12} ou S_{21}	Parâmetro S de transmissão
SAN	Poli(acrilonitrila-co-estireno)
SE	Eficiência de blindagem
SEa	Eficiência de blindagem por absorção
SEBS	Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SEm	Eficiência de blindagem por reflexão múltipla
SEM-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
SEr	Eficiência de blindagem por reflexão
SLA	Estereolitografia
SLS	Sinterização seletiva a laser
$\tan \delta$	Tangente de perda (razão entre módulo de perda e módulo de armazenamento)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TG	Análise termogravimétrica
TPU	Poliuretano termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de perda por absorção
B	Indução magnética
B_i	Fator de perda por reflexão interna
D	Deslocamento elétrico
E	Módulo elástico
E	Campo elétrico
E'	Módulo de armazenamento (DMA)
E''	Módulo de perda (DMA)
E_K	Mola de Kelvin
E_M	Mola de Maxwell
f	Frequência
G'	Módulo de armazenamento (reológico)
G''	Módulo de perda (reológico)
H	Campo magnético
I	Corrente elétrica
J	Complância de fluência
L/D	Razão de aspecto
P	Potência da onda
Q	Energia dissipada
R	Fator de perda por reflexão
R	Resistência
R_c	Coefficiente de refletância
R_g	Constante dos gases
t	Exponente crítico
T_c	Coefficiente de transmitância
T_g	Temperatura de transição vítrea
V	Diferença de potencial
V_c	Fração de vazios
vol_i	Fração volumétrica
w	Espessura
δ	<i>Skin depth</i>
ϵ'	Permissividade real
ϵ''	Permissividade imaginária
ϵ_0	Permissividade no vácuo
ϵ_r	Deformação na ruptura
ϵ_r	Permissividade relativa
η^*	Viscosidade complexa
η_K	Amortecedor de Kelvin
η_M	Amortecedor de Maxwell

μ	Permeabilidade magnética
μ_0	Permeabilidade no vácuo
μ_r	Permeabilidade relativa
ρ	Resistividade elétrica
ρ	Densidade
σ	Condutividade elétrica
φ	Fração mássica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	33
1.1	OBJETIVOS	36
1.1.1	Objetivo geral.....	36
1.1.2	Objetivos específicos.....	36
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
2.1	BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	39
2.1.1	Compatibilidade eletromagnética.....	39
2.1.2	Interferência eletromagnética.....	39
2.1.3	Eficiência de blindagem eletromagnética	40
2.1.3.1	Mecanismo para blindagem	43
2.1.3.2	Fatores que afetam a eficiência de blindagem eletromagnética.....	44
2.2	MATERIAIS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.....	46
2.2.1	Compósitos poliméricos condutores de eletricidade	46
2.2.1.1	Aditivos carbonáceos.....	47
2.2.1.2	Fatores que afetam a eficiência de blindagem eletromagnética dos CPCEs.....	52
2.3	MANUFATURA ADITIVA.....	60
2.3.1	Fabricação por fusão de filamentos (FFF).....	64
2.3.1.1	Parâmetros de impressão	66
2.3.1.2	Materiais utilizados em FFF	66
2.3.1.3	Aplicação de CPCEs em FFF	68
3	MATERIAS E MÉTODOS	71
3.1	MATERIAIS.....	71
3.2	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO	72
3.2.1	Mistura por fusão.....	73
3.2.2	Moldagem por compressão	73
3.2.3	Extrusão de filamentos	74
3.2.4	Impressão de amostras por FFF	75
3.3	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO	77
3.3.1	Condutividade elétrica	77
3.3.1.1	Método do eletrômetro.....	78
3.3.1.2	Método padrão quatro pontas.....	79
3.3.1.3	Método duas pontas	80
3.3.2	Eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE).....	81
3.3.3	Índice de fluidez (MFI).....	82
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	83
3.3.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	84

3.3.6	Análise reológica.....	84
3.3.7	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	85
3.3.7.1	Cálculo da energia de ativação (E_a).....	85
3.3.8	Fluência	86
3.3.8.1	Complância de fluência	87
3.3.9	Análise mecânica	88
3.3.10	Efeito de aquecimento Joule	89
3.3.11	Análise termogravimétrica (TG).....	90
3.3.12	Densidade relativa e aparente	91
3.3.12.1	Fração de vazios.	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
4.1	EFEITO DA INCORPORAÇÃO DOS CNTS E DO CB NAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DA MATRIZ DE ABS	93
4.1.1	Estrutura e propriedades elétricas e dinâmico-mecânicas dos compósitos binários.....	93
4.1.2	Eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos binários	100
4.1.3	Propriedades reológicas dos compósitos binários.....	103
4.1.4	Considerações finais	108
4.2	SINERGIA NAS PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS, ELÉTRICAS E REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS DE ABS/CNT/CB	109
4.2.1	Microestrutura dos compósitos de ABS/CNT/CB	109
4.2.2	Comparação entre condutividade elétrica e eficiência de blindagem dos compósitos de ABS/CNT/CB	110
4.2.3	Propriedades reológicas dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB.....	113
4.2.4	Comportamento térmico dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB.....	116
4.2.5	Considerações finais	120
4.3	MANUFATURA ADITIVA VIA FFF.....	120
4.3.1	Propriedades e estrutura dos filamentos obtidos a partir do processo de extrusão	121
4.3.1.1	Densidade relativa dos filamentos	121
4.3.1.2	Condutividade elétrica dos filamentos.....	122
4.3.1.3	Microestrutura dos filamentos	123
4.3.2	Análise das propriedades e estrutura das amostras fabricadas via FFF	124
4.3.2.1	Densidade aparente e microestrutura das amostras de FFF... ..	124
4.3.2.2	Condutividade elétrica das amostras fabricadas via FFF.....	127

4.3.2.3	Eficiência de blindagem eletromagnética das amostras fabricadas via FFF.....	130
4.3.3	Comparação entre as propriedades mecânicas dos filamentos e das amostras fabricadas via FFF.....	136
4.3.4	Considerações finais	145
5	CONCLUSÃO.....	147
5.1	Sugestão para trabalhos futuros.	148
	REFERÊNCIAS	149
	APÊNDICE A – Curva de Arrhenius.....	167
	APÊNDICE B – Análise reológica dos compósitos ternários	168
	APÊNDICE C – Comportamento de fluência dos compósitos ternários produzidos via FFF.....	169

1 INTRODUÇÃO

Com a propagação de equipamentos eletrônicos móveis e pessoais, a emissão de ondas eletromagnéticas cresceu imensamente. Estas emissões podem interferir no funcionamento de equipamentos eletrônicos, além de serem potencialmente prejudiciais a organismos vivos e à saúde das pessoas. Para evitar tais efeitos e diminuir a poluição eletromagnética, muitos estudos estão sendo desenvolvidos para obter materiais que apresentam alta eficiência de blindagem contra a interferência eletromagnética (EMI SE).

A EMI SE ocorre quando a energia de uma onda eletromagnética é reduzida devido à presença de um elemento de blindagem. Ela é influenciada pela frequência da onda, a distância entre a fonte emissora e o material, a espessura e as propriedades elétricas e eletromagnéticas deste material. Os metais são os materiais mais utilizados para a blindagem eletromagnética, devido à grande densidade de cargas elétricas presente em sua superfície, as quais interagem com a onda eletromagnética incidente, refletindo-a. Porém, os metais apresentam densidade elevada, baixa flexibilidade, dificuldade de processamento e tendência à oxidação quando comparados com os materiais poliméricos.

Nesse contexto, os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) apresentam-se como uma opção atraente, uma vez que apresentam menor densidade, resistência à corrosão e facilidade de processamento, quando comparados com os metais. Além destes fatores, estes materiais apresentam propriedades elétricas e dielétricas que podem ser controladas para evitar descargas eletrostáticas, distúrbios e interferência mútua entre sistemas eletrônicos. Os CPCEs são obtidos combinando matrizes poliméricas com aditivos eletricamente condutores, tais como pós metálicos, partículas à base de carbono, polímeros intrinsecamente condutores, entre outros. Existem vários estudos tendo como principal foco a utilização de CPCEs para obtenção de materiais para blindagem eletromagnética. Resultados interessantes têm sido obtidos usando nanoaditivos à base de carbono, como nanotubos de carbono (CNTs) (RAMÔA et al., 2013; KUESTER et al., 2017; AL-SALEH; SAADEH; SUNDARARAJ, 2013), grafite expandido (GE) (KUESTER et al., 2016a), negro de fumo (CB) (KUESTER et al., 2016a; RAMÔA et al., 2013), fibras de carbono (CF) (AL-SALEH; SAADEH; SUNDARARAJ, 2013) e grafeno (GnP) (KUESTER et al., 2017). Propriedades como baixo peso específico (1,5 e 2,5 g/cm³), condutividade elétrica na faixa de 1 a 10⁵ S.cm⁻¹ e compatibilidade entre a fase dispersa e a matriz, fazem destes aditivos

uma escolha atraente para serem utilizados na blindagem contra a radiação eletromagnética.

Um grande desafio na produção de CPCEs é atingir um balanço adequado entre as propriedades dielétricas, elétricas, eletromagnéticas e reológicas com a menor quantidade possível de aditivo condutor. Isso porque maiores quantidades de carga tendem reduzir as propriedades mecânicas e dificultar o processamento do material. Tanto a matriz polimérica quanto o aditivo condutor podem influenciar nas propriedades elétricas, reológicas e eletromagnéticas dos CPCEs, tais como: a razão de aspecto do aditivo, viscosidade da matriz, interações aditivo-aditivo e aditivo-matriz, assim como os parâmetros de processamento (RADZUAN; SULONG; SAHARI, 2017; ALIG et al., 2008; AL-SALEH, 2015b).

Uma estratégia utilizada para reduzir a concentração de aditivo condutor com o objetivo de atingir maior eficiência de blindagem contra a radiação eletromagnética é a incorporação de dois ou mais tipos de aditivos condutores na matriz polimérica. A incorporação de diferentes cargas na mesma matriz, denominados de sistemas ternários, pode melhorar as propriedades elétricas e eletromagnéticas dos compósitos, caso um efeito sinérgico seja alcançado. Kuester et al. (2017) demonstraram um efeito sinérgico na EMI SE de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) com CNTs e nanoplatelets de grafeno (GnP). Já Sharma et al. (2016) obteve um efeito sinérgico na EMI SE de compósitos de GE/ABS com a adição de 1 % em massa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs).

Além do aditivo condutor a seleção da matriz polimérica também é uma etapa fundamental para a obtenção de compósitos condutores com valores de eficiência de blindagem adequados à aplicação. Entre as matrizes poliméricas isolantes, o terpolímero termoplástico poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) apresenta propriedades de interesse para utilização em CPCEs, como a sua alta tenacidade, boa estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência a ataques químicos e alta durabilidade. Além disso, o ABS apresenta uma boa processabilidade e um custo reduzido quando comparado a outros polímeros com propriedades semelhantes, o que permite sua aplicação em diferentes áreas tecnológicas.

Alguns estudos na literatura reportam a utilização do ABS como matriz polimérica na obtenção de CPCEs com CB e CNTs. Os valores de condutividade elétrica e eficiência de blindagem eletromagnética obtidos variam consideravelmente entre os estudos. Jyoti et al.(2015),

por exemplo, obtiveram condutividade elétrica de $3,3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ e EMI SE de -32 dB para um compósito de ABS/MWCNT com 10 % em massa de aditivo. Al-saleh, Saadeh e Sundararaj (2013) compararam as propriedades elétricas e eletromagnéticas de compósitos de ABS/CNT, ABS/CF e ABS/CB. Nesse estudo os autores observaram maior condutividade para os compósitos contendo CNTs e obtiveram valores de EMI SE de -40,7 dB, -26,1 dB e -15,3 dB para compósitos com 10 % massa de CNTs, CF e CB, respectivamente.

Além da escolha da matriz e do aditivo condutor a serem utilizados para a produção do CPCEs, a escolha do modo de processamento também é bastante importante e apresenta grande influência nas propriedades finais dos compósitos. Os métodos comumente utilizados na fabricação de compósitos condutores são moldagem por compressão, extrusão e injeção. A moldagem por compressão é uma das técnicas mais estudadas por ser simples, de baixo custo e que apresenta a possibilidade de produção de peças, tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial (KASALIWAL; GÖLDEL; PÖTSCHKE, 2009; KANDAR; AKIL, 2016; KUMAR; BALACHANDAR, 2014; GROSSIORD et al., 2008; PHAM et al., 2008; VASILEIOU et al., 2013). Porém, a moldagem por compressão ainda deixa a desejar quando se almeja componentes com maior complexidade de forma e produtividade. Como alternativa aos processos mencionados anteriormente, a manufatura aditiva (MA) vem despertado interesse científico e tecnológico para a produção de peças de CPCEs devido à possibilidade de redução de custo e tempo, assim como a produção de peças com formatos mais complexos em apenas uma etapa de manufatura. Existem vários métodos de manufatura aditiva como: estereolitografia (SLA), sinterização seletiva a laser (SLS), impressão a jato de tinta, fabricação por fusão de filamentos (FFF), entre outros.

Entre os métodos de manufatura aditiva, a fabricação por fusão de filamentos (FFF) tem apresentando crescente interesse no meio acadêmico e tecnológico. Possui vantagem quanto à flexibilidade de design, possibilidade de impressão de geometrias complexas sem o uso de moldes, e baixo desperdício de material (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; WONG; HERNANDEZ, 2012). Além disso, o custo da FFF é relativamente menor do que as demais técnicas de MA.

A técnica de manufatura aditiva via FFF tem como princípio a fabricação de peças camada por camada através da deposição de filamentos poliméricos. A estratégia de fabricação de compósitos multicamadas tem sido alvo de alguns trabalhos para aumentar a EMI SE devido à maior quantidade de superfície do material que pode

interagir com a radiação eletromagnética (TONG, 2009; THOMASSIN et al., 2013). Dessa forma, a obtenção de peças formadas por várias camadas de CPCEs via FFF apresenta o potencial de melhorar a eficiência de blindagem dos compósitos comparados com aqueles obtidos pelos processos de fabricação mencionados anteriormente. Porém, as propriedades mecânicas, elétricas e eletromagnéticas dos compósitos fabricados por FFF são dependentes não só do material utilizado, mas também dos parâmetros construtivos. Estudos na literatura demonstram a possibilidade da utilização de compósitos poliméricos para a manufatura de componentes via FFF, geralmente para melhorar as propriedades mecânicas (BADE et al., 2015; DUL; FAMBRI; PEGORETTI, 2016; TEKINALP et al., 2014; WENG et al., 2016) e elétricas (WEI et al., 2015; DUL; FAMBRI; PEGORETTI, 2018) desses componentes. Recentemente, tem-se verificado um crescente interesse na utilização da técnica de manufatura aditiva via FFF para produção de materiais atenuadores de blindagem eletromagnética, entretanto poucos estudos foram encontrados (PRASHANTHA; ROGER, 2017; VISKADOURAKIS et al., 2017).

Baseado nesse contexto, este trabalho visa a obtenção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade fabricados pelas técnicas de moldagem por compressão e FFF para serem utilizados na blindagem contra a interferência eletromagnética.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Fabricar amostras de compósitos de ABS com aditivos carbonáceos para aplicação em blindagem contra a interferência eletromagnética produzidos via fabricação por fusão de filamentos (FFF).

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da concentração de CNTs e CB na estrutura, eficiência de blindagem eletromagnética e propriedades elétricas, dielétricas, reológicas e termomecânicas de compósitos de ABS/CNT e ABS/CB;
- Realizar uma análise comparativa entre as propriedades dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB com os compósitos binários de ABS/CNT e ABS/CB;

- Selecionar as formulações de compósitos para serem utilizadas na obtenção de filamentos condutores para a fabricação de peças por FFF;
- Investigar a viabilidade de fabricação de amostras de compósitos poliméricos produzidos por FFF para a blindagem contra a interferência eletromagnética;
- Avaliar a influência dos parâmetros construtivos nas propriedades elétricas, eletromagnéticas e mecânicas das amostras produzidas por FFF.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

2.1.1 Compatibilidade eletromagnética

A compatibilidade eletromagnética (EMC) exige que qualquer equipamento ou sistema eletrônico tenha a capacidade de tolerar certa quantidade de interferência eletromagnética (EMI), e que não gere muita interferência (KAUR; KAKAR; MANDAL, 2011). Regulamentos pertinentes à EMC estão presentes no mercado há mais de 30 anos. Porém, tornaram-se mais importantes e restritivos nos últimos anos, devido principalmente ao aumento de componentes que apresentam mais de um sistema eletrônico na sua composição. Estes podem interferir, ou sofrer interferência, com o funcionamento uns dos outros se a emissão de ondas eletromagnéticas não for bem controlada (JANDA et al., 2005). A interferência eletromagnética influencia diversos sistemas eletrônicos, desde os presentes no dia a dia até os utilizados em atividades militares. A confiabilidade de componentes é cada vez mais importante e torna-se fator crítico quando a aplicação do mesmo envolve transmissão, recepção ou armazenamento de informações valiosas, qualidade e segurança no uso de equipamentos militares, ou envolvem a segurança e a saúde das pessoas. Regulamentações militares e comerciais, como a da FCC (*Federal Communications Commission*) e da EU (*European standard*), de forma geral assemelham-se umas às outras, porém podem seguir diferentes e específicas diretrizes, além de trabalharem em diferentes extensões de frequência, métodos de medidas e limites de interferência. Para equipamentos comerciais se prevê frequências na casa do GHz, enquanto que para aplicações militares são analisadas as frequências desde kHz até GHz (MAZZOLA, 2009; TONG, 2009).

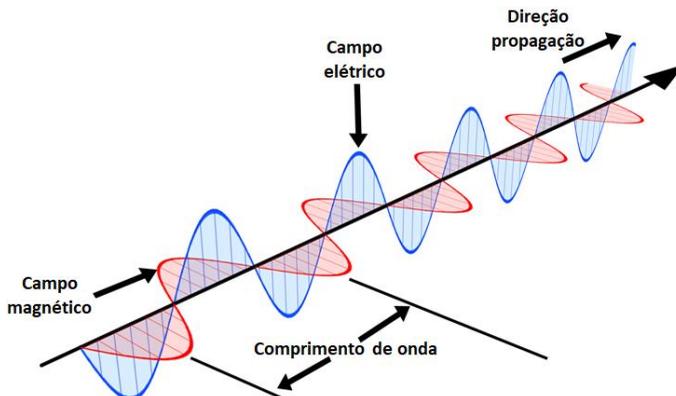
2.1.2 Interferência eletromagnética

A interferência eletromagnética é causada por radiação e/ou condução de ondas eletromagnéticas. A radiação ocorre quando a onda é emitida através do espaço e a fonte de transmissão pode ser parte do sistema receptor ou de um componente completamente diferente e isolado do anterior. A condução ocorre apenas quando existe conexão entre os componentes. A interferência por condução pode ser evitada ou atenuada com o uso de filtros, já a EMI por radiação é mais difícil de

evitar, pois pode interferir em qualquer sistema nas proximidades (TONG, 2009; KAUR; KAKAR; MANDAL, 2011).

A radiação de onda eletromagnética (Figura 1) é caracterizada por uma onda que possui tanto um campo magnético (H) como um campo elétrico (E), sendo que as energias destes dois campos são sempre iguais. Os campos são perpendiculares entre si e a onda se propaga na direção perpendicular ao plano criado pelos campos. A onda eletromagnética não necessita de nenhum meio para se propagar (se propaga no vácuo), sua frequência é uma propriedade intrínseca, o comprimento de onda varia dependendo do meio de propagação, e a magnitude relativa entre o campo elétrico e magnético depende da distância entre a onda e a fonte, assim como da natureza da fonte (CHUNG, 2001; TONG, 2009).

Figura 1 – Esquema ilustrativo de uma onda eletromagnética e seus componentes.



Fonte: adaptado de (BYJU'S THE LEARNING APP., 2018)

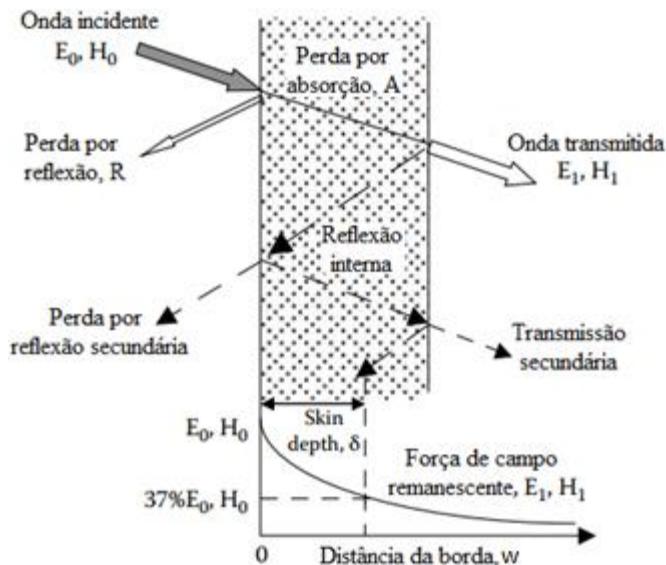
Quando a onda eletromagnética incide em um material a mesma pode sofrer três reações: ser refletida, absorvida ou transmitida pelo material. A blindagem eletromagnética ocorre quando esta onda é refletida ou absorvida, de forma que o material atua como proteção contra esta onda (TONG, 2009).

2.1.3 Eficiência de blindagem eletromagnética

A eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) pode ser definida como a redução da energia de uma onda eletromagnética

devido à presença de um elemento de blindagem. A EMI SE de um material é influenciada pela frequência, distância entre a fonte emissora e o material, espessura e propriedades deste material (geometria, condutividade elétrica, permissividade, etc.). Como citado anteriormente, quando uma onda eletromagnética incide em um material, a mesma pode ser refletida, absorvida ou transmitida (Figura 2) (TONG, 2009).

Figura 2 – Esquema da interação de uma onda eletromagnética quando incide em um material.



Fonte: adaptado de (TONG, 2009).

A eficiência de blindagem (SE) é expressa em decibéis (dB) e é proporcional ao logaritmo da razão entre a intensidade da onda incidente e da onda que atravessa o material, Equação (1) (JANDA et al., 2005; TONG, 2009).

$$SE = 10 \log \frac{P_i}{P_t} = 20 \log \frac{E_0}{E_1} = 20 \log \frac{H_0}{H_1} \quad (1)$$

onde, P_i é a potência da onda incidente, P_t é a potência de onda transmitida, E_0 (H_0) e E_1 (H_1) são as intensidades do campo elétrico (magnético) da onda incidente e transmitida, respectivamente.

A eficiência de blindagem eletromagnética total de um material é decorrência da soma dos três fatores de perda de intensidade da onda eletromagnética: reflexão (R), absorção (A) e reflexão interna (B).

$$SE = R + A + B_i \quad (2)$$

Individualmente, estes fatores podem ser descritos pelas Equações (3), (4) e (5) (SAINI; AROR, 2012; HUANG, 1995).

$$R = 108 + \log\left(\frac{\sigma}{\mu f}\right) \quad (3)$$

$$A = 8,69 \left(\frac{w}{\delta}\right) = 1,32w\sqrt{\sigma\mu f} \quad (4)$$

$$B_i = 20 \log\left(1 - e^{-2w/\delta}\right) = 20 \log\left|\left(1 - 10^{-A/10}\right)\right| \quad (5)$$

onde, f é a frequência, μ é a permeabilidade magnética, σ é a condutividade elétrica e w é a espessura da amostra.

A intensidade de um campo, elétrico ou magnético, que incide em uma amostra tende a diminuir conforme penetra a mesma. A distância necessária para que a intensidade destes campos diminua em um fator de $1/e$ (37%) em relação à intensidade inicial, é chamada de *skin depth* (δ) e pode ser calculada segundo a Equação (6) (CHUNG, 2001; TONG, 2009).

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (6)$$

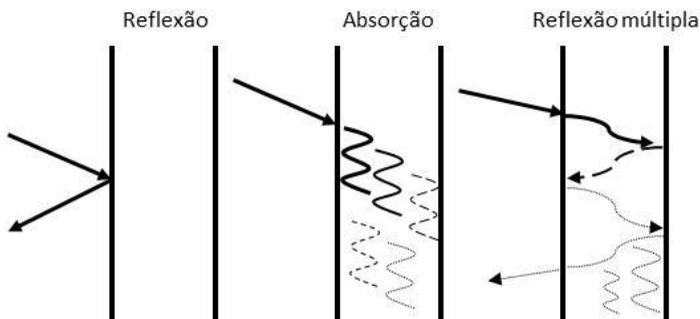
onde, f é a frequência, μ é a permeabilidade magnética e σ é a condutividade elétrica.

Quando a espessura da amostra é maior que δ a contribuição do fator de perda por reflexão múltipla pode ser desconsiderada, pois qualquer reflexão interna que possa ocorrer será absorvida pela amostra (AL-SALEH, 2015a; SHARMA, 2016).

2.1.3.1 Mecanismo para blindagem

A blindagem eletromagnética pode ser separada em três mecanismos diferentes (Figura 3): reflexão (SE_r), absorção (SE_a), e reflexão múltipla (SE_m). A blindagem por reflexão está relacionada com a condutividade elétrica e tem maior influência em materiais que apresentam altos valores de condutividade elétrica (10^4 a 10^6 S.cm⁻¹), como os metais. Para que ocorra a reflexão da onda eletromagnética, a mesma deve interagir com cargas móveis (elétrons). Este mecanismo, por ocorrer na superfície, não depende da espessura do componente. O mecanismo de blindagem por absorção ocorre quando a onda incidente interage com os dipolos elétricos e/ou magnéticos do material. Por isso, a blindagem por absorção depende da condutividade elétrica, da permeabilidade, e da permissividade do material, assim como da espessura do componente. A blindagem por múltiplas reflexões é referente à perda de energia da onda eletromagnética causado pelas reflexões desta onda no interior do material. Este mecanismo é dependente da espessura da amostra, da condutividade elétrica e dos componentes dielétricos (TONG, 2009; SACHDEV et al., 2013).

Figura 3 – Mecanismos de blindagem: por reflexão; por absorção; por reflexão múltipla.



Fonte: Desenvolvido pela autora

A eficiência de blindagem eletromagnética pode ser obtida através da soma dos mecanismos de blindagem, como demonstrado pela Equação (7) (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009; KUESTER et al., 2016b).

$$EMI_{SE} = SE_r + SE_a + SE_m \quad (7)$$

onde, SE_r é a blindagem por reflexão (dB), SE_a por absorção (dB) e SE_m por múltiplas reflexões (dB).

Como citado anteriormente, a contribuição do mecanismo de blindagem por múltiplas reflexões pode ser desconsiderada para análises em maiores frequências (na casa dos GHz), quando a espessura da amostra é maior que a *skin depth* (δ), ou quando SE_a é maior que -10 dB (SHARMA, 2016).

Os valores dos mecanismos de blindagem podem ser correlacionados os coeficientes de refletância (R_c) e transmitância (T_c), seguindo as Equações (8) e (9) (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009; KUESTER et al., 2016b).

$$SE_a = 10 \log\left(\frac{1 - R_c}{T_c}\right) \quad (8)$$

$$SE_r = 10 \log\left(\frac{1}{1 - R_c}\right) \quad (9)$$

2.1.3.2 Fatores que afetam a eficiência de blindagem eletromagnética

A eficiência de blindagem eletromagnética depende dos seguintes fatores: (i) da frequência da onda eletromagnética incidente, (ii) da condutividade elétrica, permissividade e permeabilidade do material, (iii) da espessura das amostras, e (iv) da fonte emissora da onda eletromagnética.

A condutividade elétrica aumenta a eficiência de blindagem eletromagnética, tanto por reflexão quanto por absorção, dos materiais dielétricos. Para materiais metálicos, a eficiência de blindagem eletromagnética está relacionada à perda por reflexão, devido a interação da radiação (onda) eletromagnética com os elétrons presentes na superfície do material. No caso de materiais extrinsecamente condutores, como compósitos poliméricos condutores de eletricidade, a maior parte da eficiência de blindagem ocorre pelo mecanismo de absorção, pois a onda eletromagnética irá interagir com as partículas condutoras presentes no interior da matriz polimérica e não apenas na superfície.

Além da condutividade elétrica, a permissividade elétrica e permeabilidade magnética também apresentam influência na eficiência de blindagem e podem ser usados para avaliar o comportamento do

material quando em contato com uma onda eletromagnética (XUE et al., 2017).

A permeabilidade magnética (μ) pode ser definida como a constante de proporcionalidade entre a indução magnética (B) e a intensidade do campo magnético (H), Equação (10) (TONG, 2009).

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (10)$$

O valor da permeabilidade no vácuo (μ_0) é de $1,257 \times 10^{-6}$ H/m e o valor relativo da permeabilidade (μ_r) dos materiais é igual a razão entre a permeabilidade calculada e a permeabilidade no vácuo.

A permissividade elétrica (ϵ) é constante de proporcionalidade entre o deslocamento elétrico (D) e a intensidade do campo elétrico (E), Equação (11) (TONG, 2009).

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (11)$$

A permissividade no vácuo (ϵ_0) é igual a $8,85 \times 10^{-12}$ F/m e a permissividade relativa (ϵ_r) é a razão entre a permissividade calculada e a no vácuo. Materiais que apresentam ϵ_r maior que 1 são chamados de materiais dielétricos, e altos valores de permissividade tendem a diminuir a intensidade de qualquer campo elétrico presente. Para compósitos poliméricos, com base em aditivos carbonáceos, a permeabilidade apresenta pouca influência na eficiência de blindagem, pois o material não interage com a componente magnética da onda incidente ($\mu_r < 1$). Desta forma, é mais importante compreender e analisar a influência da permissividade elétrica nas propriedades do material a ser estudado (TONG, 2009).

Permissividade complexa é a medida de resistência apresentada por um material dielétrico quando submetido a um campo elétrico. A permissividade complexa é descrita como a soma da permissividade real (ϵ') e a permissividade imaginária (ϵ''), conforme Equação (12) (GIANNOUKOS; MIN; RANG, 2017).

$$\epsilon^* = \epsilon' + \epsilon''j \quad (12)$$

A permissividade real, também conhecida com permissividade dielétrica de armazenamento, está relacionada com a quantidade de

energia que um material pode armazenar quando um campo elétrico é aplicado. A permissividade imaginária, ou permissividade de perda, está relacionada com a quantidade de energia que é gasta devido ao efeito de polarização do material. O valor de ϵ'' é sempre positivo e normalmente menor que o valor de ϵ' (GIANNOUKOS; MIN; RANG, 2017).

A polarização de um material dielétrico pode ocorrer através de quatro mecanismos principais: eletrônico, iônico, atômico ou bipolar. A polarização eletrônica ocorre quando a nuvem de elétrons é deslocada devido à influência de um campo elétrico, este deslocamento ocorre de forma muito rápida. A polarização iônica, ou atômica, ocorre em materiais que formam íons, e neste caso o centro dos íons se afastam um dos outros. A polarização dipolar (ou bipolar) ocorre quando o campo elétrico aplicado orienta os dipolos permanentes na direção deste campo. Quando o campo elétrico é retirado os dipolos voltam a seu estado mais estável, com os dipolos aleatoriamente distribuídos (CHEN et al., 2004).

A espessura das amostras também apresenta grande influência na eficiência de blindagem, principalmente quando o mecanismo de blindagem predominante é a absorção. Quanto maior a espessura das amostras maior será a eficiência de blindagem eletromagnética, uma vez que haverá maior quantidade de material para interagir com a onda eletromagnética incidente (RAMOA et al., 2018; VARGAS et al., 2018).

2.2 MATERIAIS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Os materiais geralmente usados para blindagem eletromagnética são os metais, devido a sua elevada condutividade elétrica (na ordem de 10^7 S.m^{-1}). Porém, os metais apresentam algumas características que limitam sua aplicação, como densidade elevada, baixa flexibilidade, dificuldade de processamento e tendência à oxidação. Por estes motivos, os metais podem não ser a melhor opção para aplicação onde se deseja menor massa, peças com formatos mais complexos e/ou resistência ao tempo (RAHAMAN; CHAKI; KHASTGIR, 2011). Como forma de contornar estas limitações, desenvolveram-se compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) com propriedades para serem utilizados na blindagem contra a interferência eletromagnética.

2.2.1 Compósitos poliméricos condutores de eletricidade

Compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) são sistemas multifásicos formados por uma matriz de polímero isolante,

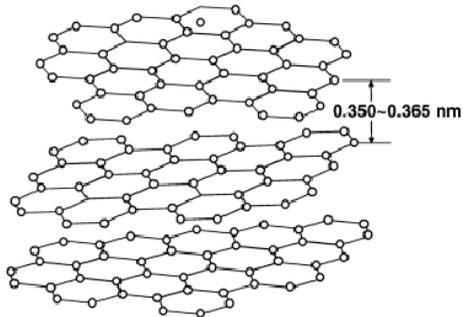
normalmente em maior fração volumétrica, e uma fase dispersa formada por um aditivo condutor. A escolha da matriz e do aditivo irá depender principalmente do processo de fabricação (injeção, extrusão, moldagem por compressão, etc.) e das propriedades desejadas (condutividade elétrica, blindagem eletromagnética, dissipação eletrostática, entre outras) para a aplicação (SPITALSKY et al., 2010). Diversos polímeros podem ser utilizados como matrizes, tais como termoplásticos, resinas epóxi, elastômeros termoplásticos, entre outros.

Existem também vários aditivos condutores que podem ser empregados na produção de CPCEs. Entre estes, destacam-se, por exemplo, pós metálicos, negro de fumo, fibras de carbono, nanotubos de carbono e polímeros intrinsecamente condutores (PANG et al, 2014; VARGAS, 2016). Os aditivos metálicos tendem a apresentar maior condutividade elétrica que os demais aditivos citados anteriormente, porém, assim como o metal denso, eles apresentam maior tendência à oxidação e maior densidade do que os aditivos carbonáceos. Desta forma, CPCEs contendo a fase condutora formada por aditivos carbonáceos se destacam como uma alternativa interessante na produção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade, devido à menor densidade e tendência à oxidação, e à melhor adesão interfacial apresentada em comparação com os aditivos metálicos.

2.2.1.1 Aditivos carbonáceos

Entre os aditivos carbonáceos, o negro de fumo (CB) foi um dos primeiros materiais a ser utilizado como aditivo nos CPCEs, devido à versatilidade de aplicações (pigmento, reforço mecânico, condutor térmico e elétrico, etc), ao baixo custo e peso específico (ACCORSI; YU, 1998). O negro de fumo, também chamado de negro de carbono, é considerado uma forma amorfa do carbono, pois apresenta uma estrutura sem ordenação de longo alcance, muito semelhante à grafite desordenada (Figura 4) (WANG et al, 2003). O CB é formado por, basicamente, carbono elementar e uma quantidade mínima de contaminantes orgânicos. Química e fisicamente é diferente dos resíduos encontrados em combustões comuns, como fuligem e carbono negro, já que os mesmos apresentam grandes quantidades de cinzas, diclorometanos e outros materiais extraíveis por tolueno (KUESTER, 2013; RAMOA, 2011; HUANG, 2002; INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION, 2016).

