



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS
AVANÇADOS

AMANDA CALEGARO ZANUSO

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ELETRICAMENTE CONDUTORES PARA
APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA: EFEITO DA ADIÇÃO DE
CARGAS HÍBRIDAS DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZ EPÓXI**

BLUMENAU

2024

Amanda Calegaro Zanuso

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ELETRICAMENTE CONDUTORES PARA
APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA: EFEITO DA ADIÇÃO DE
CARGAS HÍBRIDAS DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZ EPÓXI**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Dra. Claudia Merlini

BLUMENAU

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Zanuso, Amanda Calegaro

Nanocompósitos poliméricos eletricamente condutores para aplicação em blindagem eletromagnética: efeito da adição de cargas híbridas de grafeno e nanotubos de carbono em matriz epóxi / Amanda Calegaro Zanuso ; orientadora, Claudia Merlini, 2024.

104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Compósitos poliméricos condutores. 3. Atenuadores de ondas eletromagnéticas. I. Merlini, Claudia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. III. Título.

Amanda Calegari Zanuso

Nanocompósitos poliméricos eletricamente condutores para aplicação em blindagem eletromagnética: efeito da adição de cargas híbridas de grafeno e nanotubos de carbono em matriz epóxi

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 16 de agosto de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Cláudia Merlini, Dra.

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Bluma Guenther Soares, Dra.

Instituição Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Instituição Universidade Federal 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 Mestra em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Profa. Dra. Cláudia Merlini

Orientadora

BLUMENAU, 2024.

Este trabalho é dedicado aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela sabedoria e persistência para finalizar este trabalho.

Agradeço aos meus pais, Altevir e Eliane, que sempre apoiaram minhas escolhas, me incentivaram, deram suporte e me acalmaram nos momentos difíceis. Sou eternamente grata a vocês.

Agradeço ao meu companheiro Gabriel por todo amor, companheirismo, apoio e paciência nesse período.

Aos meus amigos Erik e Natasha com quem sempre pude compartilhar momentos de alegria e angústia, e sempre me incentivaram e apoiaram nas dificuldades.

Agradeço à UFSC por toda estrutura disponibilizada e aos professores do PPGNPMat que se dedicaram compartilhando conhecimento para minha formação.

Agradeço imensamente à minha orientadora, Claudia Merlini, por todo conhecimento, disposição, confiança e por demonstrar paciência, clareza e direcionamento durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A banca examinadora da qualificação, Prof. Dr. Ismael Belletini e Prof.^a Dra. Larissa Carli, pelos questionamentos e sugestões durante a qualificação.

A banca examinadora de defesa, Prof. Dr. Johnny Martins, Prof. Dr. Guilherme Barra e Prof.^a Dra. Bluma Soares por terem aceitado o convite.

A WEG Tintas pela oportunidade e incentivo a realização desta formação acadêmica, em especial a Cristiane Medeiros e Thiago Bastos, por confiarem no meu trabalho.

Agradeço à Dra. Débora Schmitz e ao laboratório IMA-UFRJ pelas análises de blindagem eletromagnética, ao Lucas Simon e aos Laboratório POLICOM e LCEM da UFSC pela cordialidade em realizar as análises de condutividade elétrica e MEV, aos meus colegas Amanda e Gustavo do Laboratório de Inovação e Tecnologia da WEG pelo auxílio nas análises de DSC, TGA e DMA e a Afinko Polímeros pela realização das análises de MET. As análises foram essenciais para a realização deste trabalho, muito obrigada a todos.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Desenvolvimento de Resinas e Eletroisolantes por todo apoio e conselhos na realização dos testes, troca de conhecimentos e apoio durante esse período.

E a todos que de alguma forma fizeram parte desta trajetória, muito obrigada.

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

O desenvolvimento de metodologias capazes de criar novos materiais utilizando nanopartículas na sua estrutura representa inovação tecnológica capaz de transformar produtos de baixo custo em materiais avançados com alto valor agregado. Devido à variedade de funções que os polímeros são capazes de desempenhar, os compósitos poliméricos com cargas à base de carbono recebem uma atenção considerável, tanto na pesquisa acadêmica quanto industrial. As propriedades notáveis do grafeno e do nanotubo de carbono torna-os promissores em diversas aplicações, incluindo na utilização como materiais atenuadores de ondas eletromagnética. Neste estudo, foram obtidos compósitos poliméricos condutores de eletricidade de epóxi (EP) com nanotubos de carbono (CNT) e nanoplaquetas de grafeno (GnP) para aplicação em blindagem eletromagnética, bem como a fabricação de compósitos híbridos para verificar possível sinergia entre as cargas condutoras. Inicialmente, realizou-se um estudo fabricando compósitos EP/CNT e EP/GnP com diferentes concentrações de aditivos condutores visando a seleção da concentração mais adequada para confecção dos compósitos híbridos. Nesta primeira avaliação, verificou-se que a conforme aumenta-se a concentração do aditivo condutor, há um aumento nas propriedades de condutividade elétrica e blindagem eletromagnética. Entre as cargas avaliadas, o CNT obteve um melhor desempenho, atingindo um limiar de percolação de 0,045%. O compósito EP/CNT-1,0 apresentou o melhor desempenho entre as amostras avaliadas, atingindo uma condutividade de $1,67 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e uma eficiência de blindagem de -32,83 dB, representando 99,9% de atenuação. Ao contrário dos materiais com CNT, os compósitos com GnP não obtiveram resultados satisfatórios, mantendo-se com um comportamento isolante e com valores de blindagem muito próximos ao epóxi puro, ou seja, apresentaram pouca ou nenhuma eficiência de blindagem. A viscosidade elevou consideravelmente com a adição de CNT, enquanto o GnP não impactou significativamente nesta propriedade. Os resultados obtidos nesta avaliação inicial demonstraram que os compósitos de EP/CNT e EP/GnP contendo 0,1% m de aditivo apresentaram melhor relação entre as propriedades elétricas, eletromagnéticas e reológicas para aplicação desejada em compósitos híbridos. Os compósitos híbridos foram produzidos nas proporções CNT:GnP de 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 e 0:100. Avaliando-se comparativamente os resultados apresentados pelos compósitos híbridos, observa-se que os valores de eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE) e condutividade elétrica são fortemente influenciados pela presença de CNT. Este comportamento está associado à maior razão de aspecto do CNT e menor limiar de percolação dos compósitos de EP/CNT quando comparado aos compósitos de EP/GnP. Em relação as propriedades térmicas e mecânicas, observa-se o mesmo comportamento, uma dependência desses valores com a concentração de CNT na amostra. A melhor condição encontrada para os compósitos híbridos foi da amostra EP/HIB-75:25, que se destacou em relação aos materiais com GnP apenas e ao epóxi puro, elevando a condutividade do epóxi de 10^{-15} para $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e o percentual de atenuação EMI SE de 39,7% para 97,7%. No entanto, no aspecto geral das composições, EP/CNT-0,1 foi o que obteve melhor desempenho na avaliação dos híbridos, com T_g , E' e estabilidade térmica superiores à matriz e apresentando uma eficiência de blindagem de -23dB, podendo ser utilizado como atenuador de ondas eletromagnéticas.

Palavras-chave: compósitos poliméricos eletricamente condutores, epóxi, nanotubo de carbono, grafeno, blindagem eletromagnética.

ABSTRACT

The development of methodologies capable of creating new materials using nanoparticles in their structure represents technological innovation capable of transforming low-cost products into advanced materials with high added value. Due to the variety of functions that polymers are capable of performing, polymer composites with carbon-based fillers receive considerable attention, both in academic and industrial research. The remarkable properties of graphene and carbon nanotubes make them promising for several applications, including their use as electromagnetic wave attenuators. In this study, electrically conductive polymer composites of epoxy (EP) with carbon nanotubes (CNT) and graphene nanoplatelets (GnP) were obtained for application in electromagnetic shielding, as well as the fabrication of hybrid composites to verify possible synergy between the conductive fillers. Initially, a study was carried out manufacturing EP/CNT and EP/GnP composites with different concentrations of conductive additives aiming at the selection of the most appropriate concentration for the fabrication of hybrid composites. In this first evaluation, it was found that as the concentration of the conductive additive increases, there is an increase in the electrical conductivity and electromagnetic shielding properties. Among the evaluated fillers, CNT obtained the best performance, reaching a percolation threshold of 0.045%. The EP/CNT-1.0 composite presented the best performance among the evaluated samples, reaching a conductivity of 1.67×10^{-4} S.cm⁻¹ and a shielding efficiency of -32.83 dB, representing 99.9% attenuation. Unlike the materials with CNT, the composites with GnP did not obtain satisfactory results, maintaining an insulating behavior and shielding values very close to pure epoxy, that is, they presented little or no shielding efficiency. The viscosity increased considerably with the addition of CNT, while GnP did not significantly impact this property. The results obtained in this initial evaluation demonstrated that the EP/CNT and EP/GnP composites containing 0.1% wt. of additive presented a better relationship between the electrical, electromagnetic and rheological properties for the desired application in hybrid composites. The hybrid composites were produced in the CNT:GnP proportions of 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 and 0:100. Comparatively evaluating the results presented by the hybrid composites, it is observed that the electromagnetic shielding efficiency (EMI SE) and electrical conductivity values are strongly influenced by the presence of CNT. This behavior is associated with the higher aspect ratio of CNT and lower percolation threshold of the EP/CNT composites when compared to the EP/GnP composites. Regarding the thermal and mechanical properties, the same behavior is observed, a dependence of these values on the CNT concentration in the sample. The best condition found for the hybrid composites was the EP/HIB-75:25 sample, which stood out in relation to the materials with GnP only and the pure epoxy, increasing the epoxy conductivity from 10^{-15} to 10^{-5} S.cm⁻¹ and the EMI SE attenuation percentage from 39.7% to 97.7%. However, in the general aspect of the compositions, EP/CNT-0.1 was the one that obtained the best performance in the evaluation of the hybrids, with T_g, E' and thermal stability superior to the matrix and presenting a shielding efficiency of -23 dB, and can be used as an electromagnetic wave attenuator.

Keywords: electrically conductive polymer composites, epoxy, carbon nanotube, graphene, electromagnetic shielding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos mecanismos de blindagem eletromagnética.....	23
Figura 2. Contribuição de absorção (SE_A) e reflexão (SE_R) na EMI-SE de nanocompósitos de PANI/MWCNT	27
Figura 3. Resistividade elétrica e EMI SE de compósitos PP/MWCNT em função do conteúdo de MWCNT e da espessura da amostra de blindagem.	28
Figura 4. Condutividade elétrica a 1 kHz e SE médio em diferentes bandas vs. fração mássica de MWCNT	29
Figura 5. Faixa de condutividade de polímeros condutores e compósitos poliméricos (a) e possíveis aplicações conforme a condutividade (b).	31
Figura 6. Esquema de mecanismos de condução em um compósito com teor de carga crescente.	32
Figura 7. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) nanotubo de carbono de parede simples; d) nanotubo de carbono de parede múltipla; e) grafeno.	39
Figura 8. Morfologia dos nanotubos por MET.....	40
Figura 9. Representação esquemática de nanotubos de carbono de (a) parede simples e (b) paredes múltiplas.	41
Figura 10. Estruturas do SWCNT: (a) <i>Armchair</i> , (b) <i>Zig-zag</i> , (c) Quiral.	41
Figura 11. Micrografias de amostra de grafeno obtida por (a) MEV e (b) MET.	45
Figura 12. Ilustração da organização de nanocompósitos híbridos.....	49
Figura 13. Percolação elétrica de nanocompósito PP/GNP e híbrido PP/GNP:CNT com 1 %m de CNT.	50
Figura 14. EMI SE e condutividade elétrica dos nanocompósitos em função da fração mássica de carga condutora.....	51
Figura 15. Exemplificação do processo de obtenção dos nanocompósitos EP/GR.....	54
Figura 16. Exemplificação do processo de obtenção dos nanocompósitos EP/CNT.....	55
Figura 17. Gabarito para identificação das amostras.....	55
Figura 18. Caracterizações dos compósitos.....	56
Figura 19. Aparato de medição Keythley, modelo 8009.....	56
Figura 20. Evolução da condutividade elétrica dos compósitos EP/CNT e EP/GnP em relação à fração mássica de carga condutora	62

Figura 21. Variação do valor de EMI SE conforme concentração de CNT e faixa de frequência para os compósitos EP/CNT	65
Figura 22. Média de eficiência de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica para compósitos EP/CNT	65
Figura 23. Variação do valor de EMI SE conforme concentração de GnP e faixa de frequência para os compósitos EP/GnP.....	66
Figura 24. Média de eficiência de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica para compósitos EP/GnP	67
Figura 25. Contribuição dos mecanismos de blindagem nos compósitos (a) EP/CNT e (b) EP/GNP na banda de frequência X.....	68
Figura 26. Permissividade real e imaginária dos nanocompósitos (a) EP/CNT e (b) EP/GNP na banda X de frequência.	69
Figura 27. Viscosidade em função da concentração de (a) CNT e (b) GnP nos compósitos. ...	71
Figura 28. Microscopia Eletrônica de Varredura em 5000x e 10000x dos compósitos (a) EP/GnP-0,1, (b) EP/CNT-0,1.	72
Figura 29. Microscopia Elettronica de Transmissão das amostras (a) EP/GnP-0,1, (b) EP/CNT-0,1 e (c) EP/HIB-50:50.....	73
Figura 30. Comparação na propriedade de condutividade elétrica dos compósitos EP/GNP, EP/CNT e EP/HIB em diferentes frações de cargas.....	75
Figura 31. Variação do valor de EMI SE conforme concentração de carga e faixa de frequência para os compósitos EP/GnP/CNT.....	76
Figura 32. Contribuição dos mecanismos de blindagem no valor de EMI SE dos compósitos EP/GNP/CNT em diferentes frações de CNT e GNP	78
Figura 33. Permissividade real e imaginária dos compósitos híbridos GNP:CNT	78
Figura 34. Curvas de TG para a matriz epóxi e os compósitos (CNT:GNP, 0,1% m).....	80
Figura 35. Curvas de DSC do segundo aquecimento	82
Figura 36. Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os nanocompósitos, submetidos ao ensaio de DMA à uma frequência de 1 Hz.....	83
Figura 37. Tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura dos nanocompósitos.....	84
Figura 38. Microscopia Elettronica de Varredura (a) e Transmissão (b) das amostras do compósito híbrido EP/HIB-50:50 (0,1% m).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. EMI SE e % de atenuação	25
Tabela 2. Bandas de frequência e suas aplicações.....	26
Tabela 3. Pesquisas com compósitos poliméricos condutores para aplicação em EMI-SE.....	37
Tabela 4. Comparativo das propriedades dos SWCNT e MWCNT.....	42
Tabela 5. Propriedades do grafeno, aço nanométrico e polímeros.....	46
Tabela 6. Características da resina epóxi utilizada conforme informações do fornecedor.	52
Tabela 7. Características do grafeno utilizada conforme informações do fornecedor.	52
Tabela 8. Informações do concentrado de nanotubos de carbono fornecidas pelo fabricante.	53
Tabela 9. Mecanismos de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica dos nanocompósitos EP/GnP e EP/CNT.....	68
Tabela 10. Mecanismos de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica dos nanocompósitos EP/CNT/GNP.....	79
Tabela 11. Estabilidade térmica dos nanocompósitos via análise termogravimétrica	81
Tabela 12. Temperatura de transição vítrea dos compósitos EP/CNT, EP/GNP e EP/HIB.....	82
Tabela 13. Módulo de armazenamento e tangente de perda dos compósitos EP/CNT/GnP.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D – bidimensional

ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno

CB – Negro de fumo, do inglês *Carbon Black*

CNT – Nanotubos de carbono, do inglês *Carbon Nanotubes*

CPEC – Compósitos Poliméricos Eletricamente Condutores

CuNW – Nanofios de cobre, do inglês *Copper Nonowire*

CVD – Deposição química através de vapor

dB – Decibéis

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

DMF – Dimetilformamida

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EG – Grafite expandido

EMI – Interferência eletromagnética, do inglês *Electromagnetic Interference*

EP – Epóxi

FC – Fibras de carbono

GnP – Nanoplaquetas de grafeno, do inglês *Graphene Nanoplatelets*

HIB – Híbrido

IIR – Poliisobutileno Isopreno

IUPAC – *International Union of Pure and Applied*

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT – Nanotubo de carbono de múltiplas paredes, do inglês *Multi Wall Carbon Nanotubes*

NFC – Nanofibra de Carbono

PA – Poliamida

PANI – Polianilina

PDMS – Dimetil polissiloxano

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEI – Polieterimida

PET – Polietileno Tereftalato

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PMMA – Polimetilmetacrilato

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno)

RFN – Resina Fenólica Novolac

RPM – Rotação por minuto

SE – Eficiência de blindagem, do inglês *Shielding Effectiveness*

SWCNT – Nanotubo de carbono de parede única, do inglês *Single Wall Carbon Nanotubes*

Tg – Temperatura de transição vítrea, do inglês *Glass Transition*

TGA – Termogravimetria

TPU – Poliuretano termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ – resistividade elétrica

p – concentração de carga

p_c – limiar de percolação

μ' – permeabilidade real

μ'' – permeabilidade imaginária

ε' – permissividade real

ε'' – permissividade imaginária

Ω - ohm

σ – condutividade elétrica

$\tan \delta$ – tangente delta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 INTERFERÊNCIA E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	22
2.1.1 Mecanismos de blindagem eletromagnética	23
2.1.2 Fatores que influenciam a eficiência da blindagem eletromagnética	27
2.2 MATERIAIS UTILIZADOS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA.....	30
2.2.1 Compósitos Poliméricos Eletricamente Condutores	30
2.2.2 Percolação elétrica e condutividade.....	32
2.2.3 Desafios na fabricação de nanocompósitos condutores	34
2.2.4 Compósitos poliméricos condutores como materiais para blindagem eletromagnética	36
2.3 ESTRUTURAS DE CARBONO	38
2.3.1 Nanotubos de Carbono.....	39
2.3.2 Grafeno	44
2.3.3 Nanocompósitos híbridos com cargas carbonáceas.....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 MATERIAIS	52
3.2 MÉTODOS.....	53
3.2.3 Métodos de fabricação.....	53
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
3.3.1 Condutividade de 2 pontos	56
3.3.2 Atenuação da radiação eletromagnética (EMI SE).....	57
3.3.3 Análise de viscosidade	58
3.3.4 Análise termogravimétrica - TGA	58

	17
3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	58
3.3.6 Análise dinâmico-mecânica	59
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS	61
4.2 EFICIÊNCIA DE BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS	64
4.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS MATERIAIS BINÁRIOS EP/CNT E EP/GnP	70
4.3 MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS	71
4.4 COMPÓSITOS HÍBRIDOS EP/GNP/CNT	73
4.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DE BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA DOS COMPÓSITOS EP/GNP/CNT	74
4.7 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS EP/GNP/CNT	82
4.8 MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS	85
5 CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE A – EMI-SE dos compósitos EP/CNT na banda Ku	100
APÊNDICE B - EMI-SE dos compósitos EP/GnP na banda Ku	101
APÊNDICE C – Média EMI-SE dos compósitos híbridos na banda Ku	102
APÊNDICE D – Permissividade real e imaginária dos compósitos EP/CNT da banda Ku	103
APÊNDICE E – Permissividade real e imaginária dos compósitos EP/GnP na banda Ku	104

1 INTRODUÇÃO

O rápido avanço da tecnologia com o uso generalizado de dispositivos eletrônicos aumentou a interferência eletromagnética (EMI) gerada por esses aparelhos. Além da poluição eletrônica causada ao meio ambiente, as ondas eletromagnéticas afetam e degradam o desempenho de outros dispositivos eletrônicos e circuitos elétricos tanto de uso comum, como uma televisão, quanto em dispositivos de uso militar, como em aeronaves, radares, entre outros. Além disso, EMI vêm se tornando uma preocupação global, devido aos danos radioativos serem potencialmente prejudiciais à saúde humana e espécies vivas (Jagatheesan *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2019; Mariano, 2012; Sankaran *et al.*, 2018).

