



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Carolina Croceta Bombazar

**Avaliação da estrutura e propriedades de compósitos poliméricos condutores
de polipropileno com aditivos carbonáceos, moldados por injeção, para
aplicação como proteção contra descarga eletrostática**

Florianópolis

2020

Carolina Croceta Bombazar

Avaliação da estrutura e propriedades de compósitos poliméricos condutores de polipropileno com aditivos carbonáceos, moldados por injeção, para aplicação como proteção contra descarga eletrostática

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Merlini

Florianópolis

2020

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

Bombazar, Carolina

Avaliação da estrutura e propriedades de compósitos poliméricos condutores de polipropileno com aditivos carbonáceos, moldados por injeção, para aplicação como proteção contra descarga eletrostática / Carolina Bombazar ; orientadora, Cláudia Merlini, 2020.
114 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos poliméricos condutores. 3. Descarga eletrostática. 4. Aditivos Carbonáceos. I. Merlini, Cláudia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Carolina Croceta Bombazar

Avaliação da estrutura e propriedades de compósitos poliméricos condutores de polipropileno com aditivos carbonáceos, moldados por injeção, para aplicação como proteção contra descarga eletrostática

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

Prof^a. Dr^a. Cláudia Merlini

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof^a. Dr^a. Palova Santos Balzer

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE

Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Prof^a. Dr^a. Cláudia Merlini

Orientadora

Florianópolis, 2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que não só sempre apoiaram minhas escolhas, mas também me deram a liberdade necessária para defini-las. Nada disso seria possível sem suas palavras de incentivo. Tamanha foi a minha sorte de ser educada por pessoas tão maravilhosas e de boa índole.

Ao meu irmão, por ser um ótimo exemplo de pessoa e profissional, além de ter sido responsável por meu primeiro contato com meu curso de graduação, o Bacharelado em Química.

Ao Ramon, por toda ajuda, crescimento compartilhado e todas as viagens a Florianópolis em que foi minha companhia. Também por todas as madrugadas procurando por moedas para pagar os pedágios até lá, que eu sempre esquecia.

À minha orientadora, Dr^a. Cláudia Merlini, pelo apoio e compreensão durante todo o período de mestrado. Por todo os conhecimentos compartilhados e por embarcar nessa aventura comigo, minha gratidão é imensa.

A todos os meus colegas do departamento de Pesquisa e Inovação Tecnológica da WEG Motores, mas em especial a Angelita De Araújo Demarchi e Kátia Elisa de Castro, que são meu impulso diário para me tornar uma mulher e profissional cada dia melhor. Também em especial ao meu gestor, Sebastião Lauro Nau, pelo incentivo e confiança, sem os quais este trabalho não seria possível.

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros e Compósitos (Policom) da UFSC, em especial à Débora Pereira Schmitz, por toda ajuda e compreensão.

Ao Fernando Kasten que, por intermédio do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura e Processamentos a Laser, forneceu ajuda indispensável na realização deste trabalho.

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

A todos que não foram mencionados por nome, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho, deixo aqui meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Neste estudo foram obtidos compósitos condutores de eletricidade de matriz de polipropileno (PP) com os aditivos carbonáceos nanotubos de carbono (NTCs), nanoplacas de grafeno (NPGs) e grafite intercalado (CIGs) para aplicação contra descarga eletrostática. Inicialmente, foram fabricados compósitos com diferentes concentrações de cada aditivo a partir da mistura com o polímero fundido, os quais foram injetados, de forma a obter os corpos de prova necessários para as caracterizações elétricas, morfológicas, térmicas e mecânicas. Os resultados obtidos demonstraram que a presença de pequenas concentrações de NTCs e NPGs melhora consideravelmente a resistência térmica do material polimérico, o que não ocorreu no caso da adição de CIGs. Este efeito, que foi mais evidente nos compósitos com NTCs devido à sua maior razão de aspecto, foi reduzido nos compósitos PP/CIGs e em alguns compósitos PP/NPGs devido à má dispersão dos aditivos na matriz, o que foi confirmado a partir de análises morfológicas e termogravimétricas (TGA). Já no que diz respeito às propriedades mecânicas, constatou-se que ocorre o aumento do módulo elástico e a fragilização do polímero com o aumento da concentração dos três aditivos, sendo que a adição dos NTCs resultou em alterações mínimas nas propriedades mecânicas dos compósitos, enquanto que a presença das NPGs e dos CIGs resultou em melhoras de resistência mecânica. A fim de investigar a influência do tipo de processamento nas propriedades elétricas dos compósitos, as medidas de condutividade elétrica dos materiais foram realizadas em amostras moldadas por compressão e por injeção. A injeção do material polimérico resultou em compósitos menos condutores, o que foi atribuído às altas taxas de cisalhamento e à ocorrência de orientação das NPGs e dos CIGs no sentido da injeção. Os NTCs foram mais eficientes ao conferir propriedades elétricas à matriz polimérica, seguidos das NPGs e, por último, dos CIGs. Os três aditivos são capazes de produzir compósitos considerados dissipativos, no entanto, levando em consideração o conjunto de propriedades, a incorporação de CIGs foi considerada menos interessante, considerando as altas concentrações (maiores ou iguais a 10 %v) necessárias para atribuir a condutividade elétrica requerida.

Palavras-chave: Compósitos condutores de eletricidade; descarga eletrostática; polipropileno; nanotubos de carbono; grafite; nanoplacas de grafeno.

ABSTRACT

In this study, electrically conductive composites of polypropylene (PP) were obtained by using the carbonaceous additives carbon nanotube (CNTs), graphene nanoplates (GNPs) and intercalated graphite (GICs) for application against electrostatic discharge. Initially, composites with different concentrations of each additive were manufactured using the melt-blending technique and then were injection molded, in order to obtain the necessary specimens for the electrical, morphological, thermal and mechanical characterizations. The results obtained demonstrated that the presence of small concentrations of CNTs and GNPs considerably improves the thermal resistance of the polymeric material, what did not occur in the case of the addition of GICs. This effect, which was more evident in composites with CNTs due to their higher aspect ratio, was reduced in PP/GICs composites and in some PP/GNPs composites due to the poor dispersion of additives in the matrix, which was confirmed by morphological and thermogravimetric (TGA) analyzes. Regarding the mechanical properties, it was found that, by increasing the concentration of the additives, there is an increase in the elastic modulus and the polymer becomes more fragile. The addition of CNTs resulted in minimal changes in the mechanical properties of the composites, while the presence of GNPs and GICs resulted in improvements in mechanical strength. In order to investigate the influence of the processing type on the electrical properties of the composites, the electrical conductivity measurements of the materials were performed on samples molded by compression and injection. The injection of the polymeric material resulted in less conductive composites, which was attributed to the high shear rates and the occurrence of orientation of the GNPs and GICs towards the injection. CNTs were more efficient in giving electrical properties to the polymeric matrix, followed by GNPs and, finally, GICs. The three additives are capable of producing composites considered dissipative, however, taking into account the properties set, the incorporation of GICs was considered less interesting, considering the high concentrations (greater than or equal to 10%v) necessary to attribute the electrical conductivity required.

Keywords: Electrically conducting composites; electrostatic discharge; polypropylene; carbon nanotubes; graphite; graphene nanoplates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Três estágios da condutividade elétrica de compósitos e distribuição das partículas na matriz.	16
Figura 2 – Esquema mostrando a influência da dispersão e da distribuição na formação de uma rede condutora.	18
Figura 3 – Representação de aditivos com diferentes razões de aspecto.	19
Figura 4 – Condutividade elétrica em função da concentração de aditivos, onde: PU = poliuretano, xGnP = nanoplacas de grafeno, EG = grafite expandido, CB = negro de fumo e MWCNT = nanotubos de carbono de parede múltipla.	20
Figura 5 – Representação (a) do arranjo molecular do grafite, com destaque para os orbitais p que se sobrepõem para formar ligações pi e (b) da ocorrência de ressonância, que permite que os elétrons das ligações pi sejam deslocados por um campo elétrico.	22
Figura 6 – Representação da estrutura do grafite.	23
Figura 7 – Diagrama esquemático ilustrando os estágios dos CIGs.	25
Figura 8 – Representação da fabricação de compósitos com polímero fundido utilizando grafite natural e grafite intercalado.	26
Figura 9 – Fotos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) (a) do CIG e (b) do nanocompósito obtido com 15% _m de CIG.	27
Figura 10 – Imagens de SEM dos compósitos de PMMA com 10 % _v de grafite.	27
Figura 11 – Ilustrações de (a) folha de grafeno, (b) nanotubo de carbono de parede simples e (c) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.	30
Figura 12 – Representação das quiralidades possíveis para os NTCPs: (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral.	31
Figura 13 – Condutividade elétrica em função da concentração de NTCPs para os compósitos com PS e PC.	32
Figura 14 – Condutividade elétrica em função da concentração de NTCPs para o compósito SBS/NTCPs.	33
Figura 15 – Estrutura química do polipropileno.	35
Figura 16 – Fotos de microscopia óptica dos nanocompósitos PVDF/NTCPs por mistura com o polímero fundido (F) e em solução (S) nas concentrações de 1 % _m e 6,5 % _m de NTCPs.	39
Figura 17 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos NTCPs Nanocyl TM NC7000.	44
Figura 18 – Fluxograma com as principais etapas do trabalho.	45
Figura 19 – Corpo de prova de tração tipo V, conforme norma ASTM D638.	51
Figura 20 – Exemplo da determinação do módulo de elasticidade a partir das curvas de tensão-deformação.	52
Figura 21 – Esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos no método padrão quatro pontas.	53
Figura 22 – Esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos utilizados no método duas pontas.	54
Figura 23 – Imagens de FEG-SEM dos NTCs utilizados para a fabricação dos compósitos: (a) com ampliação de 5.000x e (b) com ampliação de 30.000x.	54

Figura 24 – Imagens de FEG-SEM das NPGs utilizadas para a fabricação dos compósitos: (a) com ampliação de 1.000x e (b) com ampliação de 15.000x.	55
Figura 25 – Imagens de FEG-SEM dos CIGs utilizados para a fabricação dos compósitos: (a) com ampliação de 500x e (b) com ampliação de 1.000x.	55
Figura 26 – Imagens de FEG-SEM dos compósitos de PP/NTCs: (a) e (b) PP sem aditivos; (c) e (d) PP + 0,5 %v de NTCs; (e) e (f) PP + 1 %v de NTCs.	57
Figura 27 – Imagens de FEG-SEM dos compósitos de PP/NPGs: (a) e (b) PP sem aditivos; (c) e (d) PP + 2 %v de NPGs; (e) e (f) PP + 4 %v de NPGs.	58
Figura 28 – Imagens de FEG-SEM dos compósitos PP/CIG: (a) e (b) PP sem aditivos; (c) e (d) PP + 5 %v de CIG e (e) e (f) PP + 10 %v de CIG.	60
Figura 29 - Curvas de TGA dos compósitos PP/NTCs.	61
Figura 30 – Curvas de DTG em função da temperatura dos compósitos PP/NTCs.	62
Figura 31 – Comparação entre o percentual médio de NTCs determinado experimentalmente nas análises de TGA e a concentração proposta.	64
Figura 32 – Curvas de TGA dos compósitos PP/NPG.	65
Figura 33 – Curvas de DTG em função da temperatura dos compósitos PP/NPG.	65
Figura 34 – Comparação entre o percentual médio de NPGs nos compósitos determinado experimentalmente nas análises de TGA e a concentração proposta.	67
Figura 35 – Curvas de TGA dos compósitos PP/CIG.	68
Figura 36 – Curvas de DTG em função da temperatura dos compósitos PP/CIG.	68
Figura 37 – Comparação entre o percentual médio de CIGs nos compósitos determinado nas análises de TGA e a concentração proposta.	70
Figura 38 – Curvas de aquecimento das análises de DSC dos compósitos PP/NTC.	71
Figura 39 – Curvas de resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/NTC.	71
Figura 40 – Curvas de aquecimento das análises de DSC dos compósitos PP/NPG.	73
Figura 41 – Curvas de resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/NPGs.	74
Figura 42 – Curvas de aquecimento das análises de DSC dos compósitos PP/CIGs.	76
Figura 43 – Curvas de resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/CIG.	76
Figura 44 – Exemplo de curva de tensão/deformação do PP sem aditivos.	78
Figura 45 – Curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/NTC.	79
Figura 46 – Curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/NPG.	81
Figura 47 – Curvas de tensão/deformação dos compósitos PP/CIG.	82
Figura 48 – Condutividade elétrica dos compósitos PP/NTC moldados por injeção e por compressão.	84
Figura 49 – Condutividade elétrica dos compósitos PP/NPG moldados por injeção e por compressão.	86
Figura 50 – Condutividade elétrica dos compósitos PP/CIGs moldados por injeção e por compressão.	87
Figura 51 – Representação do volume excluído de uma partícula esférica de raio r.	88
Figura 52 – Múltiplos expoentes críticos encontrados por Mukherjee, Huang e Nadgorny (2014) em seu estudo.	89
Figura 53 – Condutividade elétrica dos compósitos em função da concentração dos três aditivos: (a) moldados por compressão e (b) moldados por injeção.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Requisitos de resistividade elétrica para a utilização de materiais poliméricos nos ventiladores de motores em atmosferas explosivas de acordo com as normas das entidades normativas UL, IEC e IEEE.....	13
Tabela 2 – Propriedades do PP VXD6200 R contidas na ficha técnica disponibilizada pelo fabricante.....	41
Tabela 3 – Propriedades do Grafexp 95200-110.....	42
Tabela 4 – Propriedades do XGnP® Grade M contidas na ficha técnica disponibilizada pelo fabricante.....	43
Tabela 5 – Propriedades do Nanocyl™ NC7000.....	44
Tabela 6 – Concentrações de aditivos utilizadas nos compósitos fabricados.....	46
Tabela 7 – Principais parâmetros de injeção dos CPs de tração.....	47
Tabela 8 – Principais parâmetros de injeção dos CPs para medição de condutividade elétrica.....	48
Tabela 9 – Principais resultados obtidos a partir das análises de TGA dos compósitos PP/NTCs.....	62
Tabela 10 – Principais resultados obtidos a partir das análises de TGA dos compósitos PP/NPGs.....	66
Tabela 11 – Principais resultados obtidos a partir das análises de TGA dos compósitos PP/CIGs.....	69
Tabela 12 – Principais resultados obtidos a partir das análises de DSC dos compósitos com NTCs.....	72
Tabela 13 – Principais resultados obtidos a partir das análises de DSC dos compósitos com NPGs.....	74
Tabela 14 – Principais resultados obtidos a partir das análises de DSC dos compósitos com CIGs.....	77
Tabela 15 – Principais resultados obtidos a partir dos ensaios de tração dos compósitos PP/NTCs.....	79
Tabela 16 – Principais resultados obtidos a partir dos ensaios de tração dos compósitos PP/NPGs.....	81
Tabela 17 – Principais resultados obtidos a partir dos ensaios de tração dos compósitos PP/CIGs.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIG	Composto de intercalação de grafite
c-NTCPMs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas de comprimento curto
CPCE	Compósito polimérico condutor de eletricidade
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EMI	Blindagem eletromagnética, do inglês <i>Electromagnetic Interference</i>
ESD	Descarga eletrostática, do inglês <i>Electrostatic Discharge</i>
FEG-SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, do inglês <i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>
GE	Grafeno expandido
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
IEEE	<i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i>
LabMat	Laboratório de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
I-NTCPMs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas de comprimento longo
NF	Negro de fumo
NPG	Nanoplaca de grafeno
NTC	Nanotubo de carbono
NTCPMs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPSs	Nanotubos de carbono de paredes simples
P&IT	Pesquisa e Inovação Tecnológica
PC	Policarbonato
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
POLICOM	Laboratório de Polímeros e Compósitos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RTI	Índice térmico relativo, do inglês <i>Relative Thermal Index</i>
SBS	Poli(estireno-butadieno-estireno)
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina
UL *Underwriters Laboratories*
WMO Unidade Motores da empresa WEG Equipamentos Elétricos S.A.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	11
2.1. OBJETIVO GERAL	11
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. A DESCARGA ELETROSTÁTICA EM MOTORES ELÉTRICOS.....	12
3.2. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES.....	14
3.3. ADITIVOS CARBONÁCEOS.....	21
3.3.1. Grafite	21
3.3.2. Grafeno	28
3.3.3. Nanotubos de carbono	29
3.4. MATRIZ POLIMÉRICA.....	34
3.5. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. MATERIAIS	41
4.2. MÉTODOS.....	45
4.2.1. Preparação dos compósitos	45
4.2.2. Caracterizações	48
4.2.2.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-SEM)</i> 48	
4.2.2.2. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	49
4.2.2.3. <i>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</i>	50
4.2.2.4. <i>Ensaio de resistência à tração</i>	50
4.2.2.5. <i>Determinação da condutividade elétrica</i>	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FEG-SEM)	54
5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	61
5.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	70
5.4. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	78
5.5. DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	83
6. CONCLUSÃO	91

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1. INTRODUÇÃO

A descarga eletrostática (ESD, do inglês *Electrostatic Discharge*) é conhecida por ser um problema comum em equipamentos elétricos e eletrônicos. Com o aumento do uso de materiais poliméricos isolantes em máquinas elétricas, riscos de ESD que não existiam no passado podem ocorrer em máquinas modernas, visto que os materiais isolantes não são capazes de dissipar cargas pontuais. Assim, o uso de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCEs) é muito promissor, pois unem a boa processabilidade, o baixo custo financeiro, a baixa densidade e a resistência à corrosão dos polímeros, com propriedades elétricas, térmicas e magnéticas que podem muitas vezes se assemelhar aos metais (PIDOLL, 2004). Diversos estudos comprovaram que é possível obter CPCEs com os níveis de condutividade elétrica requeridos para a aplicação de dissipação de cargas eletrostáticas (normalmente estimado entre 10^{-4} e 10^{-11} S/cm) com concentrações de aditivo que não comprometem as propriedades mecânicas e a baixa densidade do material final (GKOURMPIS, 2016; MARKARIAN, 2008).

Na fabricação destes compósitos, os aditivos carbonáceos nanométricos têm sido os mais utilizados, sendo que vários estudos relataram bons valores de condutividade elétrica (até 3 S/cm, superiores aos necessários para a dissipação de cargas eletrostáticas) para CPCEs com estes aditivos (MERLINI et al., 2017; ZHAN et al., 2017; GKOURMPIS, 2016; KUESTER, 2017; PANUH, DWEIRI, SAHARI, 2017; ZHOU, HRYMAK, KAMAL, 2017). Quando em escala nanométrica, os aditivos diferem das micropartículas por possuírem área de superfície muito maior, o que faz com que sejam mais eficientes em transferir suas propriedades para a matriz polimérica. Além disso, várias características intrínsecas dos aditivos carbonáceos fazem com que sejam ótimas opções na fabricação de CPCEs, tais como o seu arranjo molecular (que permite o deslocamento de elétrons através dos orbitais p não hibridizados e tornam o material eletricamente condutor), a baixa densidade, a inércia química, a elevada razão de aspecto dos nanotubos de carbono e do grafeno, o baixo custo associado às boas propriedades do grafite e do negro de fumo, dentre outros (GKOURMPIS, 2016; ZHU, BIN, MATSUO, 2007; KUESTER, 2017; PEIGNEY et al., 2001).

É importante salientar, no entanto, que a fabricação destes materiais vem acompanhada de alguns desafios, sendo o principal deles a correta dispersão das

nanopartículas na matriz polimérica. Quando adicionadas à matriz, as nanopartículas tendem a se aglomerar, pois normalmente a força de interação partícula-partícula é maior do que a força de interação partícula-polímero, o que acaba dificultando a dispersão dos aditivos. Para obter um CPCE, é necessário que as partículas condutoras no interior da matriz formem uma rede condutora contínua, ou um caminho condutor, para que os elétrons fluam através da matriz. A uma determinada concentração de nanopartículas, conhecida como limiar de percolação, este caminho condutor é formado e a condutividade elétrica do compósito aumenta rapidamente com pequenos incrementos na concentração de aditivo. A fim de fabricar compósitos economicamente viáveis, mantendo a boa processabilidade do polímero, é importante obter baixos limiares de percolação e, neste sentido, uma boa dispersão é essencial. A boa dispersão das nanopartículas é assegurada ao otimizar o método de mistura escolhido e ao escolher matriz e aditivo que interajam bem (GULREZ et al., 2013; HAN et al., 2009; DUDLER, GROB, MÉRIAN, 2000; STAUFFER, AHARONY, 1994).

Além de uma boa dispersão, outros fatores também afetam as propriedades finais dos compósitos poliméricos, tais como a razão de aspecto do aditivo e a viscosidade da matriz. Espera-se que aditivos com maiores razões de aspecto, como os nanotubos de carbono, interajam melhor com a matriz polimérica e formem caminhos condutores mais facilmente. Por outro lado, matrizes muito viscosas devem dificultar a dispersão das nanopartículas, pois exigem uma maior energia de dispersão durante a mistura (RADZUAN, SULONG, SAHARI, 2016; BAI, ALLAOUI, 2003; PEGEL et al., 2017; KIM, SON, 2016, KASALIWAL, 2011; KARIAN, 2009; SPINELLI et al., 2018).

Diversas matrizes poliméricas têm sido utilizadas na fabricação de CPCEs, dependendo da aplicação e do aditivo escolhido. Considerando o alto custo financeiro de alguns aditivos, como os nanotubos de carbono e o grafeno, o uso de matrizes de menor custo e com boas propriedades mecânicas e térmicas, como o polipropileno (PP), é muito interessante se o intuito é obter compósitos economicamente viáveis. O PP, matriz proposta neste trabalho, é um *commodity* e muito conhecido por sua boa processabilidade e baixo custo. Já têm sido reportados CPCEs com potencial para aplicação contra ESD utilizando este polímero e aditivos carbonáceos, no entanto, estes estudos não abordam a influência dos aditivos nas propriedades mecânicas e térmicas, que, além da condutividade elétrica, são conhecimentos essenciais para

definir a utilização desses CPCEs em algumas aplicações específicas (GULREZ et al., 2013; PANUH, DWEIRI, SAHARI, 2017; VILÍMOVA et al., 2016; GARZÓN, PALZA, 2014; RAMANUJAM, RADHAKRISHNAN, DESHPANDE, 2015; HUANG et al., 2015; ZHANG et al., 2015; PIONTECK et al., 2015; ZHOU, HRYMAK, KAMAL, 2017; WU et al., 2016; AMELI et al., 2014; LUO et al., 2016; KRAUSE et al., 2016; HE et al., 2017; YETKIN, KARADENIZ, GÜLESEN, 2017; MADDAH, 2016; YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2017; LEE, YANG, JUNG, 2009).

Baseado neste contexto, este trabalho visa a fabricação de compósitos utilizando-se o polipropileno como matriz polimérica e os aditivos grafite expansível, nanoplacas de grafeno e nanotubos de carbono, separadamente, como nanopartículas condutoras, a fim de obter materiais economicamente viáveis e eficientes na proteção contra ESD. A aplicação proposta neste trabalho é o uso de CPCEs em ventiladores para motores elétricos localizados em áreas com riscos de explosão em virtude de ESD. Mesmo com o risco aumentado de ESD, o uso de ventiladores poliméricos continua sendo interessante, devido à maior facilidade de processamento e custo reduzido (quando comparado com ventiladores de alumínio, por exemplo) (PIDOLL, 2004; MÜLLER et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Obter compósitos poliméricos condutores de eletricidade com aditivos carbonáceos, a fim de obter materiais com potencial para aplicação em proteção contra descarga eletrostática.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a viabilidade de fabricação de compósitos de polipropileno com diferentes concentrações de aditivos carbonáceos (grafite, nanoplacas de grafeno e nanotubos de carbono) a partir do método de mistura com o polímero fundido, seguido da moldagem por injeção.
- Avaliar o processo de mistura utilizado, com relação à eficiência de dispersão dos aditivos.
- Avaliar o efeito do tipo e do percentual de aditivo condutor nas propriedades térmicas, mecânicas e, principalmente, elétricas dos compósitos.
- Realizar estudo comparativo das propriedades elétricas dos compósitos moldados por injeção e por compressão
- Avaliar o potencial dos compósitos obtidos para aplicação como materiais de proteção contra descarga eletrostática.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A DESCARGA ELETROSTÁTICA EM MOTORES ELÉTRICOS

A descarga eletrostática (ESD) é a transferência súbita (descarga) de carga estática entre objetos que estão momentaneamente em diferentes potenciais eletrostáticos. O desbalanceamento de carga elétrica em repouso gera a carga estática quando, por exemplo, superfícies isolantes são friccionadas entre si e depois afastadas. Quando a carga estática se transfere de uma superfície para outra, ocorre a ESD, que pode ser responsável pela falha de dispositivos eletrônicos ou até ser fonte de ignição em atmosferas explosivas (SADIKU, 2012).

Com a crescente substituição de peças metálicas por peças poliméricas em motores elétricos, o interesse em controlar a ESD tem ganhado cada vez mais atenção. Os metais não acumulam cargas pontuais e também descarregam objetos que estão em contato com eles, no entanto, este não é o caso para materiais poliméricos, que são isolantes. Como consequência disto, riscos de descarga eletrostática que não eram comuns no passado, podem ocorrer nos motores modernos (PIDOLL, 2004).

Dentre as aplicações com riscos de descarga eletrostática em motores elétricos, estão motores com ventiladores poliméricos localizados em locais com atmosferas explosivas e com grande concentração de poeira, como por exemplo em minas. Nestes locais, o acúmulo pontual de cargas estáticas no material isolante pode gerar faíscas e causar explosões, devido à fricção entre a poeira e o ventilador do motor. Entidades normativas especializadas, como a *International Electrotechnical Commission* (IEC), a *Underwriters Laboratories* (UL) e o *Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE) possuem normas específicas para a utilização de materiais poliméricos neste tipo de aplicação. Alguns dos requisitos elétricos para a utilização de material polimérico nos ventiladores de motores em atmosferas explosivas podem ser observados na Tabela 1 (IEC 60079-0, 2017; UL 674, 2017; IEEE 841, 2009). Para ser considerado capaz de dissipar cargas eletrostáticas, ou

dissipativo, um material precisa ter condutividade elétrica volumétrica entre 10^{-4} e 10^{-11} S/cm.¹

Tabela 1 – Requisitos de resistividade elétrica para a utilização de materiais poliméricos nos ventiladores de motores em atmosferas explosivas de acordo com as normas das entidades normativas UL, IEC e IEEE.

	UL 674	IEC 60079-0	IEEE 841
Resistividade elétrica superficial	Máximo de 10^6 Ω /sq	Máximo de 10^9 Ω /sq	Não especificado
Materiais indicados	-Compósito polimérico condutor -Alumínio -Bronze	-Polímero (velocidade periférica < 50 m/s) -Compósito polimérico condutor (velocidade periférica > 50 m/s) -Alumínio -Bronze	-Polímero condutor - Bronze

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Mesmo com o risco aumentado de ocorrência de ESD, a utilização de materiais poliméricos pode ser interessante em muitos casos, principalmente no que diz respeito a custo de processamento e segurança do trabalho. Ventiladores de alumínio podem custar duas vezes mais que as mesmas peças fabricadas em compósito de PP/fibras de carbono, enquanto que os ventiladores de bronze podem custar até seis vezes mais². A escolha entre usar material metálico ou polimérico, no entanto, depende do ambiente em que a máquina irá operar. Casos onde a temperatura de funcionamento da máquina é muito alta, por exemplo, dificultam a utilização de materiais poliméricos. Temperaturas acima de 120 °C já são consideradas altas para o uso de um material como o polipropileno (PIDOLL, 2004; MÜLLER et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

Dentre as opções para a utilização de materiais poliméricos nestas aplicações estão o uso de recobrimento do material polimérico isolante com material eletricamente condutor ou o uso de compósitos poliméricos com aditivos eletricamente

¹ Definições de acordo com a ESD Association.

² Valores obtidos a partir de pesquisas de fornecedores realizadas no ano de 2017.

condutores. O recobrimento do polímero não é atraente em escala industrial, pois implica em mais um processo a ser realizado durante a fabricação do motor, exigindo muitas vezes cabines de pintura, que acarretam em situações conhecidas como “gargalo de processo”. Assim, a utilização de compósitos poliméricos com aditivos eletricamente condutores é mais interessante, pois, após a sua injeção, a peça está pronta para a montagem (MÜLLER et al., 2017; ZHAN et al., 2017). Nas próximas seções desta revisão serão abordados conceitos básicos sobre compósitos poliméricos condutores de eletricidade e, mais detalhadamente, os aditivos grafite, grafeno e nanotubos de carbono, assim como o polipropileno como matriz polimérica.

3.2. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES

Um compósito polimérico é uma mistura de dois ou mais materiais, com diferentes estruturas, composições e propriedades, onde a fase contínua se trata de um polímero (matriz polimérica) e a fase dispersa se trata de aditivos condutores. No caso de um nanocompósito polimérico, ao menos uma das dimensões da fase dispersa encontra-se em escala nanométrica (ou seja, possui tamanho de até 100 nm em pelo menos uma dimensão) e está presente na matriz em concentração inferior a 5 %v. Os aditivos em escala nanométrica geralmente diferem das micropartículas mais usadas por possuírem área de superfície muito maior, um dos motivos pelos quais são também mais eficientes em transferir suas propriedades para a matriz (MÜLLER et al., 2017).

A fabricação de um compósito polimérico tem como intuito combinar as propriedades da matriz polimérica com as propriedades do aditivo, criando assim, uma nova classe de material, geralmente com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas melhoradas. Diferentes aditivos podem ser utilizados, de acordo com as propriedades que se deseja obter no compósito final. A crescente demanda por materiais mais leves e peças obtidas a partir de processos de fabricação mais simples em diversas áreas (elétrica, eletrônica, automobilística, de energia renovável, etc.) torna a ideia de obter um “plástico condutor” cada vez mais atrativa (ZHAN et al., 2017; GKOURMPIS, 2016).

Para se obter um CPCE, utiliza-se aditivos condutores de eletricidade dispersos na matriz polimérica isolante. Para que haja condução elétrica, os aditivos condutores utilizados devem formar uma rede condutora, a qual age como um caminho, permitindo que a eletricidade percorra o compósito. Para explicar a formação dessa rede condutora, vários modelos têm sido propostos com base em diferentes fatores, tais como a condutividade específica de cada aditivo, o tipo de matriz polimérica, a fração volumétrica de aditivos, etc. (COELHO, MORALES, 2017), no entanto, ainda não existe um modelo que explique todos os diferentes resultados experimentais já reportados, visto que estes não consideram diversas variáveis presentes no processamento de um compósito polimérico (GULREZ et al., 2013; HAN et al., 2009).

Os três estágios da condutividade elétrica de compósitos, considerando o modelo clássico estatístico de percolação, estão ilustrados na Figura 1. O primeiro estágio corresponde a baixas concentrações do aditivo condutor, no qual as partículas de aditivo comportam-se como “ilhas” condutoras em um mar de matriz polimérica isolante, tendo o compósito neste momento uma condutividade elétrica muito próxima à condutividade do polímero puro (ou seja, ainda isolante). Na medida em que é aumentada a concentração de aditivo, a probabilidade das suas partículas entrarem em contato umas com as outras também aumenta. O segundo estágio representa o momento em que, a uma certa concentração, a maior parte das partículas de aditivo está em contato com partículas vizinhas, formando uma rede condutora contínua. Neste momento a condutividade elétrica deve aumentar rapidamente com pequenos incrementos na concentração do aditivo condutor. Acima do limiar de percolação, a condutividade elétrica pode estabilizar, chegando muito próxima à condutividade do aditivo condutor utilizado (COELHO, MORALES, 2017; GULREZ et al., 2013; HAN et al., 2009; FENG, CHAN, 1999).

Figura 1 – Três estágios da condutividade elétrica de compósitos e distribuição das partículas na matriz.



Fonte: GULREZ et al. (2013).