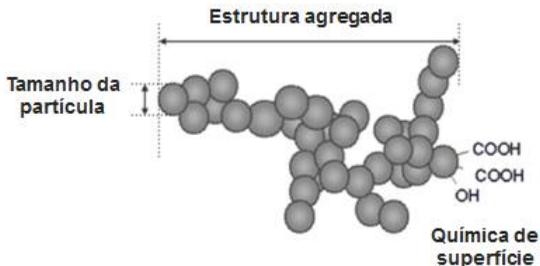
Figura 4 – Modelo da estrutura atômica do negro de fumo.



Fonte: adaptado de (WANG et al, 2003)

A produção do CB é feita por meio da combustão incompleta, ou decomposição térmica, de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos em condições controladas. O CB pode ser fabricado através de vários processos (fornalha, térmico, acetileno, lamparina e canal), sendo o processo de fornalha o mais comumente utilizado (TJONG, 2012; ACCORSI; YU, 1998; INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION, 2016). A estrutura do CB pode ser dividida em três componentes: i) partículas primárias, ii) agregados primários e iii) aglomerados de agregados (RAMOA, 2011). A Figura 5 ilustra a estrutura de um aglomerado de CB, onde estão discriminadas a partícula primária, o aglomerado primário e alguns grupos funcionais presentes na sua superfície (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2006).

Figura 5 – Esquema ilustrativo da estrutura do CB, apresentando um agregado de partículas primárias.



Fonte: adaptado de (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2006).

As partículas primárias representam o menor componente do CB, sendo que uma partícula típica, produzida pelo processo de fornada,

apresenta um diâmetro que varia de 10 a 100 nm e área de superfície de 25 a 1500 m²g⁻¹. Porém, estas normalmente não se apresentam de forma separada, sendo o agregado o menor elemento discreto da estrutura. A forma, tamanho e número de partículas primárias no agregado são características importantes que apresentam grande influência nas propriedades finais do CB, como condutividade elétrica, propriedades mecânicas e pigmentação. Pode ser classificada em alta estrutura, quando o agregado é formado por um grande número de partículas primárias e ramificações, e em baixa estrutura, quando o agregado é formado por poucas partículas (Figura 6) (ACCORSI; YU, 1998).

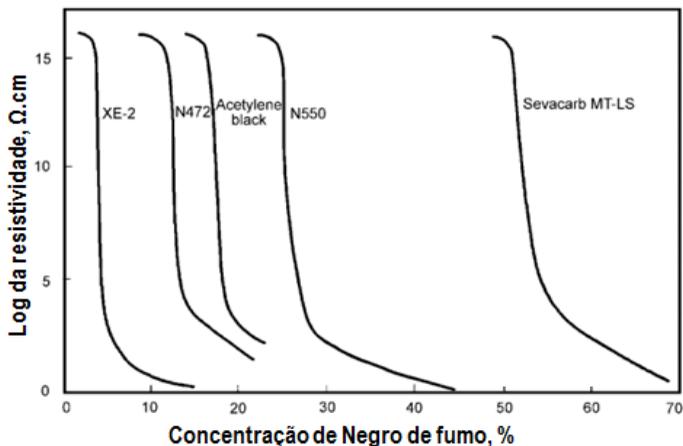
Figura 6 – Exemplo ilustrativo de agregados de baixa e alta estrutura.



Fonte: adaptado de (ACCORSI; YU, 1998)

A condutividade elétrica do negro de fumo é dependente da área superficial da partícula primária, da estrutura do agregado e da composição química da superfície. Para ser condutor, este material deve possuir, preferencialmente, área superficial elevada, quantidade baixa de complexos de oxigênio adsorvido e alta estrutura. Estas características facilitam o transporte dos portadores de carga devido ao aumento da probabilidade de contato entre as partículas, resultando em menores distâncias entre agregados (RAMOA, 2011; ACCORSI; YU, 1998). Em uma matriz polimérica, a adição do CB resulta no aumento da condutividade elétrica do sistema, sendo esta variação dependente do tipo de CB utilizado. A Figura 7 ilustra a variação da condutividade de diferentes tipos de CB em uma matriz de polietileno (PE) (WANG et al, 2003).

Figura 7 – Resistividade elétrica de diferentes CB em uma matriz de PE.



Fonte: Adaptado de (WANG et al, 2003)

Por outro lado, a adição de nanotubos de carbono (CNTs) em matrizes poliméricas para obtenção de CPCEs é mais recente, com início nos anos 90. O interesse na utilização de CNTs como aditivo condutor deve-se, sobretudo à versatilidade das suas propriedades físicas, tais como condutividade elétrica, térmica, e propriedades mecânicas. (PEGEL et al, 2008; VARGAS, 2016). Os CNTs são uma das formas alotrópicas do carbono e pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada na forma de tubos. Sua estrutura pode ser classificada em nanotubos de paredes simples (SWCNTs), formado por apenas uma camada cilíndrica de grafeno, e nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs), formado por várias camadas de grafeno enroladas [Figura 8(b)] (RAQUEZ et al., 2013; SCHNORR; SWAGER, 2011). Os CNTs apresentam elevada razão de aspecto (valores entre 100 e 1000) com diâmetros e comprimentos que podem variar de 0,39 a 100 nm e de 100 nm a 100 μ m, respectivamente.

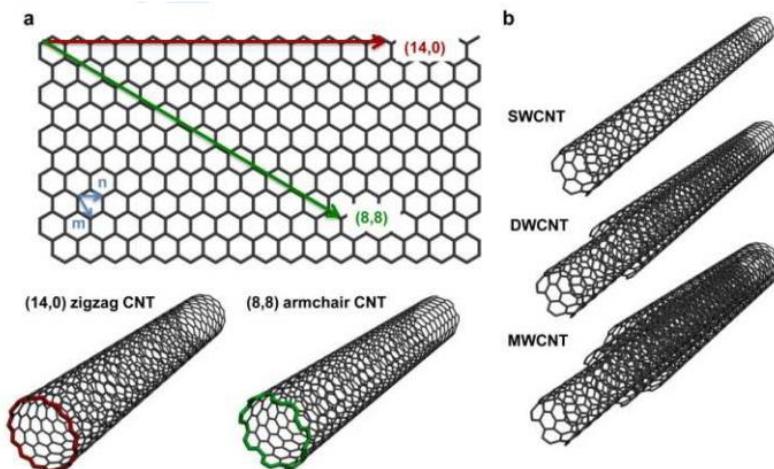
A condutividade elétrica dos CNTs é influenciada principalmente pelo arranjo atômico, quiralidade, morfologia, e nanoestrutura, sendo que ele pode ser condutor (condutividade elétrica entre 10^3 e 10^4 S/cm) ou semicondutor (condutividade de até 0,1 S/cm). Os nanotubos apresentam três formas quirais (*armchair*, *zig-zag* e quiral) que estão relacionadas com a direção na qual as folhas de grafeno são enroladas para formar os CNTs. Estas direções são determinadas pelo vetor quiral (C_h), definido pela Equação (13).

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (13)$$

onde, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da rede cristalográfica do grafeno, e n e m são constantes inteiras.

Nanotubos do tipo *armchair* formam-se quando $n = m \neq 0$, quando $m = 0$ e $n \neq 0$ obtendo-se CNT tipo *zig-zag*, e para qualquer outra combinação de (m, n) são formados os nanotubos quirais. A Figura 8(a) apresenta as diferentes formas quirais dos CNTs. A condutividade dos nanotubos está relacionada com os valores de m e n , sendo que m deve ser igual a n (tipo *armchair*) para que o material apresente um caráter metálico, pois esta estrutura apresenta uma maior concentração de transportadores de carga. (RAMOA, 2011; TJONG, 2012).

Figura 8 – Diferentes estruturas dos nanotubos de carbono. (a) estrutura zig-zag e armchair. (b) CNTs de paredes simples (SWCNT), duplas (DWCNT) e múltiplas (MWCNT).



Fonte: adaptado (SCHNORR; SWAGER, 2011)

Trabalhos reportados na literatura mostram que os CPCEs contendo CB e CNTs apresentam propriedades que os tornam interessantes para aplicação em componentes eletrônicos, adesivos condutores, blindagem eletromagnética (SACHDEV et al., 2013; KUESTER, 2016a), dissipação de carga eletrostática, eletrodos de célula combustível (ANTUNES et al., 2011), sensores químicos e mecânicos

(PHAM et al., 2008), biosensores (WANG, 2005), entre outros. No entanto, é importante destacar que dependendo da aplicação a condutividade elétrica é um requisito determinante para a utilização de CPCEs, ou seja, existe uma relação entre a condutividade elétrica e aplicações de CPCEs, como demonstrado na Figura 9 (PANG et al, 2014). Assim, pode-se usar compósitos com condutividade elétrica entre 10^{-6} e 10^{-11} S.cm⁻¹, por exemplo, para a proteção contra a descarga de energia estática. Já os compósitos com condutividade entre 10^{-6} e 10 S.cm⁻¹ podem ser utilizados como sensores mecânicos. Porém em aplicações como blindagem eletromagnética (EMI), a escolha do material a ser utilizado não depende apenas da condutividade elétrica (10^{-4} a 10^1 S.cm⁻¹), mas também da morfologia do aditivo, da sua dispersão na matriz e da espessura do componente (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2012).

Figura 9 – Classificação e aplicações dos CPCEs de acordo com a condutividade elétrica.

Resistividade (Ω.cm)	Aplicações e Produtos	
<10 ¹⁴	Isolante	Isolantes
10 ¹²	Dissipador Eletrostático	Materiais anti-estáticos: tanques de gasolina; tubulação de mineração; recipientes anti-estático; componentes para pintura eletrostática; conectores eletrônicos; etc.
10 ¹⁰		
10 ⁸		
10 ⁶	Semicondutor	Sensores e Blindagem eletromagnética: elementos de calor auto-reguláveis; materiais sensíveis à deformação; nariz-eletrônico; protetor de corrente; sensores para líquidos orgânicos; etc.
10 ⁴		
10 ²		
10 ¹	Condutor	Substitutos para metais; placas bipolares; revestimento e adesivos condutores; resistores; materiais termoeletrônicos.
10 ⁻²		
>10 ⁻⁴		

Fonte: adaptado de (PANG et al, 2014).

2.2.1.2 Fatores que afetam a eficiência de blindagem eletromagnética dos CPCEs.

Um dos grandes desafios no desenvolvimento de CPCE é obter compósitos com maior valor de condutividade elétrica e eficiência de blindagem eletromagnética, baixo limiar de percolação e menor concentração possível de aditivo condutor, de maneira a preservar as

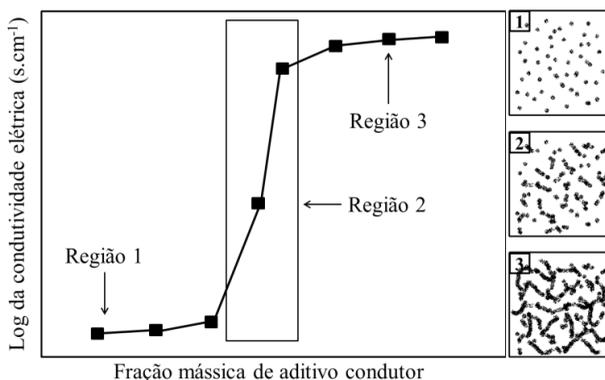
propriedades reológicas e mecânicas da matriz. Portanto, o processo de fabricação, a escolha dos aditivos condutores e da matriz polimérica tornam-se etapas importantes para a preparação de CPCEs.

A estrutura e propriedades intrínsecas dos materiais constituintes do compósito, além de fatores como, características da fase dispersa (razão de aspecto, tamanho e forma geométrica das partículas do aditivo condutor) e interação entre a matriz e a fase dispersa, podem influenciar nas propriedades finais dos CPCEs (RADZUAN; SULONG; SAHARI, 2017).

2.2.1.2.1 Limiar de percolação elétrico

O limiar de percolação elétrico é o valor crítico da fração de aditivo condutor adicionado na matriz de um polímero isolante, no qual a condutividade elétrica do compósito apresenta um crescimento abrupto, como ilustrado na Figura 10. Abaixo do limiar de percolação a condutividade elétrica do compósito é basicamente igual à do polímero isolante, já que as partículas do aditivo estão dispersas na matriz (região 1, não percolativa). Acima deste valor, a condutividade tende a crescer significativamente com a incorporação do aditivo na matriz polimérica (região 2, percolativa) devido ao aumento do número de contato da fase condutora, formando-se uma rede percolada. A condutividade elétrica do material compósito pode atingir um valor constante, próximo à condutividade intrínseca do aditivo condutor (região 3) (KUESTER, 2013; RADZUAN; SULONG; SAHARI, 2017).

Figura 10 – Condutividade elétrica em relação à fração mássica de aditivo. São apresentadas as morfologias referentes à formação dos caminhos condutores.



Fonte: Desenvolvido pela autora

De acordo com a teoria da percolação, a condutividade elétrica de um compósito segue a lei da potência, assim, o limiar de percolação pode ser calculado de acordo com a Equação (14), na qual a condutividade é dependente da fração mássica do aditivo condutor.

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad \text{para } \varphi > \varphi_c \quad (14)$$

onde, σ é a condutividade elétrica do compósito, σ_0 é uma constante, φ é a fração mássica de aditivo condutor, φ_c é a fração mássica de aditivo no limiar de percolação e t é o expoente crítico (RAMOA, 2015; CHEN et al, 2012).

O expoente crítico t representa o número médio de contato entre as partículas no limiar de percolação, e pode ter valores variando de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2 para sistemas tridimensionais. Entretanto, é possível encontrar na literatura valores de t maiores que 2 relacionados a mecanismos de percolação múltipla ou tunelamento (RAMOA, 2015; KUESTER, 2013).

O limiar de percolação de um compósito é fortemente dependente das características do aditivo condutor, como condutividade intrínseca e razão de aspecto, além da sua interação com a matriz (RADZUAN; SULONG; SAHARI, 2017). Conforme ilustrado na Figura 11, aditivos com maior razão de aspecto, relação entre comprimento e diâmetro (L/D), tendem a criar caminhos condutores mais facilmente, mesmo em menor quantidade. Obtendo compósitos com maior valor de condutividade elétrica quando comparado aos compósitos contendo fase condutora formada por partículas esféricas ($L/D = 1$) (AYATOLLAHI et al., 2011; SOCHER et al., 2011a; CHEN et al., 2013).

Figura 11 – Relação entre razão de aspecto dos aditivos e a formação de caminhos condutores em compósitos poliméricos.



Aumento da razão de aspecto

Redução do limiar de percolação

Fonte: Desenvolvido pela autora

Por exemplo, um estudo feito por Chen et al (2013) avaliou a variação na condutividade elétrica de compósitos com matriz de poliamida 6 e ABS (PA6/ABS) contendo aditivos com diferentes razões de aspecto: i) nanotubos de carbono (CNTs) e ii) negro de fumo (CB). Neste estudo, foram observados valores de limiar de percolação de 0,55% e 4% em massa para os compósitos de MWCNTs e CB, respectivamente. Estes comportamentos distintos podem ser atribuídos à diferença entre a estrutura do negro de fumo e dos nanotubos de carbono, sendo que a maior razão de aspecto apresentada pelos CNTs proporciona maior número de contatos, formando-se uma rede percolada com menor fração mássica do que com o CB. Em outro estudo, realizado por Socher et al. (2011a), a conclusão obtida pelos autores foi semelhante ao caso anteriormente citado, entretanto para um sistema à base de poliamida 12 (PA12/CB, PA12/CNT). Já Ayatollahi et al. (2011) avaliaram a relação entre a razão de aspecto e a condutividade elétrica usando o mesmo tipo de aditivo condutor (MWCNTs), desta forma, a condutividade intrínseca do aditivo não seria um fator a ser considerado. Nesse caso, os autores novamente observaram que o aumento da razão de aspecto resulta em um aumento da condutividade elétrica do compósito para uma mesma fração mássica do aditivo. Assim, pode-se analisar o limiar de percolação não apenas através da quantidade de aditivo, como geralmente ocorre, mas também através da sua razão de aspecto.

As interações entre o aditivo condutor e a matriz polimérica, assim como a força de interação partícula-partícula apresentam grande influência na dispersão e distribuição dos aditivos na matriz polimérica, e conseqüentemente no limiar de percolação, na condutividade elétrica, nas propriedades mecânicas do compósito (AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2012; PEGEL et al, 2008; ALIG et al, 2012). Quando as interações partícula-partícula do aditivo condutor são superiores às do aditivo-polímero ocorrerá a formação de grandes aglomerados, resultando em compósitos com menores valores de condutividade elétrica e propriedades mecânicas (PEGEL et al., 2008). Para estes casos, será necessária maior energia para que ocorra a separação das partículas do aditivo. Por outro lado, maiores interações entre polímero e aditivo favorecem a distribuição homogênea e dispersão das partículas, resultando em compósitos com melhores propriedades mecânicas, menor limiar de percolação e maior condutividade elétrica.

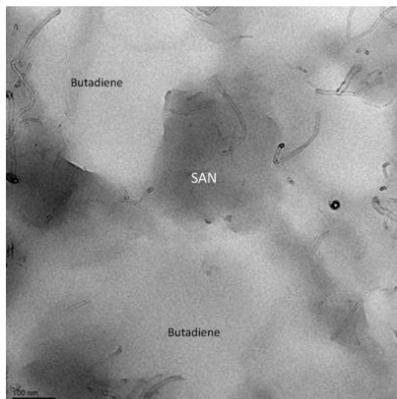
Pegel et al. (2008) avaliaram a influência da força de interação das partículas de diferentes CNTs (TsNA-Cnt1 (1st charge), TsNA-Cnt1 (2nd charge) e Nanocyl 7000) na dispersão dos mesmos em uma matriz

de policarbonato (PC). Nesse estudo, os autores demonstraram que quando os CNTs se apresentam na forma de aglomerados primários intensamente ligados, a dispersão na matriz torna-se muito difícil, o que resulta em maiores valores de limiar de percolação. Assim, os nanotubos CNT-TsNA-Cnt1 (2nd charge) por apresentarem uma maior força de atração não foram bem disperso na matriz, resultando em um limiar de percolação de 5% em massa, já os outros dois CNTs, CNT-TsNA-Cnt1 (1st charge) e CNT-Nanocyl 7000, apresentaram uma melhor dispersão e menor limiar de percolação, 0,5% e 1% em massa respectivamente.

Segundo Alig et al. (2012), a presença de pequenos aglomerados, também chamados de aglomerados secundários, é desejável para obter compósitos com maiores valores de condutividade elétrica, contribuindo para a redução do limiar de percolação. Os aglomerados secundários são formados, normalmente, quando o material é submetido a uma tensão de cisalhamento por tempos mais longos, devido à atração das partículas de aditivo e difusão das mesmas na matriz.

Estudos reportados na literatura também demonstram que CPCs formados por matrizes poliméricas multifásicas podem apresentar menor limiar de percolação e maior valor de condutividade elétrica, quando comparados a matrizes contendo uma única fase. Nos sistemas multifásicos, pode-se obter uma distribuição seletiva das partículas dos aditivos em uma das fases da matriz polimérica que possui maior afinidade química com o aditivo, formando-se caminhos condutores preferenciais (ZHANG et al., 2008; BALOGUN; BUCHANAN, 2010; AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2012; CHEN et al., 2012).

Figura 12 – Imagem de TEM do ABS/CNT com um 1% em massa de aditivo.



Fonte: (AL-SALEH E SUNDARARAJ, 2012).

Neste contexto, Al-Saleh e Sundararaj (2012) observaram que, em compósitos de ABS e nanotubos de carbono (CNTs) obtidos a partir da mistura por fusão, os CNTs se apresentavam preferencialmente dispersos na fase acrilonitrila-ran-estireno (SAN). Esta localização seletiva resultou em um baixo limiar de percolação elétrico, por volta de 0,75% em massa. A Figura 12 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que ilustra a distribuição seletiva dos CNTs em um compósito com 1% em massa de aditivo, no qual a fase mais clara é o butadieno e a parte mais escura é a fase SAN.

Outra forma de reduzir o limiar de percolação e aumentar as propriedades elétricas e eletromagnéticas de CPCEs é através da incorporação de mais de um tipo de aditivo condutor na matriz polimérica. Com a introdução de dois aditivos com características distintas é possível obter um compósito com propriedades intermediárias àqueles dos compósitos com apenas um dos componentes ou, preferencialmente, obter um compósito com propriedades mais elevadas, quando efeito sinérgico é obtido.

Kuester et al. (2017) demonstraram um efeito sinérgico na EMI SE de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) com CNTs e grafeno (GnP), onde os valores EMI SE para os compósitos ternários foram significativamente maiores do que os observados para os nanocompósitos contendo as cargas individuais. Para uma quantidade total de 10 %massa, os compósitos binários apresentaram EMI SE de 6,37 dB para SEBS/GnP e 20,78 dB para SEBS/CNT, enquanto o sistema ternário de SEBS/GnP/CNT com fração de aditivo de 2:8 (GnP:CNT) apresentou eficiência de 23,30 dB. Sharma et al. (2016) estudou o efeito sinérgico da adição de 1% em massa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) em compósitos GE/ABS. A adição de MWCNTs nestes compósitos resultou em aumento maior na EMI SE do que o esperado pela soma numérica dos valores obtidos pelos compósitos binários.

2.2.1.2.2 Viscosidade da matriz polimérica

A condutividade elétrica, eletromagnética e o limiar de percolação elétrico dos compósitos são igualmente dependentes das propriedades reológicas dos compósitos, principalmente da viscosidade (DENG et al., 2009; CHEN et al., 2012). A viscosidade da matriz polimérica influencia na distribuição e dispersão das partículas condutoras. Normalmente os aditivos condutores, quando em seu estado puro, apresentam-se na forma de aglomerados, devido ao método de

produção, do formato das suas partículas (aditivos com maior razão de aspecto tendem a se enrolar, por exemplo), e das forças de atração entre as partículas (WANG, 2003). A condutividade elétrica e limiar de percolação elétrico dos compósitos são igualmente dependentes das propriedades reológicas dos compósitos, principalmente da viscosidade, já que esta pode interferir no fluxo do material, no movimento, na distribuição e na dispersão das partículas na matriz (DENG et al., 2009; CHEN et al., 2012).

Para a obtenção de compósitos poliméricos com alto valor de condutividade elétrica e baixo limiar de percolação, é importante a adequada dispersão dos aditivos na matriz. Segundo Kasaliwal et al. (2011a), o mecanismo de redução do tamanho dos aglomerados é dependente da energia aplicada, e pode ser dividido em várias etapas, que ocorrem em paralelo umas com as outras. Estas etapas são: incorporação dos aditivos; molhamento e difusão da matriz nos aglomerados; dispersão, distribuição e floculação das partículas.

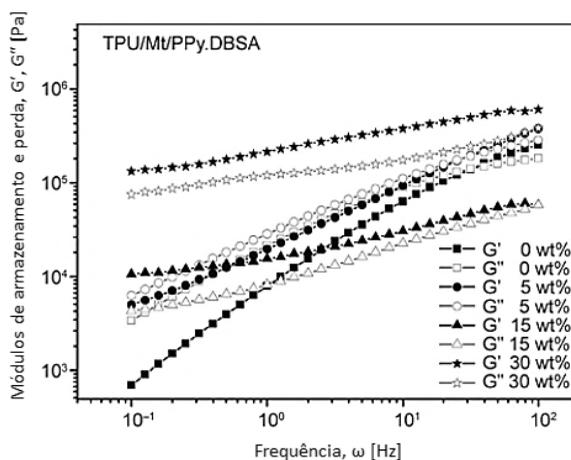
Existem trabalhos na literatura que analisam a relação entre viscosidade da matriz na dispersão e distribuição dos aditivos e na condutividade do compósito, porém os resultados obtidos são controversos. Na maior parte dos casos, menores valores de viscosidade tendem a melhorar a distribuição das partículas na matriz e conseqüentemente, diminuir o limiar de percolação (SOCHER et al, 2011a; KASALI WAL et al., 2011b; LIEBSCHER et al., 2013; KIM; SON, 2016). Entretanto, Kasaliwal et al. (2011a) afirmam que a dispersão de aditivos condutores (CNTs) é favorecida pela maior viscosidade do sistema de policarbonatos e nanotubos (PC/CNT). Existem ainda outros estudos que reportam a quebra de partículas dos aditivos condutores (principalmente os de grande razão de aspecto como os CNTs) devido à elevada taxa de cisalhamento aplicada durante o processamento de sistemas com elevada viscosidade (SOCHER et al, 2011a; ALIG et al, 2012). Apesar das conclusões contraditórias há um consenso entre os autores desses estudos de que os parâmetros dos processos de produção, como temperatura e velocidade de mistura são determinantes na dispersão e distribuição dos aditivos na matriz polimérica.

Uma análise mais detalhada a respeito do fluxo do material quando é aplicada uma tensão no sistema polimérico pode ser realizada a partir de estudos reológicos. Desta forma, a análise das propriedades reológicas dos compósitos fornece informações sobre a processabilidade dos mesmos, da dispersão das cargas na matriz, das interações carga-matriz, e da estrutura da rede percolada. A variação dos valores do

módulo elástico de armazenamento (G') e de perda (G''), e da viscosidade complexa (η^*) pode ser relacionada com as mudanças morfológicas do compósito (HAN et al., 2009).

A mudança do comportamento reológico, em baixas frequências, do compósito com o acréscimo do aditivo condutor, passando de um comportamento de fluido viscoso ($G'' < G'$), comportamento esperado para a maioria dos polímeros puros, para um comportamento de sólido ($G'' > G'$), geralmente está relacionado com sistemas poliméricos onde as interações entre a matriz e o aditivo são bastante intensas, e ocorre devido à interferência do aditivo no fluxo do material (RAMÔA et al., 2015).

Figura 13 – Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') versus a frequência (ω) em uma temperatura de 170°C para o TPU e compósitos de TPU/Mt/PPy.DBSA contendo 0,5; 15 e 30 % em massa de aditivo condutor.



Fonte: adaptado de (RAMÔA et al., 2015)

Por exemplo, Ramôa et al. (2015) avaliaram a variação na resposta reológica de compósitos de poliuretano termoplástico (TPU) com diferentes frações de aditivos de montmorilonita/polipirrol (Mt/PPy.DBSA) quando uma tensão externa é aplicada em um ensaio dinâmico. Segundo os autores é possível observar o aumento dos módulos de perda (G'') e armazenamento (G') com o aumento da fração de aditivo no compósito. Além disso, foi observado que os valores de G' se tornam praticamente independentes da frequência para os compósitos com fração de aditivo de 15% e 20% em massa. Os autores atribuíram

este comportamento à formação de uma rede percolada de aditivo, o que reduz a mobilidade das moléculas de TPU. A Figura 13 apresenta a variação dos módulos de armazenamento e perda em relação à frequência para compósitos com diferentes quantidades de aditivo condutor.

Além das propriedades intrínsecas da matriz e dos aditivos, as características da técnica de processamento, como a taxa de cisalhamento, temperatura e tempo de processamento tem um papel importante nas propriedades finais destes compósitos (CHEN et al., 2012; DENG et al., 2009; KASALIWAL; GÖLDEL; PÖTSCHKE, 2009). Estes parâmetros serão dependentes da técnica de processamento e fabricação escolhidos para a produção do CPCE. Diversas técnicas de processamento podem ser utilizadas para a obtenção de compósitos condutores. Dentre elas, destacam-se a mistura por fusão, a polimerização *in situ*, a mistura por solução, a injeção, a extrusão, a moldagem por compressão, entre outras.

Além das técnicas de processamento clássicas, nos últimos anos a manufatura aditiva vem aumentando sua presença no mercado. Diferentemente das outras técnicas, a manufatura aditiva apresenta a vantagem da produção de peças complexas de forma rápida, com grande precisão de detalhes, custos reduzidos e baixo desperdício de material. Na manufatura aditiva existem vários processos que podem ser utilizados para a produção de peças, e a sua escolha vai depender principalmente do tipo de material que se deseja utilizar, da forma de construção das peças, e da aplicação final.

2.3 MANUFATURA ADITIVA

Manufatura aditiva (MA) é um processo que envolve a adição de materiais camada por camada para produzir um componente (ou peça), a partir de um modelo digital. Essa tecnologia foi apresentada pela primeira vez no final dos anos 80 e se tornou operacional no início da década de 90. A primeira etapa desse processo, inicialmente conhecido como prototipagem rápida, é a criação de um modelo digital com o auxílio de ferramentas computacionais. Os programas utilizados são, geralmente, softwares de modelagem estilo CAD ou serviços on-line fornecidos por empresas que trabalham com manufatura aditiva. Esse processo apresenta várias vantagens quando relacionada à manufatura subtrativa, pois possui maior flexibilidade no design, facilidade na impressão de geometrias complexas, menor desperdício de material, além da possibilidade de reprodução de modelos complexos. (RAYNA;

STRIUKOVA, 2016; STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; WONG; HERNANDEZ, 2012).

Inicialmente a prototipagem rápida, também conhecida como impressão 3D, era comumente utilizada para criação de modelos, ou protótipos, de produtos de forma rápida e simples. Porém, o produto final, além de pequeno porte, geralmente apresentava defeitos, baixa qualidade no acabamento e no nível de detalhes, e não era funcional. Na última década, com a evolução das máquinas de impressão e da tecnologia dos softwares usados para a criação do projeto, os produtos finais tiveram uma significativa melhora, o que tornou possível a fabricação e aplicação direta destes objetos impressos. (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; STANSBURY; IDACAVAGE, 2016). A manufatura aditiva primeiramente criada para ajudar engenheiros a converter conceitos virtuais em modelos físicos de forma eficiente e confiável, hoje é utilizada também na fabricação de ferramentas e moldes, a serem empregados na manufatura tradicional, e em alguns casos até para a confecção de produtos finais. A princípio, a manufatura aditiva foi criada exclusivamente para o uso em indústria, entretanto com a redução do preço dos equipamentos (impressoras), a MA tem se tornado uma tecnologia adaptável, prática e econômica para qualquer empresa, não importando o tamanho (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

Um importante aspecto na utilização da MA é a necessidade de obter um componente, ou peça, que seja compatível com a aplicação pretendida. Para tal é imprescindível que a qualidade final do material, seja em forma, estrutura ou propriedades, corresponda com padrões pré-definidos. Esta qualidade está relacionada com a técnica de fabricação dos componentes e com os materiais utilizados. O tipo de material a ser utilizado vai depender, não apenas da técnica de manufatura escolhida, mas também da aplicação almejada, pois eles apresentam grande influência nas propriedades finais das peças e componentes obtidos. Os processos de manufatura aditiva são divididos em sete categorias, segundo norma ISO/ASTM 52900:2015. São elas: Fotopolimerização em cuba; Fusão em leito de pó; Jateamento de aglutinante; Jateamento de materiais; Laminação de chapas; Extrusão de materiais; e Deposição direta de energia.

Os materiais mais comumente utilizados neste processo são polímeros e ligas metálicas, porém, cerâmicas, partículas de madeira e até materiais comestíveis, como açúcar e chocolate, podem ser utilizados dependendo do método empregado (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; RAYNA; STRIUKOVA, 2016). Polímeros

apresentam vantagens como baixo ponto de fusão, ou amolecimento, o que possibilita o processamento com temperaturas relativamente baixas, e processo de cura mais simples quando comparado com metais e cerâmicas (TOFAIL et al., 2018).

A Tabela 1 apresenta as principais tecnologias, os materiais utilizados e o princípio básico de cada categoria, segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015 (GAO et al., 2015; LI et al., 2016; REDWOOD; SCHÖFFER; GARRET, 2017; TOFAIL et al., 2018).

A manufatura aditiva é bastante utilizada na produção de objetos nas áreas: industrial, de produtos de consumo e automotiva. Porém, recentemente, tem-se observado um aumento na utilização da MA para a produção de peças e componentes nas áreas da aeronáutica, médica e esportiva (DE LEON et al., 2016). Na indústria automotiva e aeronáutica, o principal objetivo da MA é produzir partes com baixo peso específico que permitam a produção de carros e aeronaves mais leves sem que ocorra deterioração da segurança, isto é, peças que reduzam a relação massa-resistência do objeto final. Em arquitetura, a impressão 3D facilitou a fabricação de moldes e maquetes. Com o auxílio destas técnicas a criação de um modelo físico torna-se uma tarefa mais rápida e eficiente, sem precisar se preocupar com a complexidade do desenho. A área médica é uma das áreas que mais se beneficiou com o advento e conseqüente progresso das técnicas de manufatura aditiva. As aplicações vão desde a possibilidade de recriar ossos com defeitos para auxiliar no entendimento do problema, resultando em um procedimento cirúrgico mais eficiente, até à fabricação de ossos novos para transplantes. A manufatura aditiva também pode ser usada para produzir biochips e biosensores, assim como recriar células humanas para a formação de tecidos como pele e músculos, o que ajudaria na recuperação dos pacientes (WONG; HERNANDEZ, 2012).

Tabela 1 - Classificação das técnicas de MA segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015 (GAO et al., 2015; TOFAIL et al., 2018).

Categoria (técnica)	Tecnologias	Materiais	Princípio
Fotopolimerização em cuba	Estereolitografia (SLA TM) Processamento por luz digital (DLP TM)	Fotopolímero Cerâmica	Material líquido em uma cuba é curado por luz.
Fusão em leito de pó	Sinterização/fusão seletiva a laser (SLS TM / SLM TM) Sinterização direta de metais a laser (DMLS TM) Fusão por feixe de elétrons (EBM TM) Sinterização por aquecimento seletivo (SHS TM)	Polímero Metal Cerâmica Compósito	Material em forma de pó é fundido com o uso de energia térmica.
Jateamento de aglutinante	Impressão 3D (3DP TM) Impressão a jato de tinta indireto (Binder 3DP)	Polímero Metal Cerâmica Compósito	Partículas do material em pó são coladas usando um aglutinante líquido.
Jateamento de materiais	Impressão a jato de tinta PolyJet TM Modelamento Multi-jet (MJM)	Fotopolímero Polímero Cera Cerâmica Compósito	Deposição de gotas do material.
Laminação de chapas	Manufatura de objetos laminados (LOM) Laminação por deposição seletiva (SDL) Manufatura aditiva ultrassônica (UAM)	Papel Polímero Metal Compósitos	Chapas/folhas são coladas umas sobre as outras.
Extrusão de materiais	Fabricação por fusão de filamentos (FFF) Modelagem por fusão e deposição (FDM TM)	Polímeros Compósitos	Material é depositado através do uso de um bico ou orifício.
Deposição direta de energia	Deposição de metal a laser (LMD) Deposição direta de metal (DMD TM) Modelagem de rede projetada por laser (LENS TM)	Metais	O material é fundido durante a deposição com o uso de energia térmica concentrada.

Fonte: desenvolvido pela autora.