Com a tecnologia tornando-se cada vez mais indispensável para o dia a dia das pessoas quanto para as indústrias, surge a necessidade de desenvolver materiais que atuem para proteção e blindagem eletromagnética. Mais genericamente, a blindagem eletromagnética é a prevenção da propagação das ondas eletromagnéticas de uma região para outra, através do uso de materiais magnéticos ou condutores. Os metais, devido às suas características de condução de eletricidade são materiais amplamente utilizados para este fim, visto que bloqueiam melhor as ondas EM por meio do mecanismo de reflexão das ondas incidentes. No entanto, esta solução tem a inconveniência dos materiais metálicos apresentarem baixa flexibilidade, alta densidade e propensão à corrosão (Thomassin *et al.*, 2013; Kaushal & Singh, 2022)

Nesse contexto, durante as últimas décadas uma grande quantidade de pesquisas tem se concentrado em desenvolvimentos de compósitos eletricamente condutores (CPCs) devido à possibilidade destes de suprir as desvantagens dos materiais convencionais de blindagem, Schmitz (2018), Kuester (2017) e Kaushal & Singh (2022) alcançaram valores de EMI SE de -78,6 dB, -36,47 dB e -51,9 dB, respectivamente, atingindo atenuações acima de 99,9% em nanocompósitos poliméricos com cargas carbonáceas. Pesquisas como essas, demonstram que estes novos materiais são capazes de alcançar desempenho similar aos metais na eficiência de blindagem, enquanto apresentam estruturas leves, de fácil processamento e baixo custo (Merlini *et al.*, 2019; Thomassin *et al.*, 2013).

Os polímeros são, em sua maioria, de natureza isolante. Para torná-los condutores e eficientes para blindagem, nanopartículas com essa propriedade são dispersas em concentrações apropriadas dentro da matriz a fim de induzir a absorção da radiação (Thomassin *et al.*, 2013). A adição de cargas condutoras à base de carbono para a fabricação de nanocompósitos eletricamente condutores vem sendo extensivamente estudada com a aplicação de negro de fumo (Bertolini, 2018; Narongthong *et al.*, 2019), fibras de carbono

(Mikinka; Siwak, 2022; Lu *et al.*, 2021), grafite (Fan *et al.*, 2022; Mohamad *et al.*, 2020), nanotubos de carbono (Gonçalves, 2013; Coelho; Morales, 2017; Pacheco, 2019) e grafeno (Dixon *et al.*, 2015; Brennan *et al.*, 2017; Attar *et al.*, 2022).

O grafeno emergiu como um dos componentes mais promissores na produção de nanocompósitos poliméricos (Govindaraj *et al.*, 2021). Sua estrutura lamelar, sendo uma monocamada de átomos de carbono hibridizados sp^2 dispostos em uma rede bidimensional, lhe proporciona uma diversidade de aplicações com grande potencial nos campos da eletrônica, optoeletrônica, eletroquímica, células fotovoltaicas, aeroespacial, dispositivos inteligentes, sensores, revestimentos condutores, entre outros. Suas propriedades excepcionais, tais como elevada condutividade térmica ($\sim 5300 \text{ W mK}^{-1}$), elétrica ($\sim 6000 \text{ S.cm}^{-1}$), mobilidade eletrônica ($\sim 200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$), área superficial específica ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), resistência ($\sim 130 \text{ GPa}$) e transparência ($\sim 98\%$) acabam despertando a atenção da comunidade científica, e o destacando dentre outros nanomateriais, como nano-óxidos de metais, grafite e negro de fumo (Almutairi *et al.*, 2020; Fu; Yao; Yang, 2015; Mota *et al.*, 2021; Potts *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011).

Assim como o grafeno, os nanotubos de carbono também vêm recebendo intensa consideração por parte da comunidade científica para produção de compósitos. Devido a sua estrutura cilíndrica, formados apenas por átomos de carbono elementar e com elevada razão de aspecto, desde sua descoberta, o nanotubo de carbono têm sido um foco principal como nanocarga para uma ampla gama de aplicações, incluindo estruturais, químicas, eletroquímicas, elétricas, eletrônicas, etc. Os CNTs possuem propriedades extraordinárias, sendo nanopartículas ultra fortes ($\sim 500 \text{ GPa}$), rígidas ($\sim 1 \text{ TPa}$), com uma densidade muito baixa ($\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$) e enorme área de superfície específica alta ($\sim 10\text{--}20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e condutividade elétrica ($\sim 106 \text{ S.m}^{-1}$) que os tornam a escolha perfeita para reforçar materiais poliméricos (Mariano, 2012; Prusty; Rathore; Ray, 2017).

Além disso, muitos pesquisadores vêm investigando os efeitos sinérgicos da junção destas duas cargas para aprimorar as propriedades, reduzir o efeito de reempilhamento das nanocargas, bem como reduzir a concentração das nanopartículas nos compósitos (Govindaraj *et al.*, 2021; Oh *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017). Além disso, a combinação de diferentes cargas condutoras também é considerada uma boa estratégia para melhorar a condutividade elétrica, bem como a eficácia da blindagem EMI (EMI SE) de CPCs (Indrusiak *et al.*, 2021).

Kaushal & Singh (2022) investigaram as propriedades de condutividade elétrica e blindagem eletromagnética em nanocompósitos híbridos de polipropileno (PP) reforçados com nanotubos e fibras de carbono. A combinação destas duas cargas auxiliou na melhora da

condutividade elétrica que passou de $2,07 \times 10^{-10}$ para $9,58 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ e exibiu uma eficiência de blindagem de -51,9dB na banda X (8,2 – 12,4 GHz). Kumar *et al.* (2010) observou que a polieterimida (PEI) com 0,25 %m de CNT e 0,25 %m de nanoplaquetas de grafeno (GNP) tem uma condutividade elétrica significativamente maior do que a de nanocompósito contendo 0,5 %m de s das nanocargas puras, CNT e GNP. O autor atribui os resultados mencionados à formação de uma rede interconectada na qual as nanopartículas de CNT criam pontes entre as folhas isoladas de grafeno, bem como, à possibilidade de que a presença do GNP tenha melhorado a dispersão do CNT e, conseqüentemente, as propriedades elétricas.

Diversos polímeros têm sido aplicados como matrizes para a fabricação de compósitos condutores com cargas carbonáceas, incluindo poli(álcool vinílico) (PVA), poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), epóxi (EP) e poliamida (PA) (KHANAM *et al.*, 2015). Devido às suas propriedades físicas e químicas desejáveis, a resina epóxi têm sido utilizada em uma ampla gama de aplicações, como revestimentos de superfície, adesivos, dispositivos eletrônicos e como matriz para compósitos em estruturas de construção naval, aeroespacial e automotiva (Mousavi *et al.*, 2022). Nanocompósitos de epóxi com cargas carbonáceas foram estudados por diversos autores, e evidências indicam uma boa ligação interfacial com o polímero, assim como melhoria nas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e de blindagem; como exemplos é possível citar os trabalhos de Chen *et al.* (2016), Li *et al.* (2016) e Chakradhary *et al.* (2020).

Baseado nesse contexto, este estudo visa a obtenção de nanocompósitos poliméricos eletricamente condutores de matriz epóxi avaliando uma possível existência de sinergia entre as cargas carbonáceas, nanotubos de carbono e grafeno, na aplicação para blindagem contra interferência eletromagnética.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver nanocompósitos híbridos eletricamente condutores baseados em matriz epóxi e cargas carbonáceas, que apresentem desempenho satisfatório na aplicação como materiais atenuadores de ondas eletromagnéticas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as interações, dispersão e distribuição de CNT e GnP no matriz epóxi;
- Analisar a microestrutura e avaliar a condutividade elétrica e a eficácia da blindagem eletromagnética dos nanocompósitos;
- Estimar o limiar de percolação elétrica dos nanocompósitos;
- Investigar a existência de efeitos sinérgicos nas propriedades dos nanocompósitos híbridos em comparação aos nanocompósitos binários (EP/CNT e EP/GnP);
- Avaliar o efeito das frações de nanotubo de carbono e GnP na composição em termos de propriedades elétricas e de blindagem eletromagnética dos nanocompósitos EP/CNT/GnP;
- Mensurar as alterações e realizar uma análise comparativa nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos binários e híbridos quando comparado com o polímero sem adição de carga;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados, por meio de revisão da literatura, os principais tópicos teóricos a respeito de interferência e blindagem eletromagnética, materiais para blindagem, compósitos poliméricos condutores, nanotubos de carbono, grafeno, nanocompósitos híbridos, suas propriedades e aplicação em blindagem eletromagnética.

2.1 INTERFERÊNCIA E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

As interferências eletromagnéticas (EMI) podem ser definidas como sinais eletromagnéticos conduzidos e/ou irradiados emitidos por circuitos elétricos que, em operação, perturbam o funcionamento adequado de equipamentos e sistemas elétricos, tanto de uso comum, como uma televisão, ou em dispositivos de uso militar, como em aeronaves, radares, entre outros. Além disso, vêm se tornando uma preocupação global, devido aos danos radioativos serem potencialmente prejudiciais à saúde humana e espécies vivas em geral, ou seja, EMI é um poluente ambiental (Mariano, 2012; Jagatheesan *et al.*, 2014; Thomassin *et al.*, 2013).

Com o crescente uso de dispositivos eletrônicos, no âmbito das tecnologias de informação e telecomunicação, a poluição eletromagnética se elevou a um nível nunca alcançado anteriormente. De um lado, essa tecnologia está se tornando cada vez mais indispensável tanto para o dia a dia das pessoas quanto para as indústrias aeronáutica, aeroespacial e automobilística. Enquanto do outro, paralelo a esse avanço tecnológico, há uma grande emissão de campos eletromagnéticos gerados por esses dispositivos (Jagatheesan *et al.*, 2014; Thomassin *et al.*, 2013).

Com a grande demanda de equipamentos que podem gerar essas interferências, cresce também a necessidade de desenvolver materiais para proteção contra as EMI, ou seja, materiais para blindagem eletromagnética. A blindagem eletromagnética é a prevenção da propagação das ondas eletromagnéticas de uma região para outra, através do uso de materiais magnéticos ou condutores (Thomassin *et al.*, 2013).

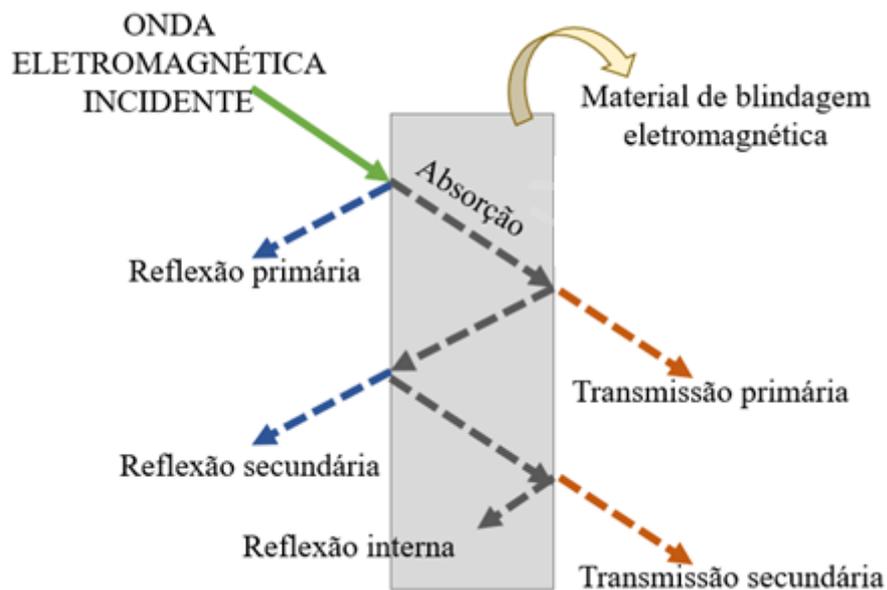
Atualmente, muitos materiais vêm sendo desenvolvidos para a aplicação na blindagem, porém esses estudos não se limitam à somente evitar que circuitos eletrônicos reduzam a eficiência diminuindo o tempo de vida útil ou eliminar/minimizar as radiações do meio ambiente, mas também há uma busca ativa por esses desenvolvimentos em uma ampla variedade de aplicações, desde instrumentos eletrônicos comerciais até sistemas de antenas e

dispositivos eletrônicos militares, como por exemplo, a possibilidade de obter aviões militares que são invisíveis a sistemas de radar com o uso destes materiais (Al-Saleh; Sundararaj, 2009; Faez *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2011; Thomassin *et al.*, 2013).

2.1.1 Mecanismos de blindagem eletromagnética

A blindagem eletromagnética pode ser alcançada, minimizando o sinal que passa através de um sistema, por reflexão da onda ou por absorção e dissipação da potência de radiação dentro do material. Para qualquer tipo de EMI, três mecanismos contribuem para a eficácia da blindagem. Conforme pode ser observado na Figura 1, parte da radiação incidente é refletida na parte superficial do material de blindagem, outra parte é absorvida pelo material de blindagem, há também as múltiplas reflexões internas, onde a onda é refletida da superfície traseira para a frente. Esta última pode ajudar ou dificultar a eficácia da blindagem dependendo de sua relação de fase com a onda incidente (Wang *et al.*, 2018).

Figura 1 – Esquema dos mecanismos de blindagem eletromagnética.



Fonte: Adaptado de Rahaman; Khastgir; Kanakhir (2019)

Dessa forma, a blindagem eletromagnética pode ser separada em três mecanismos diferentes: reflexão (SE_R), absorção (SE_A), e reflexão múltipla (SE_M). O mecanismo de blindagem por reflexão ocorre na superfície do material, onde a onda eletromagnética interage com as cargas móveis (elétrons). Devido a isso, esse tipo de blindagem está relacionado com a condutividade elétrica e tem maior influência em materiais que apresentam altos valores dessa

propriedade, como os metais. Os metais são materiais intrinsecamente condutores, e dependendo da natureza variam sua condutividade elétrica entre 10^4 a 10^6 S.cm⁻¹. Em relação ao mecanismo de blindagem por absorção, este requer a existência de dipolos elétricos e magnéticos. Dessa forma, diferente do mecanismo apresentado anteriormente, a blindagem por absorção não depende unicamente da condutividade elétrica, mas também considera a permeabilidade, a permissividade e a espessura do material. Como último mecanismo de blindagem, tem-se a blindagem por múltiplas reflexões, que diz respeito à perda de energia causada pelas reflexões da onda no interior do material. Este mecanismo leva em consideração além da condutividade elétrica, os componentes dielétricos e a espessura da amostra (Kaushal; Singh, 2022; Schmitz, 2018).

A eficácia total de blindagem (SE) de um material é o resultado da soma de todos os mecanismos de blindagem da radiação eletromagnética incidentes no interior do material de blindagem, podendo ser descrita pela Equação 1 (Ramoia, 2015; Saini & Arora, 2012; Thomassin *et al.*, 2013).

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

onde SE é a eficiência de blindagem, que representa a redução (expressa em dB) da intensidade do campo eletromagnético em um ponto no espaço após uma barreira condutora ser inserida entre esse ponto e a fonte, e SE_A, SE_R e SE_M correspondem à blindagem por absorção, reflexão e reflexões múltiplas, respectivamente. Aqui vale ressaltar que, em geral, o SE_M pode ser negligenciado se o SE_A for superior a -10 dB (Al-Saleh *et al.*, 2013; Saini & Arora, 2012; Tong, 2009; Udmale, 2013).

De acordo com Rahaman; Khastgir; Kanakhir (2019) e Sankaran *et al.*, (2018), para qualquer material de blindagem, diz-se que o SE abaixo de -10 dB oferece muito pouca ou nenhuma blindagem. Por conta disso, SE de -10 a -30 dB é considerado a faixa mínima efetiva de blindagem, adequada para aplicações comerciais e industriais. SE de -30 dB é um valor de EMI SE ideal para qualquer material de blindagem, pois tem a capacidade de atenuar 99,9% das ondas EM incidentes, enquanto $SE \geq -30$ dB é considerado o mais eficaz. A relação entre EMI SE (dB) e atenuação (%) é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. EMI SE e % de atenuação

EMI SE (dB)	20	30	40	50	60	70
Atenuação (%)	99	99,9	99,99	99,999	99,9999	99,99999

Fonte: Adaptado de Rahaman; Khastgir; Kanakhir (2019)

Para realizar a medição da eficiência da blindagem, encontram-se na literatura 4 principais métodos: a) campo aberto ou espaço livre; b) caixa blindada, c) sala blindada e d) linha de transmissão coaxial. O método de linha de transmissão coaxial é o mais utilizado, pois permite determinar a refletividade, absorção e transmissão do material (Ramoá, 2015). No método linha de transmissão coaxial, a onda eletromagnética propaga-se em ambiente confinado, ou seja, em guia de onda ou cabo coaxial. Na linha de transmissão coaxial por guia de onda a amostra é colocada no interior do guia de ondas e o analisador de rede faz a comparação de um sinal aplicado à amostra com um sinal que sai da amostra (Ramoá, 2015).

As ondas incidentes e transmitidas em um analisador de rede são matematicamente representadas por parâmetros de espalhamento complexos (ou parâmetros S), por exemplo, S₁₁ (ou S₂₂) e S₁₂ (ou S₂₁), que estão correlacionados com a potência refletida e transmitida, respectivamente. Nessas análises, quando a radiação eletromagnética penetra (I) em um material de blindagem a potência absorvida (A), refletida (R) e transmitida (T) totaliza 1. Assim, os coeficientes podem ser calculados de acordo com as equações 2 a 4 (Kuester, 2017; Thomassin *et al.*, 2013).

$$T = \left| \frac{E_T}{E_I} \right|^2 = |S_{12}|^2 (= |S_{21}|^2) \quad (2)$$

$$R = \left| \frac{E_R}{E_I} \right|^2 = |S_{11}|^2 (= |S_{22}|^2) \quad (3)$$

$$I = 1 = A + T + R \quad (4)$$

A partir dos coeficientes de T e R obtém-se a relação da eficiência de blindagem por reflexão (SE_R) e por absorção (SE_A), conforme as equações 5 e 6 (Wang *et al.*, 2018).

$$SE_R = 10 \log \frac{I}{1 - R} \text{ (dB)} \quad (5)$$

$$SE_A = 10 \log \frac{I - R}{T} \text{ (dB)} \quad (6)$$

Devido à dificuldade de quantificação da reflexão múltipla de forma experimental, esta acaba sendo ignorada. Assim, a eficiência de blindagem total (EMI-SE_{Total}) de um material é obtida experimentalmente a partir da Equação 7 (Ramoá, 2015):

$$SE_{Total} = SE_R + SE_A = 10 \log \frac{I}{I - R} + 10 \log \frac{I - R}{T} = 10 \log \frac{I}{T} \text{ (dB)} \quad (7)$$

A partir dos parâmetros S podem ser determinadas a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ) complexas, seus componentes reais (ϵ' e μ') e imaginário (ϵ'' e μ'') e as tangentes de perda dielétrica (ϵ''/ϵ') e magnética (μ''/μ'). Estes parâmetros são muito úteis na medição das propriedades eletromagnéticas.

Em relação à banda de frequência, está é uma variável que pode ser alterada na medição conforme necessidade e/ou objetivo da investigação. Cada faixa de frequência é utilizada para uma aplicação diferenciada e as mesmas são nomeadas conforme Tabela 2.

Tabela 2. Bandas de frequência e suas aplicações

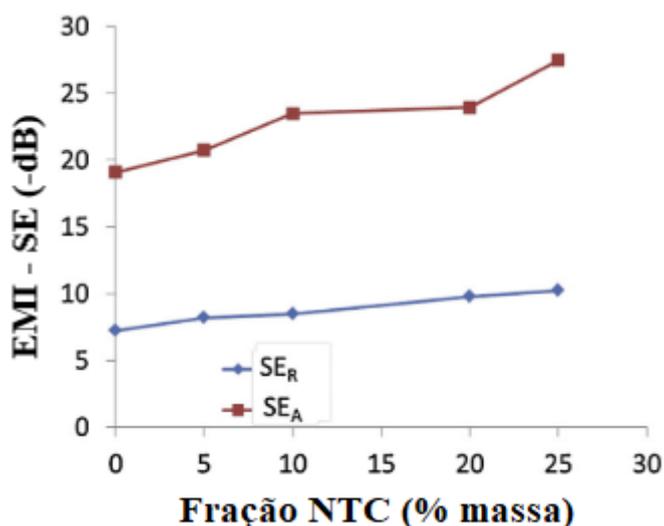
Banda de Frequência (Hz)	Nome da Banda	Aplicação
30 MHz-300 MHz	VHF	Rádio FM, televisão
300 MHz – 1 GHz	UHF	Televisão, micro-ondas, celular
1 GHz – 2 GHz	Banda L	Telefones, Wireless LAN, GPS, RADARS
2 GHz – 4 GHz	Banda S	Bluetooth, televisão, celular, telefone sem fio
4 GHz – 8,2 GHz	Banda C, Banda J	Satélites de comunicação, telefone sem fio, Wifi
8,2 GHz – 12,4 GHz	Banda X	Satélites de comunicação, monitoramento de clima, controle de tráfego aéreo, rastreamento de defesa
12,4 GHz – 18,0 GHz	Banda Ku	Satélites de comunicação
18,0 GHz – 27,0 GHz	Banda K	Satélites de comunicação
27,0 GHz – 40,0 GHz	Banda Ka	Satélites de comunicação
40,0 GHz – 75,0 GHz	Banda V	Militar e pesquisa
75,0 GHz – 110,0 GHz	Banda W	Militar e pesquisa

Nota: VHF – Very High Frequency; UHF – Ultra High Frequency

Fonte: Adaptado de Sankaran *et al.*, 2018.

