



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

Eduardo Nascimento Pires

Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética em Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade de Polipropileno e Nanotubos de Carbono Fabricados por Moldagem por Injeção

Florianópolis

2023

Eduardo Nascimento Pires

Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética em Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade de Polipropileno e Nanotubos de Carbono Fabricados por Moldagem por Injeção

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, área de Polímeros.

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

Coorientador: Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng.

Florianópolis

2023

PIRES, Eduardo Nascimento

Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética em Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade de Polipropileno e Nanotubos de Carbono Fabricados por Moldagem por Injeção / Eduardo Nascimento PIRES ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, coorientador, Carlos Henrique Ahrens, 2023. 120 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos poliméricos condutores de eletricidade. 3. Moldagem por injeção. 4. Blindagem eletromagnética. 5. Nanotubos de carbono. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. II. Ahrens, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Eduardo Nascimento Pires

Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética em Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade de Polipropileno e Nanotubos de Carbono Fabricados por Moldagem por Injeção

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 11 de outubro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Aurélio da Costa Sabino Netto, Dr.
Instituto Federal de Santa Catarina

Prof^a. Cláudia Merlini, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

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

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

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.
Orientador(a)

Florianópolis, 2023.

Dedico este trabalho aos meus
pais, minha esposa, meu filho,
meu sobrinho e a meu irmão
Marcos, que está sempre nos
protegendo lá de cima.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Guilherme Mariz de Oliveira Barra, o Guiga. Ao longo destes anos, desde minha graduação, tive a grande oportunidade de conhecer esta pessoa especial, sob vários aspectos. Primeiro como aluno, onde testemunhei um profissional bastante dedicado e empenhado com seu ofício docente. Depois, como pesquisador, em conversas e contribuições pontuais em trabalhos de iniciação científica ao fim de minha graduação. Em seguida, tive a experiência de ser orientado em meu mestrado e doutorado, onde tive o privilégio de ter ao lado alguém sempre disposto a ajudar, a incentivar e nos fazer alcançar nossos objetivos, mesmo em condições adversas. Por fim, o conheci como amigo, que a todo momento estende os braços, e que sempre apresenta uma postura otimista frente aos problemas da vida. Obrigado por todo o seu incentivo, motivação e dedicação ao longo desta longa trajetória, que certamente fizeram toda a diferença para que conseguisse vencer mais esta etapa da minha vida. Desejo a você e sua família sempre o melhor que a vida puder ofertar.

Ao meu coorientador, professor doutor Carlos Henrique Ahrens. Orientador sempre presente e dedicado. Paciente e perspicaz, me auxiliou bastante ao longo do trabalho com um olhar apurado, detalhista e uma visão diferenciada. Obrigado pelas conversas, sugestões e apoio ao longo da trajetória. Em conjunto, vocês tiveram grande influência no meu trabalho, com apoio irrestrito para que desenvolvesse a confiança necessária para que concluísse com êxito esta etapa.

Aos meus amados pais, Zulmira e Roberval, por todo o amor, educação, dedicação e incentivos oferecidos a mim ao longo da minha vida. Obrigado pelos ensinamentos, paciência e compreensão nos momentos tensos, e pelo apoio e motivação, em especial neste período do doutorado. Amo vocês!

À minha esposa, Flávia Pires, por todos estes anos de amor, carinho e companheirismo caminhando ao meu lado. Obrigado por me acompanhar em todos estes anos, sacrificando, por vezes, seus objetivos para seguirmos unidos. Obrigado por aturar os momentos de estresse, que demandaram bastante compreensão e apoio mútuos para que seguíssemos em frente. E obrigado especial por nos presentear com o melhor presente que alguém pode desejar nessa vida, e que veio ao longo do desenvolvimento deste doutorado, nosso filho. Te amo para sempre fofinha!

Não poderia deixar de separar um parágrafo especial ao Gustavo, que me mostrou um novo tipo de amor. A criação de uma nova vida nos faz agradecer a Deus por ter o privilégio de praticar e aprender a servir sem esperar contrapartida. Os sacrifícios são recompensados com simples gestos e sorrisos, sempre acompanhados de um olhar puro, sincero. Obrigado por existir em minha vida meu filho, e que Deus abençoe sempre seu caminho.

Ao professor Emerson Luis de Oliveira, pela amizade e companheirismo no IFSC e também pelo auxílio no projeto e usinagem do inserto para que fosse possível a injeção dos corpos de prova utilizados nesta tese.

A empresa TNS Nano, na pessoa do engenheiro Gabriel Nunes, que não mediu esforços para viabilizar os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho.

Ao administrador Rogério Campos, o qual tive o privilégio de conviver ao longo do meu mestrado e doutorado. Sempre prestativo e ágil nas demandas. Foi e é uma satisfação conviver com um servidor comprometido, que certamente auxiliou na construção e consolidação da reputação que o PGMAT hoje possui.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo, ajuda e risadas, em especial à Sheila, Sílvia, Luiz e José Carlos.

Ao professor Doutor Rodrigo Acácio Paggi pela amizade e apoio na trajetória deste doutorado.

Ao engenheiro Ozeias Carlím do Prado pelo auxílio nas análises e pelas conversas e companheirismo ao longo dos anos deste trabalho.

À professora doutora Bluma Guenther Soares, inicialmente por ter atendido às nossas solicitações de análises no IMA/UFRJ. Mas também gostaria de registrar a incrível pessoa que conheci na minha curta estadia no Rio de Janeiro. Muito alegre, engraçada, inteligente e cheia de energia, nos recepcionou de forma memorável e possibilitou que vários dos resultados desta tese fossem possíveis.

A todos meus amigos e colegas de trabalho, que de forma direta ou indireta contribuíram para que este doutorado fosse possível.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, por viabilizar a estrutura e o apoio necessário para o desenvolvimento das atividades.

“A ciência é um modo de vida. É uma perspectiva. A ciência é o processo que nos leva da confusão à compreensão de uma forma precisa, preditiva e confiável – uma transformação, para aqueles que têm a sorte de experimentá-la, que é fortalecedora e emocional”. (Greene, Brian)

RESUMO

Nos últimos anos, tem-se notado o aumento de trabalhos relacionados à interferência eletromagnética (EMI). O aumento do nível de ruído da radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas se deve ao crescente número de aparelhos tecnológicos, principalmente na área de telecomunicação. A atenuação dos níveis de radiação eletromagnética pode ser feita a partir do desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCE), constituídos por uma matriz de polímero isolante com aditivos condutores capazes de absorver ou refletir a radiação incidente. Poucos trabalhos reportados na literatura têm sido direcionados ao estudo das condições de fabricação de componentes a partir da moldagem por injeção nas propriedades eletromagnéticas, mecânicas e elétricas. Destarte, esta tese visa a produção e avaliação de compósitos poliméricos condutores de eletricidade constituídos por matriz de polipropileno aditivados com nanotubos de carbono multiparedes (NTC) e fabricados pelo processo de moldagem por injeção. As misturas foram preparadas através de um reômetro de torque, e corpos de prova foram obtidos através dos processos de moldagem por injeção e moldagem por compressão. Os parâmetros de injeção avaliados foram: velocidade de injeção, pressão de recalque e temperatura de injeção. Foram avaliadas as propriedades elétricas, eletromagnéticas e dinâmico-mecânicas, bem como sua morfologia. Foram utilizados percentuais em massa do NTC entre 0,5 e 10%, onde obteve-se variações de até 14 ordens de grandeza com relação à condutividade elétrica. A atenuação da radiação eletromagnética se mostrou diretamente dependente do teor de NTC, sendo o mecanismo principal de blindagem a absorção em altas frequências, seguida pela reflexão das ondas. Os compósitos fabricados por compressão apresentaram resultados ligeiramente superiores aos de injeção em relação à condutividade e blindagem. As análises micrográficas mostraram que o processo de moldagem por injeção induz um alinhamento molecular preferencial durante o fluxo de injeção, devido às elevadas taxas de cisalhamento presentes, o que influencia na condutividade elétrica e blindagem eletromagnética. Os resultados indicam que o uso de uma matriz com alto índice de fluidez na moldagem por injeção é vantajosa na fabricação de CPCE de PP/NTC para aplicação em componentes que requeiram elevada condutividade elétrica e boa blindagem da interferência eletromagnética. **Palavras-chave:** moldagem por injeção; blindagem eletromagnética; polímeros condutores.

ABSTRACT

In recent years, there has been an increase in works related to electromagnetic interference (EMI). The increase of electromagnetic radiation noise levels in the range of microwaves is due to the growing number of technological devices, mainly in the area of telecommunication. The elimination or attenuation of the levels of electromagnetic radiation can be achieved with the development of electrically conductive polymeric composites (ECPC), consisting of an insulating polymer matrix with conductive additives capable of absorbing or reflecting the incident radiation. Few studies reported in the literature have been analyzed the effect of component manufacturing conditions from the injection molding process in the electromagnetic, mechanical, and electrical properties. Therefore, this work aims at the production and evaluation of electrically conductive polymer composites composed of a polypropylene matrix added with multi-carbon carbon nanotubes (NTC). The blends were prepared through a torque rheometer, and samples were obtained through the injection molding and compression molding processes. The injection parameters evaluated were injection velocity, backpressure and mass temperature. The aim was to evaluate the electrical, electromagnetic, and dynamic-mechanical properties, as well as their morphology. NTC percentages were used between 0.5 and 10m%, where variations of up to 14 orders of magnitude were obtained concerning the electrical conductivity. The attenuation of electromagnetic radiation was shown to be directly dependent on the NTC content, with the main shielding mechanism being the absorption at high frequencies, followed by the reflection of the waves. The composites produced by compression presented results slightly higher than those of injection in relation to the conductivity and shielding. The morphological analysis showed that the injection molding process induced a preferential molecular alignment during the injection flow due to the high shear rates. The results indicate that the use of a matrix with high melt flow index in injection molding is advantageous in the manufacture of PP/NTC ECPC for application in components requiring high electrical conductivity and good shielding from electromagnetic interference.

Keywords: injection molding, electromagnetic shielding, conductive polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma onda eletromagnética. O campo elétrico (E), o campo magnético (H) e o vetor de onda (v) são representados.	26
Figura 2 – Espectro eletromagnético, demonstrando características com relação a frequência e respectivos comprimentos de ondas.	27
Figura 3 – Mecanismos de interação entre uma onda eletromagnética incidente em um material.....	28
Figura 4 – Mecanismos de interferência eletromagnética em função da distância da fonte emissora para a amostra e a frequência (comprimento de onda) aplicada.	29
Figura 5 – Guia de onda coaxial contendo uma amostra, onde E_i é a energia incidente, E_r a energia refletida, E_t a energia transmitida e E_a a energia absorvida pelo material.	31
Figura 6 – Demonstração de aparelho de guia de ondas retangular.....	32
Figura 7 – Representação esquemática da determinação dos parâmetros S.	33
Figura 8 –Classificação dos materiais de acordo com a resistividade superficial.	37
Figura 9 – Ilustração dos modos de dispersão em compósitos aditivados com nanotubos de carbono: (a) dispersado, (b) aglomerados isolados e (c) fase contínua formado por pequenas aglomerações.	39
Figura 10 - Variação da resistividade elétrica em função do aumento da adição de material condutor em uma matriz de polímero isolante.	40
Figura 11 – Resultado experimental evidenciando a existência do limiar percolativo em compósitos poliméricos com aditivos condutores: (a) PP/NTC e (b) PEAD/NFC.	41
Figura 12 – Representação esquemática da formação de um nanotubo a partir de uma folha de grafeno.	42
Figura 13 - Estrutura dos nanotubos de carbono Nanocyl NC7000 após síntese.	42
Figura 14 – Comparativo de condutividade elétrica em amostras de SEBS/NTC preparadas por fusão e solução.	44
Figura 15 - Micrografia de transmissão evidenciando rede de contato em compósito de PET com 0,3% <i>m</i> MWCNT.....	45
Figura 16 – Variação do índice de fluidez de polipropileno com a adição de nanotubos de carbono.	47

Figura 17 – Variação do índice de fluidez de acordo com percentual de aditivos condutores em matriz de polipropileno.....	48
Figura 18 – Representação de máquina injetora com rosca recíproca.	49
Figura 19 – Representação da preparação do material e preenchimento do molde em uma máquina injetora.	50
Figura 20 – Ilustração de um ciclo de injeção.	51
Figura 21 - Esquema ilustrando um molde de injeção de duas placas.	52
Figura 22 - Representação do fluxo de material na cavidade.	55
Figura 23 – Esquema de fluxo em fonte e formação da camada solidificada durante o processo de injeção.	56
Figura 24 – Influência dos parâmetros de injeção sobre a resistividade volumétrica de compósitos de PS/MWCNT.....	58
Figura 25 – Condutividade elétrica e EMI-SE para amostras de PS/MWCNT moldadas por compressão e injeção, com diferentes concentrações de aditivo condutor.	60
Figura 26 – Micrografias de transmissão, mostrando um alinhamento preferencial na direção do fluxo de injeção (a) e uma amostra moldada por compressão (b).	60
Figura 27 – Ilustração dos efeitos do alinhamento de nanotubos em micrografias de transmissão obtidas de finas seções: (a) nanotubos alinhados e (b) nanotubos distribuídos aleatoriamente.	61
Figura 28 – Resultados de (a) resistividade elétrica em função de parâmetros de injeção para compósitos de PBT com 3% _m de nanotubos de carbono. Em (b) o delineamento experimental utilizado é mostrado.	62
Figura 29 – Micrografias de transmissão ilustrando amostras de PBT com 3% _p . de <i>masterbach</i> de NTC contendo uma estrutura não conectada (a) e uma rede condutora (b).	63
Figura 30 – Ilustração em CAD da geometria dos corpos de prova e canais de injeção.	69
Figura 31 – Porta-moldes do laboratório NIMMA (UFSC) utilizado para projeto do inserto metálico.	70
Figura 32 - Projeto dos corpos de prova injetados, ambos com espessura pós processamento de 2mm (a) e do inserto metálico utilizado no porta-moldes (b), com detalhamento do ponto de injeção (c).	71
Figura 33 – Ilustração do método eletrômetro para medição da condutividade elétrica.	75

Figura 34 – Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas	76
Figura 35 – Produção dos compósitos em reômetro de torque com rotores do tipo sigma. Amostras com (a) 1% e (b) 10% em massa de nanotubos de carbono.	78
Figura 36 – Curva de torque de misturas físicas de PP+NTC com diferentes concentrações de aditivos.	79
Figura 37 – Representação esquemática de corpos de prova, ilustrando os valores de condutividade observados em uma amostra contendo 5% em massa de NTC, produzida pela mistura dos materiais em reômetro de torque e em seguida moldada por compressão.	80
Figura 38 – Variação de torque ao longo do tempo na preparação de CPCE com 7% em massa de NTC.	80
Figura 39 – Variação da condutividade elétrica em função da concentração de NTC para as matrizes de polipropilenos homopolímeros com diferentes índices de fluidez.	82
Figura 40 – Ensaio de índice de fluidez para CPCE de polipropileno com nanotubos de carbono sob diferentes concentrações.	83
Figura 41 – Condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor.	84
Figura 42 – Micrografias de amostras com 10% em massa de MWCNT produzidas por (a) compressão e (b) moldagem por injeção.	85
Figura 43 – Micrografias evidenciando alinhamento preferencial de aditivo condutor em amostra injetada, contendo 5% m de NTC, sob diferentes ampliações: 5.000x (a), 10.000x (b), 30.000x (c) e 50.000x (d).	86
Figura 44 – Microscopia de transmissão demonstrando alinhamento preferencial de nanotubos em amostras com 10% m de NTC.	87
Figura 45 - Efeito do teor de aditivo condutor na atenuação de ondas eletromagnéticas incidentes em compósitos fabricados por (a) compressão e (b) moldagem por injeção.	87
Figura 46 - Mecanismos de absorção da radiação eletromagnética em amostras moldadas por compressão (a) e injeção (b) com diferentes concentrações NTC.	89
Figura 47 – Permissividade real em função da frequência e percentual de NTC em compósitos preparados por compressão.	90

Figura 48 – Variação da condutividade elétrica de CPCE produzidos por injeção a temperatura de 190°C sob diferentes concentrações de NTC e parâmetros de processo.....	92
Figura 49 – Variação da condutividade elétrica de CPCE produzidos por injeção a temperatura de 200°C sob diferentes concentrações de NTC e parâmetros de processo.....	92
Figura 50 – Variação da condutividade elétrica de CPCE produzidos por injeção a temperatura de 220°C sob diferentes concentrações de NTC e parâmetros de processo.....	93
Figura 51 - Eficiência da blindagem eletromagnética para amostras injetadas contendo 5% em massa de NTC.	94
Figura 52 - Eficiência da blindagem eletromagnética para amostras injetadas contendo 7% em massa de NTC.	95
Figura 53 - Eficiência da blindagem eletromagnética para amostras injetadas contendo 10% em massa de NTC.	96
Figura 54 – Efeitos dos fatores aditivo, temperatura, velocidade de injeção e pressão de recalque sobre a eficiência da blindagem eletromagnética.	97
Figura 55 – Efeito dos parâmetros de injeção (a) e suas interações (b) sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 5% em massa de NTC sobre a matriz de PP.....	98
Figura 56 – Efeito dos parâmetros de injeção (a) e suas interações (b) sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 7% em massa de NTC sobre a matriz de PP.....	100
Figura 57 - Efeito dos parâmetros de injeção (a) e suas interações (b) sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 10% em massa de NTC sobre a matriz de PP.....	102
Figura 58 – Módulo de armazenamento para compósitos de PP/NTC produzidas por compressão (a) e moldagem por injeção (b).....	103
Figura 59 – Fatores de perda ($\tan\delta$) para compósitos de PP/NTC produzidas por compressão (a) e moldagem por injeção (b).....	104
Figura 60 – Comparativo dos fatores de perda de acordo com processo de fabricação e percentuais de NTC na matriz de PP.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Correlação da eficiência da blindagem eletromagnética expressas em decibéis e percentualmente.....	34
Tabela 2 – Fatores geométricos para CPCE aditivados com grafite.	44
Tabela 3 – Relação de trabalhos com uso de compósitos a base de polipropileno e os respectivos índices de fluidez da matriz.	46
Tabela 4 – Relação comparativa de propriedades dos polipropilenos	65
Tabela 5 – Propriedades do nanotubo de carbono Nanocyl NC7000.	66
Tabela 6 – Relação de parâmetros de preparação de misturas de compósitos poliméricos condutores.	67
Tabela 7- Parâmetros utilizados na fabricação dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade.	67
Tabela 8 – Conversão de percentuais em massa e volume para o sistema PP/MWCNT com nanotubos Nanocyl NC7000.....	68
Tabela 9 – Projeto fatorial completo utilizado na injeção dos corpos de prova.	72
Tabela 10 – Parâmetros de injeção utilizados para a produção dos corpos de prova.	73
Tabela 11 – Variação da condutividade elétrica em função do teor de NTC para matrizes de polipropilenos com diferentes índices de fluidez.....	81
Tabela 12 – Eficiência na blindagem eletromagnética (EMI SE).....	88
Tabela 13 – Análise de variância para blindagem eletromagnética em função de parâmetros de injeção para compósitos com 5% <i>m</i> de NTC.....	99
Tabela 14 – Análise de variância para blindagem eletromagnética em função de parâmetros de injeção para compósitos com 7% <i>m</i> de NTC.....	99
Tabela 15 – Análise de variância para blindagem eletromagnética em função de parâmetros de injeção para compósitos com 10% <i>m</i> de NTC.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Computer aided design
CPCE	Compósito polimérico condutor de eletricidade
DMA	Análise dinâmico-mecânica
EMI	Interferência eletromagnética
EMI SE	Eficiência da blindagem de ondas eletromagnéticas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	Nanotubos de carbono de múltiplas paredes
NFC	Negro de fumo condutor
NTC	Nanotubos de carbono
PEAD	Polietileno de alta densidade
phr	Partes por cem partes de borracha
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
SEBS	Blenda de Estireno-etileno-butileno-estireno
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	condutividade elétrica
λ	Comprimento de onda
μ	Permeabilidade magnética
ε	Permissividade dielétrica
σ_c	Condutividade elétrica da fase condutora
ε_r	Permissividade dielétrica
E	Campo elétrico
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
f :	fração mássica do aditivo condutor
f_p	fração mássica do aditivo condutor no limiar de percolação
H	Campo magnético
I	Corrente elétrica
S_{11} ou S_{22}	Parâmetros S relativos à reflexão
S_{12} ou S_{21}	Parâmetros S relativos à transmissão
SE_A	Parcela da blindagem eletromagnética por absorção
SE_M	Parcela da blindagem eletromagnética por múltiplas reflexões
SE_R	Parcela da blindagem eletromagnética por reflexão
SE_{total}	Blindagem eletromagnética total
t	expoente crítico
$\tan \delta$	Fator de perda
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
V	Tensão (diferença de potencial)
w	Espessura da amostra
ρ	Resistividade elétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVOS	25
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	25
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA	26
2.2	BLINDAGEM DA INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA	27
2.2.1	<i>Mecanismos de Blindagem Eletromagnética</i>	28
2.2.2	<i>Eficiência da blindagem da interferência eletromagnética (EMI-SE)</i>	29
2.2.3	<i>Métodos de medição de EMI-SE</i>	31
2.3	MATERIAIS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	34
2.4	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE (CPCE)	35
2.4.1	<i>Teoria da Percolação</i>	37
2.4.2	<i>Obtenção de CPCE Com NTC</i>	41
2.4.2.1	<i>Polipropileno em CPCE</i>	45
2.5	MOLDAGEM POR INJEÇÃO	49
2.5.1	<i>Ciclo de Injeção</i>	50
2.5.2	<i>Orientação Molecular na Etapa de Preenchimento</i>	54
2.5.3	<i>Preparação e Injeção de Compósitos Condutores</i>	56
2.5.3.1	<i>Planejamento experimental para injeção de CPCE</i>	61
3	MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1	MATERIAIS	65
3.1.1	<i>Matriz Polimérica</i>	65
3.1.2	<i>Aditivo Condutor</i>	66
3.2	PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS	66
3.3	MOLDAGEM POR COMPRESSÃO	68
3.4	DETERMINAÇÃO DO LIMAR DE PERCOLAÇÃO NOS CPCE	69
3.5	MOLDAGEM POR INJEÇÃO	69
3.5.1	<i>Procedimento de injeção e escolha dos parâmetros</i>	71
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	73
3.6.1	<i>Índice de Fluides</i>	73

3.6.2	<i>Microscopia Eletrônica</i>	73
3.6.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-FEG)</i>	73
3.6.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	74
3.6.3	<i>Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)</i>	74
3.6.4	<i>Condutividade Elétrica</i>	75
3.6.4.1	<i>Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrômetro</i>	75
3.6.4.2	<i>Métodos Padrão de Quatro Pontas</i>	76
3.6.5	<i>Blindagem contra Interferência Eletromagnética (EMI-SE)</i>	77
4	RESULTADOS OBTIDOS	78
4.1	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE 78	
4.1.1	<i>Comparativo com polipropilenos de diferentes índices de fluidez</i>	81
4.1.2	<i>Índice de fluidez do CPCE</i>	82
4.2	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE FABRICADOS POR MOLDAGEM POR INJEÇÃO	83
4.2.1	<i>Condutividade Elétrica dos Compósitos Condutores e Determinação do Limiar de Percolação: Compressão X Moldagem Por Injeção</i>	83
4.2.2	<i>Análise de Microscopia Eletrônica</i>	85
4.2.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	85
4.2.3	<i>Eficiência de Atenuação de Ondas Eletromagnéticas (EMI SE)</i>	87
4.2.4	<i>Influência dos parâmetros de processamento da moldagem por injeção na fabricação de CPCE</i>	91
4.2.4.1	<i>Condutividade elétrica</i>	91
4.2.4.2	<i>Eficiência de Atenuação de Ondas Eletromagnéticas (EMI SE)</i> 94	
4.2.4.3	<i>DMTA</i>	102
5	CONCLUSÕES	107
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1 INTRODUÇÃO

Com o acelerado e constante desenvolvimento de equipamentos eletrônicos, como notebooks, tablets, telefones celulares, fones, GPS, televisores, etc., aspectos de ruído de sinais, como a interferência eletromagnética (EMI), têm sido foco de muitos estudos, representando um desafio constante para cientistas e engenheiros. Na última década, os avanços na disponibilidade e velocidade de conexão na internet e o desenvolvimento de dispositivos inteligentes (*smart devices*) estão transformando a forma de interação entre pessoas e dispositivos eletrônicos e, assim, nosso modo de vida (KARIM *et al.*, 2022; ZEPPEFELD *et al.*, 2017). A quantidade de dispositivos que transmitem e recebem dados está aumentando exponencialmente, tornando ainda mais importante estudos sobre ruído no tráfego de sinais, não apenas por questões de interferência nos sinais, mas também por questões de prevenção aos possíveis problemas de saúde a seres humanos e animais (LI *et al.*, 2021).

A interferência eletromagnética ocorre quando um sinal indesejado se sobrepõe a um sinal de interesse, causando perda ou ruído nos dados. Esses sinais podem surgir de dispositivos usados como transmissores ou de componentes de dispositivos que não foram projetados para transmitir, mas que o fazem em certa faixa de frequência (CHUNG 2012; YANG *et al.*, 2005). Diversos estudos foram conduzidos nas últimas décadas com o foco no desenvolvimento de materiais que atenuem essas interferências, através de mecanismos de absorção e reflexão destas ondas, especialmente na banda X das micro-ondas, na faixa de 8,2 a 12,4GHz (KARIM *et al.*, 2022).

Com a finalidade de normatização, órgãos como o CISPR (*Comité International Spécial des Perturbations Radioélectriques*) têm criado regulamentações para compatibilidade eletromagnética, ou seja, para que dispositivos eletrônicos reduzam a poluição eletromagnética (ARJMAND *et al.*, 2012). Se um corpo colocado no caminho entre um emissor de ondas eletromagnéticas e um circuito que sofra interferência promove a diminuição dessa, pode ser considerado um material de blindagem eletromagnética. O nível dessa blindagem é usualmente expressa em decibéis (dB), pois manifesta uma razão entre a onda incidente e a resultante. Com base nas normas e regulamentações, uma blindagem eletromagnética de -30dB, correspondente a

99,9% de atenuação das radiações incidentes, é considerada uma blindagem adequada para a maioria das aplicações comerciais (AL-SALEH, SUNDARARAJ, 2009; TANG *et al.*, 2018).

Como a maioria dos dispositivos eletrônicos atuais de consumo em massa possui estrutura em polímeros e compósitos poliméricos, uma série de estudos têm sido conduzidos com o intuito de entender os mecanismos de blindagem eletromagnética desses materiais. Nesse sentido, compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCE) têm sido desenvolvidos para substituírem uma diversidade de materiais nas aplicações em que a blindagem eletromagnética é desejável, principalmente devido à baixa densidade, flexibilidade, facilidade de processamento e resistência à corrosão.

Os CPCE podem ser obtidos a partir da incorporação de aditivos condutores, tais como: nanotubos de carbono (NTCs), negro de fumo condutor (NFC), grafite, pós e *flakes* de metais, entre outros em matrizes poliméricas. As propriedades dos CPCE se baseiam na formação de um caminho condutor na matriz isolante. Quando uma concentração apropriada de aditivo condutor é adicionada, forma-se uma rede contínua condutora, induzindo o aumento da condutividade elétrica do compósito polimérico. Esta concentração, conhecida como limiar de percolação, indica a mudança de condutividade na mistura polimérica, com o aumento da concentração das partículas condutoras. As propriedades dos compósitos condutores são influenciadas pela concentração dos componentes da mistura, distribuição e dispersão do aditivo condutor na matriz polimérica, interações entre a fase dispersa e a matriz, além das características do aditivo, como razão de aspecto, tamanho e forma. Além disso, sabe-se que o método e as condições de processamento também influenciam as propriedades físicas e químicas desses materiais (TSAI *et al.*, 2003; SENGUPTA *et al.*, 2011; TIUSANEN, VLASVELD, VUORINEN, 2012; KARIM *et al.*, 2022).

Um dos desafios na obtenção de CPCE com propriedades adequadas para serem utilizados na blindagem eletromagnética é encontrar o método de preparação da mistura mais apropriado para dispersar e distribuir o aditivo condutor na matriz polimérica, resultando na formação de uma rede condutora. Essa rede facilita a passagem dos portadores de carga, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica, redução do limiar de percolação do

compósito e aumento na eficiência de atenuação de radiação eletromagnética. Entre os processos mais utilizados na preparação de CPCE e dispersão dos aditivos condutores, destacam-se na literatura a mistura por fusão (processo de extrusão, reômetro de torque, etc.), polimerização *in situ* e mistura em solução (CHUNG, 2012; SENGUPTA *et al.*, 2011; BAUHOFER, KOVACS, 2009).

Apesar da grande quantidade de estudos realizados na literatura em CPCE à base de nanotubos de carbono (NTC), grafite expandido, grafeno, negro de fumo, nanoplaquetas de grafite, entre outros aditivos à base de carbono, há relativamente poucas investigações no que tange às influências das condições dos processos de fabricação, como compressão, extrusão e moldagem por injeção (BAUHOFER, KOVACS, 2009; SENGUPTA *et al.*, 2011; KUILLA *et al.*, 2010).

Dentre os processos de fabricação, a moldagem por compressão é a mais investigada, com resultados bastante interessantes quando observadas as propriedades de condutividade elétrica e eficiência de blindagem da interferência eletromagnética (EMI-SE). Gupta e Choudhary (2011), por exemplo, obtiveram em seu trabalho com CPCE de PTT/MWCNT valores de condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm e blindagem da interferência eletromagnética na ordem de -35dB em compósito com 10%*m* de nanotubos de carbono. Apesar do baixo custo e facilidade na operação, o maior empecilho para este método de produção reside na dificuldade de adequá-lo aos produtos das aplicações propostas.

No processo de moldagem por injeção há escassez de trabalhos que visam investigar o efeito das condições de fabricação de componentes no limiar de percolação e, principalmente, na atenuação de radiação eletromagnética.

A moldagem por injeção é um dos processos mais utilizados na fabricação da grande maioria dos produtos citados como possíveis aplicações para polímeros condutores e dispositivos para blindagem eletromagnética, especialmente no tocante a geometrias complexas. A grande produtividade e facilidade em moldar CPCE de diferentes matrizes e aditivos condutores torna o processo versátil para a fabricação de dispositivos que visam a blindagem da interferência eletromagnética de dispositivos eletrônicos.

Apesar de poucos trabalhos investigarem o emprego da moldagem por injeção nessas aplicações, resultados positivos foram reportados na literatura na fabricação de CPCE por esse processo. No trabalho de Mahmoodi *et al.* (2012),

compósitos de PS/MWCNT apresentaram diferenças de até sete ordens de grandeza na resistividade volumétrica apenas com variações nas condições de processamento da moldagem por injeção. Nesse sistema, contendo 5% em massa do aditivo condutor, foi alcançada resistividade volumétrica na ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ e blindagem eletromagnética de -11,46dB. Zhang *et al.* (2020). produziram amostras de PP com nanotubos de carbono e obtiveram condutividade elétrica próxima a 10 S/m e blindagem eletromagnética acima de -30dB a uma concentração 3,5%_m. No entanto, as condições de processamento foram estabelecidas e mantidas fixas no estudo.

A alta taxa de cisalhamento presente no processo de moldagem por injeção pode induzir um alinhamento dos nanotubos de carbono em direção ao fluxo polimérico, de maneira a alterar o limiar de percolação, a condutividade elétrica, propriedades mecânicas e atenuação da radiação eletromagnética dos compósitos poliméricos condutores. A indução deste alinhamento molecular e dos aditivos presentes em compósitos é prejudicial para a formação de uma rede condutora, influenciando negativamente na condutividade elétrica e na blindagem eletromagnética no caso de CPCE (MAHMOODI *et al.*, 2012; ARJMAND *et al.*, 2012).

A eficiência da blindagem eletromagnética de compósitos poliméricos condutores de eletricidade fabricados pelo processo de moldagem por injeção é um tema não profundamente explorado e pouco compreendido nos trabalhos de pesquisa, sendo seguro afirmar que há poucos trabalhos relacionando moldagem por injeção e o comportamento de blindagem eletromagnética de CPCE. Os trabalhos encontrados usualmente investigam a variação da condutividade ou resistividade elétrica de acordo com a alteração de parâmetros de moldagem (KARIM *et al.*, 2022; LELLINGER *et al.*, 2008; VILLMOW *et al.*, 2008; MAHMOODI *et al.*, 2012; RIOS *et al.*, 2010; CHANDRA *et al.*, 2007).

Também se nota que a maior parte dos trabalhos que envolvem a moldagem por injeção em CPCE utilizam-se de condições de moldagem fixas, sem investigar a influência de suas variações sobre as propriedades dos CPCE (ZHANG *et al.*, 2020; ARJMAND *et al.*, 2012; THIÉBAUD, GELIN, 2009; ENOMOTO *et al.*, e 2003). Esses trabalhos demonstraram que é possível obter CPCE via moldagem por injeção, mas que usualmente os valores de condutividade elétrica e de blindagem eletromagnética são afetados

negativamente pelo processo quando comparados com métodos mais simples, como a moldagem por compressão, tornando-se desejável uma melhor compreensão dos motivos e como otimizar as condições, vez que esse é o processo de produção usualmente aplicado para a maior parte das possíveis aplicações dos CPCE.

É notável a grande influência que nanotubos de carbono provocam na viscosidade de matrizes poliméricas, onde pequenas adições reduzem significativamente a fluidez da matriz (NURUL, MARIATTI, 2011; TENG *et al.*, 2008). Uma forma de buscar otimização para esses possíveis problemas é a utilização de uma matriz com menor viscosidade nas condições de moldagem. Junaedi *et al.* (2022) observaram que compósitos com PP de maior índice de fluidez (menor viscosidade) promoveram melhor dispersão e adesão interfacial com fibras curtas de carbono no processo de injeção, melhorando o desempenho mecânico. Nesse sentido, a escolha da matriz para a produção de CPCE é de grande importância.

Baseado nesse contexto, este trabalho investiga propriedades de condutividade elétrica, atenuação de ondas eletromagnéticas e dinâmico-mecânicas em compósitos de polipropileno com alto índice de fluidez, com adição de diferentes percentuais de nanotubos de carbono fabricados pelo processo de moldagem por injeção, sob diferentes condições de parâmetros de moldagem.