De acordo com a teoria clássica da percolação, o limiar de percolação pode ser calculado de acordo com a Equação 1, onde σ é a condutividade elétrica do compósito, σ_0 é a condutividade elétrica do aditivo condutor, φ é a fração mássica de aditivo condutor, φ_c é a fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação e t é o expoente crítico (RAMOA, 2015; SCHMITZ, 2018; BALBERG, I. et al, 2016):

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad \text{para } \varphi > \varphi_c \quad (1)$$

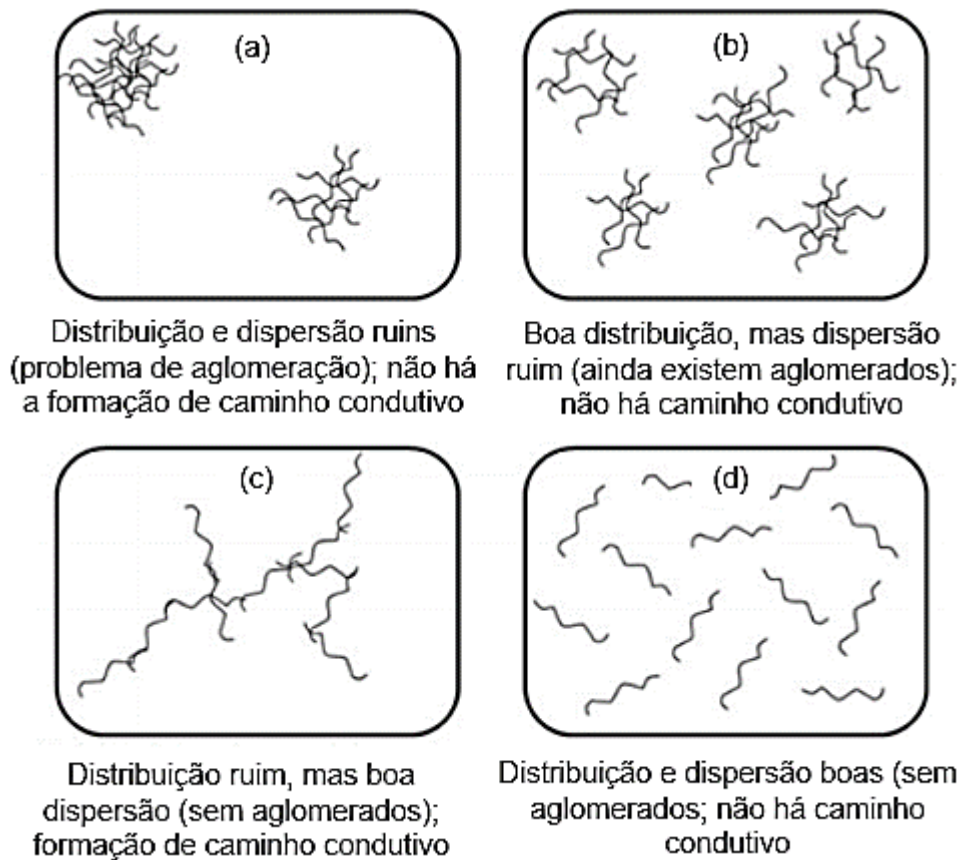
O expoente crítico representa o número médio de contato entre as partículas no limiar de percolação e, de acordo com o modelo clássico de percolação, seu valor pode estar entre 1,1 e 1,3 para sistemas bidimensionais e entre 1,6 e 2 para sistemas tridimensionais. No entanto, atualmente já é possível encontrar na literatura valores experimentais e computacionais de t que fogem a esta regra (SHAO et al., 2008; PANG et al., 2013; FAN et al., 2010; RAHATEKAR et al., 2005).

Em alguns casos, é observado um elevado aumento da condutividade elétrica ao aumentar-se a concentração do aditivo acima do limiar de percolação. Isto geralmente significa que, a condutividade elétrica se dá não só pelo contato direto entre as partículas, mas também pelo mecanismo de tunelamento, o qual ocorre quando as partículas estão suficientemente próximas umas das outras (< 10 nm). Este

mecanismo já foi reportado em alguns compósitos de polipropileno com aditivos carbonáceos (GULREZ et al., 2013; ZHAO et al., 2018). Uma forma de determinar se a condução se dá por tunelamento ou por contato direto entre as partículas é investigar a relação corrente-tensão (I-V). Uma relação I-V linear (lei de Ohm) indica que o contato direto entre as partículas é dominante, enquanto que compósitos caracterizados pela relação I-V da lei de potência ($y = ax^b$) possuem o tunelamento como forma dominante de condução (DUDLER, GROB, MÉRIAN, 2000; STAUFFER, AHARONY, 1994).

A fim de obter compósitos condutores economicamente viáveis e sem alterar de forma negativa a boa processabilidade dos polímeros, é de extrema importância obter o menor limiar de percolação possível. Neste sentido, uma boa dispersão, associada a uma distribuição razoável das cargas, é combinação crucial para construir uma rede condutora dentro de uma matriz isolante, com menores concentrações de aditivos. Como pode ser observado na Figura 2, os esquemas (a) e (b) representam sistemas com pouca dispersão, o que impede a formação de redes e causa a formação de aglomerados de partículas condutoras. O esquema (d) mostra um sistema com baixa concentração de carga, uma distribuição perfeita das partículas com uma boa dispersão, no qual também não ocorre formação de rede condutora, visto que a distância entre as partículas é muito grande para formar um caminho condutor. Apenas o sistema mostrado no esquema (c), com cargas bem dispersas, possibilita a formação de uma rede condutora (GULREZ et al., 2013).

Figura 2 – Esquema mostrando a influência da dispersão e da distribuição na formação de uma rede condutora.



Fonte: GULREZ et al. (2013).

Outro fator importante no que diz respeito à eficiência do aditivo condutor é a sua razão de aspecto. A razão de aspecto, ilustrada na Figura 3, é a relação entre o comprimento e o diâmetro do aditivo (L/D) e, normalmente, uma maior razão de aspecto significa uma maior interação com a matriz. Além disso, aditivos com elevadas razões de aspecto geralmente criam caminhos condutores mais facilmente e com menores quantidades de partículas (ou seja, com menores limiares de percolação). Bai e Allaoui (2003) estudaram a influência da razão de aspecto dos nanotubos de carbono (NTCs) no limiar de percolação e descobriram que, ao aumentar o comprimento dos NTCs de 1 para 50 μm , há uma diminuição de 8 vezes no limiar de percolação, concluindo que, maiores razões de aspecto resultam em menores limiares de percolação. Spinelli et al. (2018) fabricaram compósitos de poli(ácido láctico) (PLA) com nanoplaquetas de grafeno (NPG) e com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) e concluíram que, para obter um compósito condutor PLA/NTCPMs foi

necessária uma quantidade entre 1,5 e 3 %m de NTCPMs, enquanto que, para a mistura PLA/NPG, a quantidade foi entre 3 e 6 %m do aditivo. Esta diferença foi atribuída pelos autores à razão de aspecto dos NTCPMs, que é maior que das NPG.

Figura 3 – Representação de aditivos com diferentes razões de aspecto.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

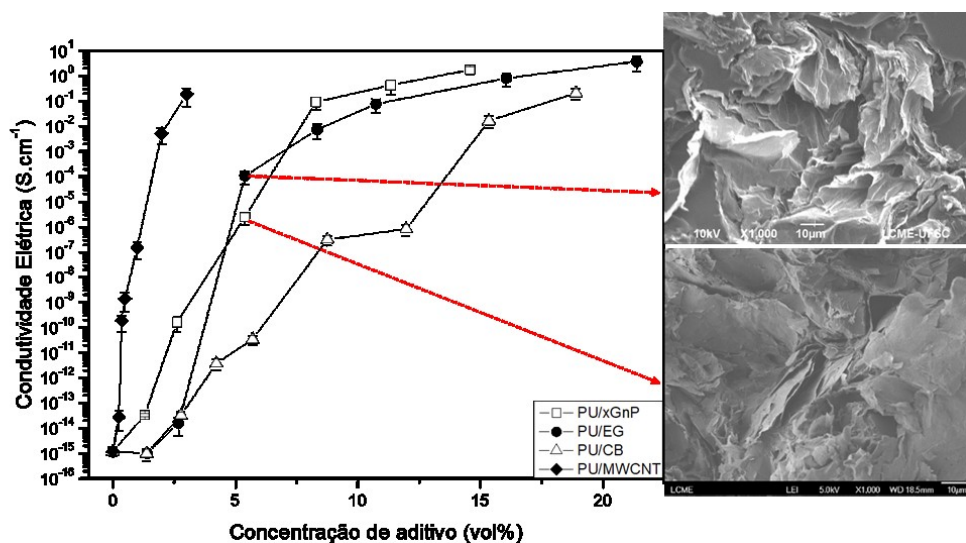
A interação entre o aditivo e a matriz também representa um fator importante na performance final do compósito. Quando as forças de interação aditivo-aditivo são muito maiores que as forças de interação aditivo-polímero, a formação de aglomerados é facilitada, o que geralmente resulta em altos limiares de percolação e menores valores de condutividade elétrica. Boas interações polímero-aditivo resultam em misturas mais homogêneas e menores limiares de percolação, visto que o aditivo se distribui igualmente dentro de toda a matriz (PEGEL et al., 2008).

A incorporação adequada dos aditivos na matriz polimérica e, conseqüentemente, a capacidade destes de transferir suas características para o polímero também é afetada pela viscosidade da matriz. Uma menor viscosidade geralmente exige menor energia de dispersão para obter uma boa incorporação dos aditivos (KASALIWAL, 2011). Kim e Son (2016) estudaram a influência da viscosidade de matrizes de policarbonato na resistividade dos compósitos e concluíram que menores viscosidades produzem resistividades elétricas menores.

Assim, o tipo de aditivo e as suas características intrínsecas representam importantes fatores na performance de condução de eletricidade do compósito final. Em seu estudo, Merlini et al. (2017) dispersaram diferentes aditivos carbonáceos

(NPG, NTCPMs, grafite expandido e negro de fumo) em uma matriz de poliuretano, obtendo limiares de percolação e valores de condutividade elétrica máxima muito diferentes para cada tipo de mistura (Figura 4). Cerca de 5 %v de grafite expandido (GE) resultou em uma condutividade de 10^{-4} S/cm, enquanto que a mesma quantidade de negro de fumo (NF) resultou em apenas 10^{-11} S/cm. Os compósitos PU/GE e PU/NPG apresentaram os melhores efeitos de blindagem eletromagnética nas concentrações de 21,4 e 14,6 %v, respectivamente. O bom desempenho dos compósitos com GE e NPG foi atribuído pelos autores à morfologia em forma de placa e alta razão de aspecto, sendo capaz de formar uma rede mais densa e que interage de forma mais eficiente com a radiação eletromagnética. Enquanto isto, os nanocompósitos PU/NTCPMs apresentaram os melhores efeitos de blindagem eletromagnética em concentrações mais baixas de aditivos (3 %v), o que foi atribuído à maior razão de aspecto dos NTCPMs quando comparados aos outros aditivos, característica que facilita a formação de um caminho condutor com menores concentrações. Também foi observada diferença de dispersão entre os aditivos, sendo que uma concentração de 5,4 %v de NPG se dispersou muito bem na matriz, enquanto que a mesma concentração de GE já apresenta formação de aglomerados (PEGEL et al., 2008; MERLINI et al., 2017).

Figura 4 – Condutividade elétrica em função da concentração de aditivos, onde: PU = poliuretano, xGnP = nanoplacas de grafeno, EG = grafite expandido, CB = negro de fumo e MWCNT = nanotubos de carbono de parede múltipla.



Fonte: Adaptado de MERLINI et al., 2017.

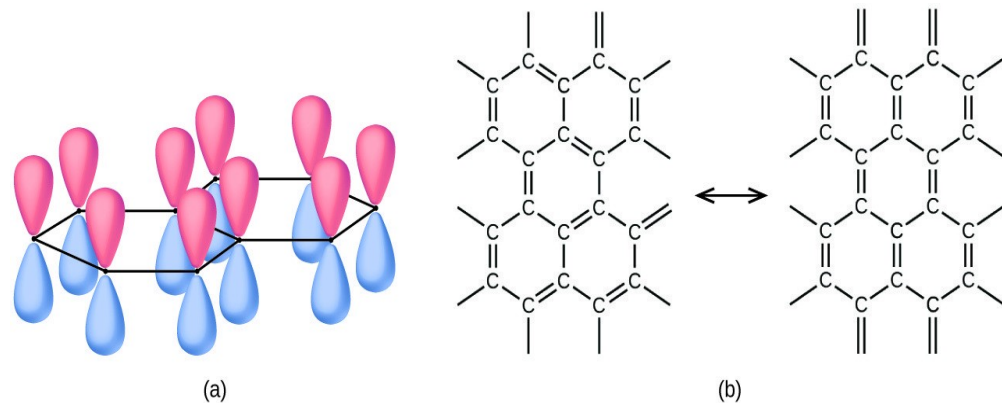
3.3. ADITIVOS CARBONÁCEOS

Alguns nanomateriais carbonáceos já têm sido utilizados há muitos anos como aditivos condutores, como o negro de fumo e o grafite, e outros têm sido explorados mais recentemente, como o grafeno e os NTCs. Dentre os motivos que fazem com que os materiais carbonáceos sejam de grande interesse na fabricação de compósitos poliméricos estão a sua baixa densidade (entre 1,0 e 2,5 g/cm³, dependendo do aditivo), inércia química e grande área de superfície específica (no caso dos NTCs, por exemplo, a área de superfície pode variar de 50 a 1315 m²/g, dependendo do número de paredes). O grafite e o negro de fumo são considerados as escolhas mais tradicionais para a produção de CPCEs, principalmente devido ao seu baixo custo financeiro. Os NTCs e o grafeno são mais caros, no entanto, possuem maiores razões de aspecto, maiores áreas de superfície e geralmente resultam em altos valores de condutividade elétrica em concentrações muito mais baixas do que normalmente é observado com o negro de fumo e o grafite (GKOURMPIS, 2016; ZHU, BIN, MATSUO, 2007; KUESTER, 2017; PEIGNEY et al., 2001). Nas próximas seções, serão discutidos um pouco mais a fundo os aditivos propostos neste trabalho, que são o grafite, o grafeno e os NTCs.

3.3.1. Grafite

O grafite, assim como os NTCs e o grafeno, apresenta condutividade elétrica devido ao seu arranjo molecular (Figura 5). O átomo de carbono possui quatro elétrons na sua camada de valência, disponíveis para ligações químicas. No caso dos aditivos carbonáceos em questão, três dos elétrons de valência de cada carbono realizam ligações sigma com três átomos de carbono vizinhos por meio de orbitais híbridos sp². O orbital p não hibridizado em cada átomo de carbono se sobrepõe a orbitais não hibridizados em átomos de carbono adjacentes para formar ligações pi (ou ligações duplas). Os elétrons das ligações pi se movimentam através de toda a estrutura carbônica por ressonância e podem facilmente ser deslocados por ação de um campo elétrico (OpenStax, 2016; SENGUPTA et al., 2011).

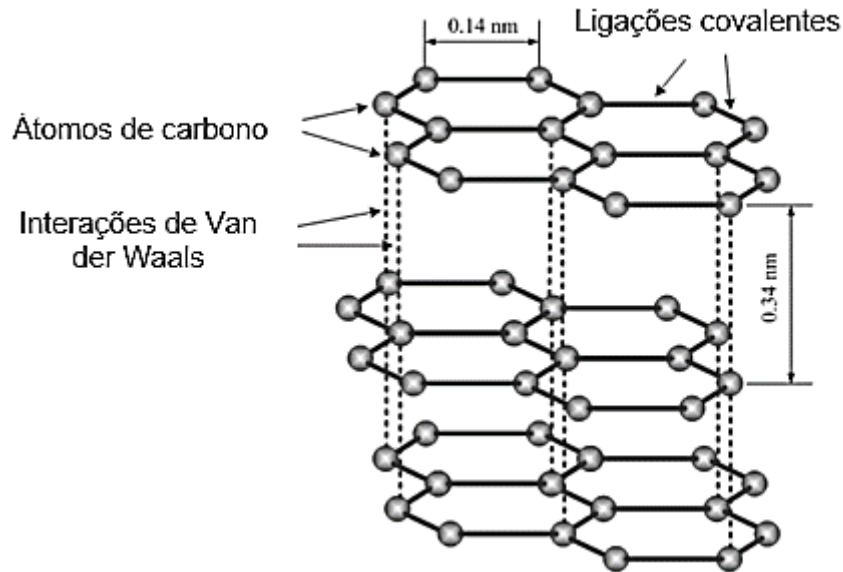
Figura 5 – Representação (a) do arranjo molecular do grafite, com destaque para os orbitais p que se sobrepõem para formar ligações pi e (b) da ocorrência de ressonância, que permite que os elétrons das ligações pi sejam deslocados por um campo elétrico.



Fonte: SENGUPTA et al. (2011).

Como pode ser observado na Figura 6, o grafite é formado por múltiplas camadas nanométricas de anéis hexagonais de carbonos ligados entre si por ligações covalentes (folhas de grafeno). As folhas de grafeno são unidas entre si por fracas interações de Van der Waals e, assim, podem deslizar facilmente umas em relação às outras, dando ao grafite sua natureza macia e lubrificante. O grafite possui condutividade elétrica de aproximadamente 10^4 S/cm, é naturalmente abundante (especialmente no Brasil) e, assim como os NTCs e o grafeno, é pseudo-bidimensional, ou seja, sua espessura é tão fina que o seu valor é desconsiderado, o que faz com que possua também uma grande área de superfície específica, de cerca de 10 m²/g no caso do grafite natural e até 90 m²/g no caso do grafite expandido. Além disso, possui baixa densidade (entre $2,09$ e $2,23$ g/cm³) por ser composto apenas por átomos de carbono (que possuem pequena massa atômica quando comparados à maioria dos elementos da tabela periódica). Estas características, além do seu baixo custo financeiro (justificável por ser encontrado facilmente e em abundância) garantem a posição do grafite, ao lado do negro de fumo, como um dos aditivos carbonáceos mais comuns na fabricação de CPCEs (NASIR, KAUSAR, YOUNUS, 2015; SENGUPTA et al., 2011; TRAMMELL, PAPPANO, 2011; SHORNIKOVA et al., 2009).

Figura 6 – Representação da estrutura do grafite.



Fonte: SENGUPTA et al. (2011).

Para que sua utilização como aditivo condutor de eletricidade seja eficiente, o grafite deve ser disperso completamente na matriz polimérica, o que representa grande desafio, visto que este material tende a formar aglomerados difíceis de separar. Os flocos naturais de grafite podem ser esfoliados para obter nanoplacas de grafite, com espessura de poucos nanômetros. As nanoplacas de grafite são alternativas econômicas e eficientes de aditivos carbonáceos condutores. Dependendo do método de modificação utilizado, o grafite pode ser obtido em três formas diferentes: (i) óxidos de grafite, que são preparados a partir do tratamento dos flocos de grafite com agentes oxidantes, aumentando a distância entre as camadas da estrutura do grafite; (ii) compostos de intercalação do grafite (CIG), que são formados pela inserção de diferentes espécies químicas entre as camadas; e (iii) grafite expandido (GE), que é obtido pelo aquecimento ou aplicação de micro-ondas nos CIGs (SENGUPTA et al., 2011; GEORGE, BANDYOPADHYAY, BHOWMICK, 2008; DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, 2002).

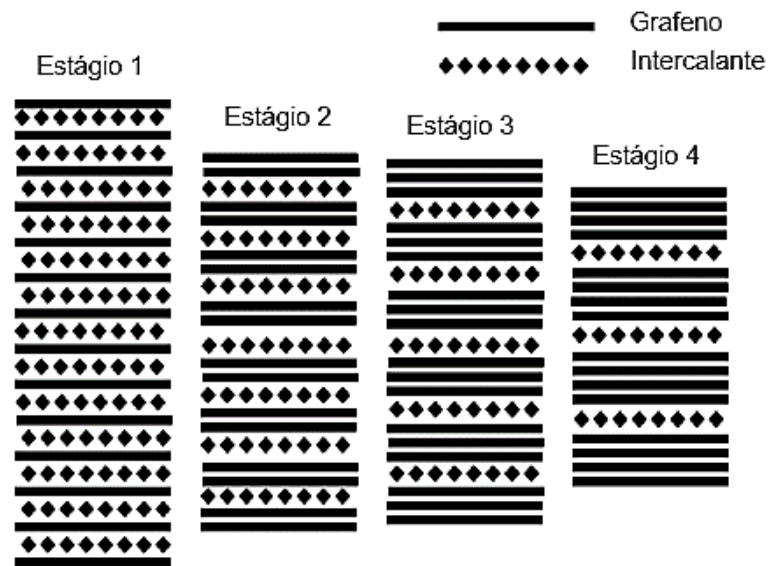
Os CIGs, a forma de grafite que será utilizada neste trabalho, são formados pela inserção de diferentes espécies químicas entre as camadas de grafeno da sua estrutura. Podem ser classificados em dois tipos: tipo doador (onde os intercalantes são doadores de elétrons, como metais alcalinos) e tipo aceptor (onde os intercalantes

são aceptores de elétrons, como ácidos). Os ácidos envolvidos na formação de CIGs do tipo acceptor são geralmente o ácido sulfúrico e o ácido nítrico, sendo usado em menor extensão o ácido selênico. A reação que ocorre entre o grafite e o ácido sulfúrico concentrado se dá de acordo com a Equação 2, onde [grafite.HSO₄] representa o grafite intercalado, [O] representa o oxidante e *n* representa o número de camadas de grafeno entre os intercalantes (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, 2002; BOEHM, SETTON, STUMPP, 1994; CHEN et al., 2001).



O número de camadas de grafeno entre os intercalantes é conhecido como “estágio” e uma das propriedades mais importantes nesses materiais. Os diferentes estágios obtidos estão exemplificados na Figura 7. Em um composto no estágio 1, camadas únicas de grafeno se alternam com camadas únicas de espécies intercaladas. Em compostos no estágio 2, duas camadas de grafeno se intercalam com camadas únicas de intercalantes e, no caso dos estágios 3 e 4, há a intercalação de 3 e 4 camadas de grafeno, respectivamente, com camadas únicas de intercalantes. O estágio 1 é o mais desejado pelos pesquisadores na fabricação de compósitos poliméricos, por representar uma melhor dispersão das folhas de grafeno na matriz polimérica (BOEHM, SETTON, STUMPP, 1994).

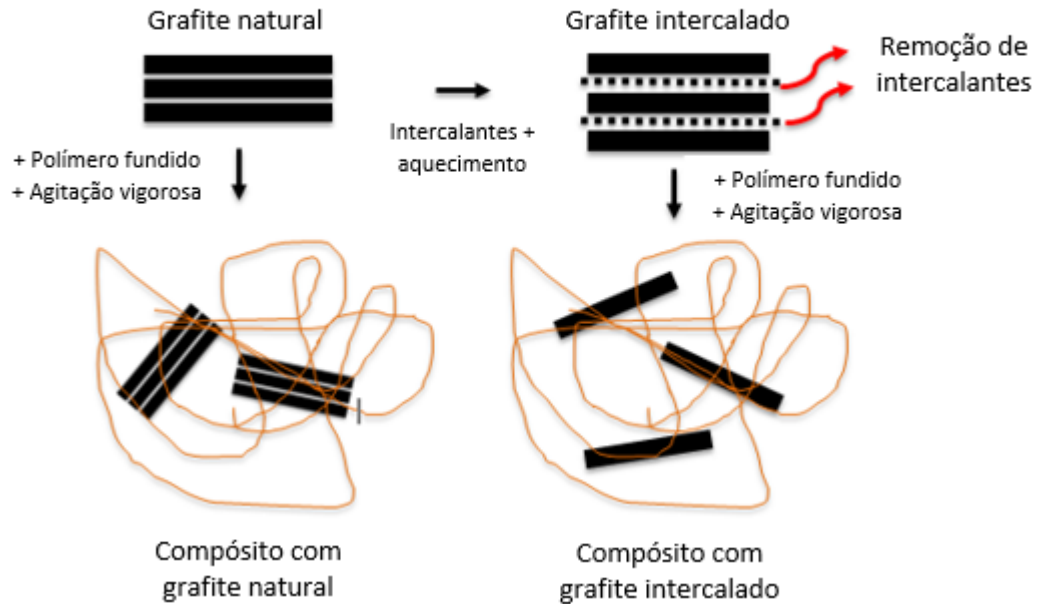
Figura 7 – Diagrama esquemático ilustrando os estágios dos CIGs.



Fonte: SENGUPTA et al. (2011).

Ao fabricar um compósito polimérico utilizando os CIGs como aditivos, é interessante que, durante o processamento, os compostos intercalantes sejam removidos. Por exemplo, na fabricação de compósitos a partir do polímero fundido, espera-se que os compostos intercalantes evaporem em virtude da alta temperatura, fazendo com que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas de grafeno (dependendo do estágio), levando a uma boa dispersão na matriz polimérica ao final do processo. No entanto, este mecanismo também pode facilitar a aglomeração dos aditivos durante a evaporação dos intercalantes, por isto, é importante garantir uma dispersão adequada, com alta taxa de cisalhamento (no caso de mistura com polímero fundido e em solução). A Figura 8 ilustra os resultados esperados ao utilizar grafite natural ou intercalado na fabricação de compósitos (CHEN et al., 2001; CHEN et al., 2000; POLÁKOVÁ et al., 2017).

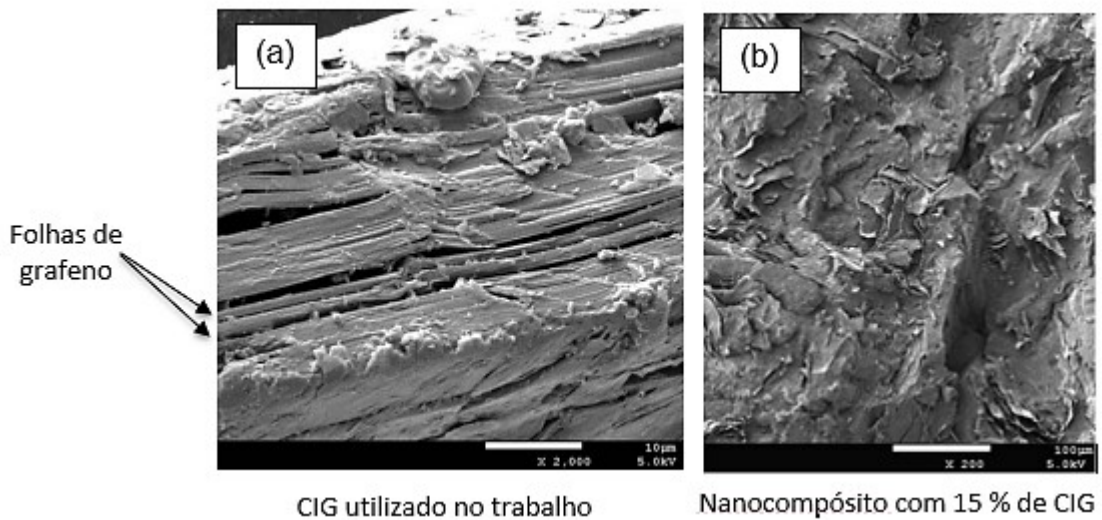
Figura 8 – Representação da fabricação de compósitos com polímero fundido utilizando grafite natural e grafite intercalado.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Diversos estudos na literatura reportam a utilização de grafite na fabricação de compósitos poliméricos com potencial para diversas aplicações. Zhou et al. (2013) estudaram a condutividade térmica de compósitos de poliamida 6 (PA 6) e grafite fabricados utilizando a esfoliação *in situ* de um CIG durante a sua incorporação com o polímero em uma extrusora. Neste estudo, foram obtidos compósitos com nanoplacas de grafite bem distribuídas ao longo da matriz, obtendo, com uma concentração de 15 %m de CIG, um aumento de sete ordens de grandeza na condutividade térmica quando comparado com a PA 6 pura. Na Figura 9(a) é possível observar uma imagem do grafite antes da esfoliação, com sua estrutura com várias camadas de grafeno e na Figura 9(b) é observada a estrutura do compósito PA 6/grafite, com as nanoplacas bem distribuídas.

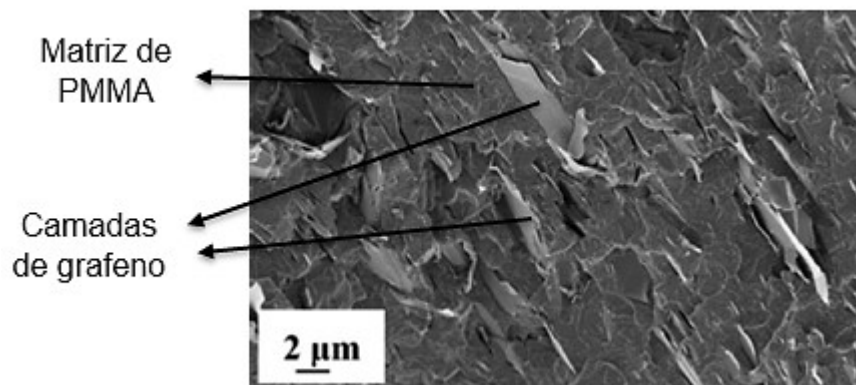
Figura 9 – Fotos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) (a) do CIG e (b) do nanocompósito obtido com 15% de CIG.



Fonte: Adaptado de ZHOU et al. (2013).

Liu et al. (2016) fabricaram compósitos de poli(metilmacrilato) (PMMA) com grafite por mistura com o polímero fundido em uma extrusora e obtiveram misturas relativamente homogêneas, como pode ser observado na Figura 10. Neste estudo, foram obtidos limiares de percolação de cerca de 5 %v de grafite, obtendo uma condutividade máxima de aproximadamente 10^{-4} S/cm com 15 %v de grafite, sendo a condutividade do PMMA puro cerca de 10^{-11} S/cm.

Figura 10 – Imagens de SEM dos compósitos de PMMA com 10 %v de grafite.



Fonte: Adaptado de LIU et al. (2016).

3.3.2. Grafeno

Recentemente, no entanto, o interesse que até então era no grafite, passou a ser no grafeno, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Até 2004, o grafeno era considerado termodinamicamente instável e, portanto, teoricamente impossível de existir no estado livre, sendo considerado aplicável apenas em pesquisas acadêmicas, sem a possibilidade de utilização em escala industrial. No entanto, a descoberta do grafeno independente, em 2004, mudou o cenário e estimulou os interesses dos cientistas de diversas áreas. Por sua descoberta, Geim e Novoselov receberam o prêmio Nobel de 2010 em física (NOVOSELOV et al., 2004; NOVOSELOV et al, 2005).

O grafeno é, basicamente, uma única folha da estrutura do grafite. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, condutividade térmica mais alta que o cobre e área de superfície maior que a observada para o grafite (VIEIRA SEGUNDO, VILAR, 2017). Valores de condutividade elétrica de até 2×10^4 S/cm e de condutividade térmica de até 5000 W/m.K (em temperatura ambiente) têm sido reportados para o grafeno. As suas impressionantes propriedades mecânicas incluem alto módulo de elasticidade (cerca de 1 Tpa) e alta resistência intrínseca (cerca de 130 Gpa). Em virtude da sua forma e tamanho, apresenta alta área de superfície (2600 m²/g), considerada maior que as áreas superficiais do grafite (10 m²/g) e dos nanotubos de carbono (1300 m²/g) (VIEIRA SEGUNDO, VILAR, 2017; CHENG, TANG, LI, 2010; WEI, KIVIOJA, 2013).

Atualmente, no entanto, os métodos mais conhecidos para a obtenção de grafeno puro não são viáveis para a fabricação de compósitos poliméricos em larga escala, visto que permitem a obtenção de quantidades muito pequenas da nanopartícula e são muito caros e demorados. O método mais comum, por exfoliação do grafite, dificilmente permite isolar uma única folha de grafeno. Métodos de oxidação para obter óxido de grafeno têm sido reportados, no entanto, neste processo há a conversão de um grande número de átomos de carbono com hibridização sp² para hibridização sp³, o que resulta na redução da condutividade elétrica do material. A melhor solução para o uso de grafeno em escala industrial nos dias de hoje é utilizar as nanoplacas de grafeno, composto no qual cada nanoplaca se trata de algumas camadas de grafeno. Esta opção tem potencial para a produção de compósitos

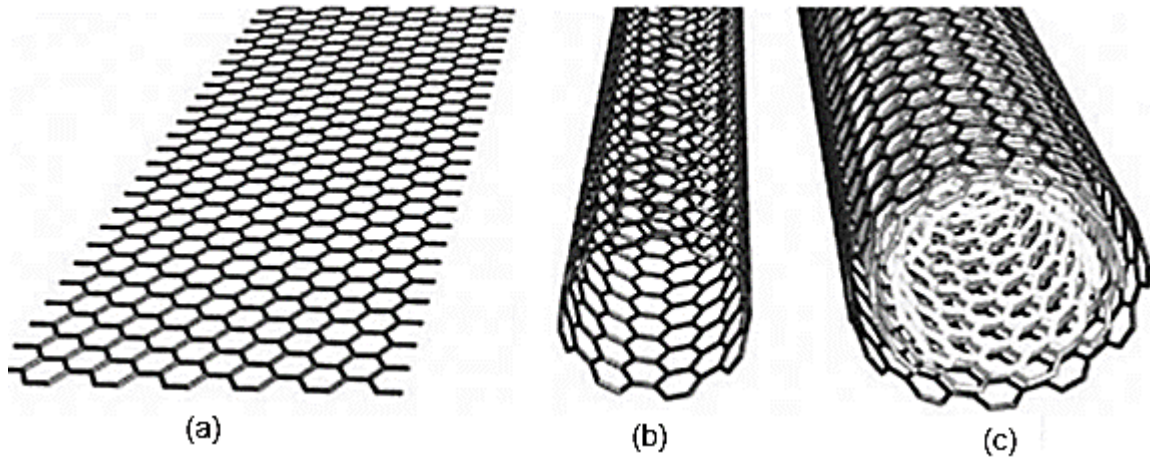
poliméricos com boas propriedades e com custos razoavelmente mais baixos (SHI et al., 2018).