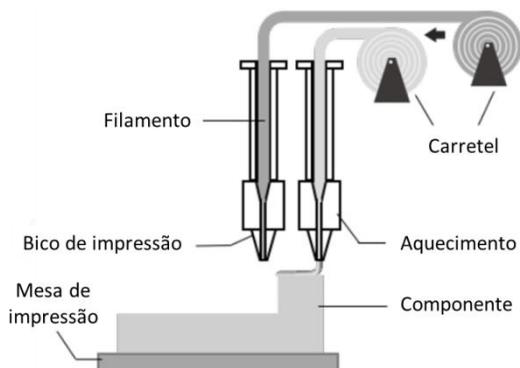
2.3.1 Fabricação por fusão de filamentos (FFF)

Entre as principais tecnologias de manufatura aditiva, o processo de fabricação por fusão de filamentos (FFF) (também conhecido como Fused Deposition Modeling – FDMTM), criada no início dos anos 90, tornou um dos processos de manufatura aditiva mais comumente utilizados, devido principalmente à facilidade de processamento e à diversidade de materiais que podem ser usados. Esta tecnologia utiliza polímeros pré-formados (na forma de filamentos) como material base, e se assemelha à extrusão de polímeros.

Algumas das suas vantagens são: a facilidade de uso, a não exigência de processos químicos pós-impressão, a versatilidade de tamanho dos objetos, funcionalidade, além do custo reduzido das máquinas e materiais em relação a outras tecnologias de MA, o que resulta em um processo com custo total menor. As maiores desvantagens deste processo estão relacionadas ao acabamento das peças e componentes, geralmente pior quando comparado às outras técnicas, ao tempo total de produção que pode ser bem elevado dependendo do tamanho final da peça, e à anisotropia nas propriedades mecânicas dos componentes e peças (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016; WONG; HERNANDEZ, 2012, TOFAIL et al., 2018).

No processo de FFF o material é depositado sobre um substrato, no formato desejado e, conforme esfria, solidifica e se une com o filamento já depositado. Quando uma camada é completamente depositada, a mesa de base desce um incremento constante e pré-definido, e uma nova camada é depositada. Em algumas impressoras, ao invés da mesa descer, o bico de impressão sobe o incremento desejado (REDWOOD; SCHÖFFER; GARRET, 2017). A Figura 14 apresenta um esquema ilustrativo de uma impressora utilizada na produção de peças por FFF. As propriedades de uma peça produzida via FFF vão depender da qualidade do filamento, da qualidade da união entre os filamentos e da quantidade de vazios presentes. (BELLEHUMEUR et al, 2004; SUN et al., 2008; BÄHR; WESTKÄMPER, 2018).

Figura 14 - Esquema do processo de FFF.



Fonte: Adaptado de (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018).

O equipamento pode apresentar mais de um bico de extrusão, permitindo o uso de diferentes materiais durante a mesma impressão. É bastante comum imprimir um material que será usado na produção da peça e um material que será utilizado como suporte (Figura 15), ou materiais com cores distintas. Ademais, devido à possibilidade de adição de aditivos de tamanho nano- e micrométrico, e a forma com que o polímero é depositado, é possível criar peças que apresentem partículas de grande razão de aspecto de forma alinhada, o que melhora consideravelmente as propriedades mecânicas dos polímeros (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

Figura 15 - Exemplo de uma peça impressa com material de suporte (branco) e depois deste material ser removido (apenas vermelho).



Fonte: (AARON JENNINGS, Polymaker, 2015)

Quando comparado com materiais produzidos a partir dos métodos convencionais, como extrusão, injeção e moldagem por compressão, as peças produzidas por FFF tendem a apresentar propriedades mecânicas, elétricas e térmicas inferiores devido principalmente à anisotropia causada pela forma de deposição do material. Desta forma, compósitos poliméricos apresentam-se como uma alternativa promissora para contornar este problema, já que o uso de aditivos possibilita a melhora destas propriedades (IVANOVA; WILLIAMS; CAMPBELL, 2013).

2.3.1.1 Parâmetros de impressão

Os parâmetros de impressão utilizados são de grande influência nas propriedades finais dos componentes obtidos. No processo de FFF existem vários parâmetros que podem ser modificados para melhor se adaptarem ao material e à aplicação. São alguns deles: a temperatura do bico e da mesa de deposição; a velocidade de impressão; a altura das camadas; a orientação de impressão; e a forma e porcentagem de preenchimento.

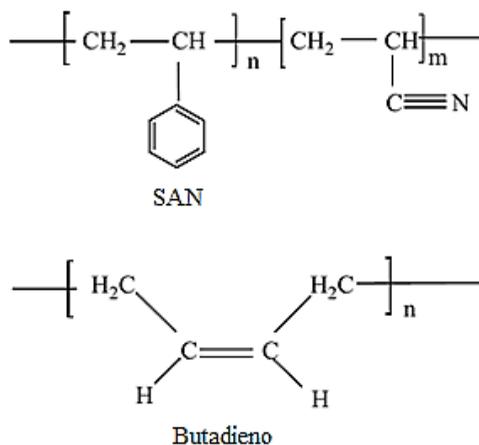
Temperaturas do bico e da mesa garantem que o material apresente viscosidade apropriada para garantir um fluxo constante e evitar o empenamento da peça. A velocidade de impressão garante um bom acabamento e boa adesão entre as camadas impressas. A altura das camadas influencia no acabamento das peças, de forma geral quanto menor a altura melhor o acabamento. A orientação de impressão, forma e porcentagem de preenchimento influenciarão principalmente nas propriedades mecânicas e na anisotropia da peça (CHACÓN et al., 2017; REDWOOD; SCHÖFFER; GARRET, 2017).

2.3.1.2 Materiais utilizados em FFF

Os materiais mais empregados em FFF são polímeros termoplásticos em forma de filamentos. Os termoplásticos mais comumente utilizados são o ABS e o poli(ácido láctico) (PLA). Porém, por causa da facilidade de adaptação da técnica, a gama de polímeros que podem ser usados atualmente é bastante extensa, como: policarbonatos, poliamidas, poliestirenos, polifenilsulfonas, polioxidometileno, polietilenoimida e polietilenos de alta densidade. Já existem também pesquisas que demonstram a possibilidade do uso de polímeros reciclados (STANSBURY; IDACAVAGE, 2016).

O ABS é um copolímero termoplástico com morfologia heterogênea formado por duas fases, uma matriz de poli(acrilonitrila-co-estireno) (SAN) e uma fase dispersa de butadieno (Figura 16). A variedade de propriedades apresentada por esse polímero é derivada da combinação das qualidades de cada componente presente na sua estrutura. A acrilonitrila confere ao material maior dureza, resistência ao calor e ao ataque químico. Já o estireno induz o aumento da rigidez, resistência mecânica e melhor processabilidade. Por fim, o butadieno para o aumento da deformação elástica, a resistência ao impacto e tenacidade do material. Desta forma, o ABS como um todo apresenta alta tenacidade, boa estabilidade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, além de alta resistência a ataques químicos e alta durabilidade (OLIVERA et al., 2016; GALVAN et al., 2012; SPENCER, 2003).

Figura 16 – Exemplo ilustrativo dos monômeros das fases presentes no ABS.



Fonte: adaptado (OLIVERA et al., 2016)

O ABS, considerado um termoplástico de engenharia, apresenta boa processabilidade, podendo ser facilmente empregado em processos como injeção, extrusão, termoformagem e moldagem por sopro. Sua versatilidade o torna atraente para aplicações na indústria automotiva, de tecnologia e de telecomunicação, na produção de brinquedos e artigos desportivos, na fabricação de carcaças de eletrodomésticos, entre outros. Além disso, o custo deste polímero é baixo quando comparado com outros materiais que apresentam propriedades semelhantes (GARCÍA et al., 2016; OLIVERA et al., 2016; SPENCER, 2003). A maior

desvantagem apresentada pelo ABS está relacionada com a degradação. O ABS durante o processamento ou quando exposto à luz e calor pode degradar, o que resulta no amarelamento e redução das propriedades mecânicas. Ele também degrada na presença de agentes oxidantes, como ácidos inorgânicos, que podem quebrar as cadeias poliméricas (OLIVERA et al., 2016).

2.3.1.3 Aplicação de CPCEs em FFF

O uso de compósitos poliméricos na manufatura aditiva tem como enfoque a produção de peças que apresentem estabilidade mecânica, química e dimensional elevada e, conseqüentemente, possam ser utilizadas em condições extremas de pressão e temperatura (BADE et al., 2015; DE LEON et al., 2016; TEKINALP et al., 2014). Existem também pesquisas sobre a utilização de compósitos poliméricos condutores no desenvolvimento de componentes de sensores mecânicos e placas bipolares para células de combustível (GUO; LEU, 2012; LEIGH et al., 2012). Pequenas variações nas propriedades da matéria prima utilizada podem ter grandes efeitos nas propriedades finais dos componentes e peças obtidas, tanto na facilidade e qualidade da peça manufaturada, quanto na aptidão do mesmo para a aplicação desejada (NIKZAD; MASOOD; SBARSKI, 2011; PRASHANTHA; ROGER, 2017; VISKADOURAKIS et al., 2017).

Alguns tipos de filamentos para FFF feitos a partir de compósitos poliméricos condutores de eletricidade já são encontrados no mercado, como filamentos à base de PLA (Proto-pasta Conductive PLA, BlackMagic3D Conductive Graphene Filament) e ABS (3DXSTAT™ ESD ABS 3D Printing Filament) com grafeno, negro de fumo e nanotubos de carbono.

Porém, como citado anteriormente, as características das matérias primas utilizadas têm grande influência nas propriedades finais dos componentes obtidos por técnicas de manufatura aditiva. Desta forma, estudos que avaliam a viabilidade do uso de compósitos poliméricos condutores na fabricação de peças por FFF, suas propriedades mecânicas (BADE et al., 2015; DUL; FAMBRI; PEGORETTI, 2016; TEKINALP et al., 2014; WENG et al., 2016), elétricas (WEI et al., 2015; DUL; FAMBRI; PEGORETTI, 2018), e eletromagnéticas (PRASHANTHA; ROGER, 2017; VISKADOURAKIS et al., 2017) são ainda necessários e ao mesmo tempo escassos. Por exemplo, revisões bibliográficas publicadas recentemente (IVANOVA; WILLIAMS; CAMPBELL, 2013; DE LEON et al., 2016) sobre a relação entre

manufatura aditiva e nanocompósitos poliméricos apresentam poucos exemplos do uso destes materiais em FFF.

Dul, Fambri e Pegoretti (2016) analisaram as propriedades mecânicas de amostras de um compósito a base de ABS e grafeno produzidas através do processo de FDM. No estudo, os autores primeiramente avaliaram a viabilidade da utilização dos filamentos produzidos no processo de FDM, e concluíram que os compósitos com 4% em massa de grafeno apresentavam viscosidade adequada para serem utilizados no processo de FDM. Posteriormente, os autores avaliaram as propriedades termo-mecânicas das amostras (no formado de gravata) obtidas por FDM em relação à direção de impressão das mesmas e da incorporação do grafeno. Foi concluído que a adição de grafeno aumenta o módulo de tensão, porém, diminui a tensão e deformação na ruptura. Já no caso da influência da direção de impressão nas propriedades dos compósitos, observou-se que o grafeno teve maior eficiência como reforço nas amostras impressas vertical e horizontalmente, sendo menos eficiente na direção de impressão perpendicular.

Wei et al. (2015) avaliaram a variação da condutividade elétrica de compósitos a base de ABS e grafeno produzidos por FDM e moldagem por compressão. Segundo o estudo, a condutividade dos compósitos reduz de 6.4×10^{-5} S/m para 2.5×10^{-7} S/m (condutividade das amostras de moldagem por compressão e FDM, respectivamente) quando as amostras são produzidas por FDM devido à presença de vazios provenientes do processo de impressão, o que prejudica o transporte de carga através do material.

Dul, Fambri e Pegoretti (2018) analisaram as propriedades mecânicas e elétricas de compósitos de ABS com 6 % massa de CNTs. A incorporação dos CNTs na matriz de ABS diminuiu a fluência e aumentou o módulo elástico e a tensão máxima do compósito. Quanto à condutividade elétrica, foi observado que essa propriedade é dependente da forma de impressão das amostras além de ser menor que a apresentada pelo filamento utilizado como matéria prima.

Prashantha e Roger (2017) avaliaram a condutividade elétrica, a eficiência de blindagem e as propriedades mecânicas de compósitos de poli(ácido lático) (PLA) com 10 % massa de grafeno. Os autores observaram que a resistividade das amostras impressas varia dependendo da direção de aplicação da corrente, e que a eficiência de blindagem eletromagnética obtida, predominantemente pelo mecanismo de reflexão, foi de -16 dB. Além disso, os autores observaram que a

incorporação do grafeno na matriz de PLA melhora as propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos.

Viskadourakis et al. (2017) estudaram a EMI SE de vários componentes obtidos por FDM utilizando filamentos de CPCEs encontrados comercialmente (ABS, ABS+CNT, PLA+grafeno e PLA+grafite). Os autores produziram componentes com ambas as superfícies planas e componentes com uma das superfícies cobertas com pirâmides, e observaram que os componentes que possuíam as pirâmides apresentaram melhor EMI SE quando comparados com os totalmente planos. Os compósitos que apresentaram, no geral, melhor EMI SE foram os de PLA com grafeno.

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, foi utilizado o poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) (CYCOLAC™ Resin MG47) cedido gentilmente pela empresa Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) - Brasil. Os valores das propriedades do material são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do ABS

Propriedades	Valores	Unidades
Índice de fluidez (230 °C/3,8 kgf)	5,6 ^a	g/10min
Densidade	1,04 ^a	g/cm ³
Tensão de ruptura	33 ^a	MPa
Alongamento máximo	24 ^a	%
Condutividade	1,72x10 ^{-16b}	S.cm ⁻¹

^a Valores fornecidos pelo fabricante

^b Valores obtidos em laboratório

Fonte: elaborado pela autora.

Foram usados os nanotubos de carbono (NANOCYL™ NC7000 series) comercializados pela empresa Nanocyl S.A. NANOCYL™ NC7000 são nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) produzido via deposição química de vapor de carbono. As suas características estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades dos MWCNTs

Propriedades	Valores	Unidades
Pureza	90 ^a	%
Densidade	2,287 ^b	g/cm ³
Comprimento médio (L)	1,5 ^a	µm
Diâmetro médio (D)	9,5 ^a	nm
Razão de aspecto (L/D)	157,89	
Área superficial	250-300 ^a	m ² /g
Condutividade	100 ^b	S.cm ⁻¹

^a Valores fornecidos pelo fabricante

^b Valores obtidos em laboratório

Fonte: elaborado pela autora.

O negro de fumo condutor (Printex XE 2-B) foi fornecido pela empresa Orion Engineered Carbons – Estados Unidos. As propriedades do material são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do CB.

Propriedades	Valores	Unidades
pH	6,3-9,3 ^a	
Densidade	2,389 ^b	g/cm ³
Área superficial	1000 ^a	m ² /g
Absorção de dibutilftalato (DBP)	380-460 ^a	mL/100g
Tamanho da partícula	30 ^a	nm
Condutividade	2,1 ^b	S.cm ⁻¹

^a Valores fornecidos pelo fabricante

^b Valores obtidos em laboratório

Fonte: elaborado pela autora.

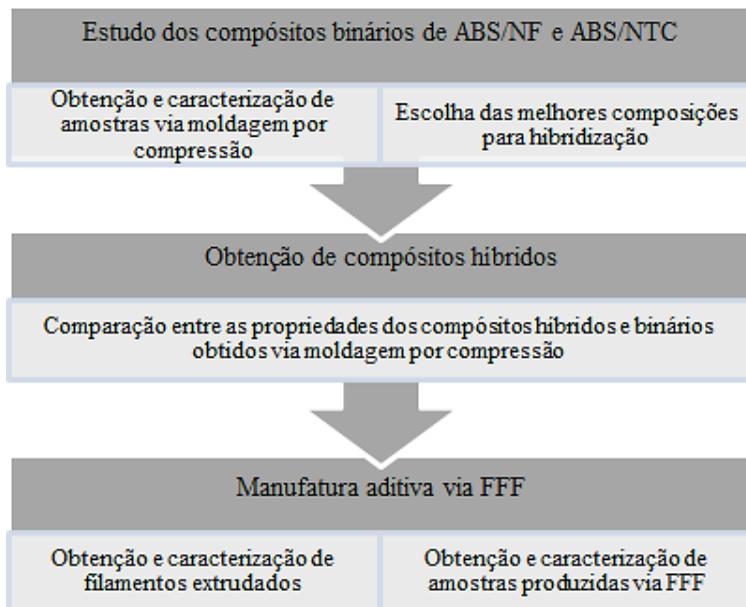
3.2 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

A metodologia deste estudo foi dividida em três etapas (Figura 17): inicialmente analisou-se a influência da incorporação de aditivos carbonáceos, CNTs e CB, nas propriedades elétricas, reológicas e de blindagem eletromagnética dos compósitos binários de ABS/CB e ABS/CNT. A composição dos compósitos de ABS/CNT variou entre 0,05 e 15 % massa de CNTs, enquanto que para o ABS/CB a variação foi entre 1 e 15 % massa de CB.

Após, foram escolhidas as composições que apresentaram a melhor combinação entre os valores desejados de blindagem eletromagnética e de propriedades reológicas. A partir destas composições foram obtidos compósitos ternários com proporções de 25:75, 50:50 e 75:25 entre CNTs e CB. Os compósitos ternários e binários, com mesma quantidade de aditivo, foram comparados. Foram analisadas: a microestrutura, condutividade elétrica, a eficiência de blindagem, e as propriedades reológicas e térmicas das amostras produzidas por moldagem por compressão.

Finalmente foram produzidos filamentos extrudados e amostras a partir da tecnologia de fabricação por fusão de filamento (FFF), dos compósitos binários e ternários. Estas amostras foram analisadas quanto à microestrutura, às propriedades elétricas, de blindagem e mecânicas.

Figura 17 – Ilustração das etapas principais da metodologia deste estudo.



Fonte: elaborado pela autora.

3.2.1 Mistura por fusão

Os compósitos foram obtidos a partir da mistura física por fusão, com a utilização de um misturador interno HAAKE series 600, localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Antes de iniciar a mistura todos os componentes (ABS e carbonáceos) foram secos a uma temperatura de 60 °C por 12 horas. O processo de mistura foi realizado a uma temperatura de 230 °C, com velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm, por um período total de 15 min. Este processo foi utilizado para obtenção dos compósitos binários de ABS/CNT e ABS/CB, e dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB.

3.2.2 Moldagem por compressão

A produção das amostras densas dos compósitos foi feita a partir da moldagem por compressão utilizando uma termo-prensa hidráulica manual da BOVENAU, modelo P15 ST, localizada Laboratório de

Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Os materiais foram prensados a uma temperatura de 230 °C e pressão de 12 MPa por 10 minutos. Amostras com diferentes geometrias e espessuras foram obtidas, de acordo com a necessidade de cada caracterização realizada.

3.2.3 Extrusão de filamentos

Para a produção dos filamentos usados na impressão 3D via FFF, primeiramente os materiais foram triturados em um granulador Piovan, modelo RN 166. Em seguida o material granulado foi adicionado em uma extrusora de rosca simples da Friul Filiere SpA, modelo Estru 13 (Figura 18), com diâmetro de rosca de 14 mm e uma matriz de extrusão de 2 mm. Ambos os equipamentos localizados no Laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, Itália.

A extrusora utilizada possui quatro zonas de aquecimento, sendo as temperaturas utilizadas: 100, 200, 220 e 230 °C, desde a zona de alimentação até a matriz de extrusão. A velocidade das roscas foi mantida constante em 30 rpm e a velocidade de coleta regulada para obter um filamento com diâmetro médio de $1,75 \pm 0,10$ mm (Figura 19).

Figura 18 – Extrusora monorosca Friul Filiere SpA, modelo Estru 13.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 19 – Filamento extrudado do compósito de ABS com carbonáceos.

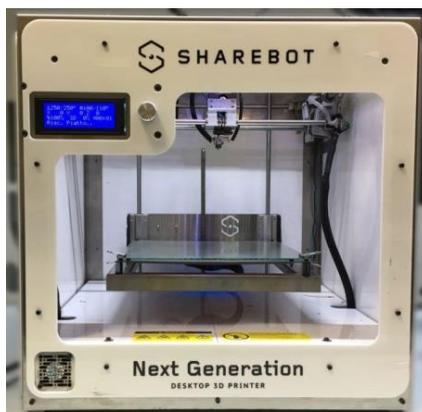


Fonte: elaborado pela autora.

3.2.4 Impressão de amostras por FFF

Para a fabricação das amostras impressas utilizou-se uma impressora 3D “Next generation desktop 3D printer”, da marca SHERABOT (Figura 20), localizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, Itália. Em todos os casos a temperatura utilizada no bico de extrusão foi de 250 °C, enquanto na mesa de deposição foi utilizada uma temperatura de 110 °C. A razão de deposição foi mantida constante em 40 mm/s e a densidade de preenchimento em 100%. As amostras foram impressas com tamanho de camada de 0,2 mm, com exceção das amostras para blindagem eletromagnética, que foram impressas com tamanhos de camada 0,2 e 0,1 mm, para avaliar a influência desta característica na propriedade.

Figura 20 – Impressora 3D “Next generation desktop 3D printer”

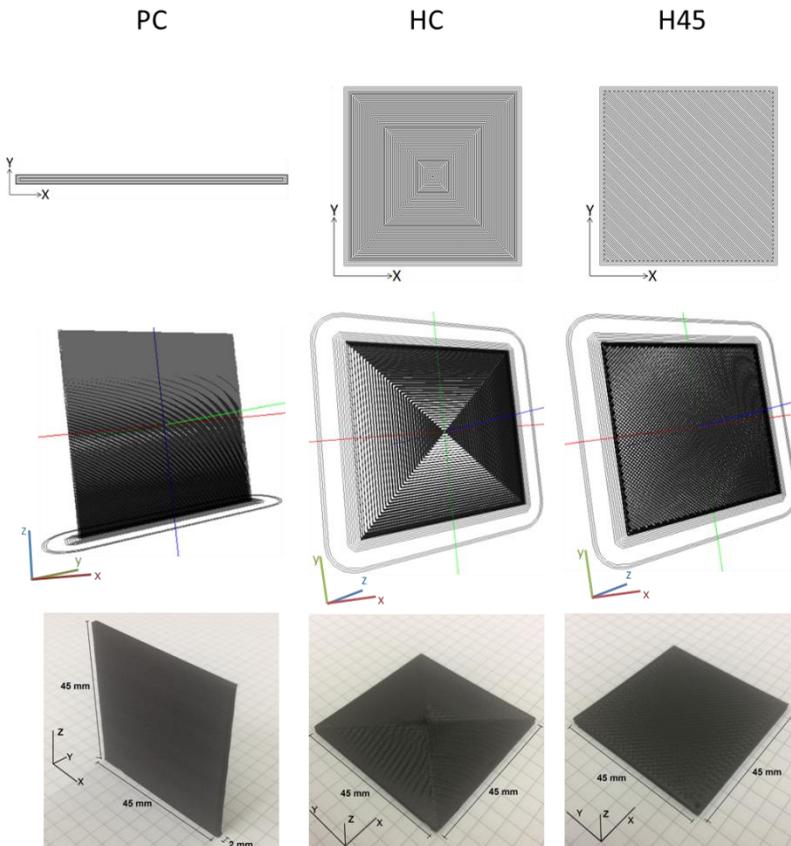


Fonte: elaborado pela autora.

Três formas de impressão foram aplicadas, variando a direção de crescimento da amostra e tipo de *infill* (Figura 21): perpendicular concêntrica (PC), horizontal concêntrica (HC) e horizontal retilíneo alternado 45° (H45).

Amostras foram impressas com diferentes geometrias (largura, comprimento e espessura), de acordo com a necessidade de cada técnica de caracterização.

Figura 21 – Esquema das direções de impressão das amostras de FFF: Perpendicular concêntrico (PC); horizontal concêntrico (HC); horizontal alternado 45° (H45).



Fonte: elaborado pela autora.

3.3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização utilizadas foram escolhidas de forma a obter os resultados mais apropriados para cada propriedade e modo de fabricação das amostras. A Tabela 5 apresenta as técnicas utilizadas para cada tipo de amostra.

Tabela 5 - Técnicas de caracterização para as formas de fabricação de amostras.

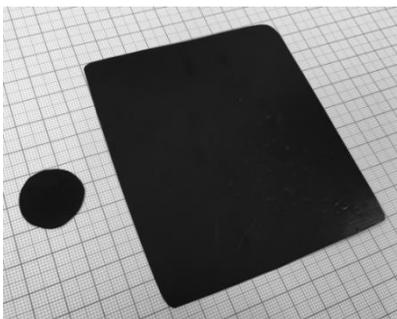
Moldagem por compressão	Filamentos extrudados	Manufatura aditiva via FFF
Condutividade elétrica	Condutividade elétrica	Condutividade elétrica
EMI SE	SEM-FEG	EMI SE
SEM-FEG	Fluência	SEM-FEG
TEM	Análise mecânica	Fluência
Análise reológica	Densidade relativa	Análise mecânica
DMA	Fração de vazios	Densidade aparente
Efeito Joule		
TG		

Fonte: elaborado pela autora.

3.3.1 Condutividade elétrica

A medida de condutividade elétrica dos compósitos moldados por compressão e FFF foi realizada à temperatura ambiente utilizando três métodos distintos: método padrão quatro pontas; método do eletrômetro (duas pontas); e método duas pontas. Exemplos das amostras utilizadas para as medidas são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Imagem ilustrativa da amostra para medida de condutividade elétrica.



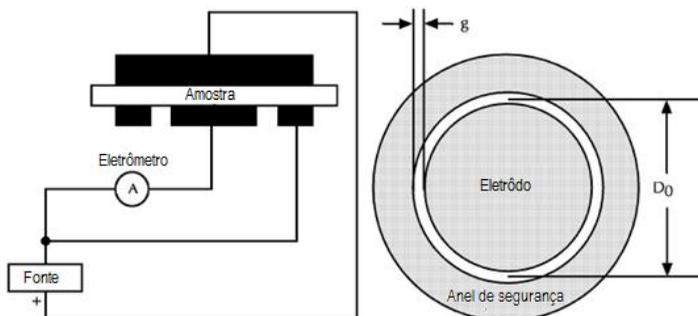
Fonte: elaborado pela autora.

3.3.1.1 Método do eletrômetro

O método do eletrômetro foi utilizado para obter a condutividade elétrica de amostras resistivas, com condutividade de até $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, obtidas por moldagem por compressão e FFF. A análise foi realizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Para as medidas utilizou-se um eletrômetro da marca Keithley, modelo 6517A, acoplado a um sistema de medidas da Keithley modelo 8009. Através deste sistema é possível medir a resistividade elétrica volumétrica das amostras, que depois é transformada em condutividade elétrica. A Figura 23 ilustra os principais componentes do aparelho utilizado neste método.

Figura 23 - Esquema ilustrativo do eletrodo Keithley modelo 8009.



Fonte: adaptado de (KEITHLEY INSTRUMENTS INC, 2008).

Resistividade elétrica pode ser definida como a resistência, em um centímetro cúbico, que um material apresenta à passagem de uma corrente elétrica, sendo a mesma expressa em ohm-centímetros. A resistividade é calculada segundo a Equação 15:

$$\rho = \frac{K_v V}{w I} \quad (15)$$

onde, ρ é a resistividade elétrica da amostra ($\Omega.\text{cm}$), K_v é uma constante relacionada a geometria do eletrodo (cm^2), w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial (V), e I é a corrente elétrica (A).

A condutividade elétrica é o recíproco da resistividade e desta forma pode ser obtida segundo a Equação (16).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (16)$$

onde, σ é a condutividade elétrica (S.cm^{-1}) e ρ é a resistividade elétrica ($\Omega.\text{cm}$).

3.3.1.2 Método padrão quatro pontas

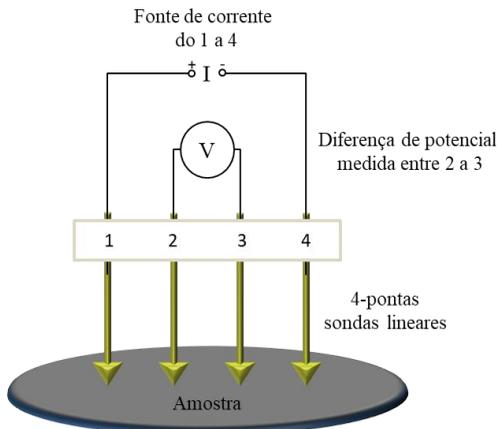
O método padrão quatro pontas foi utilizado para obter a condutividade das amostras mais condutoras, com condutividade maior que $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. A análise foi realizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Este método consiste em quatro sondas igualmente espaçadas, a uma distância de 1 mm, sendo que a corrente é transmitida pelas sondas externas, enquanto as sondas internas medem a diferença de potencial resultante da amostra. A corrente é aplicada utilizando uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, e a diferença de potencial é medida com um eletrômetro Keithley, modelo 6517A. A Figura 24 ilustra a disposição dos eletrodos para a medida de condutividade elétrica pelo método padrão quatro pontas. A condutividade é calculada através da Equação 17:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{1}{w} \frac{\ln 2}{\pi} \quad (17)$$

onde, σ é a condutividade elétrica (S.cm^{-1}), I é a corrente elétrica (A), w é a espessura da amostra (cm) e V a diferença de potencial (V).

Figura 24 – Esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos no método padrão quatro pontas.



Fonte: elaborado pela autora.

3.3.1.3 Método duas pontas

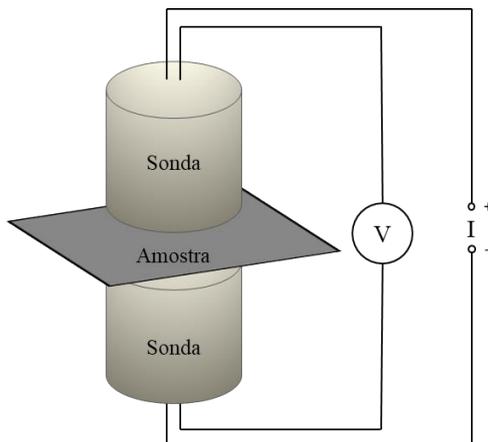
O método duas pontas foi utilizado para obter a condutividade elétrica das amostras de FFF mais condutoras, com condutividade maior que $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. A análise foi realizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

A corrente elétrica é aplicada nas duas sondas e a diferença de potencial entre as duas sondas medida. De modo semelhante ao método 4-pontas, a corrente foi aplicada utilizando uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, e a diferença de potencial medida com um eletrômetro Keithley, modelo 6517A. A Figura 25 ilustra a disposição dos eletrodos usados neste método. Os valores de condutividade elétrica volumétrica (ρ) (em S.cm^{-1}) foram calculados a partir da Equação (18).

$$\sigma = \frac{4w}{\pi R d^2} \quad (18)$$

onde, R é a resistência (Ω), d é o diâmetro da amostra (cm) e w é a espessura da amostra (cm).

Figura 25 - Ilustração da disposição dos eletrodos utilizados no método duas pontas.



Fonte: elaborado pela autora.

3.3.2 Eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE)

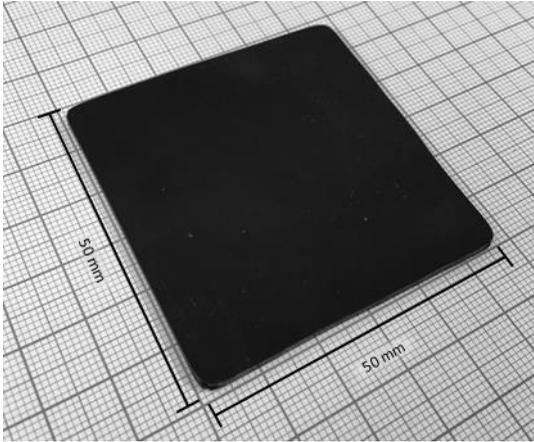
A análise da eficiência de blindagem à interferência eletromagnética (EMI SE) foi realizada na frequência da banda X das micro-ondas, de 8 a 12 GHz, utilizando um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co, acoplado a um guia de ondas retangular. Este equipamento está localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

EMI SE foi calculada utilizando os parâmetros *S* (*scattering parameters*) relacionados com a intensidade da onda incidente refletida (S_{11} ou S_{22}) e da onda transmitida (S_{21} ou S_{12}) através da amostra, seguindo a Equação 19.

$$EMI SE = 10 \log \frac{1}{|S_{12}|^2} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad (19)$$

Foram confeccionadas amostras com largura e comprimento de 50 mm e espessura de 2 mm (Figura 26) a partir da moldagem por compressão. A amostras obtidas por FFF apresentaram largura e comprimento de 45 mm e espessura de 2 mm (Figura 21).

Figura 26 – Imagem ilustrativa da amostra para eficiência de blindagem eletromagnética.



Fonte: desenvolvido pela autora.

3.3.3 Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez representa a taxa de fluxo de um polímero fundido em relação a um tempo pré-determinado, normalmente expresso em gramas por 10 minutos. O MFI é medido em um plastômetro, que consiste de um barril que aquece o polímero a uma temperatura específica, com uma matriz capilar, de formato cilíndrico e dimensões específicas, situada na sua extremidade. O escoamento do polímero ocorre por uma força constante no topo do plastômetro (Figura 27). O material extrudado é cortado em intervalos fixos e a massa de cada pedaço é medida (ROCHA; COUTINHO; BALKE, 1994).

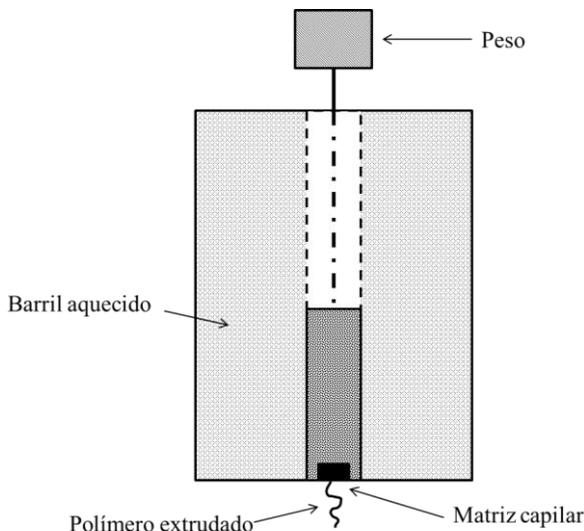
O índice de fluidez foi obtido a partir da Equação (20).

$$MFI(g/10min) = \frac{m \times 10}{t} \quad (20)$$

onde, m é a massa do polímero (g) e t é o tempo de corte (min).

O teste foi realizado em uma CEASt® Modular Melt Flow Models, modelo 7026.000, com temperatura de 230°C, massa de 10 kg e tempo de corte de 10 segundos, no Laboratório de Materiais da UNISOCIESC.

Figura 27 – Esquema ilustrativo de um plastômetro.



Fonte: desenvolvido pela autora.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As microestruturas dos compósitos obtidos a partir da moldagem por compressão e FFF foram analisadas e caracterizadas utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, SEM-FEG, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL modelo JSM-6701F, com tensão aplicada de 10 kV.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi utilizada para analisar a superfície de fratura das amostras impressas por FFF, com maior ênfase na análise da ligação entre os filamentos e na presença de vazios. Para tal utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL, modelo JSM-6390LV, com tensão aplicada de 10 kV.

As análises de microscopia foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As amostras dos compósitos na forma de filmes e impressas foram fraturadas em nitrogênio líquido para a obtenção de uma superfície de fratura frágil. Todas as amostras foram recobertas com ouro para evitar carregamento durante a obtenção das imagens.