O uso da matriz de polipropileno se justifica pela extensa utilização em uma diversidade de produtos que estão submetidos às radiações eletromagnéticas, e que podem ser produzidos pelo processo de injeção. O uso de uma matriz com alto índice de fluidez gera a perspectiva de incorporação de diferentes frações do aditivo condutor de forma a se estabelecer condições mais amplas nos parâmetros de moldagem por injeção, mantendo o caráter condutor e de blindagem eletromagnética.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar e compreender a influência dos parâmetros de processo da moldagem por injeção na estrutura e propriedades de compósitos poliméricos condutores de eletricidade constituídos por uma matriz de polipropileno de alto índice de fluidez (PP), contendo diferentes percentuais de nanotubos de carbono (NTC).

1.1.2 Objetivos Específicos

Destacam-se os seguintes objetivos específicos deste trabalho:

- Investigar o efeito da variação da concentração de nanotubos de carbono em polipropileno na condutividade elétrica de compósitos preparados em um reômetro de torque para posterior uso em moldagem por injeção;
- Realizar comparativo de CPCE com o uso de matrizes de polipropileno com diferentes viscosidades e seu impacto na condutividade elétrica;
- Correlacionar a estrutura e propriedades elétricas e dinâmico-mecânicas dos CPCE preparados sob diferentes parâmetros de moldagem por injeção;
- Estudar os mecanismos de blindagem da radiação eletromagnética dos CPCE e correlacioná-los com sua estrutura;
- Realizar uma análise comparativa entre os processos de moldagem por injeção e moldagem por compressão, avaliando: limiar de percolação, condutividade elétrica, eficiência na blindagem eletromagnética e propriedades dinâmico-mecânicas.

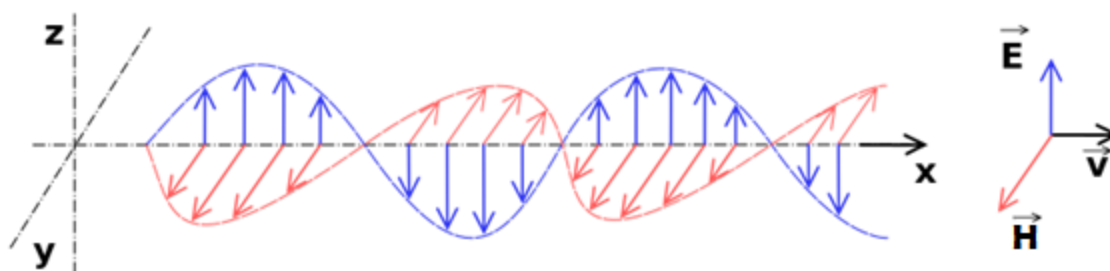
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

O uso muito difundido de circuitos eletrônicos para comunicação, computação, automação, entre outros propósitos, faz com que seja necessária a operação de diversos circuitos em grande proximidade entre eles. O projeto de circuitos eletrônicos que atendam aos requisitos de produto é a primeira grande meta dos projetistas. A segunda, não menos importante, é fazer com que o dispositivo funcione no mundo real, onde estará submetido às interferências de rádio, eletricidade estática, descargas elétricas, interferência de linhas de transmissão, entre outros (SCHMITT, 2002). Com grande frequência, esses circuitos também afetam uns aos outros, tornando a interferência eletromagnética (*Electromagnetic Interference* – EMI) um grande problema na concepção de dispositivos atualmente, e que tende a ser mais severo no futuro frente à crescente quantidade de dispositivos utilizados pela sociedade (WANG *et al.*, 2021; OTT, 2009). Ainda, deve-se considerar os potenciais riscos à saúde para humanos e animais, gerada pela exposição prolongada à radiação eletromagnética de alta energia. Como reportado na literatura, esta exposição intensa pode provocar tonturas, distúrbios de sono e possibilidade de desenvolvimento de câncer (LI *et al.*, 2021; TANG *et al.*, 2018).

A Figura 1 demonstra a representação de uma onda eletromagnética polarizada linearmente, produzida por um dipolo elétrico oscilante. A onda se propaga perpendicularmente ao plano que contém os campos magnético (H) e elétrico (E), ao longo do eixo x, com comprimento de onda determinado. A razão entre E e H é chamada de impedância da onda. A impedância intrínseca no espaço livre equivale a 377Ω (GEETHA *et al.*, 2009).

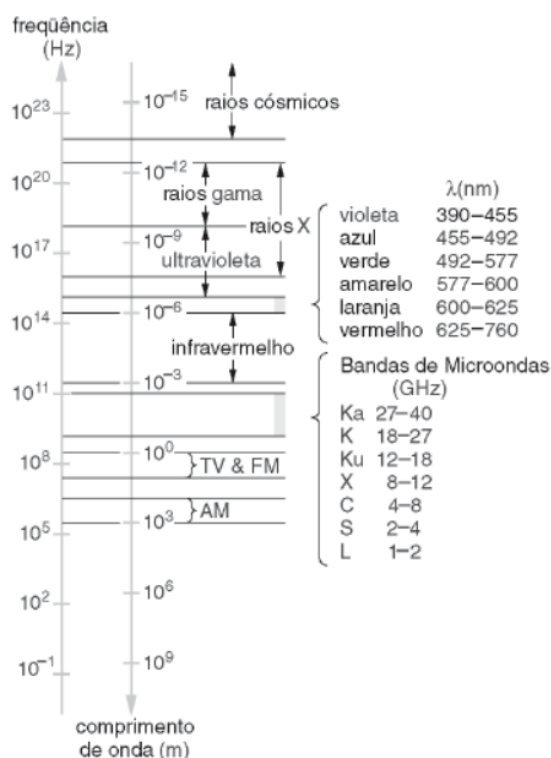
Figura 1 – Representação esquemática de uma onda eletromagnética. O campo elétrico (E), o campo magnético (H) e o vetor de onda (v) são representados.



Fonte: disponível <https://cref.if.ufrgs.br/?contact-pergunta=ondas-eletromagneticas-ganham-energia-ao-aumentar-a-rapidez-de-propagacao> - acessado em abril de 2023.

Como o espectro das ondas eletromagnéticas é bastante extenso, variando de poucos hertz para ondas longas de rádio à valores da magnitude de 10^{24} Hz, para ondas gama, é importante que se delimite a faixa de interesse na concepção de novos materiais. Quando se trata de interferências eletromagnéticas em circuitos eletrônicos, a faixa típica de interesse compreende a zona das micro-ondas, mais especificamente à banda X, correspondente entre as frequências de 8,2GHz a 12,4GHz. A Figura 2 ilustra o espectro eletromagnético, contendo informações sobre comprimentos de onda, frequências, tipos de radiação e outras características.

Figura 2 – Espectro eletromagnético, demonstrando características com relação a frequência e respectivos comprimentos de ondas.



Fonte: WENTWORTH, 2006.

2.2 BLINDAGEM DA INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

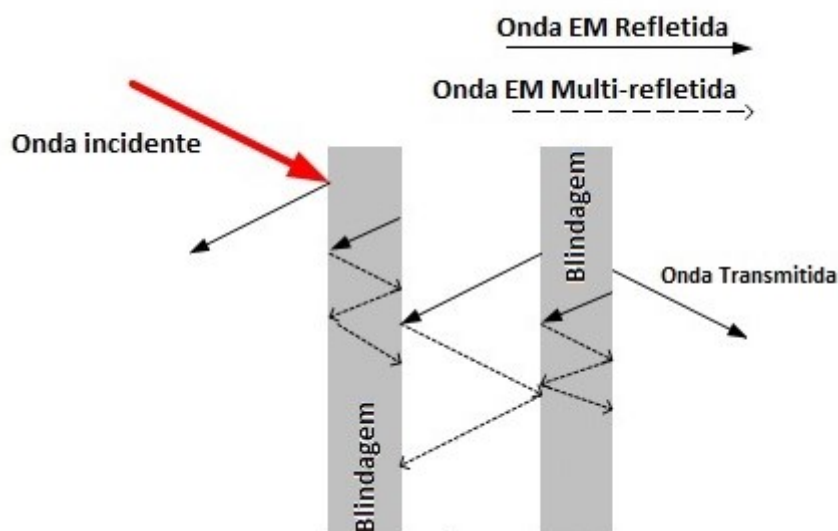
A blindagem eletromagnética pode ser entendida como uma barreira à radiação eletromagnética proveniente de uma ou mais fontes, como dispositivos eletrônicos, geradores e motores elétricos, etc., de modo a reduzir ou eliminar a interferência eletromagnética (*Electromagnetic Interference* – EMI). A eficiência dessa barreira com relação às ondas eletromagnéticas incidentes se dá pela medição da eficiência da blindagem da interferência eletromagnética

(*Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness – EMI-SE*). A EMI-SE relaciona os mecanismos de blindagem através da emissão de uma radiação incidente, analisando as respectivas interações com o material, como a radiação refletida, absorvida e a transmitida por esse corpo.

2.2.1 Mecanismos de Blindagem Eletromagnética

A incidência de uma onda eletromagnética em um corpo pode ser blindada segundo alguns mecanismos citados na literatura. De acordo com a teoria de Schelkunoff, a interação com um material pode fazer com que a onda incidente seja transmitida, refletida ou absorvida. Ainda, há a múltipla reflexão, fenômeno que ocorre quando uma mesma onda é refletida internamente no meio ao qual está interagindo (KARIM *et al.*, 2022; KUMAR *et al.*, 2017; YUEN *et al.*, 2008; AL-SALEH, SUNDARARAJ, 2009). Se uma onda eletromagnética incidente em um material é totalmente transmitida, então não há interação entre a onda e o meio, sendo o corpo considerado transparente para essa radiação. A Figura 3 demonstra esquematicamente os mecanismos de atenuação para uma onda eletromagnética incidente.

Figura 3 – Mecanismos de interação entre uma onda eletromagnética incidente em um material.

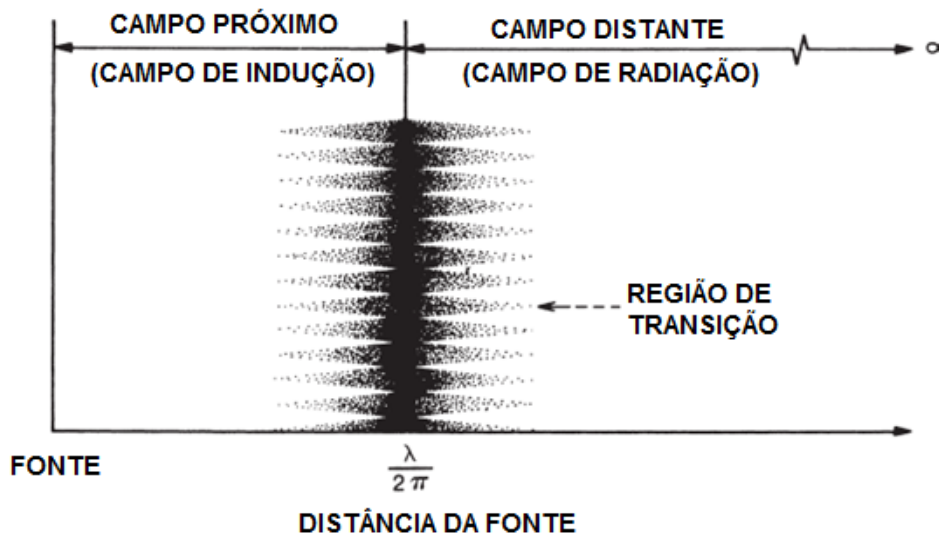


Fonte: adaptado de AL-SALEH, SUNDARARAJ, 2009.

A interferência eletromagnética pode ser dividida em duas regiões: interferência em campo próximo ou campo distante. Quando a distância entre a fonte de radiação e a blindagem é maior que $\lambda/2\pi$ (onde λ representa o

comprimento de onda na fonte), então se encontra no campo distante, onde a teoria de onda plana eletromagnética é aplicada. Quando a distância é menor que $\lambda/2\pi$, ou seja, situando-se no campo próximo, a teoria da blindagem é baseada nas contribuições dos dipolos dos campos elétrico e magnético, conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Mecanismos de interferência eletromagnética em função da distância da fonte emissora para a amostra e a frequência (comprimento de onda) aplicada.



Fonte: adaptado de OTT, 2009.

Quando se analisa a eficiência da blindagem da interferência eletromagnética no segmento do espectro das micro-ondas, mais especificamente na banda X, onde os comprimentos de onda variam entre 25mm e 37,5mm, assume-se então a teoria de onda plana eletromagnética.

2.2.2 Eficiência da blindagem da interferência eletromagnética (EMI-SE)

A EMI-SE é entendida como uma medida da atenuação da propagação de uma onda eletromagnética produzida por um material de blindagem. Assim, a EMI-SE total (SE_{total}) pode ser representada como a soma das contribuições da perda por absorção (SE_A), perda por reflexão (SE_R) e por múltiplas reflexões (SE_M), conforme a Equação 1 (GUPTA, CHOUDHARY, 2011, SOARES, BARRA, INDRUSIAK, 2021).

$$SE_{total} = SE_A + SE_R + SE_M \quad (\text{dB}) \quad (1)$$

Usualmente, a contribuição da parcela da blindagem ocorrida por múltiplas reflexões (SE_M) é muito pequena, à medida que diminui com o aumento do mecanismo de absorção e é normalmente desprezada (KARIM *et al.*, 2022; ABEDI *et al.*, 2022).

A EMI-SE pode também ser calculada através da razão dos campos magnético (H) e elétrico (E) antes e após atravessar um determinado corpo, e expressada como:

$$SE = 20 \log (H/H_t) \quad (dB) \quad (2)$$

e para o campo elétrico:

$$SE = 20 \log (E/E_t) \quad (dB) \quad (3)$$

onde E e H se referem aos campos elétrico e magnético e os índices i e t às ondas incidentes e transmitidas, respectivamente. O campo elétrico é medido em V/m e o magnético em A/m (GEETHA *et al.*, 2009). Se observa, então, que a eficiência na blindagem é também função da frequência. Pode-se também calcular a EMI-SE através de uma relação entre a potência incidente e transmitida, conforme Equação 4:

$$SE = 10 \log (P_i/P_t) \quad (dB) \quad (4)$$

Onde P_i e P_t se referem às densidades de potência incidente e transmitidas, coletadas no mesmo ponto de medição (antes e após a blindagem).

Para materiais condutores, as perdas por reflexão e absorção podem ser calculadas teoricamente, através das equações 5 e 6 (TANG *et al.*, 2018; ALSALEH, SUNDARARAJ, 2009):

$$SE_R = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \quad (dB) \quad (5)$$

$$SE_A = 8,7 \frac{d}{\delta} = 8,7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad (dB) \quad (6)$$

Onde d representa a espessura da amostra (m); σ a condutividade elétrica (S/m); f a frequência da onda (Hz); μ é a permeabilidade magnética (H/m).

A perda relativa às reflexões múltiplas é importante em aplicações com baixas frequências. As aplicações propostas para compósitos poliméricos

condutores de eletricidade lidam com frequências elevadas, da ordem dos GHz. Desta forma, podem ser desconsideradas, e a SE total pode ser calculada pela soma dos mecanismos de reflexão e absorção, conforme Equações 7 e 8:

$$SE_{total} = SE_R + SE_A \quad (\text{dB}) \quad (7)$$

ou

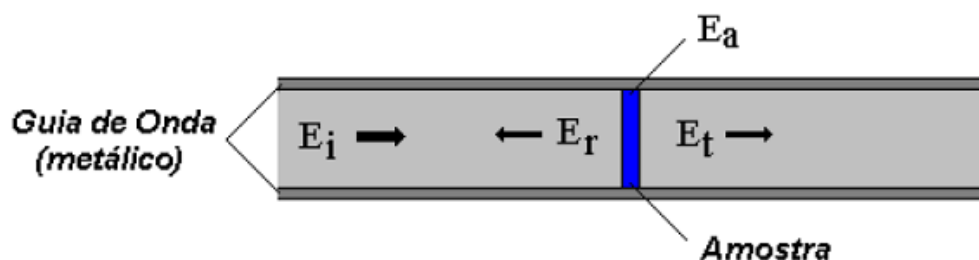
$$SE_{total} = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} + 8,7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad (\text{dB}) \quad (8)$$

2.2.3 Métodos de medição de EMI-SE

Para realizar a medição da eficiência da blindagem eletromagnética, existem vários métodos, sendo os seguintes destacados na literatura: i) campo aberto ou espaço livre; ii) caixa blindada; iii) sala blindada e iv) linha de transmissão coaxial. O método mais utilizado é o último, por caracterizar a refletividade, absorção e transmissão do material através de uma cavidade, denominada guia de ondas. Ademais, a técnica possibilita a obtenção de resultados reprodutíveis, podendo ser comparados com outros métodos (SILVA, 2015).

As guias de ondas coaxiais são dispositivos ocios, com seção transversal retangular ou cilíndrica, preenchidos com material dielétrico, utilizados para a transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas. Os campos eletromagnéticos propagam-se através do guia de onda por meio de reflexão nas suas paredes internas, que são consideradas condutores perfeitos (SCHETTINI, 2011). O esquema da Figura 5 mostra um guia de onda metálico contendo uma amostra em seu interior.

Figura 5 – Guia de onda coaxial contendo uma amostra, onde E_i é a energia incidente, E_r a energia refletida, E_t a energia transmitida e E_a a energia absorvida pelo material.



Fonte: SCHETTINI, 2011.

As dimensões deste guia serão inversamente proporcionais ao comprimento das ondas eletromagnéticas. Na faixa de interesse deste trabalho, banda X das micro-ondas, a seção transversal do guia possui as seguintes dimensões: 25x10mm (SILVA, 2015). A Figura 6 ilustra um aparelho que utiliza a guia de onda retangular nessas dimensões.

Figura 6 – Demonstração de aparelho de guia de ondas retangular.



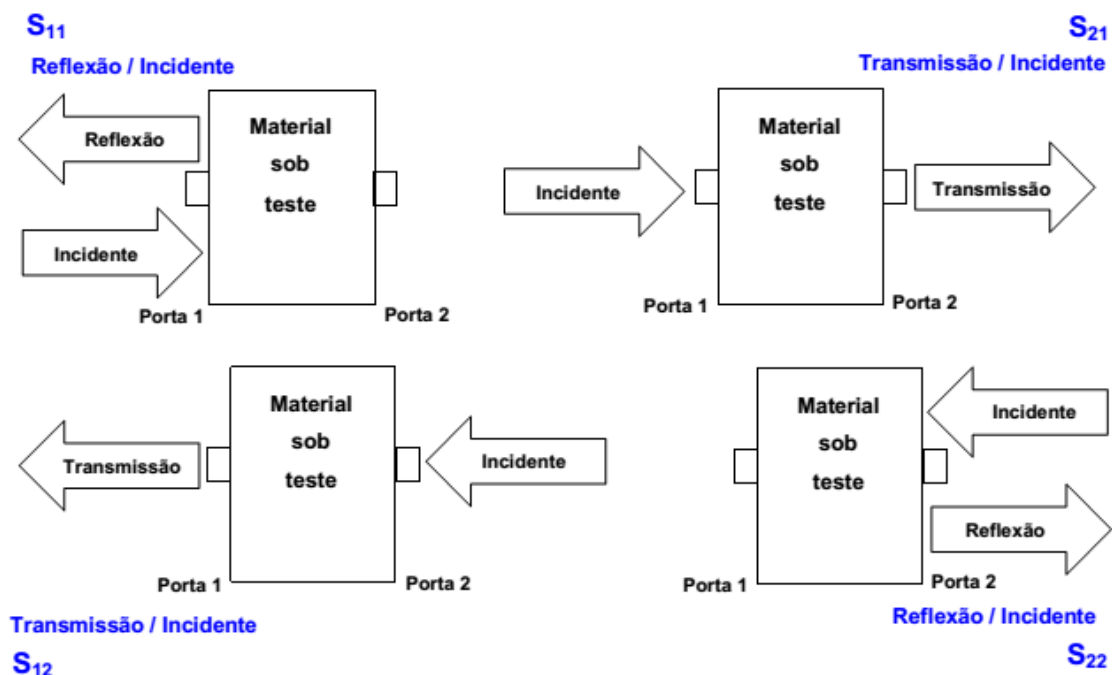
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Uma onda gerada no guia interage com uma amostra, e esta interferência no sinal de partida é expressa através dos parâmetros S (*scattering parameters*). A Figura 7 representa como os parâmetros de reflexão (S_{11} e S_{22}) e os de transmissão (S_{21} e S_{12}) são gerados e interpretados no guia de ondas. O parâmetro S_{11} (ou S_{22}) refere-se ao coeficiente de reflexão, e consiste na relação entre o sinal refletido e o sinal incidente. Já o parâmetro S_{21} (ou S_{12}) representa o coeficiente de transmissão, equivalente à relação entre o sinal transmitido e o sinal incidente. Com relação aos índices dos parâmetros S, o primeiro número indica a porta de resposta do sinal (reflexão ou transmissão) e o segundo número indica a porta onde o sinal incide (SCHETTINI, 2011; SOARES, BARRA, INDRUSIAK, 2021). A partir dos parâmetros S, é possível calcular SE_{total} , SE_R e SE_A , a partir das seguintes equações (SOARES, BARRA, INDRUSIAK, 2021):

$$SE_{total} = -10 \log(T) = -10 \log |S_{21}|^2 \quad (\text{dB}) \quad (9)$$

$$SE_R = -10 \log(1 - R) = -10 \log (1 - |S_{11}|^2) \quad (\text{dB}) \quad (10)$$

Figura 7 – Representação esquemática da determinação dos parâmetros S.



Fonte: SCHETTINI, 2011.

A partir dos parâmetros S, além de poder calcular as contribuições de reflexão, absorção e transmissão, é possível calcular também um conjunto de propriedades eletromagnéticas, como a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ) complexas, seus componentes reais (ϵ' e μ') e imaginários (ϵ'' e μ'') e as tangentes de perda dielétrica (ϵ''/ϵ') e magnética (μ''/μ') (SOARES, BARRA, INDRUSIAK, 2021). Assim, em um ensaio de blindagem eletromagnética por linha de transmissão coaxial, é possível determinar propriedades de forma indireta, que seriam muito difíceis de serem determinadas diretamente (SILVA, 2015).

Ainda, a blindagem eletromagnética pode ser expressa em termos percentuais, expressando a sua eficiência. A relação se dá a partir do valor de blindagem eletromagnética total (SE_T), de acordo com a Equação 11:

$$Eficiência\ de\ blindagem\ (\%) = 100 - \left(\frac{1}{\frac{SE}{10^{10}}} \right) \times 100 \quad (11)$$

Para aplicações comerciais, é desejável uma blindagem de ao menos -20dB, que corresponde ao bloqueio de 99% da radiação incidente. A Tabela 1 apresenta a relação entre valores de blindagem em decibéis e suas correspondentes eficiências de blindagens percentuais, calculadas a partir da equação 11.

Tabela 1 – Correlação da eficiência da blindagem eletromagnética expressas em decibéis e percentualmente.

Eficiência da Blindagem (dB)	Eficiência da Blindagem (%)
-10	90
-20	99
-25	99,7
-30	99,9
-35	99,97
-40	99,99
-50	99,999
-60	99,9999
-70	99,99999

Fonte: Desenvolvido pelo autor. Calculado a partir da Equação 11.

2.3 MATERIAIS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Basicamente, em aplicações que envolvem a blindagem eletromagnética, duas classes de materiais são utilizadas: i) materiais monofásicos, como no caso dos metais e ii) materiais compósitos com aditivos que possuam propriedades elétricas de interesse dispersos em uma matriz polimérica isolante.

Os compósitos são materiais obtidos a partir de uma mistura de dois ou mais constituintes, com diferentes estruturas, propriedades e composição, insolúveis entre si, para formar um material de engenharia útil. São constituídos de uma matriz contínua, que envolve as fibras e/ou partículas que formam a mistura. As propriedades dos compósitos são controladas, essencialmente, pelas propriedades de seus constituintes: sua distribuição, dispersão, orientação, interação dessas com a matriz, bem como sua forma e tamanho (TSAI *et al.*, 2003). É desejável, então, que o projeto estrutural promova uma sinergia para as características almejadas, ou seja, a ocorrência de um somatório de esforços em prol de um mesmo fim entre os componentes, tornando as propriedades finais do compósito superiores às dos constituintes individuais.

A escolha do material dependerá, em particular, da aplicação, o que define a faixa de frequência na atenuação das radiações eletromagnéticas.

Basicamente, os metais possuem mecanismo de reflexão das ondas eletromagnéticas, devido aos portadores de carga presentes em sua superfície (elétrons). Já nos compósitos poliméricos condutores, os aditivos atuam também como absorvedores da radiação, devido à polarização dos dipolos elétricos e magnéticos pelos campos incidentes (ABEDI *et al.*, 2022; KARIM *et al.*, 2022).

Além da menor densidade, facilidade no processamento, resistência à corrosão e flexibilidade no projeto estrutura, os compósitos poliméricos condutores podem alterar a sua característica absorvedora, que é basicamente dependente da espessura de parede do componente e quantidade de aditivo condutor presente na matriz.

2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE (CPCE)

Dentre os materiais que vêm ganhando destaque nos últimos anos, estão os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCE), que têm sido foco de vários trabalhos de pesquisa, por possibilitarem a combinação de uma matriz isolante, de processamento relativamente mais fácil, com materiais condutores, gerando um leque de aplicações tecnológicas considerável. Entre as aplicações, pode-se destacar sensores (térmicos, químicos e mecânicos), dissipadores de cargas eletrostáticas, atenuadores de radiação eletromagnética, blindagem eletromagnética, entre outras (MALHOTRA, 2002; AMELI *et al.*, 2015).

Um pré-requisito fundamental para a aplicação de CPCE reside nas características de dispersão das partículas na matriz polimérica. Essa é fortemente dependente da interação entre polímero/aditivo, bem como das condições de processamento (PANDIS *et al.*, 2011).

A fabricação de compósitos condutores envolve a escolha dos materiais que irão compor o sistema e um método apropriado para a mistura desses, com o objetivo de alcançar a dispersão adequada das partículas ao longo da matriz polimérica. Dentre as técnicas principais de obtenção desses compósitos estão a polimerização *in situ*, a mistura por solução e a mistura por fusão (JANG, ZHAMU, 2008; SHE, CHEN, WU, 2007).

Apesar de muitos trabalhos terem alcançado resultados promissores em termos de condutividade elétrica, os métodos de polimerização *in situ* e de

solução não constituem uma alternativa plausível para a maior parte das aplicações a que se propõem, especialmente quando se trata de dispositivos de fabricação em larga escala. A mistura por fusão, além de sanar essa lacuna, constitui num processo menos agressivo para o ambiente, pois não envolve a utilização de solventes em suas técnicas preparatórias, e também menos custoso (CHEN *et al.*, 2007; SENGUPTA *et al.*, 2011).

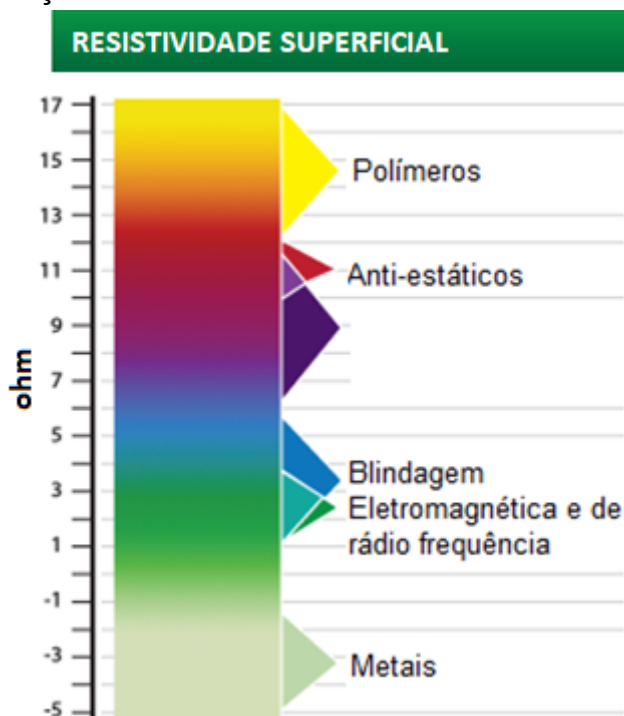
Os materiais utilizados como cargas condutoras podem ser metálicos ou não metálicos. Aditivos como negro de fumo condutor, nanotubos de carbono, grafite microparticulados e seus derivados, pós, fibras e *flakes* metálicos, tais como alumínio, níquel, prata ou cobre podem ser usados (TANG *et al.*, 2018; PANTEA *et al.*, 2003; RYBAK *et al.*, 2010; SOARES, BARRA, INDRUSIAK, 2021; LEE *et al.*, 2007). O NFC e NTC destacam-se por apresentarem condutividade elétrica na ordem dos 10^{-1} a 10^5 S/cm, possuir maior resistência à corrosão, baixa densidade, facilidade de processamento e baixos custos quando comparados com os materiais metálicos (ETIKA *et al.*, 2009; MERLINI *et al.*, 2017).

Os CPCE podem ter suas propriedades variadas por uma série de fatores, sendo de destaque os seguintes:

- fração volumétrica e composição química das fases presentes;
- tamanho, formato, distribuição e dispersão do aditivo condutor na matriz;
- tipo de processamento empregado e suas variáveis.

Há grande importância, então, em se encontrar a condição de melhor sinergia entre os componentes, com o objetivo de alcançar valores de condutividade elétrica compatíveis com as aplicações, conforme correlação ilustrada na Figura 8.

Figura 8 –Classificação dos materiais de acordo com a resistividade superficial.



Fonte: adaptado de: <http://www.rtpcompany.com/products/conductive/> - acessado em abril de 2023.

Considerando a característica predominantemente isolante dos polímeros, um aspecto de extrema importância na preparação de polímeros condutores é o de alcançar um caminho condutor na fase dispersa. Nesse sentido, um correto entendimento dos mecanismos de condução dos aditivos quando incorporados em um sistema isolante é necessário. Além dos aspectos relativos aos aditivos já citados há de se considerar as condições de processamento, que desempenham papel fundamental para o alcance das propriedades desejadas, especialmente a condutividade elétrica.

2.4.1 Teoria da Percolação

A teoria da percolação foi desenvolvida para lidar matematicamente com problemas em meios desordenados, sendo esta desordem definida como a variação aleatória do grau de conectividade existente para um dado sistema. Essa teoria passou a ser utilizada na compreensão de um extenso número de fenômenos de transição, relacionados principalmente à física e à química. Esses fenômenos caracterizam-se por um “ponto crítico” no qual, certas propriedades do sistema mudam de maneira brusca.

O principal conceito da teoria da percolação é a existência de um limiar de percolação, que pode ser definido da seguinte forma: supondo que p seja um parâmetro que define a conectividade média de várias subunidades de um sistema arbitrário. Quando $p=0$, todas as subunidades encontram-se isoladas. Quando $p=1$, todas as subunidades estão conectadas a um número máximo de subunidades vizinhas, sendo que o sistema possui conectividade de um lado a outro, uma vez que há caminhos que ligam diferentes regiões ao longo de todo o sistema. Se, a partir desse cenário, conexões forem quebradas aleatoriamente e de maneira progressiva, atinge-se um ponto no qual não há mais nenhum caminho conectando lados opostos do sistema, reduzindo drasticamente, ou até mesmo eliminando, a conectividade. Este ponto, onde ocorre uma abrupta mudança de propriedades, denotado por p_c , é chamado de limiar de percolação (STAUFFER, AHARONY, 1992).

Essa teoria pode ser aplicada a uma diversidade de problemas. De maneira simplificada, pode-se, por exemplo, analisar o limiar de percolação em uma folha de papel em branco sendo preenchida aleatoriamente por pontos circulares de mesmo diâmetro. No momento em que se atinge a continuidade dos pontos, p_c se iguala a 0,68 em termos de área da folha preenchida (GAWLINSKI, STANLEY, 1981).

Teoricamente, em regiões próximas ao limiar de percolação, a condutividade elétrica para compósitos condutores segue uma lei de potência, e pode ser calculado através da Equação 9, utilizando-se da condutividade elétrica medida experimentalmente, bem como a fração mássica do aditivo condutor presente na amostra (STAN, ROSCULET, FETECAU, 2019; LI, KIM, 2007).

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad (9)$$

Onde:

σ : condutividade elétrica do compósito

σ_c : condutividade elétrica da fase condutora

f : fração mássica do aditivo condutor

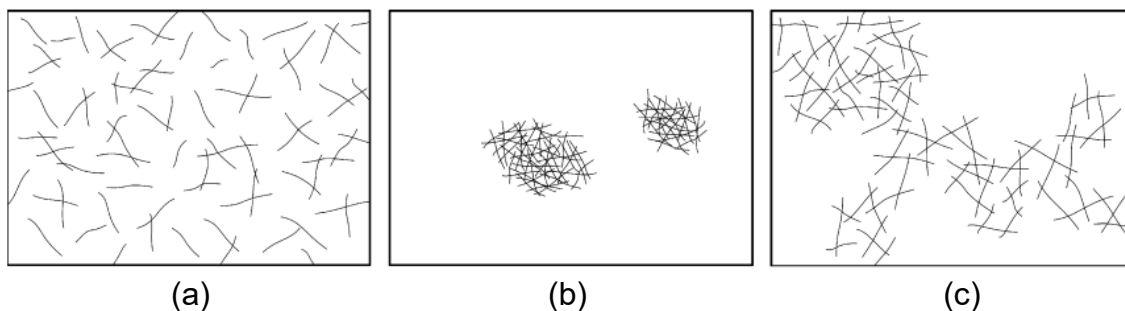
f_p : fração mássica do aditivo condutor no limiar de percolação

t : expoente crítico

É importante ressaltar que uma vez que a Equação 9 não considera aspectos de orientação, distribuição, dispersão, interações matriz/aditivos, razão

de aspecto do aditivo condutor, não se pode esperar um valor constante de t . A Figura 9 ilustra tipos de dispersão e distribuição encontrados em polímeros aditivados com nanotubos de carbono. Uma estrutura bem dispersa e distribuída é ideal para propriedades mecânicas (Figura 9a), mas para CPCE a estrutura ideal é a demonstrada na Figura 9c, onde pequenos aglomerados próximos uns aos outros formam uma rede contínua, melhorando a condutividade elétrica (TIUSANEN, VLASVELD e VUORINEN, 2012).

Figura 9 – Ilustração dos modos de dispersão em compósitos aditivados com nanotubos de carbono: (a) dispersado, (b) aglomerados isolados e (c) fase contínua formado por pequenas aglomerações.



Fonte: TIUSANEN, VLASVELD e VUORINEN, 2012.