Pesquisas recentes têm se concentrado no desenvolvimento de compósitos poliméricos de alto desempenho com a utilização de nanotecnologia de grafeno, obtendo novos materiais compósitos para uma ampla gama de campos industriais. O grafeno melhora significativamente as propriedades dos compósitos poliméricos, mesmo em concentrações mais baixas (abaixo de 5 %m), e sua propriedade mais fascinante é a sua alta condutividade elétrica superficial, tendo sido reportados numerosos CPCEs (KHANAM, PONNAMMA, AL-MADEED, 2015; HUANG et al., 2015; HE et al., 2017; YETKIN, KARADENIZ, GÜLESEN, 2017; DONG, CHEN, 2010; DU, CHENG, 2012). Imran, Lou e Shivakumar (2017) reportaram um limiar de percolação de 5 %m para os seus compósitos de polipropileno com nanoplaquetas de grafeno, assim como uma condutividade elétrica máxima de 10^{-4} S/cm com 20% de aditivo, valor considerado alto em vista da condutividade do polipropileno puro (em torno de 10^{-15} S/cm). Merlini et al (2017) reportaram um limiar de percolação de 0,5 %v de nanoplaquetas de grafeno em compósitos com poliuretano termofixo e uma condutividade elétrica máxima de aproximadamente 10 S/cm.

3.3.3. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são cilindros ocios de grafeno e são encontrados em duas formas: nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSs) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs), conforme a Figura 11. Os NTCPSs são cilindros formados por uma única folha de grafeno. Os NTCPMs são compostos de cilindros coaxiais, com vários NTCPSs de diferentes raios dispostos coaxialmente. Os NTCs podem ser encontrados em uma ampla faixa de comprimento (centenas de nanômetros até vários micrômetros), com diâmetros entre 0,4 e 2,0 nm para os NTCs de parede simples e até 100 nm para os de paredes múltiplas (GUPTA, KUMAR, 2018; CHEUNG et al., 2010).

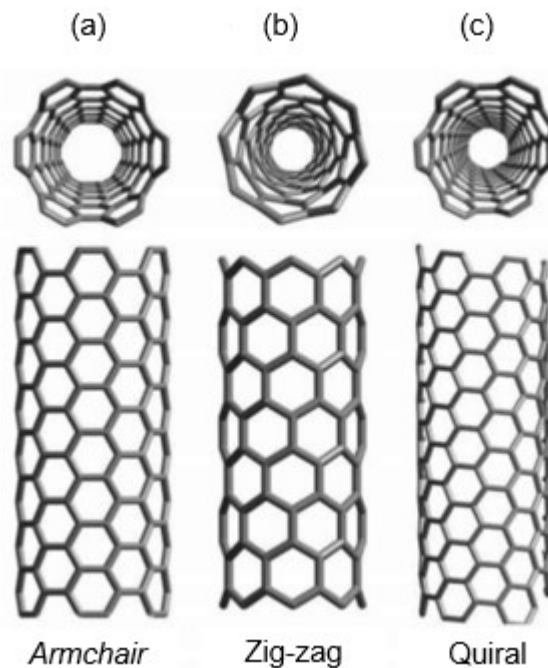
Figura 11 – Ilustrações de (a) folha de grafeno, (b) nanotubo de carbono de parede simples e (c) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.



Fonte: ASHTON (2008).

As propriedades dos NTCs são dependentes da sua estrutura. Por exemplo, como pode ser observado na Figura 12, os NTCPSs são encontrados em três quiralidades possíveis. A densidade dos NTCPSs varia com a sua quiralidade, ou seja, se estes se encontram nas formas quiral, zig-zag, ou *armchair* (1,40, 1,34 e 1,33 g/cm³, respectivamente). A condutividade elétrica dos NTCPSs também varia com a sua quiralidade, podendo ser altamente condutores (“metálicos”) ou semicondutores. A forma *armchair* sempre é metálica (cerca de $10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), enquanto que as formas zig-zag e quiral pode ser semicondutoras (entre 10^{-6} e $10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) ou metálicas (CHEUNG et al., 2010; EATEMADI et al., 2014; NADIV et al., 2017).

Figura 12 – Representação das quiralidades possíveis para os NTCPSs: (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral.



Fonte: LARRUDÉ (2007).

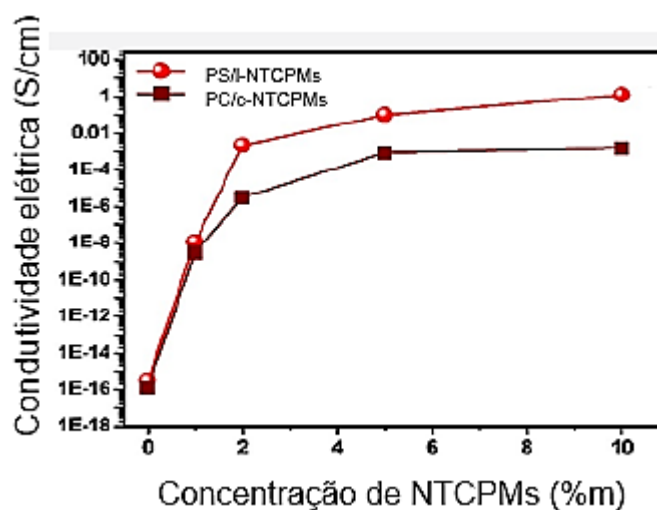
Devido às ligações sp^2 entre os carbonos da estrutura dos NTCs, que são ligações muito fortes, estes apresentam resistência à tração maiores que o aço e o Kevlar. Estas ligações são ainda mais fortes que as ligações sp^3 encontradas no diamante. Outra propriedade incrível dos NTCs é a sua elasticidade. Sob alta força e pressão e quando exposto a grandes forças compressivas axiais, eles podem ser dobrados e torcidos sem danificar o nanotubo, sendo que este retorna à sua estrutura original. No entanto, a elasticidade dos nanotubos tem um limite e, sob forças muito poderosas, é possível temporariamente deformar a sua forma. Alguns defeitos na estrutura do nanotubo, como rearranjos atômicos, podem diminuir a sua resistência (EATEMADI et al., 2014). Também como resultado das fortes ligações sp^2 , os NTCs não apenas podem suportar altas temperaturas, mas também mostraram ser ótimos condutores térmicos. Eles podem suportar até 750 °C em pressões atmosféricas normais e até 2800 °C no vácuo (CHEUNG et al., 2010; EATEMADI et al., 2014).

Dentre as diversas aplicações potenciais para os nanotubos de carbono, a obtenção de CPCEs ou de alta resistência mecânica é bastante promissora. No entanto, para que se possa refletir ao máximo as propriedades dos NTCs nos

compósitos poliméricos, é necessário levar em consideração uma série de aspectos chave, dentre eles o tipo de NTC, a adesão à matriz polimérica, sua dispersão e seu alinhamento (CHOUDHARY, GUPTA, 2011; BAL, SAMAL, 2007).

Bagotia e DK (2018) realizaram um estudo comparativo entre compósitos de policarbonato (PC) com NTCPMs de comprimento curto (c-NTCPMs) e de poliestireno (PS) com NTCPMs de comprimento longo (l-NTCPMs) fabricados a partir da mistura com o polímero fundido. Como pode ser observado na Figura 13, ambas as misturas apresentaram limiares de percolação menores que 1 %m, no entanto, a mistura PS/l-NTCPMs apresentou maior valor de condutividade elétrica máxima (1 S/cm) quando comparada com a mistura PC/c-NTCPMs (10^{-3} S/cm). Esta diferença foi atribuída pelos autores à maior razão de aspecto dos l-NTCPMs, visto que ambas as misturas apresentaram dispersão satisfatória dos aditivos. Uma maior razão de aspecto normalmente representa uma maior interação entre os aditivos e a matriz polimérica. De acordo com os autores, os valores de condutividade elétrica obtidos fazem destes compósitos opções interessantes para blindagem de interferência eletromagnética (EMI), sendo que foram encontrados valores de atenuação de -21 dB e -27 dB para os compósitos PS/l-NTCPMs e PC/c-NTCPMs, respectivamente.

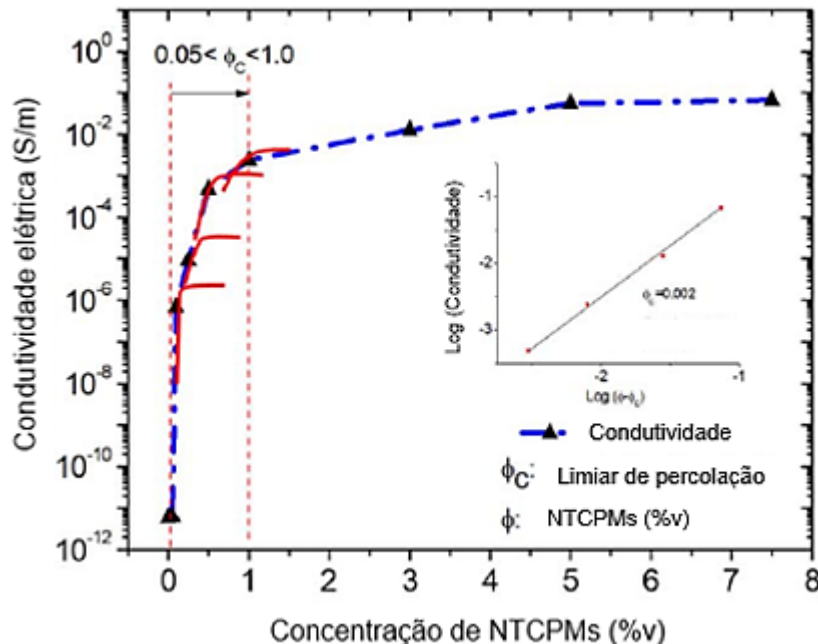
Figura 13 – Condutividade elétrica em função da concentração de NTCPMs para os compósitos com PS e PC.



Fonte: BAGOTIA, DK (2018).

Santos et al. (2018) estudaram o comportamento elétrico de compósitos de poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS) com NTCPMs fabricados em solução e obtiveram um limiar de percolação muito baixo, de 0,2 %v (Figura 14). Na curva da Figura 14 é possível observar várias “escadas” em vermelho entre as concentrações 0,05 e 1 %v de NTCPMs, as quais representam, de acordo com os autores, que a condutividade global ocorreu devido a uma contribuição de diferentes mecanismos de condução. Provavelmente ocorreu a formação de agregados de NTCPMs em algumas regiões, enquanto que em outras estes se dispuseram de forma melhor distribuída e, assim, a condução elétrica ocorre através dos grandes agregados, dos não agregados e também por tunelamento entre NTCPMs que não se tocam. Assim, apesar das falhas estruturais causadas pelos agregados, os NTCs ainda conseguiram estabelecer um caminho condutor através da matriz de SBS.

Figura 14 – Condutividade elétrica em função da concentração de NTCPMs para o compósito SBS/NTCPMs.



Fonte: SANTOS et al. (2018).

A boa dispersão dos NTCs em uma matriz polimérica é, provavelmente, o maior desafio no seu uso. Isto porque, devido às interações de Van der Waals, os NTCs tendem a formar aglomerados, os quais apresentam propriedades inferiores aos NTCs

individuais, devido à sua menor área de superfície. Dependendo dos métodos usados para a fabricação dos compósitos reforçados com NTCs, várias técnicas, como ultrassom, agitação magnética de alta velocidade e técnicas de homogeneização são utilizadas para promover uma melhor dispersão das diferentes quantidades de NTCs na matriz polimérica (CHOUDHARY, GUPTA, 2011). Além disso, métodos de funcionalização muito eficazes têm sido reportados, sendo com tratamentos químicos, uso de dispersantes (como surfactantes) (BYRNE, GUN'KO, 2010; GARG et al., 2011; GUPTA, 2013) ou até tratamentos elétricos (tratamento por descarga corona) (TAFTI, VALIPOUR, MIRJALILI, 2018).

Outro desafio importante na utilização desses aditivos é determinar o efeito do seu alinhamento nas propriedades dos compósitos, visto que os NTCs possuem estrutura assimétrica e, portanto, exibem melhores propriedades na direção de reforço (ou seja, o compósito se torna anisotrópico). Assim, promover o alinhamento dos NTCs de acordo com a aplicação desejada pode ser de grande importância a fim de aproveitar ao máximo as propriedades desses materiais (WU, PENG, WANG, 2018; SMITH et al., 2000; MA et al., 2008; CAMPONESCHI et al., 2007; LI et al., 1996 FAN et al., 1999; JIN, BOWER, ZHOU, 1998; HOU et al., 2005).

3.4. MATRIZ POLIMÉRICA

As propriedades da matriz polimérica irão determinar a aplicação à qual o compósito é apropriado, bem como a forma mais adequada para o seu processamento. As principais vantagens em utilizar uma matriz polimérica são o seu baixo custo, boa processabilidade, baixa densidade (cerca de $0,9 \text{ g/cm}^3$, no caso das poliolefinas) e resistência à corrosão (quando comparados com os metais), no entanto, apresentam algumas limitações, como uma menor resistência mecânica do que os metais e baixas temperaturas de operação (geralmente abaixo de $120 \text{ }^\circ\text{C}$, no caso do PP) (THOMAS et al., 2012). Neste trabalho, a matriz polimérica escolhida foi o PP, que será discutido nos próximos parágrafos.

O PP é um dos termoplásticos semicristalinos mais utilizados devido à sua baixa densidade ($0,9 \text{ g/cm}^3$), ao seu custo financeiro relativamente baixo (considerado um *commodity*), à sua temperatura de deflexão térmica (cerca de $98 \text{ }^\circ\text{C}$ a $0,455 \text{ MPa}$)

Diversos estudos já comprovaram que é possível alcançar a condutividade elétrica necessária para dissipação de cargas eletrostáticas ao fabricar compósitos PP/aditivos condutores. No entanto, no que diz respeito à aplicação em motores elétricos, é necessário também considerar a temperatura de aplicação do motor, levando em consideração o Índice Térmico Relativo (RTI) do PP (KARIAN, 2009). O RTI é a temperatura máxima de trabalho de um material, na qual uma classe de propriedades críticas não será inaceitavelmente comprometida por degradação térmica. De acordo com a norma UL 746B, o PP possui RTI genérico de 65 °C. O RTI genérico é determinado considerando registros históricos e a estrutura química do polímero em questão, no entanto, sabe-se que o PP pode ser aplicado a temperaturas superiores a 65 °C, principalmente devido às possibilidades de aditivação hoje disponíveis (as quais não são consideradas no RTI genérico). Assim, a mesma norma (UL 746B) também dita os critérios para terminação do RTI específico de um material polimérico, baseando-se em programas de envelhecimento térmico a longo prazo, o que permite definir de forma mais assertiva a temperatura de operação do polímero (IEC 60079-0, 2017; UL 674, 2017; IEEE 841, 2009).

O PP puro apresenta normalmente condutividade elétrica entre 10^{-9} e 10^{-15} S/cm, sendo considerado um ótimo isolante elétrico e térmico (HUANG et al., 2015; ZHANG et al., 2015). Dentre os estudos em que foram fabricados compósitos poliméricos utilizando PP e os aditivos carbonáceos abordados neste trabalho (NTCs, NPG e grafite) realizados nos últimos anos, diversas técnicas de fabricação, de moldagem e *grades* de materiais foram utilizados, sendo obtidos os mais diversos valores de limiares de percolação (GULREZ et al., 2013; PANUH, DWEIRI, SAHARI, 2017; VILÍMOVA et al., 2016; GARZÓN, PALZA, 2014; RAMANUJAM, RADHAKRISHNAN, DESHPANDE, 2015; HUANG et al., 2015; ZHANG et al., 2015; PIONTECK et al., 2015; ZHOU, HRYMAK, KAMAL, 2017; WU et al., 2016; AMELI et al., 2014; LUO et al., 2016; KRAUSE et al., 2016; HE et al., 2017; YETKIN, KARADENIZ, GÜLESEN, 2017; MADDAH, 2016; YANG et al., 2015; ZHANG, et al., 2017).

Garzón e Palza (2014) fabricaram compósitos PP/NTCPMs, PP/grafite e PP/óxido de grafeno através da mistura com o polímero fundido em um misturador interno, utilizando concentrações de 0 a 12,5 %v de NTCPMs, de 0 a 25 %v de grafite e de 0 a 12,5 % de óxido de grafeno. Em concentrações acima de 2 %v de NTCPMs,

foi observado um aumento drástico na condutividade elétrica, o qual foi atribuído ao limiar de percolação do compósito PP/NTCPMs, sendo alcançada condutividade máxima de 0,1 S/cm. Já ao utilizar grafite, o limiar de percolação foi alcançado em concentrações acima de 13 %v, sendo que, a uma concentração de 25 %v de grafite, a condutividade elétrica máxima do compósito, de 10^{-4} S/cm, é menor do que a condutividade alcançada para misturas com apenas 5 %v de NTCs. Já a mistura PP/óxido de grafeno, apresentou limiar de percolação de aproximadamente 3 %v e condutividade máxima de 10^{-3} S/cm. Neste estudo, a razão de aspecto dos aditivos apresentou impacto significativo no comportamento da condutividade elétrica dos compósitos. Partículas com maior razão de aspecto, os NTCs e o óxido de grafeno, apresentaram limiares de percolação menores. Além de apresentar menor razão de aspecto, o grafite também foi de difícil dispersão na matriz de PP, facilitando a formação de agregados e prejudicando o desempenho do aditivo em transferir suas propriedades elétricas para a matriz.

Zhou, Hrymak e Kamal (2017) estudaram as propriedades elétricas de compósitos PP/negro de fumo, PP/NTCs e PP/nanoplacas de grafite utilizando frações de aditivos de 0 a 15 %m, sendo as misturas realizadas também com o polímero fundido em um misturador interno. Além do estudo comparativo entre os aditivos, foi realizada uma comparação entre os compósitos microinjetados e moldados por compressão. Para os materiais moldados por compressão, foram obtidos limiares de percolação de aproximadamente 2 %m para os compósitos PP/NTCs e PP/negro de fumo (condutividade máxima = 10^{-2} S/cm), enquanto que para o compósito PP/nanoplacas de grafite foi alcançado um limiar de percolação de 7 %m (condutividade máxima = 10^{-5} S/cm). Para os materiais microinjetados, a condutividade elétrica por corrente direta foi medida em duas direções: paralela e perpendicular à direção do fluxo do material fundido. Para os compósitos PP/negro de fumo e PP/NTCs, a condutividade elétrica máxima medida paralelamente ao fluxo do material fundido atingiu valores superiores a 0,01 S/cm, enquanto que a medida perpendicular ao fluxo apresentou a valores de 10^{-4} S/cm, o que indica uma direção preferencial de formação do caminho condutivo (anisotropia). A diferença entre as técnicas de moldagem foi atribuída pelo autor às severas condições de cisalhamento que prevalecem no processo de microinjeção, concluindo que o desenvolvimento da

microestrutura no PP é fortemente dependente das condições de cisalhamento aplicadas e também do tipo de aditivo carbonáceo utilizado.

Assim, quando se trata de um compósito polimérico, os diversos parâmetros de fabricação, moldagem, tipo de matriz e de aditivos, podem influenciar o seu desempenho final. É necessário levar em consideração cada etapa, desde a escolha da matriz e dos aditivos até a moldagem, visando otimizar ao máximo as escolhas, a fim de obter um material com as propriedades desejadas.

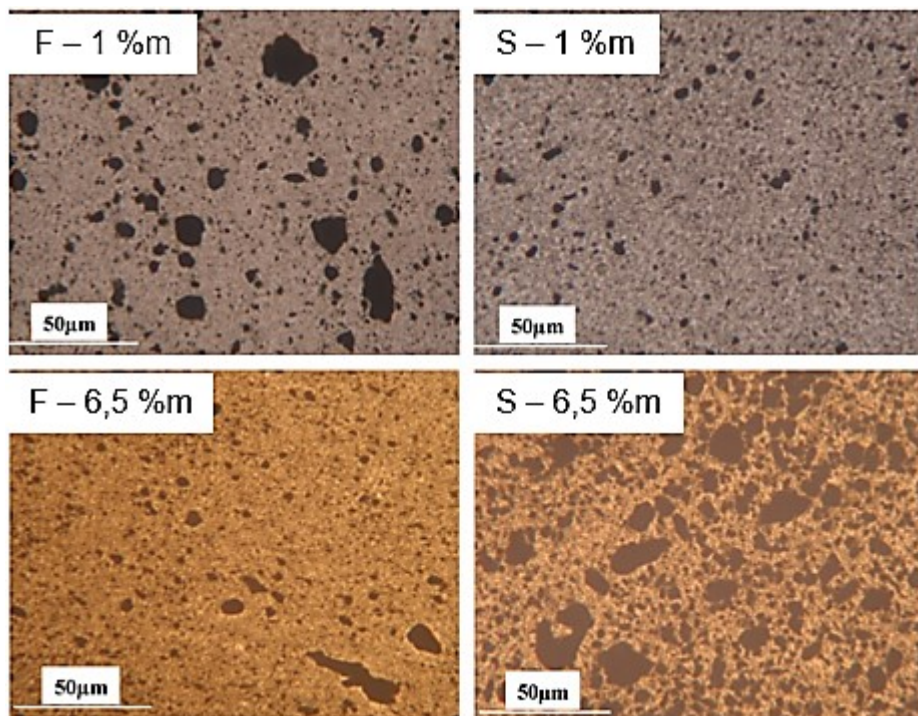
3.5. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Como discutido anteriormente, a performance de um compósito polimérico condutor depende de várias características dos aditivos, tais como a sua forma, sua razão de aspecto, área superficial, fração volumétrica, compatibilidade com a matriz e dispersão. No entanto, este último, a dispersão, permanece sendo a peça chave para obter compósitos com o máximo de potencial de aprimoramento das propriedades desejadas (sejam elas elétricas, térmicas, mecânicas, retardante de chamas, etc.) com concentrações muito menores do que é obtido ao utilizar micropartículas. A etapa mais importante para assegurar uma boa dispersão das nanopartículas é o método de mistura entre a matriz polimérica e os aditivos (MÜLLER et al., 2017).

Os compósitos poliméricos condutores com aditivos carbonáceos são preparados utilizando-se as técnicas convencionais de preparação de compósitos, sendo as principais: a mistura com o polímero fundido, a mistura com o polímero dissolvido (ou em solução) e a mistura com polimerização *in situ*. Na técnica de mistura com o polímero fundido, a matriz é aquecida (geralmente em um misturador interno ou em uma extrusora) até chegar à fusão e então o aditivo é misturado a ela mecanicamente. Na mistura com o polímero em solução, o polímero é dissolvido em um solvente adequado e o aditivo é misturado à solução de polímero e solvente geralmente por agitação mecânica, ultrassom e/ou micro-ondas e, em seguida, o solvente é evaporado, resultando normalmente em um filme do compósito. Na polimerização *in situ*, o monômero do polímero é misturado com os aditivos e são seguidos os mecanismos comuns de polimerização do polímero (ZHAN et al., 2017; KUESTER, 2017).

Alguns estudos têm sido reportados com comparações entre técnicas de mistura (LI et al., 2011; SPINELLI et al., 2018; KE et al., 2012). Ke et al. (2012) fabricaram compósitos de NTCPMs com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) por dois métodos de mistura: com o polímero fundido e em solução. A mistura com o polímero fundido ocorreu em um reômetro de torque e a mistura em solução foi realizada em banho de ultrassom com o PVDF dissolvido em dimetilformamida. Como pode ser observado na Figura 16, em concentrações menores de NTCs (1 %m) a mistura com o polímero fundido apresentou áreas de aglomeração muito maiores quando comparada com a mistura em solução, no entanto, em concentrações maiores (6,5 %m), a mistura com o polímero fundido apresentou melhor dispersão dos aditivos.

Figura 16 – Fotos de microscopia óptica dos nanocompósitos PVDF/NTCPMs por mistura com o polímero fundido (F) e em solução (S) nas concentrações de 1 %m e 6,5 %m de NTCPMs.



Fonte: Adaptado de KE et al. (2012).

De acordo com Ke et al. (2012), para compreender os resultados deste estudo, é necessário considerar dois pontos de vista no que diz respeito à mistura em solução: por um lado, as ondas acústicas geradas pelo ultrassom em líquidos podem induzir a

nucleação, crescimento e o colapso de bolhas de gás, e estes colapsos irão resultar na ruptura de agregados de nanopartículas; por outro lado, os NTCPMs dispersos tendem a se agregar novamente se o espaço entre eles for suficientemente próximo, devido às interações de Van der Waals (o que é muito mais intenso após o cessar da agitação mecânica e da ultrassonicação). Assim, espera-se que a mistura em solução dê origem a boas dispersões de NTCs em concentrações relativamente baixas, mas dispersões ruins em concentrações relativamente altas. Além disso, a energia das ondas de ultrassom atuando em cada agregado é reduzida à medida que a concentração de NTCs aumenta e o início da formação das bolhas de gás requer mais energia em uma solução polimérica mais viscosa.

Ainda de acordo com Ke et al. (2012), com relação às misturas com o polímero fundido, a ruptura dos agregados de NTCs depende das forças que atuam sobre eles (que neste caso se tratam principalmente das forças de cisalhamento, atrito e alongamento entre agregados próximos e entre agregados e a matriz polimérica), que devem ser proporcionais às concentrações de aditivo. Em concentrações menores de aditivos, os agregados não são rompidos efetivamente porque existe muito espaço entre eles e isso diminui a interação entre os agregados próximos. Normalmente, com a concentração de NTCs aumentando, as forças de atrito, cisalhamento e alongamento entre os agregados próximos e entre os agregados e a matriz também aumentam, o que deve contribuir com uma melhor dispersão. No entanto, a concentração de aditivo não deve ser muito elevada, de modo a evitar aumentos consideráveis na viscosidade dos compósitos, o que comprometeria a dispersão.

A técnica considerada mais apropriada para a fabricação em escala industrial de compósitos é a mistura com o polímero fundido, visto que possui menos etapas e não utiliza solventes. A utilização de solvente, além de representar um processo a mais na fabricação do compósito, é crítica, uma vez que os solventes orgânicos são muito voláteis e, normalmente, tornam o ambiente de trabalho insalubre. Já a técnica com o polímero fundido, apesar de considerada mais simples, apresenta uma grande dificuldade: em alguns polímeros, a viscosidade aumenta muito rapidamente com o aumento da concentração de aditivos, o que pode dificultar a dispersão adequada. O uso de uma matriz polimérica com alto índice de fluidez pode solucionar o problema de aumento de viscosidade na mistura com o polímero fundido, mas, de qualquer forma, é importante garantir a condutividade elétrica desejada com a menor

quantidade possível de aditivos, evitando, assim, problemas no processamento do material final (ZHAN et al., 2017; ANANDHAN, BANDYOPADHYAY, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Na preparação dos compósitos foi utilizada como matriz polimérica o polipropileno VXD6200 R, fabricado pela Petroken S.A.. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do polímero. É importante salientar que este polímero possui alto índice de fluidez, o que, como mencionado anteriormente, deve auxiliar na dispersão de maiores concentrações de aditivos na matriz polimérica.

Tabela 2 – Propriedades do PP VXD6200 R contidas na ficha técnica disponibilizada pelo fabricante.

Propriedades típicas	Valor	Método de análise
Índice de fluidez	>30,0 dg/min	ASTM D 1238 (230°C, 2,16 kg)
Densidade	0,905 g/cm ³	ISO/DIS 1183 (D)
Módulo de flexão	1450 MPa	ISO 178
Impacto IZOD	2,5 kJ/m ²	ISO 180 (20°C)
Temperatura de deformação	50 °C 80 °C	ISO 75 Método A ISO 75 Método B
Ponto de amolecimento Vicat	150 °C	ISO 306
Dureza Shore D	70 Shore D	ISO 868

Fonte: Adaptado pela autora (2019).

O grafite utilizado foi o Grafexp 95200-110, fornecido pela Nacional do Grafite. Este material é um CIG intercalado eletroliticamente com ácido sulfúrico e nítrico pelo fabricante. As principais características deste material podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades do Grafexp 95200-110.

Propriedades	Valor
% Carbono	97,3 % ^(a)
% Cinzas	2,7 % ^(a)
% Umidade	0,6 % ^(a)
Índice de expansão	110 mL/g ^(a)
Densidade	1,98 g/cm ^{3(b)}
Condutividade elétrica	$(1,31 \pm 0,2) \times 10^3$ S/cm ^(b)

^(a) Ficha técnica fornecida pelo fabricante

^(b) Resultados obtidos em laboratório pela autora.

Fonte: Adaptado pela autora (2019).

As nanoplacas de grafeno utilizadas foram do tipo xGnP® *Grade M*, fornecido e produzido pela XG Sciences. De acordo com o fabricante, as partículas do *grade M* consistem de algumas folhas de grafeno empilhadas, com espessura média de aproximadamente 6 a 8 nm. Outras propriedades deste material podem ser observadas na Tabela 4.

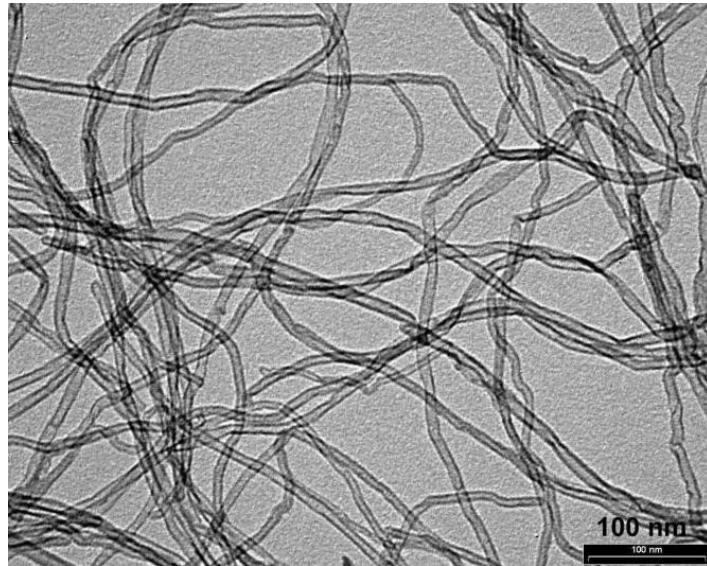
Tabela 4 – Propriedades do XGnP® Grade M contidas na ficha técnica disponibilizada pelo fabricante.

Propriedades	Paralelo	Perpendicular
% Carbono	> 99,0	> 99,0
Área superficial	120-150 m ² /g	120-150 m ² /g
Densidade	2,2 g/cm ³	2,2 g/cm ³
Condutividade elétrica	10 ⁷ S/cm	10 ² S/cm
Condutividade térmica	3.000 W/m.K	6 W/m.K
Módulo de tração	1.000 MPa	Não informado
Resistência à tração	5 MPa	Não informado

Fonte: Adaptado pela autora (2019).

Os nanotubos de carbono utilizados foram do tipo Nanocyl™ NC7000, fornecido e produzido pela Nanocyl S.A. Este material é um NTCPM produzido via deposição química de vapor de carbono. Na Figura 17 está apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a partir da qual é possível visualizar a sua estrutura em escala nanométrica. As suas propriedades podem ser observadas na Tabela 5.

Figura 17 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos NTCPMs Nanocyl™ NC7000.



Fonte: Ficha técnica disponibilizada pelo fabricante.

Tabela 5 – Propriedades do Nanocyl™ NC7000.