A eficiência da blindagem eletromagnética em materiais metálicos está relacionada à perda por reflexão, devido a interação da radiação com os elétrons presentes na superfície do material. No entanto, quando se trata de compósitos poliméricos condutores, a eficiência de blindagem ocorre predominantemente pelo mecanismo de absorção, pois a onda eletromagnética interage com as partículas condutoras presentes no interior da matriz polimérica e não apenas na superfície (Schmitz *et al.*, 2018; Thomassin *et al.*, 2013). Experimentalmente, é possível observar esse fenômeno em valores de SE_A e SE_R de um material, como é o caso apresentado na Figura 2, onde os autores preparam nanocompósitos de PANI/MWCNT via polimerização *in situ* e avaliaram a contribuição de SE_A e SE_R na EMI-SE.

Figura 2. Contribuição de absorção (SE_A) e reflexão (SE_R) na EMI-SE de nanocompósitos de PANI/MWCNT



Fonte: Adaptado de Thomassin *et al.*, 2013.

2.1.2 Fatores que influenciam a eficiência da blindagem eletromagnética

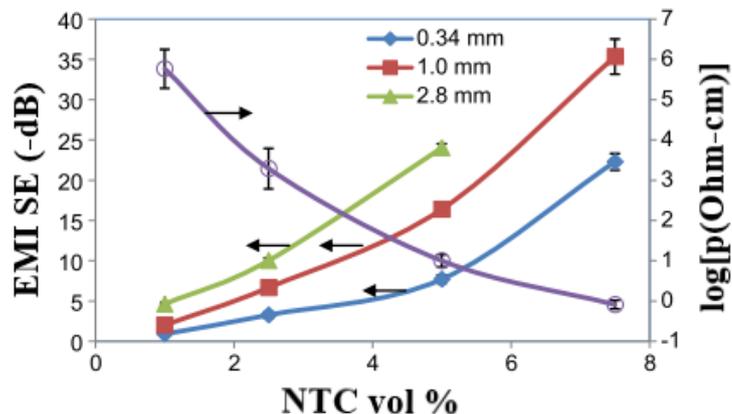
Conforme Rahaman; Khastgir; Kanakhir (2019) e Ramoa (2015) a eficiência de blindagem eletromagnética não depende unicamente da condutividade elétrica do nanocompósito, há outros fatores envolvidos na determinação da mesma, como:

- Frequência do campo eletromagnético incidente;
- Propriedades do material (condutividade intrínseca, permeabilidade e permissividade);
- Espessura do material utilizado para a blindagem;
- Tipo de fonte do campo eletromagnético (campo elétrico ou magnético, onda plana).

Dentre esses fatores, se destaca a espessura de camada e a condutividade intrínseca da carga condutora e condutividade final do compósito. Li *et al.*, (2015) realizaram um estudo comparativo nas propriedades elétricas e de blindagem em nanocompósitos de polipropileno utilizando nanotubos de carbono e nanofios de cobre. Conforme resultados obtidos, na concentração de 3 %v de carga condutora, o valor de SE para PP/CNT foi de -13 dB, enquanto para PP/CuNW esse valor foi de -18 dB. Os autores atribuíram esse resultado ao fato de os nanofios de cobre possuírem uma maior condutividade intrínseca em relação aos nanotubos de carbono. Além disso, conforme Ramoa (2015), isso pode ser justificado pela razão de aspecto da carga condutora, devido ao maior comprimento dos nanofios em relação ao CNT, estes possuem uma maior razão de aspecto que resultam na redução do limiar de percolação do nanocompósito e, conseqüentemente, no aumento do EMI SE e da condutividade elétrica.

Conforme destacado anteriormente, outro fator que influencia na eficiência da blindagem é a espessura da amostra. Al Saleh *et al.*, (2009) avaliaram a resistividade elétrica e efeito de blindagem na banda X de frequência em nanocompósitos de polipropileno/MWCNT em diferentes concentrações de carga e diferentes espessuras de amostra. De acordo com o apresentado na Figura 3, para uma mesma concentração de carga, conforme aumenta a espessura da camada, há um aumento no efeito de blindagem. Em números, para a concentração de 5,0 %v de CNT, os valores de EMI SE foram de -7, -16 e -24 dB para as espessuras de 0,34, 1,0 e 2,8 mm respectivamente, e isso se repete em todas as concentrações avaliadas.

Figura 3. Resistividade elétrica e EMI SE de compósitos PP/MWCNT em função do conteúdo de MWCNT e da espessura da amostra de blindagem.

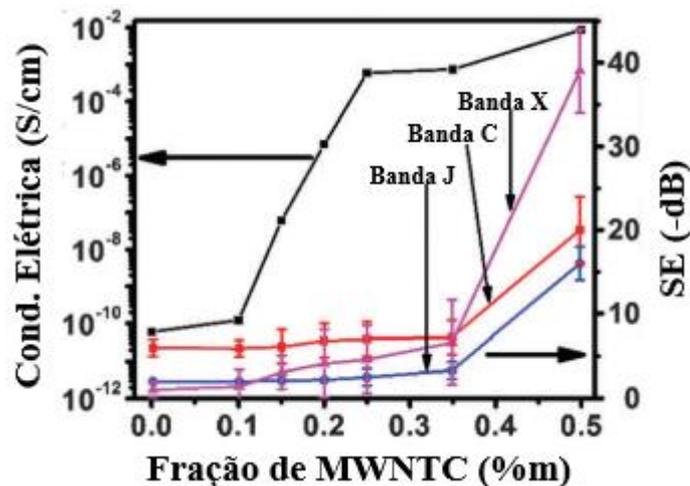


Fonte: Adaptado de Al-Saleh & Sundararaj (2009)

Outra avaliação feita pelo autor é que conforme aumenta-se a concentração da carga, há um aumento no efeito de blindagem e uma diminuição na resistividade elétrica do nanocompósito. A diminuição na resistividade é decorrente do aumento do número de redes MWCNT, consequência do aumento da fração volumétrica da carga condutora, que também leva ao aumento do EMI SE.

Com o intuito de avaliar a influência da frequência de onda na eficiência de materiais compósitos, Kumar *et al.*, 2015 prepararam compósitos MWCNT/PVDF via método de mistura por fusão, na faixa de frequência de 1–18 GHz. Para filme compósito de 0,3 mm de espessura, o compósito PVDF/MWCNT funcionalizado exibiu EMI SE médio de -63, -28, -20, -16 e -39 dB nas frequências de em 1–2 GHz (banda L), 2–4 GHz (Banda S), 4–5,8 GHz (banda C), 5,8–8 GHz (banda J) e 8–12 GHz (banda X), respectivamente, com cargas de 0,5 %m de MWCNT funcionalizado. A Figura 4, apresenta os resultados que os autores obtiveram de condutividade e EMI SE em diferentes concentrações e diferentes frequências de energia. Como pode ser observado, a variação do valor de EMI SE conforme frequência de onda se repete nas demais concentrações avaliadas pelo autor.

Figura 4. Condutividade elétrica a 1 kHz e SE médio em diferentes bandas vs. fração mássica de MWCNT



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2015)

O método de preparação dos compósitos ou a obtenção das cargas condutoras, também pode influenciar na SE, pois, afetam diretamente a condutividade do material, visto que esta depende das propriedades do polímero e também do tipo, concentração, geometria e dispersão da carga condutora. Além disso, o processo também influencia a dispersão e distribuição das cargas na matriz. Uma boa dispersão e interação na interface carga/matriz aumenta a condutividade dos compósitos poliméricos e, assim, melhora a EMI SE. No entanto,

concentrações de cargas condutoras superior a 10 %m pode levar à uma má dispersão das partículas e também ao aumento a viscosidade (Ramoá, 2015; Sankaran *et al.*, 2018).

2.2 MATERIAIS UTILIZADOS PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Tradicionalmente, os metais eram usados como folhas, filmes finos ou revestimentos, principalmente compostos de alumínio, em uma variedade de substratos para aplicações de blindagem. Devido ao elevado valor de condutividade elétrica dos metais ($\sim 10^6$ S.cm⁻¹), o mecanismo de blindagem ocorre principalmente por reflexão, a conhecida gaiola de Faraday (Thomassin *et al.*, 2013). No entanto, os metais apresentam alguns problemas, como a baixa flexibilidade, alta densidade, propensão a corrosão, além de não terem a capacidade de eliminar a poluição eletromagnética, protegendo somente o sistema que possui o “escudo” (Tong, 2009).

Para atender contornar essas dificuldades dos materiais metálicos, pesquisadores têm buscado por materiais que sejam mais versáteis, tenham um baixo custo de produção e mostrem-se eficientes para tal aplicação (Al-Saleh; Sundararaj, 2009; Thomassin *et al.*, 2013). Com isso, os compósitos poliméricos condutores vêm se destacando nesta área de aplicação por atender esses requisitos, além de possuírem baixa densidade, fácil processamento e serem resistentes à corrosão.

Geralmente, materiais a base de carbono como fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, negro de fumo são usadas como cargas condutoras em compósitos poliméricos, formando filmes leves e planos com boa eficiência de blindagem. Além do que, estes materiais, apesar de apresentarem condutividade menor que o metal, são suficientes para os requisitos da aplicação e geralmente utilizam a absorção como mecanismo de blindagem (Jalali *et al.*, 2011; Kaur *et al.*, 2012; Klemperer; Maharaj, 2009; Micheli *et al.*, 2011; Rahaman; Khastgir; Kanakhir, 2019).

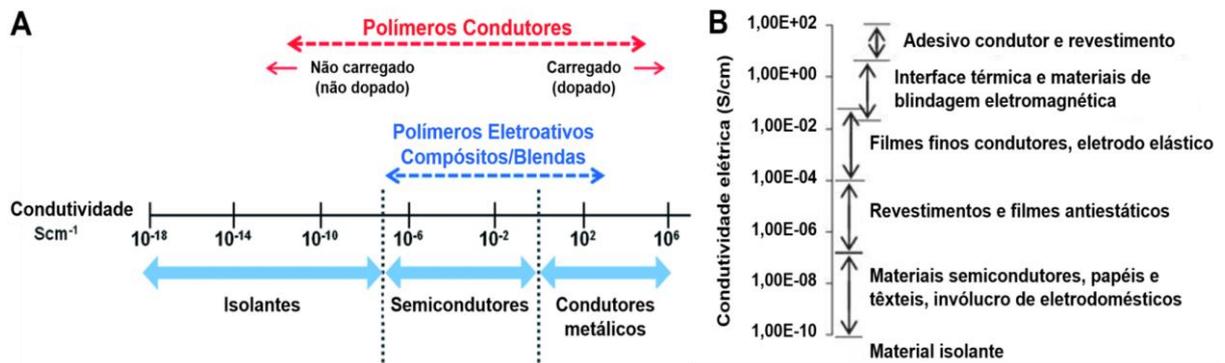
2.2.1 Compósitos Poliméricos Eletricamente Condutores

A versatilidade dos polímeros possibilita aplicações em diversas áreas, no entanto, acabam sendo inadequados para aplicações que requerem materiais para fins condutivos, em função de sua maioria ser isolante. Assim, pela adição de uma carga condutora à matriz polimérica, podem-se obter Compósitos Poliméricos Eletricamente Condutores (CPECs) (Marsden *et al.*, 2018; Arenhart, 2016).

Nos últimos anos, vem se destacando o uso de materiais à base de carbono como cargas condutoras, como nanotubos de carbono, grafite e grafeno, pois apresentam excelentes propriedades mecânicas e maior condutividade elétrica quando comparados com os polímeros condutores (Alemour *et al.*, 2018). Estas propriedades possibilitam o uso destes compósitos com atenuadores de ondas eletromagnéticas, assim como em outros diversos campos como em aplicações biomédicas (Kaur *et al.*, 2015), dispositivos eletrônicos, na área de engenharia química e energia, como baterias, sensores, descarga eletrostática, proteção contra corrosão, revestimentos condutores e a blindagem eletromagnética (Alemour *et al.*, 2018).

Ao escolher uma carga condutora adequada, que possui elevada razão de aspecto e controlar a fração volumétrica dessa carga, garantindo a dispersão e homogeneização da mesma na matriz isolante é possível obter compósitos uma ampla faixa de condutividade elétrica, conforme necessário para cada aplicação (Chung, 2010). As Figuras 5 (a) e (b) apresentam uma visão geral da faixa de condutividade de polímeros e compósitos poliméricos condutores, assim como as possíveis aplicações conforme os valores desta propriedade.

Figura 5. Faixa de condutividade de polímeros condutores e compósitos poliméricos (a) e possíveis aplicações conforme a condutividade (b).



Fonte: Adaptado de Kaur *et al.* (2015) e Rahman *et al.* (2019).

Os valores de condutividade elétrica dos polímeros geralmente podem estar entre 10^{-14} e 10^{-17} $S\text{cm}^{-1}$, como poliamida, polietileno, epóxi, polipropileno e poli(tereftalato de etileno), os quais apresentam condutividades de 10^{-16} $S\text{cm}^{-1}$, por exemplo. Já materiais condutores possuem valores muito maiores, como 10^2 para o negro de fumo, 10^4 para fibras de carbono, 10^5 para grafite e 10^6 $S\text{cm}^{-1}$ para metais, como alumínio e cobre. Dessa forma, os materiais compósitos devem ter uma condutividade elétrica na faixa de 10^{-10} e 10^{-2} $S\text{cm}^{-1}$ para serem utilizados em aplicações condutivas, como dissipação eletrostática e blindagem eletromagnética (Alemour *et al.*, 2018; Yadav *et al.*, 2020).

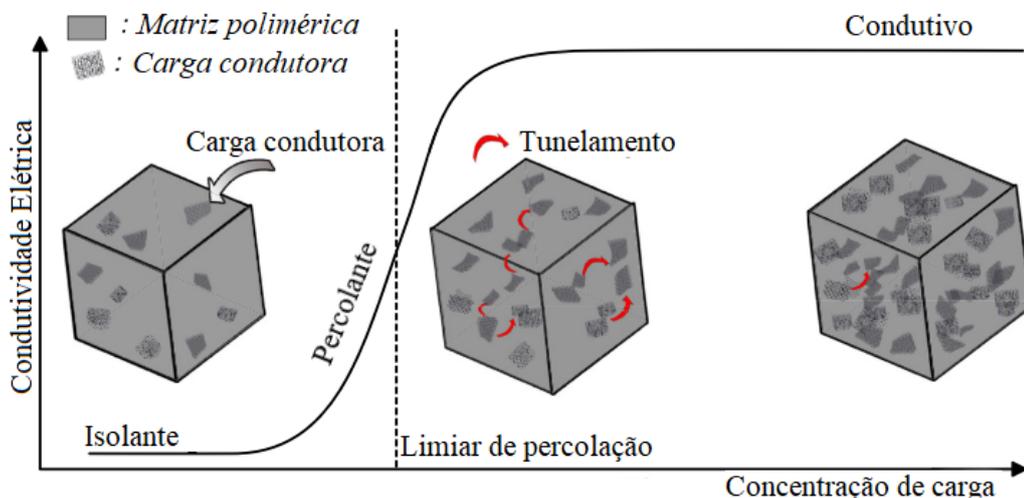
Rahman *et al.* (2019) destaca a faixa de condutividade de $10^0 - 10^{-2}$ S.cm⁻¹ para aplicação EMI, sendo esta faixa validada por Schmitz (2018) que atingiu uma eficiência de -31,26 dB com uma condutividade de 10^{-1} S.cm⁻¹ em nanocompósitos de ABS/CNT e Merlini *et al.* (2019), que com um valor de condutividade de $8,12 \times 10^{-1}$ S.cm⁻¹ obteve uma EMI-SE de -47,41 dB em nanocompósitos de PU/EG (grafite expandido).

2.2.2 Percolação elétrica e condutividade

A condutividade elétrica de um compósito é geralmente caracterizada por sua dependência do teor de carga condutora: quando a concentração desta carga ultrapassa um determinado valor crítico, conhecido como limiar de percolação elétrico, ocorre um aumento repentino da condutividade elétrica da mistura devido à formação de caminhos condutores que facilitam o transporte de elétrons na matriz isolante (Taherian & Kausar, 2018; Alemour *et al.*, 2018; Arenhart, 2012).

Como demonstrado na Figura 6, abaixo do limiar de percolação, as propriedades elétricas do nanocompósito são dominadas pelo polímero e o comportamento é isolante. À medida que o teor de carga é aumentado até o limiar de percolação, uma rede condutora começa a se formar, e em concentrações maiores, estrutura-se uma rede eficiente na qual a condutividade está saturada. Dessa forma, o gráfico de condutividade *versus* fração de carga assume a forma característica de S, demonstrando estes três regimes característicos: isolante, percolante e condutor (Liu; Thostenson, 2018; Marsden *et al.*, 2018).

Figura 6. Esquema de mecanismos de condução em um compósito com teor de carga crescente.



Fonte: Adaptado de Marsden *et al.* (2018).

Além disso, destaca-se que a carga não precisa estar em contato direto para haver fluxo de corrente, já que a condução ainda pode ocorrer via tunelamento entre as camadas finas de polímero que cercam as partículas; sendo que esta é também a razão pela qual os compósitos podem apresentar baixos limiares de percolação (Potts *et al.*, 2011; Rahman *et al.*, 2019). Em relação a isto, é possível citar os estudos de Thakre *et al.* (2010) que, ao analisarem nanocompósitos de epóxi e nanotubo de carbono, obtiveram um limiar de percolação de 0,015 %m para a condutividade de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Garzón & Palza, (2014) alcançaram um limiar de percolação de 2,0 %v, na qual registraram condutividade máxima de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, com carga de 10,0 %v de nanotubos de carbono na matriz de polipropileno (PP) enquanto Zhang *et al.* (2010) alcançaram um limiar de percolação de 1,0 %m, na qual registraram condutividade máxima de $0,02 \text{ S cm}^{-1}$, com carga de 6,5 %m de folhas de grafeno funcionalizadas na matriz de poli(tereftalato de etileno) (PET).

O limiar de percolação determina a quantidade mínima de carga condutora para que ocorra a mudança de comportamento isolante para um comportamento condutor no material compósito. Em vista disso, estudos procuram reduzir o valor deste parâmetro, para então se obter compósitos poliméricos com menor concentração de cargas condutoras (Arenhart, 2012; Bertolini, 2018). O limiar de percolação depende de vários fatores como forma, tamanho, razão de aspecto, agregados, distribuição espacial das partículas de carga na matriz polimérica, adesão e interações entre as duas fases e métodos de processamento (Gaikwad; Goyal, 2018). Dessa forma, busca-se ajustar estas características para então chegar às menores concentrações de carga (Pirzada; Sabir, 2018).

O tamanho, assim como a geometria das cargas (partículas esféricas, placas, fibras ou irregulares) desempenham um papel importante na fração de volume crítica para percolação. Fibras ou partículas semelhantes a hastes demandam uma menor concentração para tornar a matriz polimérica condutora, devido a maior razão de aspecto (relação de comprimento para diâmetro, l/d), que facilita a condução e conseqüentemente diminui o limiar de percolação (Anis *et al.*, 2022; Alemour *et al.*, 2018).

Os limiares de percolação mais baixos relatados para compósitos à base de nanotubos de carbono (CNTs), 0,0025 %m em compósitos de CNT/epóxi, foram relatados por Sandler *et al.* (2003). Segundo Potts *et al.* (2011), os limiares de percolação para nanocompósitos baseados em grafeno são, em geral, um pouco maiores do que os apresentados para compósitos à base de nanotubos de carbono (CNTs). Isso se deve à geometria tubular dos CNTs, a qual fornece uma alta razão de aspecto: um nanotubo suficientemente longo pode ser capaz de fazer a ponte entre os eletrodos para uma amostra de teste suficientemente pequena,

a qual leva à formação de uma rede condutora mais eficiente, potencialmente sugerindo um baixo limiar de percolação. Outro fator é a agregação induzida pelo cisalhamento das partículas de elevada razão de aspecto (inicialmente bem separadas), a qual leva à formação de uma rede condutora mais eficiente. Já o grafeno, por apresentar estrutura no formato de folhas, necessita que estas estejam muito bem dispersas e sem agregação para manter uma razão de aspecto alta e conseguir reduzir o limiar de percolação.

A percolação também pode ser afetada quando a carga forma estruturas agregadas que são então interconectadas por partículas individuais (Marsden *et al.*, 2018). Além de diminuir o limiar de percolação, uma leve agregação da carga condutora pode melhorar a condutividade elétrica máxima desse compósito (Potts *et al.*, 2011). No entanto, a agregação em grande escala compromete o desempenho mecânico dos nanocompósitos (Schaefer; Justice, 2007), e além disso, regiões onde existam agregados causados pela falta de dispersão e/ou distribuição podem atuar como concentradores de tensão, gerando defeitos e empobrecimento nas propriedades físicas do material (Pacheco, 2019).