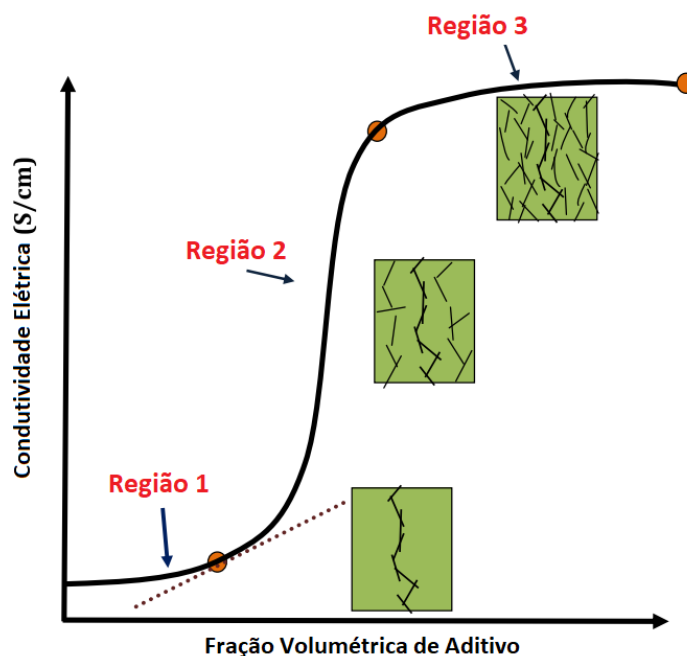
Como relatado, na produção de CPCE, o objetivo é obter uma rede de partículas de aditivo condutor conectadas para permitir o fluxo de corrente elétrica através da amostra, atingindo assim um alto nível de condutividade elétrica (FINK, 2010; GARDINER, CARTER, 2009). O limiar de percolação elétrico, então, é o parâmetro principal para determinação da quantidade de aditivo condutor, sendo desejável que essa quantidade seja a menor possível, com objetivo de atender as propriedades elétricas sem prejudicar significativamente outros aspectos. Ademais, quanto maior a quantidade de aditivos incorporados na matriz polimérica, mais afetadas são as propriedades reológicas do compósito, influenciando seu processamento (MITTAL, 2010).

Quando as concentrações dos aditivos condutores estiverem abaixo do limiar de percolação, estarão dispersos na matriz poliméricas na forma de aglomerados isolados. De forma oposta, quando a concentração de aditivos atinge o limiar, a resistividade elétrica do compósito reduz drasticamente (YANG *et al.*, 2011).

A Figura 10 ilustra a definição do limiar de percolação através da curva de condutividade elétrica em função da concentração do aditivo condutor, a qual

pode ser dividida em três regiões. Na região 1, com baixas concentrações de aditivo condutor, as partículas estão isoladas umas das outras, e as propriedades do compósito seguem próximas à da matriz isolante. Na região 2 ocorre a brusca mudança no comportamento das propriedades elétricas do compósito, onde pequenas variações na fração do aditivo condutor provocam grandes alterações na condutividade elétrica. Concentrações superiores ao limiar de percolação fazem com que as partículas ou aglomerados do aditivo condutor aproximem-se, formando redes condutoras que facilitam o transporte de elétrons no compósito (TJONG, LIANG, BAO, 2007; TAHERIAN, 2016).

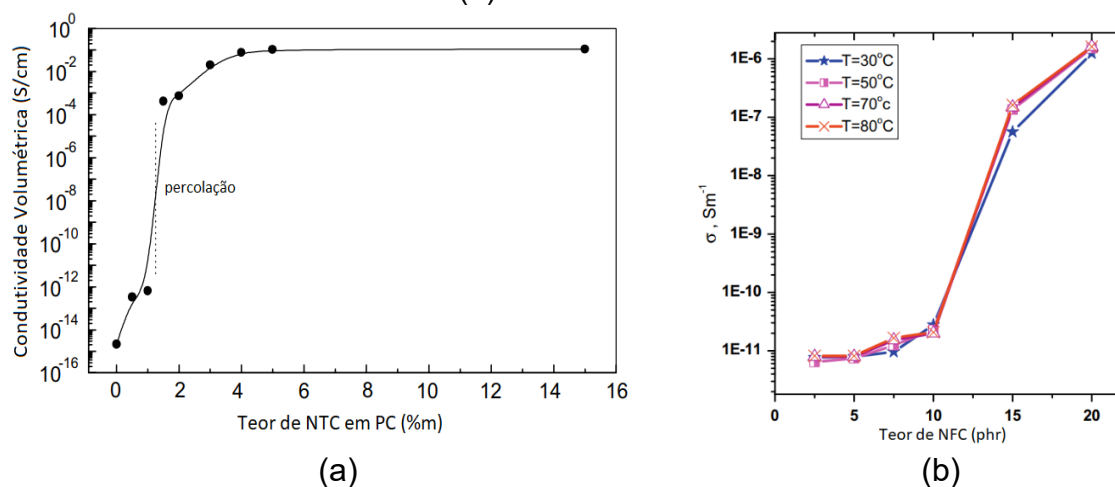
Figura 10 - Variação da resistividade elétrica em função do aumento da adição de material condutor em uma matriz de polímero isolante.



Fonte: adaptado de TAHERIAN, 2016.

Na Figura 11 se observa um drástico aumento da condutividade a partir de resultados experimentais em compósitos poliméricos condutores de eletricidade com diferentes aditivos condutores.

Figura 11 – Resultado experimental evidenciando a existência do limiar percolativo em compósitos poliméricos com aditivos condutores: (a) PP/NTC e (b) PEAD/NFC.



Fontes: PÖTSCHKE *et al.*, 2004; REFFAEE *et al.*, 2009.

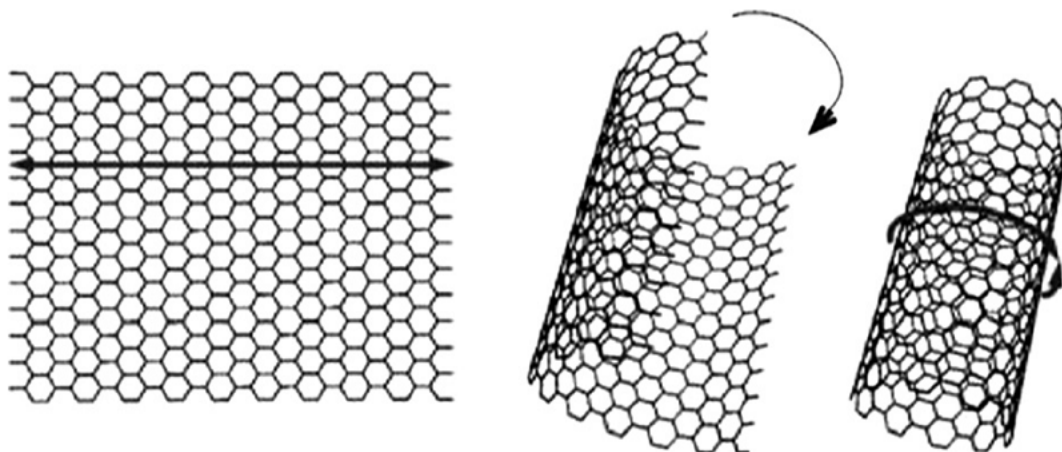
Li e Kim (2007) concluíram que a razão de aspecto é fator preponderante quando se deseja atingir baixos valores de limiares de percolação em nano compósitos condutores, destacando nanotubos de carbono como materiais preferenciais para esse tipo de aplicação. Jun *et al.* (2018) também afirmam em seu trabalho que uma alta razão de aspecto em aditivos condutores facilita a formação de uma rede condutora quando comparados a aditivos com baixa razão de aspecto. Jou., Cheng e Hsu (2007) também verificaram que nanotubos de carbono com maior razão de aspecto promovem melhores níveis de eficiência na blindagem eletromagnética, bem como condutividade elétrica.

2.4.2 Obtenção de CPCE Com NTC

Há mais de 200 publicações tratando do limiar de percolação elétrico de materiais que utilizam nanotubos de carbono. Apesar disso, a quantidade de variantes, como o tipo de NTC e matriz usados, métodos de síntese, bem como os tipos de dispersão dificultam um profundo entendimento dos mecanismos envolvidos (BAUHOFER, KOVACS, 2009).

A estrutura de nanotubos de carbono de parede simples e multiparedes já é bem conhecida no meio científico. Basicamente, um nanotubo é constituído através do enrolamento de uma folha de átomos de carbono ligados num formato de colmeia, podendo gerar uma ou mais paredes, conforme ilustrado na Figura 12.

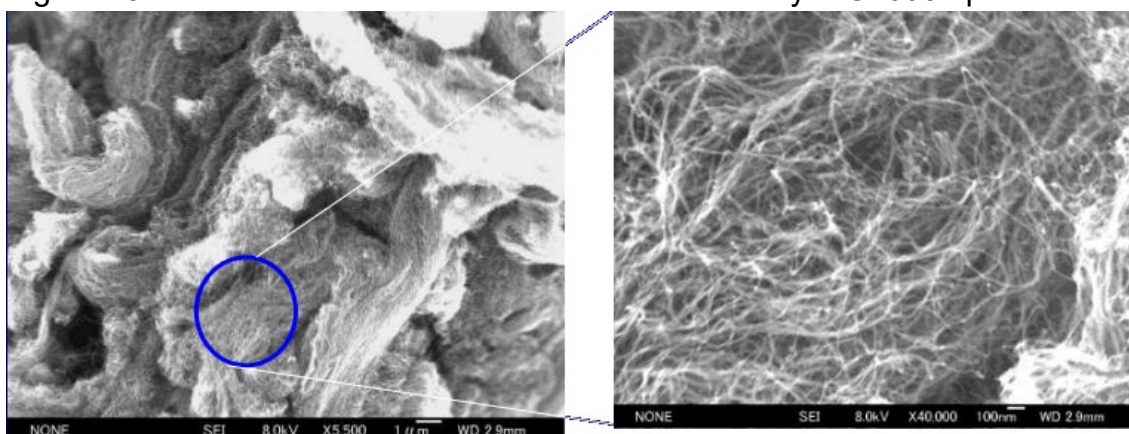
Figura 12 – Representação esquemática da formação de um nanotubo a partir de uma folha de grafeno.



Fonte: SENGUPTA *et al.* (2011).

Como propriedades atraentes para aplicação em CPCE estão a elevada razão de aspecto (razão l/d) advinda de seu formato tubular, elevada resistência mecânica, baixa densidade e alta condutividade elétrica. Um nanotubo pode apresentar uma razão de aspecto superior a 150 e condutividade elétrica superior a 10S/cm, como é o caso do nanotubo comercial NC7000, fabricado pela empresa Nanocyl. A estrutura desse nanotubo após síntese é demonstrada na Figura 13.

Figura 13 - Estrutura dos nanotubos de carbono Nanocyl NC7000 após síntese.



Fonte: Ficha técnica Nanocyl, disponível em <https://www.nanocyl.com/download/tds-nc7000/> - acessado em junho de 2023.

Durante a última década, alguns métodos de obtenção de CPCE foram propostos e aplicados, especialmente com a utilização de aditivos metálicos, nanotubos de carbono, negro de fumo condutor, grafites microparticulados e suas variantes. Entre os processos de preparação se destacam a mistura com o

polímero no estado fundido, polimerização do monômero na presença dos aditivos condutores (*in situ*) e a mistura dos aditivos com o polímero em solução (HUANG, 2002; SHE, CHEN, WU, 2007; HAN *et al*, 2009).

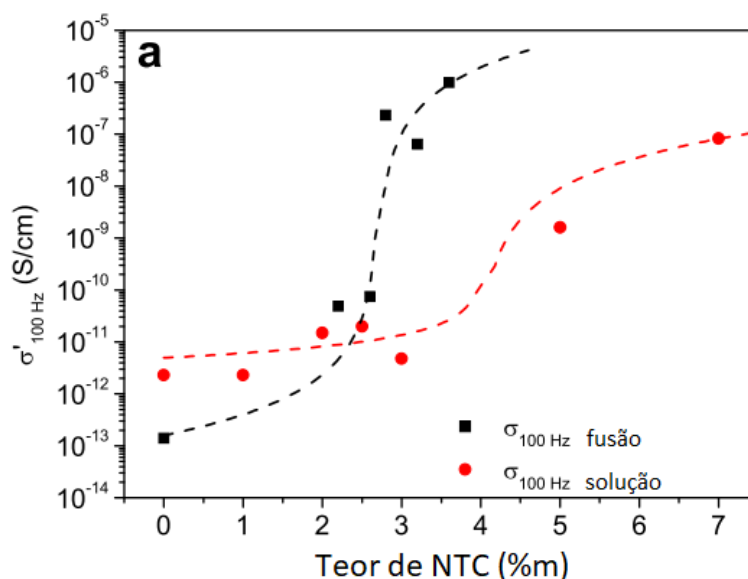
Como já exposto, na maior parte das aplicações industriais estes compósitos são obtidos através da mistura por fusão, que é um método mais vantajoso em relação à polimerização *in situ* e à mistura em solução. Na mistura por fusão os aditivos condutores são incorporados em matrizes poliméricas utilizando-se de misturadores, reômetros de torque ou extrusoras de fuso duplo, para a obtenção de melhor dispersão e distribuição dos aditivos. Nesses processos, as propriedades elétricas dos CPCE dependerão da interação entre os componentes, da reologia da mistura, e das condições de processamento, tais como taxa de cisalhamento, temperatura, tempo de mistura, entre outras (LOGAKIS *et al.*, 2010b).

Muitos trabalhos foram conduzidos utilizando o processo de fusão para a incorporação de partículas carbonáceas em matrizes termoplásticas, com obtenção de resultados similares ou até mesmo superiores aos processos *in situ* e por solução, conforme demonstraram SENGUPTA *et al.* (2011) em seu artigo de revisão.

Meier *et al.* (2011), por exemplo, realizaram um trabalho em um sistema SEBS/NTC para comparar os métodos de processamento por solução e fusão com diferentes concentrações de aditivo. Os resultados indicaram melhores valores de condutividade para maiores concentrações de nanotubos nas amostras preparadas por fusão (Figura 14).

Em outro estudo, comparando as técnicas de solução e fusão para a obtenção de CPCE, OU *et al.* (2006) encontraram menor valor para o limiar de percolação em compósitos obtidos por fusão do que os obtidos por solução (0,26% e 2,70% em volume, respectivamente), com máximos de condutividade elétrica de 10^{-3} e 10^{-7} S/cm, respectivamente, em sistemas de PMMA/NFC.

Figura 14 – Comparativo de condutividade elétrica em amostras de SEBS/NTC preparadas por fusão e solução.



Fonte: adaptado de MEIER *et al.* (2011).

Li e Kim (2007) realizaram um trabalho de modelagem para predição de propriedades elétricas de acordo com o formato de nanoplaquetas de grafite. O modelo, validado de acordo com resultados experimentais, verificou que menores limiares de percolação são alcançados para plaquetas com menor espessura e maior diâmetro, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Fatores geométricos para CPCE aditivados com grafite.

Referência	Material da Matriz	Diâmetro D (μm)	Espessura t (nm)	D/t	Limiar de Percolação
1	PEAD	6	10	600	10 wt% (4.46 vol%)
2	Epóxi	15	9,5	1579	1.13 vol%
3	Polí(estireno-metilmetacrilato)	100	30	3333	1.8 wt% (0.878 vol%)
4	PMMA	100	22	4545	1 wt% (0.529 vol%)
5	PP	50	10	5000	0.67 vol%
6	Epóxi	46	4,5	10222	1 wt% (0.5 vol%)

Fonte: adaptado de LI, KIM (2007).

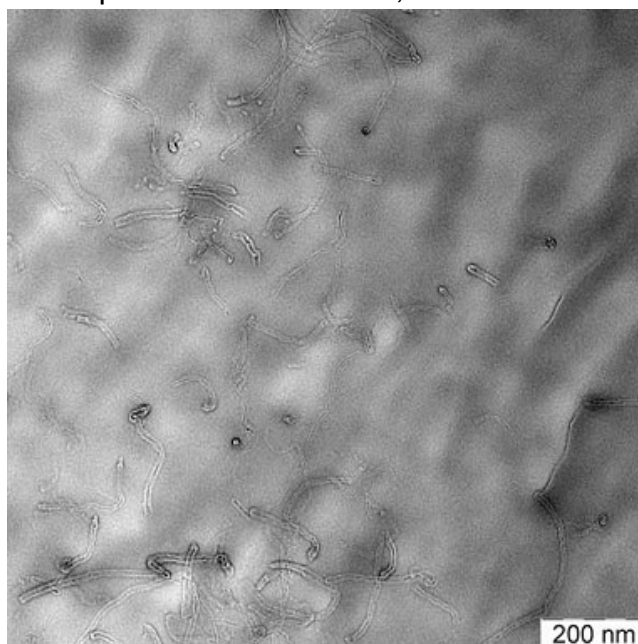
Os nanotubos de carbono apresentam uma das maiores razões de aspecto (razão entre comprimento e seção transversal) dos aditivos carbonáceos, podendo apresentar valores de 20 a mais de 1000 (KUMAR *et al.*, 2015; BATISTON *et al.*, 2021). Assim, analisando puramente seus aspectos geométricos, teoricamente menores limiares de percolação podem ser atingidos, uma vez que a rede de contatos é favorecida. Esse fator foi evidenciado no

trabalho de Logakis *et al.* (2010a), onde limiares de percolação da ordem de 0,3 %m foram alcançados em sistema PET/MWCNT. A Figura 15 apresenta a formação desta rede de contatos através da análise por microscopia de transmissão.

É importante ressaltar que em compósitos com NTC, pode-se alcançar um baixo limiar de percolação elétrico caso se consiga uma orientação aleatória perfeita do aditivo. Em contrapartida, sistemas altamente orientados tendem a gerar maiores valores desse limiar, com concentrações maiores de NTC na matriz (STAN, ROSCULET, FETECAU, 2019).

Além dos aspectos do aditivo condutor, esta rede de contatos pode ser otimizada através de uma melhor interação entre a matriz e o aditivo. Ainda, o comportamento viscoso da matriz durante o processamento influencia na formação ou destruição das redes de contato (TIUSANEN, VLASVELD e VUORINEN, 2012).

Figura 15 - Micrografia de transmissão evidenciando rede de contato em compósito de PET com 0,3%*m* MWCNT.



Fonte:LOGAKIS *et al.* (2010a)

2.4.2.1 Polipropileno em CPCE

O polipropileno representa um dos *commodities* mais utilizados na produção de componentes poliméricos devido à relativa alta temperatura de fusão, alta resistência química, baixa densidade, com bom balanço entre

propriedades físicas e mecânicas, fácil processamento e baixo custo. Sua versatilidade também inclui a habilidade de poder ser combinado com altos teores de cargas, reforço, bem como outros materiais poliméricos. Com isso, houve um crescimento de produtos à base de polipropileno, hoje representando um importante papel na indústria do plástico (ABIPLAST, 2022; MOORE, 1996).

Para a fabricação de compósitos almeja-se, na maioria dos casos, que haja homogeneidade do material ao longo de seu volume. Isso significa, especialmente em se tratando de CPCE, que deve haver uma boa dispersão e distribuição dos aditivos condutores na matriz. Nesse sentido, o comportamento reológico da matriz é de grande importância na preparação de mistura, bem como em seu processamento.

A maior parte dos trabalhos de CPCE utilizando polipropileno como matriz faz uso de materiais com índice de fluidez baixo, o que pode dificultar a obtenção de compósitos homogêneos no processo de injeção. O índice de fluidez de um material é inversamente proporcional à sua viscosidade. A Tabela 3 apresenta a utilização de compósitos à base de polipropileno com os valores de índice de fluidez.

Tabela 3 – Relação de trabalhos com uso de compósitos a base de polipropileno e os respectivos índices de fluidez da matriz.

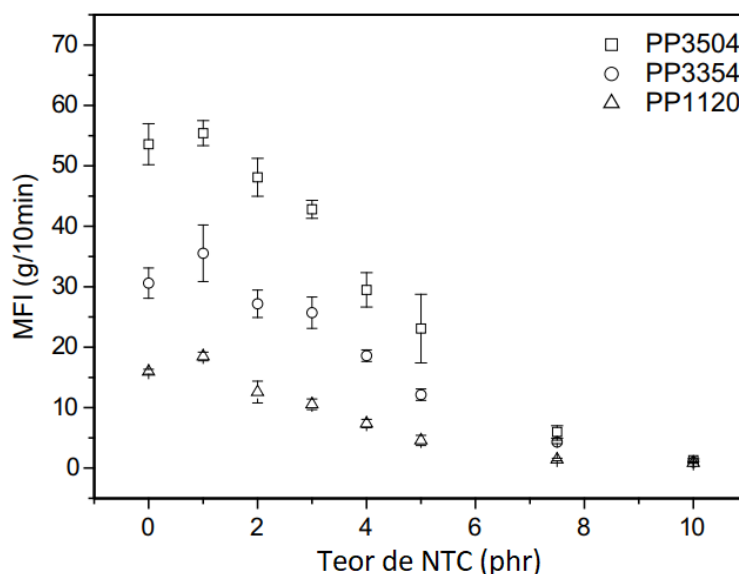
Referência	Sistema	IF da matriz (g/10min)
Li-N. <i>et al.</i> (2013)	PP+grafite	3 e 15
Zhang <i>et al.</i> (2020)	PP+MWCNT	2,2 e 5
Antunes <i>et al.</i> (2011)	PP+Nanofibras de carbono	2,1
Junaedi <i>et al.</i> (2022)	PP+Fibras curtas de carbono/nanoplaquetas de grafite	3 e 23
Valentini <i>et al.</i> (2003)	PP+SWCNT	2,9
Zamani <i>et al.</i> (2012)	PP+MWCNT	8
Lee <i>et al.</i> (2007)	PP+MWCNT	3,25
Ashok Gandhi <i>et al.</i> (2013)	PP+MWCNT	11
Pettarin-V. (2013)	PP+nanoargilas	4,9

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A adição de nanotubos de carbono aumenta de forma significativa a viscosidade de CPCE conforme seu percentual é aumentado. No trabalho de Teng *et al.* (2008), três tipos de polipropileno foram misturados com nanotubos de carbono para avaliar sua influência na viscosidade. O índice de fluidez das matrizes variou de 15 a 55 g/10min (230°C, 2,16kg), e o conteúdo adicionado de

nanotubos de 1 a 10 phr (partes por cem de borracha). Como pode ser visto na Figura 16, o aumento da concentração de NTC reduz drasticamente o índice de fluidez dos compósitos a partir de concentrações de 2phr. Os autores atribuíram a redução às interações entre os nanotubos de carbono, sendo o efeito proporcional a sua quantidade, que impactam diretamente nas condições de processamento (TENG *et al.*, 2008).

Figura 16 – Variação do índice de fluidez de polipropileno com a adição de nanotubos de carbono.



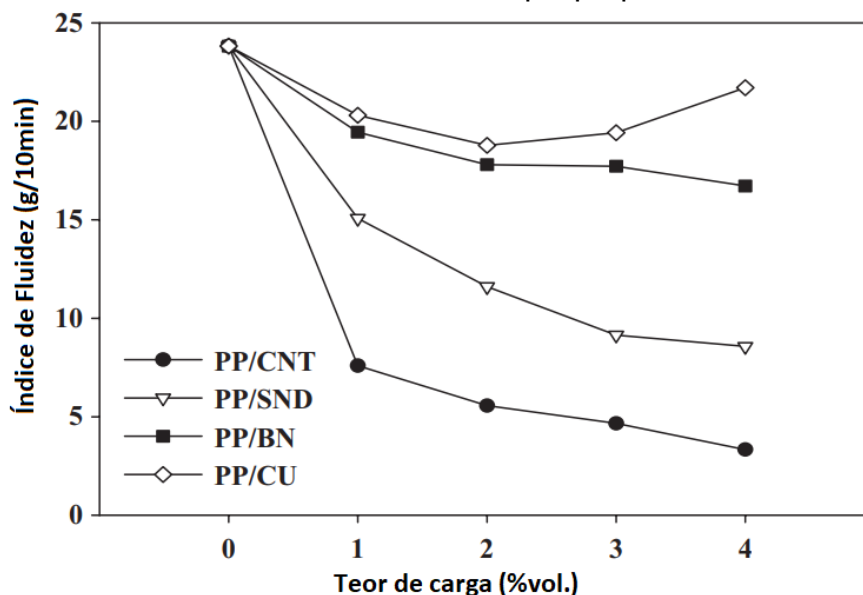
Fonte: adaptado de TENG *et al.*, 2008.

No trabalho de Nurul e Mariatti (2011), a adição de diferentes aditivos (nanotubos de carbono, diamante sintético, nitreto de boro e cobre) foi estudada para se observar o efeito da condutividade térmica em compósitos com matriz de polipropileno. Dentre os ensaios realizados, o índice de fluidez foi analisado de acordo com o percentual dos diferentes aditivos, e os nanotubos de carbono apresentaram a maior influência nessa propriedade, conforme pode ser observado na Figura 17. Os autores associaram o resultado a alta razão de aspecto dos NTC, promovendo maior interação molecular com a matriz, aumentando sua viscosidade.

Em outro estudo, Junaedi *et al.* (2022), foi avaliado o efeito do índice de fluidez em compósitos poliméricos com matriz de polipropileno e aditivos de fibras curtas de carbono, dióxido de titânio e nanoplaquetas de grafite. As análises micrográficas, somadas aos resultados encontrados nos ensaios mecânicos levaram a conclusão de que o polipropileno com maior índice de

fluidez promoveu melhor dispersão e melhor adesão interfacial de aditivos em matriz de polipropileno.

Figura 17 – Variação do índice de fluidez de acordo com percentual de aditivos condutores em matriz de polipropileno.



Fonte: adaptado de NURUL, MARIATTI, 2011.

A bibliografia mostra que a maior parte dos trabalhos utilizam polipropileno com baixo índice de fluidez. Para melhor distribuição e dispersão de aditivos na matriz utilizando o processo de moldagem por injeção, um polímero com maior índice de fluidez, ou seja, menor viscosidade na faixa de processamento, é mais desejável. Entretanto, deve-se levar em consideração aspectos de interação entre a matriz e os aditivos condutores, que também podem influenciar nas propriedades finais do compósito.

Narkis *et al.* (1999) publicaram um trabalho onde realizaram testes utilizando três tipos de polipropileno com índices de fluidez distintos para a produção de CPCE com fibra de vidro e negro de carbono via moldagem por injeção. Apesar de não ter registrado nenhum tipo de variação de parâmetros de moldagem, chegaram à conclusão que um maior índice de fluidez contribui para valores menores de resistividade dos compósitos.

Devido à versatilidade e vasta possibilidade de propriedades alcançadas (e consequentes aplicações), a moldagem por injeção torna-se uma atraente forma de obtenção de produtos feitos a partir de CPCE. Apesar de alguns trabalhos terem utilizado desse método de produção, poucos estudos analisaram de forma detalhada a influência dos parâmetros de processamento sobre as

propriedades finais dos compósitos, em especial a condutividade elétrica e blindagem eletromagnética.

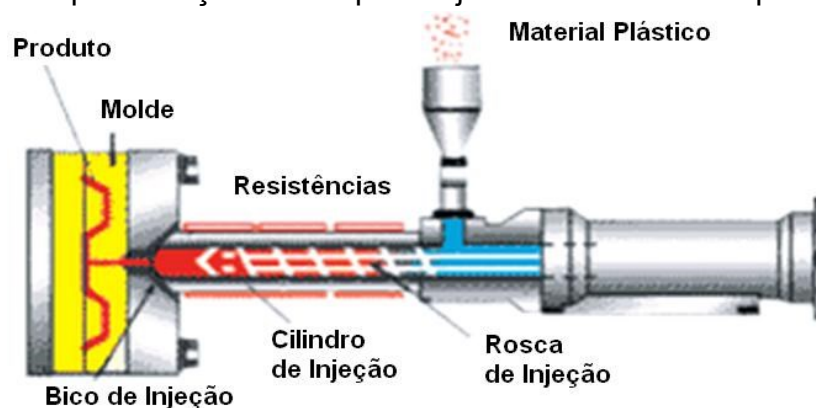
2.5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A moldagem por injeção constitui um dos principais processos de obtenção de produtos poliméricos, e o mais usado quando se trata de processos cíclicos de termoplásticos (ABIPLAST, 2022).

Dentre os diversos tipos de máquinas injetoras, a configuração horizontal com rosca recíproca é a mais empregada. A Figura 18 ilustra o equipamento e seus componentes principais. Usualmente, as máquinas injetoras hidráulicas são divididas em quatro partes principais:

- a) Unidade de injeção: composta pelo funil de alimentação, conjunto cilindro/rosca, bico de injeção, resistências e termopares, é responsável pela preparação e injeção do material para dentro do molde.
- b) Unidade de fechamento: é responsável pela fixação e movimentação do molde, produção da força de fechamento e movimentação do sistema de extração.
- c) Unidade hidráulica: responsável pelo direcionamento e pressurização do óleo para a movimentação e pressurização durante o processo;
- d) Unidade de controle: responsável pela programação de parâmetros, operação e controle do processo.

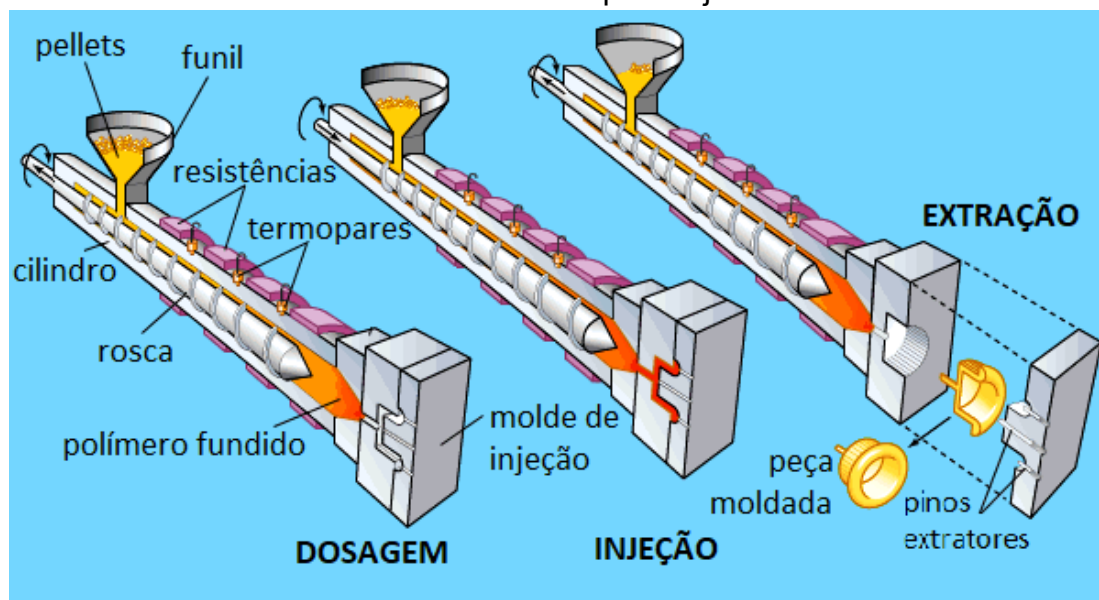
Figura 18 – Representação de máquina injetora com rosca recíproca.



Fonte: Disponível em <http://moldes-unisc.blogspot.com/2007/03/processo-de-injeo.html> - acessado em abril de 2023.

O processo se dá por uma sucessão de várias etapas, desde a plastificação da matéria-prima até a consolidação final e estabilização geométrica do moldado. Basicamente, em um sistema que utiliza rosca recíproca, o material é transportado, plastificado e homogeneizado por um conjunto cilindro-rosca. Posteriormente, o material plastificado é forçado a preencher e pressurizar os espaços projetados em um molde, através do próprio fuso, que realiza nessa etapa um movimento axial. O material é mantido sob pressão até que seu formato seja consolidado, e uma etapa de resfriamento é aplicada até que se permita manuseio sem que haja deformação (Figura 19).

Figura 19 – Representação da preparação do material e preenchimento do molde em uma máquina injetora.



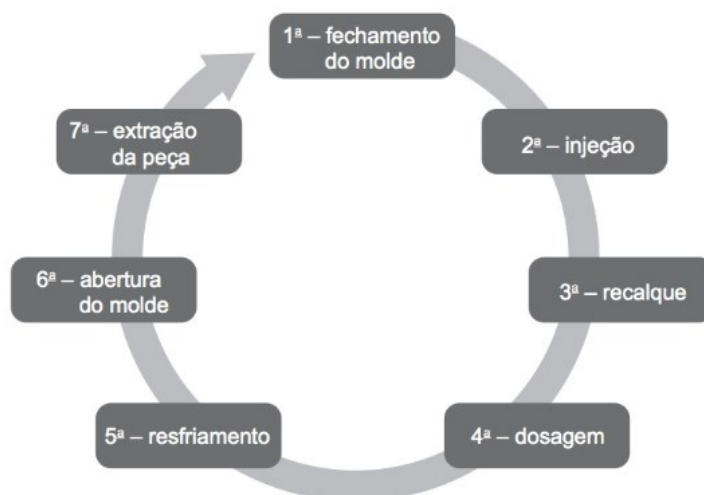
Fonte: adaptado de "Injection molding: thermoplastic polymers", disponível em <https://www.britannica.com/science/plastic/Injection-molding> - acessado em abril de 2023.

2.5.1 Ciclo de Injeção

Apesar da aparente simplicidade, a elevada quantidade de parâmetros de controle e suas interações tornam o processo muito complexo, fazendo com que regras empíricas e o processo de tentativa e erro sejam amplamente utilizados, especialmente quando relacionado com escalas industriais. Esse tipo de abordagem, entretanto, está sendo substituído por estudos mais criteriosos, embasados em ferramentas estatísticas, softwares de simulação e cálculos de predição de comportamentos, em ordem a aumentar a eficiência do processo (MARIN, SOUZA, AHRENS, 2019; SINGH, PRADHAN, VERMA 2018; DZULKIPLI, AZZUDIN, 2017).

Essencialmente, a moldagem por injeção segue uma série de etapas para a fabricação de peças, constituindo assim o ciclo de injeção. Considerando que o custo por hora de produção de máquinas injetoras seja constante, torna-se clara a importância fundamental do tempo de ciclo na produção de peças. Um ciclo de injeção bastante comum para a moldagem de termoplásticos está exemplificado na Figura 20.

Figura 20 – Ilustração de um ciclo de injeção.