Propriedades	Valor
% Carbono	90 % ^(a)
Densidade	1,30 – 2,00 g/cm ^{3(a)}
Condutividade elétrica	$(1,36 \pm 0,1) \times 10^1$ S/cm ^(b)
Resistividade superficial	10^{-4} Ω .cm ^(a)
Comprimento médio	1,5 μ m ^(a)
Diâmetro médio	9,5 nm ^(a)
Área superficial	250-300 m ² /g ^(a)

^(a) Ficha técnica disponibilizada pelo fabricante

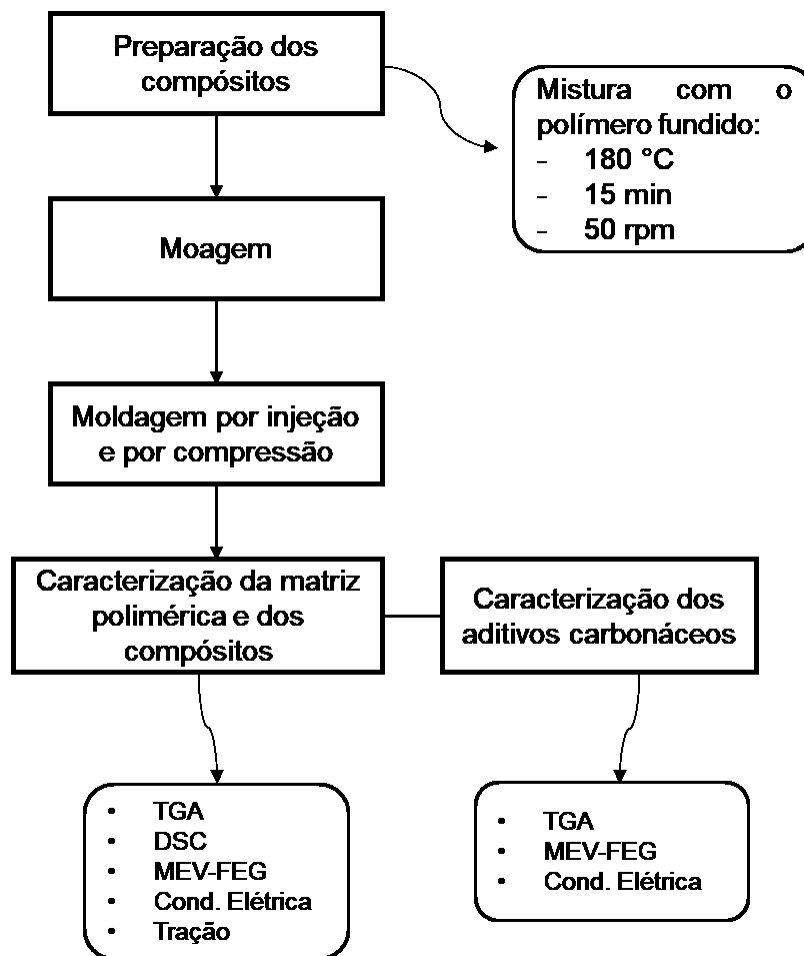
^(b) Resultados obtidos em laboratório por MERLINI et al. (2017).

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2. MÉTODOS

Este trabalho foi dividido nas seguintes etapas: (i) preparação dos compósitos a partir da mistura com o polímero fundido; (ii) moagem de cada compósito; (iii) moldagem por injeção e compressão dos compósitos; e (iv) caracterização. A metodologia pode ser observada no fluxograma abaixo (Figura 18).

Figura 18 – Fluxograma com as principais etapas do trabalho.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.1. Preparação dos compósitos

Os compósitos foram obtidos através da mistura com o polímero fundido, utilizando um misturador interno acoplado a um reômetro de torque Haake PolyLab QC, localizado no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de

Santa Catarina (UFSC). A mistura foi realizada a uma temperatura de 180°C, durante 15 minutos, a uma velocidade de 50 rpm. Os valores de temperatura, tempo e rotação a serem utilizados foram estipulados seguindo exemplos da literatura (MARTINS, 2012) e indicações de processamento disponibilizadas pelo fabricante da matriz polimérica. Na Tabela 6 estão listadas as concentrações de aditivos utilizadas nas misturas.

Tabela 6 – Concentrações de aditivos utilizadas nos compósitos fabricados.

Aditivo	Mistura	Concentração de aditivo (%v)
NTCs	1	0,25
	2	0,5
	3	1,0
	4	2,0
	5	3,0
NPGs	1	1,0
	2	2,0
	3	3,0
	4	4,0
	5	5,0
CIGs	1	5,0
	2	10,0
	3	15,0
	4	20,0
	5	25,0

A moldagem por injeção dos corpos de prova (CPs) de tração dos compósitos e do PP sem aditivação foi realizada em uma injetora ROMI EL 75, localizada no Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura e Processamento a Laser, localizado em Joinville – SC. Os principais parâmetros de injeção podem ser observados na Tabela 6, os quais foram definidos de acordo com informações disponibilizadas pelo fabricante e a partir de testes realizados utilizando o polímero sem aditivação na injetora em questão.

Tabela 7 – Principais parâmetros de injeção dos CPs de tração.

Parâmetro	Condição
Temperatura do molde	45 °C
Temperatura da rosca	210 °C
Tempo de resfriamento do molde	25 s
Tempo de injeção	6 s
Pressão de comutação	32,9 bar
Pressão de injeção	50 bar
Tempo de recalque	2 s

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A moldagem por injeção dos CPs para medição de condutividade elétrica, na forma de discos de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, foi realizada em uma mini-injetora da marca Thermo Scientific, modelo HAAKE Minijet II, localizada na Escola SENAI Mario Amato, em São Bernardo do Campo – SP. Os principais parâmetros de injeção podem ser observados na Tabela 7 e, assim como a moldagem dos CPs de tração, foram definidos de acordo com informações disponibilizadas pelo fabricante e a partir de testes realizados utilizando o polímero sem aditivação na injetora em questão.

Tabela 8 – Principais parâmetros de injeção dos CPs para medição de condutividade elétrica.

Parâmetro	Condição
Temperatura do molde	30 °C
Temperatura do cilindro	220 °C
Tempo de recalque	12 s
Tempo de injeção	12 s
Pressão de recalque	310 bar
Pressão de injeção	300 bar

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A moldagem por compressão dos filmes para medição de condutividade elétrica foi realizada em uma termo-prensa hidráulica manual da BOVENAU, modelo P15 ST, localizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Os materiais foram prensados a uma temperatura de 180 °C e pressão média de 10 MPa, por cerca de 10 minutos. Foram obtidos filmes de espessuras entre 0,1 e 0,3 mm.

4.2.2. Caracterizações

4.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-SEM)

As análises por FEG-SEM foram realizadas em um equipamento JEOL JSM-6390LV, com tensão aplicada de 10 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Os aditivos foram observados na forma de pó, depositados sob uma fita de carbono e recobertos com ouro. Os compósitos e a matriz polimérica pura foram fraturados em nitrogênio líquido e recobertos com ouro

(evitando o carregamento das amostras durante a obtenção das imagens) para avaliar a região da fratura. Foram avaliadas apenas amostras moldadas por injeção.

4.2.2.2. *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica dos aditivos e compósitos foi realizada em um equipamento TGA 4000 da Perkin Elmer, localizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento do Departamento de Pesquisa e Inovação Tecnológica (P&IT) da empresa WEG Equipamentos Elétricos S.A. – Unidade Motores (WMO). As análises foram conduzidas em atmosfera inerte (gás nitrogênio a 20 mL/min) percorrendo as temperaturas de 30 °C até 600 °C, a uma taxa de 20 °C/min. A taxa de aquecimento comumente utilizada em análises de TGA de polímeros é a de 10 °C/min, no entanto, considerando o extenso número de amostras, foi utilizada a taxa de 20 °C/min. Os principais objetivos nesta avaliação foram observar como os aditivos influenciam na temperatura de início de degradação dos compósitos (estabilidade térmica) e também determinar a concentração real de aditivo nas amostras avaliadas. A temperatura de início de degradação dos compósitos foi determinada considerando a temperatura onde 5 %m do material sofreu degradação (T-5%) e a dispersão dos aditivos foi avaliada considerando o percentual de cinzas restantes após a completa degradação do polipropileno (Resíduos a 600 °C). Foram analisadas 5 amostras de cada material, de regiões diferentes de dois corpos de prova de tração. Conhecendo a densidade dos aditivos e da matriz polimérica, é possível calcular o volume de aditivo utilizando-se a Equação 3, onde “V” é o volume de aditivo na matriz, “m” é a massa de aditivo calculada a partir do percentual de resíduos a 600 °C e “ρ” é a densidade. Conhecendo o volume total da amostra e o volume de aditivo, é possível calcular o percentual em volume, conforme Equação 4, onde V_{aditivo} é o volume calculado com a Equação (3) e V_{total} é o volume total de amostra. Neste cálculo também foi considerado que os aditivos degradam parcialmente durante a análise e, assim, o percentual em volume (Equação 4) foi corrigido multiplicando-o pela fração mássica de resíduos a 600 °C obtida nas análises de TGA de cada aditivo. Os aditivos carbonáceos também foram analisados separadamente e o percentual de resíduos a 700 °C de cada um foi considerado neste cálculo.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3)$$

$$\%v = \frac{V_{aditivo}}{V_{total}} \times 100 \quad (4)$$

4.2.2.3. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise por DSC foi realizada utilizando um DSC 6000 da Perkin Elmer, localizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento do Departamento de Pesquisa e Inovação Tecnológica (P&IT) da empresa WEG Equipamentos Elétricos S.A. – Unidade Motores (WMO). As análises foram realizadas em ciclos de aquecimento/resfriamento/aquecimento, em atmosfera inerte (gás N₂), panela de alumínio fechada e a uma taxa de 10 °C/min, em um intervalo de -40 °C a 200 °C. O principal objetivo nesta análise foi observar possíveis alterações na cristalinidade e nas temperaturas de fusão e cristalização do material após a adição dos aditivos carbonáceos. A curva do segundo aquecimento dos ensaios foi utilizada para a obtenção dos resultados de temperatura de fusão e cristalinidade, a fim de eliminar o histórico térmico de processamento dos materiais.

A entalpia de fusão de cada amostra foi determinada a partir do cálculo da área do pico de fusão, utilizando o *software* padrão do equipamento, o Pyris. A cristalinidade foi calculada utilizando a Equação 4, onde $X\%$ é a cristalinidade, $\Delta H_{fusão}$ (J/g) é a entalpia de fusão da amostra (obtida no segundo aquecimento), ΔH_0 é a entalpia de fusão do polipropileno 100 % cristalino (209 J/g) e x é a fração mássica de aditivo (PATNAIK, DEVI, KUMAR, 2010).

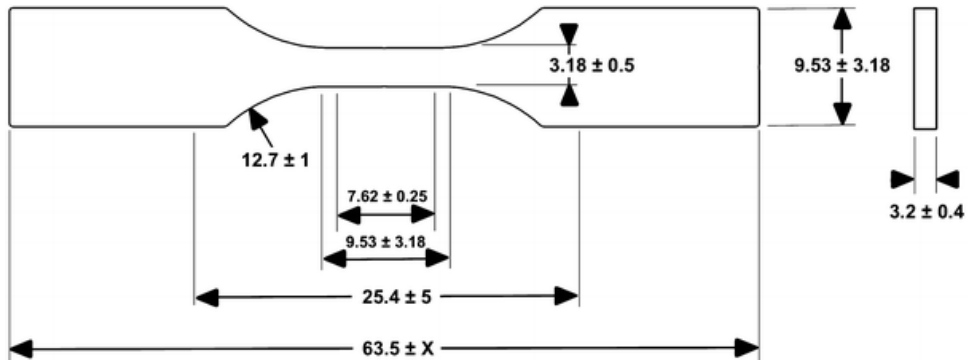
$$X\% = \frac{\Delta H_{fusão}}{\Delta H_0 \cdot (1-x)} \cdot 100 \quad (4)$$

4.2.2.4. Ensaios de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em uma máquina INSTRON® EMIC 23-100, localizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC – Campus Blumenau. Foram utilizados corpos de prova do tipo V da norma ASTM D 638 (Figura 19), uma célula

de carga de 5 kN e velocidade de 5 mm/min. Foi utilizado um vídeo-extensômetro para registrar o alongamento dos corpos de prova.

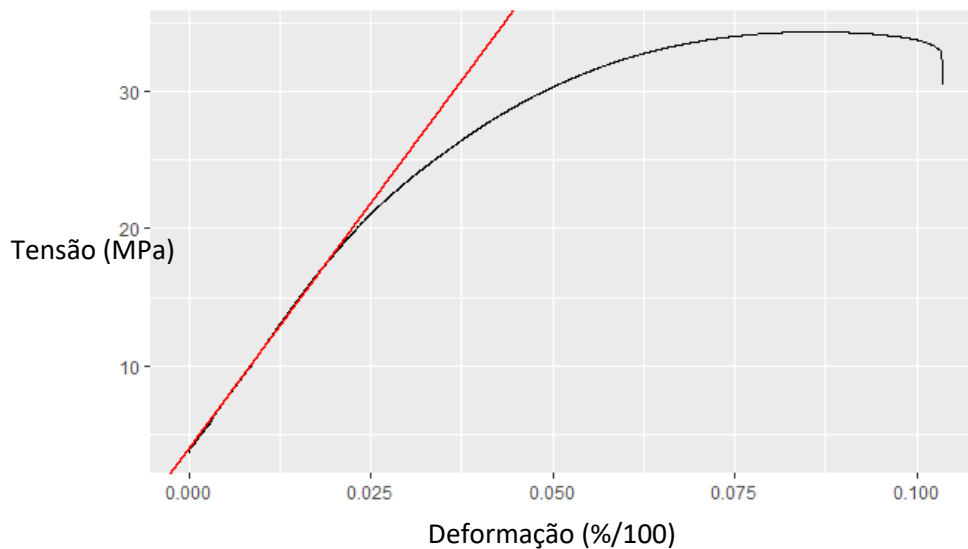
Figura 19 – Corpo de prova de tração tipo V, conforme norma ASTM D638.



Fonte: PEREZ, ROBERSON, WICKER (2014).

Foram determinados o módulo elástico (E), a tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) e a deformação na ruptura dos compósitos e comparados com os resultados obtidos para o PP sem aditivos. Foram testados pelo menos 5 corpos de prova de cada material, conforme sugerido na norma ASTM D 638. O módulo elástico foi determinado ao traçar uma reta tangente à curva tensão-deformação, conforme a Figura 20, sendo que o valor do módulo (em MPa) se trata da inclinação desta reta. A melhor reta foi definida a partir do valor de coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1.

Figura 20 – Exemplo da determinação do módulo de elasticidade a partir das curvas de tensão-deformação.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

4.2.2.5. Determinação da condutividade elétrica

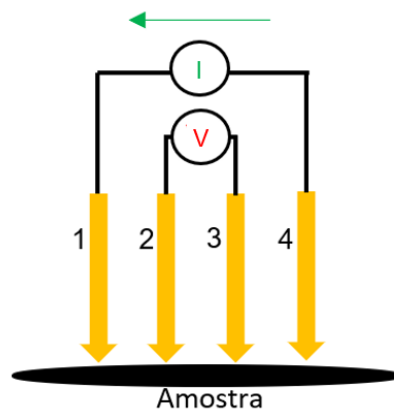
As medidas de condutividade elétrica das amostras foram realizadas à temperatura ambiente por meio do método padrão quatro pontas e do método duas pontas. O método duas pontas foi utilizado para medir a condutividade elétrica de compósitos não condutores (ou seja, com condutividade de até 10^{-7} S/cm) e o método padrão quatro pontas foi utilizado para amostras com valores de condutividade maiores que 10^{-7} S/cm. As amostras moldadas por compressão foram avaliadas na forma de filmes com espessuras entre 0,1 e 0,3 mm, enquanto que as medições das amostras moldadas por injeção foram realizadas em corpos de prova no formato de discos de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) da UFSC.

O método padrão quatro pontas consiste em quatro sondas igualmente espaçadas, a uma distância de 1 mm, sendo a corrente transmitida pelas sondas externas, enquanto as sondas internas medem a diferença de potencial resultante da amostra. A corrente foi aplicada utilizando-se uma fonte de tensão DC Keithley 6220 e a diferença de potencial foi medida com um eletrômetro Keithley 6517A. Na Figura 21 é possível observar um esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos no método padrão quatro pontas. A condutividade elétrica foi calculada utilizando a Equação 5,

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

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

Figura 21 – Esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos no método padrão quatro pontas.

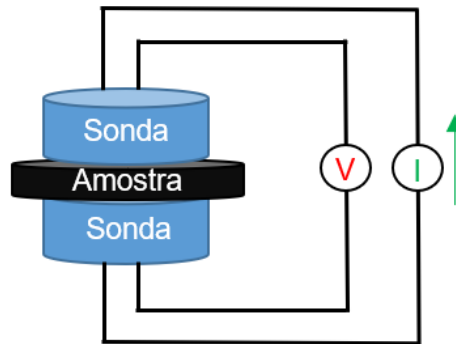


Fonte: Elaborado pela autora.

No método duas pontas a corrente elétrica é aplicada nas duas sondas e a diferença de potencial entre elas é medida. Neste caso a corrente também foi aplicada utilizando uma fonte de tensão DC Keithley 6220 e a diferença de potencial foi medida com um eletrômetro Keithley 6517A. Na Figura 22 é possível observar uma ilustração da disposição dos eletrodos neste método. A condutividade elétrica foi calculada a partir da Equação 6, onde R é a resistência (Ω) e d é o diâmetro da sonda (cm).

$$\sigma = \frac{4w}{\pi R d^2} \quad (6)$$

Figura 22 – Esquema ilustrativo da disposição dos eletrodos utilizados no método duas pontas.



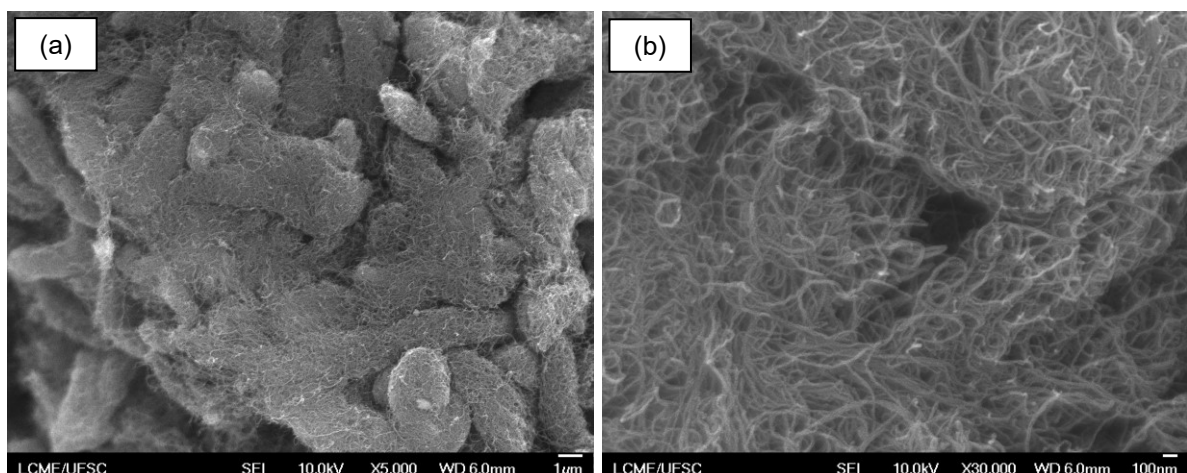
Fonte: Elaborado pela autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FEG-SEM)

A fim de observar a estrutura dos aditivos utilizados neste trabalho, foram realizadas análises de FEG-SEM. As micrografias dos NTCs estão apresentadas na Figura 23(a) e (b), nas ampliações de 5.000 e 30.000 vezes, a partir das quais observa-se que os NTCs são formados por emaranhados de longos tubos.

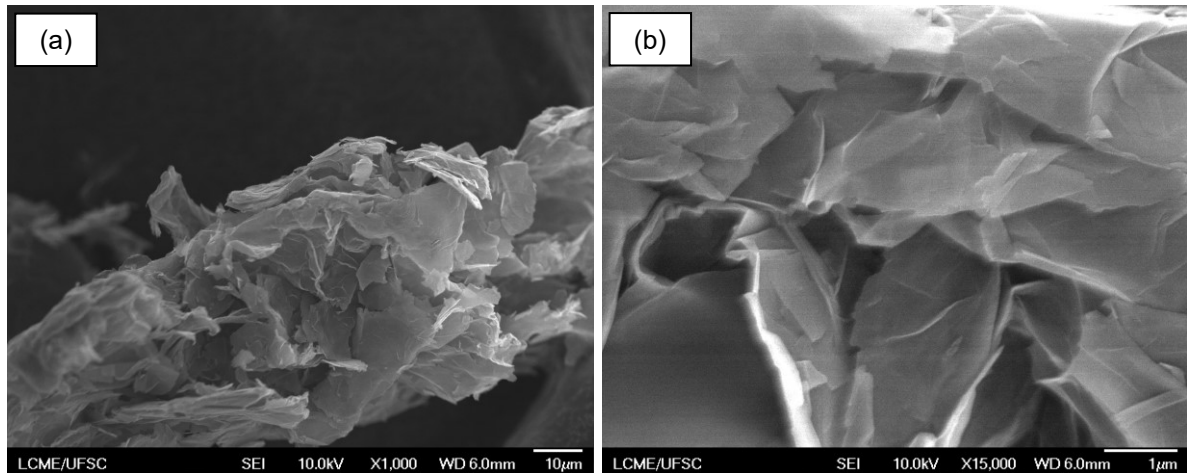
Figura 23 – Imagens de FEG-SEM dos NTCs utilizados para a fabricação dos compósitos: (a) com ampliação de 5.000x e (b) com ampliação de 30.000x.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

As NPGs, conforme Figura 24 (a) e (b), nas quais é possível observar esse aditivo nas ampliações de 1.000 e 15.000 vezes, possuem estrutura lamelar, sendo observados diversos tamanhos diferentes de lamelas. Na Figura 24 (b) é possível observar as camadas de grafeno sobrepostas.

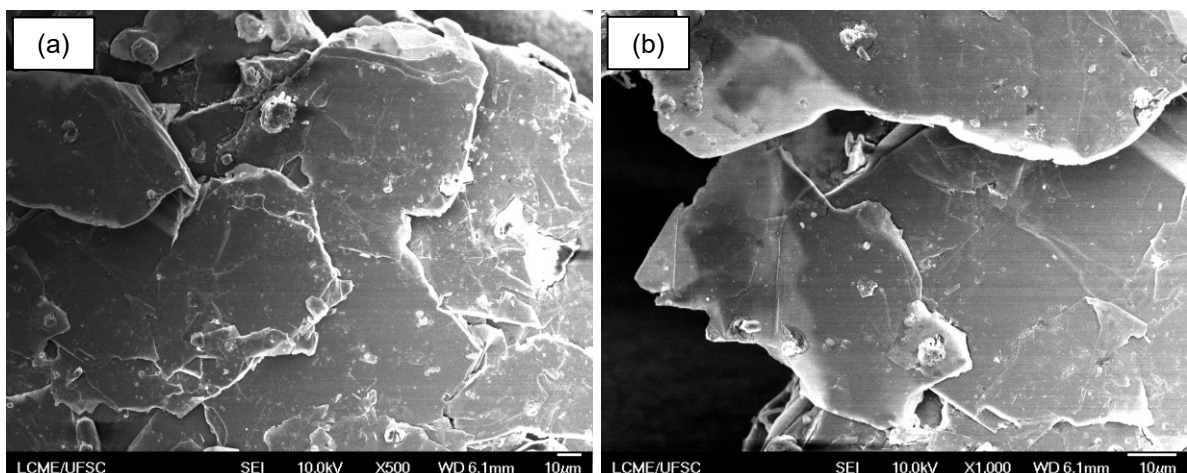
Figura 24 – Imagens de FEG-SEM das NPGs utilizadas para a fabricação dos compósitos: (a) com ampliação de 1.000x e (b) com ampliação de 15.000x.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os CIGs, conforme Figura 25 (a) e (b), também apresentam estrutura lamelar, porém possuem lamelas muito maiores e maior número de camadas sobrepostas do que as NPGs.

Figura 25 – Imagens de FEG-SEM dos CIGs utilizados para a fabricação dos compósitos: (a) com ampliação de 500x e (b) com ampliação de 1.000x.

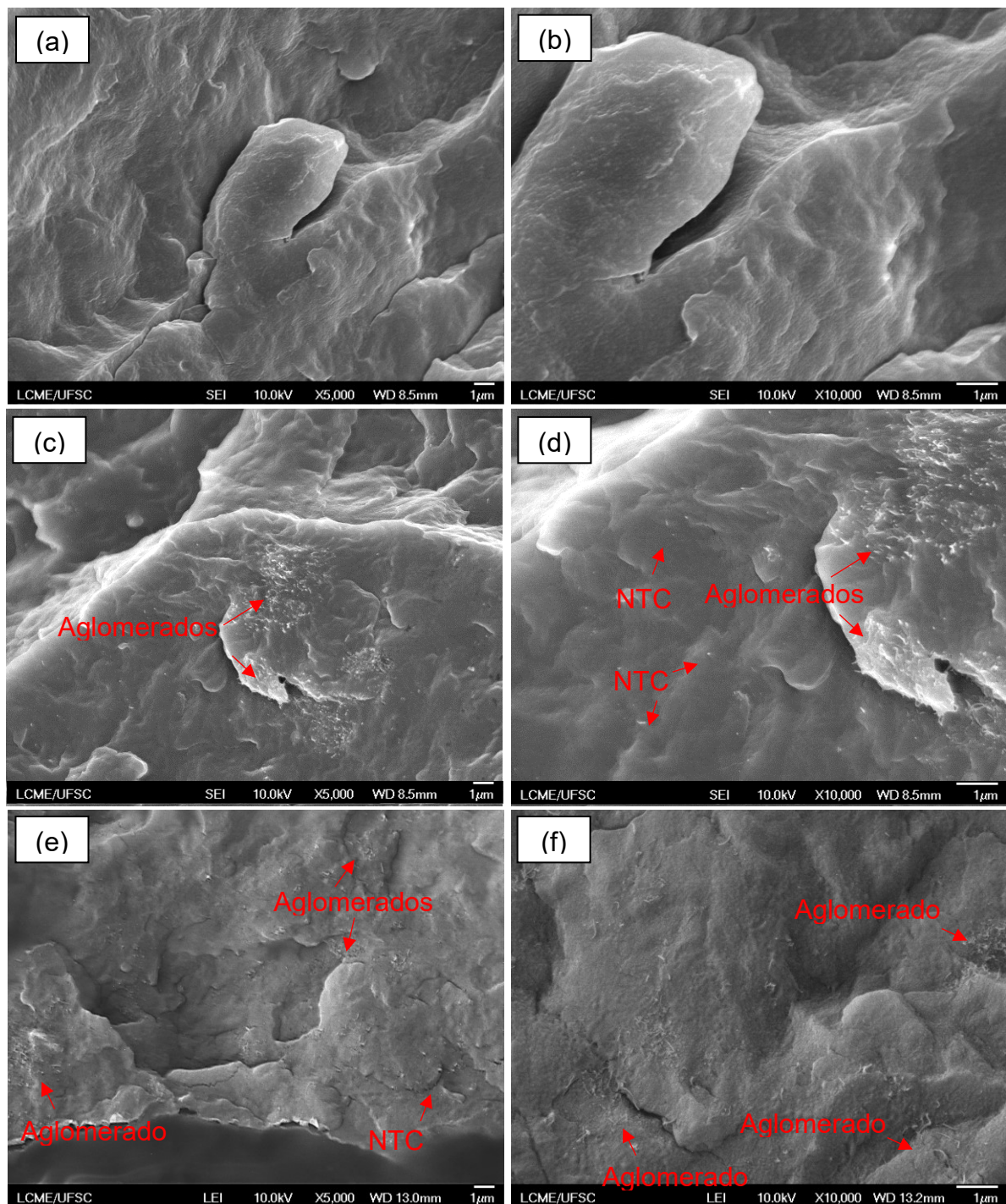


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tendo como principais objetivos avaliar a dispersão, distribuição e orientação dos aditivos na matriz polimérica, corpos de prova moldados por injeção foram fraturados criogenicamente utilizando nitrogênio líquido e as regiões das fraturas foram avaliadas por FEG-SEM. Nas imagens do polipropileno sem aditivo, na Figura 26 (a) e (b), é possível observar na fratura uma superfície de aparência mais suave, de cavidades profundas e com muitas regiões de material projetado para cima, o que indica a ocorrência de uma fratura dúctil, ou seja, de extensa deformação plástica. No caso do compósito com 0,5 %v de NTCs, conforme Figura 26 (c) e (d), permanece a aparência dúctil da fratura. No entanto, nas imagens do compósito com 1 %v de NTCs, já é possível observar cavidades menos profundas e aspecto mais regular, o que indica uma fratura mais frágil, ou seja, de pouca deformação plástica (DA SILVA et al., 2017).

Com relação à dispersão e à distribuição dos aditivos nos compósitos PP/NTCs, observa-se no compósito com 0,5 %v de NTCs, má distribuição e má dispersão dos aditivos, enquanto que, no compósito com 1 %v, é possível ver uma boa distribuição, mas uma má dispersão dos aditivos. Percebeu-se uma tendência de aumento da quantidade de aglomerados com o aumento da concentração de NTCs, indicando que, com o aumento da concentração, fica cada vez mais difícil dispersar os aditivos na matriz (Figura 26(e) e (f)). Não se observou orientação dos NTCs no sentido da injeção, sendo que os mesmos parecem estar depositados de forma irregular na matriz.

Figura 26 – Imagens de FEG-SEM dos compósitos de PP/NTCs: (a) e (b) PP sem aditivos; (c) e (d) PP + 0,5 %v de NTCs; (e) e (f) PP + 1 %v de NTCs.

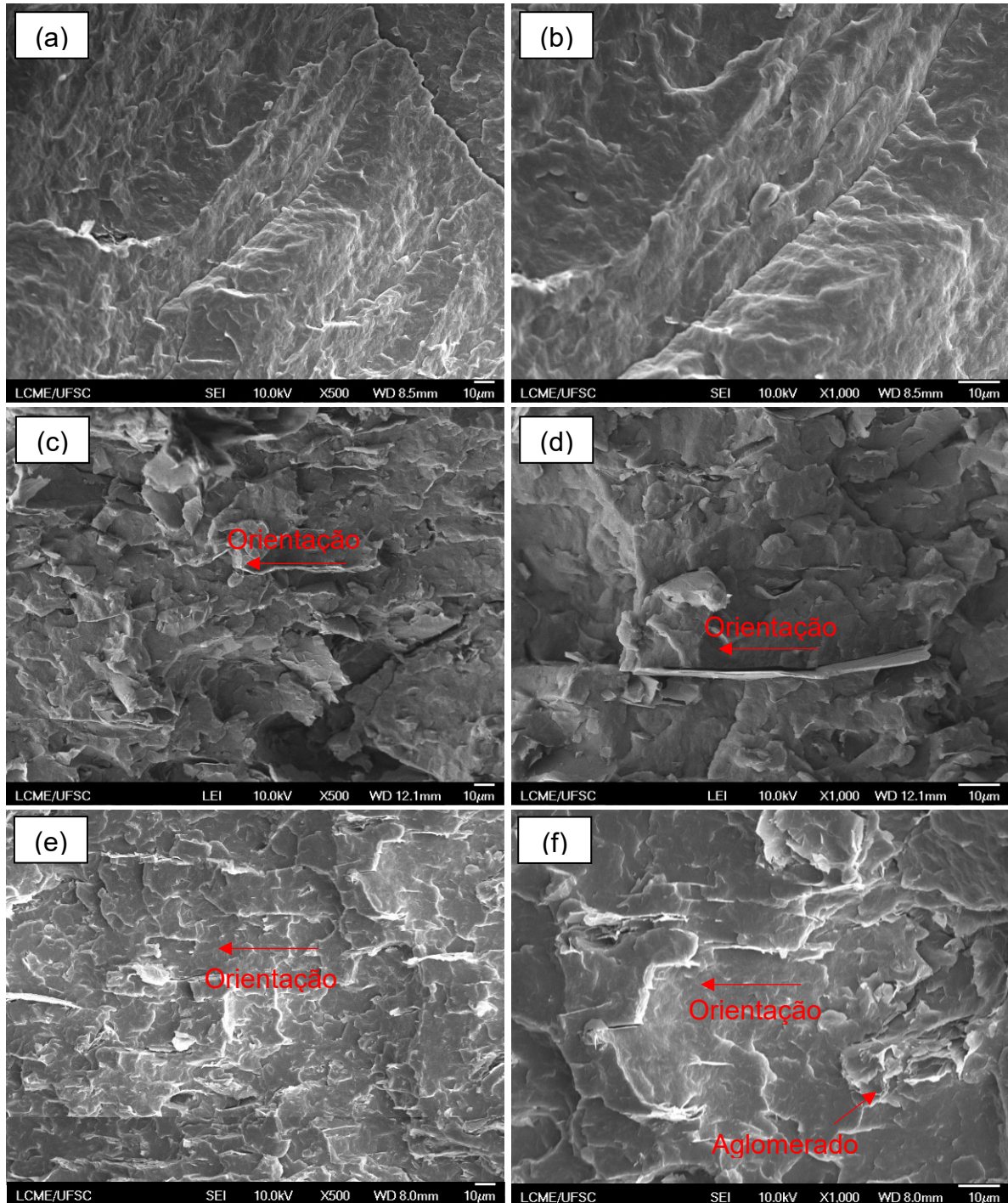


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Na Figura 27 estão as imagens de FEG-SEM dos compósitos PP/NPGs, sendo possível observar que as lamelas das NPGs sofreram orientação no sentido da injeção do polímero e estão melhores dispersas na matriz quando a concentração de NPGs é

menor. Na Figura 27(f) observa-se a presença de aglomerados desses aditivos na concentração de 4 %v. Outra característica marcante nessas imagens é que a fratura do polímero apresenta aparência visivelmente mais frágil na medida que se aumenta a concentração do aditivo.