Conforme Alemour e colaboradores (2018), as características de superfície da carga e do polímero são outros pontos que provocam efeitos significativos na condutividade e no limiar de percolação do compósito. Por exemplo, quando a diferença entre a energia de superfície da carga e da matriz é pequena, maior condutividade elétrica do compósito condutor pode ser obtida.

2.2.3 Desafios na fabricação de nanocompósitos condutores

Os trabalhos citados anteriormente evidenciam o potencial do grafeno e dos nanotubos de carbono para melhorar as propriedades elétricas de nanocompósitos poliméricos. No entanto, tratando-se de nanocargas, deve-se considerar as inúmeras barreiras que necessitam serem superadas, relacionadas à boa interação e dispersão homogênea entre a carga e polímero, para que ocorra a obtenção das propriedades previstas para o compósito (Phiri *et al.*, 2017).

A dispersão é um aspecto fundamental para melhorar o desempenho de materiais nanocompósitos. Uma dispersão homogênea minimiza a formação de tensões locais concentradas e promove uma transferência uniforme de tensões em toda a matriz. Conseguir uma boa dispersão ainda é um desafio crítico, pois tanto o grafeno quanto o nanotubo de carbono possuem fortes interações inter partículas devido às forças de van der Waals e, portanto, tendem a aglomerar-se irreversivelmente (Lavagna *et al.*, 2021; Phiri *et al.*, 2017).

Além disso, o fato de serem nanopartículas inertes quimicamente, ou seja, sem grupamentos químicos que interajam com outros materiais, dificultam a dispersão destas nanocargas em outros materiais, como os polímeros. Portanto, o excelente potencial do compósito não pode ser totalmente realizado. A funcionalização da superfície do grafeno é normalmente implementada para aumentar a capacidade de dispersão do grafeno (Lavagna *et al.*, 2021; Phiri *et al.*, 2017).

Avaliando-se a literatura científica, vários métodos de dispersão foram propostos por inúmeros pesquisadores, os quais propõem duas abordagens principais: dispersão mecânica ou tratamento físico-químico. A dispersão mecânica baseia-se na utilização de diversas técnicas capazes de dispersar CNTs em solventes ou matrizes sólidas, podendo ser: ultrassons, moagem mecânica e agitação de alta energia (Lavagna *et al.*, 2021; Phiri *et al.*, 2017).

Martin *et al.*, (2004) e Sandler *et al.* (2003) utilizaram em suas pesquisas agitação de alta energia para dispersar nanotubos em resina epóxi e obtiveram limiares de percolação de 0,0021 e 0,0025%, respectivamente. Enquanto Battisti *et al.*, (2009) demonstraram o aumento na condutividade elétrica de CNTs em resina de poliéster utilizando a sonicação como método de dispersão. A pesquisa ainda menciona que a sonicação a 100 W pode causar eventuais danos aos nanotubos. A sonicação pode ser aplicada em uma solução contendo o polímero e a carga em um solvente ou pode ser utilizada para dispersar a carga em um solvente antes de misturá-la com o polímero (Wang *et al.*, 2018).

Em relação aos tratamentos químicos, estes modificam a superfície do nanomaterial e podem ser agrupados em duas principais categorias: funcionalização química ou covalente e funcionalização física ou não covalente. A funcionalização química ou covalente é definida como a pré-modificação da superfície dos nanomateriais por grupos funcionais que são capazes de formar ligações químicas com a matriz polimérica, podendo ser reações com reagentes apropriados para inserir determinado grupo funcional, ou pela oxidação da estrutura, resultando na formação de grupos de ácido carboxílico (-COOH) na superfície (Byrne; Guin'ko, 2010; Prusty; Rathore; Ray, 2017). Garg, Sharma & Mehta, (2015) investigaram o efeito da funcionalização com amina do CNT no desempenho de tração do compósito CNT/FC/epóxi. O compósito contendo 0,1% de CNT funcionalizado exibiu 49% e 33% de melhora na resistência à tração e no módulo de flexão, respectivamente, em relação ao compósito com 0,1% de CNT puro, resultado que o autor atribui à melhora na adesão interfacial dos CNT com a matriz.

Embora a funcionalização covalente garanta dispersão superior e adesão interfacial, há algumas desvantagens relacionadas a ela. Durante o processo de funcionalização covalente,

vários locais de defeito são criados, e em casos extremos, isso resulta na desintegração/quebra das ligações dos CNT, levando à interrupção do estado de hibridização sp^2 dos átomos de carbono e a redução da condutividade elétrica. Em contraste com a funcionalização covalente, a não covalente mantém a integridade estrutural dos CNTs e preserva o sistema conjugado sp^2 , o que se reflete em melhor desempenho eletrônico (Prusty; Rathore; Ray, 2017).

A funcionalização não covalente geralmente envolve ligações de van der Waals, $\pi - \pi$, CH - π ou interações eletrostáticas entre moléculas de polímero e superfície da nanopartícula. Há várias abordagens para esse tipo de funcionalização, porém, a técnica mais comum é a dispersão assistida por surfactante. A presença de um grupo aromático na molécula do surfactante permite interações $\pi - \pi$ com as paredes laterais dos nanotubos, o que resulta em dispersão eficaz (Byrne; Guin'ko, 2010). Gong *et al.* (2000) estudaram o efeito do polioxietileno 8 lauril em compósitos CNT/epóxi e observaram que o surfactante atua como um melhor agente dispersante, melhorando a interação interfacial entre CNT e epóxi.

Ambos os métodos de modificação resultam em uma boa estratégia para superar os problemas de dispersão, melhorando a solubilidade, compatibilidade e processabilidade dos nanomateriais (Lavagna *et al.*, 2021).

Como mencionado, os materiais à base de carbono têm ganhado atenção na fabricação de nanocompósitos, por serem bons condutores. Para fins de aplicações de blindagem EMI, materiais como grafite, grafeno, fibras de carbono (FC), nanotubos de carbono (CNT), etc., são amplamente preferidos devido à sua elevada condutividade elétrica e propriedades dielétricas (Alemour *et al.*, 2018; Sankaran *et al.*, 2018).

2.2.4 Compósitos poliméricos condutores como materiais para blindagem eletromagnética

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas com nanocargas de carbono para blindagem eletromagnética. A Tabela 3 apresenta trabalhos de alguns autores que avaliaram nanoestruturas de carbono em matriz polimérica para esta aplicação.

Tabela 3. Pesquisas com compósitos poliméricos condutores para aplicação em EMI-SE

Matriz	Carga condutora	Concentração de carga (%m)	Espessura da amostra (mm)	σ (S.m ⁻¹)	EMI SE (-dB)	Banda de frequência (GHz)	Referência
PDMS	Grafeno	0,8	1,00	2,00	21,00	8-12,4	Chen <i>et al.</i> , 2013
PU	Grafeno	10	60,00	0,06	57,70	8-12,4	Shen <i>et al.</i> , 2016
PU	Grafite expandido	25	2,00	8,12x10 ⁻¹	47,41	8,2-12,4	Merlini <i>et al.</i> , 2019
PU	MWCNT	6	2,00	1,90x10 ⁻¹	24,14	8,2-12,4	Merlini <i>et al.</i> , 2019
PU	Negro de fumo	30	2,00	2,10x10 ⁻¹	28,87	8,2-12,4	Merlini <i>et al.</i> , 2019
PU	Grafeno	20	2,00	4,29x10 ⁻¹	35,33	8,2-12,4	Merlini <i>et al.</i> , 2019
RFN	Grafite expandido	5	3,20	-	45,00	8-12,4	Gogoi <i>et al.</i> , 2014
EPÓXI	CNT	0,66	2,00	148	33,00	8-12,4	Chen <i>et al.</i> , 2016
IIR	SWCNT	8 phr	1,20-2,00	6x10 ⁻⁵	9-13,00	8-12,4	Joseph <i>et al.</i> , 2014
PMMA	MWCNT	4,76	0,10	10 ⁻²	58,73	2-18	Yuen <i>et al.</i> , 2008
PEUAPM	MWCNT	10	1,00	-	50,00	8-12,4	Al-Saleh, 2015
ABS	CNT	5	2,00	~10 ⁻¹	-45,34	8-12,4	Schmitz, 2018
PVDF	MWCNT	0,5	0,30	10 ⁻¹	-98,00	1-2	Kumar, <i>et al.</i> , 2015
PS	NFC e CNT	10 NFC e 1 CNT	1,00	0,156	-20,30	12,4-18	Yang <i>et al.</i> , 2007
TPU	Grafeno	20	0,05	264,8	-20,00	49,1	Shen <i>et al.</i> , 2017
PEAD	NF/MWCNT	20 NF e 1 MWCNT	0,35	7,04x10 ⁻¹	-27,26	6,80	Dinesh <i>et al.</i> , 2014
PP	NF/MWCNT	20 NF e 1 MWCNT	0,35	4,75X10 ⁻¹	-29,27	6,8	Dinesh <i>et al.</i> , 2014

Nota: PDMS = Dimetil polissiloxano; TPU = poliuretano termoplástico ; PU = poliuretano; RFN = Resina Fenólica Novolac; PVDF = poli(flureto de vinilideno); PMMA = Poli(metilmacrilato); IIR = Poliisobutileno Isopreno; PEUAPM = Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular; PS = Poliestireno; ABS = Acrilonitrila Butadieno Estireno; PEAD = Polietileno de Alta Densidade; PP = Polipropileno; MWCNT = Nanotubo de carbono de paredes múltiplas; SWCNT = Nanotubo de Carbono de Parede Simples; CNT = Nanotubo de Carbono; NFC = Nanofibra de Carbono; NF = Negro de Fumo. Fonte: desenvolvida pela autora (2024).

Em trabalhos recentes, observa-se uma maior tendência a utilizar cargas como grafeno e nanotubos de carbono para blindagem eletromagnética, devido à sua condutividade intrínseca ser superior ao grafite ou fibras de carbono. Os nanotubos vêm despertando interesse nessa área de aplicação como pode ser observado nos trabalhos de Schmitz (2018) e Merlini *et al.* (2019). O primeiro preparou compósitos CNT/ABS por meio de processo de mistura por fusão para aplicações de absorção EMI. À medida que a carga de CNT aumentou, observou-se que o EMI SE do compósito aumentava. A 5 %m de CNT, o compósito ABS/CNT de 2 mm de espessura apresentou um EMI SE de -45,32 dB na faixa de frequência de 8 a 12 GHz. Merlini *et al.* (2019) preparou os nanocompósitos de PU/CNT por meio de moldagem por compressão. Com concentração de 6 %m de CNT, os autores alcançaram uma condutividade elétrica de $1,90 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ obtendo uma eficácia de blindagem SE de -24,14 dB na banda X.

Outros autores avaliaram o grafeno como carga condutora, como Shen *et al.* (2017) que relataram propriedades de blindagem EMI do compósito de PU/ grafeno com EMI SE de -39,4 dB com espessura de filme de 60 mm e 10 %m de grafeno e Chen *et al.* (2016) que relataram a fabricação de compósitos de poli(dimetilsiloxano) (PDMS)/grafeno de 3 mm de espessura através da técnica CVD que exibiu um EMI SE de -21 dB a 8 GHz com 0,8 %m de grafeno.

O que se observa na Tabela 3 é que o nanotubo de carbono se destaca por apresentar as menores concentrações de carga e proporcionar boa condutividade elétrica e eficiência de blindagem. Inclusive em compósitos híbridos com cargas como o negro de fumo, 1 %m de CNT auxilia na obtenção de resultados satisfatórios. Essa característica se deve, para ambos os tipos de CNT, ao fato de que possuem elevada área de superfície e razão de aspecto muito elevada, com diâmetro nanométrico (Ates; Eker; Eker, 2017; Sankaran *et al.*, 2018).

Ambas as cargas possuem potencial para utilização em compósitos poliméricos condutores para aplicação em blindagem eletromagnética. Contudo, vale ressaltar que para apresentar bons resultados é necessário que dispersão dessas cargas condutoras na matriz polimérica seja homogênea, sem degradar as propriedades inerentes da matriz polimérica (Sankaran *et al.*, 2018).

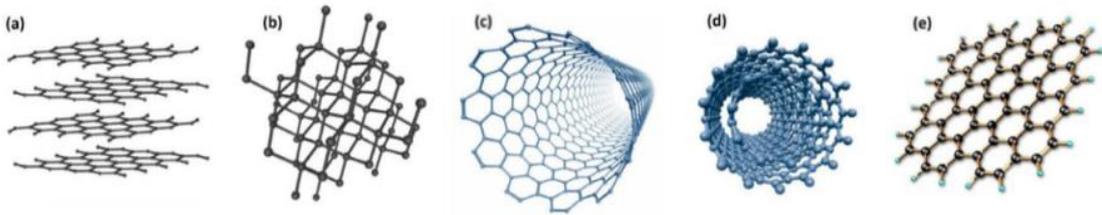
2.3 ESTRUTURAS DE CARBONO

A nanotecnologia tem despertado crescente interesse nas comunidades científicas, especialmente ao longo das últimas décadas. O aumento no desenvolvimento de pesquisas em

nanotecnologia possibilitou a criação e modificação de diversos materiais e, inclusive, a descoberta de novos compostos com propriedades únicas. Esses avanços têm o potencial de impulsionar significativamente diversos setores industriais, estimulando pesquisas e desenvolvimentos de novos materiais utilizando nanoestruturas (Larrudé, 2007; The University Of Manchester, 2001).

O carbono é um elemento químico de extrema importância e abundância na natureza, sendo fundamental na constituição de um grande número de moléculas e estruturas orgânicas. Devido à sua versatilidade, o carbono tem a capacidade de se organizar em diferentes arquiteturas, originando estruturas com propriedades e configurações totalmente distintas, designadas como formas alotrópicas (Pinto, 2023; Santos, 2015). A Figura 7 apresenta alguns exemplos de alotropos de carbonos amplamente conhecidos e estudados.

Figura 7. Representação esquemática de diferentes alotropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) nanotubo de carbono de parede simples; d) nanotubo de carbono de parede múltipla; e) grafeno.



Fonte: Adaptado de Pinto (2023).

Os nanotubos de carbono e o grafeno, estudados neste trabalho, são nanopartículas que possuem ligações de carbono sp^2 altamente estáveis, sendo nanomateriais promissores no campo da nanotecnologia, despertando interesse de pesquisadores tanto no ramo acadêmico quanto industrial (Eatemadi *et al.*, 2014; Phiri; Gane; Maloney, 2017).

2.3.1 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono (CNTs) são uma classe de nanomateriais de engenharia baseados em carbono, descobertos em 1991 por Iijima, quando por meio de processo de arco, descobriu tubos ocos que continham múltiplos tubos, ou camadas, um dentro do outro. Esse novo material foi chamado de nanotubos carbono de paredes múltiplas (MWNTs) devido ao seu diâmetro em escala nanométrica. Estudos teóricos previram que uma única camada de nanotubo de carbono deveria ter propriedades eletrônicas incomuns, o que desencadeou um

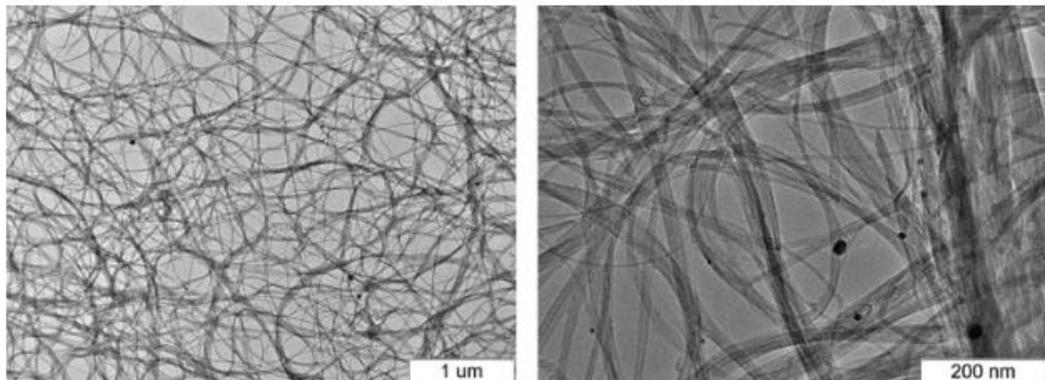
interesse ainda mais intenso nesse novo material. Em seguida, em 1993, nanotubos com apenas uma parede ou camada foram sintetizados por Iijima e chamados de nanotubos de parede única (SWNTs) (Öner *et al.*, 2018; Sinnott; Andrews, 2001).

Desde então, vários métodos de síntese são utilizados para produzir CNTs, no entanto, na última década, três métodos principais foram utilizados para a obtenção dos nanotubos, dois métodos de altas temperaturas, o método de descarga por arco e o de ablação por laser, e um método de baixa temperatura, o método de deposição química por vapor (Larrudé, 2007).

Apesar do método por arco ser o precursor e produzir grandes quantidades de nanotubos, o material produzido a partir deste método possui elevado grau de impurezas, sendo necessários processos secundários para purificar o produto. Dessa forma, quando se deseja obter nanotubos com maior pureza e menor quantidade de defeitos, opta-se pela síntese por meio da deposição química de vapor, a qual se baseia na decomposição de gases contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos, sobre metal de transição como catalisador (Larrudé, 2007; Sinnott; Andrews, 2001).

A morfologia dos nanotubos pode ser observada na Figura 8, por meio de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Figura 8. Morfologia dos nanotubos por MET.

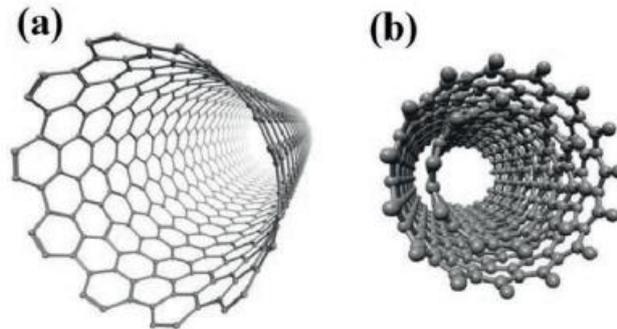


Fonte: Adaptado de Predtechenskiy *et al.* (2022).

O nanotubo de carbono é uma estrutura cilíndrica, formados apenas por átomos de carbono elementar e considerados uma das formas alotrópicas do carbono puro, como também o grafite, o diamante, o fulereno e o grafeno (Mariano, 2012). Nos nanotubos, os átomos de carbono se organizam como folhas de grafeno enroladas tridimensionalmente na forma de cilindros nanométricos (Thomassin *et al.*, 2013) podendo ser composto por uma única parede, denominados nanotubos de parede simples (SWCNT – *Single Wall Carbon Nanotubes*) ou múltiplas paredes (MWCNT – *Multi Wall Carbon Nanotubes*), que consistem em um

conjunto de nanotubos concêntricos estabilizados por forças de Van der Waals (Pinto, 2023). Essas estruturas podem ser observadas na representação da Figura 9.

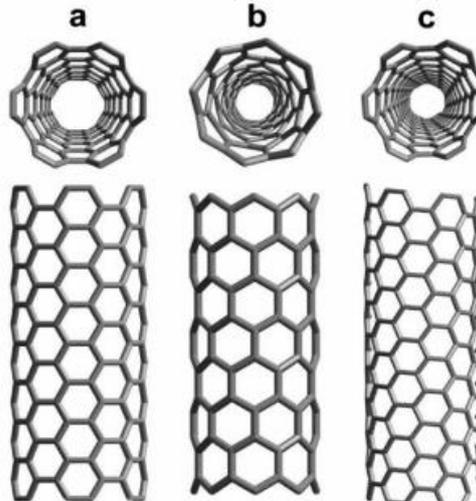
Figura 9. Representação esquemática de nanotubos de carbono de (a) parede simples e (b) paredes múltiplas.



Fonte: Adaptado de Lima *et al.* (2017).

Os CNTs possuem dois parâmetros estruturais que determinam suas propriedades: o seu diâmetro e o ângulo quiral. O SWCNT pode apresentar três estruturas diferentes: *armchair*, *zig-zag* e quiral, conforme demonstrado na Figura 10. O ângulo de enrolamento da folha de grafeno é um aspecto importante, pois determina as características de material metálico ou semicondutor, sendo metálicos no caso de terem uma estrutura de *armchair* e prevê-se que todas as estruturas sejam semicondutoras (Pinto, 2023; Yadav *et al.*, 2020).

Figura 10. Estruturas do SWCNT: (a) *Armchair*, (b) *Zig-zag*, (c) Quiral.



Fonte: Adaptado de Pinto (2023).