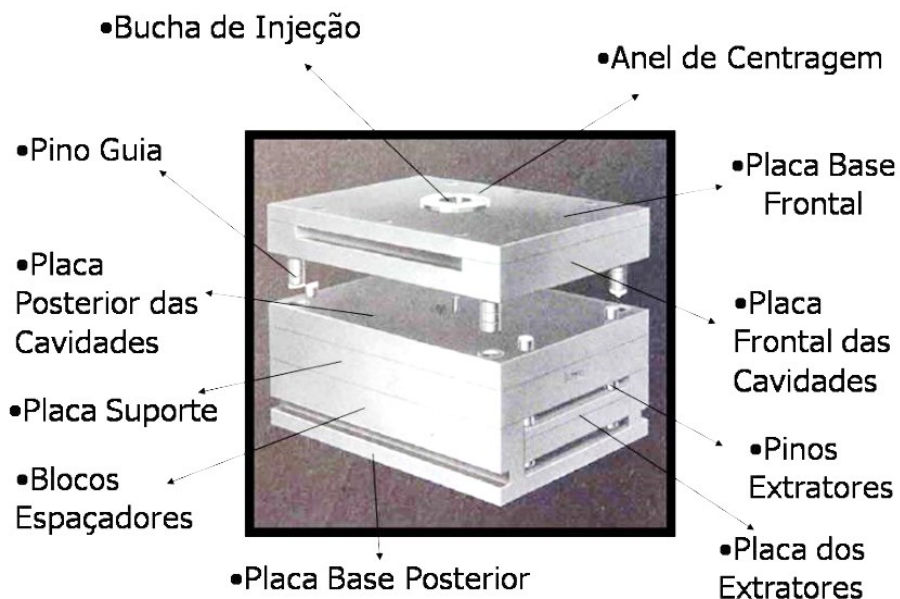


Fonte: SOUZA, ALMEIDA, 2015.

O correto entendimento da correlação entre as variáveis de controle de processamento e as propriedades do material polimérico é determinante para alcançar as características desejadas nas peças finais. Cada etapa do ciclo possui um conjunto de parâmetros de controle, e o detalhamento e precisão desses dependerá do tipo de equipamento utilizado.

A contabilização de um ciclo inicia-se, usualmente, na etapa de fechamento do molde, onde a parte móvel do mesmo é encostada na parte fixa, e uma pressão é exercida entre elas para suportar os esforços envolvidos no processo sem que haja separação das partes. A Figura 21 ilustra os diversos componentes de um molde de injeção de duas placas.

Figura 21 - Esquema ilustrando um molde de injeção de duas placas.



Fonte: CHAPARRO, 2016.

Em seguida, há o movimento linear da rosca, que atua como um êmbolo, forçando o material plastificado para preenchimento do molde e posterior pressurização. O preenchimento e a pressurização constituem a etapa de injeção.

Uma vez que o polímero está em processo de resfriamento dentro do molde desde o início da injeção, seu volume específico está em constante redução, ou seja, ocorre contração da massa plastificada. Desta forma, há, após o preenchimento completo do molde, o envio de uma quantidade extra de material plastificado na etapa de pressurização para compensar sua contração.

Ao atingir a pressão máxima estabelecida na etapa anterior, ocorre uma mudança brusca na pressão hidráulica aplicada pela máquina, havendo uma queda até um novo patamar programado. Esse ponto de mudança de pressão corresponde ao ponto de comutação, que representa a transição da etapa de injeção para a etapa de recalque. A pressão de recalque é utilizada para garantir aspectos projetados de cunho dimensional, de acabamento, microestruturais e outros (LEO, 1996). Caso haja necessidade, nessa fase há envio de mais material plastificado para o interior do molde. A pressão de recalque é aliviada quando o ponto de injeção se solidifica, não existindo mais transmissão de pressão para o material dentro da cavidade do molde (CAVALHEIRO, 2007).

Finda a etapa de recalque, a peça ainda não pode ser extraída, pois encontra-se em temperatura demasiadamente alta. A extração prematura poderia causar marcas, deformações e defeitos no moldado. Assim, um tempo de resfriamento é necessário, onde o componente é mantido no molde fechado até que a troca de calor reduza o polímero a uma temperatura adequada para seu manuseio. Essa temperatura dependerá do tipo de polímero ou composto injetado, geometria de peça, entre outros fatores.

Como a unidade de injeção e a de fechamento possuem movimentos independentes, pode-se realizar em paralelo à etapa de resfriamento - geralmente a mais longa de um ciclo - a plastificação de material para o próximo ciclo, fazendo com que haja significativa redução no tempo total do ciclo. Desta forma, após a etapa de recalque, o fuso, que até então exercia pressão na massa polimérica, encontra-se livre para realizar o movimento de rotação. Nesse movimento, a matéria-prima que se encontra no funil, na forma de grânulos (*pellets*), é transportada, plastificada, homogeneizada e dosada para a parte frontal do fuso. A plastificação ocorre através da geração de atrito, provocada pelo movimento do fuso, somada ao aquecimento proveniente das resistências que envolvem o cilindro. À medida que o polímero plastificado é transportado para um espaço confinado, essa massa pressurizada gera uma força sobre o fuso, empurrando-o para trás e fazendo com que haja movimentos de rotação e linear simultaneamente, até que seja atingido o volume programado de material plastificado para as posteriores etapas de injeção e recalque. Essa etapa é chamada dosagem. Pode-se, ainda, realizar uma programação para que o equipamento gere contrapressão, ou seja, uma força contrária ao movimento linear do fuso quando da dosagem de material. Essa contrapressão provoca maior atrito na plastificação, auxiliando na melhor homogeneização da massa, o que pode ser particularmente desejável quando da injeção de compósitos.

Finalizando o ciclo, após completado o tempo de resfriamento, o molde se abre e a extração do moldado é executada. Além da sequência citada, também se pode realizar movimentos de avanço e recuo da unidade de injeção. Esses movimentos são desejáveis em alguns casos no intuito de evitar um contato contínuo do bico de injeção com a bucha do molde. Como o bico de injeção está constantemente aquecido para manter a massa polimérica na temperatura adequada ao processo, o contato com a bucha geraria troca térmica

por condução, aquecendo o molde e exigindo um sistema de arrefecimento mais robusto. Ainda, quando se trabalha com bicos de injeção que não possuem válvulas de retenção de fluxo, pode-se realizar o procedimento de descompressão, que consiste em um movimento linear do fuso em direção oposta ao bico, com curso programado, em ordem a evitar que o material dosado seja expelido quando do recuo da unidade de injeção.

2.5.2 Orientação Molecular na Etapa de Preenchimento

Como exposto anteriormente, o tempo de ciclo é de suma importância para a produção de peças injetadas. Todavia, deve-se buscar um equilíbrio entre o tempo para realizar as etapas desse ciclo e as propriedades finais desejadas para cada tipo de produto. É imprescindível, então, um entendimento sobre os efeitos de cada variável (e suas interações) sobre o comportamento do material processado e as propriedades finais da peça moldada, a fim de otimizar o processo. Esse entendimento ganha complexidade à medida que se processa materiais multifásicos ou compósitos.

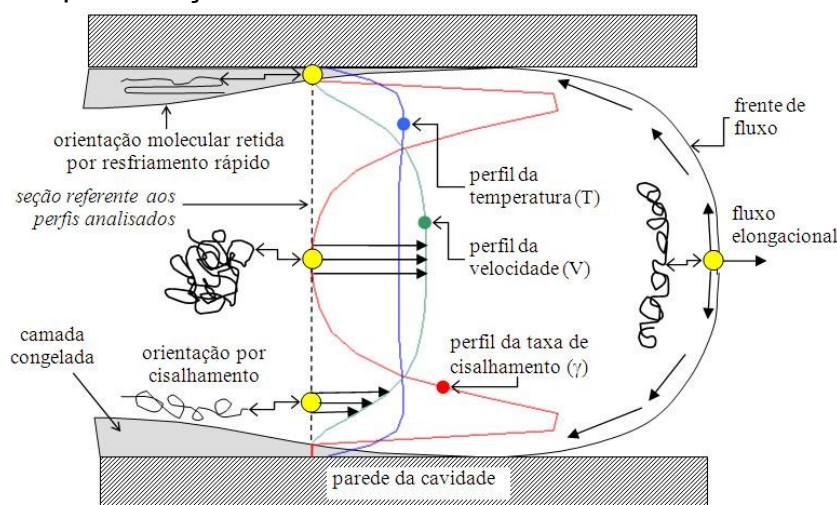
Durante o avanço da massa polimérica para os canais do molde, considerações importantes devem ser feitas acerca do comportamento desse fluxo. As tensões cisalhantes envolvidas, bem como a troca de calor são fatores peremptórios nas propriedades finais dos moldados, especialmente quando do processamento de compósitos poliméricos, onde a concentração, orientação, distribuição e dispersão das partículas na matriz estão diretamente ligadas ao comportamento do material. Dentre as variações de propriedades provocadas pelos parâmetros de processamento, a condutividade elétrica é significativamente afetada.

O tratamento teórico do fluxo do polímero fundido dentro do molde é bastante complexo, pois o regime de escoamento (fluxo) é transiente, não isotérmico, e o polímero fundido se comporta como um fluido não-Newtoniano, viscoelástico e compressível. Quanto mais pseudoplástico é um polímero, melhor será sua processabilidade, sendo as taxas de cisalhamento presentes no processo de moldagem por injeção na ordem de 10s^{-1} (HARADA, UEKI, 2012).

Devido às características viscoelásticas do fluido, a frente de fluxo da massa plastificada possui um formato de fonte (ou chafariz) quando preenche as

cavidades vazias de um molde. Essa analogia é realizada na literatura pelo fato de haver na frente de fluxo um perfil de velocidades, sendo que a massa possui velocidades maiores no centro, decrescendo até as paredes do canal, conforme ilustrado na Figura 22 (CRAWFORD, 1998; CAVALHEIRO, 2007; PANTANI *et al.*, 2005). A figura mostra também um esquema das conformações das cadeias poliméricas relativas ao perfil de taxa de cisalhamento em conjunto ao perfil de velocidade a que estão submetidas.

Figura 22 - Representação do fluxo de material na cavidade.



Fonte: CAVALHEIRO, 2007.

Villmow *et al.* (2008) produziram compósitos de policarbonato com nanotubos de carbono pelo processo de injeção e observaram através de microscopia por transmissão diferenças entre as microestruturas formadas na região da superfície e no interior das amostras. Os autores observaram um alinhamento preferencial dos nanotubos de carbono na região de contato com a parede da cavidade do molde, atribuídas às maiores taxas de cisalhamento ocorridas na região, congelando o estado orientado com a troca térmica ocorrida no molde, destruindo parcialmente a rede de contatos do aditivo condutor.

É importante salientar que durante o preenchimento o material que entra em contato com as paredes do molde é submetido a uma intensa troca de calor, fazendo com que uma fina camada polimérica solidifique, gerando a chamada "camada congelada". Concorrendo com o processo de resfriamento, há, perto desta superfície solidificada, uma grande geração de tensão cisalhante devido às diferenças de velocidade de camadas adjacentes. A tensão de cisalhamento

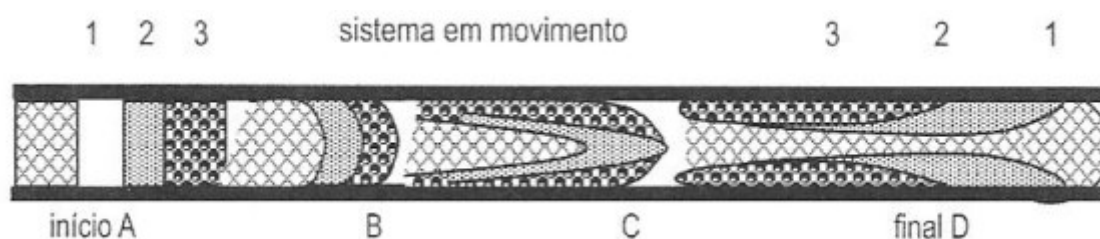
é nula no centro do perfil de fluxo e máxima na região próxima às paredes do molde.

Essas tensões cisalhantes podem tornar-se tão intensas de modo a equilibrar o calor transferido para o molde com o calor gerado durante o escoamento do material. O intenso fluxo cisalhante gerado, especialmente nas regiões próximas à camada congelada, provoca uma orientação molecular.

Dependendo da troca de calor com o molde, a espessura da camada orientada pode ser maior ou menor. Os principais parâmetros que afetam a espessura da camada congelada e grau de orientação são: velocidade de injeção, temperatura da massa plastificada, temperatura do molde e tipo de material injetado.

Entre as camadas solidificadas encontra-se a zona de escoamento, onde o material continua fluindo ao longo da cavidade. Um detalhamento maior da evolução da frente polimérica na etapa de preenchimento é apresentado na Figura 23, retratando, em etapas, a orientação provocada também pelo estiramento, conhecido como fluxo elongacional ou extensional (MANRICH, 2005). Observa-se na Figura 23 que durante o movimento, a massa escoava com velocidade maior no centro, e a frente de fluxo vai se depositando nas paredes do canal, gerando inversão de posições, conforme indicam as letras A, B, C e D para os blocos 1, 2 e 3 em diferentes estágios.

Figura 23 – Esquema de fluxo em fonte e formação da camada solidificada durante o processo de injeção.



Fonte: MANRICH, 2005.

2.5.3 Preparação e Injeção de Compósitos Condutores

Muitos trabalhos envolvendo nanotubos de carbono são observados quando se pesquisa compósitos poliméricos condutores de eletricidade. Apesar de alguns autores citarem como possíveis aplicações de produtos de uso

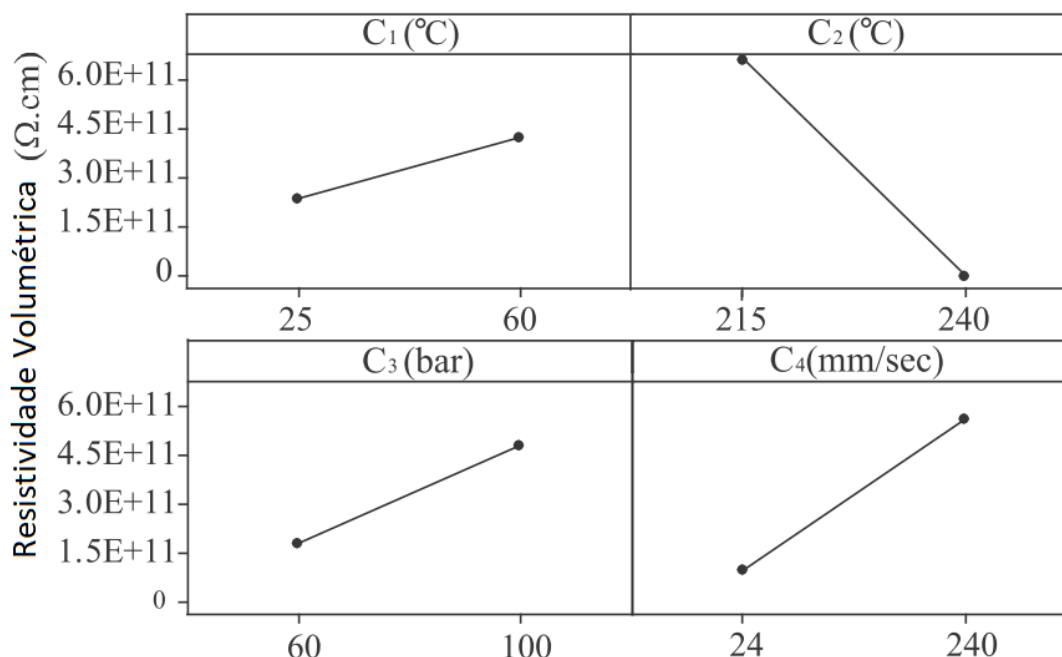
cotidiano, usualmente utilizam em seus trabalhos métodos de fabricação difíceis de serem utilizados para sua efetiva aplicação, restringindo o efetivo emprego desse material. Ao longo dos anos, o aumento do consumo de nanotubos, e novas técnicas de produção permitiram um decréscimo significativo em seu custo, propiciando que trabalhos que lidam com processamentos de larga escala, como é o caso da moldagem por injeção, pudessem ser viáveis.

Como mencionado, existem pelo menos três tipos principais de obtenção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade: mistura por solução, polimerização *in situ* e mistura por fusão. Sendo a proposta do trabalho a de utilizar o processamento por injeção, processo este que demanda grande quantidade de material, a mistura física da matriz e aditivos condutores se torna o método natural para a preparação dos compósitos. A mistura física simples, i.e. diretamente no funil da injetora, se torna inviável quando se trabalha com aditivos em escala nanométrica, visto a grande dificuldade de alcançar homogeneidade na distribuição e dispersão ao longo da matriz (MÜLLER *et al.*, 2011; WU, SHAW, 2004).

Mittal (2010) verificou que na mistura por fusão de CPCE, altas forças de cisalhamento e longos períodos de processamento favorecem a distribuição mais homogênea das partículas condutoras na matriz. Thiébaud e Gelin (2009) produziram compósitos de MWCNT/PP com bons resultados de dispersão do aditivo condutor utilizando mistura por fusão. Tjong, Liang e Bao (2007) concluíram que a utilização desse tipo de misturador com o emprego de altas taxas de cisalhamento resultam em baixos limiares de percolação (ARJMAND *et al.*, 2012; MIRONOV *et al.*, 2007).

Nos estudos de Mahmoodi *et al.* (2012), verificou-se um aumento da condutividade elétrica em compósitos de poliestireno com nanotubos de carbono com aumento da temperatura da massa e baixos níveis de velocidade de injeção, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24 – Influência dos parâmetros de injeção sobre a resistividade volumétrica de compósitos de PS/MWCNT.



Fonte: adaptado de MAHMOODI *et al.*, 2012.

Os autores explicam que a baixa temperatura da massa fundida do polímero provoca um aumento nas taxas cisalhantes ao longo do processo de injeção, induzindo um alinhamento nos nanotubos de carbono. Esse alinhamento reduz a probabilidade de contatos entre os aditivos condutores, levando ao aumento da resistividade elétrica. De forma análoga, baixas velocidades de injeção também induzem a menores taxas cisalhantes na moldagem, concluindo que maiores temperaturas de massa e menores velocidades de injeção contribuem para maior probabilidade da formação de uma rede com mais contatos entre os nanotubos de carbono, melhorando aspectos de condutividade e blindagem eletromagnética.

Em trabalho realizado com compósitos de policarbonato reforçados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, Villmow *et al.* (2008) perceberam variações de até seis ordens de grandeza na resistividade elétrica apenas com variações nos parâmetros de processamento. Dentre os fatores observados (pressão de recalque, velocidade de injeção, temperatura do molde e temperatura do fundido), os que causaram maior influência foram velocidade de injeção, seguida pela temperatura de injeção.

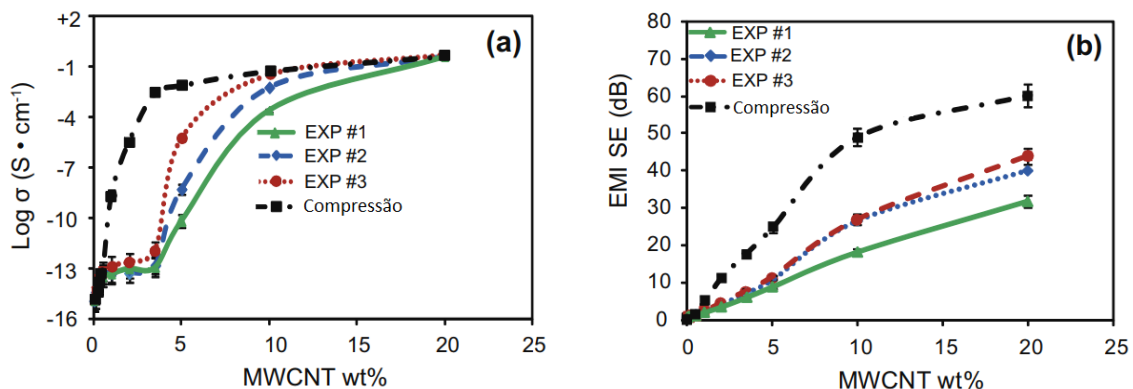
Corroborando com estes resultados, o estudo realizado por Lellinger *et al.* (2008) concluiu que os maiores valores de condutividade elétrica para compostos de policarbonato e poliamida reforçados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas são obtidos com uma combinação de alta temperatura de massa com baixas velocidades de injeção, sendo a temperatura de molde um fator pouco influente neste sistema.

Nagaoka *et al.* (2005) inferiram uma maior influência da temperatura do molde sobre propriedades mecânicas de blendas de PP do que a velocidade de injeção. Na investigação realizada por Čermák *et al.* (2005) em moldagem por injeção de polipropileno, concluiu-se que há uma forte influência da temperatura do molde sobre características morfológicas e mecânicas, seguido pelo parâmetro de pressão de recalque.

Tiusanen, Vlasveld e Vuorinen (2012) realizaram um trabalho de revisão sobre os efeitos dos parâmetros da moldagem por injeção sobre a resistividade de compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono, e concluíram que baixos valores de resistividade elétrica podem ser alcançados utilizando-se altas temperaturas de massa e baixas velocidades de injeção. Os autores também constataram que a região da camada congelada possui maior resistividade elétrica, fator este atribuído às altas taxas cisalhantes desenvolvidas nessa região, que promovem alinhamento dos aditivos, afetando o limiar de percolação.

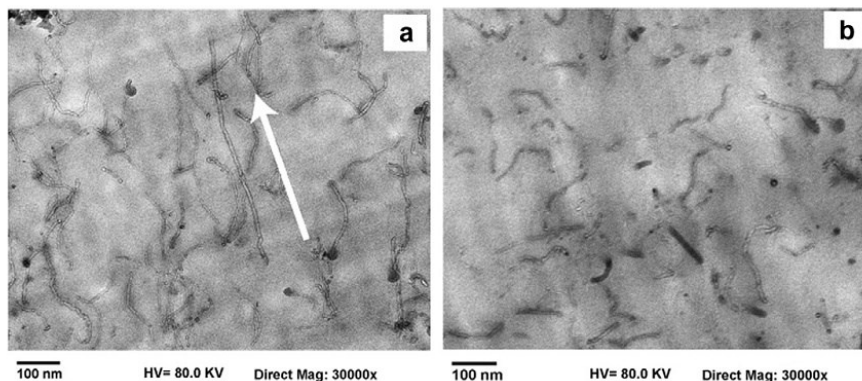
Arjmand *et al.* (2012) realizaram a comparação entre moldagem por compressão e injeção. O trabalho variou, no processo de injeção, a temperatura da massa e do molde, pressão de recalque e velocidade de injeção. Concluiu-se que os parâmetros mais relevantes em termos de blindagem eletromagnética e condutividade foram a temperatura da massa e velocidade de injeção (Figura 25). Também se inferiu que o alinhamento dos nanotubos de carbono na direção do fluxo de injeção provoca piores resultados quando comparados à moldagem por compressão, fruto de uma possível destruição na rede de percolação (Figura 26).

Figura 25 – Condutividade elétrica e EMI-SE para amostras de PS/MWCNT moldadas por compressão e injeção, com diferentes concentrações de aditivo condutor.



Fonte: adaptado de ARJMAND *et al.*, 2012.

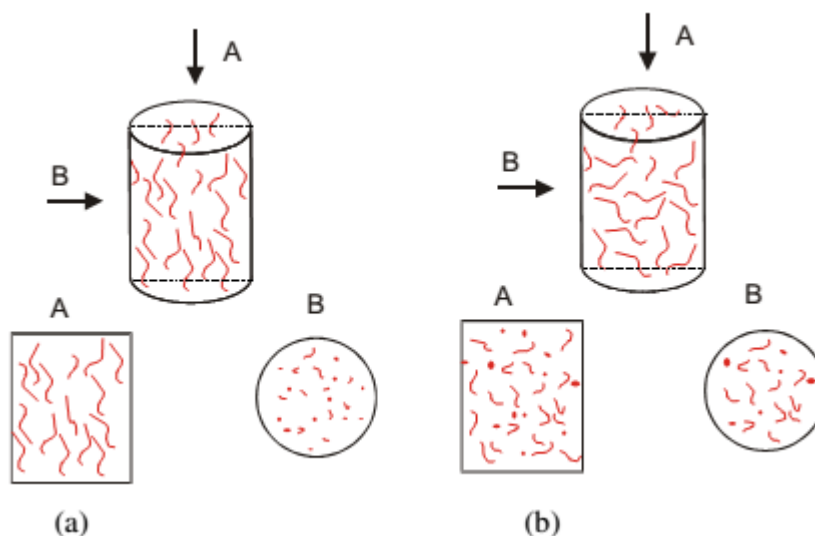
Figura 26 – Micrografias de transmissão, mostrando um alinhamento preferencial na direção do fluxo de injeção (a) e uma amostra moldada por compressão (b).



Fonte: ARJMAND *et al.*, 2012.

Pötschke, Bhattacharyya e Janke (2004) encontraram na microscopia de transmissão uma técnica adequada para caracterizar dispersão, grau de alinhamento dos nanotubos de carbono, bem como sua rede percolada em matriz de policarbonato. A Figura 27 mostra esquematicamente as possibilidades de distribuição em amostras extrudadas de PC/MWCNT e sua possível aparência nas micrografias de microscopia de transmissão.

Figura 27 – Ilustração dos efeitos do alinhamento de nanotubos em micrografias de transmissão obtidas de finas seções: (a) nanotubos alinhados e (b) nanotubos distribuídos aleatoriamente.



Fonte: PÖTSCHKE, BHATTACHARYYA, JANKE, 2004.

Percebe-se que no campo da moldagem por injeção a maior parte das publicações abordam alguns parâmetros de processamento com mais frequência por ter influência maior nas propriedades de compósitos poliméricos, mas negligenciam as condições globais dos parâmetros utilizados, tornando mais difícil uma conclusão satisfatória para a escolha de parâmetros mais relevantes.

2.5.3.1 Planejamento experimental para injeção de CPCE

Uma abordagem adequada para lidar com problemas com vários fatores que afetam as funções respostas analisadas é a aplicação de projetos experimentais fatoriais, os quais analisam não só os fatores independentemente, mas também o efeito de suas interações (MONTGOMERY, 2001).

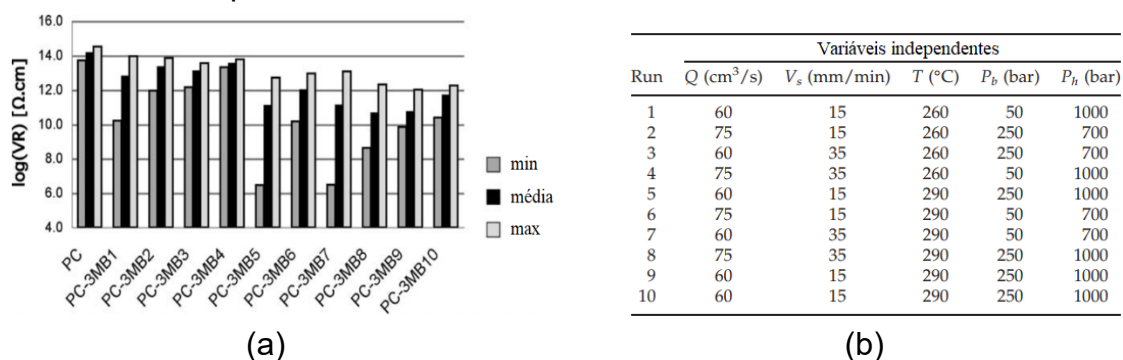
Os projetos fatoriais são utilizados na determinação de melhores condições de processo devido à análise de efeitos combinados entre fatores e a determinação de erros (sistemáticos ou aleatórios). Além disso, a determinação de equações de regressão possibilita a geração de superfícies de resposta, simulando as propriedades de interesse em qualquer ponto dentro dos limites avaliados (MONTGOMERY, 2001). Projetos fatoriais 2^k , onde k representa o número de fatores experimentais, são muito utilizados na determinação de melhores condições de processo. Como na moldagem por injeção, é comum a

ocorrência de uma quantidade razoável de fatores experimentais que possam influenciar no processo e, considerando a interação entre eles, um grande número de ensaios são necessários. Nesse sentido, o emprego de projetos fatoriais fracionados 2^{k-p} , onde p é geralmente 1 ou 2, pode reduzir de forma significativa o número de corridas experimentais, sem reduzir significativamente a qualidade da análise e a confiabilidade dos resultados.

Rios *et al.* (2011) realizaram estudo de injeção com diversos tipos de termoplásticos, analisando cinco parâmetros de processamento. Para tal, foi utilizado a técnica de delineamento experimental do tipo *screening*, onde dois níveis de cada parâmetro foram utilizados na forma reduzida de número de corridas, observando a interação entre fatores para determinar as suas contribuições em propriedades elétricas e mecânicas.

Apesar do reduzido número de ciclos, encontraram uma relação inversamente proporcional entre temperatura de injeção e resistividade, chegando à redução de quatro ordens de grandeza na resistividade com um aumento de 30°C na temperatura de injeção para compósitos de PBT/NTC (Figura 28). Talvez pelo elevado número de fatores e baixa quantidade de ensaios, não houve outra forte relação entre fatores e funções de resposta, seja nas propriedades mecânicas, quanto nas elétricas. Entretanto, foi possível chegar à conclusão que a variação dos parâmetros de injeção possui influência direta nas propriedades dos compósitos.

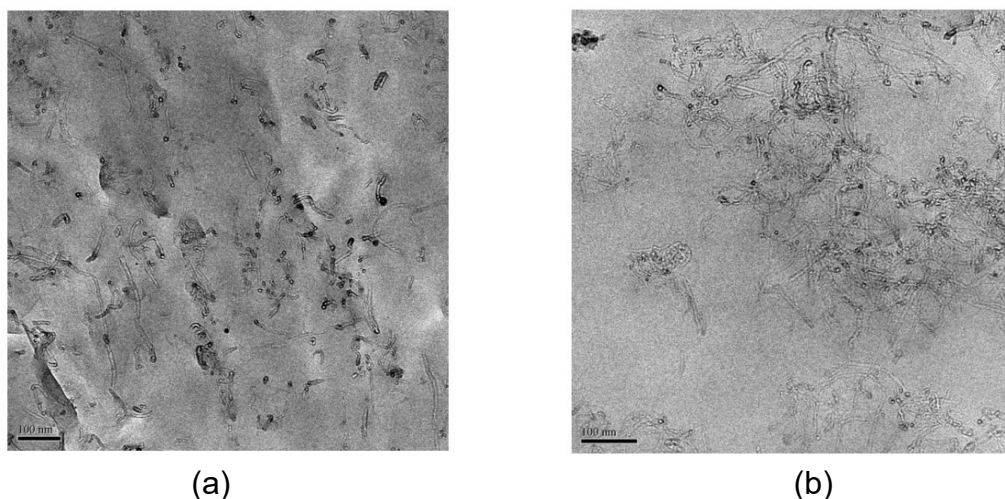
Figura 28 – Resultados de (a) resistividade elétrica em função de parâmetros de injeção para compósitos de PBT com 3% m de nanotubos de carbono. Em (b) o delineamento experimental utilizado é mostrado.



Fonte: adaptado de RIOS *et al.* (2011)

Nesse mesmo estudo também foi encontrada uma variação microestrutural na rede de percolação para uma mesma composição. A partir da Figura 29, é possível notar que para uma mesma composição os parâmetros de processo da moldagem por injeção podem influenciar significativamente sua microestrutura. Contudo, nesse estudo não é possível afirmar com precisão qual parâmetro teve influência mais relevante, vez que entre uma amostra e outra houve a variação significativa de ao menos dois deles, o que poderia ser atribuído a apenas uma variável, a contribuição isolada de ambas ou a interação entre elas.

Figura 29 – Micrografias de transmissão ilustrando amostras de PBT com 3%p. de *masterbach* de NTC contendo uma estrutura não conectada (a) e uma rede condutora (b).



Fonte: RIOS *et al.* (2011)

É notório na moldagem por injeção que muitas são as variáveis de controle de processo, e que a determinação dos principais fatores que influenciam as características de interesse seja uma tarefa difícil e crucial. Quando se estuda materiais compósitos poliméricos condutores de eletricidade, um outro nível de aleatoriedade é inserido no processo, vez que o tipo de aditivo, bem como sua concentração, distribuição e dispersão na matriz são fatores importantes no alcance da condutividade elétrica e, conseqüentemente, na blindagem eletromagnética desejadas.

Estudos na área de moldagem injeção de CPCE ainda são escassos na literatura, especialmente quando se trata de desenvolvimento de materiais para blindagem eletromagnética. A união de polipropileno de alto índice de fluidez e

nanotubos de carbono multiparedes formam um sistema interessante quando no desenvolvimento de CPCE, unindo características de processamento adequadas para moldagem por injeção com propriedades esperadas em aplicações que exigem a blindagem eletromagnética.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados são descritos a seguir. Destaca-se que os procedimentos experimentais se dividem em duas partes: inicialmente se compara os processos de moldagem por compressão e injeção com um conjunto fixo de parâmetros de processamento. Em seguida, um delineamento experimental é conduzido para avaliar a influência dos parâmetros de injeção frente às funções de respostas selecionadas.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matriz Polimérica

O polipropileno utilizado como matriz polimérica consistiu em um tipo (ou *grade*) de homopolímero, comercializado pela empresa Braskem, adequado para o processo de moldagem por injeção, indicado para a utilização em compósitos e que possui alto índice de fluidez (referência H 107).

Após a determinação dos parâmetros adequados de mistura, um comparativo com relação à condutividade elétrica de compósitos com dois tipos de matrizes de polipropileno foi conduzido. O objetivo foi verificar possíveis diferenças advindas do uso de uma matriz com maior índice de fluidez. Para tanto, dois *grades* comerciais de polipropileno foram comparados, sendo o polipropileno Braskem H503 o contratipo. A Tabela 4 apresenta as propriedades dos dois polímeros utilizados.

Tabela 4 – Relação comparativa de propriedades dos polipropilenos

Propriedade	Método ASTM	PP	
		Homopolímero Braskem H503	Homopolímero Braskem H107
Índice de Fluidez (g/10min)	D-1238-L	3,5	80
Densidade (g/cm ³)	D-792A	0,905	0,905
Módulo de Flexão (GPa)	D-790	1,47	1,49
Resistência a Tração no Escoamento (MPa)	D-638	35	37
Resistência ao Impacto IZOD (J/m)	D-256-A	36	21
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg (°C)	D-1525	155	153

Fonte: Ficha técnica Braskem, disponível em (<https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=296>) - acessado em junho de 2023.

3.1.2 Aditivo Condutor

Neste trabalho, foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas NC7000, adquiridos da empresa Nanocyl. A escolha se deu por suas características condutoras, elevada pureza, razão de aspecto e área superficial apresentada, conforme demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades do nanotubo de carbono Nanocyl NC7000.