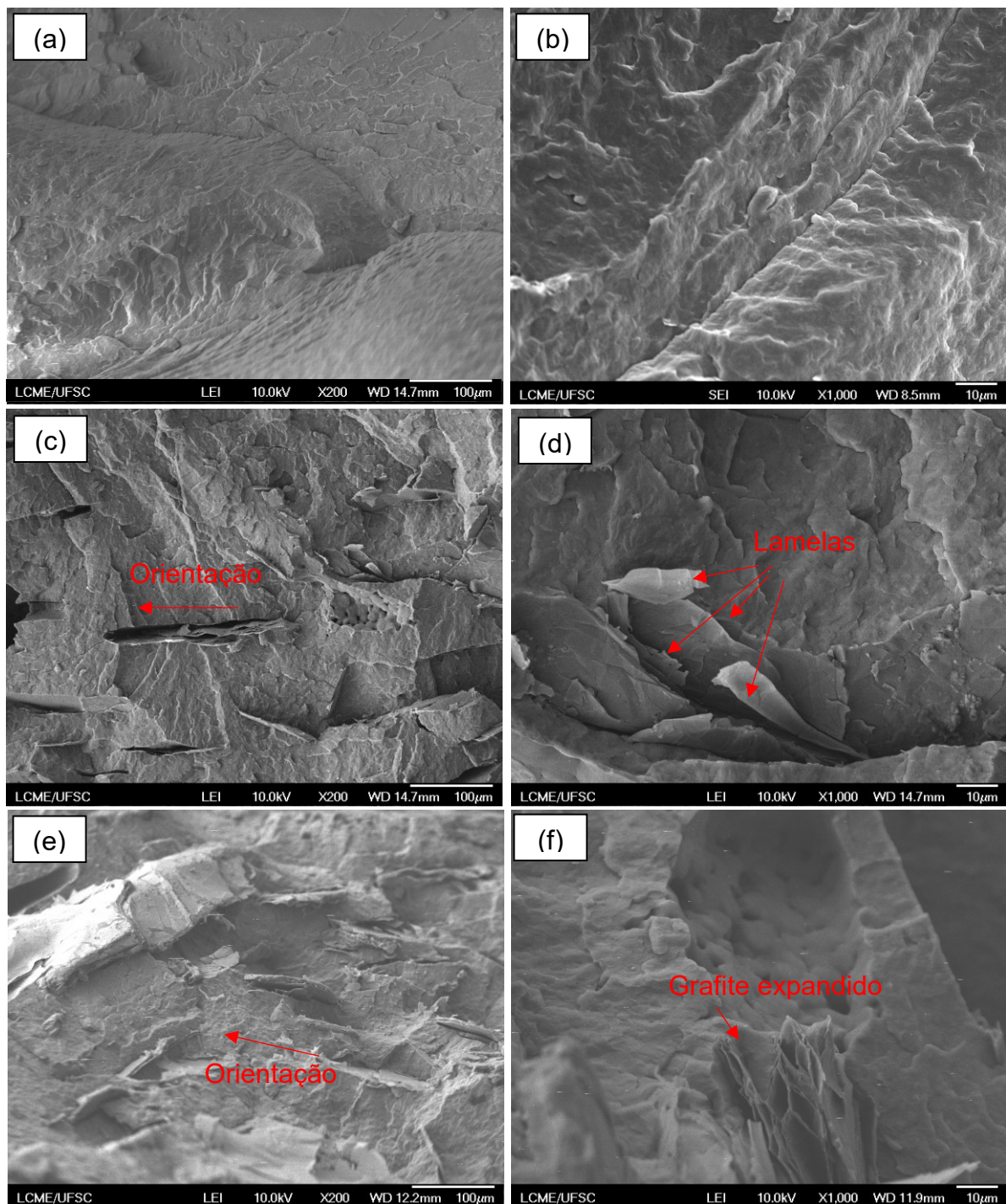
Figura 27 – Imagens de FEG-SEM dos compósitos de PP/NPGs: (a) e (b) PP sem aditivos; (c) e (d) PP + 2 %v de NPGs; (e) e (f) PP + 4 %v de NPGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Na Figura 28 estão as imagens de FEG-SEM dos compósitos PP/CIGs. Neste caso também é possível observar que a fratura do polímero se torna mais frágil na medida que se aumenta a concentração de aditivo. Assim como as NPGs, as lamelas dos CIGs também sofreram orientação no sentido da injeção. Também ficou evidente que há muita aglomeração desse aditivo, indicando que o processo de mistura com o polímero não foi eficiente na separação (esfoliação) e dispersão das lamelas na matriz. Em algumas regiões também é possível observar que ocorreu a expansão do CIG, como na Figura 28 (f), no entanto, não é possível observar a intercalação do polímero. Em algumas imagens, como na Figura 28 (e), é possível observar que os CIGs possuem número de lamelas muito maior do que as NPGs observadas anteriormente.

Figura 28 – Imagens de FEG-SEM dos compostos PP/CIGs: (a) e (b) PP sem aditivos; (c) e (d) PP + 5 %v de CIG e (e) e (f) PP + 10 %v de CIG.

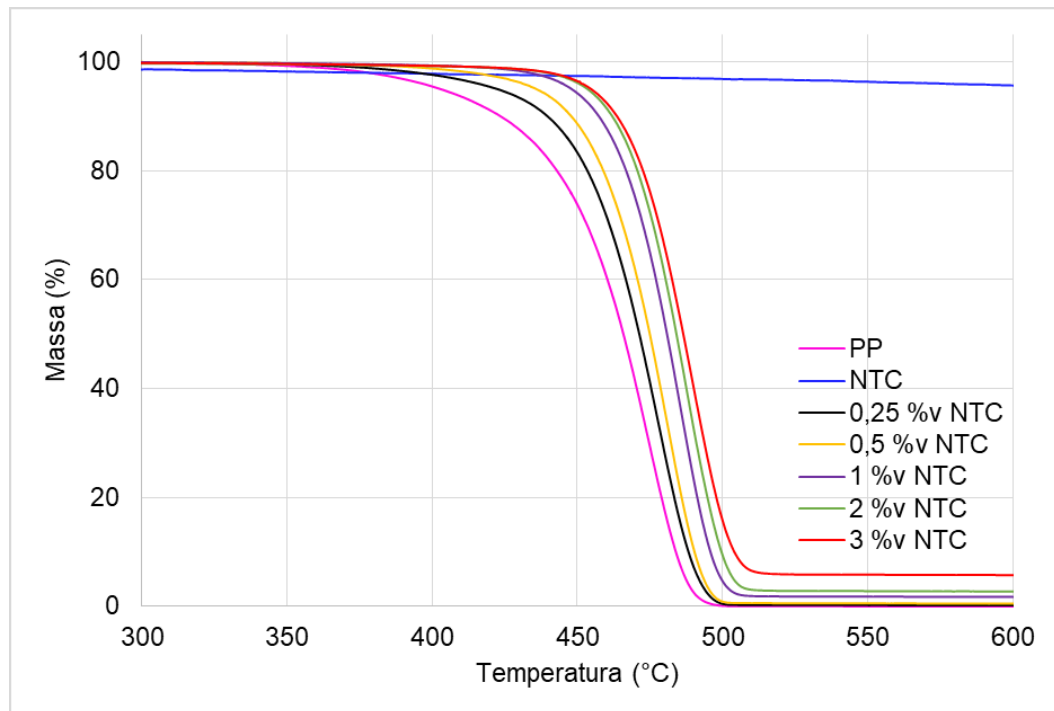


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

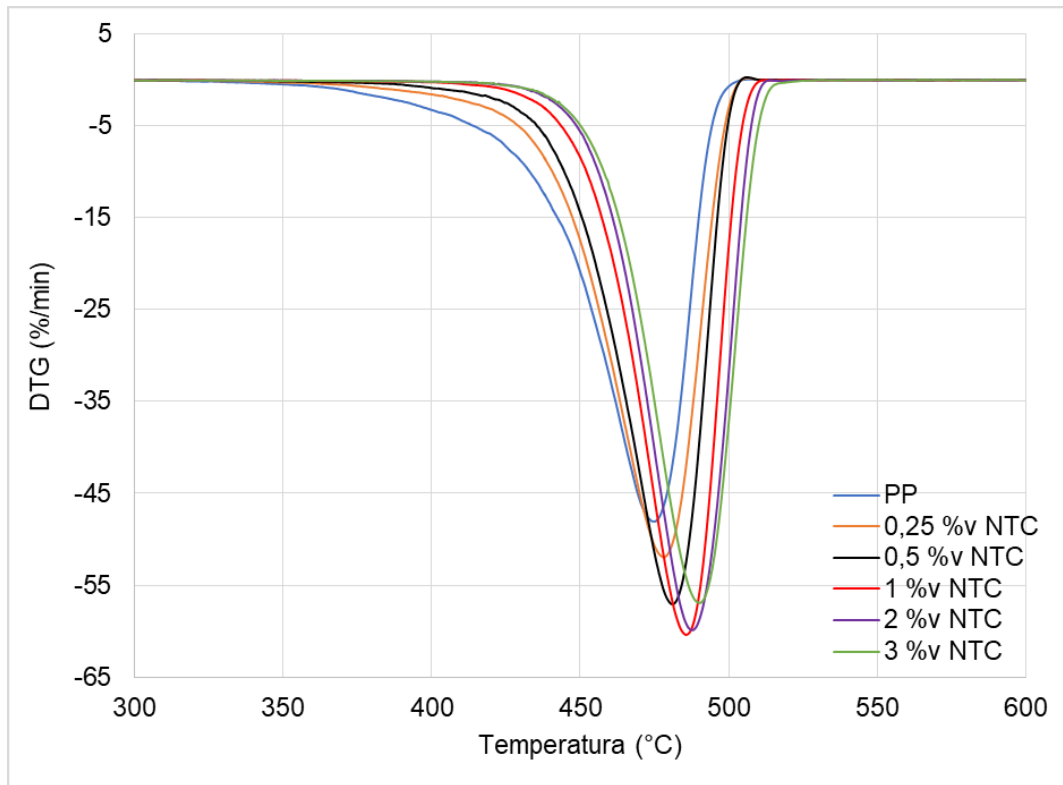
Na Figura 29 é possível observar a sobreposição das curvas de TGA obtidas para os compósitos com NTCs, para o PP sem aditivação e apenas os NTCs, e na Figura 30 estão apresentadas as curvas de Termogravimetria Derivada (DTG) dos compósitos e do PP sem aditivo, sendo que os principais resultados obtidos a partir dessas avaliações estão na Tabela 9.

Figura 29 - Curvas de TGA dos compósitos PP/NTCs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 30 – Curvas de DTG em função da temperatura dos compósitos PP/NTCs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 9 – Principais resultados obtidos a partir das análises de TGA dos compósitos PP/NTCs.

Amostra	T-5% (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduos a 700°C (%)	Concentração de aditivo (%v)
PP	418,1 ± 2,87	474,9 ± 0,71	0	0
PP + 0,25 %v NTC	426,4 ± 2,55	476,1 ± 1,71	0,28 ± 0,02	0,20 ± 0,01
PP + 0,5 %v NTC	434,0 ± 1,40	482,2 ± 1,58	0,54 ± 0,04	0,38 ± 0,03
PP + 1 %v NTC	443,4 ± 1,14	487,2 ± 0,61	1,43 ± 0,15	1,00 ± 0,11
PP + 2 %v NTC	449,7 ± 0,80	490,5 ± 0,94	2,80 ± 0,26	1,97 ± 0,18
PP + 3 %v NTC	447,4 ± 1,67	490,3 ± 0,67	4,34 ± 0,65	3,06 ± 0,46

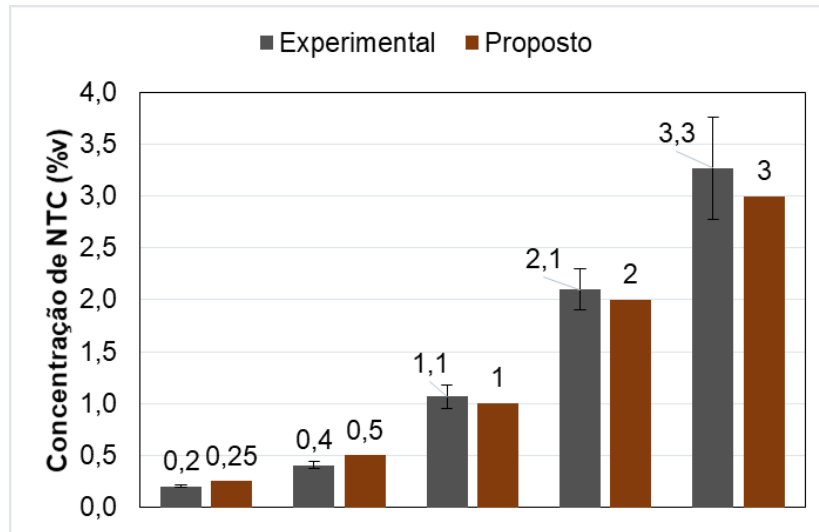
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O polipropileno, assim como os compósitos PP/NTCs, apresenta uma única etapa de degradação, com temperatura de maior taxa de degradação (T_{pico}) na região de $474,9 \pm 0,71$ °C, associada à degradação completa do polímero. Os NTCs sofrem perda mássica de cerca de 6,3 %m durante a análise, possivelmente associada à perda de umidade adsorvida e compostos residuais do processo de fabricação desse aditivo, restando aproximadamente 93,7 %m da sua massa inicial ao final do ensaio.

Ao avaliar as curvas de TGA e DTG dos compósitos (Figuras 29 e 30), percebe-se que estas são deslocadas para regiões de maior temperatura na medida que aumenta-se a concentração de NTCs. Existem duas possíveis justificativas para a ocorrência deste efeito: (i) os NTCs são bons condutores térmicos e a sua presença inibe a ocorrência de superaquecimento local na matriz, promovendo um rápido equilíbrio térmico e atrasando o início da degradação da amostra e (ii) esses aditivos funcionam como barreiras físicas que impedem a passagem dos compostos de degradação voláteis, atrasando assim as reações associadas à degradação do polímero. Além disso, também observa-se que, com o aumento da concentração de NTCs, ocorre o aumento da taxa de degradação dos compósitos (observado pelo aumento da intensidade do pico da curva de DTG), o que também é explicado pela alta condutividade térmica desses aditivos (a amostra aquece mais rápido).

Assim, a T_{pico} , assim como a T-5%, tendem a aumentar na medida que aumenta-se a concentração de NTCs. Para o caso do compósito com 2 %v de NTCs, a T-5% chegou a aumentar aproximadamente 30 °C (que corresponde a um aumento de 7,2 %) e a T_{pico} teve um aumento de 16 °C (um incremento de 3,4 %). No entanto, nas análises do compósito com 3 %v de NTCs, é possível observar uma diminuição desse efeito, indicando que um patamar é atingido. Esta diminuição pode estar associada à má dispersão dos NTCs em maiores concentrações, o que pode ser visualizado mais claramente na Figura 31.

Figura 31 – Comparação entre o percentual médio de NTCs determinado experimentalmente nas análises de TGA e a concentração proposta.



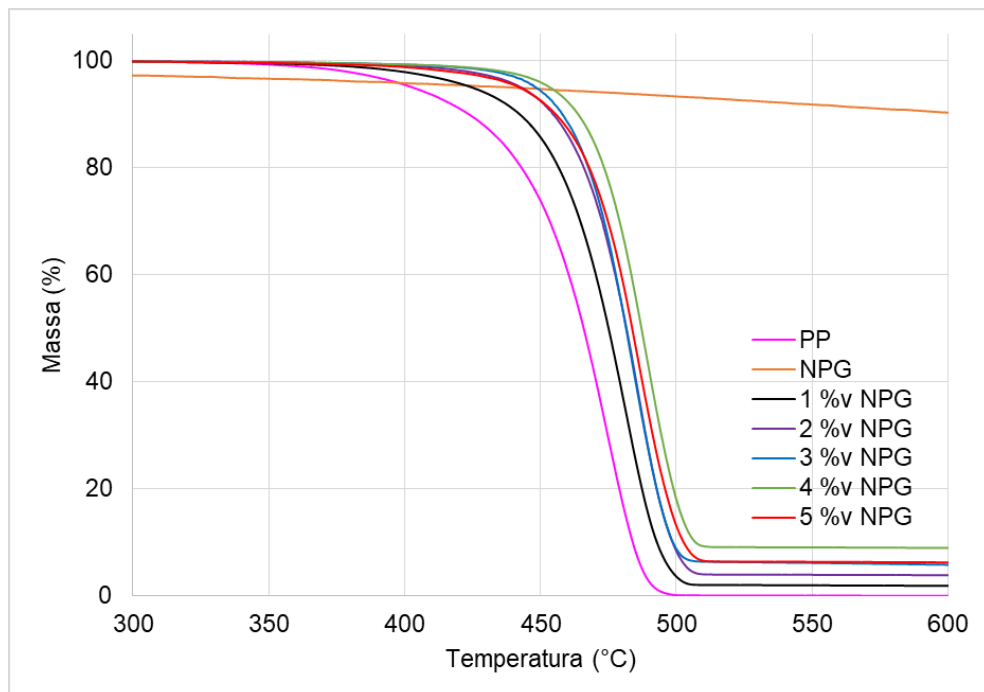
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Zhou et al. (2016) estudaram a influência da presença de NTCs de vários tamanhos na estabilidade térmica de compósitos com PP e também concluíram que a presença destes aditivos aumenta a estabilidade térmica do polímero. A adição de 2 %m de NTCs resultou em um aumento da T_{pico} de aproximadamente 5 °C para o caso de NTCs com menor razão de aspecto e cerca de 8 °C para o caso de NTCs com maior razão de aspecto. De acordo com os autores, a formação de “caminhos tortuosos” na matriz polimérica (que podem bloquear ou atrasar a transferência de produtos de decomposição para a fase gasosa), a interação entre os NTCs e as cadeias macromoleculares do polímero e o efeito de absorção de NTCs em radicais livres produzidos na decomposição são fatores responsáveis pela melhoria da estabilidade térmica dos compósitos poliméricos resultantes. Em outro estudo, Bikiaris (2010) também avaliou a influência da adição de NTCs ao PP na sua estabilidade térmica, observando um aumento considerável da temperatura de início de degradação com a adição de apenas 1 %m (cerca de 34 °C). A melhora na estabilidade térmica foi atribuída à boa interação matriz-NTCs, à condutividade térmica dos NTCs e à boa dispersão dos aditivos na matriz de PP.

As curvas de TGA obtidas para cada compósito com NPGs, para o PP sem aditivação e apenas as NPGs estão apresentadas na Figura 32 e as curvas de DTG

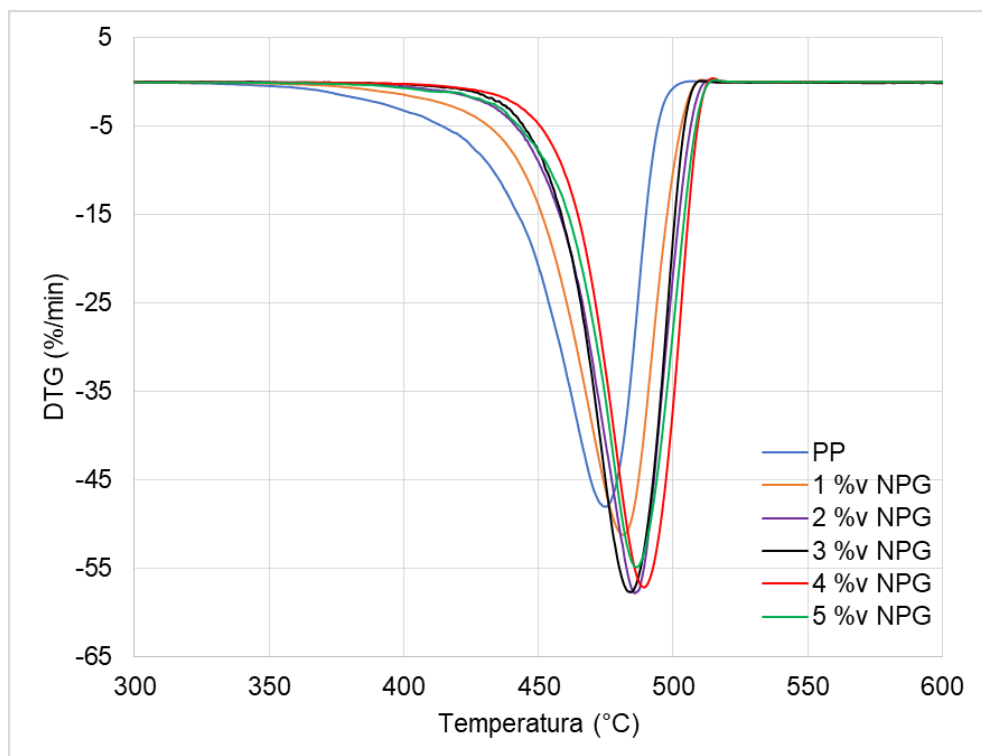
dos compósitos e do PP sem aditivos podem ser visualizadas na Figura 33, estando os principais resultados obtidos a partir dessas análises sumarizados na Tabela 10.

Figura 32 – Curvas de TGA dos compósitos PP/NPGs.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 33 – Curvas de DTG em função da temperatura dos compósitos PP/NPGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 10 – Principais resultados obtidos a partir das análises de TGA dos compósitos PP/NPGs.

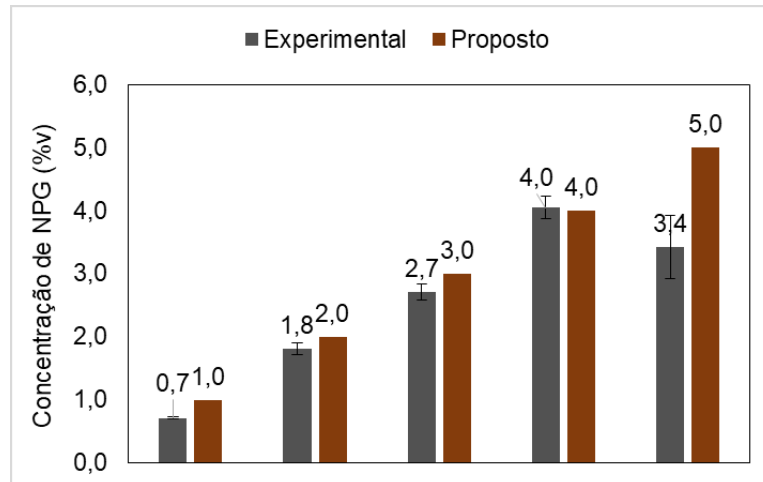
Amostra	T-5% (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduos a 700 °C (%)	Concentração de aditivo (%v)
PP	418,8 ± 2,87	474,9 ± 0,71	-	-
PP + 1 %v NPG	429,4 ± 1,20	480,8 ± 0,90	1,50 ± 0,03	0,71 ± 0,02
PP + 2 %v NPG	441,3 ± 0,52	486,0 ± 0,49	3,74 ± 0,20	1,80 ± 0,10
PP + 3 %v NPG	446,0 ± 1,10	486,1 ± 1,25	5,55 ± 0,26	2,71 ± 0,13
PP + 4 %v NPG	449,1 ± 1,46	489,2 ± 1,00	8,42 ± 0,34	4,05 ± 0,18
PP + 5 %v NPG	441,9 ± 3,03	487,5 ± 1,61	6,95 ± 0,98	3,42 ± 0,50

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A partir das análises de TGA, foi possível determinar que as NPGs sofrem perda mássica de cerca de 12,8 %m até a temperatura de 700 °C, o que pode estar associado à perda de água adsorvida e também de resíduos do processo de esfoliação do grafite. A mesma tendência de aumento de T_{pico} e T-5%, assim como o aumento da taxa de degradação, é observada nos compósitos com NPGs. Isto ocorre porque estes aditivos também são bons condutores térmicos e auxiliam na distribuição do calor na matriz, além de também funcionarem como barreiras físicas para os compostos voláteis, atrasando a degradação e, em seguida, aumentando a taxa de degradação por aquecerem mais rapidamente.

Os materiais com concentrações maiores de aditivo (ao que parece, concentrações superiores a 3 %v) têm este efeito reduzido devido à má dispersão, como pode ser observado na Figura 34. No caso do compósito com 5 %v de NPGs, a concentração média de aditivo encontrada experimentalmente nas amostras foi muito distante do esperado, o que pode indicar, além de intensa aglomeração, também algum problema de processamento (como a perda de material durante a mistura).

Figura 34 – Comparação entre o percentual médio de NPGs nos compósitos determinado experimentalmente nas análises de TGA e a concentração proposta.

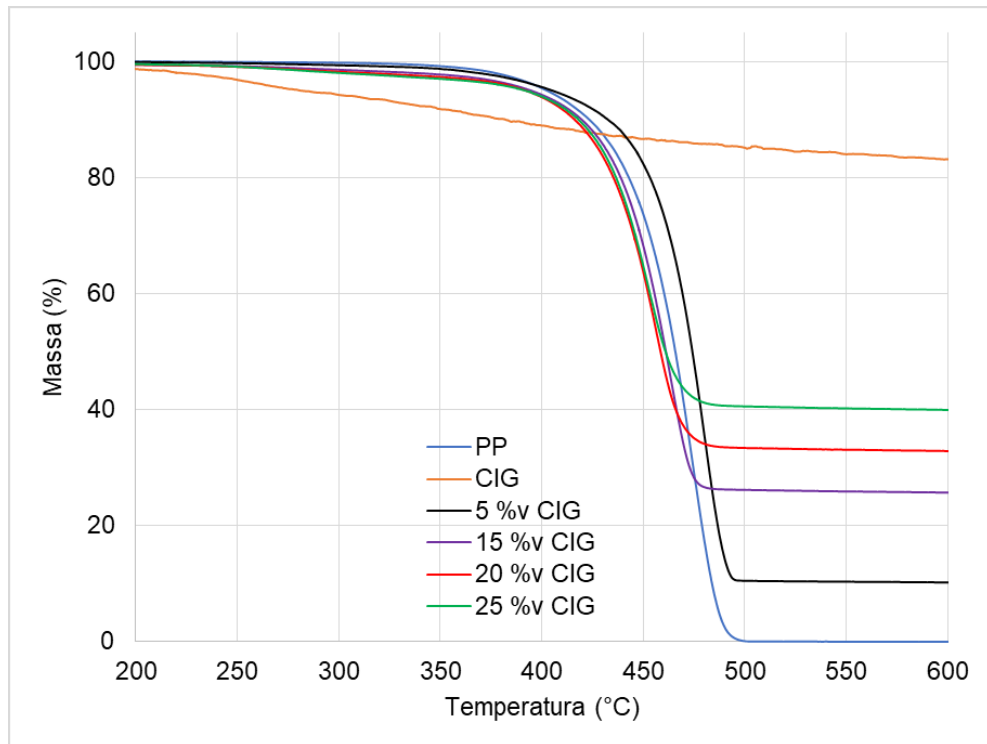


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Al-Saleh et al. (2019) estudaram a influência da incorporação de NPGs à matriz de PP nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos finais, também chegando à conclusão de que a presença desses aditivos aumenta consideravelmente a estabilidade térmica do compósito. A uma concentração de 5 %m de NPGs foi observado um aumento de 15 °C na temperatura onde o polímero perdeu 20 % da sua massa (T-20%). Este efeito foi atribuído aos efeitos de barreira física e à alta condutividade térmica das NPGs. De forma similar, Bafana et al. (2017) também perceberam um aumento considerável da temperatura de início de degradação ao adicionar apenas 5 %m de NPGs ao PP (cerca de 66 °C), o que foi atribuído ao impedimento da difusão de produtos de degradação voláteis pela presença dos aditivos.

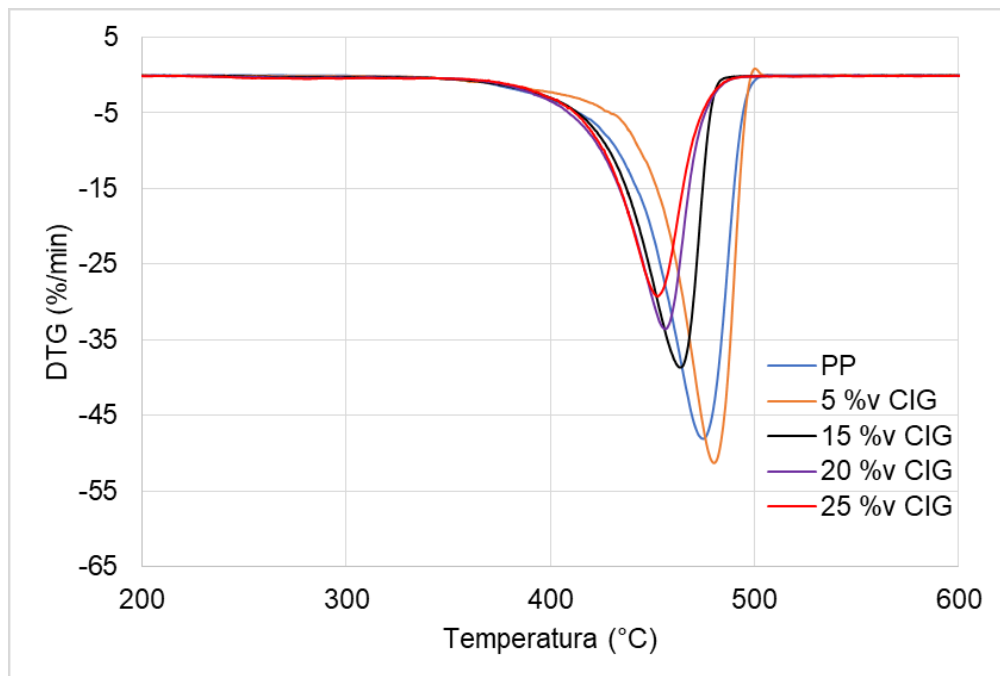
Na Figura 35 é possível observar a sobreposição das curvas de TGA obtidas para os compósitos PP/CIG, para o PP sem aditivação e apenas o CIG, e na Figura 36 estão apresentadas as curvas de DTG dos compósitos e do PP sem aditivo, estando os principais resultados obtidos a partir dessas avaliações sumarizados na Tabela 11.