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para analisar a dispersão dos aditivos incorporados na matriz de ABS para as amostras preparadas via moldagem por compressão. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), JEOL modelo JEM-2100, com tensão aplicada de 80 kV. As análises de TEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

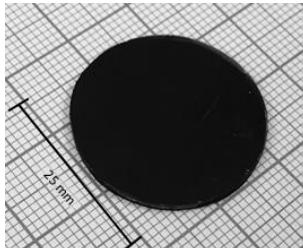
As amostras foram seccionadas, com o auxílio de um ultramicrômetro Leica Ultracut UCT, equipado com faca de diamante, a uma espessura de aproximadamente 70 nm e coletada em um grid de cobre 200.

3.3.6 Análise reológica

O comportamento reológico do ABS e dos compósitos condutores (ABS/CB, ABS/CNT e ABS/CNT/CB) foi analisado em um Reômetro oscilatório, modelo Hybrid Discovery HR1, da TA Instrument Inc., equipado com uma geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O teste foi realizado no regime de viscoelasticidade linear em atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de 230 °C, em frequência variando entre 0,01 e 100 Hz com deformação de 0,5%.

Através desta análise foram obtidas as curvas de módulo de armazenamento (G'), de perda (G'') e da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência. A análise reológica foi realizada em três amostras com formato circular de 25 mm de diâmetro e espessura de 1 mm obtidas pelo processo de moldagem por compressão (Figura 28).

Figura 28 - Imagem ilustrativa das amostras para análise reológica.



Fonte: desenvolvido pela autora.

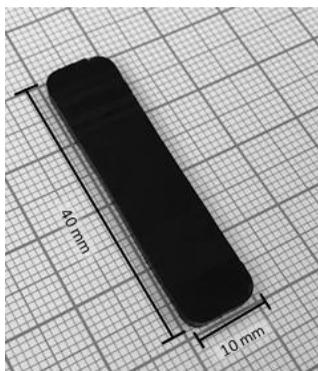
3.3.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) do ABS e dos compósitos binários (ABS/CB e ABS/CNT) e ternários (ABS/CNT/CB) foram realizadas em um equipamento da NETZSCH, modelo 242 E Artemis, localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As análises foram realizadas em modo de engaste simples (single cantilever) com comprimento livre de 16 mm, temperatura variando entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e amplitude de deformação de $20\text{ }\mu\text{m}$. Os ensaios foram realizados em modo dinâmico de multi-frequência, sendo as frequências utilizadas: 1, 5, 25 e 50 Hz. A partir da análise de DMA foram obtidas as curvas de módulo de armazenamento (E') e de perda (E''), assim como a curva de $\tan \delta$ (razão entre E'' e E'), em função da temperatura.

A análise de DMA foi realizada em amostras com espessura de 2 mm, largura de 10 mm e comprimento de 40 mm preparadas pelo processo de moldagem por compressão (Figura 29).

Figura 29 - Imagem ilustrativa das amostras para análise de DMA.



Fonte: desenvolvido pela autora.

3.3.7.1 Cálculo da energia de ativação (E_a)

A energia de ativação (E_a) pode ser calculada a partir da aplicação da equação de Arrhenius (Equação 21) nas curvas da variação da transição vítrea (T_g) da matriz polimérica em função da frequência (APÊNDICE A). A energia de ativação das fases presentes no ABS é

obtida através da análise de DMA multifrequência (LI; LEE-SULLIVAN; THRING, 2000).

$$\ln f = \frac{E_a}{R_g T_g} \quad (21)$$

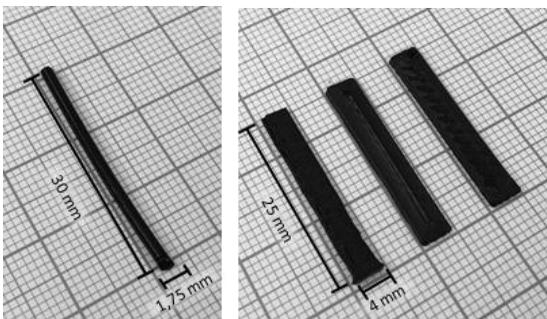
Onde f é a frequência (Hz), E_a é a energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) e T_g é a temperatura de transição vítrea (K).

3.3.8 Fluência

A análise de fluência foi realizada nos filamentos e amostras impressas dos compósitos de ABS/CB, ABS/CNT e ABS/CNT/CB com o auxílio de um equipamento de DMA modelo Q800 da TA Instruments, localizado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, Itália.

O ensaio foi feito a uma temperatura de 30 °C, com tensão constante de 2,8 MPa durante um período total de 3600 s. A distância entre as garras (área útil de ensaio) foi mantida constante em 11 mm. Os filamentos utilizados tinham diâmetro de 1,75 mm e comprimento de 30 mm, enquanto as amostras impressas tinham largura de 4 mm, espessura de 1 mm e comprimento de 25 mm (Figura 30).

Figura 30 – Imagem ilustrativa das amostras para fluência.



Fonte: desenvolvido pela autora.

3.3.8.1 Compliância de fluência

A deformação total durante a fluência pode ser representada pela soma da deformação instantânea (ε_i), proporcional a tensão aplicada, e a deformação de fluência (ε_f), dependente do tempo (Equação 22). A compliância de fluência é a razão entre a deformação total do material e a tensão aplicada (Equação 23), de forma que a compliância pode ser representada como a soma da compliância instantânea, ou elástica, J_{elas} e a viscoelástica (J_{visc}), dependente do tempo (Equação 24) (PEGORETTI, 2009).

$$\varepsilon_{total}(t) = \varepsilon_i + \varepsilon_f \quad (22)$$

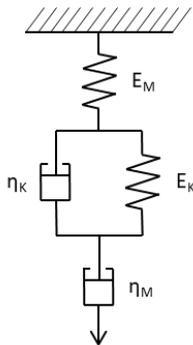
$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (23)$$

$$J_{total}(t) = J_{elas} + J_{visc}(t) \quad (24)$$

O comportamento em fluência de materiais viscoelásticos pode ser descrito por vários modelos mecânicos que se baseiam em diferentes combinações de elementos elásticos (mola) e viscosos (amortecedor). O modelo de Burgers é um destes modelos viscoelásticos, sendo ele simples e bastante utilizado no estudo da fluência de materiais poliméricos.

O modelo de Burgers, também conhecido como modelo de quatro elementos, é representado por uma unidade de Maxwell e uma unidade de Kelvin ligadas em série, nos quais a mola de Maxwell (EM) representa a deformação instantânea, os elementos de Kelvin em paralelo (EK e ηK) representam o comportamento viscoso inicial e o amortecedor de Maxwell (ηM) representa o fluxo viscoso do material após longo tempo (Figura 31) (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2011; PEGORETTI, 2009; NAVARRO, 2017).

Figura 31 – Esquema representativo do modelo de Burgers e seus respectivos elementos: mola e amortecedor de Maxwell (E_M , η_M), mola e amortecedor de Kelvin (E_K e η_K).



Fonte: modificado de (PEGORETTI, 2009).

Desta forma, através da utilização de modelos é possível prever o comportamento em fluência de um material, para longos tempos, a partir de dados obtidos por experimentos de curta duração. A Equação (25), apresentada abaixo, descreve a compliância de fluência segundo o modelo de Burgers (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2011; PEGORETTI, 2009; NAVARRO, 2017).

$$J(t) = \frac{1}{E_M} + \frac{1}{E_K} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_K}{\eta_K} t\right) \right] + \frac{t}{\eta_M} \quad (25)$$

3.3.9 Análise mecânica

O ensaio mecânico de tração uniaxial dos filamentos e das amostras produzidas por FFF foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, Itália. Utilizou-se uma máquina de ensaio universal, modelo 5969, da Instron® com uma célula de carga de 50 kN.

Foram ensaiadas amostras de FFF, impressas nas três configurações de impressão (PC, H45 e HC), com geometria de halteres de acordo com a norma ISO 527, tipo 5A. Estas amostras possuíam área útil de 25 mm, largura de 4 mm, espessura de 2 mm e tamanho de camada de 0,2 mm (Figura 32). O limite de escoamento e a tensão na fratura foram obtidos utilizando velocidade de tração de 10 mm/min. O módulo de elasticidade foi obtido utilizando um extensômetro elétrico Instron®, modelo 2620-61, com área útil de 12,5 mm e velocidade de tração 1 mm/min.

Filamentos com diâmetro de 1,70 mm, comprimento de 150 mm e área útil de 100 mm, também foram analisadas. O limite de escoamento, a tensão na fratura e o módulo elástico (auxiliado pelo uso do extensômetro elétrico) destas amostras foram obtidos utilizando uma velocidade de tensão de 10 mm/min. Segundo a norma ISO 527, o módulo elástico é calculado obtendo o valor da secante presente entre as deformações de 0,05% e 0,25%.

O ensaio foi realizado em, no mínimo, cinco amostras de cada tipo de configuração de impressão e de filamentos.

Figura 32 - Imagem ilustrativa das amostras para análise mecânica.



Fonte: desenvolvido pela autora.

3.3.10 Efeito de aquecimento Joule

O efeito de aquecimento Joule, ou aquecimento resistivo, ocorre quando a energia de uma corrente elétrica que atravessa um material é convertida em calor, devido a sua resistência interna, aumentando a temperatura do material. Este efeito pode ser descrito através da lei de Joule. A energia dissipada (Q), que se transforma em calor, é proporcional ao inverso da resistência do material (R), ao quadrado da diferença de potencial (V) aplicada e ao tempo (t) de aplicação (Equação 26) (KIM et al., 2016).

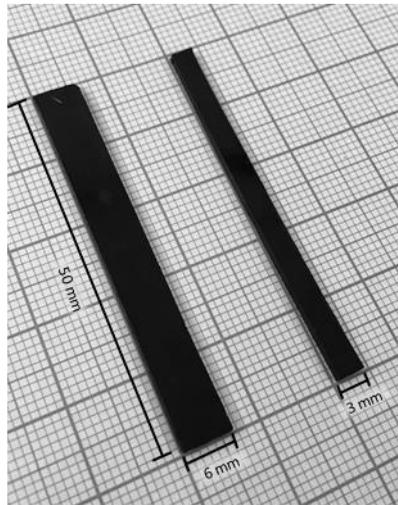
$$Q = \frac{V^2}{R} t \quad (26)$$

onde, Q é a energia (W), V é a diferença de potencial (V), R é a resistência (Ω) e t é o tempo (s).

A análise do efeito Joule foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, Itália. Para tal utilizou-se uma fonte de tensão modelo IPS 303DD da ISO-TECH, para aplicar diferenças de potencial em quatro valores distintos (8, 12, 16 e 24 V), por um período total de 150 s. A evolução da temperatura foi medida com o auxílio de uma câmera termográfica modelo Flir E6 da empresa FLIR system.

Foram analisadas amostras produzidas através da moldagem por compressão, com espessura de 1,7 mm, comprimento de 50 mm e larguras de 3 e 6 mm (Figura 33). Foram analisadas três amostras de cada composição estudada.

Figura 33 – Imagem ilustrativa das amostras para efeito Joule.



Fonte: desenvolvido pela autora.

3.3.11 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica da matriz de ABS e dos compósitos foi realizada em um Analisador Termogravimétrico Q5000 IR da empresa TA Instruments, localizado no Laboratório de Polímeros da

Universidade de Trento, Itália. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 15,0 mL/min, temperatura variando de 30 °C a 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra.

3.3.12 Densidade relativa e aparente

A densidade relativa dos filamentos extrudados foi medida, em temperatura ambiente, usando o método de Archimedes em solvente água-etanol (com concentração de 96 % massa e densidade de 0,817 g/cm³). A análise foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, Itália.

A análise foi repetida em pelo menos três amostras de cada compósito, e a densidade calculada utilizando a Equação (27).

$$\rho_r = \frac{m_{ar} \times \rho_{etanol}}{m_{ar} - m_{etanol}} \quad (27)$$

onde, m_{ar} é a massa do filamento em ar (g), m_{etanol} é a massa do filamento quando imerso no etanol (g) e ρ_{etanol} é a densidade do etanol (g/cm³).

A densidade aparente das amostras produzidas via FFF foi realizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para tal utilizou-se amostras com largura e comprimento de 45 mm e espessura de 2 mm (Figura 21), e a medida foi repetida para três amostras. A densidade aparente foi calculada através de razão entre a massa e o volume da amostra (Equação 28).

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (28)$$

onde, m é a massa da amostra (g) e V é o volume da amostra (cm³).

3.3.12.1 Fração de vazios.

A fração de vazios (V_c) presentes no filamento dos compósitos foi determinada seguindo a Equação (29).

$$V_c = \frac{\rho_t - \rho_r}{\rho_t} \quad (29)$$

onde, ρ_r é a densidade relativa e ρ_t é a densidade teórica (g/cm^3) dos compósitos.

Considerando as densidades teóricas do ABS, CB e CNTs como 1,040, 2,389 e 2,287 g/cm^3 , respectivamente, a densidade teórica dos compósitos pode ser calculada pela regra das misturas, segundo a Equação (30).

$$\rho_t = (\rho_m \times vol_m) + (\rho_a \times vol_f) \quad (30)$$

onde, ρ_t é a densidade teórica (g/cm^3), ρ_m é a densidade da matriz (g/cm^3), ρ_a é a densidade dos aditivos (g/cm^3), vol_m e vol_f as frações volumétricas da matriz e dos aditivos (% vol), respectivamente.

A fração mássica foi convertida em volumétrica seguindo a Equação (31) apresentada abaixo.

$$vol = \frac{\frac{m_a}{\rho_a}}{\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{(1 - m_a)}{\rho_m}} \quad (31)$$

onde, vol é a fração volumétrica (% vol), m_a é a fração mássica do aditivo (% massa), ρ_a e ρ_m são as densidades do aditivo e da matriz, respectivamente.

Para o cálculo da fração volumétrica dos compósitos ternários, a Equação (31) foi modificada para a Equação (32).

$$vol_{a+b} = \frac{\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_b}{\rho_b}}{\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{(1 - m_a - m_b)}{\rho_m}} \quad (32)$$

onde, m_a e m_b são as frações mássicas dos aditivos (% massa), e ρ_a , ρ_b e ρ_m são as densidades dos aditivos e da matriz, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DOS CNTs E DO CB NAS PROPRIEDADES E ESTRUTURA DA MATRIZ DE ABS

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à incorporação dos aditivos carbonáceos na matriz de ABS de forma individual. Compósitos de ABS/CNT e ABS/CB com diferentes frações mássicas dos aditivos foram estudados. Propriedades elétricas, microestrutura, propriedades dinâmico-mecânicas, blindagem eletromagnética e propriedades reológicas foram analisadas. As propriedades reológicas e a blindagem eletromagnética dos compósitos binários servirão como base para a escolha das composições dos compósitos a serem hibridizados.

Parte dos resultados obtidos nessa seção foram publicados no artigo intitulado “*Hybrid composites of ABS with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding applications*”, na revista *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.46546>

4.1.1 Estrutura e propriedades elétricas e dinâmico-mecânicas dos compósitos binários

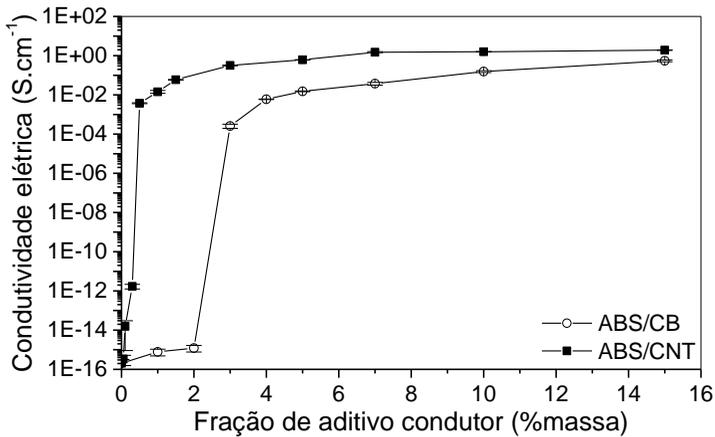
Inicialmente, foram produzidos e estudados compósitos binários de ABS/CNT e ABS/CB com diversas composições, para melhor entender a influência da incorporação dos aditivos na estrutura e nas propriedades elétricas e dinâmico-mecânicas destes compósitos.

Conforme ilustra a Figura 34, a incorporação de aditivos condutores na matriz isolante de ABS resulta no aumento da condutividade elétrica dos compósitos poliméricos de ABS/CNT e ABS/CB. Para baixas concentrações de aditivo condutor, 0,05 % massa de CNTs e 1 % massa de CB, observa-se que a condutividade elétrica é semelhante à apresentada pela matriz de ABS ($10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$). No entanto, à medida que a concentração de aditivos carbonáceos aumenta observa-se um aumento abrupto do valor de condutividade elétrica, que se tornará praticamente constante e com valores próximos aos dos aditivos carbonáceos puros. Assim, para os compósitos com 15% massa de aditivo carbonáceo, observa-se um aumento do valor de condutividade elétrica em 15 ordens de grandeza para o compósito de ABS/CB ($0,55 \text{ S.cm}^{-1}$) e 16 ordens de grandeza para o ABS/CNT ($1,91 \text{ S.cm}^{-1}$). O mesmo valor de condutividade elétrica, aproximadamente $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$, para ambos os compósitos foi alcançado para concentrações de 1 e

4 % massa de CNTs e CB, respectivamente. Esta diferença de comportamento apresentada por ambos os compósitos pode ser explicada pelo fato de que os CNTs apresentam maior condutividade intrínseca, maior razão de aspecto (L/D) e melhor distribuição na matriz (SOCHER et al, 2011a; MENZER et al, 2011; AL-SALEH; SAADEH; SUNDARARAJ, 2013; RAMOA et al, 2013).

O aumento abrupto da condutividade elétrica em função da concentração mássica de aditivo condutor está relacionado com a formação de caminhos condutores na matriz, e pode ser explicado pela teoria da percolação elétrica. O limiar de percolação é a quantidade crítica de aditivo necessário para a formação deste caminho condutor, e pode ser modelado segundo a equação de potência (Equação 14).

Figura 34 – Evolução da condutividade elétrica dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT em relação à fração mássica dos aditivos condutores.



Fonte: desenvolvida pela autora

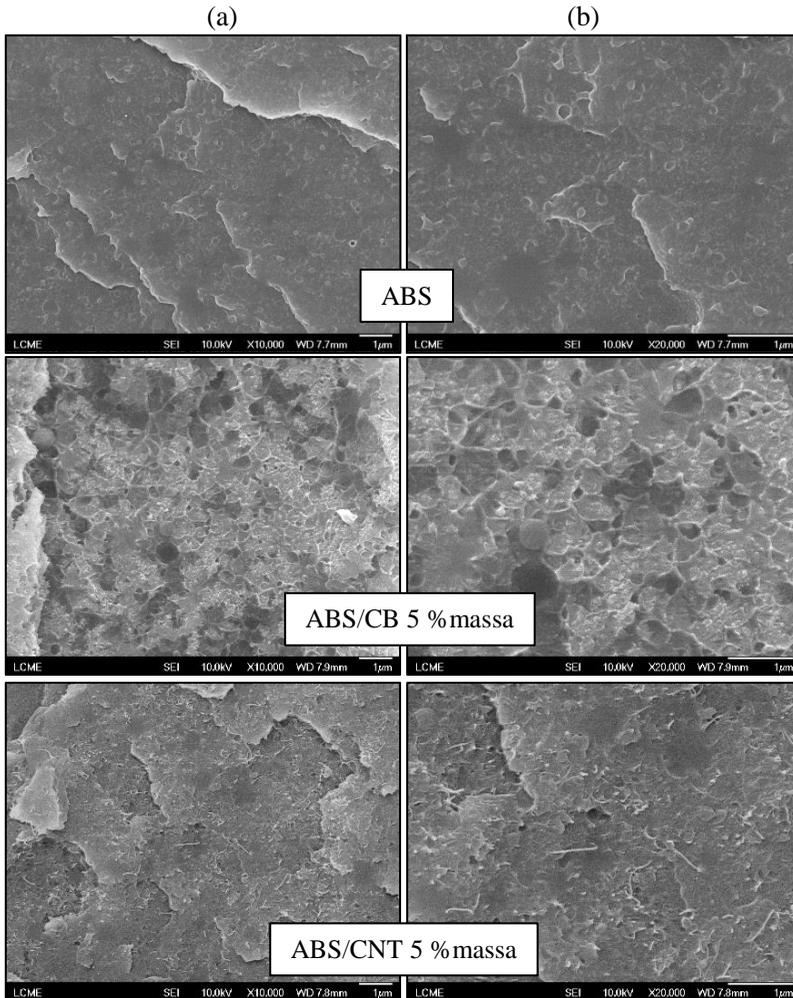
Os compósitos de ABS/CNT apresentaram um limiar de percolação (φ_c) de 0,3 % massa e t igual a 2,4, enquanto ABS/CB o valor de φ_c é igual a 3 % massa e t de 2,2. Os valores do expoente estão relacionados com o formato da rede condutora (sistemas uni-, bi-, ou tridimensionais), número de contato entre as partículas e dispersão das mesmas. Valores de t maiores que 2 sugerem múltipla percolação ou percolação por tunelamento. Al-saleh, Saadeh e Sundararaj (2013) reportaram limiares de percolação de 0,5; 4,0 e 1,5 % massa de aditivo para compósitos de ABS com CNTs, CB e CF, respectivamente.

É interessante destacar que o ABS/CNT apresentado no presente trabalho possui limiar de percolação menor do que os encontrados em outros trabalhos com CNTs reportados na literatura. Por exemplo, Socher et al. (2011a) obteve um limiar de percolação de 0,9 % massa para compósitos de poliamida 12/CNT (Nanocyl NC7000-PA12), enquanto Kuester et al (2016b) obteve um limiar de percolação de 1 % massa para um sistema de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) e nanotubos de carbono. Menzer et al. (2011) analisou as propriedades elétricas de dois compósitos de polipropileno isotático modificado com anidrido maleico e SWCNTs, um utilizando nanotubos como recebidos e o segundo utilizando nanotubos depois de moídos em moinho de bolas, os autores obtiveram valores de percolação iguais a 0,7 e 0,9 % massa, respectivamente.

O menor limiar de percolação obtido para o sistema ABS/CNT pode estar associado à distribuição seletiva do aditivo na matriz polimérica. Isto ocorre devido ao aumento da concentração das partículas de aditivo em locais específicos, facilitando a formação de caminhos condutores (PAN et al., 2016). Como o ABS apresenta uma morfologia semelhante a uma blenda polimérica imiscível, pode-se obter distribuição seletiva desde que o aditivo apresente maior afinidade com a fase de estireno-co-acrilonitrila (SAN) do que com a fase elastomérica de butadieno. Al-Saleh e Sundararaj (2012) afirmam em seus estudos que os nanotubos de carbono apresentam-se preferencialmente na fase SAN em vez de no butadieno, devido a uma maior afinidade termodinâmica.

Com o objetivo de confirmar a existência de uma distribuição seletiva do aditivo condutor em uma das fases do ABS, foi realizada uma análise da microestrutura dos compósitos de ABS contendo CNTs e CB. A Figura 35 apresenta as imagens de SEM-FEG da matriz de ABS e dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 5 % massa. Observa-se que os aditivos se apresentam homoganeamente dispersos na matriz. A partir das imagens de SEM-FEG dos sistemas poliméricos analisados neste trabalho não foi possível evidenciar a presença de distribuição seletiva dos aditivos em uma das fases do ABS.

Figura 35 – Imagens de SEM-FEG da matriz de ABS e dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 5 % massa de aditivo. Duas magnificações: (a) x10000 e (b) x20000.



Fonte: desenvolvida pela autora

Uma metodologia empregada para avaliar a distribuição seletiva de aditivos na matriz polimérica e a partir da análise da energia de ativação (E_a). A energia de ativação está associada com as interações entre a matriz polimérica e os aditivos, ela representa a energia mínima

necessária para iniciar a movimentação das cadeias poliméricas associadas com as transições térmicas, como por exemplo a transição vítrea (LEYVA et al., 2003; ORNAGHI et al., 2010).

Os valores de E_a obtidos, a partir da equação de Arrhenius, são apresentados na Tabela 6. Observa-se um ligeiro aumento nos valores de energia de ativação dos compósitos quando comparados com o ABS. Porém, devido ao amplo desvio padrão apresentado pelas amostras, não é possível afirmar que existe diferença significativa entre as E_a dos compósitos e da matriz de ABS.

Tabela 6 – Energia de ativação das fases butadieno e SAN dos compósitos.

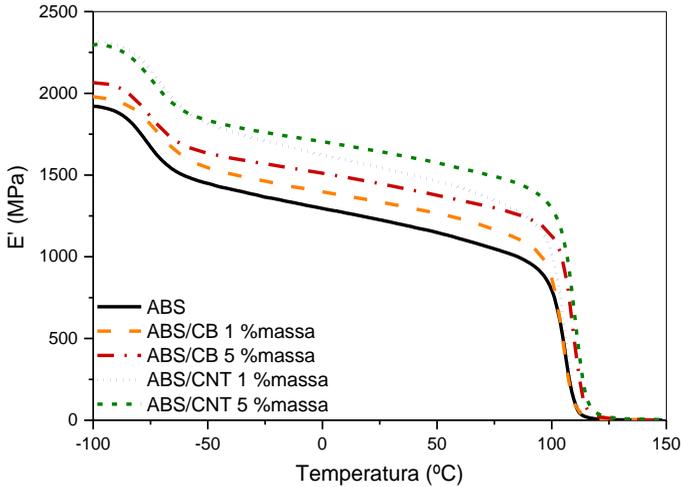
	Quantidade de aditivo (%massa)	Energia de ativação (kJ mol^{-1})	
		Butadieno	SAN
ABS		156 ± 10	450 ± 23
ABS/CB	1	166 ± 18	483 ± 23
	5	155 ± 17	481 ± 17
ABS/CNT	1	189 ± 19	479 ± 34
	5	179 ± 29	528 ± 37

Fonte: desenvolvida pela autora

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura dos compósitos de ABS/carbonáceos é apresentada na Figura 36. A incorporação dos aditivos resultou no aumento do módulo de armazenamento (E') dos compósitos, quando comparados com a matriz de ABS. Este aumento indica maior rigidez do compósito em relação ao ABS, devido principalmente às restrições ao movimento das cadeias de ABS impostas pela fase dispersa.

As duas quedas apresentadas pela curva de E' em função da temperatura estão relacionadas com as transições vítreas do ABS. Estas transições são melhor representadas pela curva de da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura.

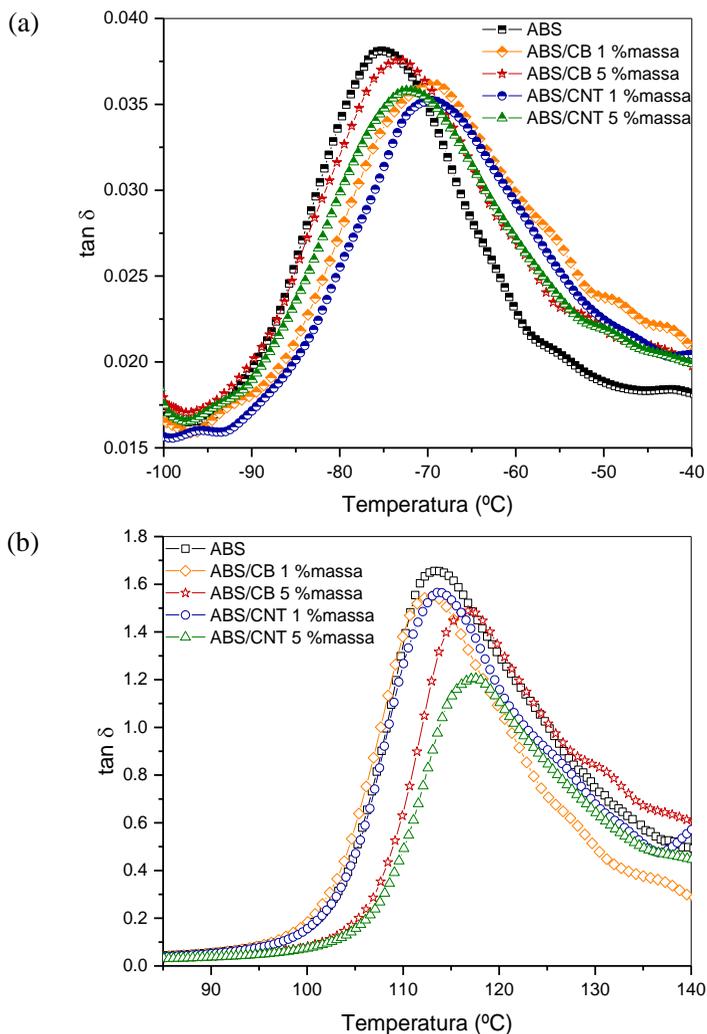
Figura 36 – Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os compósitos de ABS/CB e ABS/CNT, com 1 e 5 % massa de aditivo, submetidos ao ensaio de DMA à uma frequência de 1 Hz.



Fonte: desenvolvida pela autora

As curvas $\tan \delta$ em função da temperatura dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 1 e 5 % massa são apresentadas na Figura 37. As T_g s da matriz de ABS foram de $-75\text{ }^\circ\text{C}$, para a fase butadieno [Figura 37 (a)], e $113\text{ }^\circ\text{C}$ para a fase SAN [Figura 37 (b)]. Para os compósitos a T_g da fase butadieno apresentou um pequeno aumento com a incorporação do aditivo na matriz polimérica, para todas as composições. Por outro lado, o valor de T_g da fase SAN nos compósitos com 1 % massa é similar à do ABS puro, mas aumenta levemente para os compósitos com 5 % massa. Em relação à intensidade dos picos, houve um decréscimo com o aumento da quantidade de aditivos, sendo mais pronunciado no pico da fase SAN do compósito de ABS/CNT com 5 % massa, devido à redução da flexibilidade das cadeias poliméricas causada pela incorporação de materiais mais rígidos.

Figura 37 – Tangente de perda ($\tan \delta$), das fases (a) butadieno e (b) SAN, em função da temperatura dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 1 e 5 % massa de aditivo.



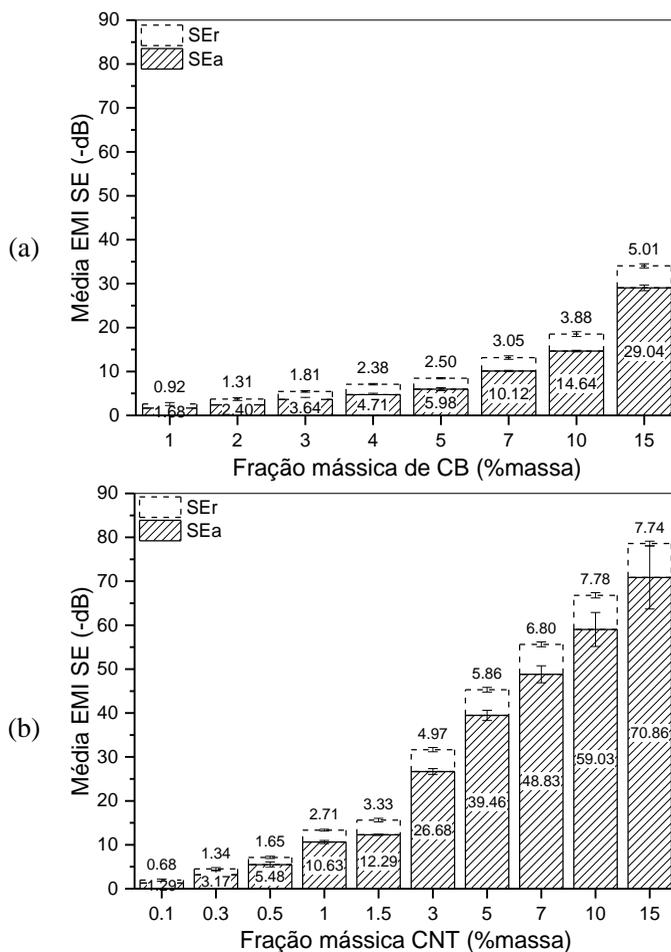
4.1.2 Eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos binários

O principal objetivo deste trabalho é a aplicação dos compósitos obtidos como atenuadores de ondas eletromagnéticas. Portanto, a eficiência de blindagem dos mesmos foi medida e a relação desta com a incorporação dos aditivos condutores analisada. A eficiência de blindagem eletromagnética EMI SE é uma propriedade que depende principalmente da condutividade elétrica do compósito, da quantidade e distribuição do aditivo incorporado, e da espessura da amostra, como discutido na Seção 2.1.3.2. A EMI SE média dos compósitos binários é apresentada na Figura 38. A espessura das amostras foi mantida constante (2 mm) de forma que apenas os parâmetros pertinentes à composição dos compósitos tivessem influência nos resultados. Ambos os compósitos, ABS/CB e ABS/CNT, exibiram um aumento na eficiência de blindagem com o aumento da quantidade de aditivo incorporado.

Para uma mesma fração mássica de aditivo condutor, observa-se que os compósitos de ABS/CNT possuem valores de eficiência de blindagem eletromagnética superiores aos dos compósitos de ABS/CB. Por exemplo, para a mesma quantidade de aditivo de 5 % massa, ABS/CNT apresenta eficiência de -45,34 dB, enquanto o valor obtido por ABS/CB foi de -8,48 dB. Este comportamento é atribuído à elevada razão de aspecto (L/D) dos CNTs, que auxilia na criação dos caminhos condutores mesmo com pequenas concentrações do material condutor, assim como a elevada condutividade intrínseca deste aditivo.

Assim como apresentado na seção 2.1.3, a blindagem eletromagnética pode ser expressa a partir da soma de dois mecanismos distintos de blindagem, reflexão (SE_r) e absorção (SE_a). Para ambos os compósitos, a absorção é o mecanismo de blindagem mais relevante (Figura 38). Além disso, é interessante observar que a contribuição da reflexão na eficiência de blindagem apresenta pouca variação com o aumento da fração mássica de aditivo. Este comportamento está relacionado com o fato deste mecanismo ser basicamente dependente da condutividade elétrica. Já a contribuição da absorção na blindagem está diretamente relacionada com a quantidade de aditivo presente no compósito e, conseqüentemente, o número de dipolos os quais a onda eletromagnética interage.

Figura 38 – Eficiência de blindagem média dos compostos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT, explicitando a fração dos mecanismos de blindagem por reflexão (SEr) e por absorção (SEa).



Fonte: desenvolvida pela autora

Na literatura encontra-se que, para aplicações comerciais, é desejado um valor de blindagem eletromagnética de pelo menos -20 dB, o que corresponde a uma porcentagem de atenuação de 99% (JANDA et al., 2005; KUESTER et al, 2016b). Este valor foi ultrapassado para compostos de ABS/CNT com frações mássicas a partir de 3 %massa (aprox. -31,65 dB). O composto de ABS/CNT contendo 15 %massa de

CNTs atingiu valor de eficiência de blindagem eletromagnética de aproximadamente -78,60 dB. No caso do ABS/NF, os valores de EMI SE próximos ao requerido em aplicações comerciais foram obtidos somente para os compósitos com fração mássica maiores que 10 % massa (aprox. -18,52 dB). Esta diferença na eficiência de blindagem eletromagnética apresentada pelos compósitos está relacionada com a elevada razão de aspecto dos CNTs, assim como demonstrado para a condutividade elétrica.