Outro ponto mencionado anteriormente é a influência do diâmetro dos nanotubos em suas propriedades. Enquanto os SWCNTs possuem diâmetro entre 0,7 e 3,0 nm, os MWCNTs apresentam este valor entre 10,0 e 200,0 nm. Além disso, os SWCNTs estão presentes em

feixes rígidos semelhantes a cordas devido ao aumento das forças de van der Waals causadas por seu diâmetro extremamente pequeno e elevada área de superfície. Em contraste, os MWCNTs podem estar presentes na estrutura aglomerada ou encaracolada (Öner *et al.*, 2018). Essas diferenças refletem nas propriedades dos CNTs, como pode ser observado no comparativo da Tabela 4.

Tabela 4. Comparativo das propriedades dos SWCNT e MWCNT

Propriedades	SWCNT	MWCNT
Módulo de Elasticidade (TPa)	~1,4	~0,3-1
Resistência à tração (GPa)	75	150
Densidade (g/cm ³)	0,8	1,8
Condutividade Elétrica (S/cm)	10 ² - 10 ⁶	10 ³ - 10 ⁵
Resistividade Elétrica (Ω.m)	< 1 x 10 ⁻⁶	8-20 x 10 ⁻⁶
Mobilidade Eletrônica (cm ² /Vs)	~10 ⁵	10 ⁴ - 10 ⁵
Condutividade térmica (W/Mk)	6000	2000
Estabilidade térmica no ar (°C)	> 600	> 600

Fonte: Adaptado de Lavagna *et al.* (2021); Yadav *et al.* (2020).

Para efeito de comparação com outros materiais, o módulo de Young do aço de alta resistência é de cerca de 200 GPa e sua resistência à tração é de 1–2 GPa, enquanto os nanotubos de carbono apresentam estes valores em 1,0 TPa e acima de 100 GPa, respectivamente. A alta resistência mecânica dos CNTs está relacionada com as ligações C-C com hibridização sp² que são excepcionalmente fortes, além das misturas de orbitais σ e π devido à curvatura na folha de grafeno (Gupta; Kumar, 2017). Essa propriedade combinada com sua baixa densidade torna-os extremamente interessantes na produção de nanocompósitos de alta resistência mecânica, os quais podem ser substitutos aos metais.

Outras propriedades superiores dos CNTs são condutividade térmica e mobilidade eletrônica, quando comparado ao cobre (385 W/mK) e alumínio (237 W/mK), os CNTs apresentam uma condutividade mais de 10 vezes superior. Em relação à mobilidade eletrônica, esta pode ser cerca de 1000 vezes maior que a transportada por metais, como o cobre (40 cm²/Vs) (Gupta; Kumar, 2017; Lima; Silva; Silva, 2017).

Uma vez que os CNTs exibem alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica e propriedades de funcionalização, os nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com esta carga têm recebido considerável atenção nas comunidades de pesquisa e

indústria. Dentre as diversas propriedades dos nanotubos, a condutividade elétrica é a que mais têm chamado atenção devido à possibilidade de substituir metais por compósitos eletricamente condutores (Yadav *et al.*, 2020; Han *et al.*, 2009; Öner *et al.*, 2018).

No entanto, todas as propriedades mencionadas até agora referem-se aos CNTs perfeitos, ou seja, que não contêm defeitos de rede. Estas deformidades podem estar relacionadas à síntese dos nanotubos ou sua reação com produtos químicos agressivos. A presença destes defeitos em grande número pode prejudicar o desempenho dos CNTs, enquanto um número limitado de defeitos pode ter pouco ou nenhum impacto nas propriedades. Contudo, uma pequena quantidade de defeitos na superfície dos nanotubos pode ser interessante para aplicação em nanocompósitos, especialmente em conjunto diferentes grupamentos químicos, pois pode levar a uma melhor dispersão do mesmo nas matrizes (Lavagna *et al.*, 2021).

Diversos autores vêm pesquisando e desenvolvendo trabalhos com nanocompósitos poliméricos utilizando nanotubos de carbono para aplicações que necessitam propriedades elétricas. Paszkiewicz *et al.* (2012) utilizou em sua pesquisa resina epóxi e nanotubos de carbono de paredes múltiplas padrão e de alta pureza. Para a incorporação da nanopartícula na matriz, a carga foi dispersa por 2 horas em um sonicador de ponteira, utilizando uma amplitude de 70 μm e frequência de 50 Hz. Os nanocompósitos foram reticulados com 1-butylimidazol em estufa à 120 °C por 2 horas.

Em seu trabalho, Paszkiewicz *et al.* (2012) avaliaram diferentes concentrações de carga em termos de propriedades reológicas, mecânicas e elétricas. Em relação à propriedade elétrica, o limiar de percolação obtido foi de 0,20-0,30 %m e na concentração de 0,5 %m de nanotubo foi obtida uma condutividade de 10^{-4} S m^{-1} . Nesta concentração ainda se obteve o melhor resultado em termos de propriedades mecânicas e uma viscosidade adequada, visto que, foi observado que conforme aumenta-se a concentração da nanopartícula, têm-se um aumento expressivo na viscosidade do nanocompósito. Para os autores, o baixo limiar de percolação e a condutividade elétrica relativamente alta estão atribuídos à alta razão de aspecto, elevada área superficial e dispersão uniforme dos nanotubos de carbono em matriz epóxi, visualizado por análise microscópica.

Panda & Acharya (2021) estudaram nanocompósitos poliméricos flexíveis usando polidimetilsiloxano (PDMS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para aplicação em sensores e blindagem de interferência eletromagnética (EMI). Os autores desenvolveram os nanocompósitos PDMS/MWCNT em diferentes concentrações de carga (1, 2, 4, 5 e 6 %m), avaliando condutividade elétrica e blindagem eletromagnética. Os nanocompósitos de PDMS

foram preparados pela combinação de óxido de zinco de alta pureza (como acelerador), ácido esteárico (como ativador do acelerador), diferentes concentrações de MWCNT (99% puro) e peróxido de dicumila como agente de cura. Para fabricação dos nanocompósitos, os componentes foram adicionados em um misturador seguido por um moinho de dois rolos. Essa mistura foi moldada com a ajuda de uma pressão hidráulica aquecida à 160 ° C e pressão de 6 MPa durante 6 min.

Em relação aos resultados de condutividade, Panda & Acharya (2021) relataram que obtiveram um aumento significativo nesta propriedade com 4 %m de nanopartícula, elevando a condutividade de 15 para 30 S m⁻¹. Até esta concentração, os autores observaram que este valor aumenta linearmente, enquanto em concentrações maiores a taxa de aumento diminuiu, sendo que elevando a concentração para 6 %m não se tem um aumento expressivo nesta propriedade. Ainda na concentração de 4 %m de MWCNT, uma boa eficácia de blindagem de -35 dB foi alcançada para o nanocompósito.

Conforme os autores, à medida que a concentração de MWCNT aumenta, o nanocarga tende a formar uma fase condutora contínua, melhorando a rede de condutividade e formando um conjunto de redes compactadas que tornam o nanocompósito PDMS mais eficaz na blindagem de ondas eletromagnética.

É evidente que os CNTs possuem vantagem em relação à outras nanocargas em termos de propriedades elétricas, o que vem despertado grande interesse em desenvolvimentos de nanocompósitos poliméricos condutores capazes de substituir metais em diversos ramos de aplicação, como sensores, dispositivos de armazenamento e conversão de energia, adesivos condutores, revestimentos de superfície, microeletrônica, compósitos, entre outros (Yadav *et al.*, 2020; Han *et al.*, 2009; Pinto, 2023)

2.3.2 Grafeno

O aumento no desenvolvimento de estudos em nanotecnologia permitiu a criação de diversos materiais e, inclusive, possibilitou a descoberta de novos compostos. Um exemplo disso é o grafeno, o qual vem se destacando pelas suas propriedades e ampla gama de aplicações, como nas áreas de transporte, medicina, eletrônica, energia, defesa e dessalinização, etc. (The University Of Manchester, 2021).

Apesar de ter sido estudado por grupos de cientistas teóricos desde 1947, somente no ano de 1994 recebeu a definição oficial pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Freire *et al.*, 2011). Anteriormente, tido como impossível de ser obtido

em sua forma livre, o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, pelos pesquisadores Andre Geim e Kostya Novoselov, da Universidade de Manchester. Estes conseguiram extrair o grafeno de uma amostra de grafite utilizando a técnica de esfoliação mecânica, trabalho que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010 (Novoselov *et al.*, 2004; Zarbin; Oliveira, 2013).

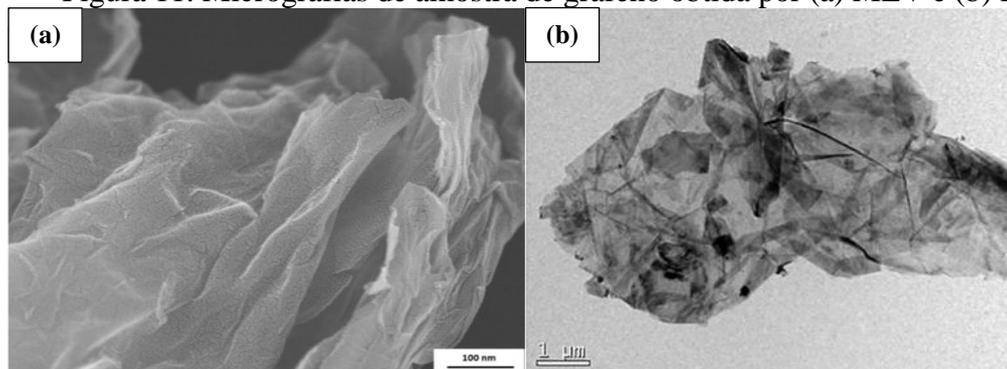
Grafeno é o nome dado à camada única de átomos de carbono, com cada átomo ligado a três vizinhos unidos em uma estrutura de anel de benzeno, semelhante a uma rede de favo de mel bidimensional (2D) (Novoselov *et al.*, 2004; Geim; Novoselov, 2007; ISO, 2017).

A flexibilidade estrutural do grafeno se reflete em suas propriedades eletrônicas. A hibridização sp^2 entre um orbital s e dois orbitais p leva a uma estrutura trigonal plana com a formação de uma ligação σ entre os átomos de carbono, os quais são separados por 1,42 Å. A banda σ é responsável pela robustez da estrutura da rede em todos os alótropos. (Castro Neto *et al.*, 2009, p. 110).

Além disso, o orbital p não afetado, que é perpendicular à estrutura plana, pode ligar-se covalentemente aos átomos de carbono vizinhos, levando à formação de bandas de valência (π , constituída de orbitais ocupados) e de condução (π^* , formada por orbitais vazios), devido ao elétron extra, presente em cada um destes orbitais (Castro Neto *et al.*, 2009; Gonçalves, 2013).

A morfologia do grafeno pode ser observada na Figura 11, por meio das imagens obtidas por (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a qual apresenta a superfície do material, e (b) por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que mostra a estrutura em folhas empacotadas.

Figura 11. Micrografias de amostra de grafeno obtida por (a) MEV e (b) MET.



Fonte: Hack *et al.* (2018) e Merlini *et al.* (2019).

A estrutura lamelar do grafeno, uma monocamada de átomos de carbono hibridizados sp^2 dispostos em uma rede bidimensional, lhe proporciona várias propriedades superiores em comparação a outros compostos à base de grafite, como alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência, elevada resistência mecânica, flexibilidade inerente e grande área de

superfície específica (Potts *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011). A Tabela 5 apresenta uma comparação entre as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do grafeno, aço, polímeros, borracha natural e fibras de aramida (Kevlar). A partir dos dados apresentados, é possível observar que estas três propriedades são maiores, exceto para a condutividade elétrica do aço (Kuilla *et al.*, 2010).

Tabela 5. Propriedades do grafeno, aço nanométrico e polímeros.

Materiais	Resistência à tração	Condutividade térmica (W mK⁻¹) (25°C)	Condutividade elétrica (S m⁻¹)
Grafeno	130 ± 10 GPa	4,84 a 5,30 × 10 ³	6000 - 7200
Aço nanométrico	1769 MPa	5 – 6	1,35 × 10 ⁶
Polímeros (PEAD)	18 – 20 MPa	0,46 – 0,52	Isolante
Borracha natural	20 – 30 MPa	0,13 – 0,142	Isolante
Fibra de aramida	3620 MPa	0,04	Isolante

Fonte: Adaptado de Kuilla *et al.* (2010).

As propriedades mecânicas resultam da elevada estabilidade das ligações planares C–C da folha de grafeno. Em função da distância entre os átomos de carbonos vizinhos ser muito pequena (1,42 Å ou 0,142 nm), também possibilita que o material seja impermeável, não permitindo a passagem de moléculas de água e gases (exceto o hidrogênio), porém, conseguindo transmitir luz e feixe de elétrons (Santos, 2014; Sun *et al.*, 2020).

O grafeno é o material mais fino existente (com espessura equivalente a um átomo), é leve ($\rho = 2267 \text{ kg m}^{-3}$) e apresenta elevada resistência, sendo esta 200 vezes mais forte que o aço, superando até mesmo o diamante. Uma folha de grafeno de 1 m² pesa 0,0077 g e é capaz de suportar até 4 kg (Quantachrome, 2017; Griffante, 2019). Além disso, é possível esticá-lo reversivelmente em cerca de 20%, porém o processo requer muita força, cerca de 10 vezes mais do que a necessária para obter a mesma deformação numa folha do melhor aço, com a mesma espessura (Santos, 2014).

Quanto às propriedades ópticas, pode-se mencionar que o grafeno quase apresenta transparência total, isso porque o mesmo pode absorver uma fração de luz de 2,3% com uma largura espectral muito ampla (transparência óptica de 97,7%) (Wei; Kivioja, 2013). Além disso, apresenta uma condutividade térmica que pode atingir 5000 W m⁻¹ K⁻¹ em temperatura ambiente, muito superior à do cobre (400 W m⁻¹ K⁻¹), o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações (Vilar; Vieira Segundo, 2016).

No entanto, a propriedade mais fascinante do grafeno é sua condutividade elétrica alta, a qual pode chegar até 2.10⁶ S m⁻¹ na monocamada de grafeno, o que se deve à sua elevada

mobilidade eletrônica, de $2.10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estes são os maiores valores relatados para qualquer tipo de material semicondutor, sendo mais de 100 vezes maior que a do silício. Em nanocompósitos, a condutividade elétrica é alcançada pela formação de uma rede contínua de cargas condutoras. Portanto, o grafeno, quando adequadamente disperso e esfoliado, tem uma razão de aspecto elevada devido à sua dimensão lateral nanométrica, fazendo com que o limiar de percolação seja alcançado com uma quantidade muito baixa de material (Phiri *et al.*, 2017; Vilar; Vieira Segundo, 2016)

Estas propriedades notáveis tornam o grafeno promissor em diversas aplicações, tais como cargas em compósitos, aumentando especialmente a condutividade elétrica do polímero isolante, também em materiais fotoeletrônicos, transistores de efeito de campo, sistemas eletromecânicos, sensores e sondas, armazenamento de hidrogênio e sistemas de energia eletroquímica (Hou *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2011).

Por conta disso, diversos pesquisadores vêm investigando as propriedades do grafeno incorporado em matrizes poliméricas. Wajid *et al.* (2012), por meio de sonicação para dispersar o grafeno e mistura por cisalhamento para incorporá-lo em matriz epóxi obtiveram nanocompósitos que atingiram o limiar de percolação com 0,088 %v. Em outro estudo, Liang *et al.* (2009) fabricaram compósitos de matriz epóxi incorporando de grafeno funcionalizado por processo *in situ*. O limiar de percolação foi alcançado somente após carga de 0,52 %m de grafeno, e a condutividade elétrica aumentou de 1×10^{-10} para $1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ com 9 %v de carga.

Zhao *et al.* (2016) conduziram uma investigação completa sobre as propriedades do compósito epóxi com grafeno funcionalizado. Em relação às propriedades mecânicas, os autores relataram um aumento na resistência à tração e o módulo de Young de 116% e 96%, respectivamente, em comparação com o polímero com apenas 1 %m de carga de grafeno. O limiar de percolação relatado foi alcançado com apenas 0,33 %m de carga, e a condutividade elétrica dos nanocompósitos aumentou de cerca de 1×10^{-17} para $1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ com 2 %v de carga.

Stankovich *et al.* (2006) investigaram compósitos de grafeno modificados com PS/isocianato preparados usando um método de mistura de soluções em dimetilformamida (DMF) e relataram um limiar de percolação para a condutividade elétrica a 0,1 %v de carga em PS. Conforme os autores, o baixo valor de percolação se deve à dispersão homogênea e à proporção extremamente grande das folhas de grafeno. O nanocompósito apresentou condutividade elétrica de 0,001 a $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ com carga de 2,5 %v.

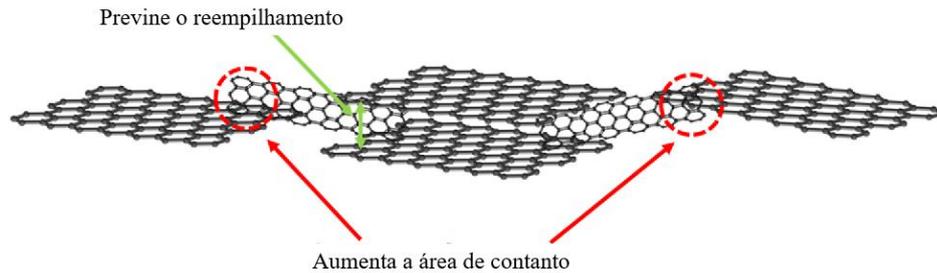
Liu *et al.* (2008) prepararam um compósito PS/ nanoplaquetas de grafeno (GNP) em líquido iônico. A condutividade elétrica aumentou de 10^{-14} S.cm⁻¹ para PS puro para 0,05 S.cm⁻¹ com a adição de 0,38 %v de GNP, que é 3-15 vezes maior do que a de compósitos de poliestireno com nanotubos de carbono de parede única. Eles também estudaram a estabilidade térmica do compósito PS/GNP e do poliestireno puro. A temperatura de degradação do compósito foi cerca de 50 °C superior à do PS puro. Conforme os autores, esse aprimoramento se deve à forte interação do GNP e da matriz polimérica na interface, o que leva a uma diminuição da mobilidade da cadeia polimérica próxima à interface e, portanto, ao aumento da estabilidade térmica.

2.3.3 Nanocompósitos híbridos com cargas carbonáceas

O desenvolvimento de nanocompósitos híbridos, baseadas na combinação de dois ou mais tipos de nanopartículas à base de carbono com diferentes morfologias, tem sido recentemente considerada como uma possível estratégia para aumentar a condutividade elétrica de materiais compósitos poliméricos. Nanotubos de carbono e grafeno são cargas amplamente utilizadas em nanocompósitos poliméricos condutores, no entanto, ambas exibem forte coesão devido às fortes forças de van der Waals e à grande proporção entre área superficial e massa, o que acarreta em aglomeração e reempilhamento em dispersões de um único componente (Oh *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Uma alternativa para minimizar esse efeito é a junção das cargas em dispersões híbridas, pois, a coexistência de CNTs e grafeno inibe essas interações devido ao aumento do impedimento estérico através das interações π - π e acaba induzindo a certa “funcionalização” devido às diferenças na geometria entre o grafeno (2D) e os nanotubos de carbono (1D). Com isso, os nanotubos são inseridos entre folhas de grafeno, levando à formação de uma rede elétrica aprimorada das cargas condutoras na matriz polimérica (Oh *et al.*, 2016). A Figura 12 apresenta uma ilustração da organização de nanocompósitos híbridos compostos de grafeno e CNT.

Figura 12. Ilustração da organização de nanocompósitos híbridos

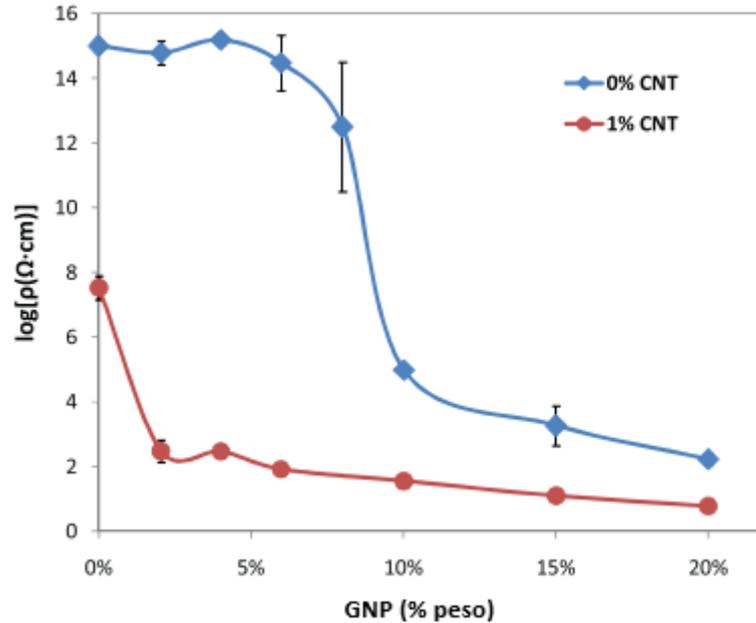


Fonte: Oh *et al.* (2016).