Propriedades	Faixa de valores
Área Superficial (m ² /g)	250-300
Resistividade volumétrica (ohm.cm ⁻¹)	10 ⁻⁴
Pureza de Carbono (%)	90
Óxidos de Metais de Transição (%)	< 1
Diâmetro médio (nm)	9,5
Comprimento médio (um)	1,5

Fonte: Ficha técnica Nanocyl, disponível em <https://www.nanocyl.com/download/tds-nc7000/> - acessado em junho de 2023.

3.2 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram obtidos utilizando-se um misturador Thermo Scientific HAAKE PolyLab Rheomix QC System), que possui rotores do tipo rolos (“*roller rotors*” R600), sendo posteriormente granulados em moinho, sob condições constantes de processamento para todas as concentrações. O uso do reômetro de torque para a produção dos nanocompósitos implica na escolha de parâmetros apropriados para seu processamento. Nesta etapa do trabalho realizou-se um estudo das condições mais adequadas para a produção de CPCE. Na literatura, encontra-se bastante variação nos parâmetros quando da utilização de reômetro de torque na produção das misturas. A Tabela 6 ilustra a variação nos parâmetros temperatura, rotação e tempo de mistura, para a mistura física de sistemas similares reportados na literatura.

Tabela 6 – Relação de parâmetros de preparação de misturas de compósitos poliméricos condutores.

Autores	Ano da publicação	Sistema	Equipamento de preparação	Temperatura	Velocidade	Tempo
				da Massa (°C)	do fuso (rpm)	
Al-Saleh	2008	PP/OS/CB	Haake Rheomix series 600 batch mixer	200	50	13
Arjmand	2011	PC/MWCNT	Haake rheomix series 600 batch mixer	300	50	5
Boudenne	2005	PP/Cu	Haake– PolyLab	180	25	12
Tjong	2007	PP/MWCNT	Haake mixer	200	200	15
Yang	2005	CNF/LCP	Haake Rheomixer 600	285	20	15
Al-Saleh	2009	PP/Masterbatch PP/MWCNT	Haake (Thermo Scientific, Germany)	200	50	8
Silva	2013	PU/CNT	Haake Rheomix series 600	180	50	15
Zhang	2009	PA6/PP/MWCNT	Haake RC90 Rheometer	230	50	5
Taraghi	2012	PP/MWCNT	Haake Rheomix, HBI SYS90, Germany	180	120	10
Kumar	2017	PC/GNP	Twin-screw mixer from Thermo Scientific HAAKE PolyLab	300	-	15
Bagotia	2019	PC/EMA-GCNT	HAAKE MINILAB II	300	100	5
Banks-Sills	2016	PMMA/CNT	HAAKE Rheomex PTW16 OS	240	-	-
Bagotia	2017	PC/EMA-GCNT	HAAKE Minilab II	270	100	5
Bagotia	2019	PC/EMA PC/MWCNT	HAAKE Minilab II	270	100	5

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

De acordo com as referências bibliográficas pesquisadas, utilizou-se uma variação de parâmetros para a mistura dos materiais, em ordem a obter a condição de maior homogeneidade possível, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros utilizados na fabricação dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade.

Parâmetros	Faixa de valores
Velocidade dos rotores (tipo sigma)	60-90 rpm
Temperatura da câmara	190 °C
Tempo total de mistura	5-20 minutos

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para eliminar problemas advindos de umidade, o PP e aditivo condutor foram deixados em estufa a 70°C por 24 horas. Inicialmente, foi realizada a adição da matriz e aguardou-se a estabilização do torque. Posteriormente, os nanotubos foram adicionados gradualmente até que a proporção pretendida da mistura fosse atingida. Após o término do tempo programado, as amostras foram retiradas manualmente dos rotores e moídas em seguida.

Como os fenômenos que governam as propriedades dos materiais compósitos dependem das características volumétrica pelas quais os aditivos se distribuem na matriz, faz-se necessária a comparação entre as densidades dos materiais utilizados no sistema. Desta forma, a Tabela 8 ilustra a correlação entre percentuais em massa e volumétrico, considerando que a massa específica do polipropileno equivale a 0,905 g/cm³ e a do nanotubo de carbono utilizado reportado a 2,15g/cm³ (MERLINI, 2017). Ao longo do trabalho, são utilizados os percentuais em massa do aditivo condutor na matriz.

Tabela 8 – Conversão de percentuais em massa e volume para o sistema PP/MWCNT com nanotubos Nanocyl NC7000.

% em massa	% em volume
0,5	0,21
1,0	0,42
3,0	1,29
5,0	2,17
7,0	3,07
10,0	4,47

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.3 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO

Após misturar os materiais no reômetro de torque, os compósitos foram granulados e moldados por compressão a uma pressão de 15MPa, temperatura de 190°C, por 5min, e posterior resfriamento à temperatura ambiente, ainda sob pressão. Utilizou-se uma prensa hidráulica manual Bovenau com sistema de aquecimento das placas.

A moldagem por compressão foi utilizada para realizar avaliações preliminares e direcionar os experimentos via injeção de forma otimizada. Para cada concentração de aditivo, três placas foram geradas.

3.4 DETERMINAÇÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO NOS CPCE

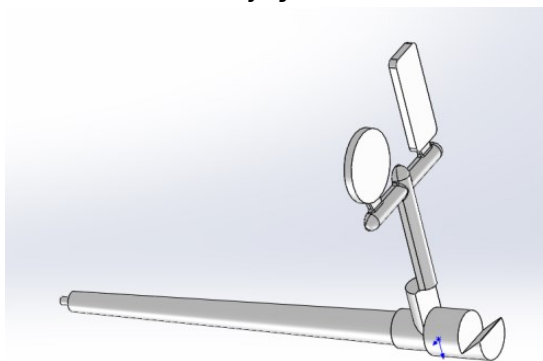
O limiar de percolação dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade foi avaliado, inicialmente, em amostras fabricadas via moldagem por compressão, em ordem a reduzir a quantidade de experimentos no processo de injeção devido à grande quantidade de variáveis. Desta forma, foram avaliadas amostras com quantidades progressivas de NTC na matriz polimérica, partindo de 0,5% até 10% em massa. O limiar de percolação foi calculado através do ensaio de condutividade elétrica.

Após delimitados os valores dos limiares, os níveis de aditivo condutor foram avaliados na moldagem por injeção, sob diferentes condições de processamento.

3.5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Os compósitos preparados via moldagem por injeção foram obtidos utilizando-se uma injetora Arburg AllRounder 320S 50T, localizada no laboratório de materiais (LabMat), da UFSC. As dimensões dos corpos de prova foram estabelecidas de acordo com os requisitos para posteriores ensaios de caracterização, como ensaio de blindagem eletromagnética, ensaio dinâmico-mecânico e condutividade elétrica. Assim, projetou-se dois corpos de prova para serem obtidos em cada ciclo de injeção, um em formato de disco, para a caracterização de propriedades elétricas e outro em formato de barra, para caracterização de propriedades mecânica, elétrica e de blindagem eletromagnética, conforme ilustrado na Figura 30.

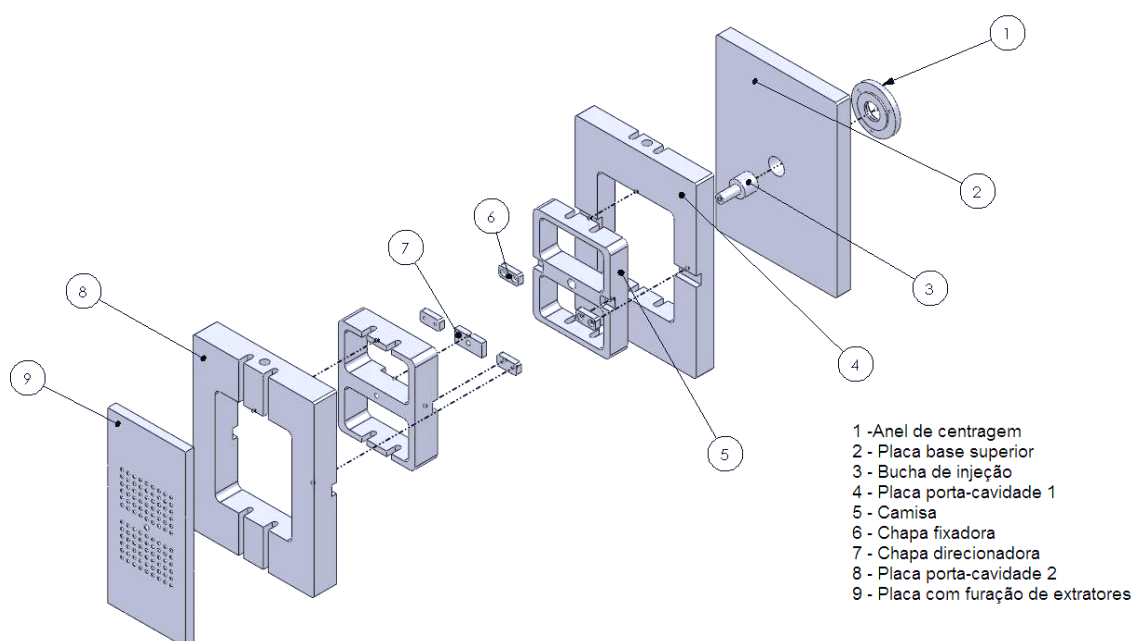
Figura 30 – Ilustração em CAD da geometria dos corpos de prova e canais de injeção.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A fim de obter o correto dimensionamento após o processo de injeção, aspectos como retração do material e limitações da geometria da placa extratora do porta-moldes disponível nas instalações do Laboratório NIMMA da UFSC foram considerados no projeto das amostras. O porta-moldes para a confecção do inserto está mostrado na Figura 31.

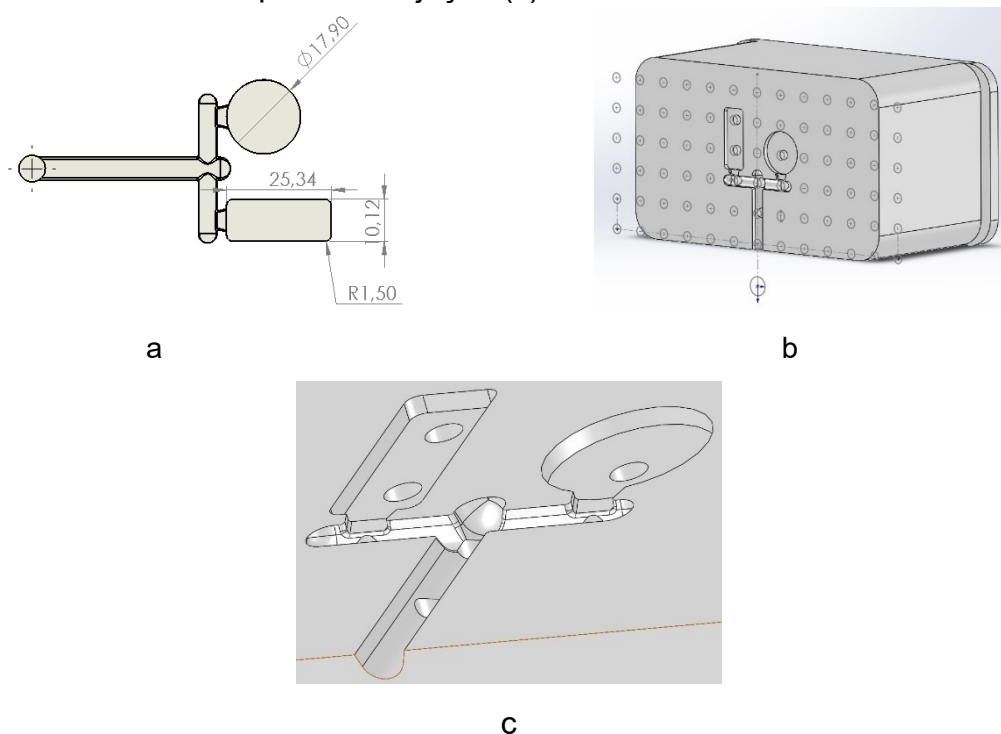
Figura 31 – Porta-moldes do laboratório NIMMA (UFSC) utilizado para projeto do inserto metálico.



Fonte: acervo do NIMMA

Assim, as dimensões dos corpos de prova foram definidas, conforme ilustrado na Figura 32a. Para realização da injeção, foi projetado um inserto metálico que permitisse a produção dos dois corpos de prova por ciclo, considerando as limitações da geometria, como no caso da placa extratora, bem como restrição na quantidade de material disponível, conforme mostrado na Figura 32b. Foi utilizado o ponto de entrada do tipo leque para propiciar uma frente de fluxo mais uniforme, como ilustrado na Figura 32c. Foram preparados em torno de 500g de material para cada composição para possibilitar a injeção de uma quantidade suficiente de amostras, com garantia de homogeneidade da mistura.

Figura 32 - Projeto dos corpos de prova injetados, ambos com espessura pós processamento de 2mm (a) e do inserto metálico utilizado no porta-moldes (b), com detalhamento do ponto de injeção (c).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os corpos de prova foram modelados com auxílio do software SolidWorks®, e a fabricação do inserto metálico em um centro de usinagem Diplomat SkyBull 600.

3.5.1 Procedimento de injeção e escolha dos parâmetros

Antes de realizar a moldagem dos compósitos de PP/NTC, foram realizados testes preliminares de moldagem por injeção somente com PP. Para verificar o conjunto adequado de parâmetros de processamento, realizou-se o preenchimento progressivo da cavidade em sucessivos ciclos de injeção, até que atingido o preenchimento completo da cavidade, seguido por ajustes em velocidade de injeção e pressão de recalque. A temperatura de injeção foi definida de acordo com recomendação do fabricante do polipropileno.

De acordo com a revisão bibliográfica e experiências anteriores, dos parâmetros envolvidos na moldagem por injeção, os mais relevantes para este estudo são: a **velocidade de injeção**, a **temperatura de injeção** e a **pressão de recalque**. Os testes preliminares de injeção indicaram os limites para

obtenção de corpos de prova no processo, considerando uma análise dimensional e de massa dos corpos de prova.

A variação dos parâmetros de injeção dos compósitos seguiu um projeto fatorial completo e em blocos. Os níveis foram definidos de acordo com valores usuais aplicados à matriz de polipropileno e também considerando restrições da máquina injetora, almejando estudar uma janela de processamento dentro das faixas definidas.

Os fatores e seus níveis são mostrados na Tabela 9. Além dos parâmetros de injeção, outro fator de variação é o percentual de nanotubos na matriz polimérica.

Tabela 9 – Projeto fatorial completo utilizado na injeção dos corpos de prova.

Fatores	Unidade	Níveis	Baixo	Intermediário	Alto
Temperatura de Injeção (T)	°C	3	190	200	220
Velocidade de Injeção (Vi)*	mm/s	3	20	60	150
Pressão de recalque (Pr)	bar	2	280	-	700

*Diâmetro do fuso da injetora = 35mm.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O projeto fatorial foi executado considerando a técnica de blocos, onde após estabelecido um nível de temperatura, os outros dois fatores foram variados nos seus diferentes níveis. Desta forma, foi evitado um excessivo tempo de permanência do material no conjunto cilindro/rosca quando da modificação da temperatura, a fim de evitar degradação dos compósitos.

No processo de injeção de cada concentração de aditivo, desconsiderou-se os cinco primeiros ciclos para evitar a análise de material contaminado. A quantidade de material preparada para cada concentração permitiu replicar pelo menos uma vez cada condição estabelecida. Os demais parâmetros de injeção, que se mantiveram fixos ao longo da produção dos corpos de prova estão demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de injeção utilizados para a produção dos corpos de prova.

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura do molde de Injeção	°C	32
Volume de dosagem	cm ³	10,6
Contrapressão de dosagem	bar	80
Velocidade periférica do fuso	mm/s	200
Descompressão	cm ³	4,8
Tempo de recalque	s	4
Tempo de resfriamento	s	15
Força de fechamento de molde	kN	450

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Índice de Fluidez

A análise de índice de fluidez foi conduzida seguindo a norma ASTM D1238, utilizando o equipamento Melt Flow Pan 400E, da empresa Panambra. A rotina de ensaio consistiu em submeter as amostras a temperatura de 230°C e sob massa de 2,16kg. Ao menos três medidas para cada composição foram realizadas.

3.6.2 Microscopia Eletrônica

3.6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-FEG)

A avaliação da microestrutura dos aditivos, bem como sua dispersão, distribuição e direcionamentos preferenciais ao longo da matriz polimérica foram realizadas por SEM-FEG. A preparação das amostras se deu através da fratura criogênica. Os corpos de prova em forma de barra foram submersos em nitrogênio líquido por cerca de 60 segundos, e posteriormente fraturados na direção transversal em relação ao seu maior eixo. A análise fractográfica se deu nas duas metades das amostras seccionadas.

As amostras foram então metalizadas com uma camada de ouro em um metalizador Leica EM SCD 500 e então analisadas no microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, modelo JEOL JSM-6701F, utilizando a técnica de elétrons secundários, a 10kV e distância de trabalho (WD) próxima a 6mm.

Os equipamentos estão localizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.6.2.2 *Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)*

A microestrutura dos compósitos de PP/MWCNT foi também analisada via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), buscando observar a influência dos parâmetros de injeção na distribuição dos aditivos.

Para tal, seccionou-se manualmente as amostras injetadas no sentido longitudinal à direção do fluxo de injeção para preparar a amostra para a Ultramicrotomia criogênica (temperatura de -80°C). Nesta obteve-se seções ultrafinas no sentido do fluxo de injeção, com espessura da ordem de 70nm, através da utilização de lâminas de corte de vidro.

O microscópio de transmissão utilizado foi o modelo Jeol JEM-1011, com aceleração de elétrons de 100kV, também localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.6.3 **Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)**

A técnica é utilizada para averiguar respostas viscoelásticas de materiais quando submetidos a esforços ou deformações cíclicas programadas. É possível verificar o módulo complexo (de perda e de armazenamento), bem como temperaturas de transição (como T_g e T_m), e prováveis transições secundárias. A grande sensibilidade da técnica permite avaliar as mudanças térmicas e mecânicas decorrentes de pequenas variações na morfologia e estrutura cristalina das amostras injetadas com diferentes parâmetros de processo.

Para a avaliação das propriedades viscoelásticas dos compósitos condutores, utilizou-se do equipamento DMA Q800, da TA Instruments, com a configuração *single cantilêver*, localizado no Núcleo de Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA). Os parâmetros para a execução da rotina de análise foram os seguintes: equilíbrio da temperatura em -30°C , com isoterma de 1 minuto, taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 150°C , deformação de 0,5%, com frequência de 1Hz.

3.6.4 Condutividade Elétrica

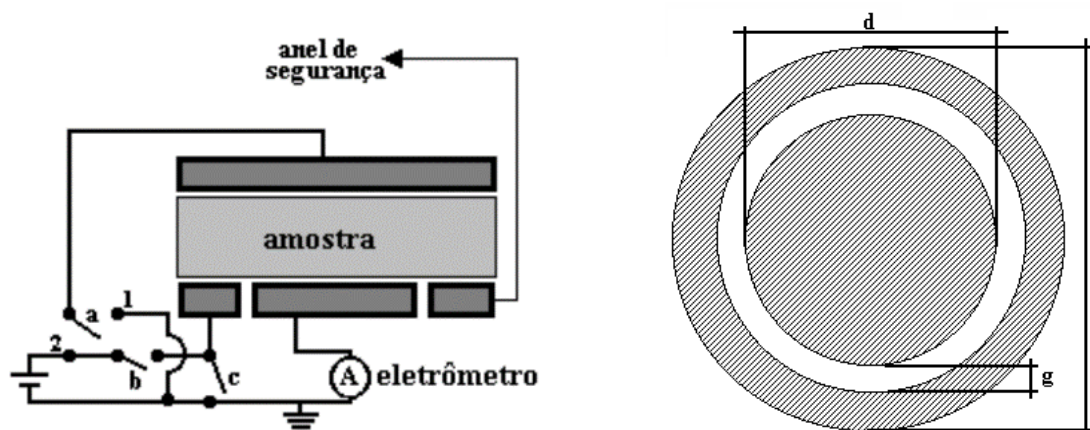
A condutividade elétrica dos compósitos preparados pela moldagem por compressão e injeção foi medida por dois métodos complementares:

- método de duas pontas: para amostras com condutividade até 10^{-8} S/cm;
- método de quatro pontas: para amostras com condutividade acima de 10^{-8} S/cm.

3.6.4.1 Método Padrão Duas Pontas – Método do Eletrômetro

A condutividade pelo método padrão de duas pontas foi obtida através do uso de um eletrômetro (Figura 33).

Figura 33 – Ilustração do método eletrômetro para medição da condutividade elétrica.



Fonte: adaptado de GIROTTO, SANTOS, 2002.

A resistividade é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = \frac{(d+g)^2\pi}{4} \frac{V}{I} \quad (1)$$

Onde:

ρ = Resistividade elétrica, $\Omega \cdot \text{cm}$

w = Espessura da amostra, cm

V = Tensão, V

I = Corrente elétrica, A

A condutividade elétrica é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Onde:

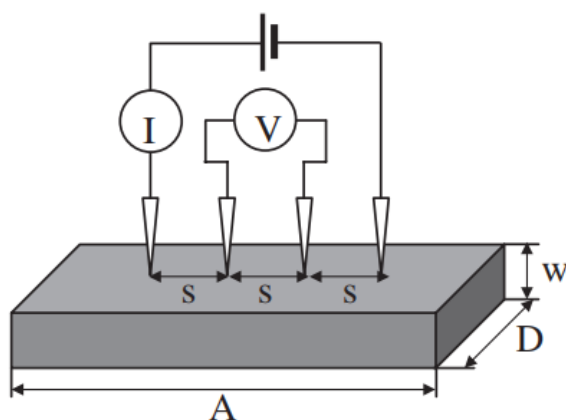
σ = Condutividade elétrica do material

ρ = Resistividade elétrica do material

3.6.4.2 Métodos Padrão de Quatro Pontas

Neste método, a corrente é aplicada entre os terminais externos e a tensão é medida entre os terminais internos, como mostrado na Figura 34. O método padrão de quatro pontas foi utilizado para avaliar a condutividade elétrica dos aditivos e dos compósitos com condutividade acima 10^{-8} S/cm.

Figura 34 – Ilustração do arranjo para as medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas



Fonte: MIRONOV *et al.*, 2007.

A condutividade elétrica é calculada a partir da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{w} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (3)$$

Onde:

σ = Condutividade elétrica, S/cm

I = Corrente elétrica, A

w = Espessura da amostra, cm

V = Voltagem, V

Para avaliar a condição de cada mistura com relação à sua habilidade de condução de elétrons, foi utilizado um eletrômetro Keithley, modelo 6517^a, localizado no Laboratório de Polímeros e compósitos (POLICOM) da UFSC.

3.6.5 Blindagem contra Interferência Eletromagnética (EMI-SE)

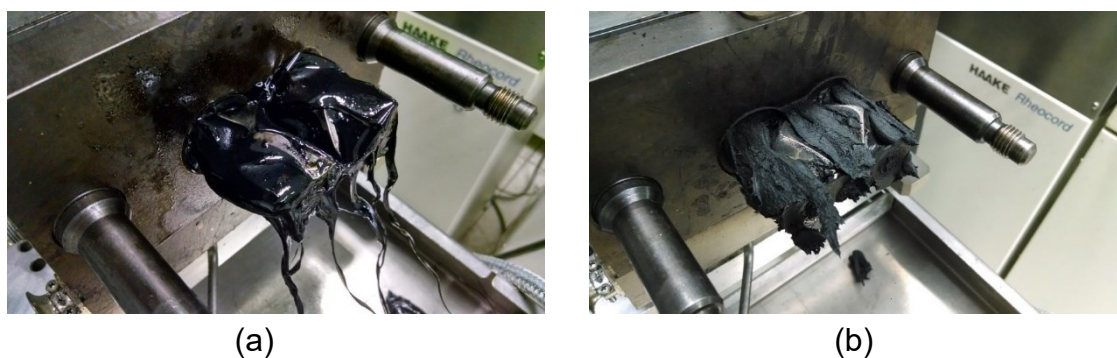
Para avaliar a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente, foi utilizado um guia de ondas, acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da AgilentCo., localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Esse sistema de medição serve para confinar ondas eletromagnéticas em um espaço fechado, sendo que os campos se propagam nesse guia por meio de reflexão nas paredes internas do mesmo (consideradas condutores perfeitos). A amostra é colocada no interior do guia e avalia-se a atenuação apresentada entre os sinais aplicados e emitidos por esta (SCHETTINI, 2011). A avaliação foi realizada com radiação na faixa de frequências entre 8,2 e 12,4 GHz, correspondente à banda X.

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE

O uso do reômetro de torque para a produção dos nanocompósitos implica na escolha de parâmetros para seu processamento. Na literatura, encontra-se bastante variação dos parâmetros quando da utilização de reômetro de torque na produção das misturas, conforme já ilustrado na Tabela 6. É interessante registrar que independentemente das condições escolhidas para realizar as misturas, é notório, mesmo que visualmente, a grande influência dos nanotubos de carbono nas propriedades reológicas dos compósitos. A Figura 35 demonstra duas misturas após a retirada da câmara em amostras com 1% e 10% em massa de NTC.

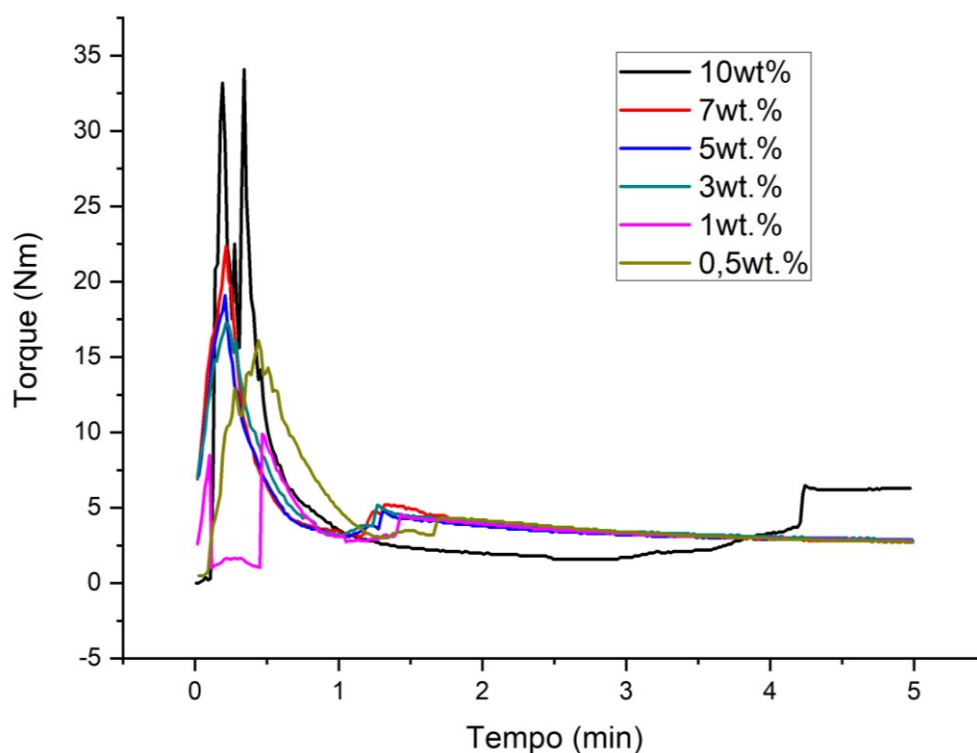
Figura 35 – Produção dos compósitos em reômetro de torque com rotores do tipo sigma. Amostras com (a) 1% e (b) 10% em massa de nanotubos de carbono.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Inicialmente foram preparadas misturas utilizando-se tempo de mistura de 5 minutos com alta taxa cisalhante (rotação de 90rpm). A Figura 36 ilustra as curvas de torque *versus* tempo para misturas com concentrações de 0,5 a 7% em massa de NTC. No início da curva, observa-se o torque correspondente à etapa de adição do polipropileno no misturador, ocorrendo um decréscimo à medida que sua temperatura se eleva e a plastificação ocorra, até atingir a temperatura de processamento programada. Em aproximadamente 1 min e 30 s, ocorre um aumento do torque devido a adição dos NTCs na massa de material polimérico.

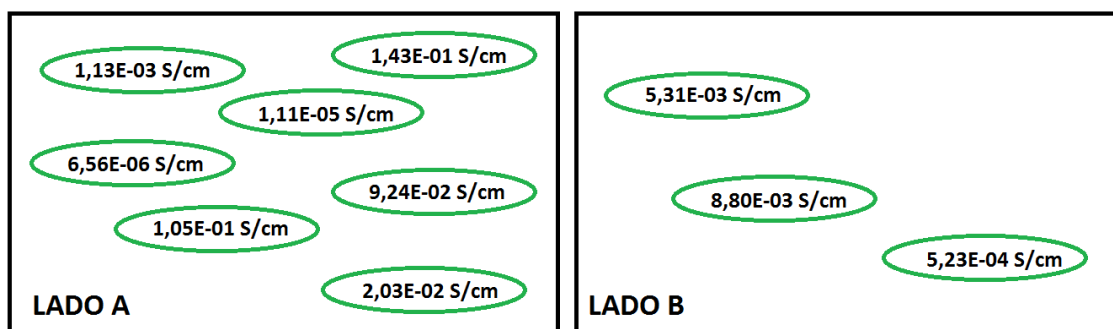
Figura 36 – Curva de torque de misturas físicas de PP+NTC com diferentes concentrações de aditivos.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para a determinação da eficácia da metodologia de produção dos compósitos, foi realizada a avaliação da condutividade elétrica por ambos os métodos de medição, dois e quatro pontos. Devido à quantidade de material requerida para o processo de injeção ser muito grande, as amostras foram produzidas, inicialmente, por moldagem por compressão, sob condições constantes de processo. Constatou-se altos valores de condutividade elétrica (iguais ou maiores a 10^{-2} S/cm) em amostras com teor igual ou superior a 3% em massa de CNT. Entretanto, observou-se variações de condutividade elétrica de até cinco ordens de grandeza em diferentes regiões medidas nas amostras, conforme ilustrado no esquema da Figura 37. Atribuiu-se a este comportamento à má dispersão e distribuição dos nanotubos de carbono na matriz de PP, relacionado ao método de mistura.

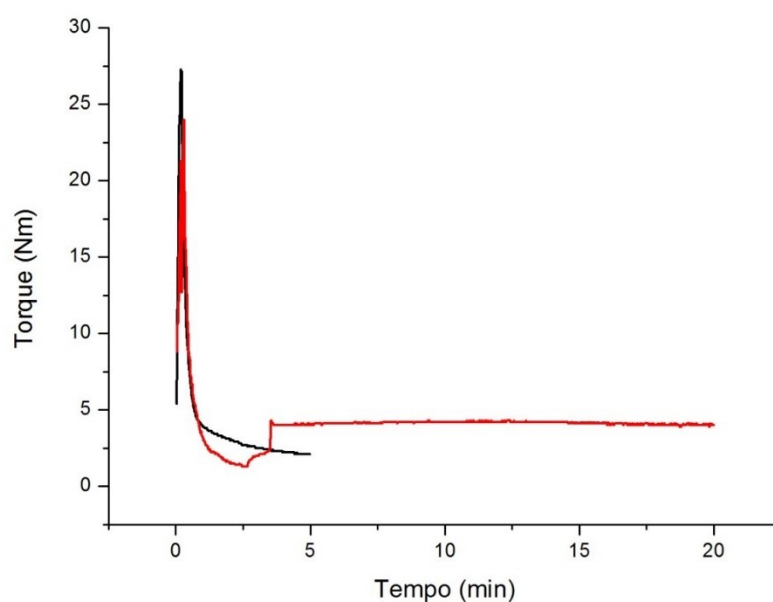
Figura 37 – Representação esquemática de corpos de prova, ilustrando os valores de condutividade observados em uma amostra contendo 5% em massa de NTC, produzida pela mistura dos materiais em reômetro de torque e em seguida moldada por compressão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para contornar o problema da falta de homogeneidade nas propriedades dos CPCE, foi necessário realizar um estudo na literatura a respeito dos parâmetros de processamento para obtenção de compósitos condutores. A combinação de 60rpm, 190°C e 20min promoveu melhores resultados em termos de homogeneidade, bem como maior facilidade operacional para obtenção de grandes quantidades de material para a etapa de injeção. A Figura 38 ilustra o comportamento de torque ao longo do tempo de mistura para duas misturas contendo o mesmo teor de nanotubos de carbono (7%*m*).

Figura 38 – Variação de torque ao longo do tempo na preparação de CPCE com 7% em massa de NTC.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Observa-se, nessas curvas, que a mistura preparada com tempo de 5 minutos não atingiu um patamar de torque, como ocorre na amostra preparada com maior tempo. Esse comportamento pode ter contribuído para a dispersão dos resultados de condutividade elétrica. Ressalta-se que o tempo de mistura para a produção dos compósitos é o tempo total, considerando as etapas de adição do polipropileno e posteriormente do aditivo condutor.

Na configuração com maior tempo de mistura, os resultados de condutividade elétrica se mostraram homogêneos ao longo das amostras quando comparados com o primeiro teste, sendo essa a selecionada para a produção do quantitativo necessário para as etapas seguintes da pesquisa. Os resultados são demonstrados nos capítulos seguintes.

4.1.1 Comparativo com polipropilenos de diferentes índices de fluidez

A Figura 39 apresenta a variação de condutividade elétrica em função da concentração de NTC para compósitos contendo polipropileno com diferentes índices de fluidez. Nota-se que os valores de condutividade elétrica para ambos os compósitos não diferem significativamente.