Figura 35 – Curvas de TGA dos compósitos PP/CIGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 36 – Curvas de DTG em função da temperatura dos compósitos PP/CIGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

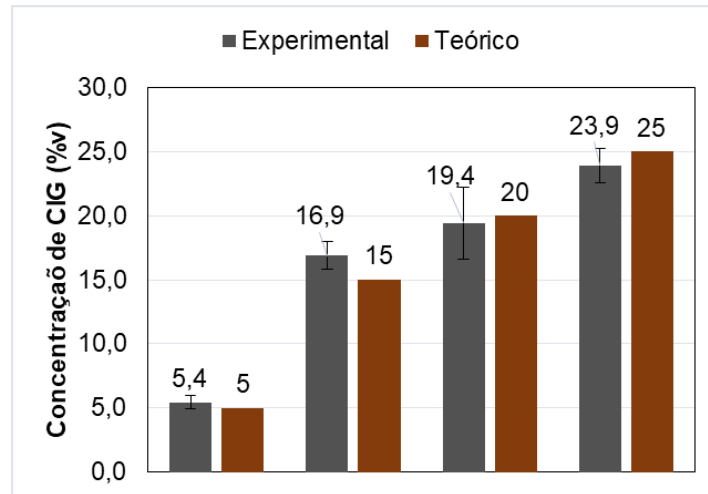
Tabela 11 – Principais resultados obtidos a partir das análises de TGA dos compósitos PP/CIGs.

Amostra	T-5% (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduos a 700 °C (%)	Concentração de aditivo (%v)
PP	418,1 ± 2,87	474,9 ± 0,71	-	-
PP + 5 %v CIG	432,1 ± 2,84	482,3 ± 1,06	9,72 ± 0,62	5,45 ± 0,49
PP + 15 %v CIG	413,8 ± 1,51	464,0 ± 0,96	27,3 ± 1,34	16,9 ± 1,08
PP + 20 %v CIG	411,2 ± 1,20	458,5 ± 1,20	33,7 ± 0,40	19,4 ± 2,79
PP + 25 %v CIG	410,5 ± 2,05	454,7 ± 1,83	35,2 ± 1,84	23,9 ± 1,34

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme a Figura 35, o CIG sofre perda mássica de cerca de 15 %m até o final da análise, possivelmente associada à perda dos compostos químicos que se encontram incorporados entre as lamelas da estrutura do grafite, além de água adsorvida. Nestes compósitos só é possível observar aumento de T_{pico} e T-5% no caso do material com 5 %v de CIGs, sendo que, os compósitos com concentrações iguais ou superiores a 10 %v apresentaram redução da sua resistência à temperatura quando comparados com o PP sem aditivação. Além disso, como pode ser observado na Figura 36, concentrações iguais ou superiores a 10 %v apresentam diminuição da taxa de degradação, observada pela diminuição do pico da DTG, possivelmente resultado da má dispersão dos aditivos na matriz, que faz com que estes não sejam eficazes como barreiras físicas para compostos voláteis ou na distribuição de calor pela matriz. A má dispersão dos CIGs fica evidente ao avaliar os resultados da Figura 37, onde são observados grandes desvios médios nas concentrações de CIGs determinadas experimentalmente.

Figura 37 – Comparação entre o percentual médio de CIGs nos compósitos determinado nas análises de TGA e a concentração proposta.



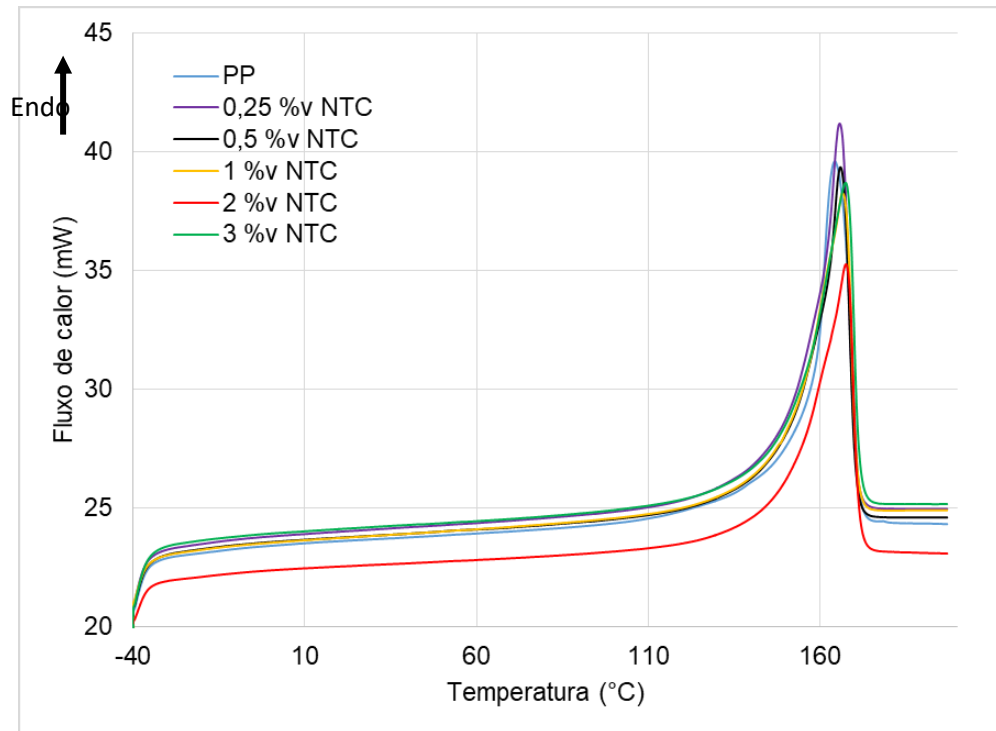
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Ao estudar os efeitos da incorporação de grafite a uma matriz de PP, Feng et al. (2016) observou aumento da temperatura de início de degradação com o aumento da concentração de grafite (aproximadamente 11 °C com a adição de 21,2 %v), efeito que foi atribuído às propriedades de barreira desse aditivo, que retarda a degradação do PP. Gopakumar e Pagé (2004) perceberam um aumento de 25 °C na T_{pico} do seu compósito de PP com 5 %v de grafite, resultado que foi atribuído principalmente à boa dispersão dos aditivos na matriz. Estes resultados indicam que, com uma dispersão mais adequada, é esperado que a presença de grafite aumente a estabilidade térmica dos compósitos com PP.

5.3. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

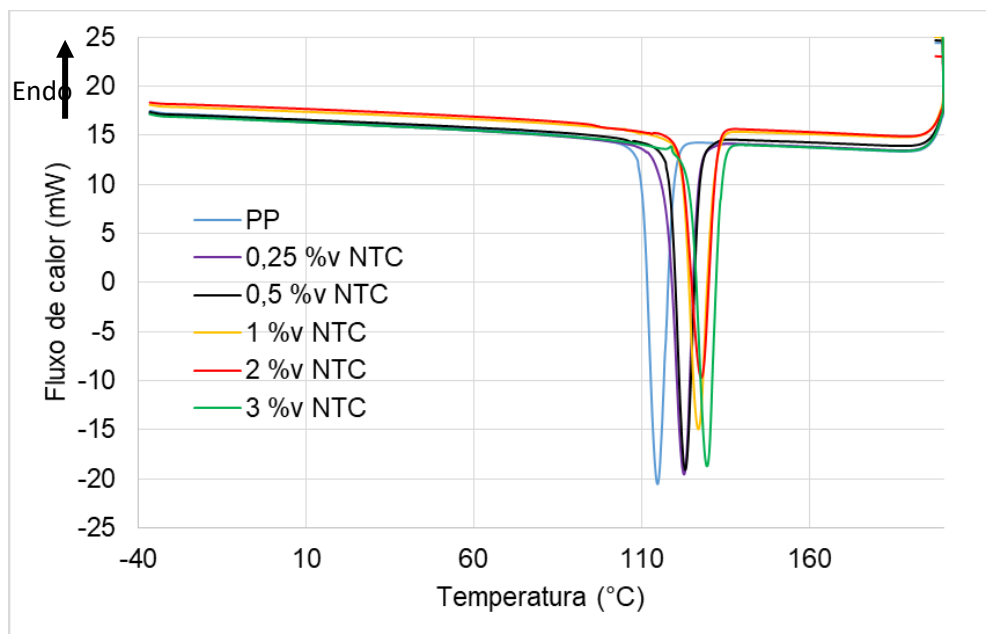
Nas figuras 38 e 39 é possível visualizar curvas do segundo aquecimento e do resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/NTCs, estando os principais resultados obtidos a partir dessas análises sumarizados na Tabela 12.

Figura 38 – Curvas de aquecimento das análises de DSC dos compósitos PP/NTCs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 39 – Curvas de resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/NTCs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 12 – Principais resultados obtidos a partir das análises de DSC dos compósitos com NTCs.

Material	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _{fusão} (J/g)	X (%)
PP	164,3 ± 0,1	114,9 ± 0,1	130,6 ± 0,8	62,5 ± 0,4
PP + 0,25 %v NTC	166,1 ± 0,4	122,9 ± 0,1	129,8 ± 3,9	62,3 ± 1,9
PP + 0,5 %v NTC	166,4 ± 0,2	123,6 ± 0,1	117,9 ± 2,5	56,7 ± 1,2
PP + 1 %v NTC	167,1 ± 0,2	126,6 ± 0,4	115,2 ± 0,7	55,7 ± 0,4
PP + 2%v NTC	167,3 ± 0,2	128,3 ± 0,3	123,0 ± 2,2	60,0 ± 1,1
PP + 3%v NTC	167,1 ± 0,1	129,6 ± 0,3	114,2 ± 3,3	56,3 ± 1,6

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os compósitos PP/NTCs apresentaram uma única transição endotérmica, associada à fusão do polipropileno. Observa-se que existe uma tendência de aumento da temperatura de fusão (T_m) com o aumento da concentração de NTCs, no entanto, esta alteração não é muito expressiva (apenas 3 °C). Este pequeno incremento na temperatura de fusão pode estar ocorrendo porque a presença dos aditivos carbonáceos na matriz durante a cristalização do polipropileno atrasa a mobilidade inicial das cadeias do polímero durante o processo de fusão, não só por proporcionar impedimento físico, mas também distribuindo melhor o calor na matriz, visto que os NTCs são considerados bons condutores térmicos.

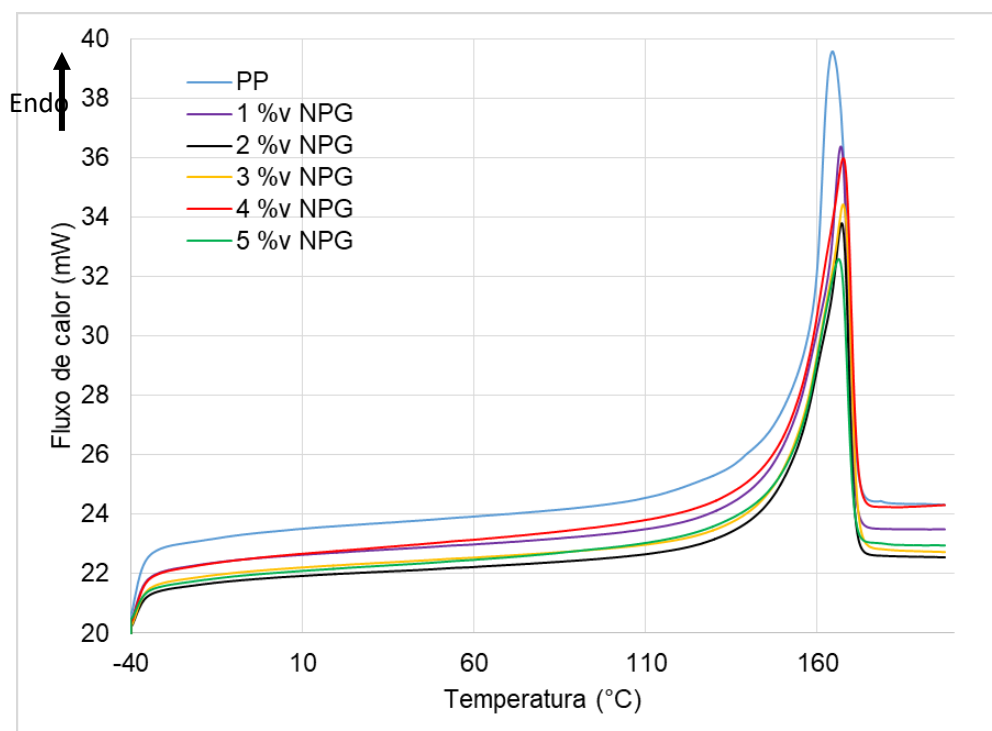
Nas curvas de resfriamento (Figura 39) também é observada uma única transição, dessa vez exotérmica, associada à cristalização do polipropileno. Pode-se verificar que ocorre um aumento considerável da temperatura de cristalização (T_c) na medida que aumenta-se a concentração de aditivos carbonáceos, até cerca de 15 °C (9,1 % de incremento) para o caso do compósito com 2 %v de NTCs. Este efeito é indicativo de que os aditivos atuam como nucleantes na matriz polimérica, elevando a temperatura onde o material começa a cristalizar. No entanto, a presença de NTCs, apesar de gerar sítios reativos para a formação de cristais, diminui a cristalinidade do

polímero, pois os aditivos funcionam como impedimentos físicos para o crescimento dos cristais.

O efeito nucleante dos NTCs já foi reportado por diversos pesquisadores, que concluíram que a presença desses aditivos altera a estrutura cristalina do PP ao induzir a cristalização heterogênea (ou seja, o crescimento de cristalitos é iniciado por “corpos estranhos” presentes na fase fundida do PP). Os autores consideram que as superfícies dos NTCs podem ajudar a diminuir a barreira energética para a nucleação devido às suas interações com o PP, no entanto, esse efeito ainda não é bem compreendido (BIKIARIS, 2010; ASSOULINE et al., 2003; GAMB et al., 2007; SATAPATHY et al., 2007). Já no que diz respeito à cristalinidade, diferentes resultados foram relatados: à medida que a concentração de NTCs é aumentada, já foi relatado que a cristalinidade permaneceu inalterada (LEELAPORNPISTIT et al., 2005), diminuiu levemente (JOSE et al., 2007) ou aumentou levemente (KAGANJ et al., 2009).

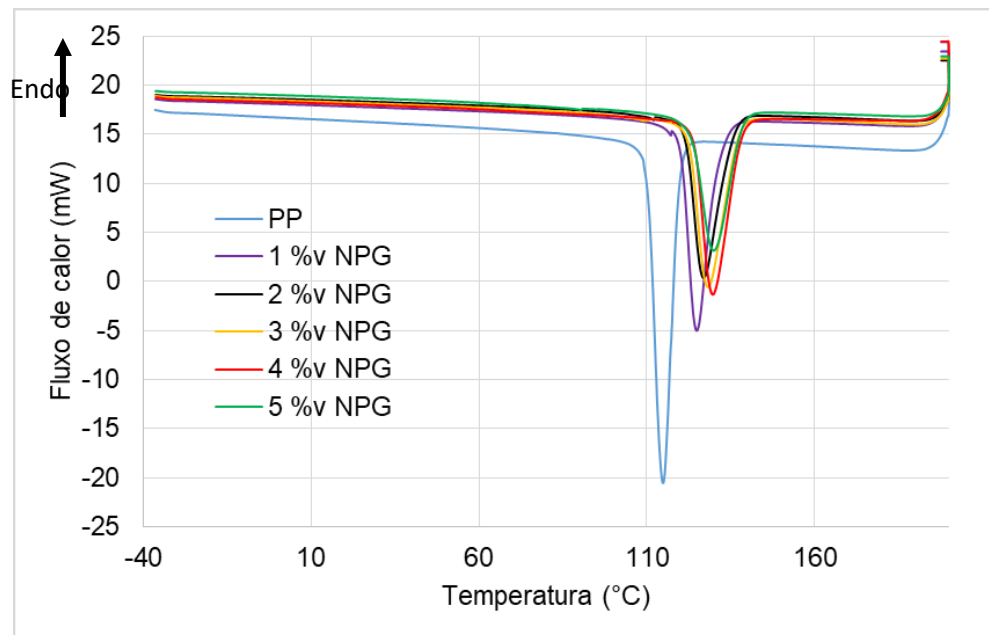
Nas figuras 40 e 41 é possível observar as curvas de aquecimento e resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/NPGs e os principais resultados estão sumarizados na Tabela 13.

Figura 40 – Curvas de aquecimento das análises de DSC dos compósitos PP/NPGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 41 – Curvas de resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/NPGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 13 – Principais resultados obtidos a partir das análises de DSC dos compósitos com NPGs.

Material	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _{fusão} (J/g)	Cristalinidade (%)
PP	164,3 ± 0,1	114,9 ± 0,1	130,6 ± 0,8	62,5 ± 0,4
PP + 1 %v NPG	167,0 ± 0,2	124,8 ± 0,2	113,3 ± 2,7	54,8 ± 1,3
PP + 2 %v NPG	167,0 ± 0,2	127,3 ± 0,2	115,2 ± 3,4	56,2 ± 1,7
PP + 3 %v NPG	167,3 ± 0,1	128,1 ± 0,3	103,9 ± 1,4	51,2 ± 0,7
PP + 4 %v NPG	167,2 ± 0,2	129,9 ± 0,2	105,3 ± 1,1	52,5 ± 0,6
PP + 5 %v NPG	165,9 ± 0,3	129,5 ± 0,3	92,7 ± 2,0	46,7 ± 1,0

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

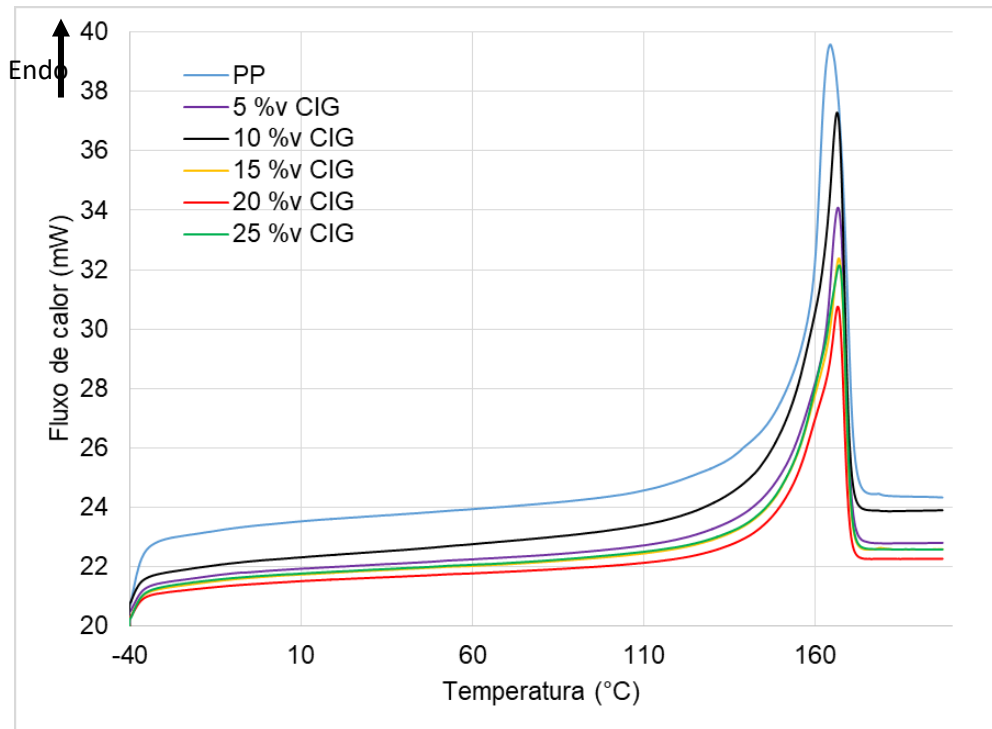
As NPGs se comportaram de forma muito parecida que os NTCs, ou seja, a sua presença na matriz polimérica resultou em um pequeno incremento na T_m e um

grande incremento na T_c , no entanto, causou a diminuição da cristalinidade do polímero. O compósito com 5 %v de NPGs, no entanto, não apresentou incremento na T_m , o que pode estar associado à má dispersão e à concentração reduzida de aditivo que foram confirmadas nas análises de TGA. Nestes compósitos a redução da cristalinidade é mais significativa do que a observada para os compósitos PP/NTCs porque, além de estarem em maior quantidade em alguns compósitos, as NPGs são maiores que os NTCs, representando, portanto, um maior impedimento físico.

Ahmad, Xue e Young (2017), ao estudar os mecanismos de reforço do PP pelas NPGs, também reportaram o aumento da T_c em função do aumento da concentração desses aditivos (7 °C para o caso do compósito com 4 %v de NPGs). De acordo com os autores, a adição das NPGs fornece maior superfície para o processo de nucleação, o que promove o processo de cristalização (em outras palavras, a presença das NPGs promove a cristalização heterogênea do PP). Os autores também reportaram um leve incremento da T_m e aumento da cristalinidade com o aumento da concentração de aditivo. Já Herrera-Ramírez et al. (2015), mesmo ao adicionarem até 5 %m de NPGs ao PP, não observaram alterações relevantes nas temperaturas de fusão, cristalização e na cristalinidade. Alguns autores também reportaram que, para casos de NPGs com alta razão de aspecto, deve ocorrer a redução da cristalinidade do polímero, pois o aditivo acaba agindo como barreira física para a cristalização ao impedir a mobilidade das cadeiras poliméricas (DUL et al., 2017; HOOR et al., 2015; JUN et al., 2018; KALANTARI et al., 2015).

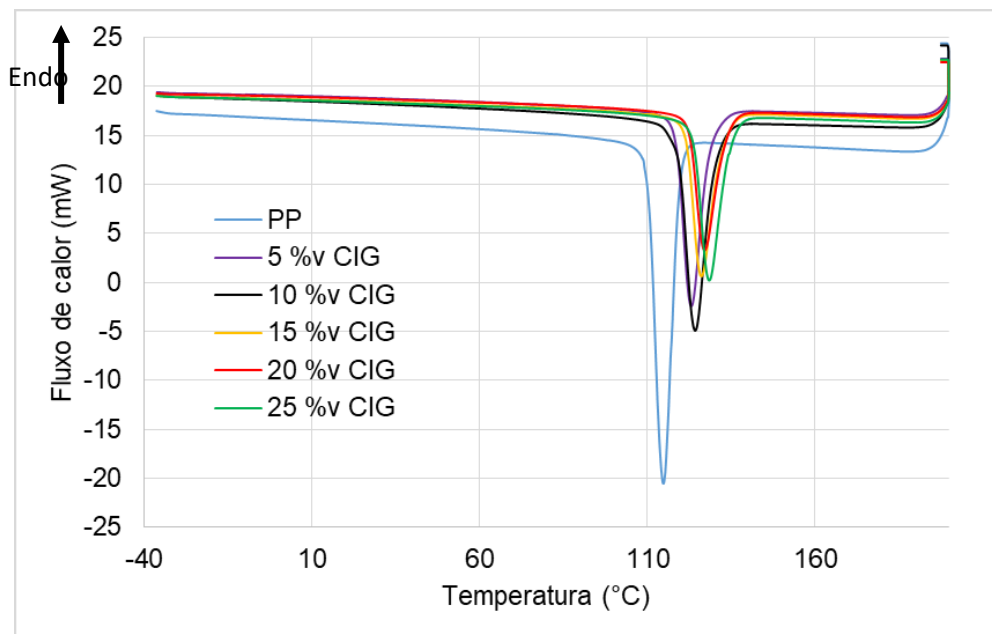
Nas figuras 42 e 43 estão as curvas de aquecimento e resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/CIGs e os principais resultados estão sumarizados na Tabela 14.

Figura 42 – Curvas de aquecimento das análises de DSC dos compósitos PP/CIGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Figura 43 – Curvas de resfriamento das análises de DSC dos compósitos PP/CIGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 14 – Principais resultados obtidos a partir das análises de DSC dos compósitos com CIGs.

Material	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_{fusão} (J/g)	Cristalinidade (%)
PP	164,3 ± 0,1	114,8 ± 0,1	130,6 ± 0,8	62,5 ± 0,4
PP + 5 %v CIG	166,6 ± 0,2	123,1 ± 0,2	130,6 ± 3,6	51,7 ± 1,8
PP + 10 %v CIG	166,3 ± 0,1	124,4 ± 0,1	102,7 ± 1,6	52,8 ± 0,8
PP + 15 %v CIG	167,0 ± 0,2	126,3 ± 0,2	99,3 ± 4,9	52,8 ± 2,0
PP + 20 %v CIG	166,6 ± 0,1	127,31 ± 0,1	93,8 ± 0,8	40,7 ± 0,5
PP + 25 %v CIG	166,7 ± 0,2	128,4 ± 0,1	68,1 ± 2,8	41,1 ± 1,8

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

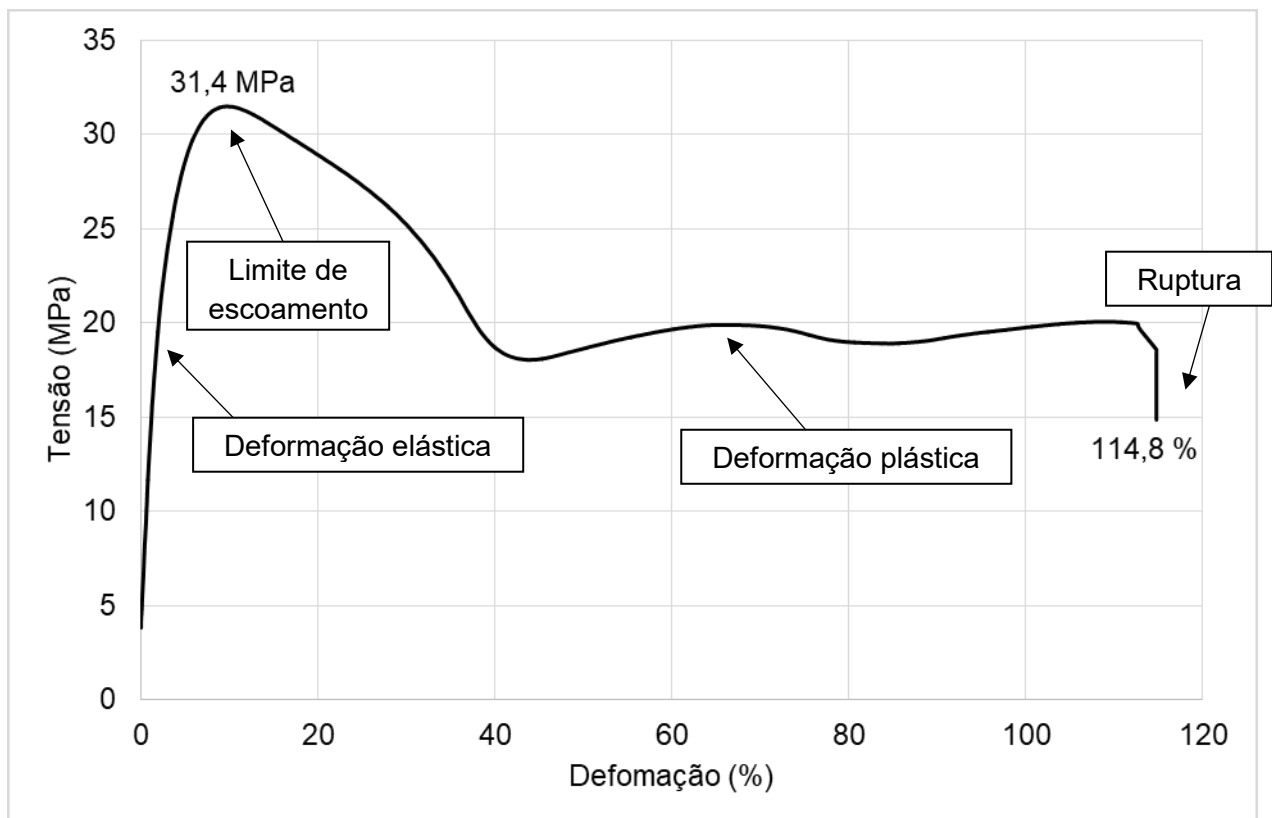
A presença dos CIGs também causou um pequeno incremento na T_m (cerca de 2 °C) e grande incremento na T_c (aproximadamente 14 °C), apresentando também a diminuição da cristalinidade do polímero. Neste caso redução da cristalinidade é muito mais significativa do que o observado anteriormente devido às maiores concentrações de aditivo. Quando comparados os compósitos PP/5 %v CIGs e PP/5 %v NPGs, observa-se que o primeiro possui maior cristalinidade, o que pode indicar que os CIGs causam menor efeito de redução da cristalinidade, possivelmente devido à maior concentração de aglomerados, que devem interferir na cristalização mais pontualmente.

De forma parecida com o que foi observado para as NPGs, é possível encontrar literaturas reportando que a adição de grafite ou grafite exfoliado ao PP causa aumento da T_c e aumento da cristalinidade (CAUSIN et al., 2006), que praticamente não altera essas propriedades (WAKABAYASHI et al., 2010) e que resulta no aumento na T_c e redução da cristalinidade (INUWA et al., 2014; KALAITZIDOU et al., 2008). Estas variações se devem à grande variedade de estruturas (quantidade de lamelas e razão de aspecto) possíveis para esses materiais.

5.4. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os efeitos da incorporação dos aditivos carbonáceos nas propriedades mecânicas do PP foram avaliados a partir de ensaios de tração. Como pode ser observado na Figura 44, a curva tensão/deformação do PP sem aditivo apresenta um comportamento de material plástico, sendo possível observar claramente o limite de escoamento do polímero, ou seja, a tensão máxima que o material suporta ainda no regime elástico de deformação (neste caso, 31,4 MPa), sendo que qualquer acréscimo de tensão a partir deste valor faz o material começar a sofrer deformação plástica (deformação definitiva) (CALLISTER, RETHWISCH, 2013). O PP sem aditivos apresentou valor médio de alongamento na ruptura de cerca de $113 \pm 4 \%$.

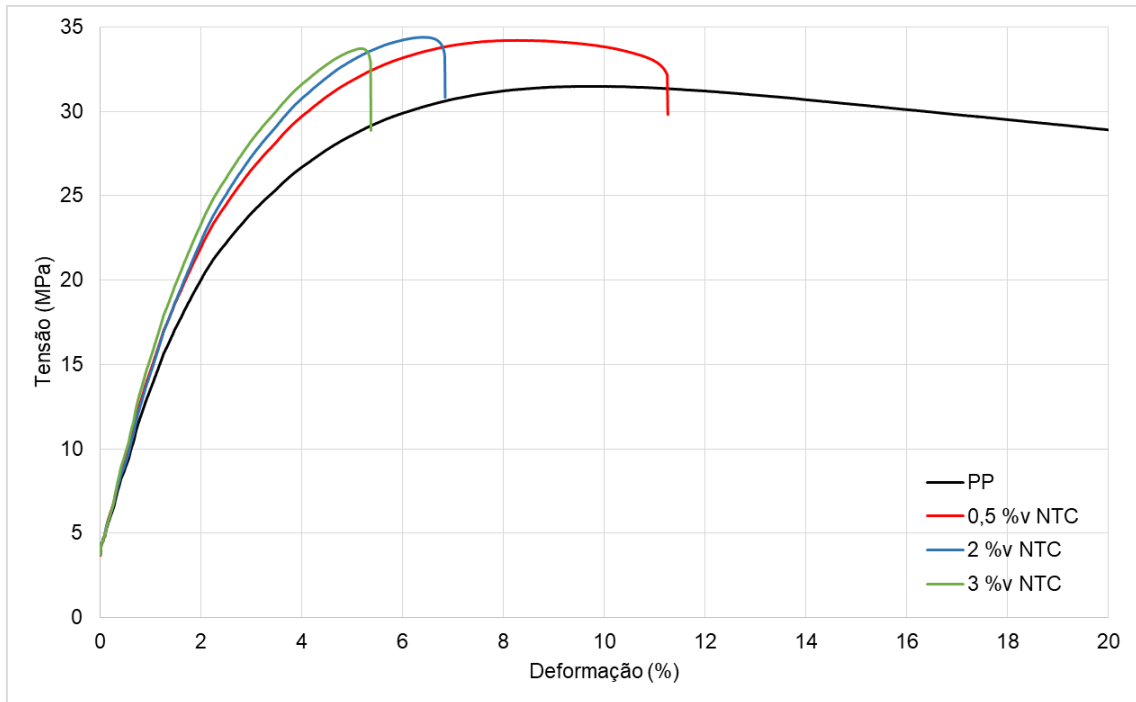
Figura 44 – Exemplo de curva de tensão/deformação do PP sem aditivos.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Na Figura 45 é possível observar a sobreposição das curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/NTC com 0,5 %v, 2 %v e 3 %v de NTCs.

Figura 45 – Curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/NTCs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 15 – Principais resultados obtidos a partir dos ensaios de tração dos compósitos PP/NTCs.