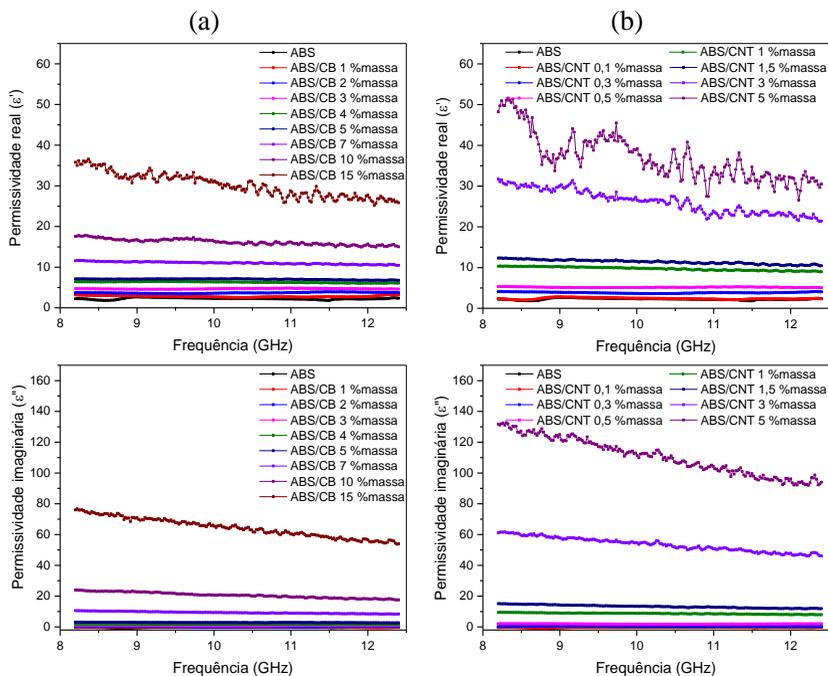
A Figura 39 apresenta a variação da permissividade dielétrica (ϵ') e da permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência. Nota-se que ϵ' e ϵ'' dos compósitos aumentaram com o aumento da fração mássica de aditivo na matriz. Para composições com menor quantidade de aditivo, a permissividade não é dependente da frequência, porém, este comportamento modifica-se para os compósitos com maior quantidade de CB e CNTs. Nestes casos, a permissividade diminui com o aumento da frequência. Este comportamento ocorre devido à dificuldade dos dipolos de se reorientarem na mesma velocidade na qual o campo elétrico varia. (MERLINI et al., 2015; VARSHNEY et al., 2014)

Assim como no caso da blindagem eletromagnética média, os valores de permissividade real e imaginária são mais elevados para o compósito de ABS/CNT, quando comparado com o ABS/CB, devido a maior razão de aspecto, maior condutividade elétrica e melhor distribuição e dispersão da fase dispersa (KASHI et al., 2016). Segundo Al-Saleh, Saadeh e Sundararaj (2013), a permissividade real de compósitos poliméricos condutores está relacionada com a quantidade de micro-capacitores, formados quando as partículas condutoras agem como capacitores na matriz polimérica, e núcleos de polarização, formados devido à presença de defeitos na estrutura do aditivo, presentes na amostra. Desta forma, a presença de maior quantidade de aditivo condutor resulta em maior quantidade destes micro-capacitores e núcleos de polarização, e conseqüentemente aumentam a permissividade real do sistema.

Observa-se para compósitos com concentração de carbonáceos mais elevado, a partir de 3 % massa de CNTs e 7 % massa de CB, o aparecimento de flutuações nas permissividades reais e imaginárias com o aumento da frequência (efeitos de ressonância) atribuídas ao aumento da condutividade do compósito. Estes efeitos de ressonância são esperados principalmente em compósitos com aditivos de alta razão de aspecto e condutividade elétrica intrínseca, como é o caso dos CNTs, por isso a flutuação no compósito de ABS/CNT é mais evidente e

aparece em concentrações mais baixas, quando comparado com o compósito de ABS/CB (RAMOA et al., 2018; LIU et al., 2007).

Figura 39 – Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.



Fonte: desenvolvida pela autora

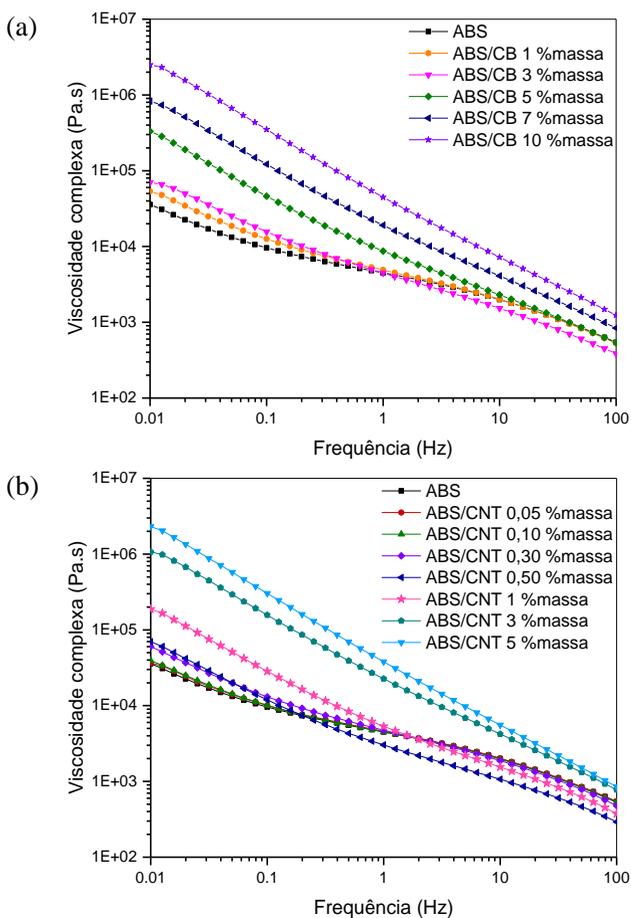
4.1.3 Propriedades reológicas dos compósitos binários

Após a análise dos resultados de condutividade elétrica, propriedades dinâmico-mecânicas e EMI SE dos compósitos binários foram avaliadas as propriedades reológicas desses materiais. O objetivo deste estudo foi avaliar a dispersão dos aditivos na matriz e estabelecer uma relação entre as propriedades elétricas, reológicas e comportamento dos compósitos durante o processamento.

A viscosidade de um compósito é dependente da quantidade de aditivo, distribuição e interação com a matriz. A Figura 40 apresenta a evolução da viscosidade complexa (η^*) dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT em função da frequência, em uma temperatura de 230 °C,

para diferentes composições. De acordo com a figura, a η^* aumenta com a incorporação dos aditivos, o que era esperado, pois, assim como apresentado nos resultados de E' da análise de DMA, a inclusão de partículas rígidas em uma matriz termoplástica dificulta a mobilidade de suas cadeias. Para baixas frequências, a viscosidade aumenta duas ordens de grandeza para o compósito de ABS/CB com 10 % massa e ABS/CNT com 5 % massa.

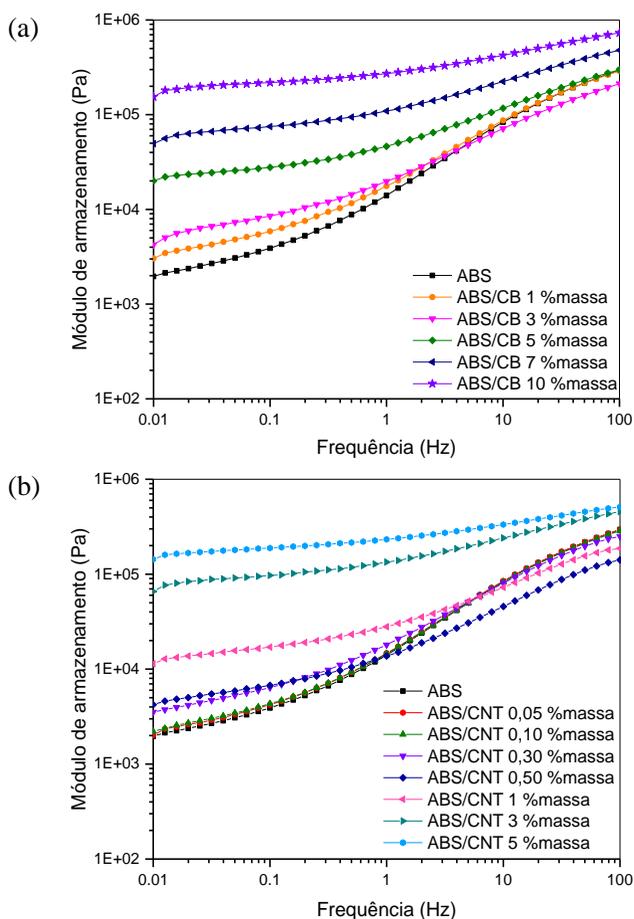
Figura 40 – Viscosidade complexa (η^*) dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.



Fonte: desenvolvida pela autora

Comportamento semelhante é possível observar a partir dos resultados de módulo de armazenamento reológico (G'). As curvas de G' em função da frequência para os compósitos de ABS/CB e ABS/CNT são apresentadas na Figura 41. Com o aumento da quantidade de aditivo os valores de G' aumentam consideravelmente, em baixas frequências, passando de 2 MPa (ABS) para 154 MPa, para os compósitos de ABS/CB com 10 % massa, e 143 MPa, para os compósitos de ABS/CNT com 5 % massa.

Figura 41 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.



Fonte: desenvolvida pela autora

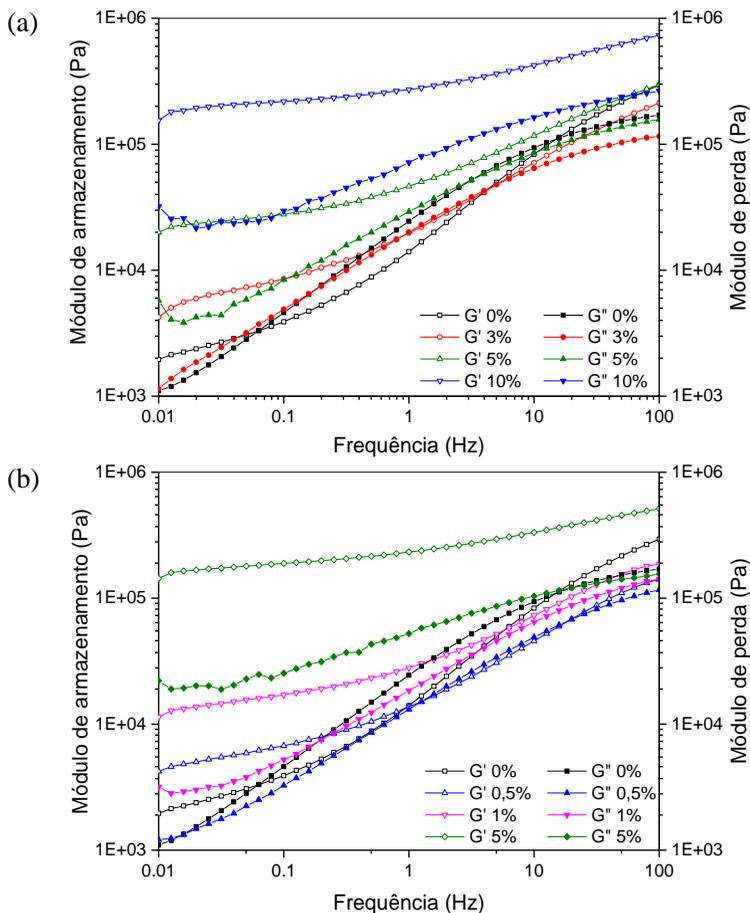
Nas curvas de viscosidade e módulo observa-se uma mudança no comportamento reológico dos compósitos com concentrações superiores a 3 %massa de CB e 0,5 %massa de CNTs, em relação à matriz de ABS. A viscosidade complexa torna-se mais dependente da frequência enquanto que o módulo de armazenamento torna-se menos dependente. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de uma rede percolada causada pela interação entre as partículas de aditivo.

O cruzamento entre curvas de G' e G'' em função da frequência (Figura 42) de cada composição dos compósitos foi analisado com o intuito de investigar a mudança de comportamento reológico desses materiais. Observa-se, inicialmente, que para a matriz de ABS existem dois cruzamentos, um a baixa frequência (aprox. 0,06 Hz) e um a alta frequência (aprox. 15 Hz).

Na parte inicial e final da curva, o material se comporta como um sólido ($G' > G''$), enquanto que para frequências entre 0,06 e 15 Hz o material se comporta como um líquido ($G' < G''$). Este comportamento pode estar relacionado ao fato de o ABS ter características de uma blenda imiscível, com a fase de butadieno dispersa em uma matriz de SAN, na qual cada fase se comporta de forma distinta (GARCÍA-FONTE et al., 2018). A baixas frequências as partículas de butadieno não são deformadas o que restringe a movimentação das cadeias da fase SAN. Entretanto, conforme a frequência aumenta, a energia fornecida ao sistema induz o movimento das cadeias. Finalmente, em altos valores de frequência as cadeias não têm mais tempo para se movimentarem e o material se comporta como um sólido. É importante acrescentar que as propriedades reológicas do ABS são dependentes da quantidade, tamanho e forma da fase butadieno, e por isso o comportamento do mesmo pode variar consideravelmente dependendo do fornecedor do material (AOKI, 1986; AHN et al., 2000; QAISER; QAYYUM; RAFIQ, 2009).

Com a incorporação dos aditivos condutores observa-se que, para as concentrações de 3 %massa de CB e 0,5 %massa de CNTs, o intervalo de frequência entre o duplo cruzamento diminui, indicando o aumento da viscosidade do compósito devido à incorporação dos aditivos, resultando no aumento do tempo de relaxação. Para concentrações iguais ou superiores a 5 %massa de CB e 1 %massa de CNTs as curvas de G' e G'' não cruzam mais e os compósitos comportam-se como um sólido ($G' > G''$) em toda a faixa de frequência, esse comportamento é característico de materiais com tempo de relaxação elevado. As curvas de G'' dos compósitos ternários são apresentadas no Apêndice B.

Figura 42 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência dos compósitos de (a) ABS/CB e (b) ABS/CNT.

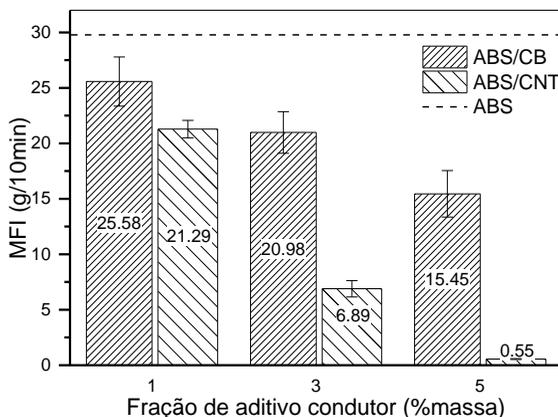


Fonte: desenvolvida pela autora

Como complemento para a análise reológica, o índice de fluidez dos compósitos binários também foi analisado. Os valores obtidos pelo MFI estão de acordo com os apresentados pela análise de viscosidade. O valor do índice de fluidez apresentado pela matriz de ABS é de 29,78 g/10min e diminuiu com o aumento da fração de aditivo, como demonstrado na Figura 43. Esse comportamento foi mais pronunciado no compósito ABS/CNT, variando entre 21,21 g/10min e 0,55 g/10min,

enquanto que os valores de ABS/CB passaram de 25,58 g/10min para 15,45 g/10min, entre 1 e 5 % massa, respectivamente.

Figura 43 – Índice de fluidez (MFI) dos compósitos de ABS/CB e ABS/CNT com 1, 3 e 5 % massa de aditivo. A linha pontilhada representa o valor de MFI para a matriz de ABS.



Fonte: desenvolvida pela autora

4.1.4 Considerações finais

Os resultados apresentados neste capítulo indicaram que a incorporação dos CNTs induz maior variação das propriedades na matriz de ABS quando comparado ao CB. Nesse sentido, os compósitos de ABS/CNT apresentaram menor limiar de percolação, maiores valores de eficiência blindagem eletromagnética e condutividade elétrica para uma mesma fração em massa de aditivo condutor em relação aos ABS/CB. Por outro lado, a viscosidade complexa dos compósitos de ABS/CNT aumentou substancialmente quando comparada à dos compósitos de ABS/CB. Evidenciou-se também que o índice de fluidez para o ABS/CNT com 5 % massa de aditivo ficou próximo de zero (0,55 g/10min), enquanto que o valor apresentado pelo ABS/CB foi de 15,45 g/10min. O baixo valor de MFI e maior valor de viscosidade complexa indicaram que compósitos contendo CB com concentrações superiores a 5 % massa de aditivo condutor podem apresentar dificuldades durante o processamento por extrusão para a produção de filamentos condutores. Esses resultados mostraram que a elevada razão de aspecto dos CNTs facilita a formação de caminhos condutores

induzindo maiores valores de condutividade elétrica e blindagem eletromagnética, entretanto, resultam em maior dificuldade de processamento quando comparado aos compósitos contendo a mesma fração em massa de ABS/CB. Com base nestas informações, os compósitos que apresentaram melhor balanço entre a condutividade elétrica, EMI SE e propriedades reológicas foram aqueles contendo composições de 1, 3 e 5 % massa de aditivo. Estas composições foram escolhidas para fabricação de amostras pelo processo de FFF e obtenção de compósitos ternários de ABS/CNT/CB.

4.2 SINERGIA NAS PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS, ELÉTRICAS E REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS DE ABS/CNT/CB

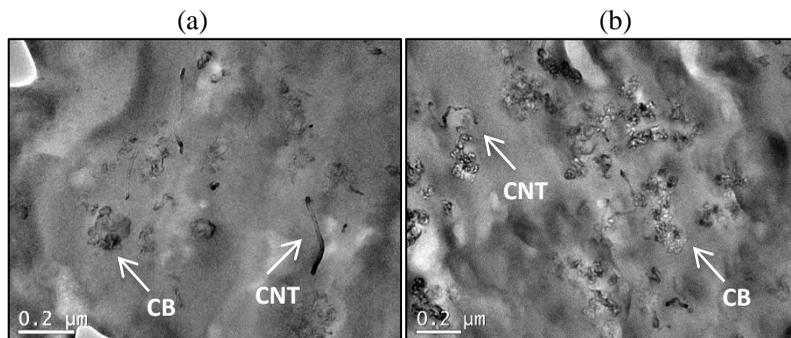
Como discutido na seção anterior, foram preparados compósitos ternários com intuito de atingir valores desejáveis de condutividade elétrica e eficiência de blindagem, e ao mesmo tempo viscosidade adequada, de forma a facilitar a produção de filamentos condutores pelo processo de extrusão. Para esta etapa, foram escolhidas três composições (1, 3 e 5 % massa) para a quantidade total de aditivo e cinco variações de fração mássica entre os dois componentes CNT:CB (0:100; 25:75; 50:50; 75:25; e 100:0). A microestrutura, a eficiência de blindagem eletromagnética, as propriedades elétricas, térmicas e reológicas dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB foram analisadas.

Parte dos resultados obtidos nessa seção foram publicados no artigo intitulado “*Hybrid composites of ABS with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding applications*”, na revista *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.46546>

4.2.1 Microestrutura dos compósitos de ABS/CNT/CB

Inicialmente, analisou-se a microscopia dos compósitos de ABS/CNT/CB por meio de imagens de TEM (Figura 44). A partir destas foi possível inferir que os CNTs estão bem dispersos e distribuídos na matriz de ABS, aparecendo como nanotubos individuais ao longo de toda a microestrutura dos compósitos analisados. Já no caso do negro de fumo, as partículas se apresentam em forma de pequenos aglomerados bem distribuídos. A distribuição e dispersão das partículas dos aditivos, evidenciada pela ausência de grandes aglomerados, corrobora os resultados de limiar de percolação obtidos para os compósitos binários.

Figura 44 – Imagens de TEM dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB com composição de (a) (99/0,25/0,75) e (b) (97/0,75/2,25) % massa.

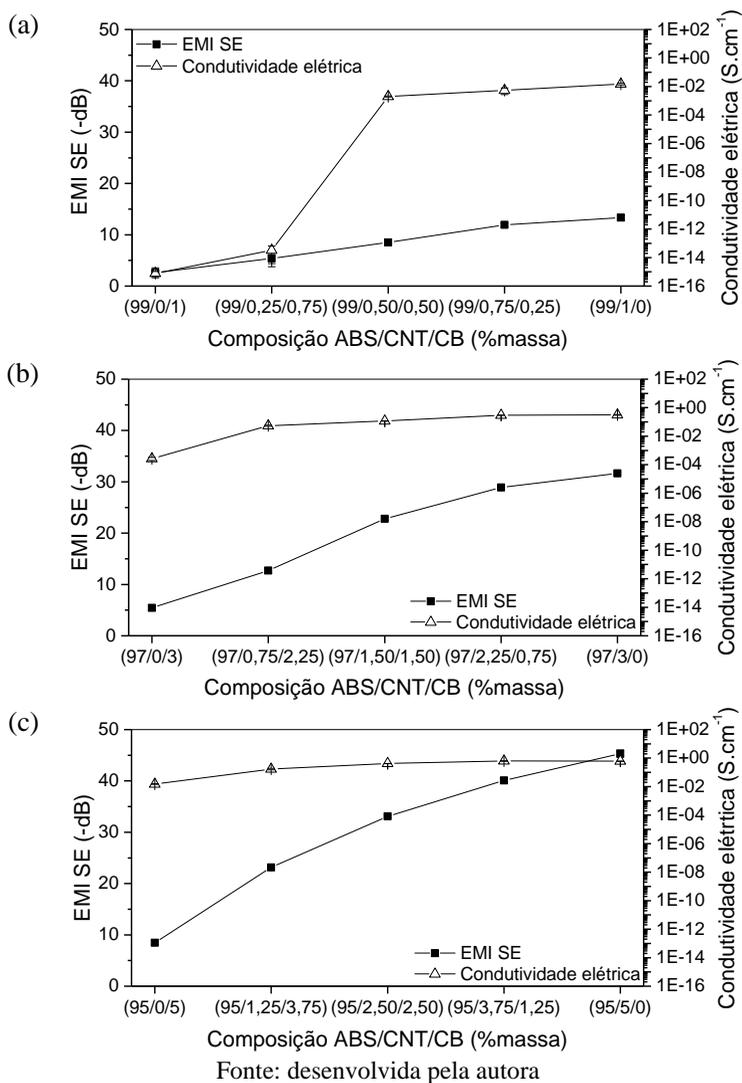


Fonte: desenvolvida pela autora

4.2.2 Comparação entre condutividade elétrica e eficiência de blindagem dos compósitos de ABS/CNT/CB

Em seguida, analisou-se a relação entre condutividade elétrica e eficiência de blindagem para cada composição dos compósitos ternários em relação à fração mássica dos aditivos (Figura 45). Em todos os casos apresentados os compósitos apresentaram o mesmo comportamento: um aumento na condutividade elétrica e eficiência de blindagem com o aumento da quantidade de CNTs em relação ao CB. Para as amostras com 1 % massa total de aditivos condutores, a EMI SE apresentou um aumento quase linear, enquanto que a condutividade apresentou um aumento abrupto para quantidades de CNTs próximo a 0,5 % massa, característico do limiar de percolação elétrica dos compósitos binários de ABS/CNT, e depois se mantém constante [Figura 45 (a)]. Os compósitos com 3 e 5 % massa total de aditivos [Figura 45 (b-c)] apresentam valores de condutividade elétrica em função da variação da fração dos aditivos condutores. Por outro lado, a eficiência de blindagem aumentou com o aumento da concentração de CNTs nos compósitos ternários. Estes resultados sugerem que a condutividade elétrica e EMI SE dos compósitos ternários são influenciadas principalmente pela presença de CNTs.

Figura 45 – EMI SE e condutividade elétrica dos compósitos ternários em função da fração mássica de aditivo. Os compósitos apresentam quantidades totais de aditivos de (a) 1, (b) 3 e (c) 5 % massa e respectivas composições.



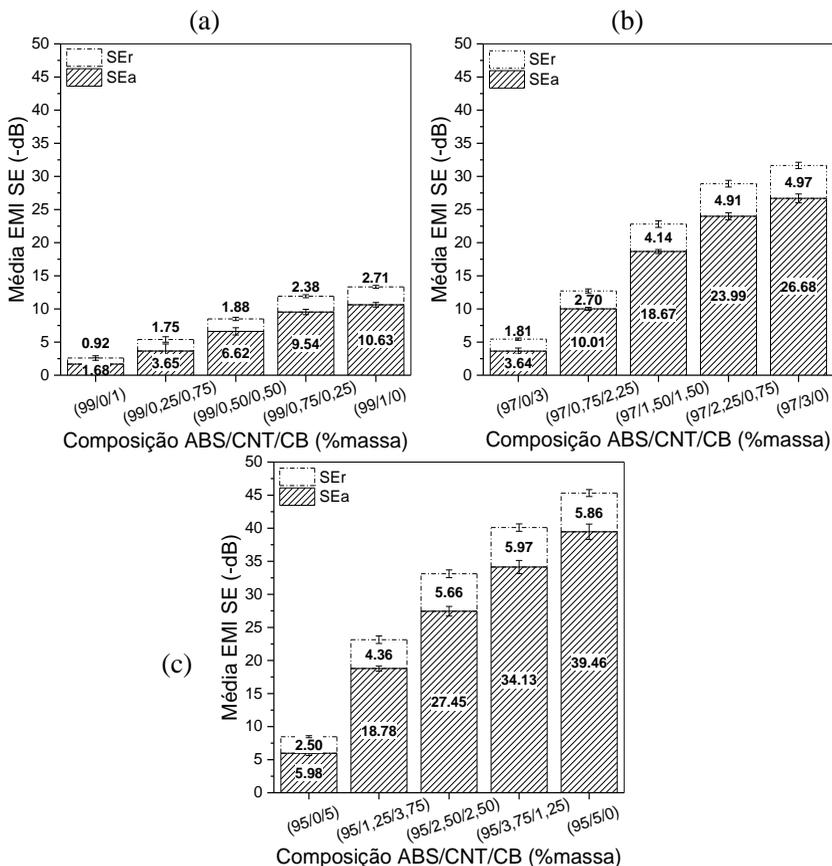
Socher et al. (2011b) também observaram, para um sistema de poliamida 12 (PA12) com CNTs e CB, que o valor da condutividade elétrica dos compósitos foi mais fortemente influenciado pela presença

de CNTs. No trabalho apresentado por estes autores, foi evidenciado que a incorporação de CB não afetou os valores de condutividade elétrica dos compósitos ternários em relação aos compósitos binários de PA12/CNT, isto é, não houve efeito sinérgico para o sistema apresentado. Al-Saleh e Saadeh (2013) analisaram a evolução da EMI SE dos compósitos ternários CNT:CF/ABS e CNT:CB/ABS, com 5 % em peso total de carga e diferentes frações de CNT:CF e CNT:CB. Para os sistemas analisados nesse estudo, os autores observaram que a EMI SE aumentou com o aumento da quantidade de CNTs incorporado e nenhum efeito sinérgico foi obtido.

A diferença evidenciada entre a eficiência de blindagem e condutividade elétrica dos compósitos em função da concentração de aditivos pode estar relacionada com o fato de que a eficiência de blindagem não depende apenas da condutividade elétrica dos compósitos, mas também da quantidade e tipo de aditivo incorporado. Principalmente se for considerado que o principal modo de atenuação para os compósitos ternários é a absorção. Sendo os CNTs aqueles que apresentam maior influência nessa propriedade devido à sua elevada condutividade intrínseca e razão de aspecto.

A Figura 46 apresenta os valores de EMI SE, evidenciando a contribuição de cada mecanismo de blindagem. A blindagem por reflexão, além de ser menor do que a por absorção, apresenta pouca variação entre os compósitos, para todas as composições. Por exemplo, ao comparar os valores apresentados pelos compósitos com 3 % massa total de aditivos, a contribuição do mecanismo de blindagem por reflexão passa de -2,70 dB, (97/0,75/2,25) % massa, para -4,91 dB, (97/2,25/0,75) % massa, enquanto que para os mesmos materiais a blindagem por absorção passa de -10,01 dB para -23,99 dB. Por outro lado, os valores de EMI SE por reflexão para os compósitos com (97/1,5/1,5) e (95/2,5/2,5) % massa variam entre -4,14 e -5,66 dB, enquanto que a EMI SE por absorção varia de -18,67 para -27,45 dB, respectivamente.

Figura 46 – EMI SE média dos compósitos ternários em função da fração mássica de aditivo, explicitando os mecanismos de blindagem por reflexão (SEr) e por absorção (SEa) para (a) 1, (b) 3 e (c) 5 % massa.



Fonte: desenvolvida pela autora

4.2.3 Propriedades reológicas dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB

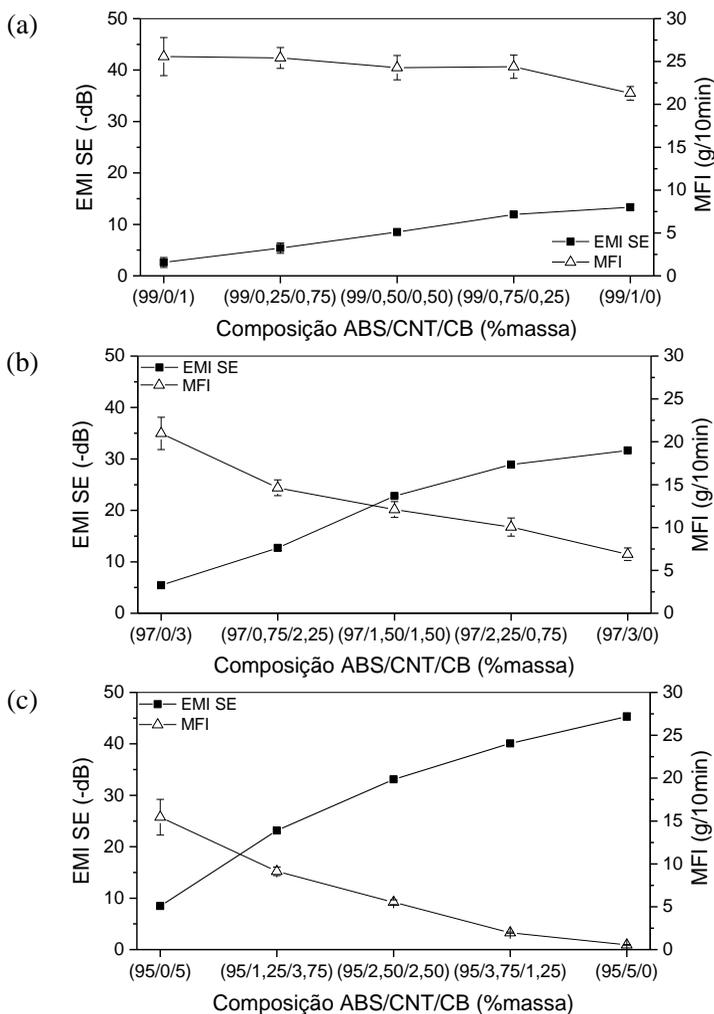
Como observado para os compósitos binários (Figura 43), os valores de índice de fluidez dos compósitos ternários diminuiram com o aumento da quantidade total de aditivo incorporado. A Figura 47 apresenta as curvas de índice de fluidez e eficiência de blindagem em função da fração de cada aditivo na matriz. Pode-se observar, a partir das curvas de MFI, que assim como nas outras propriedades

(condutividade elétrica e EMI SE) os CNTs apresentam maior influência na viscosidade dos compósitos quando comparado com o CB, causando a diminuição desta propriedade com o aumento da fração de NTC na matriz. Por exemplo, para os compósitos de ABS/CNT/CB com 3 %massa total de aditivo [Figura 47(b)], o MFI varia de 15 g/min (97/0,75/2,25) %massa para 10 g/10min (97/2,25/0,75) %massa. No caso do ABS/CNT/CB com 5 %massa [Figura 47(c)] os valores variam entre 9 g/10min para (95/1,25/3,75) %massa, e 2 g/10min para (95/3,75/1,25) %massa.

A adição de maior quantidade de CNTs na mistura dos aditivos resulta em um aumento na eficiência de blindagem eletromagnética, enquanto que o MFI é reduzido. Além disso, a influência dos CNTs na EMI SE e no MFI dos compósitos ternários é mais predominante do que o CB, isto é, a variação nos valores dessas propriedades é basicamente dependente da quantidade de CNTs presente nos compósitos. Este comportamento é evidenciado ao comparar os valores de EMI SE do compósito de ABS/CNT com 3 %massa e do ternário ABS/CNT/CB (95/2,5/2,5) %massa. Ambos compósitos apresentam concentração semelhantes de CNT, mas frações em massa total de aditivos distintas (3 e 5 %massa), porém os valores de EMI SE obtidos bastante semelhantes, -31,63 dB e -33,11 dB, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído à maior razão de aspecto do CNTs em relação ao CB.

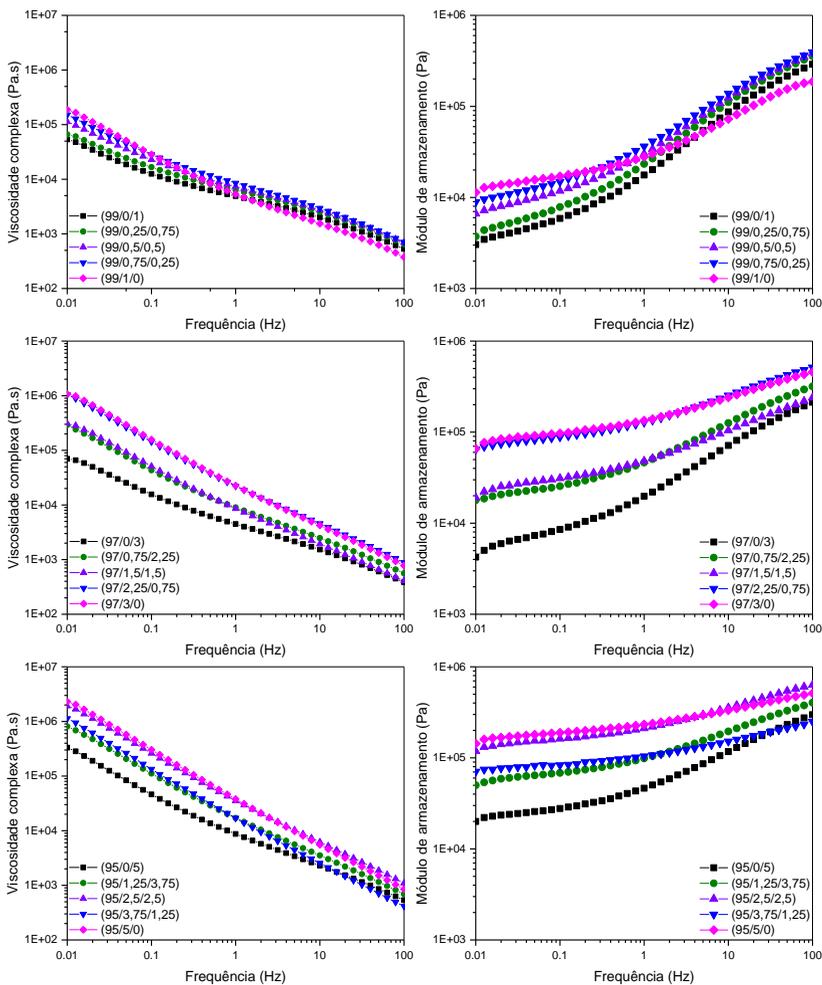
O comportamento reológico dos compósitos ternários é semelhante ao apresentado pelos compósitos binários, no sentido de que tanto a viscosidade complexa quanto o módulo de armazenamento aumentam com aumento da quantidade total de aditivo incorporado (Figura 48). Além disso, assim como a condutividade elétrica e eficiência de blindagem, as propriedades reológicas dos compósitos com frações mássicas de aditivos intermediárias, isto é (25:75), (50:50) e (75:25), também apresentaram valores intermediários, sendo que a viscosidade e o módulo de armazenamento aumentam com a incorporação de CNTs.