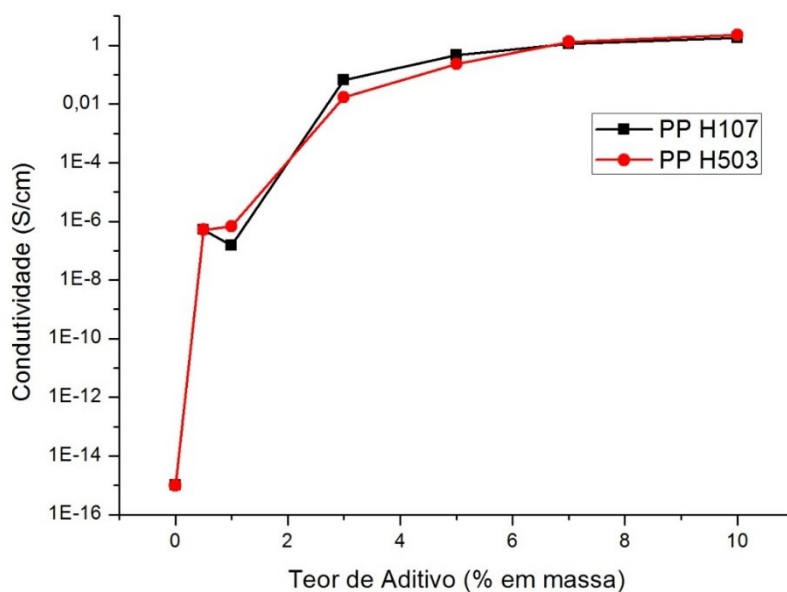
Como esperado, a condutividade elétrica aumenta em função do teor de aditivo condutor. Com 0,5%*m* de nanotubos de carbono, há um aumento de 9 ordens de grandeza na condutividade elétrica, atingindo-se valores próximos à 1 S/cm a partir de 5%*m* de NTC. Variações na condutividade elétrica de 14 ordens de grandeza são observados para as amostras contendo 3%*m* (1,66%*vol*) de NTC em comparação à amostra de PP sem aditivo condutor. A Tabela 11 demonstra os valores das médias de condutividade elétrica e respectivos desvios padrão para cada tipo de matriz.

Tabela 11 – Variação da condutividade elétrica em função do teor de NTC para matrizes de polipropilenos com diferentes índices de fluidez.

%m CNT	Condutividade (S/cm)			
	PP H107	Desvio Padrão	PP H503	Desvio Padrão
0	1,00E-15	0	1,00E-15	0
0,5	5,20E-07	9,20E-08	7,04E-07	5,76E-08
1	1,53E-07	4,28E-08	6,72E-07	3,42E-08
3	6,61E-02	7,24E-03	1,69E-02	4,09E-03
5	4,58E-01	5,18E-02	2,35E-01	1,92E-02
7	1,12E+00	5,28E-02	1,34E+00	2,19E-02
10	1,82E+00	2,45E-02	2,31E+00	3,27E-02

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 39 – Variação da condutividade elétrica em função da concentração de NTC para as matrizes de polipropilenos homopolímeros com diferentes índices de fluidez.



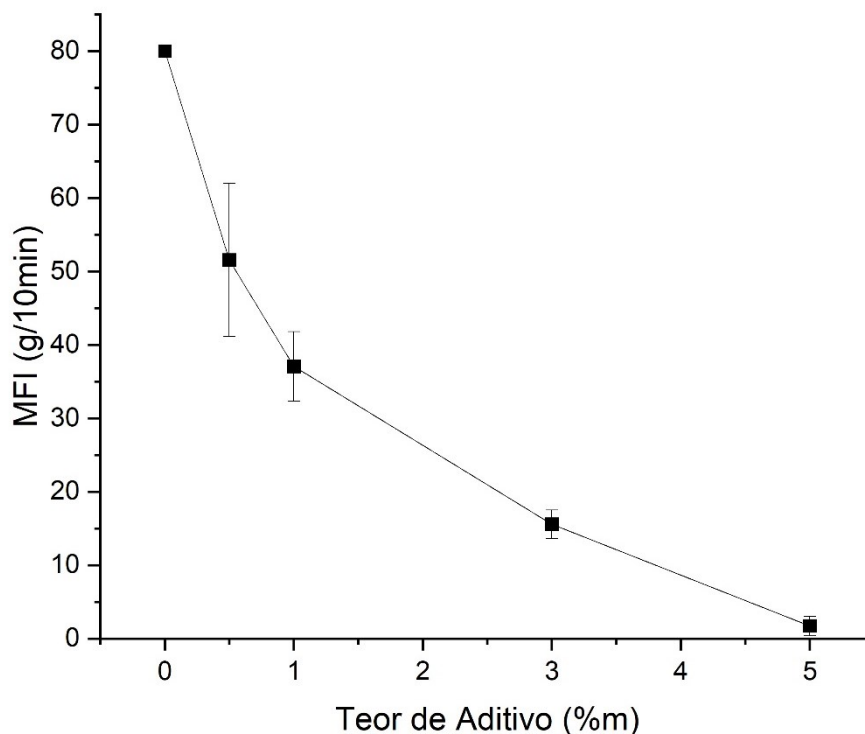
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os resultados do comparativo de condutividade elétrica não evidenciaram elementos que correlacionem o efeito do índice de fluidez da matriz com esta propriedade. Considerando que haja um impacto negativo dos NTC sobre a viscosidade dos CPCE, o polipropileno com alto índice de fluidez (H107) se mostra a escolha mais adequada para a produção de compósitos condutores, visando a fabricação de componentes pela moldagem por injeção.

4.1.2 Índice de fluidez do CPCE

Como observado na seção 2.4.2.1, a adição de nanotubos de carbono induz grandes mudanças nas propriedades reológicas da matriz polimérica. A Figura 40 apresenta o índice de fluidez do PP H107 e dos compósitos contendo diferentes concentrações de NTC. Para as amostras contendo 0,5%_m (0,27%_{vol}) de NTC, observa-se uma redução de 20% do índice de fluidez em relação à matriz de polipropileno. Nas condições de ensaio (temperatura de 230°C e massa de 2,160kg), não foi possível obter resultados em amostra com teores maiores do que 5%_m, pois o material não escoava mais.

Figura 40 – Ensaio de índice de fluidez para CPCE de polipropileno com nanotubos de carbono sob diferentes concentrações.



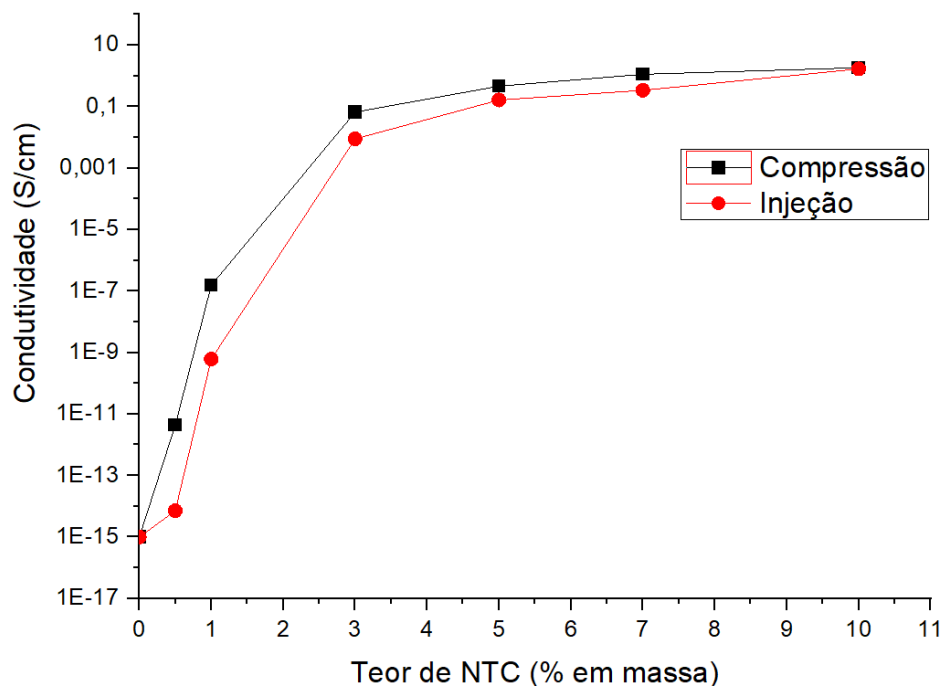
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

4.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE FABRICADOS POR MOLDAGEM POR INJEÇÃO

4.2.1 Condutividade Elétrica dos Compósitos Condutores e Determinação do Limiar de Percolação: Compressão X Moldagem Por Injeção

A Figura 41 apresenta a condutividade elétrica em função do teor de aditivo condutor e tipo do processamento empregado. Neste primeiro comparativo, as condições de parâmetros de injeção foram mantidas constantes para avaliar os resultados em relação a moldagem por compressão. Desta forma, a temperatura de injeção utilizada foi de 200°C, a velocidade de injeção foi de 60mm/s e a pressão de recalque de 700bar. Nota-se, como esperado, uma forte correlação entre percentual de nanotubos de carbono e a condutividade elétrica, partindo de condutividade próxima a 10^{-14} S/cm, alcançando valores próximos a 1 S/cm. Devido a variação de mais de quinze ordens de grandeza nos valores de condutividade, os resultados de desvio padrão destas medidas não são visíveis no gráfico.

Figura 41– Condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Já com relação ao tipo de processamento, nota-se maiores valores de condutividade elétrica para as amostras moldadas por compressão. Entretanto, apesar das amostras fabricadas pelo processo de injeção apresentarem valores de condutividade inferiores, as mesmas estão em patamar muito próximo àquelas produzidas por compressão. Devido à elevada taxa de cisalhamento em comparação à moldagem por compressão, a moldagem por injeção induz um alinhamento não só das moléculas da matriz polimérica, mas também dos aditivos nela presente. A orientação dos nanotubos de carbono na matriz do polímero isolante reduz a quantidade de contatos entre os aditivos condutores, induzindo a redução da condutividade elétrica do compósito, bem como da eficiência de blindagem contra a radiação eletromagnética. Ainda, vale observar que além das elevadas taxas de cisalhamento desenvolvidas durante a frente de fluxo do material existe a diferença de temperatura entre o material em contato com as paredes do molde e no centro das amostras, que podem promover uma diferença significativa entre as propriedades, vez que a temperatura do centro é mais elevada, promovendo menor viscosidade, o que pode propiciar uma recuperação parcial da estrutura alinhada de nanotubos de carbono.

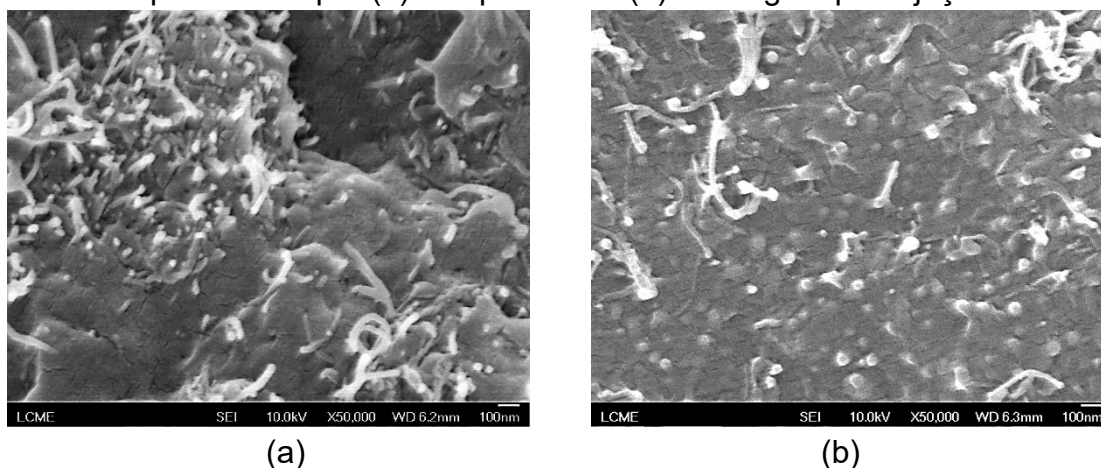
4.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica

4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise fractográfica foi realizada para avaliar a dispersão, distribuição e alinhamento dos NTC na matriz de PP. De maneira geral, verificou-se uma boa distribuição dos NTC nas amostras fabricadas por moldagem por injeção, como observado na Figura 42, o que reforça a importância da escolha das propriedades da matriz e da metodologia de preparação da mistura. Com relação à dispersão, não é possível afirmar que haja homogeneidade ao longo das amostras. Observou-se a presença de aglomerados de NTC ao longo das superfícies de fratura das amostras.

As imagens de MEV sugerem que há um alinhamento preferencial dos nanotubos de carbono nas amostras injetadas, corroborando com a hipótese levantada pelos resultados de condutividade elétrica. A Figura 42 mostra um comparativo entre duas amostras produzidas por diferentes processos com o mesmo percentual de NTC (10%*m*), onde nota-se um alinhamento preferencial dos nanotubos no sentido perpendicular ao plano da imagem para o processo de injeção (Figura 42b).

Figura 42 – Micrografias de amostras com 10% em massa de MWCNT produzidas por (a) compressão e (b) moldagem por injeção.

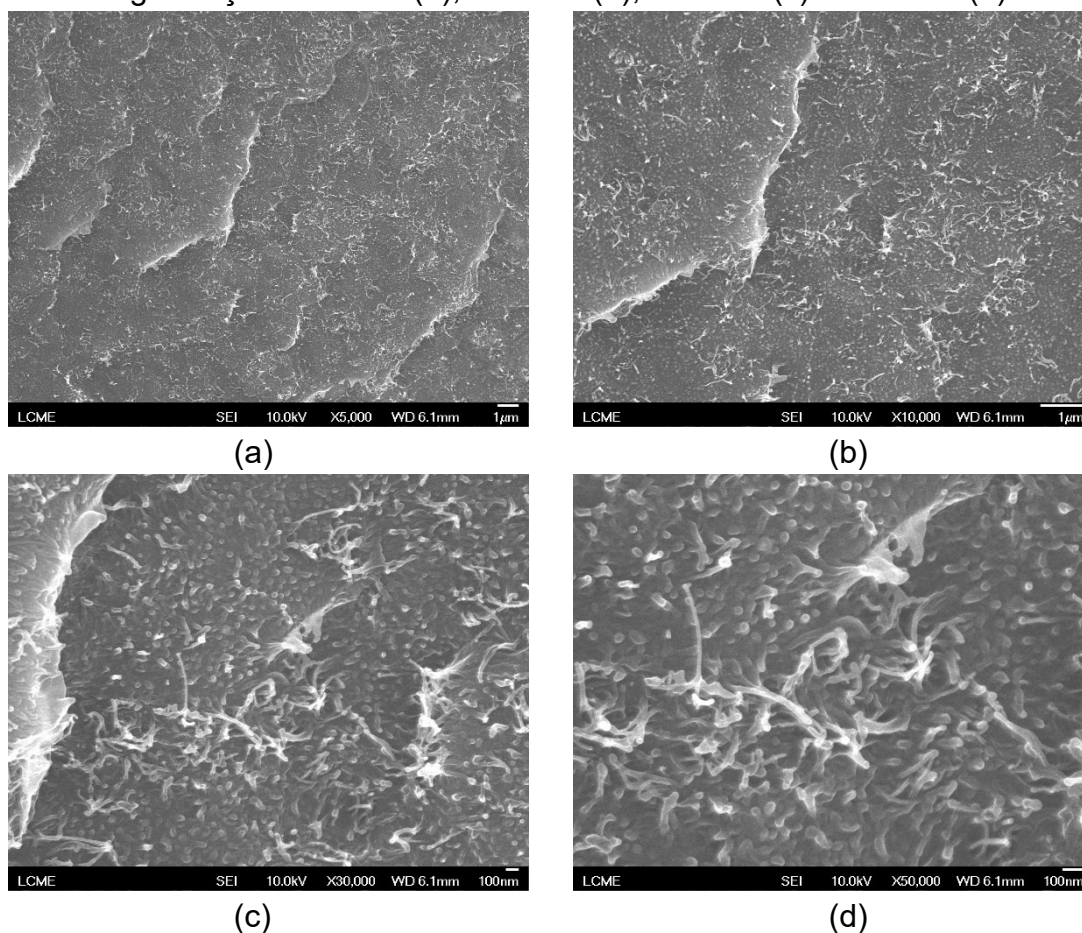


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 43 apresenta imagens de uma amostra injetada contendo 5% em massa de NTC, sob diferentes magnificações. Nota-se um alinhamento preferencial do aditivo condutor, no sentido perpendicular à imagem. Esse

alinhamento se torna uma característica de processo indesejável, uma vez que a formação da rede condutora de eletricidade é prejudicada pela diminuição progressiva do número de contatos entre os nanotubos.

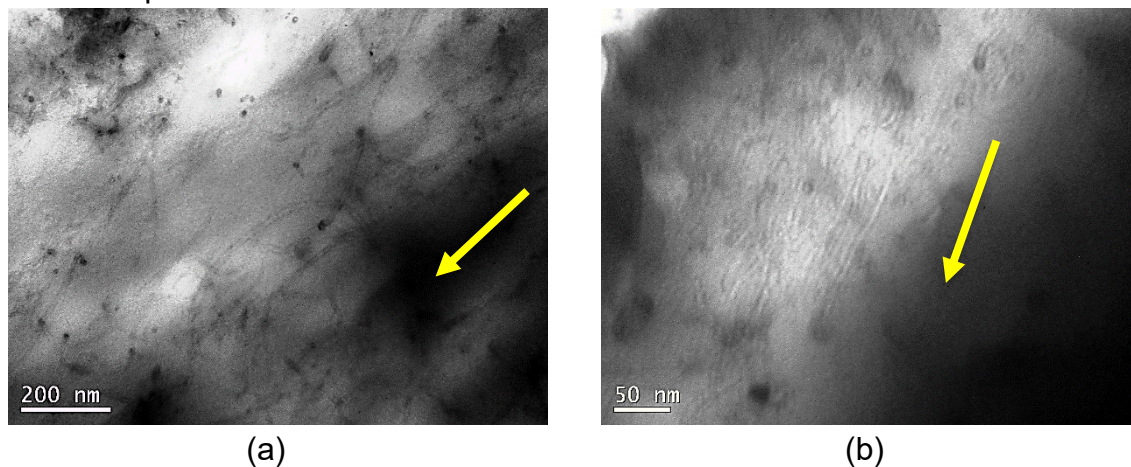
Figura 43 – Micrografias evidenciando alinhamento preferencial de aditivo condutor em amostra injetada, contendo 5%*m* de NTC, sob diferentes magnificações: 5.000x (a), 10.000x (b), 30.000x (c) e 50.000x (d).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 44 demonstra micrografias registradas pela técnica de microscopia de transmissão para amostras com 10%*m* de NTC. Nota-se, assim como na análise por MEV, regiões de alinhamento preferencial dos nanotubos, destacadas pelas setas nas imagens, atribuído às características do processo de moldagem por injeção. É importante ressaltar que essa análise foi realizada em conjunto com os resultados obtidos por MEV devido a limitações do quantitativo de amostras observadas pela técnica de microscopia por transmissão.

Figura 44 – Microscopia de transmissão demonstrando alinhamento preferencial de nanotubos em amostras com 10% m de NTC.

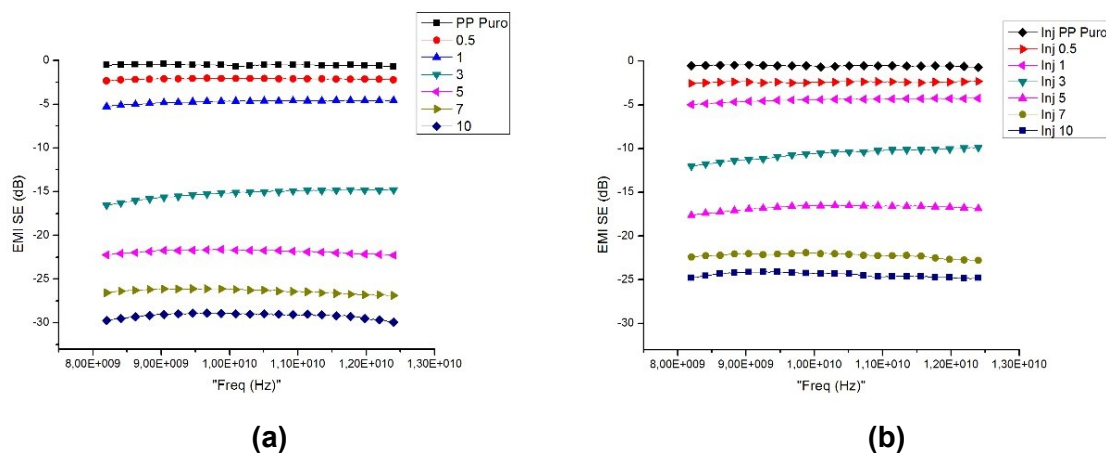


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

4.2.3 Eficiência de Atenuação de Ondas Eletromagnéticas (EMI SE)

A Figura 45 apresenta a eficiência da atenuação das ondas eletromagnéticas (EMI SE) nos compósitos fabricados por compressão e injeção, com diferentes concentrações de nanotubos de carbono. A EMI SE é dada pela contribuição da atenuação através dos mecanismos de reflexão e absorção.

Figura 45 - Efeito do teor de aditivo condutor na atenuação de ondas eletromagnéticas incidentes em compósitos fabricados por (a) compressão e (b) moldagem por injeção.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Como observado na Figura 45, a eficiência na blindagem eletromagnética tem um comportamento quase constante ao longo da faixa de frequência avaliada. Assim, tomando-se uma frequência fixa como base para análise (por exemplo, 10GHz), é possível realizar uma avaliação da eficiência na blindagem de acordo com a concentração de aditivo, bem como o tipo de processamento empregado.

A Tabela 12 apresenta os percentuais de blindagem eletromagnética calculadas a partir da Equação 11. Nota-se, assim como ocorrido no ensaio de condutividade elétrica, que as amostras injetadas possuem uma eficiência um pouco menor quando comparadas às fabricadas por compressão. Entretanto, quando comparado a resultados reportados em literatura, os valores alcançados são considerados bastante positivos para ambos os métodos de fabricação. Com um percentual de 3% em massa de NTC (1,29% em volume), por exemplo, obteve-se uma eficiência na blindagem eletromagnética de 97% para amostras fabricadas por moldagem por compressão, enquanto a injeção apresenta blindagem de 98% somente com 5% em massa do aditivo (2,17% em volume). Acima de 7% em massa de aditivo (3,07% em volume), a blindagem ultrapassa os 99% de eficiência para ambos os processos de fabricação, atingindo requisitos comerciais para aplicação.

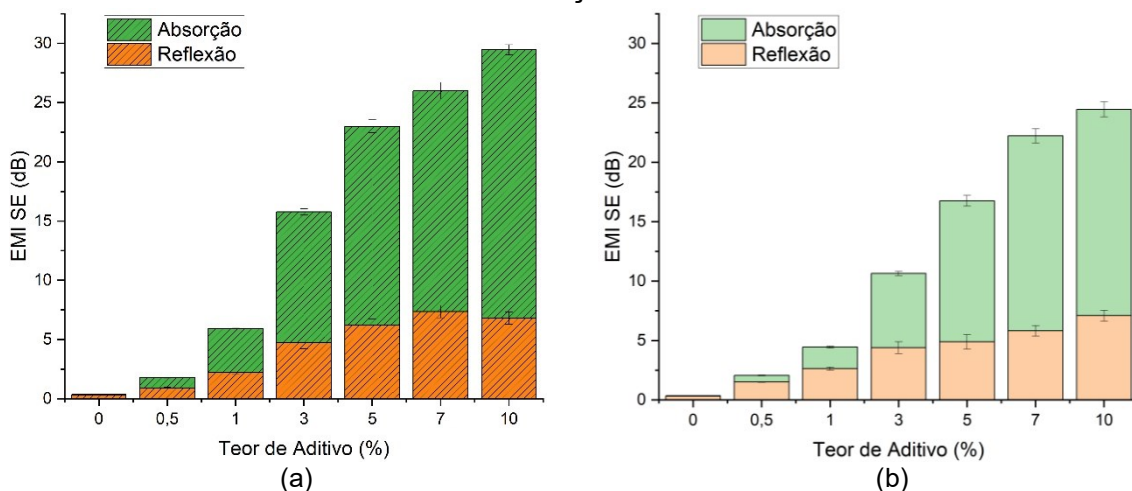
Tabela 12 – Eficiência na blindagem eletromagnética (EMI SE)

Concentração de Aditivo (%)	Moldagem por compressão (%)	Moldagem por Injeção (%)
PP puro	12,41	12,41
0,5	37,83	44,94
1	65,71	60,82
3	96,94	90,84
5	99,32	98,00
7	99,76	99,41
10	99,87	99,69

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para os compósitos de PP/NTC, fabricados em ambos os tipos de processamento, os mecanismos de reflexão e absorção da radiação eletromagnética foram calculados a partir das equações 7, 9 e 10. O mecanismo predominante de atenuação encontrado foi o de absorção como ilustrado na Figura 46.

Figura 46 - Mecanismos de absorção da radiação eletromagnética em amostras moldadas por compressão (a) e injeção (b) com diferentes concentrações NTC.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

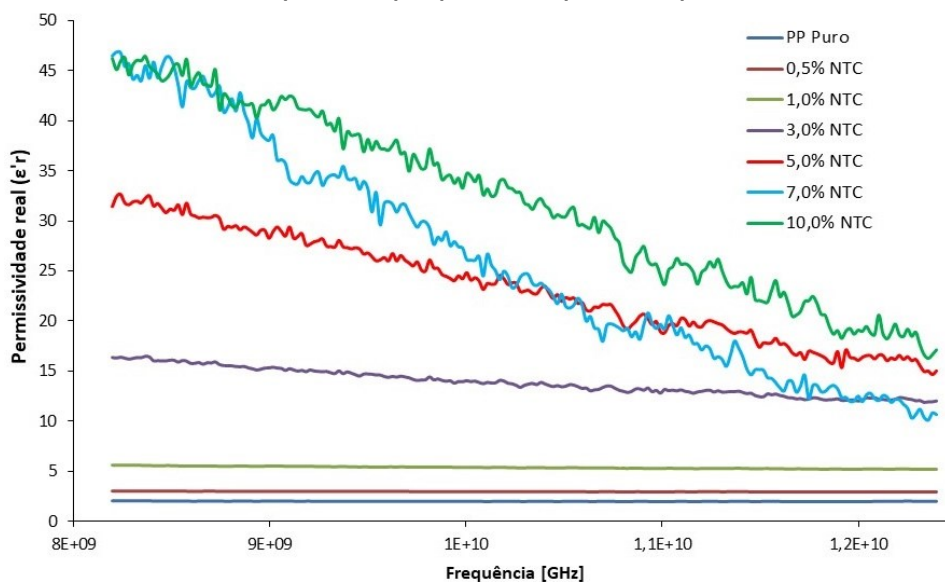
Nota-se que para menores concentrações de aditivo condutor, o mecanismo principal é o de reflexão da radiação EM. A partir de 3% de NTC, o mecanismo de absorção torna-se predominante para ambos os processos de fabricação. Esse mecanismo atua com a conversão da radiação eletromagnética em outro meio de energia ou dissipação da radiação (SOARES, BARRA, INDRUSIAK, 2021). A maior parcela de atenuação obtida por absorção é atribuída ao fato de os aditivos condutores carbonáceos provocarem elevada quantidade de dipolos no material, e esses interagirem com a radiação. A porção relacionada à reflexão, que também aumenta com o aumento do percentual de aditivo, está diretamente associada à condutividade elétrica do compósito.

A Figura 47 mostra os resultados de permissividade relativa (parte real) obtidos no ensaio de absorvidade para amostras feitas por compressão. Observa-se uma dependência dessa propriedade com relação ao percentual de aditivo. A permissividade também se mostrou dependente à frequência das ondas EM para amostras com teores iguais ou maiores ao limiar de percolação, onde valores mais elevados são encontrados para frequências menores. Essa

característica pode ser atribuída à relaxação dielétrica da matriz polimérica. A redução gradativa da permissividade a maiores faixas da frequência de ensaio é atribuída à dissipação de energia pela dificuldade da polarização das cadeias poliméricas acompanhar as rápidas mudanças no campo elétrico externo (YANG *et al.*, 2020).

Para concentrações abaixo de 1%*m* de NTC, o comportamento é praticamente constante. Observa-se que há correlação entre as propriedades dielétricas e a eficiência de blindagem para a faixa de frequência estudada (banda dos raios-X), em que maiores percentuais de aditivo condutor induzem o aumento da condutividade elétrica e do mecanismo de atenuação por reflexão.

Figura 47 – Permissividade real em função da frequência e percentual de NTC em compósitos preparados por compressão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Altos valores de condutividade elétrica e eficiência na blindagem contra a radiação eletromagnética, em ambos os processos, foram alcançados, com boa correlação entre o percentual do aditivo e as propriedades observadas. As imagens de MEV-FEG revelaram uma tendência na orientação dos nanotubos na matriz de PP para as amostras fabricadas por moldagem por injeção. Atribui-se a orientação dos NTC às altas taxas de cisalhamento, intrínsecas no processo de injeção, contribuindo para a redução de condutividade elétrica e eficiência de blindagem quando comparadas com as amostras produzidas no processo de compressão. A partir dessa etapa, foi possível investigar o efeito dos parâmetros

de fabricação pela moldagem por injeção nos valores de condutividade elétrica e blindagem eletromagnética dos CPCE.

4.2.4 Influência dos parâmetros de processamento da moldagem por injeção na fabricação de CPCE

A influência da variação dos parâmetros de processamento da moldagem por injeção com relação à condutividade elétrica, propriedades dinâmico-mecânicas e de eficiência da blindagem eletromagnética foram avaliadas.

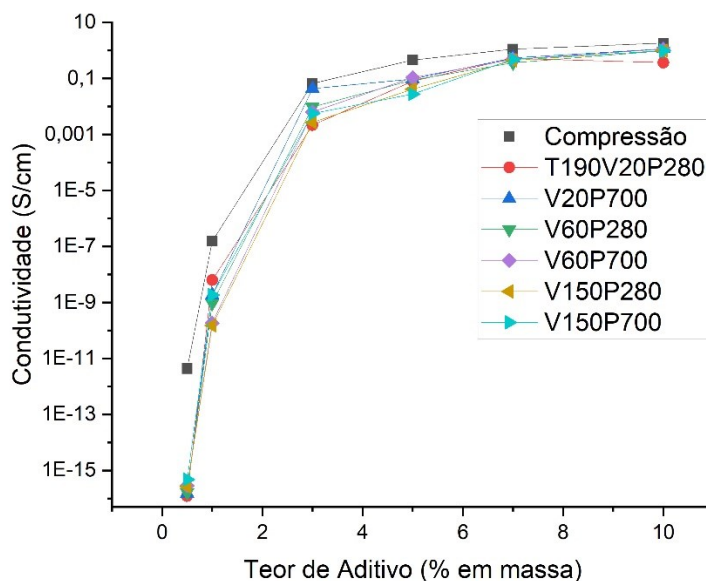
4.2.4.1 Condutividade elétrica

As Figuras 48 a 50 demonstram a variação da condutividade elétrica em função da variação da velocidade de injeção (entre 20 e 150mm/s) e pressão de recalque (280 e 700bar) para as amostras contendo diferentes teores de NTC. Como esperado, a condutividade elétrica das amostras com menor concentração de NTC na matriz (0,5% em massa) é similar à da matriz de PP, ou seja, para essa concentração o compósito apresentou comportamento de material isolante (condutividade inferior a 10^{-6} S/cm), quaisquer sejam os parâmetros de processamento analisados.

A partir de concentrações de 3% em massa do aditivo condutor, observa-se uma drástica mudança no valor de condutividade elétrica das amostras injetadas, alcançando valores próximos à 10^{-2} S/cm.

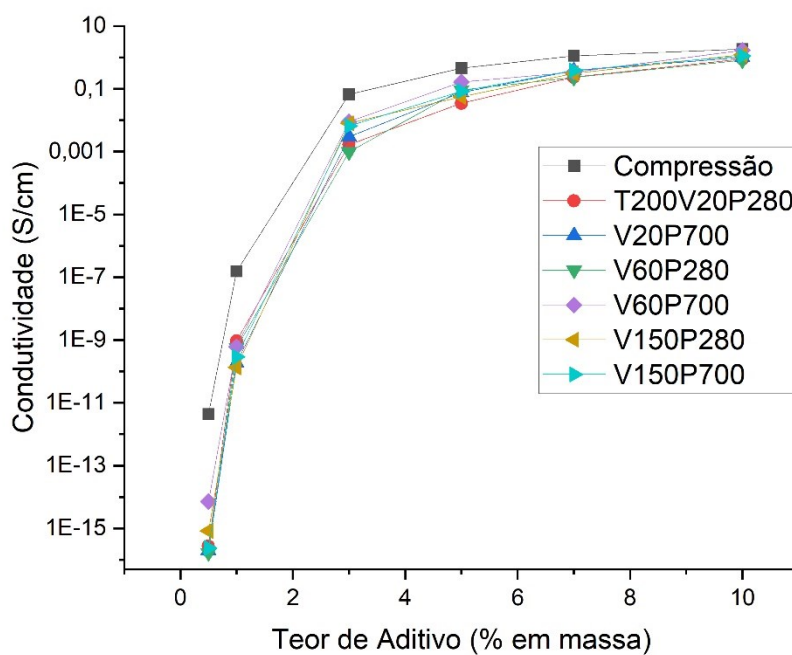
Em concentrações iguais ou superiores a 3% em massa do NTC, percebe-se um comportamento próximo à moldagem por compressão em todas as condições de processamento das amostras injetadas. Com relação à influência de parâmetros, é difícil observar uma tendência preponderante de um único fator sobre a condutividade elétrica.