Material	E (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Alongamento (%)
PP	836,2 ± 85,8	31,4 ± 0,1	113 ± 4,0
PP + 0,5 %v NTC	882,2 ± 55,8	34,1 ± 0,1	13,2 ± 1,8
PP + 2 %v NTC	809,6 ± 97,1	33,3 ± 0,4	8,4 ± 1,3
PP + 3 %v NTC	989,5 ± 73,7	34,1 ± 0,5	6,4 ± 0,5

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

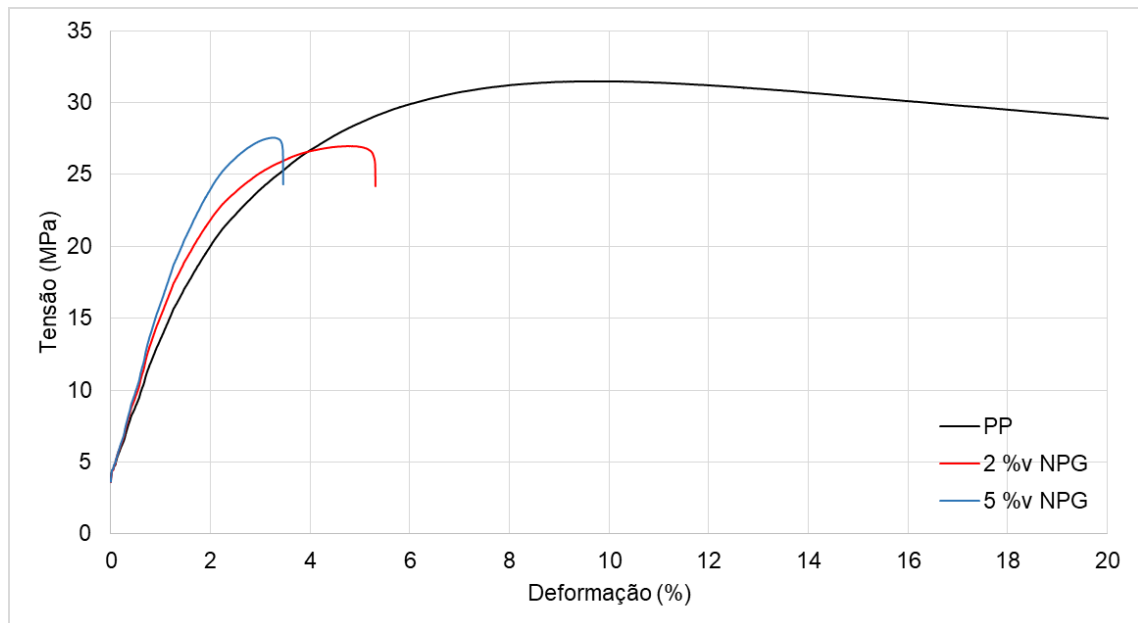
A incorporação de NTCs no PP tende a fragilizar o material, sendo que o alongamento na ruptura diminui com o aumento da concentração do aditivo, portanto deixando o material cada vez mais frágil. É possível observar uma tendência de aumento do módulo de elasticidade com a adição de NTCs, no entanto, conforme a

Tabela 15, devido aos altos desvios dos resultados, um claro aumento do módulo apenas pode ser observado para o compósito com 3 %v de NTCs. Os altos desvios observados nestes resultados foram atribuídos a possíveis defeitos decorrentes da injeção dos corpos de prova (presença de vazios, por exemplo) e à dificuldade de medição ao utilizar o extensômetro de vídeo para os corpos de prova utilizados (que ficavam no limite de medição). A tensão máxima dos compósitos também sofreu um leve incremento com a adição de NTCs, o que indica que a tensão aplicada é parcialmente transferida para os NTCs, reforçando o material polimérico.

Yetgin (2019) reportou o aumento da tensão máxima e do módulo de elasticidade, assim como a diminuição do alongamento na ruptura, ao adicionar NTCs à matriz de PP. De acordo com este autor, o aumento do módulo pode ser atribuído à rigidez dos NTCs, que restringem a mobilidade das cadeias de PP. Ansari, Ismail e Zein (2009) também relataram aumento do módulo elástico com a adição de NTCs, atribuindo este efeito à grande razão de aspecto desse aditivo. Bikiaris (2010) reportou que os NTCs funcionam como agentes de reforço na matriz de PP quando em baixas concentrações, mas possui efeito contrário quando em concentrações mais elevadas, pois os aglomerados de NTCs funcionam como concentradores de falhas mecânicas. Estes relatos indicam que a presença de NTCs bem dispersos na matriz de PP de fato tende a resultar em compósitos mais rígidos e resistentes à tração, mas no entanto, mais frágeis.

Na Figura 46 estão as curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/NPGs e na Tabela 16 estão sumarizados os principais resultados obtidos a partir das curvas.

Figura 46 – Curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/NPGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 16 – Principais resultados obtidos a partir dos ensaios de tração dos compósitos PP/NPGs.

Material	E (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Alongamento (%)
PP	836,2 ± 85,8	31,4 ± 0,1	113 ± 4,0
PP + 2 %v NPG	1102,0 ± 119,2	26,6 ± 0,4	6,0 ± 0,6
PP + 5 %v NPG	1494,4 ± 154,7	26,8 ± 0,6	4,5 ± 0,9

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

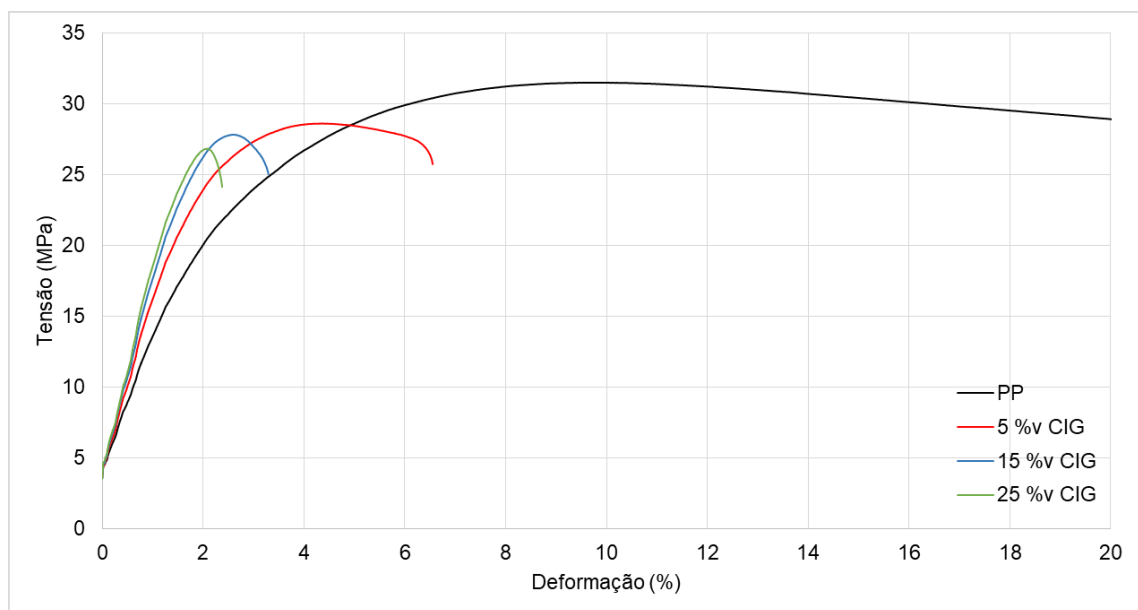
Os compósitos PP/NPGs também passam a exibir curvas com comportamento frágil devido à presença dos aditivos, apresentando alongamento na ruptura cada vez menor com o aumento da concentração de NPGs. No entanto, diferente dos compósitos com NTCs, os compósitos com NPGs apresentaram um incremento bastante evidente no módulo de elasticidade. O compósito PP/NPG com 5 %v apresentou módulo 1,8 vezes maior que o PP sem aditivos. A redução da tensão máxima observada para esses materiais pode estar associada à redução da

cristalinidade do polímero, que torna mais fácil a ruptura das cadeias poliméricas. Além disso, a orientação das NPGs na matriz polimérica pode contribuir com o aumento do módulo e a redução da deformação, visto que o grafeno é conhecido por sua alta resistência mecânica.

Al-Saleh et al. (2019) reportaram um aumento de 4 MPa na tensão máxima observada para o seu compósito com 5 %m de NPGs, juntamente com a redução do alongamento na ruptura. De acordo com o autor, o aumento da resistência à tração pelo aumento do teor de NPGs pode ser atribuído à dispersão uniforme das nanoplaquetas no interior da matriz polimérica, o que, como resultado, causa a transferência de tensão da matriz polimérica para o aditivo. Já a drástica diminuição do alongamento na ruptura, pode estar associada à alta restrição aos movimentos das cadeias poliméricas causada pela presença das NPGs.

As curvas representativas de tensão/deformação dos compósitos PP/CIGs podem ser visualizadas na Figura 47 e os principais resultados estão sumarizados na Tabela 17.

Figura 47 – Curvas de tensão/deformação dos compósitos PP/CIGs.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Tabela 17 – Principais resultados obtidos a partir dos ensaios de tração dos compósitos PP/CIGs.

Material	E (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Alongamento (%)
PP	836,2 ± 85,8	31,4 ± 0,1	113 ± 4,0
PP + 5 %v CIG	1129,0 ± 65,4	28,7 ± 0,2	10,7 ± 1,0
PP + 15 %v CIG	1408,6 ± 105,1	24,8 ± 1,3	3,7 ± 0,5
PP + 25 %v CIG	1779,6 ± 140,1	23,5 ± 2,1	2,5 ± 0,6

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

No caso dos compósitos PP/CIGs, também é possível observar a fragilização dos materiais com o aumento da concentração de CIGs. A presença dos CIGs resultou em grande incremento do módulo de elasticidade, sendo que o compósito com 25 %v de CIG apresentou módulo 2,1 vezes maior que o PP sem aditivo. Neste caso a redução da tensão máxima é ainda mais evidente e, assim como observado para os compósitos PP/NPGs, está associada à redução da cristalinidade do polímero.

Os resultados encontrados neste estudo para os compósitos PP/CIG estão alinhados com relatos de diversas literaturas sobre compósitos PP/grafite. Em geral, é esperado um aumento do módulo de elasticidade e a diminuição do alongamento na ruptura com o aumento da concentração de grafite. Com relação à tensão máxima, alguns autores registraram incrementos de até 2 MPa ao adicionar 20 %m de grafite (BENSALAH et al., 2017)) outros reportaram a redução da tensão máxima quando comparado com o PP puro (RZECZKOWSKI, KRAUSE, PÖTSCHKE, 2019; AKINCI, 2009).

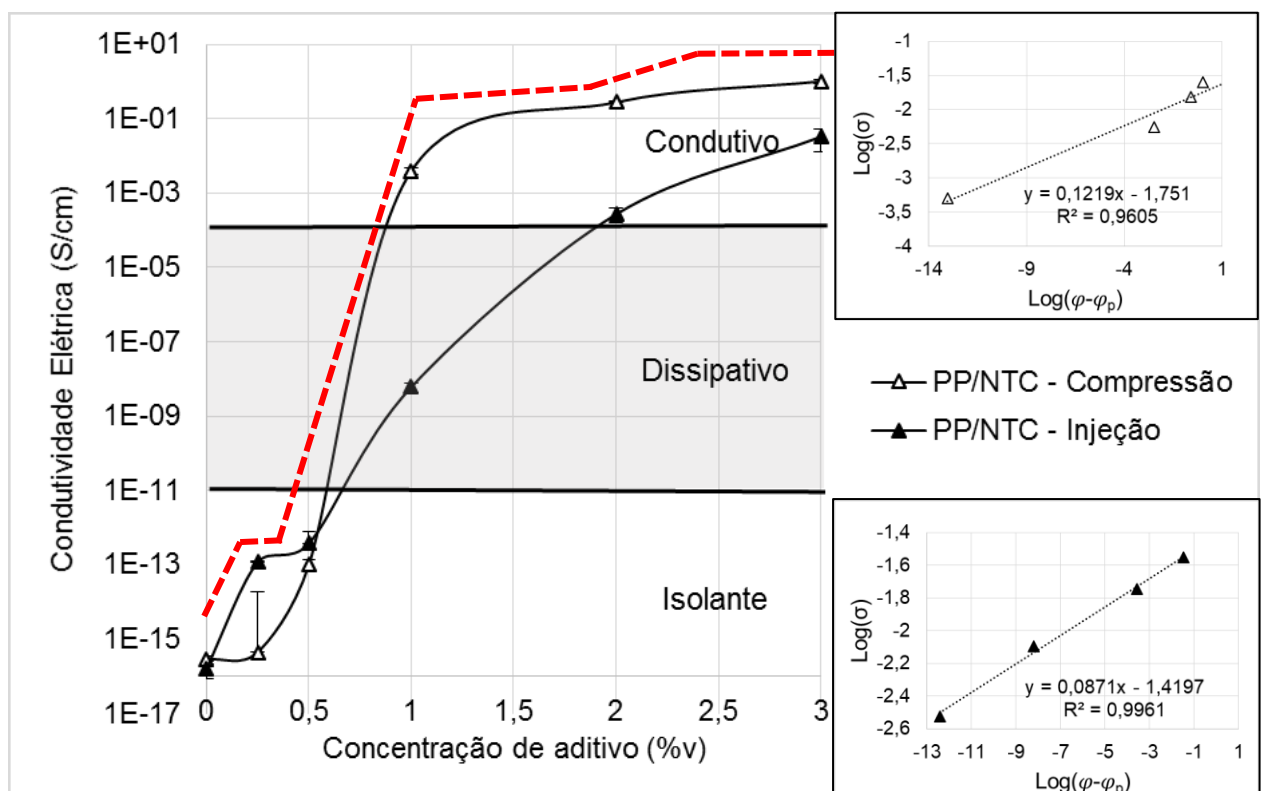
5.5. DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para compreender a influência da incorporação dos aditivos na matriz de PP e também do método de moldagem nas propriedades elétricas dos compósitos, foram realizadas medidas de condutividade elétrica volumétrica (S/cm) dos compósitos, ambos moldados por injeção e por compressão. Utilizando-se a equação (1), foi

determinado o expoente crítico (t) dos compósitos ao plotar um gráfico de $\text{Log}(\sigma)$ em função de $\text{Log}(\varphi - \varphi_p)$.

Na Figura 48 pode ser observado um gráfico com os resultados de condutividade elétrica (S/cm) em função da concentração de NTCs, assim como os gráficos de $\text{Log}(\sigma)$ em função de $\text{Log}(\varphi - \varphi_p)$, sendo que estão apresentadas as regiões de comportamento isolante, dissipativo e condutivo dos compósitos.

Figura 48 – Condutividade elétrica dos compósitos PP/NTCs moldados por injeção e por compressão.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

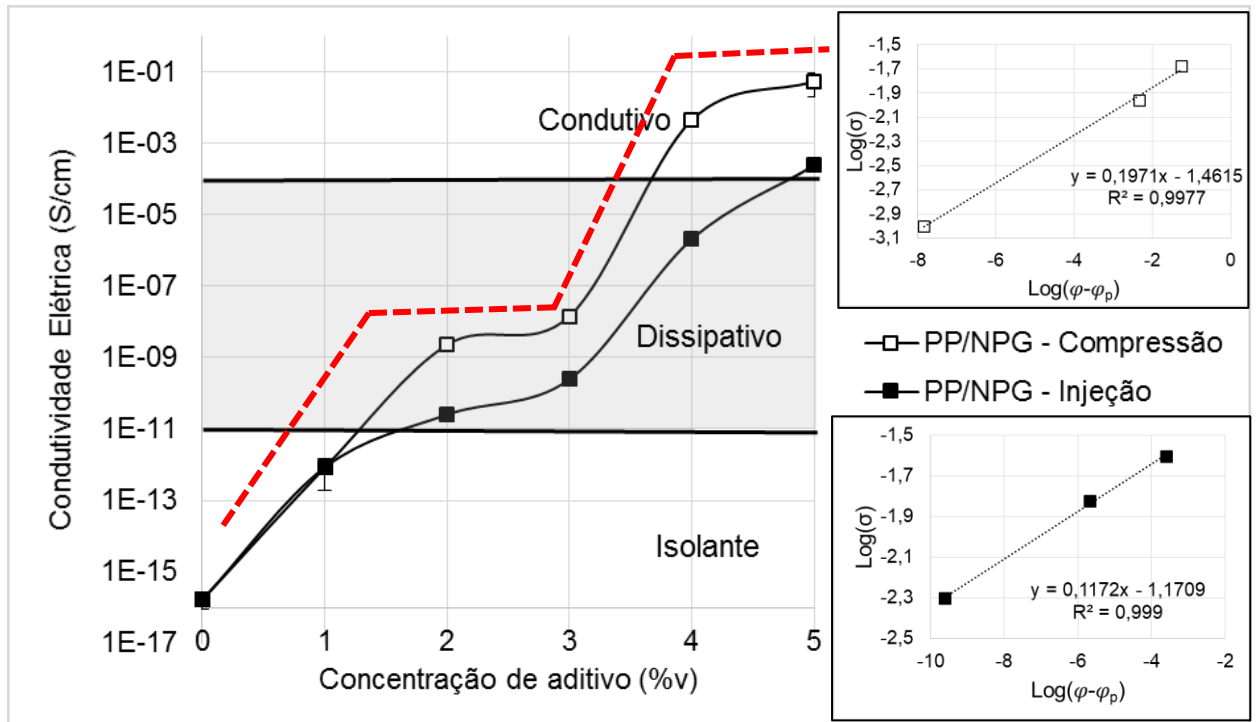
A curva condutividade (S/cm) *versus* concentração (%v) dos compósitos PP/NTCs moldados por injeção apresenta um perfil de “escadas”, comportamento que normalmente é característico da ocorrência de condutância por tunelamento. Acredita-se que, nestes casos, os aditivos encontram-se recobertos por uma fina camada de polímero, de forma que o transporte elétrico só é possível por tunelamento através deste “revestimento” (MUKHERJEE, HUANG, NADGORNÝ, 2014; SANTOS et al., 2018). O limiar de percolação encontrado para os compósitos PP/NTCs moldados por

injeção foi de 0,20 %v e para os compósitos moldados por compressão foi de 0,45 %v. O expoente crítico obtido para os compósitos PP/NTCs moldados por compressão foi de 0,12 e para os compósitos injetados foi de 0,09.

De acordo com os resultados da Figura 48, a condutividade elétrica dos compósitos é dependente do tipo de moldagem. As altas taxas de cisalhamento da moldagem por injeção levam à ruptura da rede condutora dos aditivos e as altas taxas de resfriamento atrapalham a sua recuperação, o que faz com que os materiais processados por injeção geralmente apresentem menores valores de condutividade elétrica. Em baixas concentrações de NTCs (0,25 e 0,5 %v) a moldagem por injeção resultou em materiais com valores de condutividade elétrica superiores aos compósitos moldados por compressão, no entanto, o contrário ocorre para os compósitos com 1, 2 e 3 %v de NTCs. Isto possivelmente ocorre porque, em concentrações menores, os NTCs estão mais distantes uns dos outros e não sofrem tanto o efeito do cisalhamento. Os compósitos PP/NTC com 3 %v de NTCs moldados por compressão apresentaram condutividade elétrica máxima de 1,06 S/cm e os moldados por injeção apresentaram condutividade máxima de 0,03 S/cm, uma redução de duas ordens de grandeza.

Os resultados de condutividade elétrica (S/cm) em função da concentração de NPGs, assim como os gráficos de $\text{Log}(\sigma)$ em função de $\text{Log}(\varphi - \varphi_p)$, estando apresentadas as regiões de comportamento isolante, dissipativo e condutivo, podem ser observados na Figura 49.

Figura 49 – Condutividade elétrica dos compósitos PP/NPGs moldados por injeção e por compressão.

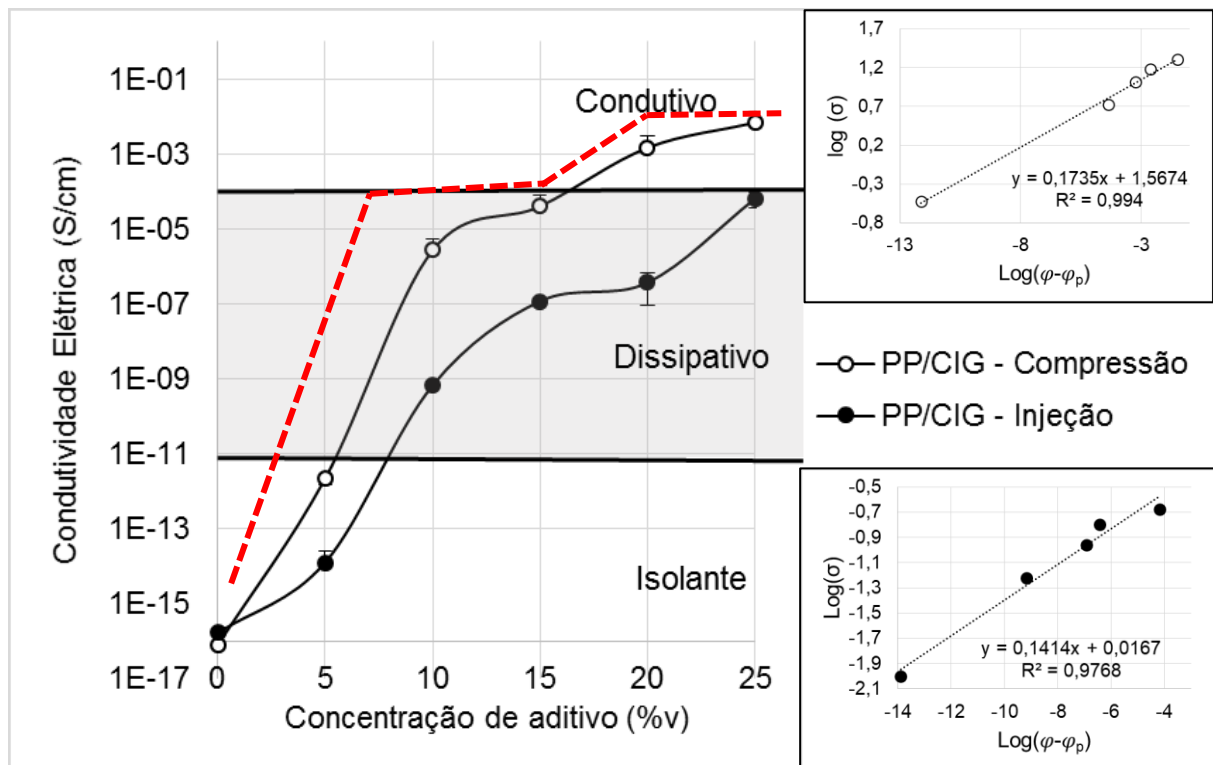


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Para o caso dos compósitos PP/NPGs com 1 %v de NPGs, os métodos de moldagem por compressão e injeção resultaram em valores muito parecidos de condutividade elétrica ($6,35 \times 10^{-13}$ e $8,45 \times 10^{-13}$ S/cm, respectivamente), o que indica que, assim como os compósitos PP/NTCs, concentrações menores de aditivo sofrem menos a influência do cisalhamento causado pelo processo de injeção. Também foi observada o perfil de escadas, atribuído à condutância por tunelamento. Os compósitos PP/NPGs com 5 %v de aditivo moldados por compressão apresentaram condutividade máxima de $5,62 \times 10^{-2}$ S/cm e os moldados por injeção apresentaram condutividade máxima de $2,46 \times 10^{-4}$ S/cm, uma redução de 2 ordens de grandeza. Além da alta taxa de cisalhamento da moldagem por injeção, outro possível agravante desse método de fabricação é a ocorrência de orientação das NPGs, que prejudica a condutividade elétrica ao tornar o material anisotrópico. O limiar de percolação encontrado para os compósitos PP/NPGs moldados por injeção foi de 2,5 %v e para os moldados por compressão foi de 2,9 %v. O expoente crítico obtido para o caso dos compósitos injetados foi de 0,12 e para o caso dos moldados por compressão foi de 0,20.

Os resultados de condutividade elétrica (S/cm) em função da concentração de CIGs, assim como os gráficos de $\text{Log}(\sigma)$ em função de $\text{Log}(\varphi-\varphi_p)$, estando apresentadas as regiões de comportamento isolante, dissipativo e condutivo, podem ser observados na Figura 50.

Figura 50 – Condutividade elétrica dos compósitos PP/CIGs moldados por injeção e por compressão.



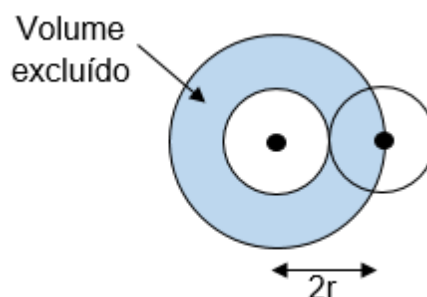
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Já para os compósitos PP/CIGs, todas as concentrações de aditivo utilizadas sofreram redução na sua condutividade elétrica pela moldagem por injeção. Também observa-se a ocorrência de uma curva com perfil de escadas, atribuída à condutância de tunelamento. A condutividade máxima obtida para os compósitos com 25 %v de CIG moldados por compressão foi de $3,35 \times 10^{-2}$ S/cm e para os moldados por injeção foi de $6,59 \times 10^{-5}$ S/cm, uma redução de 3 ordens de grandeza. O limiar de percolação encontrado para os compósitos PP/CIGs moldados por injeção foi de 4,7 %v e para os moldados por compressão foi de 4,0 %v. Os expoentes críticos obtidos para os compósitos injetados foi de cerca de 0,14 e para os moldados por compressão foi 0,17.

Os valores de expoente crítico obtidos para os compósitos fabricados neste trabalho não são explicados pela teoria clássica de percolação, visto que são menores do que os valores considerados universais (1,3 para sistemas bidimensionais e 2 para sistemas tridimensionais). De acordo com Lee et al. (1986), o expoente crítico é considerado universal, ou seja, independente do material, desde que a microestrutura do sistema seja isotrópica e possua apenas correlações de curto alcance (LEE, SONG, NOH, CHEN, GAIMES, 1986). A não universalidade do expoente crítico tem sido atribuída por alguns estudiosos da área aos vários processos de tunelamento entre partículas e/ou aglomerados aleatórios, visto que a teoria clássica de percolação não considera aspectos de forma e dimensões das partículas condutoras (MUKHERJEE, HUANG, NADGORNÝ, 2014; SHAO et al., 2008; BALBERG et al., 2016; COELHO, MORALES, 2017).

Alguns autores têm buscado o entendimento dos baixos valores de expoente crítico em outras teorias de percolação elétrica (COELHO, MORALES, 2017). Balberg et al. (2016) basearam-se no conceito de volume excluído para propor um modelo de percolação para compósitos com NTCs. O volume excluído de um objeto é o volume em torno dele onde o centro de outro objeto semelhante não pode penetrar (Figura 51). Esta teoria de percolação é voltada para sistemas nos quais os objetos possuem grande razão de aspecto e considera que não há interação entre a carga condutora e a matriz polimérica (BALBERG et al., 2016; COELHO, MORALES, 2017).

Figura 51 – Representação do volume excluído de uma partícula esférica de raio r .

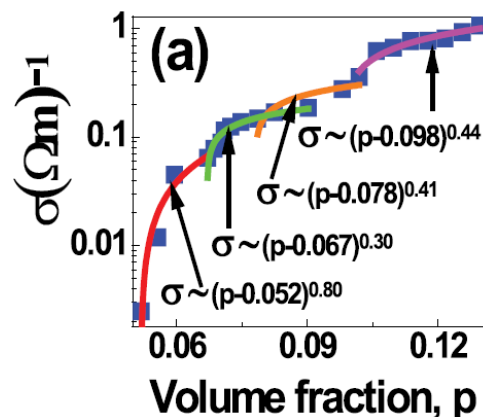


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Alguns autores têm reportado a presença de múltiplos valores de limiar de percolação em casos de condução elétrica por tunelamento predominante, tal como pode ser observado na Figura 52. Variações na concentração de aditivo causadas por

mistura ineficiente ou falhas durante a moldagem (como vazios e pontos de contração) podem gerar aglomerados de aditivos de diferentes formatos e, sabendo-se da influência da razão de aspecto de um aditivo condutor no limiar de percolação dos compósitos, é esperado que ocorra uma distribuição de limiares de percolação em diferentes amostras e regiões de peças de um mesmo compósito (MUKHERJEE, HUANG, NADGORNÝ, 2014; MCQUEEN, JÄGER, PELÍSKOVÁ, 2004).

Figura 52 – Múltiplos expoentes críticos encontrados por Mukherjee, Huang e Nadgorný (2014) em seu estudo.

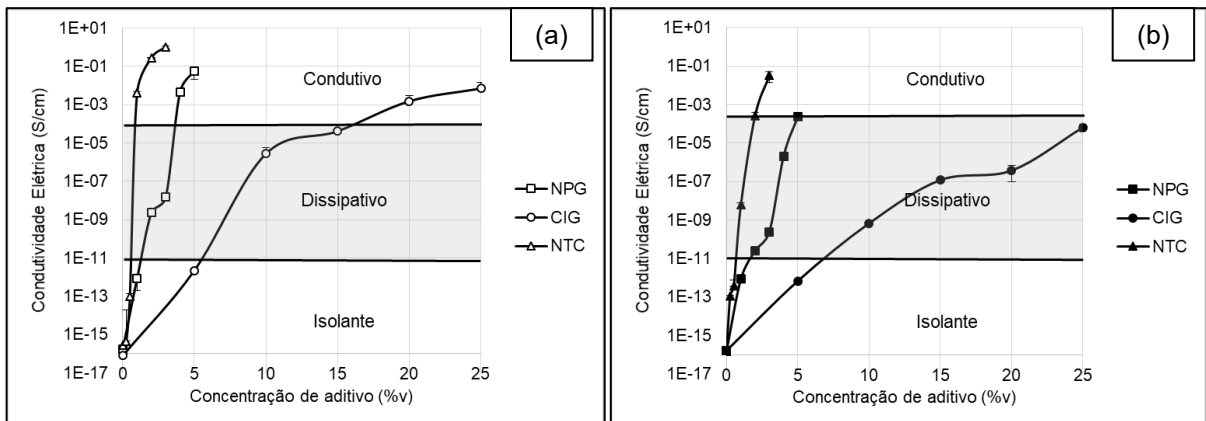


Fonte: MUKHERJEE, HUANG, NADGORNÝ (2014).

Assim, acredita-se que, apesar do modelo clássico estatístico de percolação representar um ponto de partida para explicar o fenômeno de condução elétrica em compósitos poliméricos com aditivos condutores, ele é ainda muito limitado por não considerar o efeito do tamanho e do formato das partículas. A utilização do Modelo do Volume Excluído, apresenta a possibilidade de inserção da variável razão de aspecto e tem se mostrado promissoras nos sistemas de polímeros aditivados com materiais carbonáceos condutores. No entanto, este modelo também deve ser adotado com cuidado, visto que não considera possíveis interações entre carga condutora e matriz (BALBERG et al., 2016; COELHO, MORALES, 2017).

Com o intuito de discutir os resultados de forma comparativa entre os três aditivos, na Figura 53 é possível observar os gráficos de condutividade elétrica em função da concentração dos três aditivos, moldados por compressão e por injeção.

Figura 53 – Condutividade elétrica dos compósitos em função da concentração dos três aditivos: (a) moldados por compressão e (b) moldados por injeção.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

De acordo com os resultados, no que diz respeito a conferir condutividade elétrica para o material polimérico, os NTCs se mostraram mais eficientes, seguidos das NPGs e, por último, dos CIGs. O compósito com 2 %v de NTCs apresenta condutividade elétrica cerca de 8 ordens de grandeza maior que o compósito com a mesma concentração de NPGs e, ainda mais impressionante, cerca de 11 ordens de grandeza maior do que o compósito com 5 %v de CIGs. Os melhores resultados obtidos para compósitos com NTCs, mesmo em menores concentrações com relação aos outros aditivos, têm sido atribuídos na literatura à alta razão de aspecto desse aditivo, que facilita a formação de uma rede condutora e, assim, gera compósitos com baixos limiares de percolação (MERLINI et al., 2017). Já as NPGs se sobressaíram com relação aos CIGs devido à sua melhor dispersão na matriz e por ter maior área de superfície, visto que possui menor número de camadas de grafeno na sua estrutura.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo foram obtidos compósitos condutores de eletricidade utilizando o polipropileno como matriz polimérica e os aditivos carbonáceos nanotubos de carbono (NTCs), nanoplacas de grafeno (NPGs) e grafite expansível (CIGs) para aplicação como materiais contra a descarga eletrostática, sendo avaliada a influência da incorporação dos aditivos nas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas dos compósitos resultantes.