Diversos autores já vêm estudando o efeito sinérgico dos híbridos de CNT/grafeno. Kumar *et al.* (2010) observou que a polieterimida (PEI) com 0,25 %m de CNT e 0,25 %m de GNP tem uma condutividade elétrica significativamente maior do que a de 0,5 %m de nanocompósitos CNT/PEI e 0,5 %m de GNP/PEI. O autor atribui os resultados obtidos à formação de uma rede interconectada na qual as nanopartículas de CNT criavam pontes entre as folhas isoladas de grafeno, bem como, à possibilidade de que a presença do GNP tenha melhorado a dispersão do CNT e, conseqüentemente, as propriedades elétricas.

A Figura 13 exibe o comparativo da curva de percolação elétrica de nanocompósitos de polipropileno e nanoplaquetas de grafeno e o híbrido PP/GRP:CNT contendo 1 %m de CNT. Como pode ser observado na Figura 13, as resistividades elétricas dos sistemas híbridos são notavelmente inferiores às dos nanocompósitos GNP/PP. Por exemplo, os nanocompósitos com 2 %m a 6 %m de GNP são isolantes com resistividade elétrica de 10^{14} Ω .cm, enquanto o híbrido 2:1 %m PP/GRP:CNT tem uma resistividade elétrica de 400 Ω .cm. Além disso, a resistividade elétrica deste híbrido é idêntica à do nanocompósito PP/GRP com 20 %m. Em frações elevadas de GNP, é evidente que a adição de 1 %m de CNT ainda tem influência significativa na condutividade do sistema. Por exemplo, a resistividade elétrica do híbrido PP/GRP:CNT de 20:1 %m é quase 2 ordens de grandeza inferior à do nanocompósito PP/GRP de 20 %m. Isto revela a importância do CNT em construir essa ponte, diminuindo a distância entre as plaquetas do GNP, melhorando a condutividade elétrica do nanocompósito (Al-Saleh, 2015).

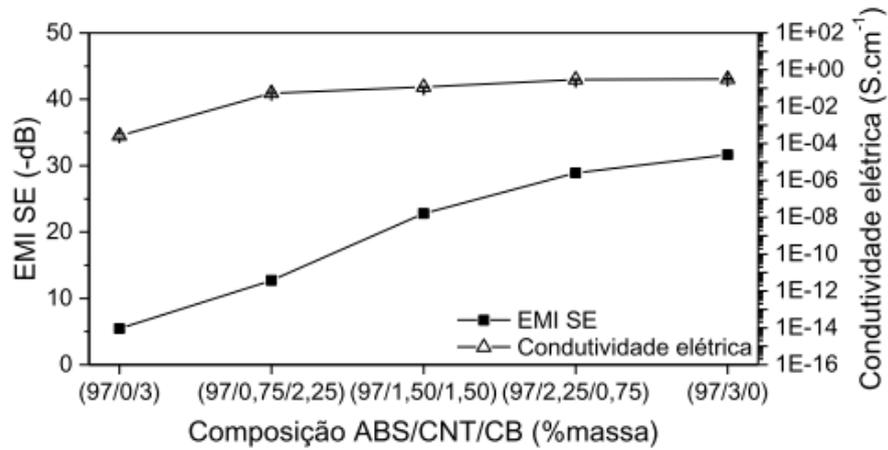
Figura 13. Percolação elétrica de nanocompósito PP/GNP e híbrido PP/GNP:CNT com 1 %m de CNT.



Fonte: Adaptado de Al-Saleh (2015).

Schmitz (2018) avaliou a influência de nanocompósitos híbridos na eficiência de blindagem eletromagnética. A autora utilizou ABS como matriz polimérica, nanotubos de carbono e *carbon black* (CB) como carga condutora na concentração de 3 %m de cada carga. A Figura 14 apresenta os resultados obtidos de condutividade elétrica e EMI-SE nas proporções avaliadas. Como é possível observar, os nanocompósitos de CB puro possuem uma condutividade elétrica bem inferior em relação ao com nanotubo de carbono, à medida que inclui CNT na composição, o valor de condutividade aumenta, bem como a eficiência de blindagem eletromagnética. Conforme a autora, esse comportamento sugere que a condutividade elétrica e EMI SE dos compósitos são influenciadas principalmente pela presença de CNTs, uma vez que o mesmo apresenta características que propiciam a percolação elétrica.

Figura 14. EMI SE e condutividade elétrica dos nanocompósitos em função da fração mássica de carga condutora.



Fonte: Schmitz (2018).

Com base no exposto acima, tanto o CNT quanto grafeno possuem potencial para serem utilizados como cargas condutoras para atingir a faixa condutividade elétrica necessária em compósitos para aplicações de blindagem eletromagnética (Sankaran *et al.*, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desta dissertação consiste na incorporação dos nanotubos de carbono e grafeno em resina epóxi por meio da homogeneização em alta rotação, posterior caracterização dos nanocompósitos produzidos e avaliação para aplicação em blindagem eletromagnética.

3.1 MATERIAIS

Para a produção dos nanocompósitos nesta pesquisa foi utilizada resina epóxi DGEBA (Diglicidil Éter Bisfenol A) como matriz polimérica. A Tabela 6 apresenta as informações da resina utilizada, porém, por motivos de sigilo industrial não será divulgado o nome dos fornecedores da resina.

Tabela 6. Características da resina epóxi utilizada conforme informações do fornecedor.

Característica	Valor
Equivalente epóxi (g/eq)	169-176
Teor de sólidos (%)	100
Viscosidade, 25°C (mPa.s)	4000 - 5500
Densidade, 25 °C (g/cm ³)	1,15 – 1,20

Fonte: a autora (2024).

O agente de cura utilizado para reticular a matriz polimérica foi dietilenotetramina, uma amina alifática modificada que apresenta um equivalente igual a 31 Wt/{h} e viscosidade de 100 cP. Por motivo de sigilo industrial não será divulgado o nome do fornecedor da amina.

As características do grafeno utilizado encontram-se listados na Tabela 7, de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante. Por motivo de sigilo industrial não será divulgado o nome do fornecedor do grafeno.

Tabela 7. Características do grafeno utilizada conforme informações do fornecedor.

Característica	Valor
Número de folhas (un.)	~7,0
Conteúdo de carbono (%)	> 95,0
Dimensão lateral (µm)	1,0 – 2,0
Área específica média (m ² /g)	100 – 140

Fonte: a autora (2024).

Em relação aos nanotubos de carbono utilizado, os mesmos são funcionalizados não covalentemente com álcool etoxilado e suas informações encontram-se listados na Tabela 8, de acordo com as informações fornecidas pelos fabricantes. Por motivo de sigilo industrial não será divulgado o nome do fornecedor do nanotubos.

Tabela 8. Informações do concentrado de nanotubos de carbono fornecidas pelo fabricante.

Característica		Valor
Concentração de nanotubos de carbono (%)		10
Distribuição de tamanho de partícula, diâmetro (nm)	d10	1,2 – 1,45
	d50	1,6 – 1,8
	d90	1,9 – 2,2
Dimensão lateral (μm)		> 5
Razão de aspecto (L/D)		2000 – 1000:1
Área específica média (m^2/g)		300 - 1500
Cristalinidade		Amorfo

Fonte: a autora (2024).

3.2 MÉTODOS

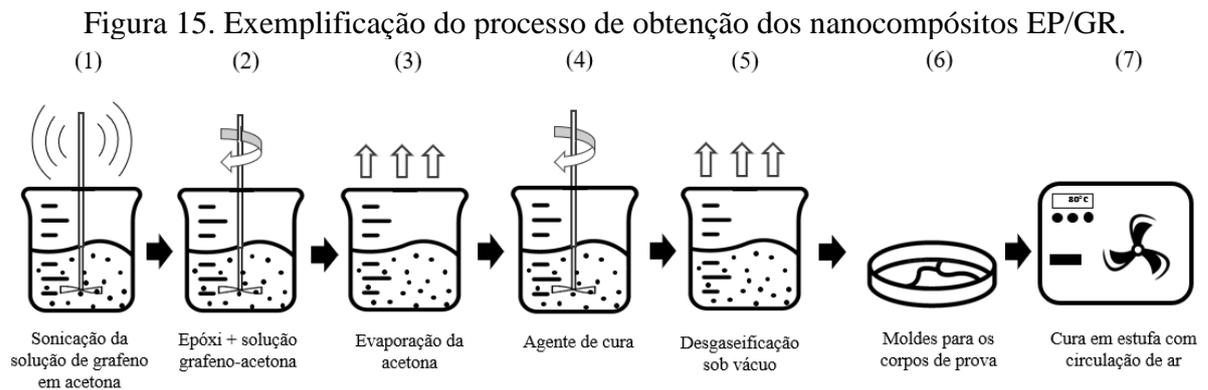
3.2.3 Métodos de fabricação

A metodologia desta pesquisa foi dividida em duas etapas, inicialmente avaliou-se a influência da incorporação das cargas, CNT e grafeno, nas propriedades elétricas, reológicas e de blindagem eletromagnética dos compósitos binários de EPÓXI/CNT e EPÓXI/GRAFENO. A concentração de carga condutora nos compósitos binários variou de 0,001 a 1 % massa (%m).

Como segunda etapa, foram escolhidas as composições que apresentaram a melhor combinação entre os valores desejados de blindagem eletromagnética e de propriedades reológicas. Partindo destas composições, foram obtidos compósitos híbridos com proporções de 25:75, 50:50 e 75:25 entre CNT e grafeno. Os compósitos híbridos, bem como seus respectivos compósitos binários e a matriz pura foram comparados em propriedades elétricas, eletromagnéticas, térmicas e mecânicas para avaliar a sinergia entre as cargas.

A incorporação do grafeno ocorreu conforme exemplificado na Figura 15, sendo disperso e homogeneizado em acetona com o auxílio do Homogeneizador Ultrassônico

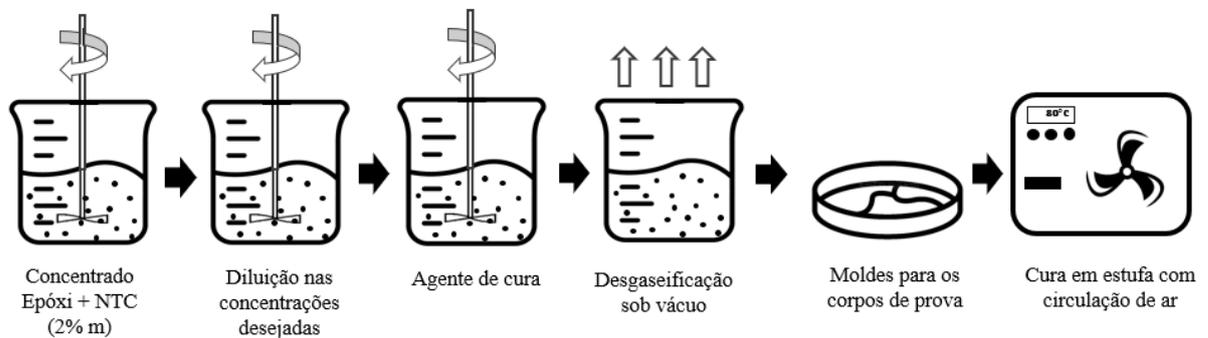
UP400St da marca Hielscher (1). A homogeneização ultrassônica é um processo mecânico para reduzir as partículas em um líquido, tornando-as uniformemente menores e distribuídas. Após testes preliminares determinou-se que a melhor condição de sonicação e tempo para dispersar o grafeno, com uma potência de 63W por 25 minutos. A sonicação ocorreu em um béquer sob banho de gelo e agitação, sendo controlado a temperatura para não ultrapassar 50 °C. Posteriormente, a dispersão foi incorporada na matriz por meio de um agitador mecânico (2) em uma rotação de 1900-2000 rpm por 10 minutos. Com o grafeno incorporado na matriz, o material foi posto sob agitação em um chapa de aquecimento para evaporação da acetona (3). Para obtenção dos compósitos, o material foi curado utilizando dietilenotetramina como componente B, numa proporção de 100A:18B (4). Com componente A+B misturados, foi levado sob vácuo para eliminação de bolhas (5) e posteriormente depositados em molde (6), deixados por 2 horas sob temperatura ambiente e posteriormente levados para estufa à 80 °C por mais 3 horas (7), conforme indicação do fornecedor.



Fonte: desenvolvido pela autora (2024).

Enquanto que a incorporação dos nanotubos de carbono na resina epóxi ocorreu em apenas duas etapas, conforme indicado na Figura 16. Em um agitador mecânico equipado com hélice tipo *cowle*, a primeira etapa consistiu em produzir um concentrado de 2 %m de nanotubos de carbono em resina epóxi, em uma rotação entre 1900-2000 rpm por 20 minutos (1), conforme recomendação do fornecedor. A segunda etapa foi diluir o material nas concentrações desejadas, para esta etapa o tempo de agitação reduziu para 5 minutos (2). A obtenção dos filmes sucedeu-se conforme já descrito no processo anterior com grafeno.

Figura 16. Exemplificação do processo de obtenção dos nanocompósitos EP/CNT.

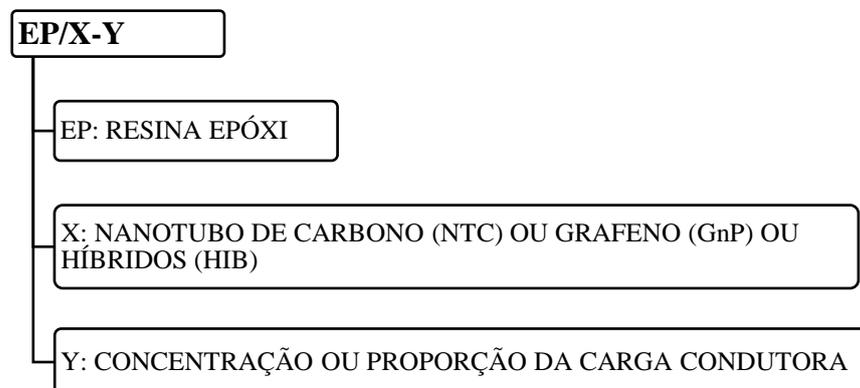


Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

A preparação dos compósitos híbridos sucedeu-se em duas etapas, enquanto a parte do nanotubo de carbono estava sendo preparada sob agitação em 1900 rpm por 5 minutos, a solução acetona-grafeno passava pelo processo de sonicação, conforme descrito anteriormente. Após finalizar o processo inicial, a segunda etapa consistiu em adicionar em um recipiente as duas amostras e mantê-las sob agitação novamente por 5 minutos, na rotação entre 1900-2000 rpm. Na sequência, foram levadas à uma chapa de aquecimento para evaporação da acetona. A obtenção dos filmes sucedeu-se conforme já descrito anteriormente.

Para codificação das amostras foi adotada a seguinte descrição, conforme detalhado na Figura 17. Na codificação dos compósitos híbridos, o primeiro valor se refere à proporção do CNT, seguido da proporção do GnP na composição (CNT:GnP).

Figura 17. Gabarito para identificação das amostras.

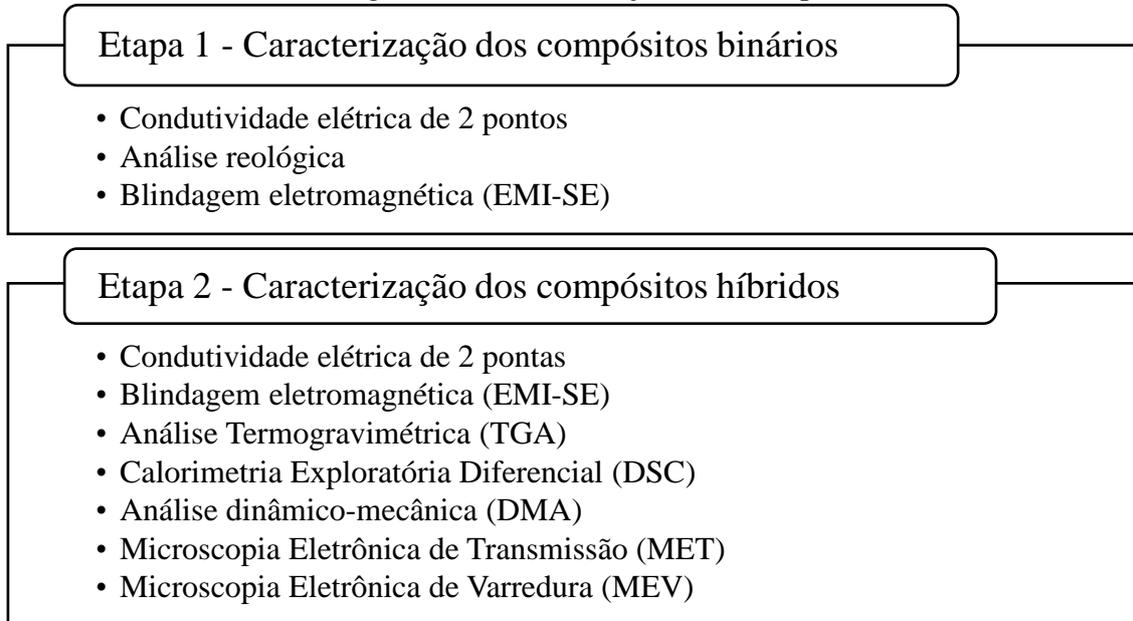


Fonte: a autora (2024).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os compósitos produzidos foram caracterizados conforme indicado na Figura 18:

Figura 18. Caracterizações dos compósitos

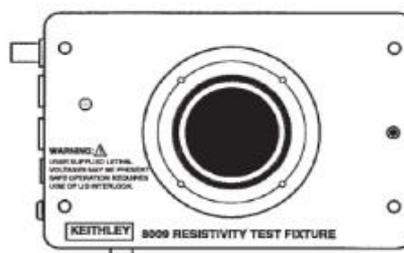


Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

3.3.1 Condutividade de 2 pontos

A condutividade elétrica dos compósitos foi determinada pelo método duas pontas. Para as análises, aplicou-se a metodologia de medição de resistividade elétrica por 2 pontas, onde uma tensão constante é aplicada sobre a amostra e a resistência lida pelo amperímetro do equipamento. Para a análise, utilizaram-se dois equipamentos: um eletrômetro com fonte de tensão embutida Keythley, modelo 6517A e um aparato de medição de duas pontas de alta resistividade Keythley, modelo 8009 (Figura 19).

Figura 19. Aparato de medição Keythley, modelo 8009.



Fonte: Keythley (2012).

Para o método de 2 pontas, a resistividade elétrica (ρ) foi calculada através da Equação 8, a qual relaciona a espessura da amostra w e a resistência mensurada da amostra R .

$$\rho = \frac{22,9}{w} \cdot R \quad (8)$$

Sendo a condutividade o inverso da resistividade elétrica, esta foi calculada por meio da Equação 9.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

O limiar de percolação elétrico (p_c) e expoente crítico (t) para os nanocompósitos foram calculados a partir da melhor curva de ajuste linear de $\log \sigma(p)$ versus $\log (p-p_c)$ com a Equação (10), onde p é a concentração do aditivo condutor.

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (10)$$

As medidas foram realizadas em triplicata no equipamento Keithley modelo 6517A localizado no Laboratório de Polímeros de Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis. Por meio da análise de condutividade foi possível comparar o incremento de condutividade dos filmes contendo nanotubos de carbono e grafeno, assim como, o efeito combinado das nanopartículas e assim, verificar a eficiência destas nanopartícula na condutividade elétrica em matriz polimérica.

3.3.2 Atenuação da radiação eletromagnética (EMI SE)

As propriedades eletromagnéticas dos compósitos foram obtidas com o auxílio de um analisador de rede de marca Agilent PNA-L N5230C (Figura 20), pertencente ao Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano da UFRJ, com guia de ondas com seção retangular, cuja a faixa de frequência de análise compreende de 8,2 GHz a 12,4 GHz, correspondente à banda X e

12,4 GHz a 18,0 GHz, correspondente à banda Ku. As amostras foram obtidas com auxílio de um molde de 45x45x2 mm.

3.3.3 Análise de viscosidade

As propriedades reológicas foram avaliadas como auxílio de um reômetro da marca TA Instruments modelo HR20, pertencente ao Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas. A análise foi realizada com a geometria placa-placa de 40 mm de diâmetro, na temperatura de 25°C com uma taxa de cisalhamento de $1s^{-1}$.

3.3.4 Análise termogravimétrica - TGA

As propriedades de estabilidade térmica dos filmes foram avaliadas e comparadas por meio da análise de TGA realizada no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo TA50. Foram utilizadas aproximadamente 10 mg das amostras. A metodologia de análise seguiu as seguintes condições: aquecimento da amostra de 30 °C até 600 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com injeção de gás Nitrogênio a 50 mL/min durante toda a análise.