Figura 48 – Variação da condutividade elétrica de CPCE produzidos por injeção a temperatura de 190°C sob diferentes concentrações de NTC e parâmetros de processo



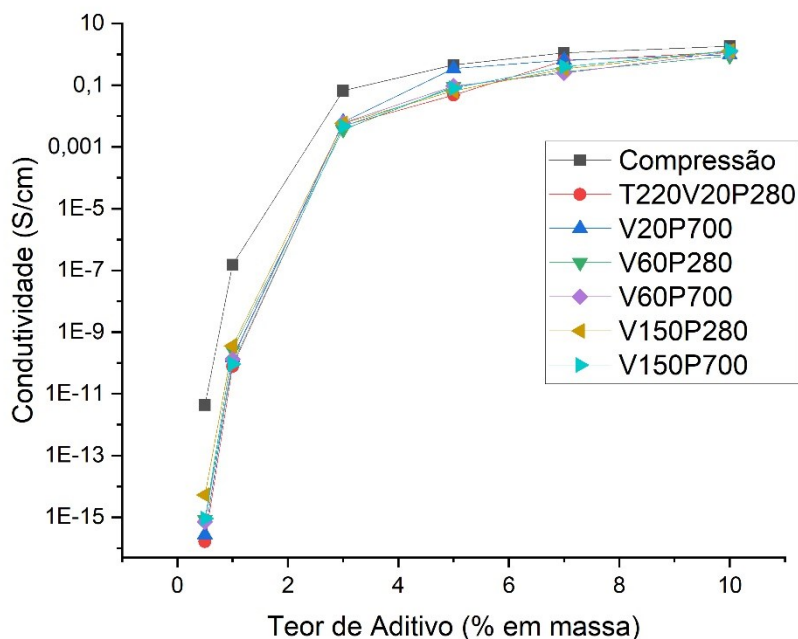
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 49 – Variação da condutividade elétrica de CPCE produzidos por injeção a temperatura de 200°C sob diferentes concentrações de NTC e parâmetros de processo.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 50 – Variação da condutividade elétrica de CPCE produzidos por injeção a temperatura de 220°C sob diferentes concentrações de NTC e parâmetros de processo



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

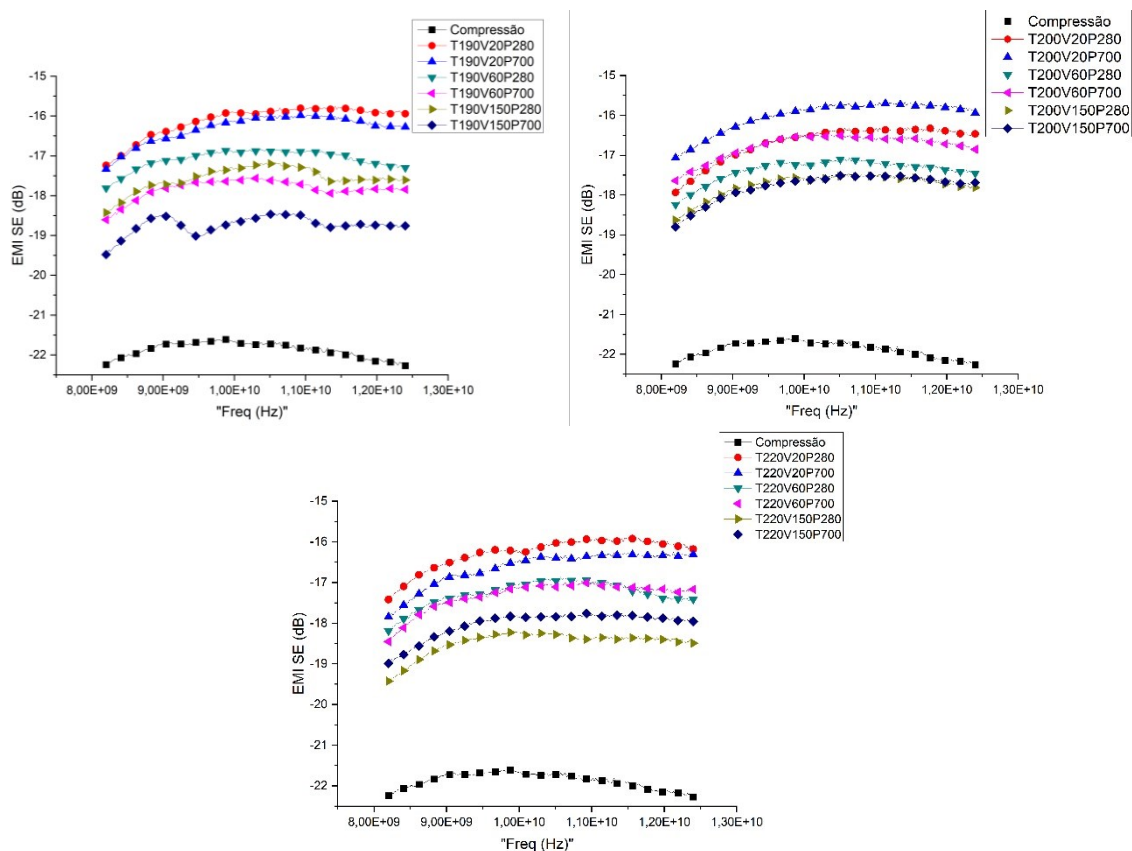
Rios *et al.* (2011) estudaram a influência de parâmetros de injeção sobre propriedades elétricas em quatro matrizes termoplásticas. Os autores observaram que a variação da temperatura da massa injetada de apenas 30°C resultaram em variações de 2 a 4 ordens de grandeza na resistividade volumétrica de compósitos com matriz de policarbonato e polibutadieno, respectivamente.

Apesar de não haver diferenças significativas nos valores de condutividade elétrica a partir de concentrações iguais ou superiores a 5% em massa, é interessante notar que os níveis de condutividade elétrica alcançados são elevados, considerando o método de mistura dos compósitos e produção dos corpos de prova adotados. Esse fator pode ser atribuído a obtenção de uma boa homogeneidade das misturas e ao elevado índice de fluidez da matriz, que pode minimizar os efeitos das taxas cisalhantes promovidas ao longo da injeção, o que consolida uma janela de processamento maior para esse sistema.

4.2.4.2 Eficiência de Atenuação de Ondas Eletromagnéticas (EMI SE)

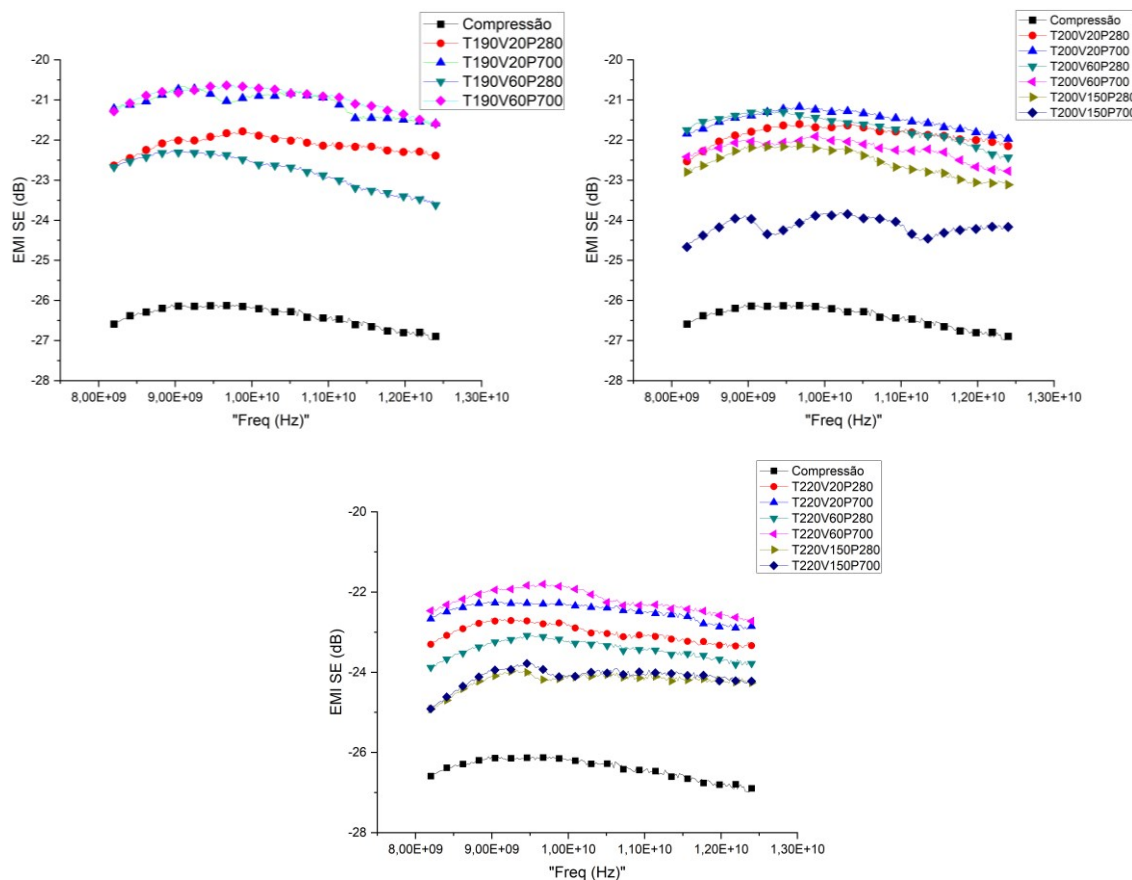
A EMI SE foi avaliada nos compósitos submetidos aos diferentes parâmetros de moldagem. Como já observado na Figura 45, a eficiência de amostras fabricadas por compressão ou injeção são fortemente dependentes do teor de aditivo condutor presente. A investigação da influência dos parâmetros foi iniciada observando a eficiência de blindagem eletromagnética na faixa de frequência de interesse. As Figura 51, 52 e 53 ilustram os resultados de eficiência de blindagem para amostras injetadas com percentuais de 5, 7 e 10% em massa de NTC.

Figura 51 - Eficiência da blindagem eletromagnética para amostras injetadas contendo 5% em massa de NTC.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

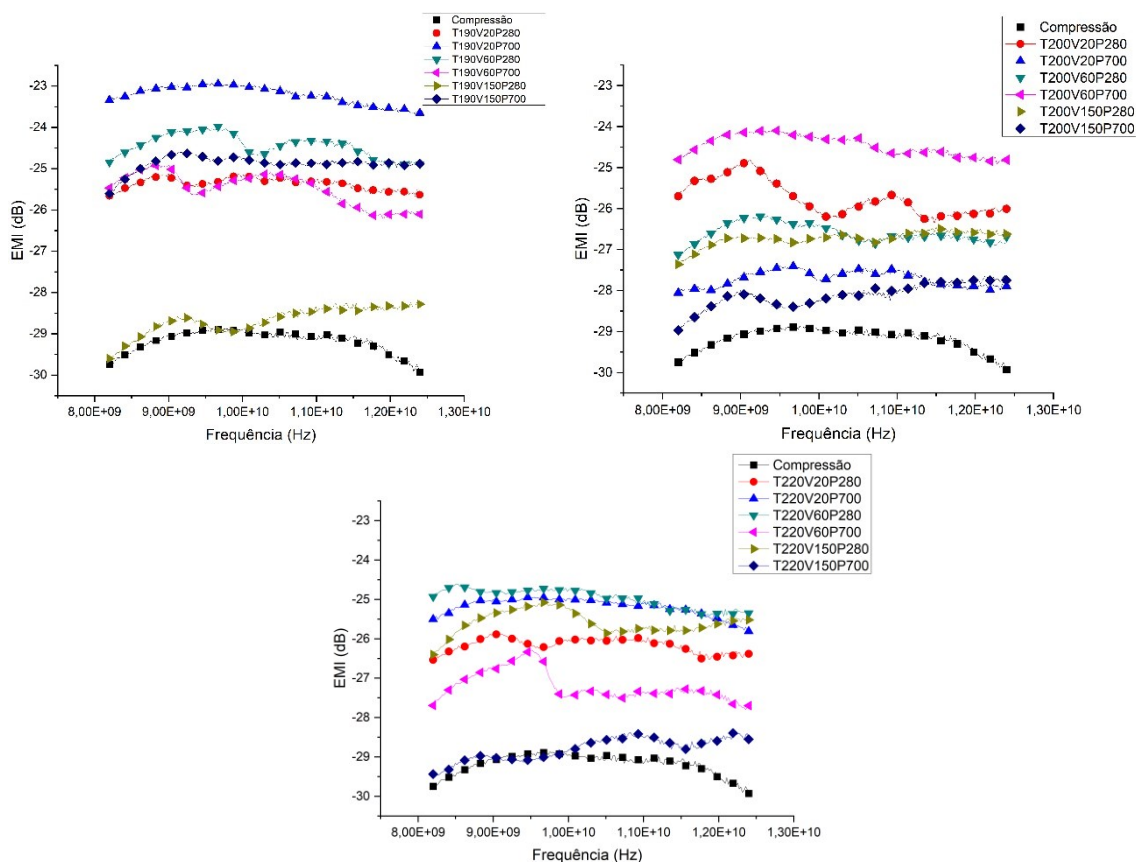
Figura 52 - Eficiência da blindagem eletromagnética para amostras injetadas contendo 7% em massa de NTC.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Como visto anteriormente, a blindagem contra a radiação eletromagnética que incide sobre um material pode ocorrer principalmente por reflexão e absorção. A eficiência por reflexão depende da diferença na impedância na interface de dois materiais. Desta forma, quanto maior a condutividade elétrica, maior essa diferença e maior será a contribuição do mecanismo de reflexão. Por outro lado, para os CPCE com aditivos carbonáceos, como no caso dos materiais fabricados neste trabalho, o mecanismo de absorção também desempenha importante papel na blindagem, sendo o principal a partir do atingimento do limiar percolativo, como visto na seção anterior.

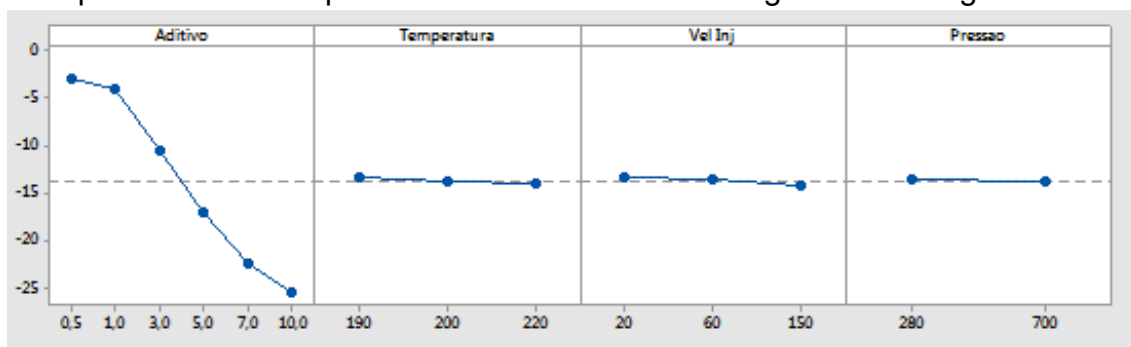
Figura 53 - Eficiência da blindagem eletromagnética para amostras injetadas contendo 10% em massa de NTC.



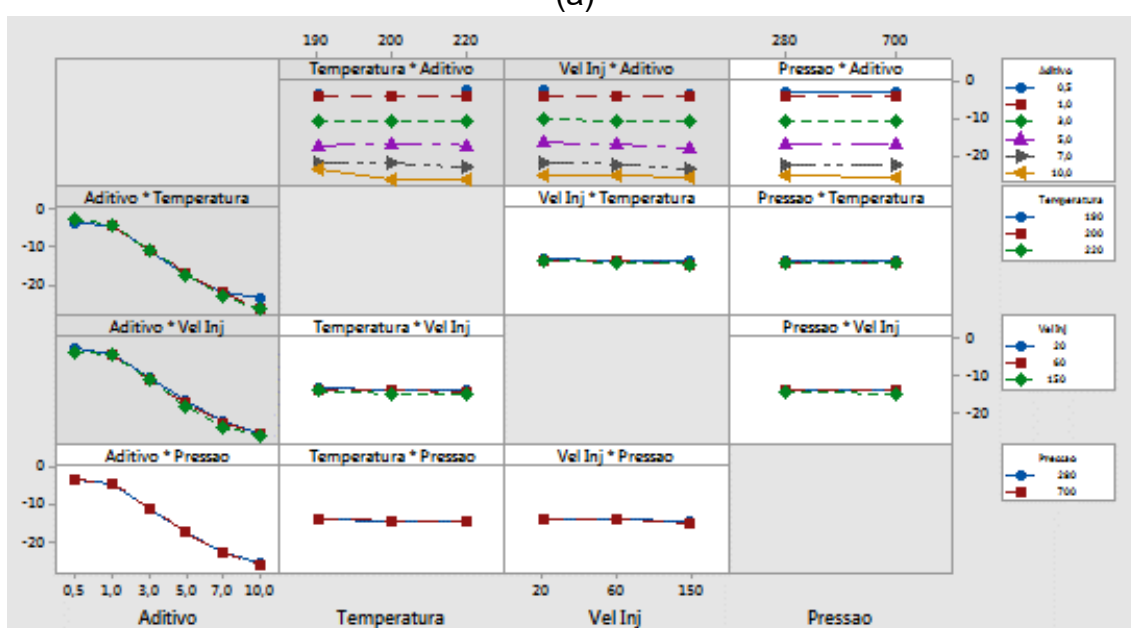
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Foi realizada uma análise estatística para compreender os principais fatores de influência na blindagem eletromagnética para as amostras injetadas. Para realizar a análise em relação à função de resposta de blindagem, foi utilizado um único valor para essa propriedade, relativa à frequência de 10 GHz. A Figura 54a mostra os principais efeitos sobre a atenuação das ondas eletromagnéticas. Pode-se notar que a concentração de aditivo tem uma influência preponderante sobre os demais fatores, com aumento da blindagem ocorrendo a maiores percentuais de NTC. A análise de interação entre os fatores está demonstrada na Figura 54b. A interação dos fatores demonstra o potencial de mudança no comportamento de um fator com a variação de nível de outro. Neste caso, os resultados das interações também ficam sombreados pelo fator aditivo, tornando difícil realizar uma análise mais assertiva sobre os impactos dos fatores de processamento.

Figura 54 – Efeitos dos fatores aditivo, temperatura, velocidade de injeção e pressão de recalque sobre a eficiência da blindagem eletromagnética.



(a)



(b)

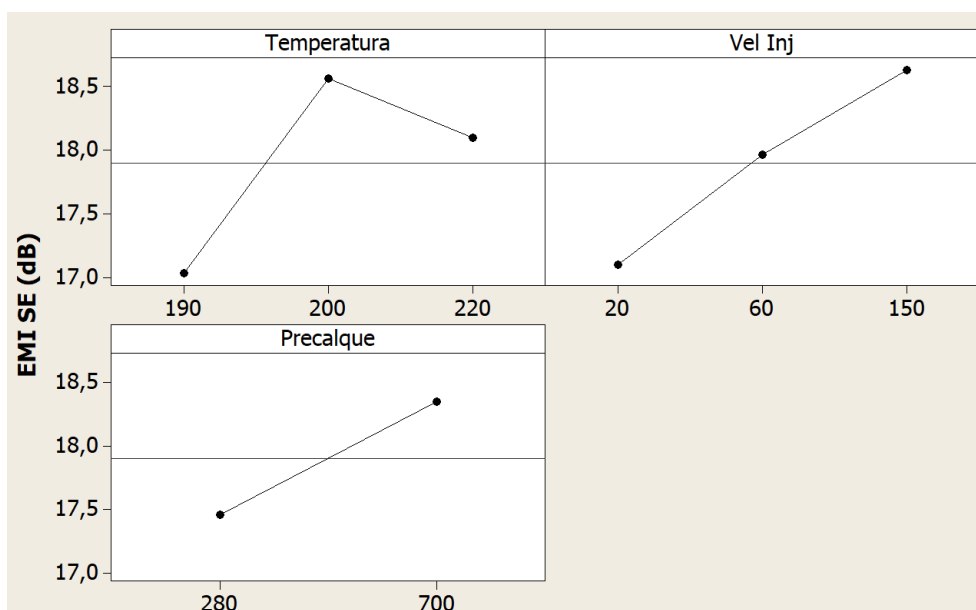
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Assim, um estudo estatístico foi conduzido para concentrações fixas de aditivo condutor com o objetivo de verificar se há uma correlação entre os parâmetros de injeção ou a interação desses parâmetros sobre a blindagem eletromagnética. Foram observados os resultados para as composições com 5, 7 e 10% em massa de NTC, que produziram resultados adequados para CPCE, com condutividade elétrica próxima ao platô superior, bem como eficiência de blindagem igual ou maior que 98% das ondas incidentes.

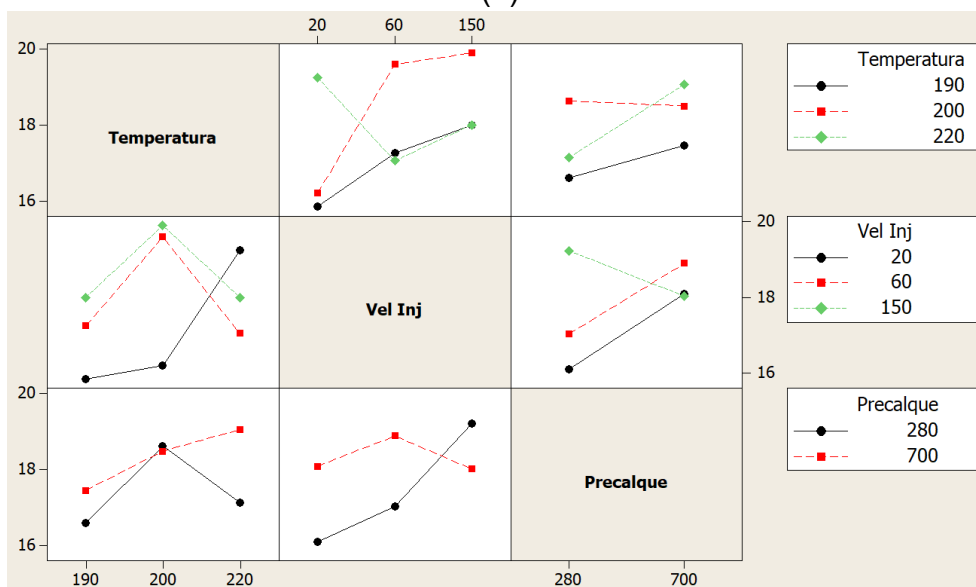
A Figura 55 ilustra a influência dos efeitos dos parâmetros de injeção e suas interações sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 5% m de NTC. É possível notar que há uma correlação linear entre a blindagem

e os fatores isolados de velocidade de injeção e de pressão de recalque. Já para as interações entre fatores, torna-se difícil encontrar uma relação direta. Para avaliar se há significância dessas correlações dentro das variações de todos os fatores e de suas interações, uma análise de variância (ANOVA) foi realizada com nível de significância de 5%, onde testou-se a hipótese nula (H_0), correspondente à equivalência das médias dos tratamentos e a hipótese alternativa (H_1), correspondente à não equivalência das médias.

Figura 55 – Efeito dos parâmetros de injeção (a) e suas interações (b) sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 5% em massa de NTC sobre a matriz de PP.



(a)



(b)

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Tabela 13 demonstra os resultados da ANOVA para as amostras contendo 5%*m* de NTC. Analisando os resultados dos valores P para esse conjunto de dados, não é possível afirmar que haja um fator significativo na função de resposta, considerando o nível de significância de 5%.

Tabela 13 – Análise de variância para blindagem eletromagnética em função de parâmetros de injeção para compósitos com 5%*m* de NTC.

Fatores	GL	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Valor-P
Temperatura	2	7,413	3,707	0,58	0,603
Vel Inj	2	7,093	3,547	0,55	0,614
Precalque	1	3,556	3,556	0,55	0,498
Temperatura*Vel Inj	4	19,433	4,858	0,76	0,604
Temperatura*Precalque	2	3,204	1,602	0,25	0,791
Vel Inj*Precalque	2	9,831	4,916	0,76	0,524
Erro	4	25,729	6,432		
Total	17	76,26			

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

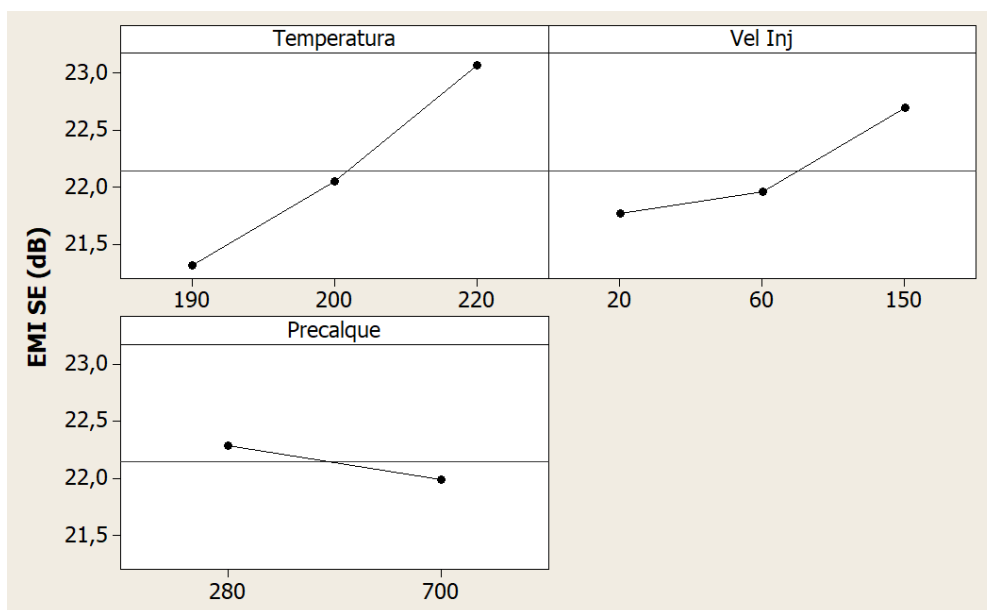
O mesmo estudo foi realizado para misturas contendo maior teor de NTC. A Figura 56a mostra os efeitos dos fatores isolados sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 7%*m* de NTC. Analisando a contribuição dos fatores isoladamente, percebe-se que a temperatura possui influência maior sobre os níveis de blindagem eletromagnética, sendo maximizada com o aumento da temperatura da massa. Para o valor de $T=190^{\circ}\text{C}$, foi obtida uma blindagem de -21,3dB, enquanto para $T=220^{\circ}\text{C}$, o valor de blindagem alcança -23,07dB. A ANOVA para essa quantidade de aditivo está demonstrada na Tabela 14. Percebe-se que para a concentração de 7%*m* de NTC a temperatura, de fato, possui uma influência estatisticamente significativa, onde a blindagem eletromagnética é diretamente proporcional à temperatura da massa injetada.

Tabela 14 – Análise de variância para blindagem eletromagnética em função de parâmetros de injeção para compósitos com 7%*m* de NTC.

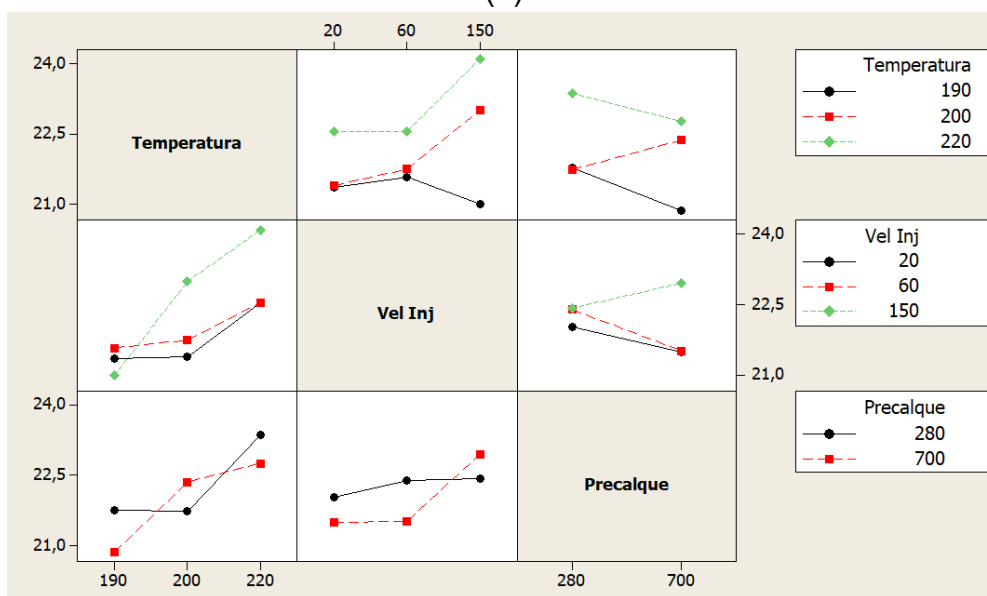
Fatores	GL	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Valor-P
Temperatura	2	9,3175	4,6588	39,75	0,002
Vel Inj	2	2,9085	1,4543	12,41	0,019
Precalque	1	0,3843	0,3843	3,28	0,144
Temperatura*Vel Inj	4	3,4714	0,8679	7,41	0,039
Temperatura*Precalque	2	1,9995	0,9998	8,53	0,036
Vel Inj*Precalque	2	1,6219	0,8109	6,92	0,050
Erro	4	0,4688	0,1172		
Total	17	20,172			

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 56 – Efeito dos parâmetros de injeção (a) e suas interações (b) sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 7% em massa de NTC sobre a matriz de PP.



(a)



(b)

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Esse resultado pode ser atribuído a maior mobilidade dos aditivos na matriz para maiores temperaturas durante o processo de moldagem, tendo também um tempo maior até que ocorra a solidificação do composto, permitindo movimentações que minimizem o efeito de alinhamento provocado pelas tensões cisalhantes do processo. Já para a velocidade de injeção, se espera maiores taxas cisalhantes ao longo da moldagem tão maior seja esse fator. Porém, os resultados demonstram uma tendência, ainda que menos

pronunciada que a causada pela temperatura, de aumento da eficiência da blindagem eletromagnética. Já a pressão de recalque não demonstrou ter uma influência significativa dentro dos níveis avaliados. Com relação a interação entre os fatores (Figura 56b), há uma percepção de correlação entre temperatura e velocidade de injeção, sendo a blindagem maximizada quando da utilização dos níveis máximos ($T=220^{\circ}\text{C}$ e $V_{inj}=150\text{mm/s}$, respectivamente), sob influência maior da temperatura da massa.

Para as amostras com 10%*m* de NTC, os resultados se mostraram similares com relação à influência da temperatura da massa injetada. A Tabela 15 demonstra, entretanto, que para essa composição o fator temperatura é o único estatisticamente significativo com relação à influência na blindagem eletromagnética. As interações entre fatores também não apresentaram relevância estatística para nenhuma das combinações analisadas.

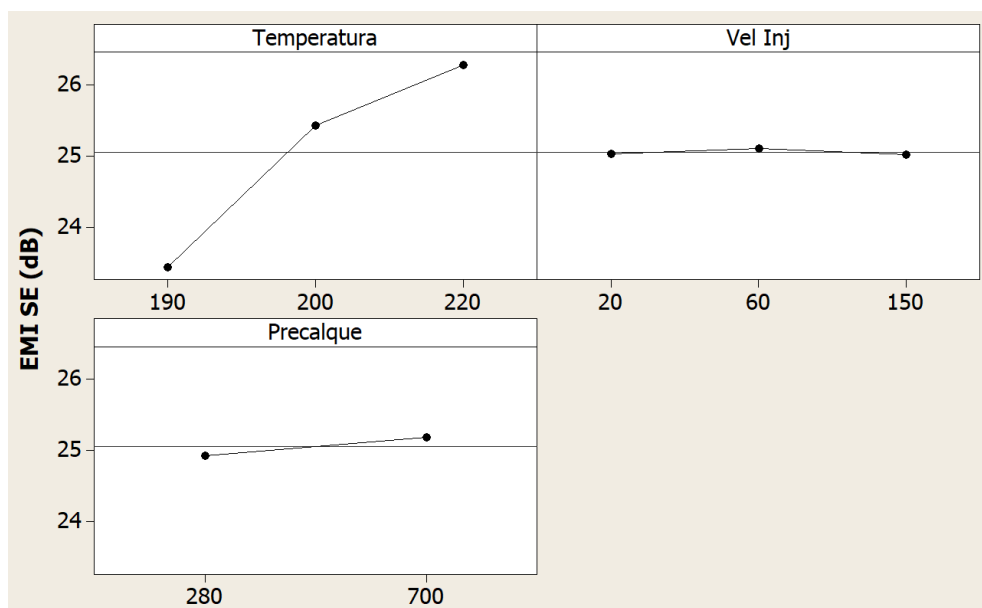
Tabela 15 – Análise de variância para blindagem eletromagnética em função de parâmetros de injeção para compósitos com 10%*m* de NTC.

Fatores	GL	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Valor-P
Temperatura	2	41,498	20,749	14,57	0,015
Vel Inj	2	0,337	0,168	0,12	0,891
Precalque	1	0,408	0,408	0,29	0,621
Temperatura*Vel Inj	4	11,197	2,799	1,97	0,264
Temperatura*Precalque	2	0,462	0,231	0,16	0,856
Vel Inj*Precalque	2	16,908	8,454	5,94	0,063
Erro	4	5,695	1,424		
Total	17	76,504			

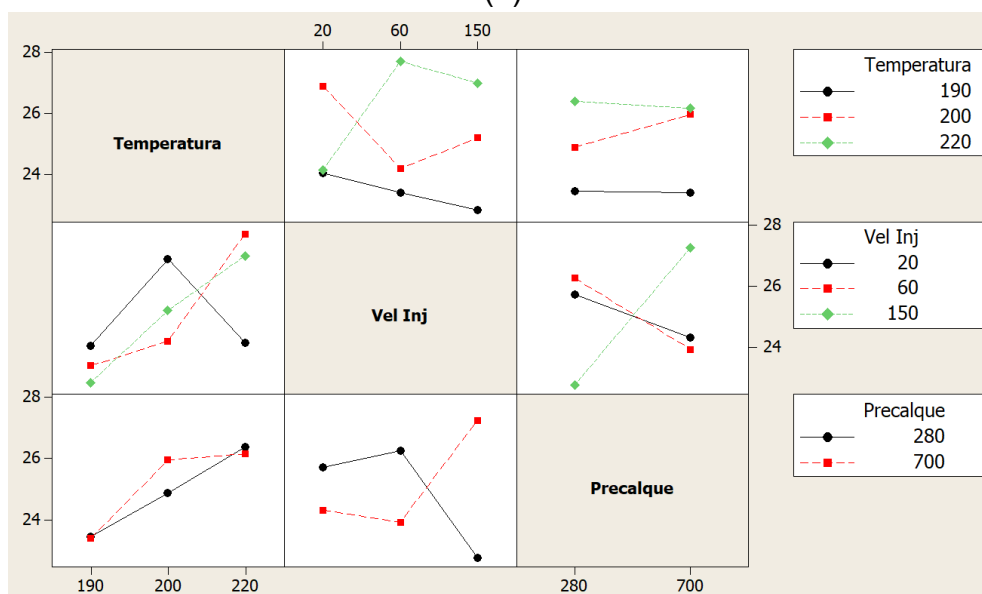
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 57a demonstra os resultados de blindagem eletromagnética sob a perspectiva da contribuição dos fatores individualmente e também com relação às suas interações (Figura 57b). É possível notar que para $T=190^{\circ}\text{C}$ a média de blindagem foi igual a $-23,43\text{dB}$ enquanto para $T=220^{\circ}\text{C}$ a média foi de $-26,28\text{dB}$. Levando em consideração o grande impacto registrado sobre o índice de fluidez da matriz polimérica com a adição de NTC, faz sentido que temperaturas mais elevadas possam gerar maior mobilidade do aditivo na matriz, minimizando o efeito de alinhamento e reconstruindo a rede condutora com maior facilidade do que a menores temperaturas em um meio menos viscoso.

Figura 57 - Efeito dos parâmetros de injeção (a) e suas interações (b) sobre a blindagem eletromagnética para amostras contendo 10% em massa de NTC sobre a matriz de PP.