Figura 47 - EMI SE e MFI dos compósitos ternários em função da fração mássica de aditivo. Os compósitos apresentam quantidades totais de aditivos de (a) 1, (b) 3 e (c) 5 % massa.



Fonte: desenvolvida pela autora

Figura 48 – Viscosidade complexa (η^*) e módulo de armazenamento (G'), em função da frequência, dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB com diferentes concentrações em massa de aditivos.



Fonte: desenvolvida pela autora

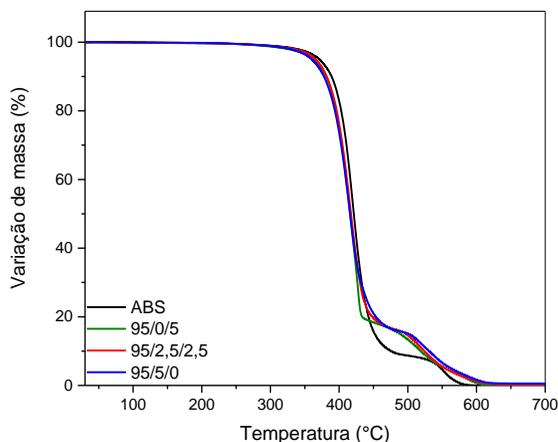
4.2.4 Comportamento térmico dos compósitos ternários de ABS/CNT/CB

Outro aspecto importante a ser considerado quando são estudados materiais condutores de eletricidade, é a relação do mesmo com a

variação de temperatura. Para tal, analisou-se a estabilidade dos compósitos com a temperatura, em atmosfera oxidativa, através da análise termogravimétrica. Esta análise foi feita para compósitos com 5 % massa total de aditivos e as suas diferentes composições. As curvas de TG são apresentadas na Figura 49. Para a matriz de ABS e todos os compósitos a degradação inicia-se na mesma temperatura, 350 °C, e apresenta dois estágios de degradação, comum para polímeros estirênicos devido à produção de carvão durante a primeira etapa (BOURBIGOT; GILMAN; WILKIE, 2004; PRIEUR et al., 2016). Para a matriz de ABS a primeira etapa de degradação ocorre entre 350 e 490 °C com variação de massa de 90%, já a segunda ocorre entre 515 e 580 °C, quando se degrada por completo (10%), sem apresentar nenhum resíduo. Os compósitos comportam-se da mesma maneira, porém com temperaturas e variações de massa um pouco distintas da matriz. Para esses, a primeira etapa se inicia em 350 °C termina em 450 °C, com variação de massa de 82%, e a segunda etapa ocorre entre 490 e 615 °C, quando também se degradam por completo (18%).

Com estes resultados conclui-se que a presença dos aditivos carbonáceos não influenciou a estabilidade térmica dos compósitos, interferindo apenas levemente na temperatura de início de degradação da segunda etapa e quantidade de carvão produzida.

Figura 49 – Curvas de TG para a matriz de ABS e os compósitos ternários com 5 % massa total de aditivos e suas composições.

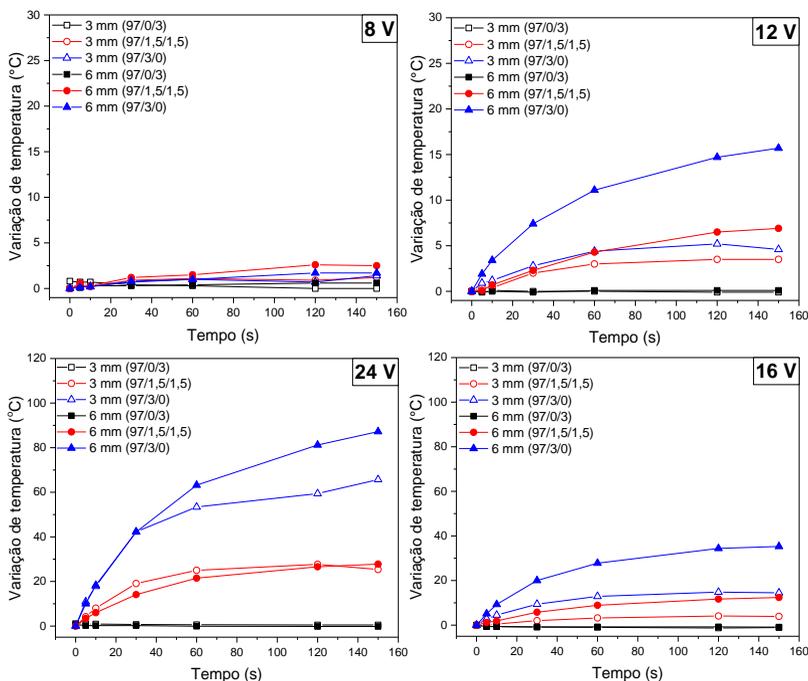


Fonte: desenvolvida pela autora

Além da estabilidade térmica a altas temperaturas, é importante considerar que com a passagem de corrente em um material condutor, se espera que ocorra o aumento da temperatura, devido à transformação desta corrente em energia calorífica. Esse comportamento é chamado de aquecimento resistivo ou efeito Joule.

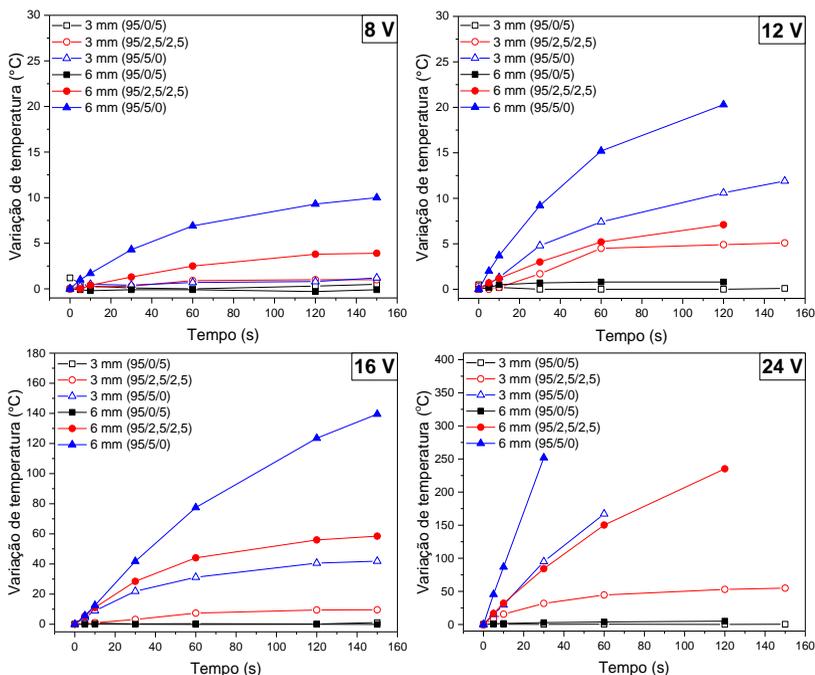
As Figura 50 e Figura 51 apresentam a evolução da variação da temperatura no tempo para os compósitos de ABS/CNT/CB com 3 e 5 % massa total de aditivo, respectivamente, devido à aplicação de quatro potenciais diferentes. O valor de potencial escolhido para a análise está relacionado com valores mais comumente utilizados em baterias e sensores. Foram utilizadas amostras com duas secções transversais diferentes para analisar também a influência do tamanho do componente no efeito Joule. De modo geral, o comportamento das amostras está de acordo com as medidas de condutividade, i.e., quanto maior a condutividade elétrica maior a variação da temperatura.

Figura 50 – Efeito de aquecimento Joule nas amostras de ABS/CNT/CB com 3 % massa total de aditivo em função do tempo, para duas espessuras (3 e 6 mm) e quatro diferenças de potencial (8, 12, 16 e 24 V).



Fonte: desenvolvida pela autora

Figura 51 - Efeito de aquecimento Joule nas amostras de ABS/CNT/CB com 5 % massa total de aditivo em função do tempo, para duas espessuras (3 e 6 mm) e quatro diferenças de potencial (8, 12, 16 e 24 V).



Fonte: desenvolvida pela autora

Quando se compara a variação de temperatura dos compósitos com 3 % massa (Figura 50) com os de 5 % massa (Figura 51) percebe-se que, para um mesmo potencial aplicado, a variação é maior para os compósitos de 5 % massa, e para a fração com maior quantidade de nanotubos de carbono (95/5/0 % massa). Além disso, quanto maior o potencial aplicado maior é o aumento da temperatura, isto porque existe uma maior passagem de corrente pelo material, o que gera maior produção de calor. O maior e mais rápido aumento na temperatura foi obtido pelo ABS/CNT/CB (95/5/0 % massa) 6 mm de largura, sendo que o mesmo alcançou um incremento de temperatura de 250 °C em apenas 30 segundos quando um potencial de 24 V foi aplicado.

Porém, observa-se que as amostras com maior secção transversal (largura de 6 mm) apresentam maior aumento na temperatura, quando comparada com as amostras menores (3 mm), para o mesmo tempo e

potencial aplicado. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento de fluxo de corrente necessário para manter o potencial aplicado constante, já que o mesmo aumenta com o aumento do volume da amostra. Vale ressaltar que para a maioria das aplicações, como baterias e sensores, um potencial de 24 V é bastante elevado. Os maiores valores são encontrados para baterias de laptops, cerca de 19 V, e os restante ficam abaixo de 12 V.

O efeito Joule pode não ser desejável para materiais de aplicação em blindagem eletromagnética, devido à possibilidade de interferência no funcionamento do componente. Porém, os resultados obtidos abrem a possibilidade de utilização destes compósitos para aplicações como elementos de aquecimento (KIM et al., 2016).

4.2.5 Considerações finais

Compósitos ternários de ABS/CNT/CB com 1, 3 e 5 % massa foram produzidos e analisados. Observou-se que as propriedades dos compósitos são predominantemente dependentes da quantidade de CNTs incorporado, em relação ao CB. Para os compósitos com mesma quantidade total de aditivo, mas diferentes frações de CNTs e CB, tanto a condutividade elétrica quanto a blindagem eletromagnética aumentaram com o aumento da fração de CNTs incorporado. Desta forma os maiores valores foram apresentados pelos compósitos com 5 % massa de CNTs. O mesmo foi observado para as propriedades reológicas, sendo que a viscosidade e G' para os compósitos com fração mássica de CNT:CB de (25:75) e (50:50) apresentaram valores semelhantes, da mesma forma que os compósitos com (75:25) e (100:0).

4.3 MANUFATURA ADITIVA VIA FFF

Esta seção será dividida em duas partes principais. Primeiro serão apresentados os resultados referentes à produção de filamentos dos compósitos binários (ABS/CB e ABS/CNT) e compósitos ternários de ABS/CNT/CB a partir da modelagem por extrusão. Após, serão apresentados os resultados referentes à produção de componentes via fabricação por fusão de filamento (FFF). Foram estudados compósitos com 3 e 5 % massa total de aditivos. Os compósitos com 1 % massa total não foram analisados, pois apresentaram baixo valor de blindagem eletromagnética, não passando de -10 dB. A microestrutura, propriedades elétricas, blindagem eletromagnética, e propriedades

mecânicas dos filamentos extrudados e das amostras de FFF foram analisadas.

Parte dos resultados obtidos nessa seção foram publicados no artigo intitulado “*Electromagnetic interference shielding effectiveness of ABS carbon-based composites manufactured via fused deposition modelling*”, na revista *Materials Today Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.02.034>

4.3.1 Propriedades e estrutura dos filamentos obtidos a partir do processo de extrusão

4.3.1.1 Densidade relativa dos filamentos

Para a produção de componentes via fabricação por fusão de filamento (FFF), primeiramente foi necessário obter filamentos através do processo de extrusão. A qualidade destes filamentos (diâmetro constante, excelente acabamento superficial, ausência de vazios, etc...) produzidos por extrusão exerce influência nas propriedades mecânicas, elétricas, bem como a eficiência de blindagem eletromagnética das peças fabricadas por FFF. Além da inspeção visual, uma maneira de avaliar a qualidade dos filamentos é a partir do cálculo da fração de vazios (V_c) presente no filamento dos compósitos. Para tal foi necessário obter, primeiramente, a densidade relativa das amostras. Os valores de densidade relativa, densidade teórica e fração volumétrica de vazios são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Densidade relativa, teórica e fração volumétrica de vazios nos filamentos de compósitos de ABS/CNT/CB.

Amostras ABS/CNT/CB (% massa)	Densidade relativa ¹ (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Vazios (%)
100/0/0	1,039 ± 0,001	1,040 ²	~0
97/0/3	1,048 ± 0,003	1,0579	0,937
97/1,5/1,5	1,049 ± 0,003	1,0576	0,809
97/3/0	1,051 ± 0,002	1,0573	0,599
95/0/5	1,063 ± 0,002	1,0702	0,704
95/2,5/2,5	1,061 ± 0,002	1,0697	0,765
95/5/0	1,067 ± 0,001	1,0691	0,189

¹ Segundo ASTM D792-13

² Valor fornecido pelo fabricante

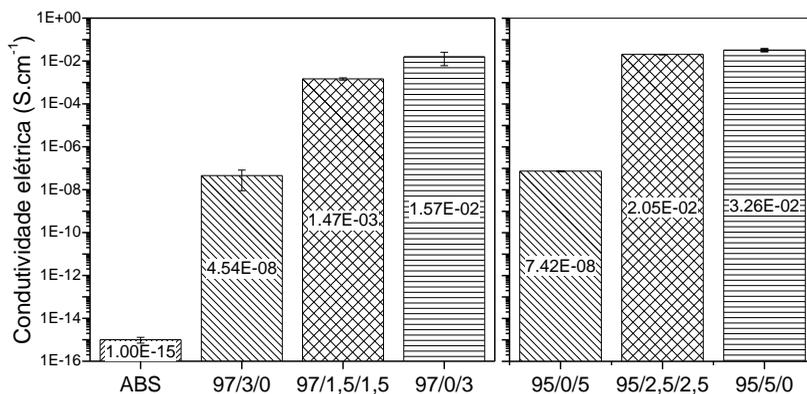
Em todos os casos a fração volumétrica de vazios não passou de 1%, evidenciando a presença de micro-vazios. Esta baixa quantidade de vazios (ou micro-vazios) está relacionada com a escolha adequada dos parâmetros de processamento, que permitiu a plastificação homogênea dos compósitos, garantindo a produção de filamentos com características desejáveis.

Nota-se que a fração volumétrica de vazios obtida para os compósitos com maior quantidade de CNTs é menor, quando comparada com os demais compósitos, principalmente para o ABS/CNT/CB com 5 % massa e 100% de CNTs. Este valor pode estar relacionado com a boa dispersão dos CNTs na matriz.

4.3.1.2 Condutividade elétrica dos filamentos

A condutividade elétrica dos filamentos de ABS e dos compósitos fabricados pelo processo de extrusão, em função da fração de cada aditivo, é apresentada na Figura 52. Assim como no caso dos compósitos ternários produzidos por moldagem por compressão, apresentados na seção 4.2.2, a condutividade elétrica aumenta com a inserção de maior quantidade de CNTs.

Figura 52 – Condutividade elétrica dos filamentos dos compósitos de ABS/CNT/CB com diferentes concentrações mássicas de materiais.



Fonte: desenvolvida pela autora

Entretanto, a condutividade elétrica dos filamentos é menor do que a dos compósitos moldados por compressão. Por exemplo, o valor obtido para os compósitos ABS/CNT/CB com (97/0/3) % massa

produzido por moldagem por compressão foi de $2,59 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, enquanto que para o filamento desse mesmo material a condutividade elétrica foi de $4,54 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Para os compósitos ABS/CNT/CB com (95/0/5) %massa a variação foi entre $1,52 \times 10^{-2}$ e $7,42 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, para moldagem por compressão e filamento respectivamente.

Essa mudança pode estar relacionada com uma possível quebra dos caminhos condutores formados pelo CB na matriz devido à elevada taxa de cisalhamento gerada durante o processo de extrusão. Quanto maior a taxa de cisalhamento maior é a quebra dos aglomerados/estrutura dos CB que formam os caminhos condutores, dificultando o contato entre as partículas e diminuindo a condutividade elétrica (HUANG, 2002; LIU et al., 2014).

Para os demais compósitos, ABS/CNT com 3 e 5 %massa e ternários ABS/CNT/CB com 3 e 5 %massa (50:50), a condutividade elétrica dos filamentos extrudados foi semelhante às apresentadas pelas amostras de moldagem por compressão.

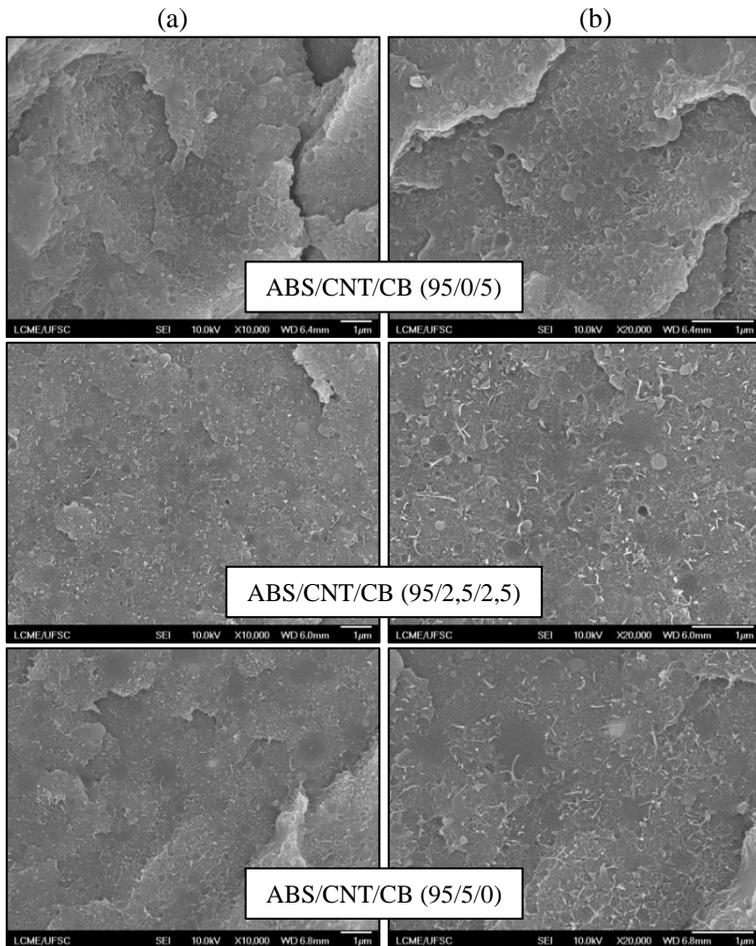
4.3.1.3 Microestrutura dos filamentos

Para analisar se a variação na condutividade elétrica dos filamentos, em relação aos compósitos moldados por compressão, é resultado de uma mudança de microestrutura causada pelo processo de extrusão, imagens de SEM-FEG foram obtidas.

A Figura 53 apresenta as superfícies de fratura dos filamentos extrudados com composições de (95/0/5), (95/2,5/2,5) e (95/5/0) %massa. Observa-se que, para as amostras analisadas, as partículas de CNTs e CB apresentam-se bem dispersos na matriz de ABS, de forma que não é possível observar, a partir das imagens de SEM-FEG, variação na morfologia das amostras após o processo de extrusão.

Acredita-se, porém, que a variação no comportamento elétrico dos compósitos contendo CB ocorreu devido à quebra do aglomerado primário, inerente à estrutura desse aditivo, causada pela alta taxa de cisalhamento do processo de extrusão, como discutido anteriormente.

Figura 53 - Imagens de SEM-FEG dos filamentos de ABS/CNT/CB com 5 % massa total de aditivo. Magnificações: (a) x10000 e (b) x20000.



Fonte: desenvolvida pela autora

4.3.2 Análise das propriedades e estrutura das amostras fabricadas via FFF

4.3.2.1 Densidade aparente e microestrutura das amostras de FFF

Assim como para os filamentos, a quantidade de vazios nas amostras impressas também foi calculada. Vale relembrar que as

amostras impressas (dimensões: 45 mm x 45 mm x 2 mm) correspondem às amostras que serão utilizadas na análise de blindagem eletromagnética. Nesse caso, a densidade aparente das amostras foi determinada a partir da razão entre a massa e o volume. A Tabela 8 apresenta os valores de densidade aparente e quantidade de vazios para as amostras impressas com diferentes orientações de impressão e composições. As orientações de impressão estudadas, e apresentadas na Figura 21, são: perpendicular concêntrica (PC), horizontal concêntrica (HC) e horizontal alternado 45° (H45).

Tabela 8 - Densidade aparente e fração de vazios das amostras impressas de ABS e ABS/CNT/CB com 3 e 5 % massa total.

Amostra ABS/CNT/CB (%massa)	Orientação de impressão	Densidade aparente (g/cm³)	Vazios (%)
100/0/0	PC	0,937	9,78
	HC	0,982	5,45
	H45	1,025	1,35
97/0/3	PC	0,889	15,20
	HC	1,022	2,50
	H45	1,020	2,70
97/1,5/1,5	PC	0,911	13,12
	HC	1,000	4,67
	H45	1,042	0,64
97/3/0	PC	0,949	9,69
	HC	1,035	1,54
	H45	1,047	0,39
95/0/5	PC	0,963	9,37
	HC	1,014	4,63
	H45	1,038	2,39
95/2,5/2,5	PC	0,951	10,39
	HC	1,049	1,09
	H45	1,057	0,36
95/5/0	PC	0,944	11,48
	HC	1,039	2,67
	H45	1,044	2,14

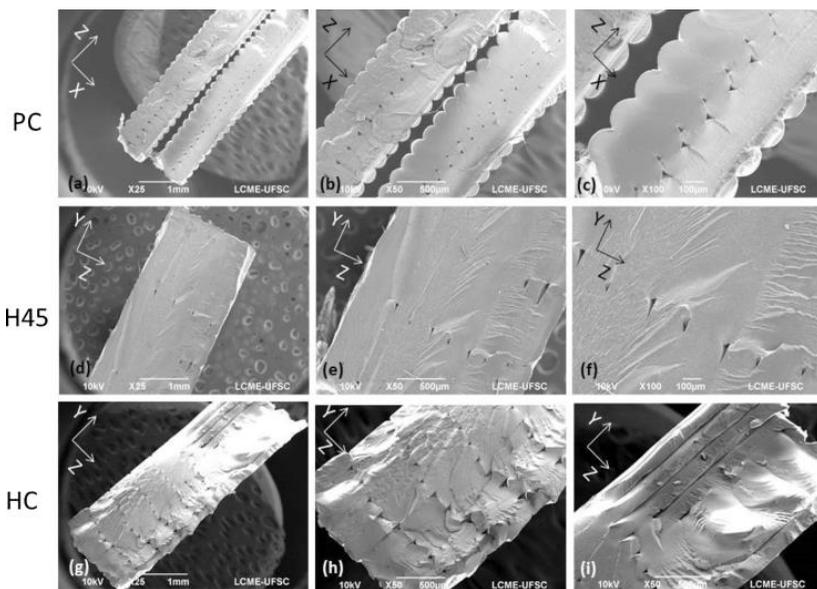
Fonte: desenvolvida pela autora

As amostras com maior fração de vazios foram aquelas impressas na configuração PC, devido à presença de um vão entre as camadas no centro da amostra, como observado na Figura 54(a-c), sendo que os valores variam entre 9,37% para o ABS/CNT/CB com (95/0/5) % massa,

e 15,20% para o ABS/CNT/CB com (97/0/3) % massa. Para as demais configurações o percentual de vazios não passou de 5%.

As imagens de SEM, ilustradas na Figura 54, apresentam as microestruturas das amostras fabricadas via FFF. Para além do espaço vazio comentado anteriormente nas amostras PC [Figura 54 (a-c)], observa-se também a presença de micro-vazios entre os filamentos, gerado pela forma de deposição dos mesmos, em todas as configurações de impressão. Na amostra HC, são apresentados os filamentos na direção horizontal e vertical [Figura 54(i)], o que melhor ilustra o significado dos micro-vazios das demais configurações. Desta forma, conclui-se que os vazios não são poros interligados ao longo da amostra, que podem interferir nas propriedades das amostras de FFF quando comparadas com as produzidas por moldagem por compressão.

Figura 54 – Imagens de SEM das amostras impressas de ABS (45 mm x 45 mm x 2 mm) com tamanho de camada de 0,2 mm.

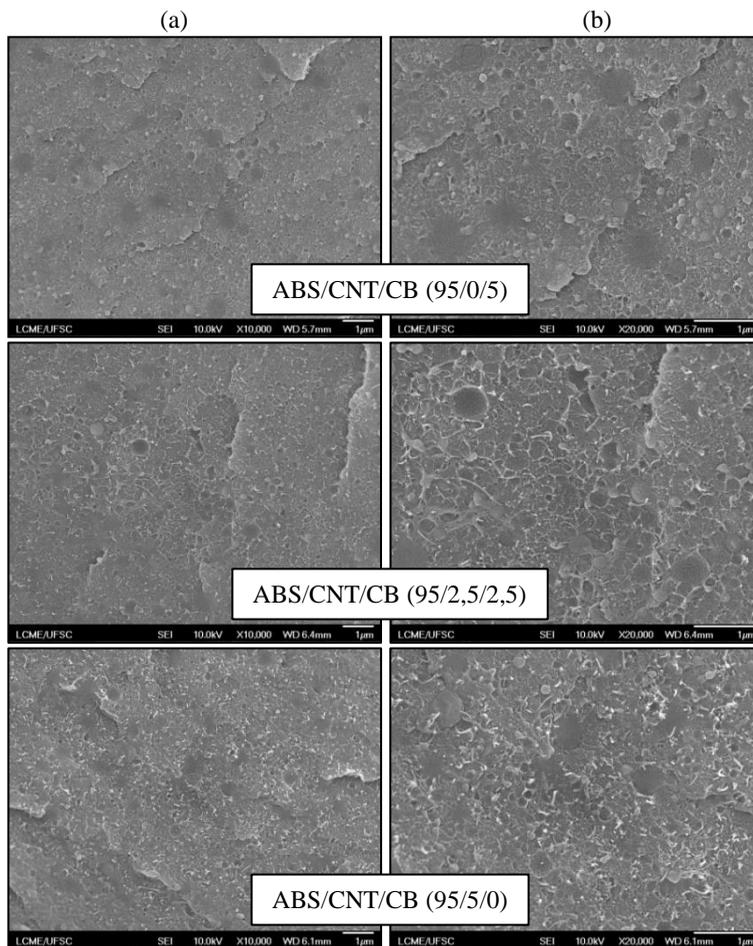


Fonte: desenvolvida pela autora

A Figura 55 apresenta imagens de SEM-FEG das superfícies de fratura das amostras manufaturadas via FFF, com as mesmas composições que as dos filamentos. Observa-se que as amostras

impresas apresentaram microestrutura semelhante a apresenta pelos filamentos, com os aditivos bem dispersos e distribuídos.

Figura 55 - Imagens de SEM-FEG das amostras de FFF de ABS/CNT/CB com 5 % massa total de aditivo. Magnificações: (a) x10000 e (b) x20000.



Fonte: desenvolvida pela autora

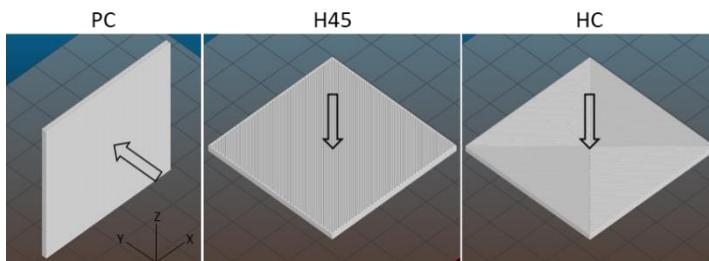
4.3.2.2 Condutividade elétrica das amostras fabricadas via FFF

Para analisar a influência dos parâmetros construtivos nas propriedades das amostras produzidas via FFF e correlacioná-los com as

propriedades dos compósitos, os resultados de condutividade elétrica das amostras de FFF e foram comparados com os obtidos para os filamentos obtidos por extrusão.

A condutividade elétrica das amostras de FFF foi medida utilizando o método duas pontas. As amostras foram colocadas entre as sondas de forma que a maior área ficasse em contato com elas. Desta forma, a face utilizada na amostra PC foi a XZ e nas amostras H45 e HC foram as faces XY. A Figura 56 ilustra as amostras utilizadas na medida da condutividade elétrica, explicitando a direção de aplicação da corrente elétrica (seta).

Figura 56 – Direção de aplicação da corrente e passagem da onda eletromagnética (seta) durante as medidas de condutividade elétrica e EMI SE das amostras produzidas via FFF.



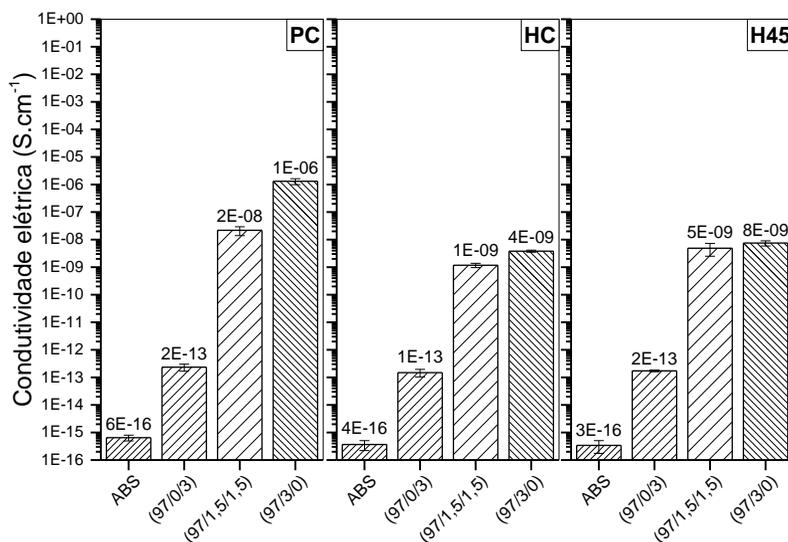
Fonte: desenvolvida pela autora

A Figura 57 apresenta a influência dos parâmetros construtivos na condutividade elétrica das amostras produzidas por FFF com 3 % massa total de aditivo e tamanho de camada de 0,2 mm. O aumento da condutividade elétrica da matriz em relação aos compósitos de ABS/CNT/CB com (97/0/3) % massa foi de 4 ordens de grandeza para o PC e 2 para o HC e H45, já para os compósitos com (97/1,5/1,5) % massa o aumento foi de 8 ordens para o PC e 7 para o HC e H45. Para os compósitos com (97/3/0) % massa o aumento foi de 10 ordens para o PC e 7 para o HC e H45. A partir desses resultados é possível inferir que a condutividade destes componentes é dependente da orientação de impressão dos mesmos.

As amostras produzidas na direção PC apresentaram condutividade elétrica de duas ordens de grandeza maior do que as demais configurações para todas as composições. Considerando a disposição dos eletrodos (terminais) para a medida da condutividade elétrica padrão duas pontas, um dos motivos para a variação na condutividade pode ser a forma de condução da corrente elétrica nas

amostras. Na orientação PC a passagem de corrente entre os dois terminais ocorre na mesma direção contínua de impressão dos filamentos, desta forma a corrente atravessa o filamento. Já nas orientações HC e H45 os eletrodos estão dispostos de forma que eles estão separados pelas camadas das amostras, o que resulta na necessidade da passagem de corrente entre as superfícies dos filamentos, o que dificulta a condução.

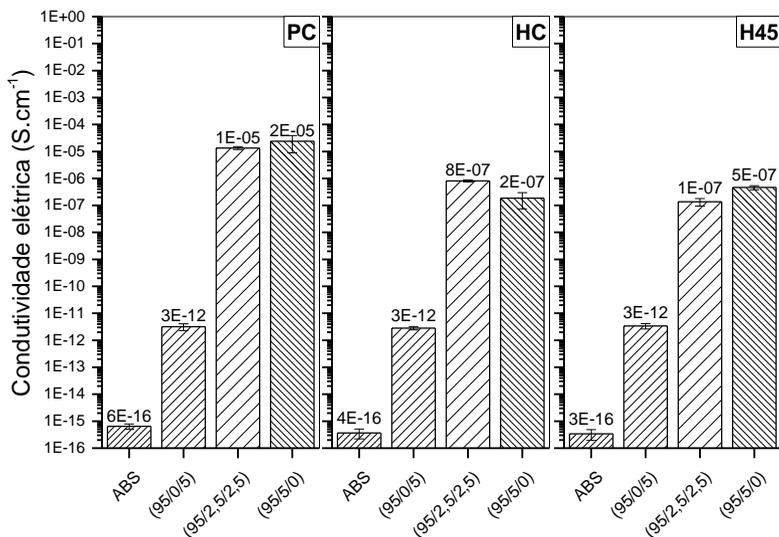
Figura 57 - Condutividade elétrica das amostras de ABS e compostos ternários de ABS/CNT/CB, contendo 3 % massa total de aditivo produzidas via FFF, em função da razão mássica dos aditivos para as três orientações de impressão com tamanho de camada de 0,2 mm.



Fonte: desenvolvida pela autora

A condutividade elétrica dos compostos ternários com 5 % massa total de aditivo (Figura 58) seguiu a mesma tendência, em relação à influência da forma de impressão, que os compostos com 3 % massa, de forma que a orientação PC apresentou maior condutividade que HC e H45. Observa-se que a condutividade elétrica aumentou com a adição de CNTs em relação aos compostos contendo somente CB, porém os valores para os compostos com 1,5; 2,5; 3 e 5 % massa de CNTs são semelhantes. Por outro lado, a amostra PC com 3 % massa total de aditivo apresentou um aumento de duas ordens de grandeza quando a quantidade de CNTs aumentou de 1,5 para 3 % massa.

Figura 58 - Condutividade elétrica das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, contendo 5 % massa total de aditivo, produzidas via FFF, em função da razão mássica dos aditivos para as três orientações de impressão com tamanho de camada de 0,2 mm.