No que diz respeito às propriedades térmicas, a incorporação de concentrações de até 2 %v de NTCs à matriz polimérica se mostrou muito mais eficiente no aumento da resistência térmica dos materiais resultantes do que a incorporação de maiores concentrações de NPGs e CIGs. Este efeito foi atribuído à melhor dispersão e maior razão de aspecto dos NTCs quando comparado aos outros aditivos. O efeito causado pela má dispersão dos aditivos na matriz ficou evidenciado nestes estudos, visto que compósitos com regiões de aglomeração (determinadas via SEM-FEG) e grande variação da concentração real de aditivos (determinada via TGA) não apresentaram propriedades tão boas.

Já com relação às propriedades mecânicas, concluiu-se que a incorporação dos aditivos carbonáceos tende a tornar o material mais frágil e a aumentar o módulo elástico dos compósitos resultantes. Os compósitos PP/NTCs foram os que apresentaram menor aumento das propriedades mecânicas quando comparados aos compósitos com NPGs e CIGs, que apresentaram, respectivamente, módulos de elasticidade de 1,8 e 2,1 vezes maiores que do PP puro.

As propriedades elétricas dos compósitos foram avaliadas de forma também a comparar a influência do tipo de processamento (moldagem por compressão ou por injeção) nas propriedades elétricas. De acordo com os resultados, a moldagem por injeção tende a diminuir a condutividade elétrica dos compósitos PP/NTCs e PP/NPGs em concentrações maiores que 0,5 %v e 1 %v, respectivamente. No caso dos compósitos PP/CIGs, todas os compósitos moldados por injeção apresentaram condutividades elétricas menores que os moldados por compressão. Este efeito foi atribuído às altas taxas de cisalhamento do processo de injeção, que levam à ruptura da rede condutora dos aditivos enquanto que o rápido resfriamento atrapalha a sua

recuperação, e também à tendência de separação e alinhamento das partículas no caso das NPGs e dos CIGs, o que dificulta o contato e reduz a condutividade.

Quando comparados os três aditivos, conclui-se que os NTCs se mostraram mais efetivos no aumento da condutividade dos compósitos, seguido pelas NPGs e, depois, pelos CIGs. Os compósitos PP/NTCs obtidos com concentrações iguais ou superiores a 1 %v já podem ser considerados materiais dissipativos, enquanto que para o caso das NPGs e dos CIGs, são necessárias concentrações iguais ou superiores a 2 %v e 10 %v, respectivamente. No que diz respeito ao limiar de percolação, os compósitos PP/NTCs apresentaram limiares considerados baixíssimos, de 0,05 %v para os compósitos moldados por injeção e de 0,08 %v para os moldados por compressão. No caso dos compósitos PP/NPGs e PP/CIGs, os limiares foram de 2,5 %v (injeção) e 2,9 %v (compressão) e 2,7 %v (injeção) e 2 %v (compressão), respectivamente. Como pode ser observado por estes resultados, os compósitos com NPGs e CIGs apresentam limiares de percolação muito parecidos, no entanto, devido à grande dificuldade de dispersão dos CIGs em concentrações superiores a 5 %v, estes apresentaram menores valores de condutividade elétrica.

Ainda com relação às propriedades elétricas dos compósitos, um efeito bastante discutido neste trabalho foram os indícios da predominância da condutância elétrica por tunelamento nos compósitos obtidos. Este efeito pode resultar na ocorrência de múltiplos limiares de percolação, resultantes das diferentes estruturas de aglomerados formados durante a fabricação dos compósitos. Isto explicaria, por exemplo, os menores limiares de percolação observados para os compósitos PP/NTCs e PP/NPGs moldados por injeção, que evidentemente apresentaram condutividades elétricas máximas menores do que os moldados por compressão. Além disso, os compósitos obtidos apresentaram coeficientes críticos que não são explicados pela teoria clássica da percolação, visto que fogem dos valores universais, no entanto, este fenômeno já é bastante comum nos estudos realizados na área de compósitos condutores de eletricidade, visto que a teoria clássica não considera os efeitos de tamanho e formado das partículas condutoras.

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que os três aditivos utilizados são capazes de produzir compósitos poliméricos aplicáveis como materiais de proteção contra a descarga eletrostática, além de mais resistentes térmica e

mecanicamente. Dentre os três, os NTCs se destacaram na atribuição de boas propriedades elétricas e as NPGs na atribuição de boas propriedades mecânicas. Quando considerado o conjunto de propriedades, a incorporação de CIGs foi considerada menos interessante, considerando as altas concentrações (maiores ou iguais a 10 %v) necessárias para atribuir a condutividade mínima necessária para dissipação de cargas eletrostáticas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência da temperatura na condutividade elétrica dos compósitos, visto que é conhecido que compósitos com predominância de condutância por tunelamento apresentam propriedades elétricas fortemente dependentes da temperatura.
- Fabricação de compósitos com outras concentrações de aditivos, de forma a tentar determinar múltiplos limiares de percolação.
- Estudo da incorporação de dois ou mais tipos de aditivos carbonáceos, de forma a obter menores limiares de percolação em compósitos mais economicamente viáveis.
- Estudo da influência dos aditivos carbonáceos no índice térmico relativo (RTI) do polímero, quando comparado com o PP puro, visto que estes comprovadamente melhoram a resistência térmica do polímero.
- Fabricação de blendas de compósitos de PP com aditivos carbonáceos e elastômero, de forma a obter materiais condutores com maior resistência ao impacto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, S. R.; XUE, C.; YOUNG, R. J. The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets. **Materials Science and Engineering B**, v. 216, p. 2-9, 2017.
- AKINCI, A. Mechanical and structural properties of polypropylene composites filled with graphite flakes. **Materials Science and Engineering**, v. 35, p. 91-94, 2009.
- ALIG, I.; PÖTSCHKE, P.; LELLINGER, D.; SKIPA, T.; PEGEL, S.; KASALI WAL, G.R.; VILLMOW, T. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymers melts. **Polymer**, v. 53, n. 1, p. 4-28, 2012.
- AL-SALEH, M. A.; YUSSUF, A. A.; AL-ENEZI, S.; KAZEMI, R.; WAHIT, M. U.; AL-SHAMMARI, T.; AL-BANNA, A. Polypropylene/graphene nanocomposites: Effects of GNP loading and compatibilizers on the mechanical and thermal properties. **Materials**, v. 12, n. 3924, p. 1-11, 2019.
- AL-SALEH, M. H. Electrically conductive carbon nanotube/polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties. **Materials and Design**, v. 85, p. 76-81, 2015.
- AMELI, A.; NOFAR, M.; PARK, C. B.; PÖTSCHKE, P.; RIZVI, G. Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold. **Carbon**, v. 71, p. 206-217, 2014.
- ANANDHAN, S.; BANDYOPADHYAY, S. Polymer nanocomposites: From synthesis to applications. **Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods**, Rijeka (Croatia): John Coppoletti Ed., p. 3-28, 2011.
- ANSARI, M. N. M.; ISMAIL, H.; ZEIN, S. H. S. Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of feldspar filled polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, p. 2473-2485, 2009.
- ASHTON, H. C. The incorporation of nanomaterials into polymer media. **Polymer Nanocomposites Handbook**, CRC Press: Boca Raton, 2008.
- BAFANA, A. P.; YAN, X.; WEI, X.; PATEL, M.; GUO, Z.; WEI, S.; WUJCIK, E. K. Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets. **Composites Part B**, v. 109, p. 101-107, 2017.

- BAGOTIA, N.; DK, S. A comparative study of multiwalled carbon nanotube based polystyrene and toughened polycarbonate nanocomposites. **Academic Journal of Polymer Science**, v. 1, n. 3, 2018.
- BAI, J. B.; ALLAOUI, A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of composites – experimental investigation. **Composites**, v. 34A, p. 689-694, 2003.
- BAL, S.; SAMAL, S. S. Carbon nanotube reinforced polymer composites – A state of the art. **Bull. Mater. Sci.**, v. 30, n. 4, p.379-386, 2007.
- BALBERG, I.; AZULAY, D.; GOLDSTEIN, Y.; JEDRZEJEWSKI, J. Possible origin of the smaller-than-universal percolation-conductivity exponent in the continuum. **Physical Review E**, v. 93, 1-7, 2016.
- BENSALAH, H.; GUERAOU, K.; ESSABIR, H.; RODRIGUE, D.; BOUHFID, R.; QAISS, A. K. Mechanical, thermal, and rheological properties of polypropylene hybrid composites based clay and graphite. **Journal of Composite Materials**, v. 51, p. 3563-3576, 2017.
- BIKIARIS, D. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. **Materials**, v. 3, p. 2884-2946, 2010.
- BOEHM H-P.; SETTON, R; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 893-901, 1994.
- BYRNE, M. T.; GUN'KO, Y. K. Recent advances on carbon nanotube-polymer composites. **Advanced Materials**, v. 22, n. 15, p. 1672-1688, 2010.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons Inc., NY, USA, Ed. 9, 2013.
- CAMPONESCHI, E.; VANCE, R.; AL-HAIK, M.; GARMESTANI, H.; TANNENBAUM, R. Properties of carbon nanotube-polymer composites aligned in a magnetic field. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 2037-2046, 2007.
- CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; FERRARA, G.; FERRARO, A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 3153-3161, 2006.
- CHEN G-H.; WU, D-J.; WENG, W-G.; YAN, W-L. Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2506-2513, 2001.
- CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 3157-3180, 2010.

- CHEN, G-H.; WU, D-J.; WENG, W-G.; HE, B.; YAN, W. L. Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization. **Polymer International**, v. 50, p. 980-985, 2000.
- CHEUNG, W.; PONTORIERO, F.; TARATULA, O.; CHEN, A. M.; HE, H. DNA and carbon nanotubes as medicine. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, p. 633-649, 2010.
- CHOUDHARY, V.; GUPTA, A. **Polymer/carbon nanotubes nanocomposites**. Intech Open Science, 2011.
- COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, v. 27, p. 1-13, 2017.
- DA SILVA, H. G. A.; NETO, E. A. R.; ESTEVES, P. D. B.; PAZ, J. V. T. R.; NETO, L. D. C.; DOMINGOS, M. S.; IWAMOTO, M. A. H.; DA SILVA, M. H. P. Caracterização de fraturas frágil e dúctil em microscopia eletrônica de varredura (MEV). **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 34, n. 3, 2017.
- DONG, L. X.; CHEN, Q. Properties, synthesis and characterization of graphene. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 4, p. 45-51, 2010.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**, v. 51, n. 1, p. 1-186, 2002.
- DU, J.; CHENG, H. M. The fabrication, properties and uses of graphene/polymer composites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, p. 1060-1077, 2012.
- DUDLER, V.; GROB, M. C.; MÉRIAN, D. Percolation network in polyolefins containing antistatic additives - Imaging by low voltage scanning electron microscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 373-379, 2000.
- DUL, S.; FAMBRI, L.; MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; BERSANI, M.; VANZETTI, L.; PEGORETTI, A. Effect of graphene nanoplatelets structure on the properties of acrylonitrile-butadiene-styrene composites. **Polymer Composites**, v. 40, p. 285-300, 2017.
- EATEMADI, A.; DARAEE, H.; KARIMKHANLOO, H.; KOUHI, M.; ZARGHAMI, N.; AKBARZADEH, A.; ABASI, M.; HANIFEHPOUR, Y.; JOO, S. W. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 1-13, 2014.

FAN, S.; CHAPLINE, M. G.; FRANKLIN, N. R.; TOMBLER, T. W.; CASSEL, A. M.; DAI, H. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. **Science**, v. 283, n. 5401, p. 512-514, 1999.

FAN, Y.; WANG, L.; LI, J.; LI, J.; SUN, S.; CHEN, F.; CHEN, L.; JIANG, W. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ composites. **Carbon**, v. 48, p. 1743-1749, 2010.

FENG, C. P.; NI, H.; CHEN, J.; YANG, W. A facile method to fabricate highly thermally conductive graphite/PP composite with network structures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 30, p. 19732-19738, 2016.

FENG, J.; CHAN, C. H. Electrical properties of carbon black-filled polypropylene/ultra-high molecular weight polyethylene composites, in *Conductive polymers and plastics in industrial applications*. EM: L. Rupprecht, **Conductive Polymers and Plastics**. William Andrew Publishing/ Plastics Design Library, 1999.

GARG, P.; SINGH, B. P.; KUMAR, G.; GUPTA, T.; PANDEY, I.; SETH, R. K.; TANDON, R. P.; MATHUR, R. B. Effect of dispersion conditions on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes based epoxy resin composites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 1397-1407, 2011.

GARZÓN, C.; PALZA, H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: effect of the kind of particle and annealing process. **Composites Science and Technology**, v. 99, p. 117-123, 2014.

GEORGE, J. J.; BANDYOPADHYAY, A.; BHOWMICK, A. K. New generation layered nanocomposites derived from ethylene-co-vinyl acetate and naturally occurring graphite. **Journey of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 1603-1616, 2008.

GKOURMPIS, T. Electrically conductive polymer nanocomposites. Em: MITCHELL, G. R.; TOJEIRA, A. **Controlling the morphology of polymers: Multiple scales of structure and processing**. Springer, 2016.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermos-kinetic mixing. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, 2004.

GULREZ, S. K. H.; ALI MOHSIN, M. E.; SHAIKH, H.; ANIS, A.; PULOSE, A. M.; YADAV, M. K.; QUA, E. H. P.; AL-ZAHRANI, S. M. A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene. **Polymer Composites**, 2013.

- GUPTA, T. K. Improved nanoindentation and microwave shielding properties of modified MWCNT reinforced polyurethane composites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 9138-9149, 2013.
- GUPTA, T. K.; KUMAR, S. Fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposites. Em: RAFIEE, R. **Carbon nanotube-reinforced polymers**. Elsevier, p. 61-81, 2018.
- 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, p. 4649-4656, 2009.
- HE, S.; ZHANG, J.; XIAO, X.; HONG, X.; LAI, Y. Investigation of the conductive network formation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites for different platelet sizes. **Journal of Material Science**, v. 52, p. 13103-13119, 2017.
- HERRERA-RAMÍREZ, L. C.; CASTELL, P.; FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ, J. P.; FERNÁNDEZ, A.; DE VILLORIA, R. G. How do graphite nanoplates affect the fracture toughness of polypropylene composites? **Composites Science and Technology**, v. 111, p. 9-16, 2015.
- HOOR, F. A.; MORSHEDIAN, J.; AHMADI, S.; RAKHSHANFAR, M.; BAHRAMZADEH, A. Effect of graphene nanosheets on the morphology, crystallinity, and thermal and electrical properties of super tough polyamide 6 using SEBS compounds. **Journal of Chemistry**, 6 p., 2015.
- HOU, H.; GE, J. J.; ZENG, J.; LI, Q.; RENEKER, D. H.; GREINER, A.; CHENG, S. Z. D. Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 5, p. 967-973, 2005.
- HUANG, C-L.; LOU, C-W.; LIU, C-F.; HUANG, C-H.; SONG, X-M.; LIN, J-H. Polypropylene/graphene and polypropylene/carbon Fiber conductive composites: Mechanical, crystallization and electromagnetic properties. **Applied Sciences**, v. 5, p. 1196-1210, 2015.
- HUANG, X.; YIN, Z.; WU, S.; QI, X.; HE, Q.; ZHANG, Q.; YAN, Q.; BOEY, F.; ZHANG, H. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties and applications. **Small**, v. 7, n. 14, p.1876-1902, 2011.

IMRAN, K. A.; LOU, J.; SHIVAKUMAR, K. N. Enhancement of electrical and thermal conductivity of polypropylene by graphene nanoplatelets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 9, 2017.

Institute of Electrical and Electronics Engineers. **IEEE 841: Standard for petroleum and chemical industry - Efficiency, severe-duty, totally enclosed fan-cooled (TEFC) squirrel cage induction motors - Up to and including 370 kW (500 hp)**. p. 9-10. 2009.

International Electrotechnical Commission. **IEC 60079-0: Explosive atmospheres - Part 0: Equipment - General requirements**. p. 51-55. 2017.

INUWA, I. M.; HASSAN, A.; WANG, D-Y.; SAMSUDIN, S. A.; HAAFIZ, M. K. M.; WONG, S. L.; JAWAID, M. Influence of exfoliated graphite nanoplatelets on the flammability and thermal properties of polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, p. 137-148, 2014.

JIN, L.; BOWER, C.; ZHOU, O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 9, 1998.

JOSE, M. V.; DEAN, D.; TYNER, J.; PRICE, G.; NYAIRO, E. Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: Process-morphology- property relationships. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3844-3850, 2007.

JUN, Y-S.; UM, J. G.; JIANG, G.; LUI, G.; YU, A. Ultra-large sized graphene nanoplatelets (GnPs) incorporated polypropylene (PP)/ GnPs composites engineered by melt compounding and its thermal, mechanical, and electrical properties. **Composites: Part B**, v. 133, p. 218-225, 2018.

KAGANJ, A. B.; RASHIDI, A. M.; ARASTEH, R.; TAGHIPOOR, S. Crystallization behaviour and morphological characteristics of poly(propylene)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 4, p. 21-34, 2009

KALAITZIDOU, K.; FUKUSHIMA, H.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2895-2907, 2008.

KALANTARI, B.; MOJTAHEDI, M. R. M.; SHARIF, F.; RAHBAR, R. S. Flow-induced crystallization of polypropylene in the presence of graphene nanoplatelets and relevant mechanical properties in nanocomposite fibres. **Composites: Part A**, v. 76, p. 203-214; 2015.

- KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. Marcel Dekker Inc., NY, 2009.
- KASALIWAL, G. R.; GÖLDEL, A.; PÖTSCHKE, P.; HENRICH, G. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. **Polymer**, v. 52, p. 1027-1036, 2011.
- KE, K.; WANG, Y.; LIU, X-Q.; CAO, J.; LUO, Y.; YANG, W.; XIE, B-H.; YANG, M-B. A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly(vinylidene fluoride) matrix. **Composites: Part B**, v. 43, n. 3, p. 1425-1432, 2012.
- KHANAM, P. N.; PONNAMMA, D.; AL-MADEED, M.A. Electrical properties of graphene polymer nanocomposites. **Polymer and Composites Materials**, p. 25-47, 2015.
- 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.
- KRAUSE, B.; PÖTSCHKE, P.; ILIN, E.; PREDTECHENSKIY, M. Melt mixed SWCNT-polypropylene composites with very low electrical percolation. **Polymer**, v. 98, p. 45-50, 2016.
- KUESTER, S. **Nanocompósitos a base de carbono e elastômero termoplástico para aplicações em blindagem de interferência eletromagnética**. 2017. 203 p. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2017.
- LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. 2007. 100 p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, PUC-Rio. Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- LEE, J-I.; YANG, S-B.; JUNG, H-T. Carbon nanotubes-polypropylene nanocomposites for electrostatic discharge applications. **Macromolecules**, v. 42, p. 8328-8334, 2009.
- LEE, S-I.; SONG, Y.; NOH, T. W.; CHEN, X-D.; GAIMES, J-R. Experimental observation of nonuniversal behavior of the conductivity exponent for three-dimensional continuum percolation systems. **Physical Review B**, v. 34 n. 10, 1986.
- LEELAPORNPIKIT, W.; TON-THAT, M.; PERRIN-SARAZIN, F.; COLE, K.C.; DENAULT, J.; SIMARD, B. Effect of carbon nanotubes on the crystallization and

properties of polypropylene. **Journal of Polymers Science B**, v. 43, p. 2445-2453, 2005.

LI, W. Z.; XIE, S. S.; QIAN, L. X.; CHANG, B. H.; ZOU, B. S.; ZHOU, W. Y.; ZHAO, R. A.; WANG, G. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, n. 5293, p. 1701-1703, 1996.

LI, Y.; ZHU, J.; WEI, S.; RYU, J.; SUN, L.; GUO, Z. Poly(propylene)/graphene nanoplatelet nanocomposites: Melt rheological behavior and thermal, electrical and electronic properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 18, p. 1951-1959, 2011.

LIU, X.; PAN, Y.; HAO, X.; DAI, K.; SCHBERT, D. W. The role of conductive pathways in the conductivity and rheological behavior of poly(methyl methacrylate)-graphite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 33, 2016.

LUO, J.; CERRETTI, G.; KRAUSE, B.; ZHANG, L.; OTTO, T.; JENSCHKE, W.; ULLRICH, M.; TREMEL, W.; VOIT, B.; PÖTSCHKE, P. Polypropylene-based melt mixed composites with singlewalled carbon nanotubes for thermoelectric applications: switching from p-type to n-type by the addition of polyethylene glycol. **Polymer**, v. 108, p. 513-520, 2016.

MA, C.; ZHANG, W.; ZHU, Y.; JI, L.; ZHANG, R.; KORATKAR, N.; LIANG, J. Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electrical field. **Carbon**, v. 46, n. 4, p. 706-710, 2008.

MADDAH, H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review. **American Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.

MARKARIAN, J. New developments in antistatic and conductive additives. **Plastics Additives & Compounding**, p. 22-25, 2008.

MARTINS, N. **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: Obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética.** Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

MCQUEEN, D. H.; JÄGER, K-M.; PELÍSKOVÁ, M. Multiple threshold percolation in polymer/filler composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37; p. 2160-2169, 2004.

MERLINI, C.; PEGORETTI, A.; VARGAS, P. C.; DA CUNHA, T. F.; RAMÔA, S. D. A. S.; SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O. Electromagnetic interference shielding

effectiveness of composites based on polyurethane derived from castor oil and nanostructured carbon fillers. **Polymer Composites**, 2017.

MUKHERJEE, R.; HUANG, Z-F.; NADGORNÝ, B. Multiple percolation tunneling staircase in metal-semiconductor nanoparticle composites. **Applied Physics Letters**, v. 105. n. 173104, 2014.

MÜLLER, K.; BUGNICOURT, E.; LATORRE, M.; JORDA, M.; ECHEGOYEN SANZ, Y.; LAGARON, J. M.; MIESBAUER, O.; BIANCHIN, A.; HANKIN, S.; BÖLZ, U.; PÉREZ, G.; JESDINSZKI, M.; LINDNER, M.; SCHEUERER, Z.; CASTELLÓ, S.; SCHMID, M. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. **Nanomaterials**, v. 7, n. 74, p. 1-47, 2017.

NADIV, R.; SHACHAR, G.; PERETZ-DAMARI, S.; VARENIK, M.; LEVY, I.; BUZAGLO, M.; RUSE, E.; REGEV, O. Performance of nano-carbon loaded polymer composites: Dimensionality Matters. **Carbon**, 2017.

NASIR, A.; KAUSAR, A.; YOUNUS, A. Polymer/graphite nanocomposites: Physical features, fabrication and current relevance. **Journal of Macromolecular Science: Part D - Reviews in Polymer Processing**, 2015.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 9, p. 306-666, 2004.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 3, p. 102-104, 2005.

OpenStax. Structure and general properties of the nonmetals. Em: OpenStax. **Chemistry**. Rice University, 2016. Disponível em: <https://opentextbc.ca/chemistry>

PANG, H.; BAO, Y.; XU, L.; YAN, D-X.; ZHANG, W-Q.; WANG, J-H.; LI, Z-M. Double-segregated carbon nanotube-polymer conductive composites as candidates for liquid sensing materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 4177-4181, 2013.

PANUH, D.; DWEIRI, R.; SAHARI, J. Effect of processing parameters on electrical properties of polypropylene/graphite composite plates. **International Journal of Microstructure and Materials Properties**, v. 12, n. 1, p. 12-24, 2017.

- PATNAIK, R. K. S. K.; DEVI, K. S.; KUMAR, V. K. Non-isothermal crystallization of polypropylene and polypropylene/talc nanocomposite. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 1, n. 4, p. 346-353, 2010.
- 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, p. 974-984, 2008.
- PEIGNEY, A.; LAURENT, C. H.; FLAHAUT, E.; BACSA, R. R.; ROUSSET, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, p. 507-514, 2001.
- PIDOLL, U. V. Electrostatic ignition hazards - Occurrence, detection and prevention. **Electrostatics**, Boca Raton, 2004.
- PIONTECK, J.; VALDEZ, E. M. M.; PIANA, F.; OMASTOVÁ, M.; LUYT, A. S.; VOIT, B.; Reduced percolation concentration in polypropylene/expanded graphite composites: Effect of viscosity and polypyrrole. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1-12, 2015.
- POLÁKOVÁ, L.; SEDLÁKOVÁ, Z.; ECORCHARD, P.; PAVLOVA, E.; PETER, J.; PARUZEL, B.; BENES, H. Poly(meth)acrylate nanocomposite membranes containing *in situ* exfoliated graphene platelets: Synthesis, characterization and gas barrier properties. **European Polymer Journal**, v. 94, p. 431-445, 2017.
- RADZUAN, N. A. M.; SULONG, A. B.; SAHARI, J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.
- RAHATEKAR, S. S.; HAMM, M.; SHAFFER, M. S. P.; ELLIOTT, J. A. Mesoscale modeling of electrical percolation in fiber-filled systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, v. 123, p. 1-5, 2005.
- RAMANUJAM, B. T. S.; RADHAKRISHNAN, S.; DESHPANDE, S. D. Polypropylene-based conducting nanocomposites: Effect of aspect ratio of second conducting filler on the electrical percolation. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 30, n. 6, p. 840-854, 2015.
- RZECZKOWSKI, P.; KRAUSE, B.; PÖTSCHKE, P. Characterization of highly filled PP/graphite composites for adhesive joining in fuel cell applications. **Polymers**, v. 11, n. 462, 15 p., 2019.
- SADIKU, M. N. O. **Elementos de eletromagnetismo**. Porto Alegre: Bookman, 5 Ed., 2012.

- SANTOS, J. P. F.; MELO, G. H. F.; GOLÇALVES, A. M.; EIRAS, J. A.; BRETAS, R. E. S. Flexible conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/carbon nanotubes nanocomposites: Self-assembly and broadband electrical behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 34, 2018.
- SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, n. 36, p.638-670, 2011.
- SHAO, W. Z.; XIE, N.; ZHEN, L.; FENG, L. C. Conductivity critical exponents lower than the universal value in continuum percolation systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 1-5, 2008.
- SHI, G.; ARABY, S.; GIBSON, C. T.; MENG, Q.; ZHU, S.; MA, J. Graphene platelets and their polymer composites: fabrication, structure, properties and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 1706705, 2018.
- SHORNIKOVA, O. N.; KOGAN, E. V.; SOROKINA, N. E.; AVDEEV, V. V. The specific surface area and porous structure of graphite materials. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 83, n. 6, p. 1022-1025, 2009.
- SMITH, B. W.; BENES, Z.; LUZZI, D. E.; FISCHER, J. E. Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 5, 2000.
- SPINELLI, G.; LAMBERTI, P.; TUCCI, V.; KOTSILKOVA, R.; TABAKOVA, S.; IVANOVA, R.; ANGELOVA, P.; ANGELOV, V.; IVANOV, E.; DI MAIO, R.; SILVESTRE, C.; MEISAK, D.; PADDUBSKAYA, A.; KUZHIR, P. Morphological, rheological and electromagnetic properties of nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing: solution blending vs. melt mixing. **Materials**, v. 11, n.2256, 2018.
- STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. Taylor and Francis, Philadelphia, PA, p. 1-56, 1994.
- TAFTI, H. R. G.; VALIPOUR, P.; MIRJALILI, M. Effects of corona treatment on morphology and properties of carbon based fillers/epoxy Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 4, p. 2298-2304, 2018.
- THOMAS, S.; KURUVILLA, J.; MALHOTRA, S. K.; GODA, K.; SREEKALA, M. S. **Polymer Composites**. Wiley-VCH, v. 1, p. 3-16, 2012.

TRAMMELL, M. P.; PAPPANO, P. J. Analysis of natural graphite, synthetic graphite and thermosetting resin candidates for use in fuel compact matrix. **Oak Ridge National Laboratory**, 2011.

Underwriters Laboratories. **UL 674: Electric motors and generators for use in hazardous (classified) locations**. p. 53-57. 2017.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p.54-57, 2017.

VILÍMOVA, P.; TOKARSKÝ, J.; PEIKERTO VÁ, P.; KUTLÁKOVÁ, K. M.; PLACEK, T. Influence of thermal and UV treatment on the polypropylene/graphite composite. **Polymer Testing**, v. 52, p. 46-53, 2016.

WAKABAYASHI, K.; BRUNNER, P. J.; MASUDA, J.; HEWLETT, S. A.; TORKE LSON, J. M. Polypropylene-graphite nanocomposites made by solid-state shear pulverization: Effects of significantly exfoliated, unmodified graphite content on physical, mechanical and electrical properties. **Polymer**, v. 51, p. 5525-5531, 2010.

WANG, Y.; QIU, X.; ZHENG, J. Study on the mechanism that carbon nanotubes improve thermal stability of polymer composites: An ingenious design idea with coating silica on CNTs and valuable in engineering applications. **Composites Science and Technology**, v. 167, p. 529-538, 2018.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, v. 5, p. 10108-10126, 2013.

WELSHER, T. The "real" cost of ESD damage. **Technology and Science**, v. 8, n. 5, p. 231-247, 2010.

WU, K.; XUE, Y.; YANG, W.; CHAI, S.; CHEN, F.; FU, Q. Largely enhanced thermal and electrical conductivity via constructing double percolated filler network in polypropylene/expanded graphite–multi-wall carbon nanotubes ternary composites. **Composites Science and Technology**, v. 130, p. 28-35, 2016.

WU, S.; PENG, S.; WANG, C. H. Multifunctional polymer nanocomposites reinforced by aligned carbon nanomaterials. **Polymers**, v. 10, n. 5, p. 1-27, 2018.

YANG, J.; HUANG, Y.; LV, Y.; LI, S.; YANG, Q.; LI, G. The synergistic mechanism of thermally reduced graphene oxide and antioxidant in improving the thermo-oxidative stability of polypropylene. **Carbon**, v. 89, p. 340-349, 2015.

- YETGIN, S. H. Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene. *Journal of Materials Research Technology*, v. 8, p. 4725-4735, 2019.
- YETKIN, S. H. KARADENIZ, B.; GÜLESEN, M. Investigation of the mechanical and thermal properties of graphene oxide filled polypropylene composites. **Bilecik Şeyh Edebali University Journal of Science**, v. 2, 2017.
- ZHAN, C.; YU, G.; LU, Y.; WANG, L.; WUJCIK, E.; WEI, S. Conductive Polymer Nanocomposites: A critical review of modern advanced devices. **Journal of Materials Chemistry C**, p. 1-37, 2017.
- ZHANG, D. L.; ZHA, J-W.; LI, C-Q.; LI, W-K.; WANG, S-J.; WEN, Y.; DANG, Z-M. High thermal conductivity and excellent electrical insulation performance in double-percolated three-phase polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 144, p. 36-42, 2017.
- ZHANG, X.; YAN, X.; HE, Q.; WEI, H.; LONG, J.; GUO, J.; GU, HONGBO; YU, J.; LIU, J.; DING, D.; SUN, L.; WEI, S.; GUO, Z. Electrically conductive polypropylene nanocomposites with negative permittivity at low carbon nanotube loading levels. **Applied Materials and Interfaces**, v. 7, p. 6125-6138, 2015.
- ZHAO, S.; LOU, D.; LI, G.; ZHENG, Y.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; JIANG, Y.; SHEN, C. Bridging the segregated structure in conductive polypropylene composites: An effective strategy to balance the sensitivity and stability of strain sensing performances. **Composites Science and Technology**, v. 163, p. 18-25, 2018.
- ZHOU, S.; HRYMAK, A.; KAMAL, M. Electrical and morphological properties of microinjection molded polypropylene/carbon nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 43, p. 1-9, 2017.
- ZHOU, S.; LEI, Y.; ZOU, H.; LIANG, M. High thermally conducting composites obtained via *in situ* exfoliation process of expandable graphite filled polyamide 6. **Polymer Composites**, v. 34, n. 11, p. 1819-1823, 2013.
- ZHOU, T. Y.; TSUI, G. C. P.; LIANG, J. Z.; ZOU, S. Y.; TANG, C. Y.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. Thermal properties and thermal stability of PP/MWCNT composites. **Composites Part B**, v. 90, p. 107-117, 2016.
- ZHU, D.; BIN, Y.; MATSUO, M. Electrical conducting behaviors in polymeric composites with carbonaceous fillers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 45, p. 1037-1044, 2007.