3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Através da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi determinado a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero dos nanocompósitos, para fins comparativos. A análise de DSC foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60Plus. Utilizou-se cerca de 10 mg das amostras, ensaiadas sob ciclos de aquecimento/resfriamento, de acordo com as seguintes condições:

- Isotherma de 1 min a 20°C.
- Aquecimento de 20°C até 200°C por 10°C/min.
- Isotherma de 5 min a 300°C.
- Resfriamento de 200°C até 20°C por 10°C/min.
- Isotherma de 3 min a 20°C.
- Aquecimento de 20°C até 300°C por 10°C/min.
- Injeção de gás Nitrogênio a 50 mL/min durante toda a análise.

3.3.6 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento Netzch, modelo DMA 242 da NETZSCH, disponível na Seção de Inovação e Tecnologia da Weg Tintas para a determinação da temperatura de transição vítrea do material, bem como o módulo de perda e armazenamento dos filmes produzidos.

Os ensaios foram realizados sob o modo de flexão fixa em dois pontos, onde a amostra é suportada nas duas extremidades enquanto um terceiro ponto central aplica uma força de cima para baixo. Foram adotadas as seguintes condições de experimentação adotadas:

- Temperatura de teste: 25 a 150 °C;
- Taxa de aquecimento: 3,0 K/min;
- Geometria de teste: *Dual Cantilever Bending*;
- Parâmetro de força: 12 N;
- Força aplicada na amostra: 8 N;
- Frequências utilizadas (Hz): 1,000/ 5,000/ 10,000/ 20,000;
- Amplitude programada: 50 µm;

A análise com varreduras em múltiplas frequências foi realizada para verificar um panorama geral da interdependência (ou não) das propriedades do material frente a diferentes frequências.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada para avaliar a dispersão e homogeneidade das nanopartículas no material. O equipamento utilizado para análise foi o FEI TECNAI G² F20 HRTEM encontrado na AFINKO Soluções em Polímeros Ltda – São Carlos/SP. O material foi preparado diluindo a amostra em isopropanol e levando para sonicar por 5 minutos, após depositado uma gota da suspensão do material sobre uma grade de cobre de 300 *mesh* coberta com um filme de carbono amorfo.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para avaliar a morfologia dos nanocompósitos, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido para realização

da fratura frágil e análise da morfologia da seção transversal. As amostras fraturadas foram coladas nos suportes com auxílio de uma fita dupla face com a seção transversal voltada para cima e recobertas com ouro. Cada amostra foi avaliada à uma aceleração de 10kV, em magnificações de 5000, 10000, 20000x.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

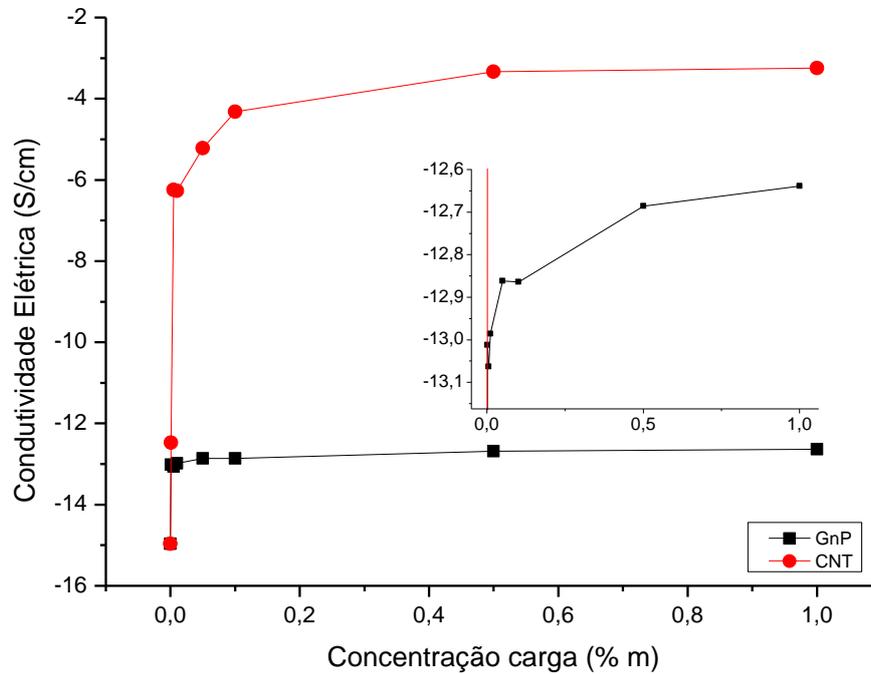
Inicialmente foram produzidos nanocompósitos binários de EPÓXI/CNT e EPÓXI/GNP com diferentes concentrações de carga condutora para avaliar a influência da incorporação dessas nanopartículas em termos de propriedades elétricas, reológicas e de blindagem eletromagnética. Posteriormente, escolheu-se a concentração com melhor combinação de propriedades para se trabalhar os compósitos híbridos. Além das avaliações já citadas anteriormente, os compósitos híbridos também foram avaliados em propriedade termomecânicas, térmicas e de microscopia.

4.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS

A matriz polimérica epóxi utilizada nesta pesquisa possui uma condutividade de 10^{-15} S.cm⁻¹. Como pode ser observado na Figura 21, a adição de cargas carbonáceas interfere na condutividade elétrica deste polímero, resultando em um aumento gradual, conforme aumenta-se a concentração de nanopartícula. Nos compósitos EP/CNT, observa-se uma transição abrupta na condutividade elétrica de isolante para semicondutor à medida que a quantidade de nanopartícula é aumentada. Já para os compósitos EP/GnP é evidente que esta transição é inexistente, ou seja, não há um comportamento típico de percolação, permanecendo com comportamento isolante.

Conforme observado na Figura 20, para quantidades extremamente baixas de CNT, o material permanece isolante, similar à matriz polimérica. A partir de 0,005%_m, a condutividade elétrica aumenta drasticamente de $3,25 \times 10^{-15}$ para $5,66 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹, elevando em 8 ordens de grandeza. Um aumento ainda maior, na faixa de 11 ordens de grandeza, foi alcançado nas concentrações de 0,5 %_m e 1,0 %_m de CNT na matriz, atingindo uma condutividade de $4,61 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ e $1,67 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹. Após 0,5 %_m observa-se uma estabilização do valor de condutividade elétrica.

Figura 20. Evolução da condutividade elétrica dos compósitos EP/CNT e EP/GnP em relação à fração mássica de carga condutora



Fonte: desenvolvida pela autora (2024)

De acordo com Taherian & Kausar (2018), este aumento abrupto da condutividade elétrica está relacionado com a formação de caminhos condutores na matriz, a formação destes caminhos facilita o transporte de elétrons na matriz isolante, elevando a condutividade elétrica do compósito e pode ser explicado pela teoria da percolação. A teoria da percolação afirma que a transição do isolamento para a condução, em uma certa fração de carga, é acompanhada pela formação de uma estrutura de rede contínua, chamada de concentração crítica. A pequena quantidade de carga na qual a condutividade aumenta com um aumento repentino é conhecida como limiar de percolação.

Para os compósitos de EP/CNT o limiar de percolação (p_c) encontrado foi de 0,045 % m e t igual a 0,903, valores semelhantes com o resultado obtido por Du *et al.* (2022) que obteve um limiar de percolação de 0,05 %m para compósitos de PA/CNT. Quando comparado com outros trabalhos realizados com nanotubos de carbono, esse valor é considerado relativamente baixo. Por exemplo, Schmitz (2018) atingiu um valor de 0,3 %m com compósitos de ABS/CNT, Merlini *et al.*, (2019) alcançou um limiar de percolação de 0,1% em volume com compósitos de PU/CNT, enquanto Smolen *et al.* (2021) obteve um limiar de percolação de 1,0% com compósitos EP/CNT. Um limiar de percolação extremamente baixo,

inferior ao obtido nessa pesquisa, foi alcançado por Sandler *et al.* (2003), 0,0025 %m em compósitos de EP/CNT. Os autores atingiram esse valor de limiar de percolação ao conseguir preservar a elevada razão de aspecto do CNT, facilitando a formação de uma rede condutora contínua dentro da matriz polimérica.

Por outro lado, os compósitos contendo GnP, mesmo na maior concentração avaliada, 1,0 %m, elevou o valor de condutividade elétrica em apenas 2 ordens de grandeza em relação à matriz, permanecendo na condição de material isolante ($2,29 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$). Não foi possível calcular o limiar de percolação para os compósitos EP/GNP pois não obtiveram um comportamento condutor. Os fatores que determinam a condutividade elétrica de um nanocompósito vão além da concentração de nanopartículas condutoras, esta propriedade depende também do tipo de geometria, da dispersão e/ou agregação do material, bem como sua orientação na matriz. Conforme Sharma *et al.* (2016), a condução de elétrons ocorre através de contatos entre as cargas, além de elétrons saltando/tunelando através das barreiras de energia. Para concentrações muito baixas de GnP, as partículas permaneceram muito distantes umas das outras para conseguir construir quaisquer canais condutores no compósito. Comportamento semelhante foi observado por Al-Saleh (2015) em compósitos de PP/GNP, o qual somente conseguiu uma condição de condutor com concentrações acima de 8 %m. Segundo o autor, abaixo desta concentração, o nanocompósito não apresenta comportamento condutor devido à distância entre os nanopartículas ser maior que a lacuna de tunelamento de elétrons, não formando uma rede contínua dentro da matriz, fator que pode estar atrelado à uma dispersão inadequada da carga.

A geometria da nanopartícula também influencia na condutividade do nanocompósito, os autores Merlini *et al.* (2019) e Al-Saleh, Saadeh e Sundararaj (2013), estudaram nanocompósitos poliméricos com cargas carbonáceas de diferentes geometrias e observaram a diferença na quantidade necessária de carga para alterar o comportamento do material de isolante para condutor. Nos compósitos de matriz ABS obtidos por Al-Saleh, Saadeh e Sundararaj (2013), a condutividade elétrica com a mesma quantidade de carga pode ser classificada na seguinte ordem: CB<CNF<CNT, resultados que estão coerentes com os alcançados por Merlini *et al.* (2019) com nanocompósitos de PU, nesta pesquisa a ordem foi CB<EG<GnP<CNT. De acordo com os autores citados, a condutividade elétrica dos nanocompósitos é influenciada pela morfologia das cargas condutoras, nanotubos de carbono possuem uma maior razão de aspecto em relação às demais e essa característica favorece a formação de uma rede de condução e, conseqüentemente, diminui o limiar de percolação (ANIS *et al.*, 2022; AL-SALEH, SAADEH & SUNDARARAJ, 2013; ALEMOUR *et al.*,

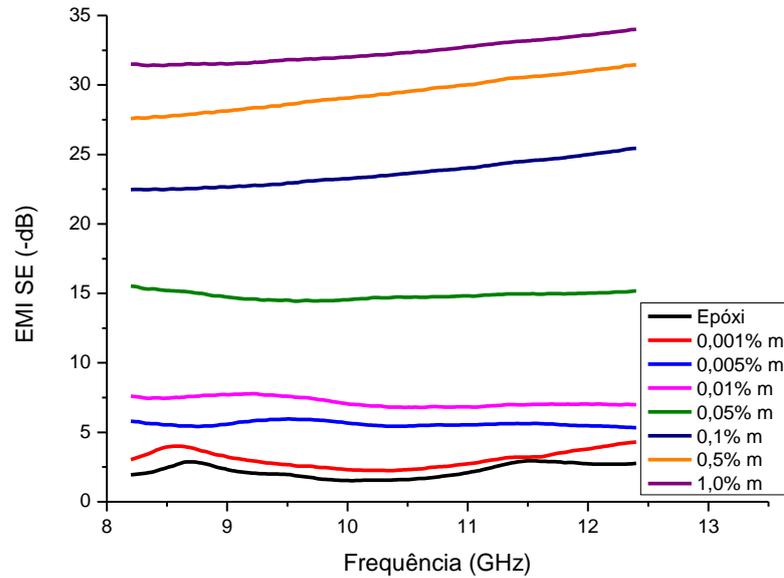
2018; MERLINI *et al.*, 2019). Além disso, o GnP possui uma forte tendência a agregar-se devido à sua geometria em forma de folha contribuir para interações de Van der Waals mais fortes, acarretando na diminuição de sua razão de aspecto e atrapalhando ou até mesmo impedindo a formação dessa rede condutora na matriz (Mousavi, *et al.* 2022).

4.2 EFICIÊNCIA DE BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS

Para validar a aplicação dos nanocompósitos como atenuadores de ondas eletromagnéticas, foi medida a eficiência de blindagem eletromagnética dos materiais e a relação desta com a incorporação das nanopartículas. Como citado na Seção 2.1.2, a eficiência de blindagem depende de vários fatores, dentre eles a condutividade elétrica do compósito, a espessura da amostra e a distribuição das cargas condutoras na matriz. Para esta avaliação, a espessura da amostra foi mantida em 2mm, para que essa não fosse uma variável a ser considerada ao avaliar os resultados. As medições de EMI SE foram avaliadas em duas bandas de frequência, banda X (8,2 – 12,4 Hz) e banda Ku (12,4 – 18 Hz). Como não houve variação significativa entre as bandas de frequência avaliadas, os valores obtidos na banda Ku não serão discutidos, no entanto, estarão disponíveis nos Apêndices A e B.

A Figura 21 apresenta os valores de EMI SE dos nanocompósitos com nanotubos de carbono em diferentes concentrações de carga em função da faixa de frequência da banda X. Como pode ser observado, os valores de EMI SE não variam significativamente conforme altera-se a frequência, sendo valores bem similares para todas as amostras, indicando que o SE é praticamente independente da frequência, comportamento também observado por Kuester (2017) na faixa de frequência de 8,2 – 12,4 Hz.

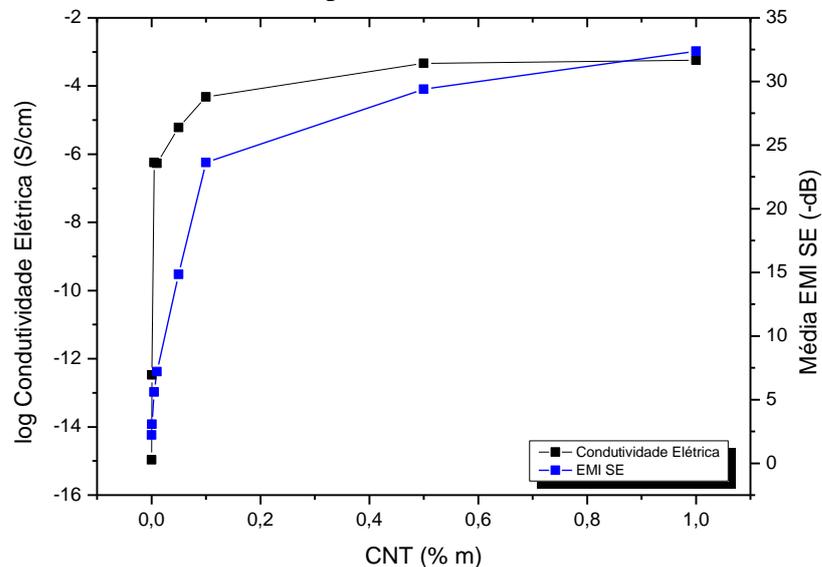
Figura 21. Variação do valor de EMI SE conforme concentração de CNT e faixa de frequência para os compósitos EP/CNT



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Em relação aos valores de EMI SE, percebe-se que há um aumento na eficiência de blindagem com o aumento da quantidade de CNT adicionado. Percebe-se também que o valor de EMI SE é proporcional ao valor de condutividade elétrica, tanto que o aumento de um está atrelado ao aumento do outro, conforme gráfico apresentado na Figura 22. Resultados semelhantes foram obtidos por Ravindren *et al.* (2019), que observou essa correlação entre o aumento da condutividade elétrica e do EMI SE em suas amostras.

Figura 22. Média de eficiência de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica para compósitos EP/CNT



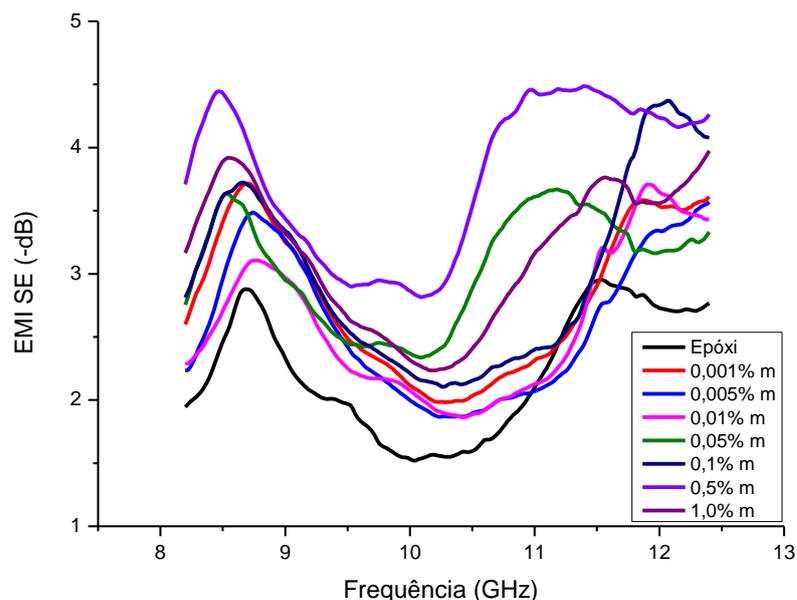
Fonte: desenvolvida pela autora (2024)

Em concentrações mais baixas (0,001, 0,005 e 0,01% m), os valores de SE permanecem abaixo de -10 dB, oferecendo pouca ou nenhuma eficiência blindagem, de acordo com o encontrado na literatura. Já os compósitos EP/CNT-0,1 e EP/CNT-0,5 obtiveram um valor de SE de -23 dB e -29 dB, respectivamente, que já é desejado para aplicações comerciais, pois corresponde a uma porcentagem de atenuação de 99% (Rahaman; Khastgir; Kanakhir, 2019; Sankaran *et al.*, 2018; Kuester, 2017).

O melhor desempenho ficou com o compósito com 1,0% m de CNT, onde o EMI SE alcançado foi de -32,38 dB na banda X de frequência. Em termos de porcentagem, esse valor corresponde a uma redução de 99,9% da potência incidente transmitida por todo o material, o que está muito acima do mínimo necessário para aplicação comercial.

Em relação aos compósitos EP/GnP, os resultados não foram satisfatórios. Como pode ser observado na Figura 23, conforme eleva-se a concentração de GnP na matriz, há um aumento nos valores de EMI SE. No entanto, apesar de serem superiores ao EMI SE do polímero puro, ainda são valores extremamente baixos para considerar como material atenuador de blindagem, sendo o melhor valor de EMI SE de -3,14 dB no compósito EP/GnP-1,0. Como já citado anteriormente, valores de SE abaixo de -10 dB não possuem qualquer eficiência de blindagem. Dessa forma, os compósitos EP/GnP são considerados inadequados para este tipo de aplicação.

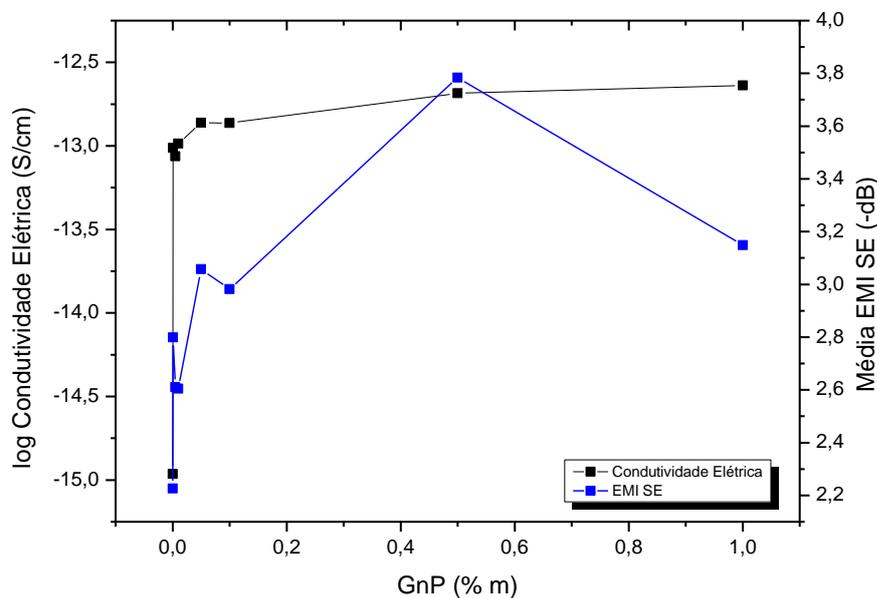
Figura 23. Variação do valor de EMI SE conforme concentração de GnP e faixa de frequência para os compósitos EP/GnP



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Os resultados de EMI SE encontrados estão atrelados aos baixos valores de condutividade elétrica obtido nos compósitos com GnP, conforme observado na Figura 24. Assim como não foi possível obter um compósito condutor com o GnP, não foi possível obter as características de atenuadores de blindagem eletromagnética nestes materiais. Conforme Bogotia *et al.* (2018), e condutividade elétrica desempenha um papel fundamental na atenuação da radiação, sendo uma propriedade indispensável quando se fala em materiais para utilização em blindagem.