Fonte: desenvolvida pela autora

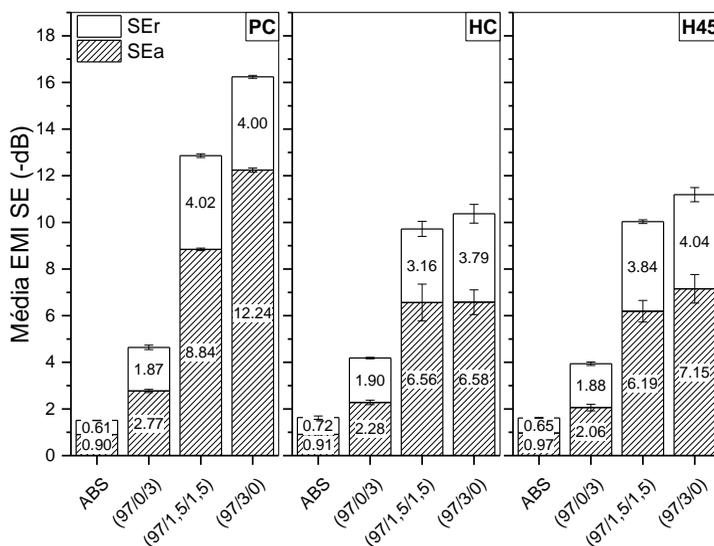
4.3.2.3 Eficiência de blindagem eletromagnética das amostras fabricadas via FFF

A eficiência de blindagem média das amostras produzidas por FFF de ABS e de ABS/CNT/CB com 3 % massa total de aditivo e diferentes orientações de impressão, com tamanho de camada de 0,2 mm, é apresentada na Figura 59. É importante lembrar que a passagem da onda eletromagnética atravessa as amostras HC e H45 na direção Z e a amostra PC na direção Y, conforme a Figura 56.

Observa-se que EMI SE é dependente da composição dos compósitos, da condutividade elétrica, e da orientação de impressão. Assim, como demonstrado para a condutividade elétrica, a eficiência média total dos compósitos aumenta com a incorporação de CNTs na matriz para todas as amostras obtidas por FFF. Este comportamento está relacionado com o fato de os CNTs apresentarem maior condutividade elétrica e maior razão de aspecto, o que facilita a interação da onda eletromagnética com as partículas.

Quanto aos parâmetros construtivos do processo de FFF, a amostra PC apresenta uma eficiência mais elevada que HC e H45, o que já era esperado, uma vez que o mesmo comportamento foi observado para a condutividade elétrica (Figura 57 e Figura 58). Os valores de atenuação das amostras PC apresentaram uma redução de 44% para (97/1,5/1,5) %massa e de 49% para (97/3/0) %massa quando comparados com os valores obtidos pelas amostras de moldagem por compressão.

Figura 59 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, com 3 % massa total de aditivo, produzidas via FFF com camada de 0,2 mm.

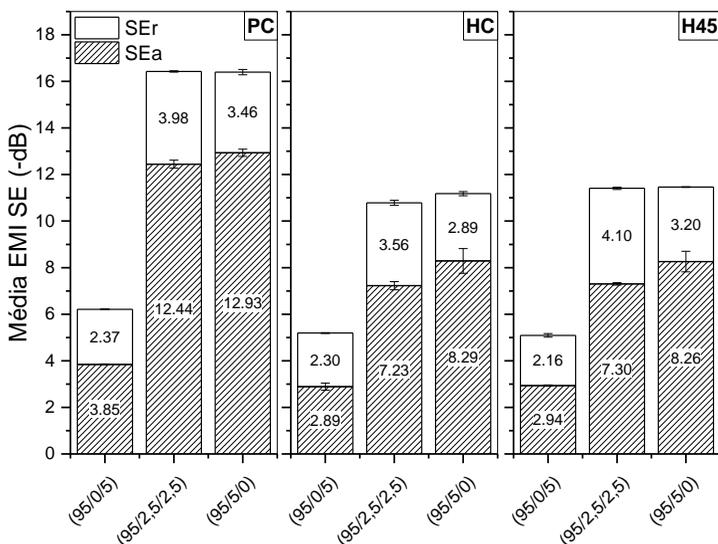


Fonte: desenvolvida pela autora

A eficiência de blindagem média das amostras com tamanho de camada de 0,2 mm e 5 % massa total de aditivos é apresentada na Figura 60. Assim como para as amostras com 3 % massa, a EMI SE das amostras produzidas na orientação PC é maior que as apresentadas por HC e H45. Quanto à composição, é interessante observar que os valores apresentados pelos compósitos com (95/2,5/2,5) % massa e (95/5/0) % massa são muito próximos, aproximadamente -16 dB para as amostras com orientação PC e -11 dB para as amostras HC e H45.

A dependência entre os parâmetros construtivos e a blindagem eletromagnética também foi analisada por Viskadourakis et al. (2017). No estudo os autores observaram que mudando a superfície da amostra, neste caso adicionando pirâmides em uma superfície inicialmente plana, resulta em um aumento significativo na EMI SE das amostras. Estes resultados demonstram a importância, e necessidade, de se estudar a geometria dos componentes a fim de obter aquele com melhores propriedades.

Figura 60 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS e compósitos ternários de ABS/CNT/CB, com 5 % massa total de aditivo, produzidas via FFF com camada de 0,2 mm.



Fonte: desenvolvida pela autora

Da mesma forma que nas amostras fabricadas pelo processo de moldagem por compressão, o mecanismo de atenuação da radiação eletromagnética por absorção é predominante, para todas as amostras de FFF analisadas. A contribuição da atenuação por absorção das amostras de PC, HC e H45 com 3 % massa total de aditivo foi de 60 a 70%, de 55 a 68% e de 52 a 64%, respectivamente. Já no caso das amostras com 5 % massa de aditivo a atenuação por absorção ficou entre 62 e 79% (PC), 56 e 74% (HC) e entre 58 e 72% (H45).

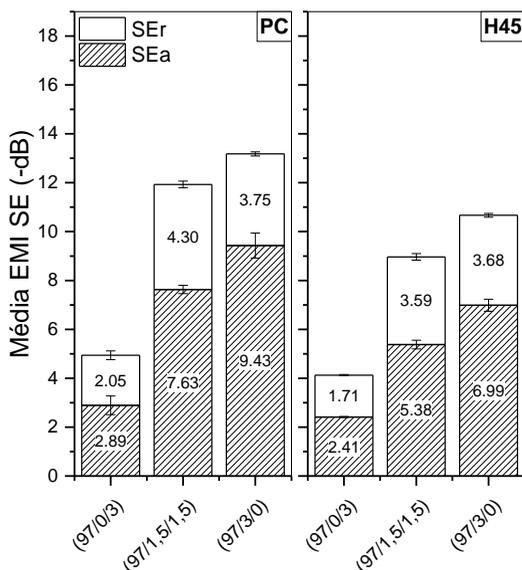
Além da influência da orientação de impressão, outro parâmetro de processo analisado foi o tamanho da camada. De acordo com a

literatura, espera-se que a presença de um maior número de camadas em uma amostra resulte em maior eficiência de blindagem (PARK et al., 2009; TONG, 2009). Por este motivo foram manufaturadas amostras na orientação PC e H45 com incremento (ou tamanho) de camada de 0,1 mm, dessa forma, para uma mesma espessura (neste caso 2 mm) será necessário o dobro de camadas.

A Figura 61 apresenta os valores de blindagem eletromagnética média para as amostras de PC e H45 dos compósitos de ABS/CNT/CB com 3 % massa e tamanho de camada de 0,1 mm. A orientação HC não foi avaliada nesta etapa, pois as amostras com tamanho de camada de 0,2 mm apresentaram resultados de blindagem semelhantes ao H45.

Para as amostras analisadas, o aumento do número de camadas não gerou grande mudança nos valores de blindagem eletromagnética. No caso da orientação PC e composição (97/3/0) % massa a blindagem diminuiu ligeiramente, passando de -16,24 dB para -13,18 dB, para camadas de 0,2 e 0,1 mm respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento do número de defeitos (vazios) presentes entre as camadas, o que facilitou a passagem da onda eletromagnética.

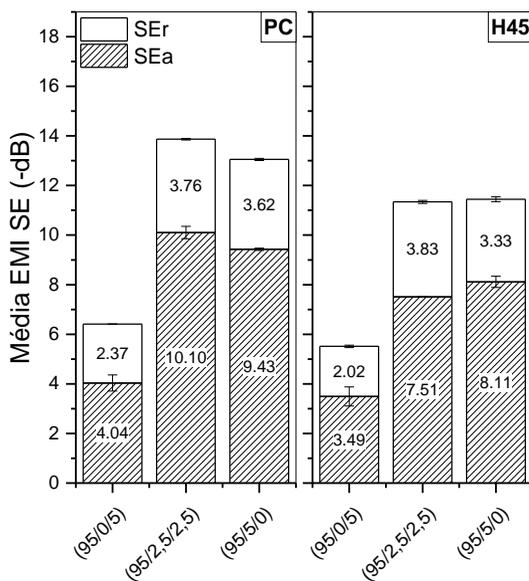
Figura 61 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS/CNT/CB 3 % massa total de aditivos produzidas via FFF com camada de 0,1 mm.



Fonte: desenvolvida pela autora

Para os compósitos com 5 % massa de aditivo e tamanho de camada de 0,1 mm (Figura 62), os resultados obtidos seguiram a mesma tendência que os compósitos com 3 % massa. Exceto que neste caso, os compósitos com (95/2,5/2,5) % massa e (95/5/0) % massa apresentaram uma ligeira diminuição nos valores de blindagem, passando de -16 dB para -13 dB com o aumento do número de camadas.

Figura 62 - Eficiência de blindagem média das amostras de ABS/CNT/CB 5 % massa total de aditivo produzidas via FFF com camada de 0,1 mm.

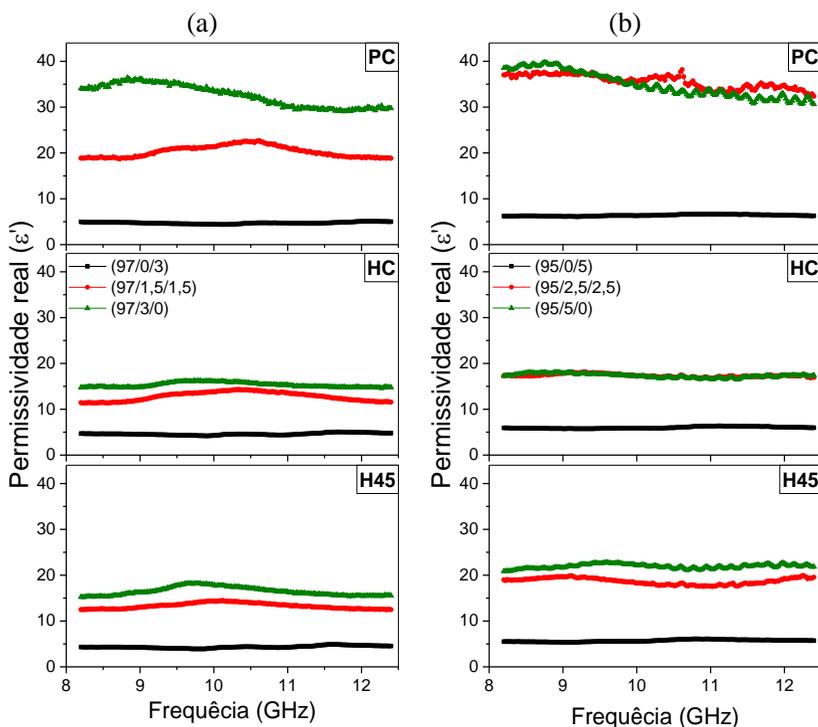


Fonte: desenvolvida pela autora

As permissividades real e imaginária dos compósitos impressos (tamanho de camada de 0,2 mm), com 3 e 5 % massa total de aditivos, são apresentadas na Figura 63 e na Figura 64, respectivamente. Ambas as curvas de ϵ' e ϵ'' não apresentam dependência com a frequência e, como esperado, aumentam com o aumento da quantidade de nanotubos presente na matriz. Este comportamento é mais visível para as amostras PC devido à maior condutividade elétrica e eficiência de blindagem exibida pela mesma. Além disso, pode-se observar que os valores de permissividade para os compósitos com 3 e 5 % massa são bastante semelhantes, para as amostras com orientação HC e H45. Para as amostras com orientação PC os valores apresentados são ligeiramente

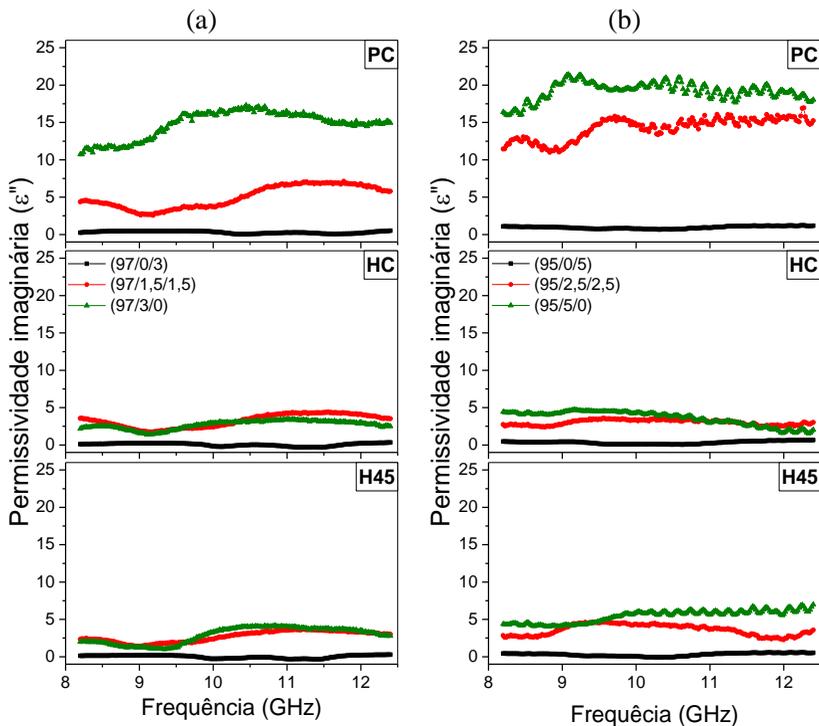
mais elevados para os compósitos com 5 % massa total, especialmente para os compósitos de ABS/CNT/CB com (95/2,5/2,5) % massa e (95/5/0) % massa. A permissividade dielétrica, assim como nas amostras por compressão, apresenta valores mais elevados que a permissividade imaginária para todas as composições e orientações, o que é um comportamento esperado para materiais dielétricos (GIANNOUKOS; MIN; RANG, 2017).

Figura 63 – Permissividade dielétrica (ϵ') em função da frequência das amostras de ABS/CNT/CB (a) 3 % massa e (b) 5 % massa total de aditivos produzidas via FFF com três orientações de impressão com tamanho de camada de 0,2 mm.



Fonte: desenvolvida pela autora

Figura 64 - Permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência das amostras de ABS/CNT/CB (a) 3 % massa e (b) 5 % massa total de aditivos produzidas via FFF com três orientações de impressão diferentes e tamanho de camada de 0,2 mm.



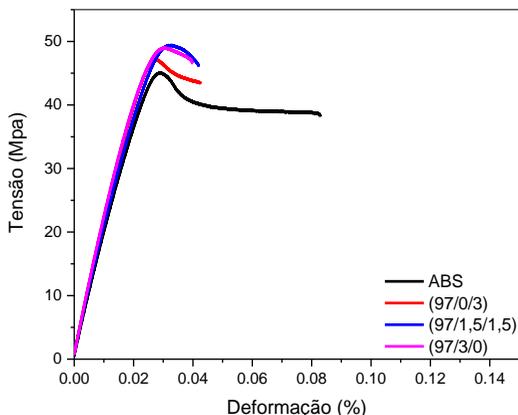
Fonte: desenvolvida pela autora

4.3.3 Comparação entre as propriedades mecânicas dos filamentos e das amostras fabricadas via FFF

Os efeitos da incorporação de CNTs e CB nas propriedades mecânicas do ABS e da orientação de impressão nas amostras de FFF foram analisados a partir dos ensaios de tração e de fluência. O ensaio de tração foi realizado nos filamentos e amostras de FFF dos compósitos com 3 % massa total de aditivo. Foram analisados o módulo elástico (E), a tensão máxima (σ_{\max}) e a deformação na ruptura (ϵ_r). A Figura 65 apresenta as curvas tensão-deformação dos filamentos de ABS e dos compósitos com 3 % massa total. Observa-se que a presença dos aditivos na matriz induz um aumento do módulo elástico e da tensão máxima dos

compósitos, porém diminuiu a deformação na ruptura. Este comportamento é esperado devido ao efeito de reforço causado pela incorporação de partículas duras na matriz de ABS.

Figura 65 – Curvas tensão-deformação dos filamentos de ABS e dos compósitos de ABS/CNT/CB com 3 % massa total e diferente frações de aditivos.



Fonte: desenvolvida pela autora

A Tabela 9 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos filamentos de ABS e compósitos com 3 % massa total. Assim como apresentado nas curvas tensão-deformação, houve um significativo aumento nos valores do módulo elástico dos compósitos quando comparados com o da matriz de ABS, sendo esse aumento de aproximadamente 6% para os compósitos de ABS/CNT/CB com (97/0/3) e (97/1,5/1,5) % massa, e de 10% para os compósitos com (97/3/0) % massa. Os valores de E obtidos para os compósitos não apresentam variação significativa entre eles.

A tensão máxima dos compósitos também foi significativamente mais alta que a da matriz, aumentando 5% para o ABS/CNT/CB (97/0/3) % massa, e 10% para os compósitos com (97/1,5/1,5) e (97/3/0) % massa. O aumento da tensão na ruptura é maior para os compósitos que possuem CNTs na composição do que aqueles com CB, devido à maior razão de aspecto dos CNTs. A maior razão de aspecto gera maior eficiência de reforço, pois possui maior transferência de tensão da matriz para os CNTs.

Os valores de deformação na ruptura apresentaram maior variação, principalmente para a matriz de ABS, o que dificulta a interpretação dos resultados. Porém, existe a tendência da matriz de

ABS apresentar uma maior deformação, enquanto o ABS/CNT/CB (97/0/3) é o que apresenta menor deformação. O comportamento dos compósitos pode estar relacionado com a presença de micro-vazios no filamento, como demonstrado anteriormente, o que cria pontos de tensão que tendem a fragilizar a amostra.

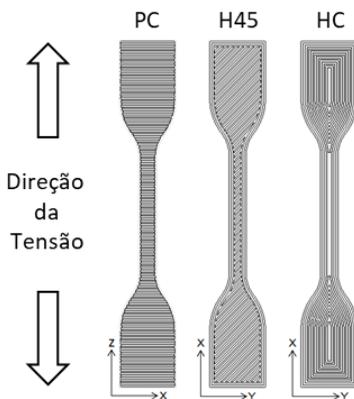
Tabela 9 - Módulo elástico (E), a tensão máxima (σ_{\max}) e a deformação na ruptura (ϵ_r) dos filamentos de ABS e ABS/CNT/CB 3 %massa total de aditivos.

Amostras ABS/CNT/CB (%massa)	E (MPa)	Tensão máxima (MPa)	ϵ_r (%)
100/0/0	2093 ± 30	45,1 ± 0.1	5,1 ± 2,0
97/0/3	2220 ± 53	47,5 ± 0.5	3,8 ± 0,4
97/1,5/1,5	2226 ± 40	49,6 ± 0.5	4,6 ± 0,8
97/3/0	2319 ± 87	49,8 ± 0.6	4,3 ± 0,4

Fonte: desenvolvida pela autora

As amostras impressas dos compósitos de ABS/CNT/CB com 3 %massa de aditivo, nas três orientações de impressão, utilizadas no ensaio de tração são apresentadas na Figura 66. É importante ressaltar que a tensão foi aplicada na direção X para as orientações H45 e HC, e na direção Z para a orientação PC, de forma que, para as amostras PC a tensão é aplicada na direção de deposição das camadas, enquanto que para as amostras H45 e HC a tensão é aplicada na direção de deposição dos filamentos.

Figura 66 – Esquema das amostras de FFF para ensaio de tração, nas três orientações de impressão: PC; HC; e H45.



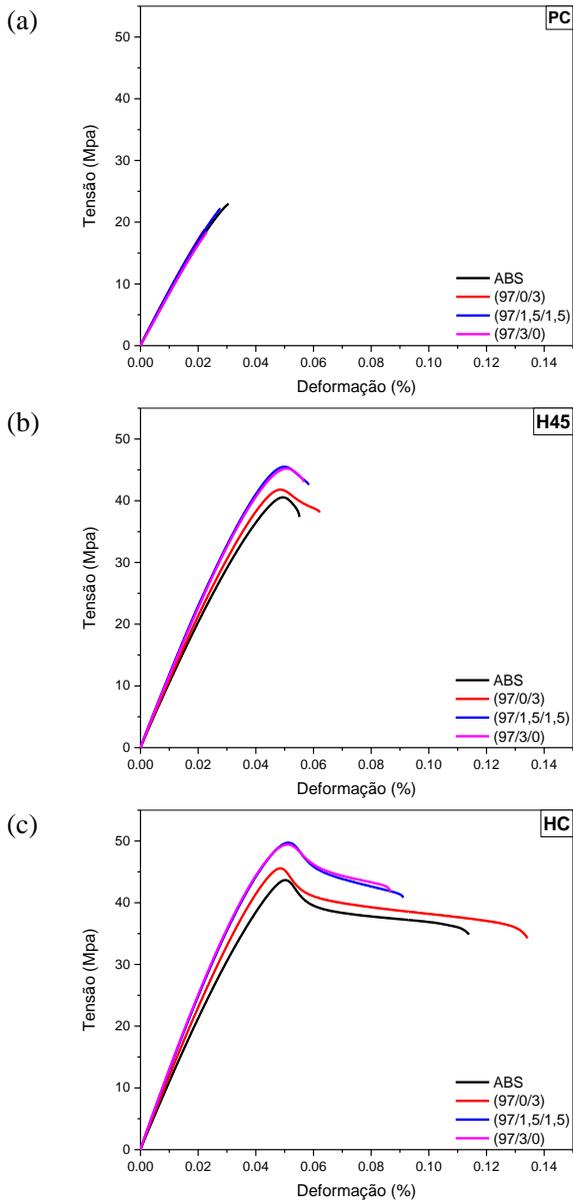
Fonte: desenvolvida pela autora

A Figura 67 apresenta as curvas de tensão-deformação das amostras. Os valores das propriedades mecânicas (módulo elástico, tensão máxima e deformação na ruptura) destas amostras são apresentados na Tabela 10. É importante destacar que os valores apresentados pelas amostras de FFF apresentaram maior desvio padrão quando comparadas com os filamentos. Esta variação está relacionada com o fato de o comportamento mecânico das amostras ser influenciado pela orientação de impressão, adesão entre as camadas, anisotropia, e defeitos presentes nas amostras.

O módulo elástico, a tensão máxima e deformação na ruptura foram menores para a configuração PC, pois o mesmo apresentou comportamento frágil durante o ensaio [Figura 67(a)]. Este comportamento está relacionado com o fato de que a tensão aplicada na amostra foi na direção de crescimento das camadas, de forma que o ensaio analisou as propriedades da adesão das camadas e não propriamente do material. Enquanto que para as configurações HC e H45 a tensão foi aplicada na direção do filamento e por isso ambas apresentaram valores de módulo elástico semelhante e mais elevado quando comparado ao PC. Porém, quando comparados os valores de tensão máxima e deformação na ruptura das orientações HC e H45, nota-se que HC apresentou valores significativamente maiores que H45 devido, provavelmente, à orientação de deposição dos filamentos. Os menores valores foram apresentados pela amostra PC, devido ao seu comportamento frágil. Comportamento semelhante foi obtido por Dul, Fambri e Pegoretti (2016), com compósitos de ABS e 4 % massa de grafeno. Neste estudo os autores observaram que as amostras impressas na direção perpendicular apresentaram menor valor de tensão máxima e deformação na ruptura.

Em relação à influência da composição nas propriedades mecânicas das amostras, considerando a mesma orientação de impressão, observa-se que, de modo geral, o módulo elástico não apresentou variação significativa entre as composições, em qualquer orientação. Quanto à tensão máxima, houve um aumento desta propriedade com a inclusão dos aditivos para as orientações HC e H45, enquanto que para o PC a tensão máxima foi bastante baixa devido ao comportamento frágil do mesmo. As maiores variações foram obtidas pelos compósitos ABS/CNT/CB (97/3/0), com aumento de 14% (HC) e 12% (H45) em relação à matriz de ABS. Os compósitos ABS/CNT/CB (97/0/3) apresentaram aumento de 4% para ambas as orientações e os compósitos ABS/CNT/CB (97/1,5/1,5) apresentaram aumento de 12% para HC e 10% para H45.

Figura 67 - Curvas tensão-deformação das amostras impressas de ABS e ABS/CNT/CB com 3 % massa total de aditivo e diferente frações de aditivos.



Fonte: desenvolvida pela autora

Assim como para os filamentos, a presença de CNTs na matriz tende a aumentar as propriedades mecânicas, como a tensão na ruptura, das amostras, pois ocorre uma transferência de tensão da matriz para as partículas de CNTs.

Tabela 10 - Módulo elástico (E), a tensão máxima (σ_{\max}) e a deformação na ruptura (ϵ_r) das amostras de FFF de ABS e ABS/CNT/CB com 3 % massa total de aditivo e diferente orientações de impressão.

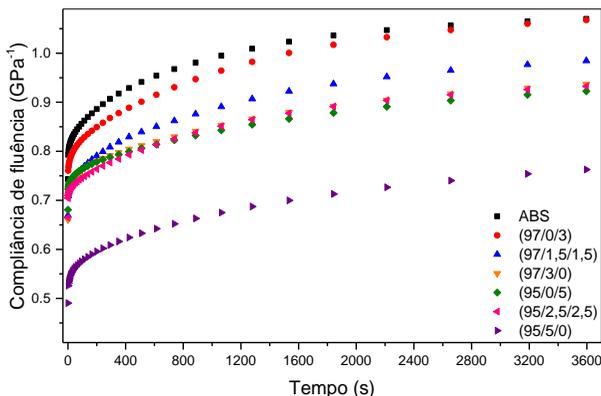
Impressão	Amostra	E (MPa)	Tensão (MPa)	ϵ_b (%)
	ABS/CNT/CB (%massa)			
HC	100/0/0	2113 ± 112	44,1 ± 0,4	16,8 ± 4,0
	97/0/3	2158 ± 240	45,8 ± 0,2	14,6 ± 1,0
	97/1,5/1,5	2295 ± 238	49,5 ± 0,6	9,1 ± 0,1
	97/3/0	2472 ± 153	50,5 ± 1,6	8,0 ± 1,0
H45	100/0/0	2196 ± 147	40,3 ± 0,2	5,3 ± 0,2
	97/0/3	2481 ± 174	41,9 ± 0,3	6,6 ± 0,3
	97/1,5/1,5	2565 ± 119	44,3 ± 1,3	5,9 ± 0,9
	97/3/0	2594 ± 153	45,2 ± 0,4	5,7 ± 0,3
PC	100/0/0	1734 ± 64	22,3 ± 1,2	3,0 ± 0,2
	97/0/3	1736 ± 141	15,7 ± 2,6	1,8 ± 0,3
	97/1,5/1,5	1621 ± 134	20,3 ± 0,2	2,7 ± 0,3
	97/3/0	1782 ± 178	16,6 ± 1,6	2,1 ± 0,1

Fonte: desenvolvida pela autora

Materiais poliméricos, quando em uso, podem apresentar comportamento de fluência mesmo em temperatura ambiente, limitando o uso destes materiais em certas aplicações. A fluência é a deformação lenta e contínua de um material quando o mesmo está sob influência de uma tensão constante (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2011; PEGORETTI, 2009). O estudo do comportamento em fluência dos compósitos de ABS/CNT/CB com 3 e 5 % massa total de aditivo foi avaliado em temperatura constante de 30 °C e tempo total de 3600s.

A compliância de fluência dos filamentos dos compósitos de ABS/CNT/CB com 3 e 5 % massa total de aditivo são apresentados na Figura 68. Observa-se que, como esperado, com a inclusão dos aditivos na matriz a rigidez da mesma aumenta e, conseqüentemente, a deformação do material diminui. O material com o menor valor de compliância foi o ABS/CNT/CB (95/5/0) % massa, pois a quantidade de nanotubos adicionada é bastante elevada, de forma que a tensão aplicada é parcialmente transferida para as fibras de nanotubos aumentando a resistência do material.

Figura 68 – Compliância de fluência em função do tempo dos filamentos de ABS e ABS/CNT/CB com diferentes composições.



A Tabela 11 apresenta os valores de compliância de fluência total, elástica e viscoelástica (após 3600 s) obtidas experimentalmente, assim como os parâmetros obtidos a partir do modelo de Burgers.

Tabela 11 – Parâmetros relacionados à compliância de fluência dos filamentos para diferentes composições de compósitos.

Amostras ABS/CNT/CB (%massa)	<i>Experimental</i>			<i>Modelo Burgers</i>			
	J_{elas}	J_{visc}	J_{total}	E_M	E_K	η_M	η_K
100/0/0	0,793	0,277	1,070	1,25	6,07	31671	1938
97/0/3	0,760	0,307	1,068	1,28	6,35	27600	2827
97/1,5/1,5	0,709	0,275	0,984	1,39	7,28	25325	2276
97/3/0	0,706	0,230	0,937	1,40	11,36	23377	1622
95/0/5	0,723	0,199	0,923	1,38	14,01	26256	2593
95/2,5/2,5	0,704	0,228	0,932	1,40	8,36	33658	3789
95/5/0	0,526	0,237	0,763	1,87	10,37	25117	2401

Fonte: desenvolvida pela autora

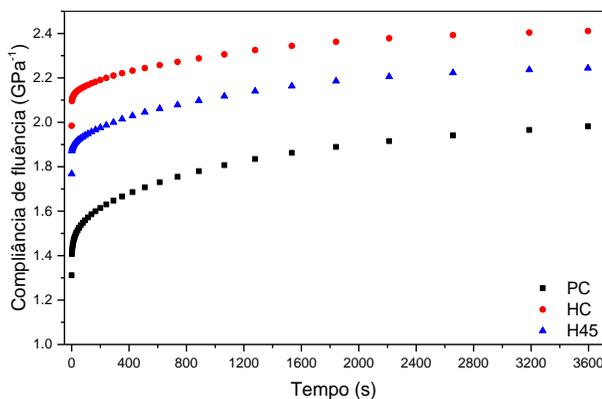
Observa-se que os módulos elásticos E_M e E_K aumentam com a inclusão de aditivos, quando comparado com os da matriz de ABS, o

que representa um aumento nas propriedades mecânicas. Entretanto, quando se compara os valores do coeficiente de viscosidade (η), observa-se uma maior variação nos valores, com η_K aumentando para quase todos os casos, e η_M diminuindo. Esta inconsistência nos resultados pode estar relacionada com a presença de defeitos nas amostras. Entretanto, ainda é possível inferir, com os resultados de fluência e tração, que ocorreu uma melhora na propriedade mecânica dos compósitos quando aditivos foram adicionados à matriz.

Assim como no ensaio de tração, o comportamento de fluência das amostras impressas apresentou maior variação nos resultados, quando comparado aos filamentos. Os valores de J_{elast} , J_{visc} e J_{total} das amostras impressas são apresentados na Tabela 12.

A Figura 69 apresenta as curvas de compliância de fluência das amostras impressas de ABS. Observa-se que existe diferença no comportamento das amostras dependendo da configuração de impressão. Para as amostras analisadas, a orientação PC foi a que apresentou a menor compliância de fluência, seguida da H45 e HC, nessa ordem. Resultados similares foram obtidos por Salazar-martín et al. (2018) para amostras de policarbonato, onde as amostras impressas tensionadas na direção Z apresentaram menor compliância de fluência, quando comparadas com as amostras tensionadas na direção X.

Figura 69 - Compliância de fluência em função do tempo da matriz de ABS manufaturada nas três orientações de impressão.



Fonte: desenvolvida pela autora

Tabela 12 - Parâmetros relacionados à compliância de fluência das amostras de FFF para diferentes orientações de impressão e composições.

Orientação	Amostras ABS/CNT/CB (%massa)	J_{elas}	J_{visc}	J_{total}
PC	100/0/0	1,408	0,575	1,982
	97/0/3	1,159	0,397	1,555
	97/1,5/1,5	1,007	0,530	1,537
	97/3/0	1,192	0,420	1,613
	95/0/5	0,957	0,369	1,326
	95/2,5/2,5	1,013	0,595	1,608
	95/5/0	1,042	0,615	1,657
HC	100/0/0	2,096	0,315	2,411
	97/0/3	1,907	0,264	2,171
	97/1,5/1,5	1,961	0,254	2,215
	97/3/0	1,704	0,277	1,981
	95/0/5	1,859	0,272	2,131
	95/2,5/2,5	1,926	0,197	2,123
	95/5/0	1,616	0,213	1,829
H45	100/0/0	1,872	0,372	2,244
	97/0/3	1,440	0,334	1,774
	97/1,5/1,5	1,677	0,344	2,021
	97/3/0	1,456	0,275	1,731
	95/0/5	1,504	0,291	1,795
	95/2,5/2,5	1,554	0,277	1,831
	95/5/0	1,435	0,297	1,733

Fonte: desenvolvida pela autora

Os compósitos impressos apresentaram comportamento semelhante à matriz de ABS. As figuras de compliância de fluência dos compósitos produzidos por FFF são apresentados no APÊNDICE C. O estudo do modelamento de Burgers para os compósitos não foi realizado, pois devido a grande variação dos valores obtidos experimentalmente pouco se poderia inferir através da análise dos parâmetros obtidos.

4.3.4 Considerações finais

Nesta etapa obtiveram-se filamentos de compósitos de ABS/CB, ABS/CNT e ABS/CNT/CB pelo processo de extrusão e amostras fabricadas pela da técnica de FFF. Foram manufaturadas amostras com três parâmetros construtivos diferentes denominados, neste trabalho, PC, HC e H45. Essas foram analisadas quanto à propriedades elétricas, eletromagnéticas e mecânicas. Observou-se que as propriedades dessas amostras são fortemente dependentes dos parâmetros construtivos, e que os valores obtidos para essas propriedades são menores do que os apresentados pelos filamentos extrudados e amostras fabricadas por moldagem por compressão com a mesma composição. A diminuição do valor das propriedades está relacionada com a presença de defeitos (vazios entre camadas) inerentes ao processo de fabricação por FFF. A amostra PC foi a que apresentou melhor condutividade elétrica e eficiência de blindagem, como valores máximos de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e -16 dB para os compósitos com 5 % massa de CNTs. Porém, em relação às propriedades mecânicas, a amostra PC apresentou comportamento frágil, uma vez que a aplicação da tensão foi na mesma direção de crescimento das camadas. Para este caso específico, avaliou-se a força de adesão entre as camadas da amostra. As configurações HC e H45 apresentaram resultados semelhantes entre si, tanto para condutividade elétrica quanto para EMI SE. Quanto à análise de tração, HC apresentou valores um pouco maiores que H45. A incorporação de aditivos condutores, de modo geral, resultou no aumento das propriedades analisadas quando comparado com a matriz de ABS.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo foram obtidas amostras produzidas via fabricação por fusão de filamento (FFF) a partir de compósitos de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) com nanotubos de carbono e negro de fumo (ABS/CNT/CB) para aplicação em blindagem eletromagnética.