(a)



(b)

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

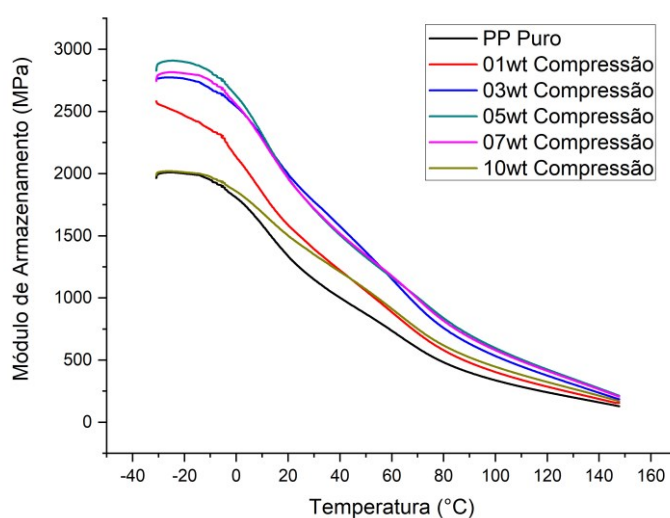
4.2.4.3 DMTA

O ensaio dinâmico-mecânico foi realizado para avaliar o efeito da adição do aditivo condutor nas propriedades viscoelásticas das amostras produzidas.

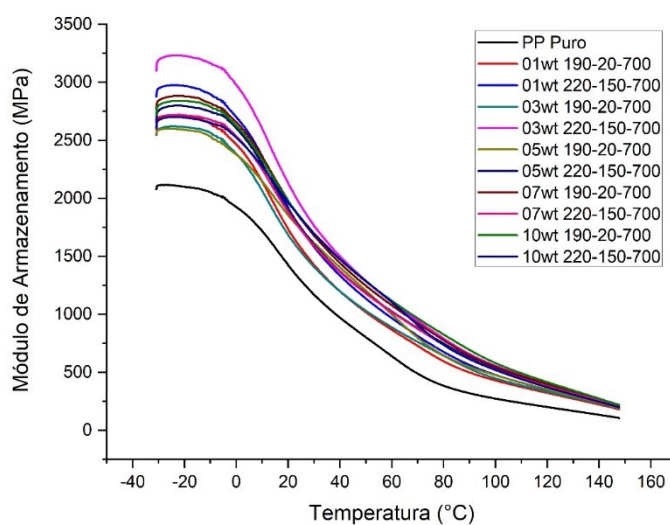
A Figura 58a ilustra a variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para as amostras produzidas por compressão, enquanto a Figura 58b ilustra as curvas para as amostras injetadas. Em comparação ao PP puro,

as amostras contendo nanotubos apresentam valores mais elevados de módulo de armazenamento em toda a faixa de ensaio. Entretanto, não é possível estabelecer a correlação entre a quantidade de NTC e o módulo de armazenamento. Nas amostras fabricadas por compressão, por exemplo, o módulo de armazenamento aumenta com a adição de NTC entre 1 e 5%, reduzindo para maiores concentrações.

Figura 58 – Módulo de armazenamento para compósitos de PP/NTC produzidas por compressão (a) e moldagem por injeção (b).



(a)



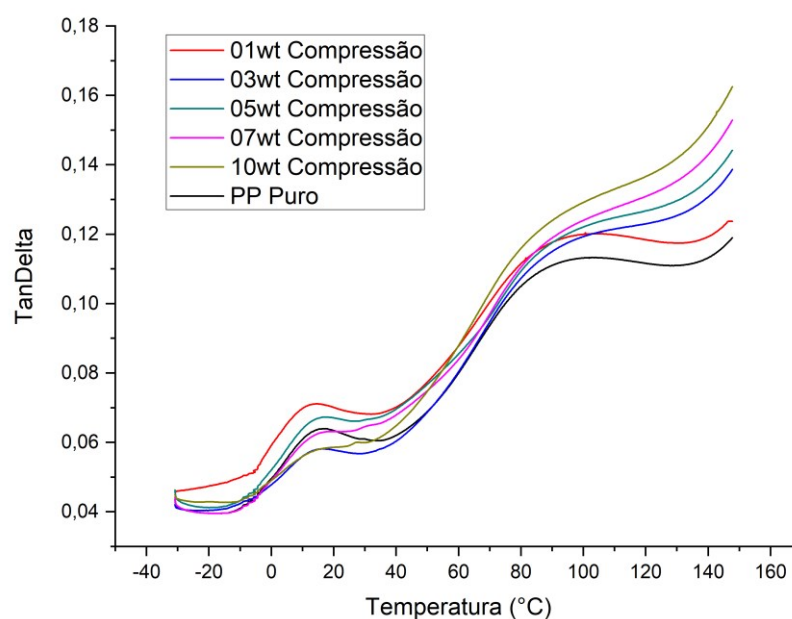
(b)

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 59 ilustra os fatores de perda para os compósitos fabricados pela moldagem por compressão (a) e por injeção (b). Notam-se para estas curvas, transições secundárias (picos) em 10°C e 85°C que correspondem às relaxações β e α do PP, respectivamente. A relaxação dominante, demonstrada na região dos 10°C, é atribuída à transição vítrea dos compósitos, relativo à fase amorfa da matriz de polipropileno. Para as variações observadas na região dos 85°C os picos são atribuídos a relaxações secundárias. Para estas relaxações α existem algumas teorias atribuídas para o caso do polipropileno: relaxação das cadeias amorfas intracristalinas, regiões amorfo-cristalinas e ponto de amolecimento do PP, rotação e escorregamento lamelar da fase cristalina (LEVCHENKO *et al.*, 2011). A partir da Figura 59a, é possível afirmar que não há deslocamento significativo da temperatura de transição vítrea com a adição dos nanotubos de carbono no PP nas amostras fabricadas por compressão. Comparando os processos de fabricação, é possível notar um pequeno aumento da temperatura de transição vítrea para amostras fabricadas por injeção, o que pode ser atribuído ao alinhamento molecular do PP e também dos nanotubos de carbono neste processo.

Figura 59 – Fatores de perda ($\tan\delta$) para compósitos de PP/NTC produzidas por compressão (a) e moldagem por injeção (b).

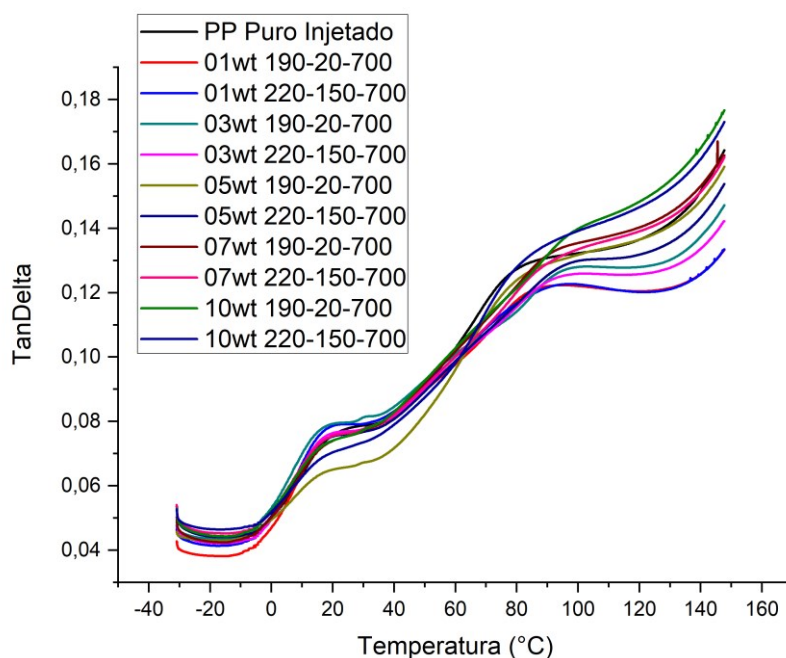
(continua)



(a)

Figura 59 – Fatores de perda ($\tan\delta$) para compósitos de PP/NTC produzidas por compressão (a) e moldagem por injeção (b).

(conclusão)

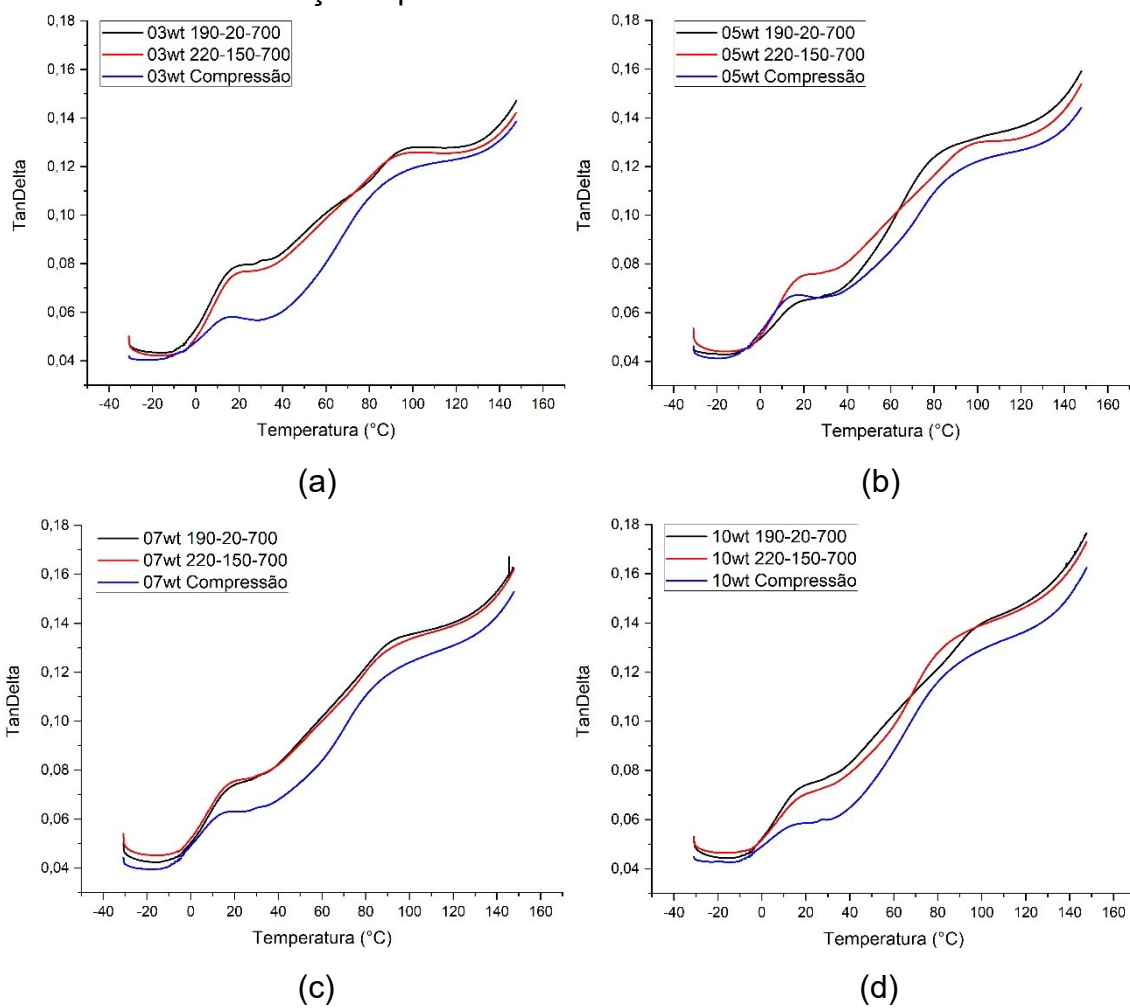


(b)

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A análise comparativa entre amostras injetadas e por compressão indica que há uma tendência de aumento nos valores dos módulos de armazenamento e de perda para as amostras fabricadas por injeção. A Figura 60 ilustra a variação dos módulos de armazenamento e de perda, assim como fator de amortecimento em função da concentração de NTC (de 3 a 10%*m*) e do método de fabricação. O fator de perda (E''/E'), também conhecida como $\tan\delta$ pode ser entendido como a capacidade de amortecimento do material. Para todos os casos, observam-se patamares mais elevados de $\tan\delta$ para amostras injetadas. Esse cenário pode ser explicado pelo alinhamento preferencial dos nanotubos de carbono ao longo da frente de fluxo de injeção. Esse alinhamento, enquanto maléfico para as propriedades de condutividade elétrica e de blindagem eletromagnética, pode propiciar ganhos em propriedades mecânicas, pois em materiais anisotrópicos, como a maioria dos compósitos, há uma tendência de melhoria para solicitações mecânicas na direção de alinhamento da fase de reforço.

Figura 60 – Comparativo dos fatores de perda de acordo com processo de fabricação e percentuais de NTC na matriz de PP.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Foram obtidos CPCE a partir da mistura física de polipropileno com nanotubos de carbono de paredes múltiplas sob duas condições de processamento. Elevados valores de condutividade elétrica e eficiência na atenuação de ondas eletromagnéticas, tanto na fabricação via compressão quanto na moldagem por injeção foram alcançados. Para as amostras moldadas por injeção, as imagens de MEV-FEG e de TEM revelaram orientação preferencial dos nanotubos na matriz de PP. Atribui-se esse alinhamento às altas tensões cisalhantes envolvidas no processo de injeção, resultando em propriedades elétricas e de blindagem inferiores quando comparadas com o processo de compressão devido à destruição parcial da rede condutora de nanotubos. O alinhamento dos nanotubos provocados pela moldagem por injeção também pode ser o fator preponderante para os resultados das análises dinâmico-mecânicas, que propiciaram módulos de armazenamento e de perda superiores aos contratipos feitos por compressão. A eficiência na blindagem eletromagnética para ambos os processos de fabricação ultrapassa os 98% com uma concentração igual ou maior que 5% em massa, ou 2,2% em volume. Para essas amostras, foi encontrada uma tendência dos parâmetros de moldagem por injeção com relação à blindagem eletromagnética. O fator de maior influência evidenciado foi a temperatura da massa injetada, onde os maiores níveis de blindagem são obtidos com o nível de temperatura mais elevado ($T=220^{\circ}\text{C}$). Atribui-se este comportamento a maior mobilidade dos aditivos presentes na matriz, onde a temperaturas maiores o alinhamento molecular e de aditivos provocado pela moldagem é parcialmente recuperado em um meio menos viscoso ao longo da etapa de resfriamento. Elevados níveis de eficiência da blindagem das radiações eletromagnéticas foram alcançados, e atendem às demandas comerciais para compósitos com teores iguais ou maiores a 7% em massa (3,1% em volume) de NTC sob toda a janela de processamento estudada. Isso reforça a importância da escolha de uma matriz com alto índice de fluidez para a produção de CPCE por moldagem por injeção, propiciando maior flexibilidade em um processo usualmente empregado para produção em larga escala e para objetos com grande variedade de tamanho e de complexidade geométrica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise reológica do sistema PP/NTC para auxiliar no entendimento dos fenômenos que governam as características elétricas e de blindagem eletromagnética;
- Realizar simulações computacionais do processo de injeção para verificar influência dos parâmetros de moldagem em CPCE;
- Realizar simulações computacionais para otimizar a geometria da cavidade com relação às taxas cisalhantes envolvidas na injeção;
- Estudar a variação na temperatura do molde sobre os percentuais de cristalinidade em matrizes de polipropileno e possíveis impactos nas propriedades elétricas e eletromagnéticas em CPCE.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDI, K. *et al.* **Evaluation of electromagnetic shielding properties of high-performance continuous carbon fiber composites fabricated by robotic 3D printing.** *Additive Manufacturing*, v. 54, p. 102733, jun. 2022.
- ABIPLAST. **Perfil das Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil 2021.** Associação Brasileira da Indústria do Plástico, 2022.
- AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. **An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, n. 2, p. 284–293, 2008.
- AL-SALEH, M.H., SUNDARARAJ, U., **Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites,** *Carbon*, Volume 47, Issue 7, June 2009, Pages 1738-1746, ISSN 0008-6223.
- AMELI, A., WANG, S., KAZEMI, Y., PARK, C.B., PÖTSCHKE, P. **A facile method to increase the charge storage capability of polymer nanocomposites.** *Nano Energy*, v.15, p. 54–65, 2015.
- ANTUNES, M.; MUDARRA, M.; VELASCO, J. I. **Broad-band electrical conductivity of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams.** *Carbon*, v. 49, n. 2, p. 708–717, fev. 2011.
- ARJMAND, M. *et al.* **Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate.** *Carbon*, v. 49, n. 11, p. 3430–3440, set. 2011.
- ARJMAND, M., APPERLEY, T., OKONIEWSKI, M., SUNDARARAJ, U., **Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites,** *Carbon*, vol. 50:5126– 5134, 2012.
- ASHOK GANDHI, R. *et al.* **Role of carbon nanotubes (CNTs) in improving wear properties of polypropylene (PP) in dry sliding condition.** *Materials & Design*, v. 48, p. 52–57, jun. 2013.

- BAGOTIA, N.; CHOUDHARY, V.; SHARMA, D. K. **Studies on toughened polycarbonate/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites.** Composites Part B: Engineering, v. 124, p. 101–110, set. 2017.
- BAGOTIA, N.; SHARMA, D. K. **Systematic study of dynamic mechanical and thermal properties of multiwalled carbon nanotube reinforced polycarbonate/ethylene methyl acrylate nanocomposites.** Polymer Testing, v. 73, p. 425–432, fev. 2019.
- BANKS-SILLS, L. *et al.* **Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs.** Composites Part B: Engineering, v. 95, p. 335–345, 15 jun. 2016.
- BATISTON, E. *et al.* **Effect of Carbon Nanotubes (CNTs) aspect ratio on the rheology, thermal conductivity and mechanical performance of Portland cement paste.** Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v. 14, n. 5, 2021.
- BAUHOFFER, W.; KOVACS, J.Z. **A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites.** Composites Science and Technology, v. 69, p. 1486–1498, 2009.
- BOUDENNE, A. *et al.* **Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles.** v. 36, n. 11, p. 1545–1554, 2005.
- CAVALHEIRO, A.Z., **Influência dos parâmetros de moldagem na estrutura e propriedade de peças de paredes espessas e finas de polipropileno isotático injetadas em moldes-protótipo fabricados por vazamento de resina epóxi.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007. 224 f. Tese (Doutorado).
- ČERMÁK, R. *et al.* **Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters.** European Polymer Journal, v. 41, n. 8, p. 1838–1845, 1 ago. 2005.
- CHANDRA, A., KRAMSCHUSTER, A.J., HU, X., TURNG, L.S., **Effect of Injection Molding Parameters on the Electrical Conductivity of Polycarbonate/Carbon Nanotube Nanocomposites.** Proceedings of ANTEC, 2007.

- CHAPARRO, C. D. B. **Estágio em sistemas de canais quentes**. Disponível em: <<https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/28903/1/Relat%C3%B3rio%20de%20Est%C3%A1gio%20-%20Jorge%20Ventura%20-%20N%C2%BA%2080021.pdf>>. Acesso em junho de 2023.
- CHEN, L.; PANG, X.; YU, Z. **Study on polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composite produced by melt processing**. *Materials Science and Engineering A*, v. 457, p. 287-291, 2007.
- CHUNG, D.D.L. **Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing**, *Carbon*, Volume 50, Issue 9, August 2012, Pages 3342-3353, ISSN 0008-6223
- CRAWFORD R J; **Plastics Engineering**. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
- DZULKIPLI, A.A., AZZUDIN, M., **Study of the Effects of Injection Molding Parameter on Weld Line Formation**. *Procedia Engineering*, v. 184, p. 663 – 672, 2017.
- ENOMOTO K, YASUHARA T, OHTAKE N, KATO K. **Injection molding of polystyrene matrix composites filled with vapor grown carbon fiber**. *JSME Int J Ser A* 2003;46(3):353–8.
- ETIKA, K. C.; LIU, L.; HESS, L. A.; GRUNLAM, J. C. **The influence of synergistic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites**. *Carbon*, v. 47, p. 3128-3136, 2009.
- FINK, J., **A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers**. Wiley/Scrivener, NJ, 2010.
- GARDINER, F., CARTER, E. **Polymer Electronics – A Flexible Technology**, Smithers, UK, 2009.
- GAWLINSKI, E.T., STANLEY, H.E., *J. Phys. A: Math. Gen.* **14**, L291-L299, 1981.
- GEETHA, S., KUMAR, S., RAO, C.R.K., VIJAYAN, M., TRIVEDI, D.C. **EMI Shielding: Methods and Materials—A Review**. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2073–2086, 2009.

- GIROTTI, E. M.; SANTOS, I.A. **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetua-las corretamente**. Química Nova, v. 25, p. 639-647, 2002.
- GUPTA, A., CHOUDHARY, V., **Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites**. Composites Science and Technology, v. 71, 1563–1568, 2011.
- HAN, M. S.; LEE, Y. K.; LEE, H. S.; YUN, C. H.; KIM, W. N. **Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotubes composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing**. Chemical Engineering Science, v. 64, p. 4649-4656, 2009.
- HARADA, J., UEKI, M. **Injeção Para Termoplásticos. Produtividade com Qualidade**. Artliber, 2012.
- HUANG, J. **Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends**. Advances in Polymer Technology, v. 21, p. 299-313, 2002.
- JANG BZ, ZHAMU A. **Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review**. J Mater Sci, 2008, 43:5092–101.
- JOU, W., CHENG, H., HSU, C., **The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites**, Journal of Alloys and Compounds, Volumes 434–435, 31 May 2007, Pages 641-645.
- JUN, Y.-S. *et al.* **Ultra-large sized graphene nano-platelets (GnPs) incorporated polypropylene (PP)/GnPs composites engineered by melt compounding and its thermal, mechanical, and electrical properties**. Composites Part B: Engineering, v. 133, p. 218–225, jan. 2018.
- JUNAEDI, H. *et al.* **Effect of the Matrix Melt Flow Index and Fillers on Mechanical Properties of Polypropylene-Based Composites**. Materials, v. 15, n. 21, p. 7568, 1 jan. 2022.
- KARIM, S.S, MURTAZA, S. FARRUKH, M.A. UMER, S.S. ALI, M. YOUNAS, M. MUBASHIR, S. SAQIB, M. AYOUB, A. BOKHARI, A.P. PETER, K.S. KHOO, S. ULLAH, P.L. SHOW, **Future advances and challenges of nanomaterial-based technologies for electromagnetic**

- interference-based technologies: A review**, Environ. Res. 205 (2022) 112402-112402, doi: 10.1016/j.envres.2021.112402.
- KUILLA, T., BHADRA, S., YAO, D., KIM, N.H., BOSE, S., LEE, J.H., **Recent advances in graphene based polymer composites**, Progress in Polymer Science, Volume 35, Issue 11, November 2010, Pages 1350-1375, ISSN 0079-6700.
 - KUMAR, M. *et al.* **Effects of carbon nanotube aspect ratio on strengthening and tribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene composite**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 76, p. 62–72, 1 set. 2015.
 - KUMAR, M.; MAHMOODI, M.; TABKPAHZ, M., PARK, S.S., JIN, X., **Characterization and micro end milling of graphene nano platelet and carbon nanotube filled nanocomposites**, Journal of Materials Processing Tech., v. 249, 2017, Pages 96–107.
 - LEE, S. H.; CHO, E.; JEON, S. H.; YOUN, J. R. **Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers**. Carbon, v. 45, p. 2810-2822, 2007.
 - LELLINGER, D., XU, D., OHNEISER, A., SKIPA, T., ALIG, I., **Influence of the injection moulding conditions on the in-line measured electrical conductivity of polymer–carbon nanotube composites**. Phys. Stat. Sol. (b) 245 , No. 10, 2268 – 2271 (2008).
 - LEO, V., CUVELLIEZ, CH. **The effect of the packing parameters, gate geometry and mold elasticity on the final dimensions of a molded part**. Polymer Engineering and Science, v.36, n. 15, p. 1961-1971, 1996.
 - LEVCHENKO, V. *et al.* **Influence of organo-clay on electrical and mechanical properties of PP/MWCNT/OC nanocomposites**. European Polymer Journal, v. 47, n. 7, p. 1351–1360, 1 jul. 2011.
 - LI, J., KIM, J.K., **Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets**. Composites Science and Technology 67 (2007) 2114–2120.

- LI, N. *et al.* **Oscillatory shear-accelerated exfoliation of graphite in polypropylene melt during injection molding.** Chinese Journal of Polymer Science, v. 31, n. 1, p. 98–109, 11 out. 2012.
- LI, X. *et al.* **Mechanical and EMI shielding properties of solid and microcellular TPU/nanographite composite membranes.** Polymer Testing, v. 93, p. 106891, jan. 2021.
- LOGAKIS, E. *et al.* (a), **Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites.** European Polymer Journal, v.46, p. 928–936, 2010.
- LOGAKIS, E. *et al.* (b) **Indirect methods for the determination of optimal processing conditions in conductive polypropylene/carbon nanotubes composites.** Chemical Physics Letters, v. 498, n. 1, p. 125–128, 30 set. 2010.
- MAHMOODI, M., SUNDARARAJ, U., ARJMAND, M., PARK, S., **The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites.** Carbon, vol. 50:1455– 1464, 2012.
- MALHOTRA, B.D., **Handbook of Polymers in Electronics.** Rapra Technology Limited, UK, 2002.
- MANRICH, S., **Processamento de Termoplásticos.** São Paulo. Ed. Artliber, 2005.
- MARIN, F., SOUZA, A.F., AHRENS, C.H., **Influences of the mesh in the CAE simulation for plastic injection molding.** Polímeros, v. 29, 4 nov. 2019.
- MEIER, J. G. *et al.* **Processing dependency of percolation threshold of MWCNTs in a thermoplastic elastomeric block copolymer.** Polymer, v. 52, n. 8, p. 1788–1796, 5 abr. 2011.
- MERLINI, C. *et al.* **Electromagnetic interference shielding effectiveness of composites based on polyurethane derived from castor oil and nanostructured carbon fillers.** v. 40, n. S1, 19 jul. 2017.
- MIRONOV, V.S., KIM, J.K., PARK, M., LIM, S., CHO, W.K., **Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-**

- point probe methods for graphite-based polymer composites.** *Polymer Testing*, 26:547 – 555, 2007.
- MITTAL, V., **Optimization of Polymer Nanocomposite Properties.** Wiley/VCH, Weinheim, 2010.
 - MONTGOMERY, D., **Design and Analysis of Experiments.** Wiley&Sons, 2001.
 - MOORE, E.P.JR. **Polypropylene Handbook.** Hanser, 1996.
 - MÜLLER, M. T. *et al.* **Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties.** *Composites Science and Technology*, v. 71, n. 13, p. 1535–1542, set. 2011.
 - NAGAOKA, T. *et al.* **Effect of molding parameters on the properties of PP/PP sandwich injection moldings.** *Polymer Testing*, v. 24, n. 8, p. 1062–1070, dez. 2005.
 - NARKIS, M. *et al.* - **Novel Electrically Conductive Injection Moldable Thermoplastic Composites For ESD Applications.** Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781884207778500308>>. Acesso em março de 2023.
 - NURUL, M.; MARIATTI, M. **Effect of thermal conductive fillers on the properties of polypropylene composites.** *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 26, n. 5, p. 627–639, 6 dez. 2011.
 - OTT, Henry W. **Electromagnetic Compatibility Engineering.** [Rev. ed.]. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2009.
 - OU, R; GUPTA. S.; PARKER, C. A.; GERHARDT, R. A. **Fabrication and Electrical conductivity of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/carbon black (CB) composites: comparison between an ordered carbon black nanowire-like segregated structure and a randomly dispersed carbon black nanostructure.** *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 22365-22373, 2006.
 - PANDIS, C., PEOGLOS, V., KYRITSIS, A., PISSIS, P., **Gas sensing properties of conductive polymer nanocomposites.** *Procedia Engineering*, vol. 25:243 – 246, 2011.

- PANTANI, R., COCCORULLO, I., SPERANZA, V., TITOMANLIO, G. **Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers.** Prog. Polym. Sci., 2005, 30:1185–1222. Prog. Polym. Sci. 30 (2005) 1185–1222
- PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. **Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology.** Applied Surface Science, v. 217, p. 181-193, 2003.
- PETTARIN, V. *et al.* **Uni- and biaxial impact behavior of double-gated nanoclay-reinforced polypropylene injection moldings.** Polymer Engineering and Science, v. 53, n. 4, p. 724–733, 17 set. 2012.
- PÖTSCHKE, P.; BHATTACHARYYA, A.; JANKE, A.. **Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion.** European Polymer Journal, v.40, p.137–148, 2004.
- REFFAEE, A. S. A. *et al.* **Electrical and mechanical properties of acrylonitrile rubber and linear low density polyethylene composites in the vicinity of the percolation threshold.** Materials & Design, v. 30, n. 9, p. 3760–3769, 1 out. 2009.
- RIOS, P.F., OPHIR, A., KENIG, S., EFRATI, R., ZONDER, L., POPOVITZ-BIRO, R., **Impact of Injection-Molding Processing Parameters on the Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Thermoplastic/Carbon Nanotube Nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, v. 120, 70–78, 2011.
- RYBAK, A., BOITEUX, G., MELIS, F., SEYTRE, G. **Conductive polymer composites based on metallic nanofiller as smart materials for current limiting devices.** Composites Science and Technology, v. 70, p. 410–416, 2010.
- SCHETTINI, A.R.A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética,** Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Rio de Janeiro, p.214, 2011.

- SCHMITT, R. **Electromagnetics Explained: A handbook for wireless/RF, EMC, and high-speed electronics**. Woburn, Elsevier, 2002.
- 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, Volume 36, Issue 5, May 2011, Pages 638-670.
- SHE, Y., CHEN, G., WU, D. **Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite**. Polym. Int. 2007; 56:679–85.
- SILVA, R. **Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. 2015.
- SINGH, G., PRADHAN, M.K., VERMA, A., **Multi Response optimization of injection moulding Process parameters to reduce cycle time and warpage**. Materials Today: Proceedings, v. 5, p. 8398–8405, 2018.
- SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O.; INDRUSIAK, T. **Conducting Polymeric Composites Based on Intrinsically Conducting Polymers as Electromagnetic Interference Shielding/Microwave Absorbing Materials—A Review**. Journal of Composites Science, v. 5, n. 7, p. 173, 4 jul. 2021.
- SOUZA, W.B., ALMEIDA, G.S.G. **Processamento de Polímeros por Extrusão e Injeção - Conceitos, Equipamentos e Aplicações**. Editora Saraiva, 2015. *E-book*. ISBN 9788536520513. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#!/books/9788536520513/>. Acesso em junho de 2023.
- STAN, F., ROSCULET, R.T., FETECAU, C., **Direct Current method with reversal polarity for electrical conductivity measurement of TPU/MWCNT composites**. Measurement 136 (2019) 345–355, 2019.
- STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. Taylor and Francis, London, 1992.

- TAHERIAN, R. **Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites.** Composites Science and Technology, v. 123, p. 17–31, fev. 2016.
- TANG, W., LU, L., XING, D., FANG, H., LIU Q., THE, K. S., **A carbon-fabric/polycarbonate sandwiched film with high tensile and EMI shielding comprehensive properties: An experimental study.** Composites Part B, v.152, p. 8–16, 2018.
- TENG, C.-C. *et al.* **Effect of MWCNT content on rheological and dynamic mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 39, n. 12, p. 1869–1875, dez. 2008.
- THIÉBAUD, F.; GELIN, J. C. **Multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites : investigation of the melt processing by injection molding and analysis of the resulting mechanical behaviour.** International Journal of Material Forming, v. 2, n. S1, p. 149–152, ago. 2009.
- TIUSANEN, J., VLASVELD, D., VUORINEN, J, **Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts.** Composites Science and Technology, 2012; 72, 1741–1752.
- TJONG, S.C., LIANG, G.D., BAO, S.P. **Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold.** Scripta Materialia, 2007; 57, 461–464.
- TSAI, S. N., HOA, S. S., GAY, D. **Composite Materials: Design and Application,** CRC. Press, New York, 2003.
- VALENTINI, L. *et al.* **Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites.** Composites Science and Technology, v. 63, n. 8, p. 1149–1153, jun. 2003.
- VILLMOW, T., PEGEL, S., POTSCHEKE, P., WAGENKNECHT, U., **Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes.** Composites Science and Technology 68 (2008) 777–789.

- WANG, M. *et al.* **Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: A review.** Carbon, v. 177, p. 377–402, jun. 2021.
- WENTWORTH, Stuart M. **Fundamentos de Eletromagnetismo.** Grupo GEN, 2006. ISBN 978-85-216-2670-1.
- WU, M., SHAW, L.L. **On the improved properties of injection-molded, carbon nanotube-filled PET/PVDF blends.** Journal of Power Sources, vol. 136:37–44, 2004.
- YANG, S.Y., LOZANO, K., LOMELI, A., FOLTZ, H. D., JONES, R. **Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites.** Composites Part A 2005; 36 (5): 691–7.
- YANG, Y. *et al.* **Achieving improved electromagnetic interference shielding performance and balanced mechanical properties in polyketone nanocomposites via a composite MWCNTs carrier.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 136, p. 105967, set. 2020.
- YUEN *et al.* **Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites.** Composites Science and Technology, 2008; 68: 963–968.
- TARAGHI, I. *et al.* **Mechanical, thermal, and viscoelastic properties of polypropylene/glass hybrid composites reinforced with multiwalled carbon nanotubes.** Journal of Composite Materials, 2015; 49(28):3557-3566.
- ZAMANI, M.M., FERIDOON, A. & SABET, A. **Multi-walled carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites: high velocity impact response and mechanical properties.** Iran Polym J 21, 887–894 (2012).
- ZEPPENFELD, M., HIRN, R., SCHIELE, S., WERNER, V., EBLENKAMP, E., **Communication with Passive RFID Sensor Tags during Injection Molding of Medical Plastic Parts.** Smart SysTech 2017, June 20 – 21, 2017.
- ZHANG, Q.; XIONG, H.; YAN, W.; CHEN, D.; ZHU, M. **Electrical conductivity and rheological behavior of multiphase polymer**

- composites containing conducting carbon black.** Polymer Engineering and Science, v. 48, p. 2090-2097, 2008.
- ZHANG, L.; WAN, C.; ZHANG, Y. **Morphology and electrical properties of polyamide 6/polypropylene/multi-walled carbon nanotubes composites.** Composites Science and Technology, v. 69, n. 13, p. 2212–2217, out. 2009.
 - ZHANG, Y.-P. *et al.* **Injection molding of segregated carbon nanotube/polypropylene composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance.** Composites Science and Technology, v. 197, p. 108253, set. 2020.