Inicialmente avaliou-se a influência da incorporação dos CNTs e do CB nas propriedades elétricas, eletromagnéticas, reológicas e mecânicas dos compósitos obtidos. A partir dos resultados concluiu-se que os compósitos contendo CNTs (ABS/CNT) apresentaram propriedades elétricas e eletromagnéticas superiores, quando comparados com os compósitos de ABS/CB. Em relação às propriedades reológicas, os resultados demonstraram que a incorporação dos aditivos resultou no aumento da viscosidade dos compósitos e na diminuição do índice de fluidez (MFI) em relação à matriz de ABS, com o ABS/CNT apresentando maior viscosidade e menor MFI quando comparado com o ABS/CB.

Para a obtenção de compósitos ternários de ABS/CNT/CB optou-se pelas composições de 1, 3 e 5 % massa de aditivo condutor, devido à melhor relação entre EMI SE e MFI apresentada pelos compósitos binários de ABS/CNT e ABS/CB. Além das diferentes composições, diferentes razões entre CNT:CB (25:75, 50:50 e 75:25) foram utilizadas e os seus resultados comparados com os compósitos binários. Concluiu-se que os CNTs exercem forte influência nas propriedades dos compósitos ternários. Assim, os valores de condutividade elétrica, EMI SE e propriedades reológicas foram basicamente dependentes da quantidade de CNTs incorporada, com o CB apresentando pouca influência nos compósitos ternários.

Em uma última etapa, foram obtidas amostras de CPCEs a partir da tecnologia de fabricação por fusão de filamentos (FFF). Para tal foram escolhidos os compósitos binários com 3 e 5 % massa e os compósitos ternários com composições de (97/1,5/1,5) e (95/2,5/2,5) % massa. Os resultados demonstraram a viabilidade de utilização do processo de FFF na fabricação de peças e componentes de compósitos poliméricos para a blindagem contra a interferência eletromagnética, e a partir dos mesmos conclui-se:

- I. A condutividade elétrica, eficiência de blindagem eletromagnética e propriedades mecânicas foram superiores para os compósitos contendo maior concentração de CNTs na composição;

- II. A condutividade elétrica, eficiência de blindagem eletromagnética e propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelos parâmetros construtivos;
- III. Amostras de compósitos contendo maior quantidade de camadas depositadas, para uma mesma espessura, apresentaram valores de eficiência de blindagem similares aos apresentados pelas amostras com menor número de camadas;
- IV. A amostra PC apresentou maior condutividade e eficiência de blindagem, quando comparada com as geometrias HC e H45.

Finalmente, pode-se concluir, com o presente estudo, que componentes de compósitos de ABS/CNT e ABS/CNT/CB manufacturados a partir da tecnologia de FFF apresentam o potencial para utilização em blindagem eletromagnética.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Avaliar a influência de diferentes parâmetros construtivos nas propriedades e na eficiência de blindagem eletromagnética das amostras produzidas por FFF;
- Avaliar a influência de outras geometrias na eficiência de blindagem eletromagnética das amostras produzidas por FFF;
- Analisar a possibilidade de produzir amostras via FFF com gradiente de composição entre as camadas;
- Analisar com maior profundidade as propriedades mecânicas das amostras produzidas por FFF;
- Avaliar a viabilidade do uso da tecnologia de FFF para a produção de peças e componentes para blindagem eletromagnética com diferentes matrizes poliméricas e aditivos condutores.

REFERÊNCIAS

AARON JENNINGS. Polymaker **New Product Launch: Polysupport and New Colour Selection in Polymax**. 2015. Disponível em: <<http://www.polymaker.com/newproduct-launch-polysupport-and-new-colour-selection-in-polymax/>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

ACCORSI, J.; YU, M. Carbon black. In: PRITCHARD, Geoffrey (Ed.). **Plastics Additives**. Si: Springer Netherlands, 1998. p. 153-161.

AHN, S.J.; KIM, B.K.; LEE, K.H.; JEONG, H.M. Morphology and Physical Properties of ABS/NBR: The Effect of Melt Viscosity of SAN and the Content of NBR. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 39, n. 5&6, p.691-700, 2000. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/mb-100102480>.

ALIG, I.; SKIPA, T.; LELLINGER, D.; PÖTSCHKE, P. Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy. **Polymer**, v. 49, n. 16, p.3524-3532, 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.037>.

ALIG, I.; PÖTSCHKE, P.; LELLINGER, D.; SKIPA, Tetyana; PEGEL, Sven; KASALIWAL, Gaurav R.; VILLMOW, Tobias. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. **Polymer**, v.53, n. 1, p. 4-28, 2012.

AL-SALEH, M.H.. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 205, p.78-84, 2015a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.03.032>.

AL-SALEH, M.H.. Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 209, p.41-46, 2015b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.06.023>.

AL-SALEH, M.H.; SAADEH, W.H.. Hybrids of conductive polymer nanocomposites. **Materials & Design**, v. 52, p.1071-1076, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.072>.

AL-SALEH, M.H.; SAADEH, W.H.; SUNDARARAJ, U.. EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: A comparative study. **Carbon**, v. 60, p.146-156, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.008>.

AL-SALEH, M.H.; SUNDARARAJ, U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, v. 47, n. 7, p.1738-1746, 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.030>.

AL-SALEH, M.H.; SUNDARARAJ, U. Microstructure, electrical, and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube/acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 19, p.1356-1362, 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.23129>.

ANTUNES, R.A.; DE OLIVEIRA, M.C.L.; ETT, G.; ETT, V. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 6, p.2945-2961, 2011.

AOKI, Y. Rheological properties of abs polymer melts having a good dispersion of rubber particles. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 22, n. 1, p.91-99, 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(86\)80005-2](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(86)80005-2).

AYATOLLAHI, M.R.; SHADLOU, S.; SHOKRIEH, M.M.; CHITSAZZADEH, M.. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p.548-556, ago. 2011.

BADE, L.; HACKNEY, P. M.; SHYHA, I.; BIRKETT, M.. Investigation into the Development of an Additive Manufacturing Technique for the Production of Fibre Composite Products. **Procedia Engineering**, v. 132, p.86-93, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.483>.

BÄHR, F.; WESTKÄMPER, E. Correlations between Influencing Parameters and Quality Properties of Components Produced by Fused Deposition Modeling. **Procedia Cirp**, v. 72, p.1214-1219, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2018.03.048>.

BALOGUN, Y.A.; BUCHANAN, R.C. Enhanced percolative properties from partial solubility dispersion of filler phase in conducting polymer composites (CPCs). **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 6, p.892-900, 2010.

BELLEHUMEUR, C.; LI, L.; SUN, Q.; GU, P. Modeling of Bond Formation Between Polymer Filaments in the Fused Deposition Modeling Process. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 6, n. 2, p.170-178, 2004.

BOURBIGOT, S.; GILMAN, J.W.; WILKIE, C.A.. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 3, p.483-492, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.01.006>.

BYJU'S THE LEARNING APP. **Byju's The Learning App:** Characteristics of Electromagnetic Waves. 2018. Disponível em: <<https://byjus.com/physics/characteristics-of-em-waves/>>. Acesso em: 14 ago. 2018.

CHACÓN, J.M.; CAMINERO, M.A.; GARCÍA-PLAZA, E.; NÚÑEZ, P.J.. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. **Materials & Design**, v. 124, p.143-157, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.065>.

CHEN, J.; SHI, Y.-Y.; YANG, J.-H.; ZHANG, N.; HUANG, T.; CHEN, C.; WANG, Y.; ZHOU, Z.-W.. A simple strategy to achieve very low percolation threshold via the selective distribution of carbon nanotubes at the interface of polymer blends. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 42, p.22398-22404, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

CHEN, J.; DU, X.-C.; ZHANG, W.-B.; YANG, J.-H.; ZHANG, N.; HUANG, T.; WANG, Y. Synergistic effect of carbon nanotubes and carbon black on electrical conductivity of PA6/ABS blend. **Composites Science and Technology**, v. 81, p.1-8, 2013.

CHEN, L.F.; ONG, C.K.; NEO, C.P.; VARADAN, V.V.; VARADAN, V.K.. Electromagnetic Properties of Materials. In: **Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization**. Chichester: Wiley, 2004. Cap. 1. p. 1-34.

CHUNG, D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, v. 39, n. 2, p.279-285, 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00184-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00184-6)

DE LEON, A.C.; CHEN, Q.; PALAGANAS, N.B.; PALAGANAS, J.O.; MANAPAT, J.; ADVINCULA, R.C.. High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 103, p.141-155, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.010>.

DENG, H.; SKIPA, T.; ZHANG, R.; LELLINGER, D.; BILOTTI, E.; ALIG, I.; PEIJS, T. Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites. **Polymer**, v. 50, n. 15, p.3747-3754, 2009.

DUL, S.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A.. Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 85, p.181-191, 2016.

DUL, S.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A.. Filaments Production and Fused Deposition Modelling of ABS/Carbon Nanotubes Composites. **Nanomaterials**, v. 8, n. 49 (25 pp), 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano8010049>.

GALVAN, D.; CARNEIRO, F.; MAZZUCCO, M.; BARTOLI, J.R.; D'ÁVILA, M.A.; MORALES, A.R.; FERNANDES, E.G. Effect of Organoclay Mixture on the Rheological Properties of ABS-Clay Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p.167-172, 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.201100165>.

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

GARCÍA, M.G.T.; SCHLATTER, M.; CABRERA, F.M.; MANZANARES, J.T.; HANAFI, I. Recycling of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Using Injection Moulding Machine. **Procedia Technology**, v. 22, p.399-406, 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.protcy.2016.01.068>.

GARCÍA-FONTE, X.; ARES-PERNAS, A.; CERECEDO, C.; VALCÁRCEL, V.; ABAD, M.J. Influence of phase morphology on the rheology and thermal conductivity of HDPE/PA6 immiscible blends with alumina whiskers. **Polymer Testing**, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.08.012.

GIANNOUKOS, G.; MIN, M.; RANG, T.. Relative complex permittivity and its dependence on frequency. **World Journal of Engineering**, v. 14, n. 6, p.532-537, 2017. Emerald.
<http://dx.doi.org/10.1108/wje-01-2017-0007>.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B.. Introduction and Basic Principles. **Additive Manufacturing Technologies**, p.1-18, 2015.
http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3_1.

GUO, N.; LEU, M.C.. Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexural strength of bipolar plates fabricated using selective laser sintering. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p.3558-3566, 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.058>.

GROSSIORD, N.; KIVIT, P.J.J.; LOOS, J.; MEULDIJK, J.; KYRYLYUK, A.V.; VAN DER SCHOOT, P.; KONING, C.E.. On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 12, p.2866-2872, 2008

HAN, M.S.; LEE, Y.K.; LEE, H.S.; YUN, C.H.; KIM, W.N.. Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 22, p.4649-4656, 2009.

HUANG, J.-C.. EMI shielding plastics: A review. **Advances in Polymer Technology**, v. 14, n. 2, p.137-150, 1995. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/adv.1995.060140205>.

HUANG, J.-C.. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances In Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p.299-313, 2002.

INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION (ICBA). **What is Carbon Black?:** General Information. 2016. Disponível em: <<http://www.carbon-black.org/index.php/what-is-carbon-black>>. Acesso em: 27 ago. 2018.

ISO 527-1:2012, Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles, 2 ed, pp. 23, 2012.

ISO/ASTM 52900:2015 (ASTM F2792), Additive manufacturing - General principles – Terminology, 1 ed, pp. 19, 2015.
<https://www.iso.org/standard/69669.html>.

IVANOVA, O.; WILLIAMS, C.; CAMPBELL, T.. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. **Rapid Prototyping Journal**, v. 19, n. 5, p.353-364, 2013. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/rpj-12-2011-0127>.

JANDA, N.B.; KEITH, J.M.; KING, J.A.; PERGER, W.F.; OXBY, T.J.. Shielding-effectiveness modeling of carbon-fiber/nylon-6,6 composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 1, p.62-69, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.21426>.

JYOTI, J.; BASU, S.; SINGH, B.P.; DHAKATE, S.R.. Superior mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube reinforced acrylonitrile butadiene styrene high performance composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 83, p.58-65, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.055>.

KANDAR, M.I.M.; AKIL, H.M.. Application of Design of Experiment (DoE) for Parameters Optimization in Compression Moulding for Flax Reinforced Biocomposites. **Procedia Chemistry**, v. 19, p.433-440, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.035>.

KASALIWAL, G.R.; VILLMOW, T; PEGEL, S; PÖTSCHKE, P. Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melts. In: MCNALLY, T.; PÖTSCHKE, P. (Ed.). **Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications**. Woodhead Publishing Limited, 2011a. Cap. 4. p. 92-132. (Composites Science and Engineering).

KASALIWAL, G.R.; GÖLDEL, A.; PÖTSCHKE, P.; HEINRICH, G.. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. **Polymer**, v. 52, n. 4, p.1027-1036, 2011b.

KASALIWAL, G.; GÖLDEL, A.; PÖTSCHKE, P.. Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 6, p.3494-3509, 2009.

KASHI, S.; GUPTA, R.K.; BAUM, T.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S.N.. Dielectric properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of graphene-based biodegradable nanocomposites. **Materials & Design**, v. 109, p.68-78, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.062>.

KAUR, M.; KAKAR, S.; MANDAL, D.. Electromagnetic interference. **2011 3rd International Conference on Electronics Computer Technology**, Kanyakumari, 2011, pp. 1-5. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/icectech.2011.5941844>.

KIM, J.; SON, Y.. Effects of matrix viscosity, mixing method and annealing on the electrical conductivity of injection molded polycarbonate/MWCNT nanocomposites. **Polymer**, v. 88, p.29-35, 2016.

KIM, M.; SUNG, D.H.; KONG, K.; KIM, N.; KIM, B.J.; PARK, H.W.; PARK, Y.B.; JUNG, M.; LEE, S.H.; KIM, S.G.. Characterization of resistive heating and thermoelectric behavior of discontinuous carbon fiber-epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 90, p.37-44, 2016. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.11.037>.

KUESTER, S.. **Preparação e Caracterização de compósitos de Poli(estireno-B-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido ou negro de fumo condutor**. 2013. 93 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

KUESTER, S; MERLINI, C.; BARRA, G.M.O.; FERREIRA JR, J.C.; LUCAS, A.; DE SOUZA, A.C.; SOARES, B.G.. Processing and characterization of conductive composites based on poly(styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) (SEBS) and carbon additives: A comparative study of expanded graphite and carbon black. **Composites Part B: Engineering**, v. 84, p.236-247, 2016a. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.001>.

KUESTER, S.; BARRA, G.M.O.; FERREIRA JR, J.C.; SOARES, B.G.; DEMARQUETTE, N.R.. Electromagnetic interference shielding and electrical properties of nanocomposites based on poly (styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) and carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, v. 77, p.43-53, 2016b. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.020>.

KUESTER, S.; DEMARQUETTE, N.R.; FERREIRA JR, J.C.; SOARES, B.G.; BARRA, G.M.O. Hybrid nanocomposites of thermoplastic elastomer and carbon nanoadditives for electromagnetic shielding. **European Polymer Journal**, v. 88, p.328-339, 2017.

Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.023>.

KUMAR, B.S.; BALACHANDAR, S.. A Study on the Influence of Hot Press Forming Process Parameters on Flexural Property of Glass/PP Based Thermoplastic Composites Using Box-Behnken Experimental Design. **Isrn Materials Science**, v. 2014, p.1-6, 2014. Hindawi Publishing Corporation.

LEIGH, S.J.; BRADLEY, R.J.; PURSELL, C.P.; BILLSON, D.R.; HUTCHINS, D.A.. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. **Plos One**, v. 7, n. 11, p.1-6, 2012. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0049365>.

LEYVA, M.E.; BARRA, G.M.O.; MOREIRA, A.C.F.; SOARES, B.G.; KHASTGIR, D.. Electric, dielectric, and dynamic mechanical behavior of carbon black/styrene-butadiene-styrene composites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 23, p.2983–2997, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10627>.

LI, G.; LEE-SULLIVAN, P; THRING, R.W. Determination of Activation Energy for Glass Transition of an Epoxy Adhesive Using Dynamic Mechanical Analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 2, p. 377-390, 2000. Springer Nature America, Inc. <https://doi.org/10.1023/A:1010120921582>

LI, T; ASPLER, J.; KINGSLAND, A.; CORMIER, L.M.; ZOU, X.. 3D Printing – A Review of Technologies, Markets, and Opportunities for the Forest Industry. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes**, v. 5, n. 2, p.30-37, 2016.

LIEBSCHER, M.; TZOUNIS, L; PÖTSCHKE, P.; HEINRICH, G.. Influence of the viscosity ratio in PC/SAN blends filled with MWCNTs on the morphological, electrical, and melt rheological properties. **Polymer**, v. 54, n. 25, p.6801-6808, 2013.

LIU, X.; KRÜCKEL, J.; ZHENG, G.; SCHUBERT, D.W.. Electrical conductivity behaviour of sheared poly(methyl methacrylate)/carbon black composites. **Composites Science and Technology**, v.100, p.99-104, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.06.005>.

LIU, Z.; BAI, G.; HUANG, Y.; MA, Y.; DU, F.; LI, F.; GUO, T.; CHEN, Y.. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. **Carbon**, v. 45, n. 4, p.821-827, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.020>

MAZZOLA, S.. MIL-STD-461: The basic military EMC specification and it's evolution over the years. **2009 IEEE Long Island Systems, Applications and Technology Conference**, pp.1-5, 2009. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/lisat.2009.5031566>.

MENZER, K.; KRAUSE, B.; BOLDT, R.; KRETZSCHMAR, B.; WEIDISCH, R.; PÖTSCHKE, P.. Percolation behaviour of multiwalled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 16, p.1936-1943, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.09.009>.

MERLINI, C.; BARRA, G.M.O.; ARAUJO, T.M.; PEGORETTI, A.. Electrically conductive composites of polyurethane derived from castor oil with polypyrrole-coated peach palm fibers. **Polymer Composites**, v. 38, n. 10, p.2146-2155, 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23790>.

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION. **About Carbon Black**: Three Main Properties of Carbon Black. 2006. Disponível em: <<http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html>>. Acesso em: 27 ago. 2018.

NAVARRO, R. F.. Modelos Viscoelásticos Aplicáveis a Materiais Reais: uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 1, p.1-20, 2017.

NIKZAD, M.; MASOOD, S.H.; SBARSKI, I.. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling. **Materials & Design**, v. 32, n. 6, p.3448-3456, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.056>.

OLIVERA, S.; MURALIDHARA, H.B.; VENKATESH, K.; GOPALAKRISHNA, K.; VIVEK, C.S.. Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 8, p.3657-3674, 2016.

ORNAGHI, H.L.; BOLNER, A.S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C.. Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. **Journal Of Applied Polymer Science**, p.887-896, 2010. Wiley.

<http://dx.doi.org/10.1002/app.32388>.

PAN, Y.; LIU, X.; HAO, X.; STARÝ, Z.; SCHUBERT, D.W.. Enhancing the electrical conductivity of carbon black-filled immiscible polymer blends by tuning the morphology. **European Polymer Journal**, v. 78, p.106-115, 2016. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.019>.

PANG, H.; XU, L.; YAN, D.-X.; LI, Z.-M.. Conductive polymer composites with segregated structures. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p.1908-1933, 2014.

PAPANICOLAOU, G.C.; ZAOUTSOS, S.P.. Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites. In: GUEDES, Rui Miranda. **Creep and fatigue in polymer matrix composites**. Woodhead Publishing Limited, 2011. Cap. 1. p. 3-45

PARK, J.G.; LOUIS, J.; CHENG, Q.; BAO, J.; SMITHYMAN, J.; LIANG, R.; WANG, B.; ZHANG, C.; BROOKS, J.S.; KRAMER, L.; FANCHASIS, P.; DOROUGH, D.. Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypaper composites. **Nanotechnology**, v. 20. 415702 (7pp), 2009.

PEGEL, S.; PÖTSCHKE, P.; PETZOLD, G.; ALIG, I.; DUDKIN, S.M.; LELLINGER, D.. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. **Polymer**, v. 49, n. 4, p.974-984, 2008.

PEGORETTI, A.. Creep and Fatigue Behavior of Polymer Nanocomposites. **Nano- And Micromechanics Of Polymer Blends And Composites**, p.301-339, 2009. Publisher: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. <http://dx.doi.org/10.3139/9783446430129.009>.

PHAM, G.T.; PARK, Y.B.; LIANG, Z.; ZHANG, C.; WANG, B.. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 1, p.209-216, 2008.

PRASHANTHA, K.; ROGER, F.. Multifunctional properties of 3D printed poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 54, n. 1, p.24-29, 2017. <http://dx.doi.org/10.1080/10601325.2017.1250311>

PRIEUR, B.; B.; MEUB, M.; WITTEMANN, M.; KLEIN, R.; BELLAYER, S.; FONTAINE, G.; BOURBIGOT, S.. Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS). **Polymer Degradation and Stability**, v. 127, p.32-43, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.01.015>.

QAISER, A.A.; QAYYUM, Y.; RAFIQ, R.. Rheological Properties of ABS at Low Shear Rates: Effects of Phase Heterogeneity. **Malaysian Polymer Journal**, v. 4, n. 2, p.29-36, 2009.

RADZUAN, N.A.M.; SULONG, A.B.; SAHARI, J.. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 14, p.9262-9273, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.045>.

RAHAMAN, M.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D.. Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p.3989-3999, 2011. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5326-x>.

RAMOA, S.D.A.S.. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RAMOA, S.D.A.S.; BARRA, G.M.O.; OLIVEIRA, R.V.B.; DE OLIVEIRA, M.G.; COSSAD, M.; SOARES, B.G.. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites. **Polymer International**, v. 62, n. 10, p.1477-1484, 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4446>.

RAMOA, S.D.A.S.. **Síntese, Caracterização e Avaliação da Utilização de Aditivo Condutor Nanoestruturado à Base de Montmorilonita/Polipirrol em Matriz de Poliuretano Termoplástico para Aplicação em Blindagem Eletromagnética**. 2015. 189 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RAMOA, S.D.A.S.; BARRA, G.M.O.; MERLINI, C.; LIVI, S.; SOARES, B.G.; PEGORETTI, A.. Electromagnetic interference shielding effectiveness and microwave absorption properties of thermoplastic polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 5, p.1377-1384, 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.4249>.

RAQUEZ, J.-M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P.. Poly lactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p.1504-1542, 2013.

RAYNA, T.; STRIUKOVA, L.. From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 102, p.214-224, 2016.

REDWOOD, B.; SCHÖFFER, F.; GARRET, B.. **The 3D Printing Handbook: Technologies, design and applications**. Amsterdam, The Netherlands: 3d Hubs B.v, 2017. 304 p.

ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F.M.B.; BALKE, S.. Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processo de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.4, n.3, p.33-37, 1994.

SACHDEV, V.K.; BHATTACHARYA, S.; PATEL, K.; SHARMA, S.K.; MEHRA, N.C.; TANDON, R.P.. Electrical and EMI shielding characterization of multiwalled carbon nanotube/polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 24, 40201(1-9 pp.), 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.40201>.

SAINI, P.; AROR, M.. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes. Em Gomes, S. G. **New Polymers for Special Applications**, InTech, cap.3 p.71-112, 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/48779>.

SALAZAR-MARTÍN, A.G.; PÉREZ, M.A.; GARCÍA-GRANADA, A.-A.; REYES, G.; PUIGORIOL-FORCADA, J.M.. A study of creep in polycarbonate fused deposition modelling parts. **Materials & Design**, v. 141, p.414-425, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.008>.

SCHNORR, J.M.; SWAGER, T.M.. Emerging Applications of Carbon Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p.646-657, 2011. American Chemical Society (ACS).

SHARMA, S.K.; GUPTA, V.; TANDON, R.P.; SACHDEV, V.K.. Synergic effect of graphene and MWCNT fillers on electromagnetic shielding properties of graphene–MWCNT/ABS nanocomposites. **Rsc Advances**, v. 6, n. 22, p.18257-18265, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra23418b>.

SOCHER, R.; KRAUSE, B.; BOLDT, R.; HERMASCH, S.; WURSCHE, R.; PÖTSCHKE, P.. Melt mixed nanocomposites of PA12 with MWNTs: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 3, p.306-314, 2011a.

SOCHER, R.; KRAUSE, B.; HERMASCH, S.; WURSCHE, R.; PÖTSCHKE, P.. Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 8, p.1053-1059, 2011b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.03.004>.

SPENCER, M.G.. **Rotational Molding of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers and Blends**. 2003. 108 f. Tese (Doutorado) - Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo-US, 2003. Cap. 1.

SPITALSKY, Z.; TASIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C.. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p.357-401, mar. 2010.

STANSBURY, J.W.; IDACAVAGE, M.J.. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, v. 32, p.54-64, 2016.

SUN, Q.; RIZVI, G.M.; BELLEHUMEUR, C.T.; GU, P.. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. **Rapid Prototyping Journal**, v. 14, n. 2, p.72-80, 2008.

TEKINALP, H.L.; KUNC, V.; VELEZ-GARCIA, G.M.; DUTY, C.E.; LOVE, L.J.; NASKAR, A.K.; BLUE, C.A.; OZCAN, S.. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing. **Composites Science And Technology**, v. 105, p.144-150, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>.

THOMASSIN, J.-M.; JÉRÔME, C.; PARDOEN, T.; BAILLY, C.; HUYNEN, I.; DETREMBLEUR, C.. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering: R**, v. 74, n. 7, p.211-232, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.06.001>.

TJONG, S.C.. Preparation of Polymer Nanocomposites. In: **Polymer Composites with Carbonaceous Nanofillers: Properties and Applications**. Wiley-VCH, 2012. Cap. 2. p.53-102.

TOFAIL, S.A.M.; KOUMOULOS, E.P.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S.; O'DONOGHUE, L.; CHARITIDIS, C.. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. **Materials Today**, v. 21, n. 1, p.22-37, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.001>.

TONG, X.C.. **Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding**. Florida: Crc Press Taylor & Francis Group, 2009. Cap. 1-2.

VARGAS, P.C. **Desenvolvimento de Compósitos de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona com Aditivos Condutores Nanoestruturados de Montmorilonita/Polipirrol para Utilização em Blindagem Eletromagnética**. 2016. 129 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

VARGAS, P.C.; MERLINI, C.; RAMOA, S.D.A.S.; ARENHART, R.; BARRA, G.M.O.; SOARES, B.G.. Conductive Composites Based on Polyurethane and Nanostructured Conductive Filler of Montmorillonite/Polypyrrole for Electromagnetic Shielding Applications. **Materials Research**, v. 21, n. 5, e20180014(1-8pp.), 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0014>.

VARSHNEY, S.; OHLAN, A.; JAIN, V.K.; DUTTA, V.P.; DHAWAN, S.K.. Synthesis of ferrofluid based nanoarchitected polypyrrole composites and its application for electromagnetic shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p.806-813, 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.018>.

VASILEIOU, A.A.; DOCOSLIS, A.; KONTOPOULOU, M.; XIANG, P.; YE, Z.. The role of non-covalent interactions and matrix viscosity on the dispersion and properties of LLDPE/MWCNT nanocomposites. **Polymer**, v. 54, n. 19, p.5230-5240, 2013

VISKADOURAKIS, Z.; VASILOPOULOS, K.C.; ECONOMOU, E.N.; SOUKOULIS, C.M.; KENANAKIS, G.. Electromagnetic shielding effectiveness of 3D printed polymer composites. **Applied Physics A**, v. 123, n. 12, p. 736 (7 pp), 2017. Springer Nature.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-017-1353-z>.

WANG, J.. Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 1, p.7-14, 2005. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/elan.200403113>.

WANG, M.-J.; GRAY, C.A.; REZNEK, S.A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y.. Carbon Black. **Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2003. Wiley-Blackwell.

WANG, M.. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p.2133-2151, 2003.

WEI, X.; LI, D.; JIANG, W.; GU, Z.; WANG, X.; ZHANG, Z.; SUN, Z.. 3D Printable Graphene Composite. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, pp.1-7, 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/srep11181>.

WENG, Z.; WANG, J.; SENTHIL, T.; WU, L.. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. **Materials & Design**, v. 102, p.276-283, 2016.

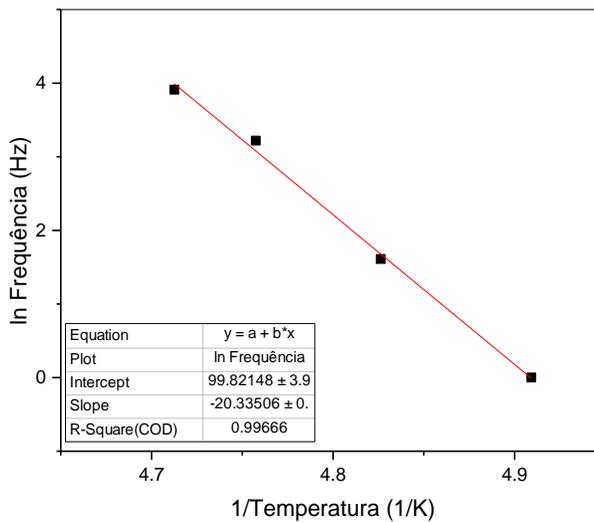
WONG, K.V.; HERNANDEZ, A.. A Review of Additive Manufacturing. **Isrn Mechanical Engineering**, v. 2012, p.1-10, 2012.

XUE, J.; YIN, X.; YE, F.; ZHANG, L.; CHENG, L.. Theoretical prediction and experimental verification on EMI shielding effectiveness of dielectric composites using complex permittivity. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p.16736-16743, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.067>.

ZHANG, Q.; XIONG, H.; YAN, W.; CHEN, D.; ZHU, M.. Electrical conductivity and rheological behavior of multiphase polymer composites containing conducting carbon black. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 11, p.2090-2097, 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21079>.

APÊNDICE A – CURVA DE ARRHENIUS

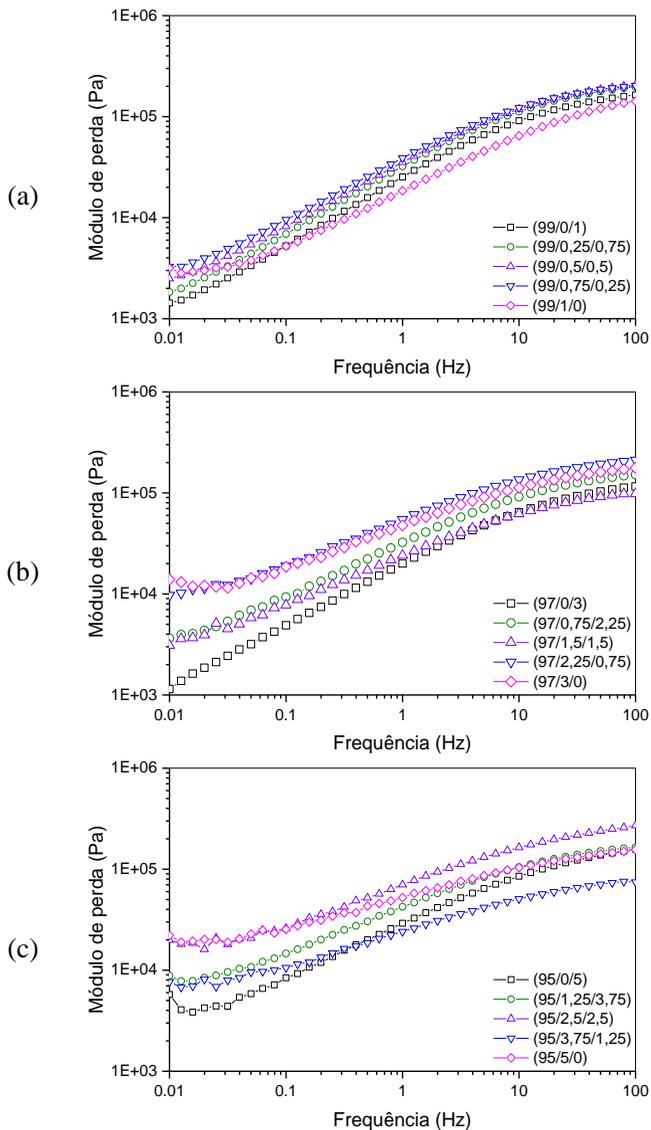
Figura 70 - Representação da curva de Arrhenius usada para calcular a E_a .



Fonte: desenvolvida pela autora

APÊNDICE B – ANÁLISE REOLÓGICA DOS COMPÓSITOS TERNÁRIOS

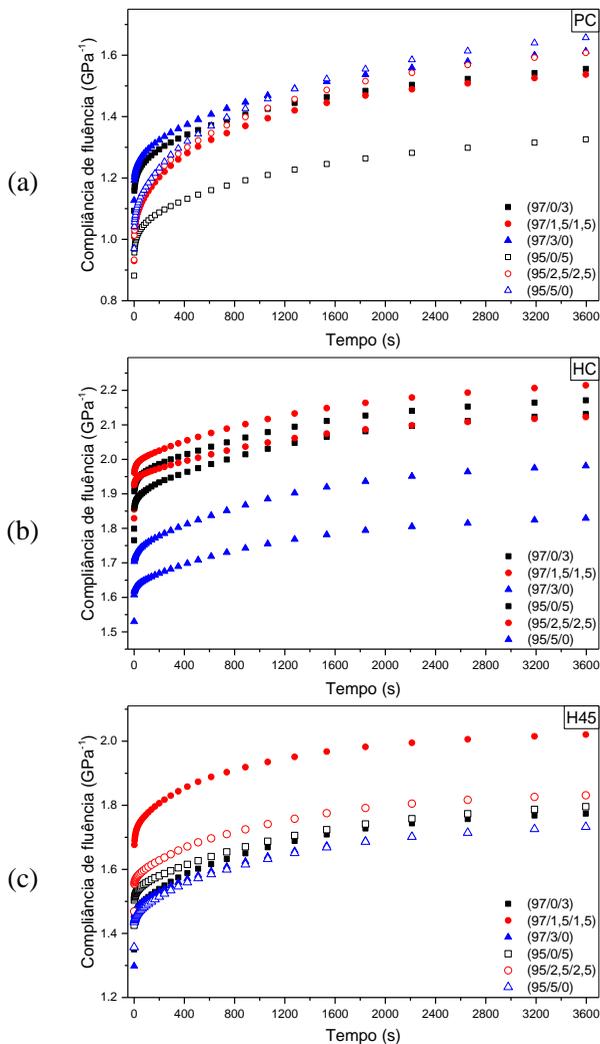
Figura 71 - Módulo de perda (G'') em função da frequência dos compostos ternários de ABS/CNT/CB.



Fonte: desenvolvida pela autora

APÊNDICE C – COMPORTAMENTO DE FLUÊNCIA DOS COMPÓSITOS TERNÁRIOS PRODUZIDOS VIA FFF.

Figura 72 - Compliância de fluência em função do tempo dos compósitos binários e ternários com 3 e 5 % massa total de aditivo, nas orientações de deposição: (a) PC; (b) HC; e (c) H45.



Fonte: desenvolvida pela autora