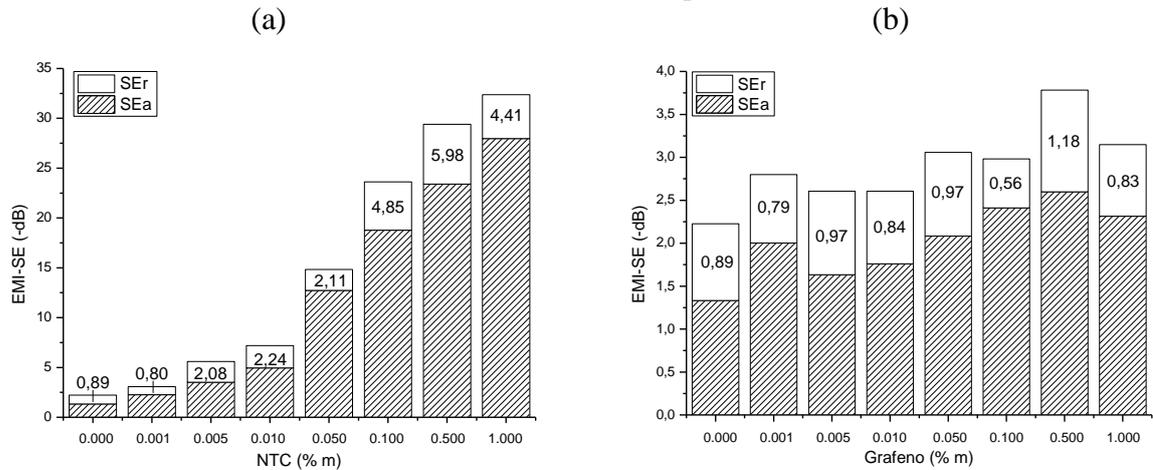
Figura 24. Média de eficiência de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica para compósitos EP/GnP



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Como citado na seção 2.1.1, a blindagem eletromagnética pode ser expressa a partir da soma de dois mecanismos distintos de blindagem, reflexão (SE_r) e absorção (SE_a). Para ambos os compósitos (EP/CNT e EP/GNP), o valor de blindagem por absorção é superior ao de blindagem por reflexão, conforme apresentado na Figura 25. Como já mencionado neste trabalho, em compósitos poliméricos condutores a eficiência de blindagem ocorre predominantemente pelo mecanismo de absorção, pois a onda eletromagnética interage com as partículas condutoras presentes no interior da matriz polimérica e não apenas na superfície do material (Thomassin *et al.*, 2013), e isso pode ser verificado experimentalmente nesta pesquisa, onde cerca de 85% da eficiência de blindagem é decorrente do mecanismo de absorção.

Figura 25. Contribuição dos mecanismos de blindagem nos compósitos (a) EP/CNT e (b) EP/GNP na banda de frequência X



Fonte: desenvolvida pela autora (2024)

Os dados de blindagem eletromagnética separados por mecanismo, o percentual de atenuação e a condutividade elétrica dos compósitos e epóxi estão resumidos na Tabela 9.

Tabela 9. Mecanismos de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica dos nanocompósitos EP/GnP e EP/CNT

Amostra	Atenuação (%)	SE (-dB)	SEa (-dB)	SEr (-dB)	Condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$)
EPÓXI	39,73	2,22	1,33	0,89	$1,08 \times 10^{-15}$
EP/GNP-0,001	47,02	2,79	2,00	0,79	$9,73 \times 10^{-14}$
EP/GNP-0,005	44,69	2,60	1,63	0,97	$8,64 \times 10^{-14}$
EP/GNP-0,010	44,62	2,60	1,76	0,84	$1,03 \times 10^{-13}$
EP/GNP-0,050	50,29	3,05	2,08	0,97	$1,37 \times 10^{-13}$
EP/GNP-0,100	48,98	2,98	2,41	0,57	$1,36 \times 10^{-13}$
EP/GNP-0,500	57,73	3,78	2,59	1,19	$2,06 \times 10^{-13}$
EP/GNP-1,000	51,17	3,14	2,31	0,83	$2,29 \times 10^{-13}$
EP/CNT-0,001	50,22	3,07	2,27	0,80	$3,33 \times 10^{-13}$
EP/CNT-0,005	74,45	5,60	3,52	2,08	$5,66 \times 10^{-07}$
EP/CNT-0,010	80,86	7,19	4,94	2,25	$5,38 \times 10^{-07}$
EP/CNT-0,050	96,71	14,84	12,73	2,11	$6,03 \times 10^{-06}$
EP/CNT-0,100	99,55	23,62	18,77	4,85	$4,79 \times 10^{-05}$
EP/CNT-0,500	99,88	29,39	23,40	5,99	$4,61 \times 10^{-04}$
EP/CNT-1,000	99,94	32,38	27,96	4,42	$1,67 \times 10^{-04}$

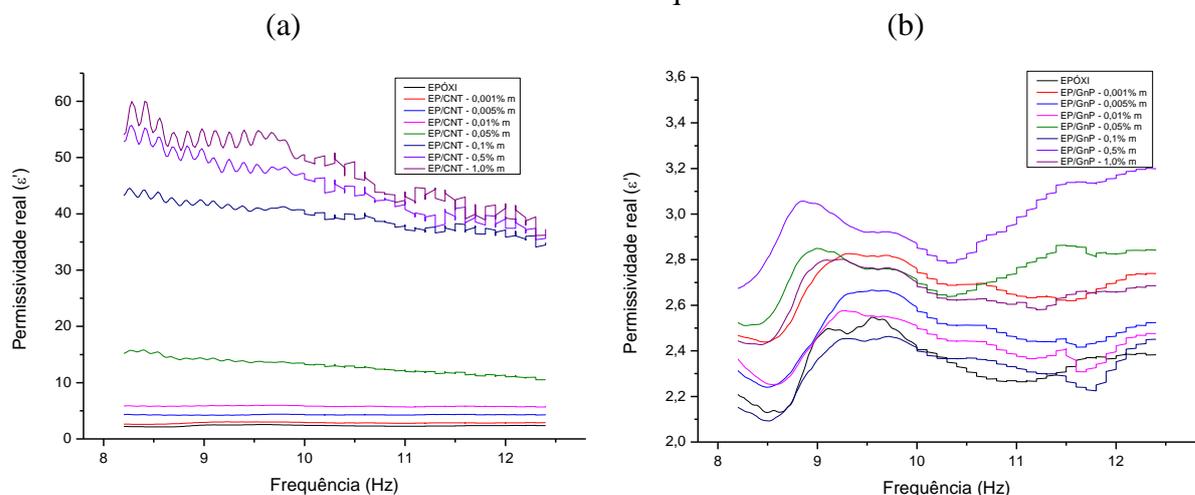
Fonte: desenvolvida pela autora (2024)

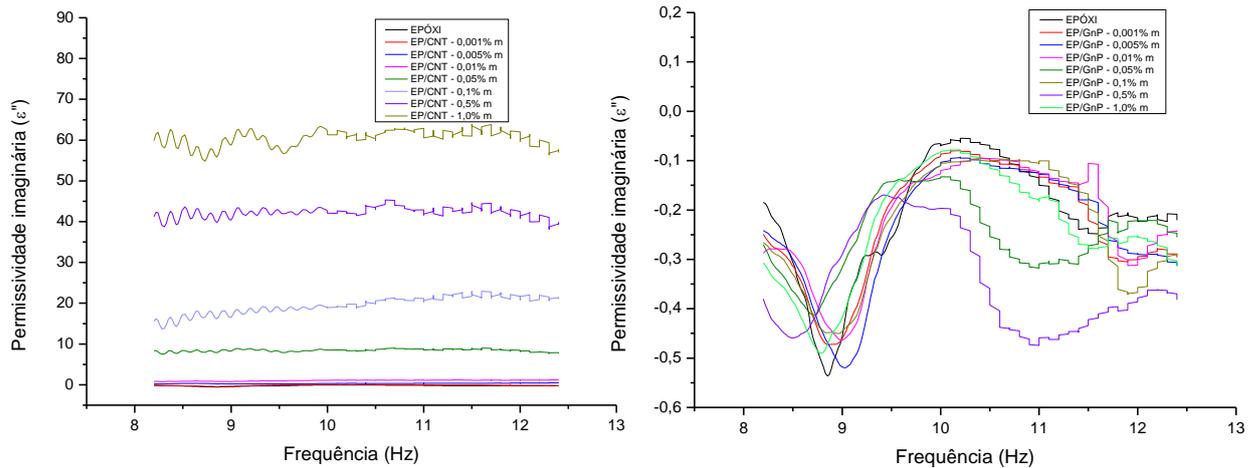
A permissividade elétrica real (ϵ') de um nanocompósito descreve a maneira pela qual este afeta um campo elétrico incidente e está relacionada ao armazenamento de energia. Já a permissividade imaginária (ϵ'') está relacionada à dissipação de energia devido aos caminhos condutores, com isso, ao aumentar a fração de carga condutora, o ϵ'' aumenta devido ao aumento no número de caminhos na rede condutora (Al-Saleh *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2019).

A Figura 26 apresenta a permissividade dielétrica/real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos nanocompósitos EP/CNT e EP/GNP. Como pode ser observado, os valores de ϵ' e ϵ'' aumentaram com a fração mássica de carga condutora, comportamento observado em ambos os compósitos. Quando a concentração de CNT é 0,001 %m, a permissividade fica muito próxima da permissividade do epóxi puro. Quando a concentração de CNT sobe para 0,005 %m esse valor é muito superior ao da matriz, indicando que ocorreu percolação elétrica no nanocompósito. As cargas condutoras atuam como “microcapacitores”, melhorando assim a capacidade do compósito de armazenar energia elétrica.

Para compósitos com concentrações menores de CNT, $\epsilon' > \epsilon''$, porém para o nanocompósitos EP/CNT-1,0 essa relação se inverte, $\epsilon' < \epsilon''$. Conforme Kuester (2017), que obteve resultados semelhantes em sua pesquisa, essa inversão indica que neste ponto a dissipação de carga é mais eficiente devido ao maior número de caminhos condutores em todo o material. Assim como nas propriedades avaliadas anteriormente, os valores de permissividade para os compósitos com nanotubos de carbono ficaram superiores aos compósitos com GnP, e isso se deve à maior condutividade elétrica dos compósitos EP/CNT.

Figura 26. Permissividade real e imaginária dos nanocompósitos (a) EP/CNT e (b) EP/GNP na banda X de frequência.





Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

De acordo com Thomassin *et al.*, (2013), para baixas concentrações de carga condutora, abaixo do limiar de percolação, a permissividade real apresenta valores que são muito próximos da matriz polimérica e não variam com a frequência. Já acima do limiar, ϵ' exibe um valor muito superior à matriz e observa-se uma dependência da frequência avaliada. A Figura 26 apresenta esse comportamento descrito, com ϵ' tendendo a diminuir com o aumento da frequência avaliada. Resultados similares foram encontrados por Schmitz (2018) e DU *et al.* (2022), que atribuíram isso ao relaxamento dielétrico que ocorre, bem como a dificuldade dos dipolos se reorientarem na mesma velocidade na qual o campo elétrico varia.

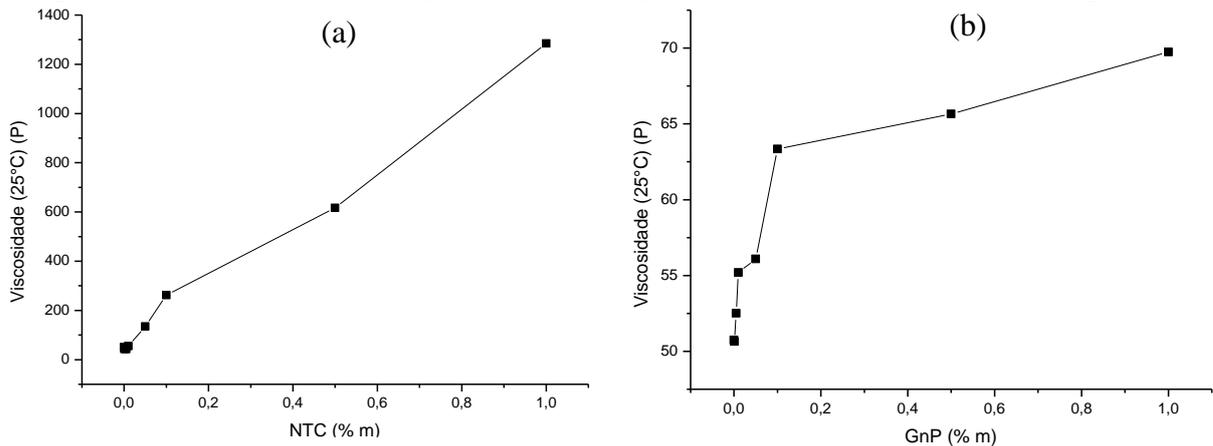
O mesmo comportamento em relação à permissividade real e imaginária foram observados na avaliação da banda Ku de frequência (Apêndice D e E).

4.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS MATERIAIS BINÁRIOS EP/CNT E EP/GnP

Para avaliação e escolha da concentração mais adequada na preparação dos nanocompósitos híbridos realizou-se a análise de viscosidade dos materiais EP/CNT e EP/GnP. Como pode ser observado na Figura 27 (a), a viscosidade dos compósitos EP/CNT aumentou significativamente conforme elevou-se a concentração de carga, chegando a 1285 P na concentração de 1,0% m. Paszkiewicz *et al.* (2012) observaram esse mesmo comportamento da viscosidade em seu trabalho com compósitos EP/CNT e atrelaram esses resultados à elevada razão de aspecto dos nanotubos de carbono, que proporciona maior área de superfície e, conseqüentemente, eleva a viscosidade do compósito. Com isso, apesar de apresentar os melhores resultados em termos de propriedade elétrica e de blindagem, essa

viscosidade torna o compósito EP/CNT-1,0 inadequado para levar adiante na confecção dos compósitos híbridos. A formação e retenção de bolhas devido à alta viscosidade do material prejudica na avaliação de outras propriedades, como por exemplo na propriedade mecânica, onde essas bolhas se tornam pontos de falha no material.

Figura 27. Viscosidade em função da concentração de (a) CNT e (b) GnP nos compósitos.



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Em relação aos nanocompósitos com GnP essa diferença de viscosidade não foi tão significativa, entre o epóxi puro e a compósito de maior concentração, a diferença não excedeu 20 P, conforme Figura 27 (b).

Devido à pouca interferência do GnP nas propriedades avaliadas, a escolha da concentração para avaliação dos compósitos híbridos foi determinada pelos valores obtidos nos compósitos com CNT. Com isso, optou-se pela concentração de 0,1% m, que obteve resultados satisfatórios nas propriedades anteriormente avaliadas e uma viscosidade de 261 P no compósito EP/CNT.

4.3 MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS

Os compósitos binários EP/GR e EP/NTC e ternários EP/GR/NTC foram avaliados por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) com o intuito de avaliar a distribuição e dispersão das nanopartículas na matriz. A Figura 28 e 29 apresentam as microscopias de MET e MEV, respectivamente.

Nas imagens de MEV do compósito EP/GnP (Figura 28a) pode ser verificado uma distância significativa entre as nanopartículas, bem como a presença de pontos de aglomeração da carga na matriz, o que se confirma nas imagens de MET (Figura 29a) onde

fica evidente que as nanoplaquetas não estão esfoliadas, visto que a parte central da nanopartícula possui coloração mais escura indicando um empilhamento das folhas de grafeno enquanto vai clareando quando se distancia do centro para as bordas, além de que é possível observar uma dobradura da folha do grafeno. A má esfoliação e dispersão do GnP visto nas microscopias corroboram com os baixos valores de condutividade elétrica encontrado nestes compósitos.

Em contrapartida, ao avaliar as imagens de MEV dos compósitos com nanotubos (Figura 28b), não é possível observar a dispersão do NTC. Porém através das imagens de MET (Figura 29b), pode-se verificar uma boa dispersão e distribuição desta nanopartícula na matriz, evidenciada pela ausência de aglomerados de carga, justificando o baixo valor de limiar de percolação encontrado nestes materiais. Outro ponto observado no MET foi a presença de partículas/fragmentos de materiais em torno dos nanotubos, os quais podem estar relacionados com a funcionalização do CNT.

Figura 28. Microscopia Eletrônica de Varredura em 5000x e 10000x dos compósitos (a) EP/GnP-0,1 e (b) EP/CNT-0,1.

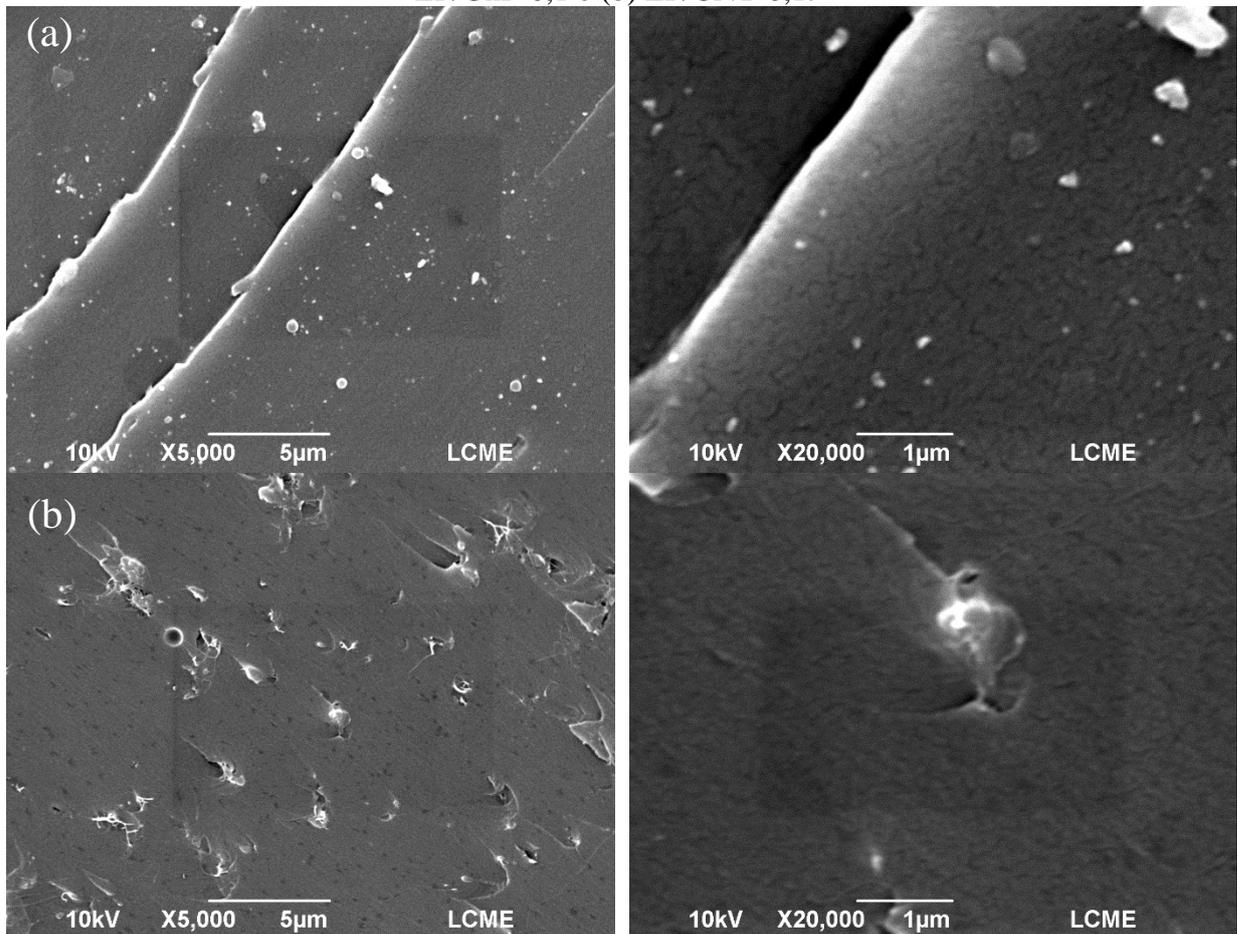
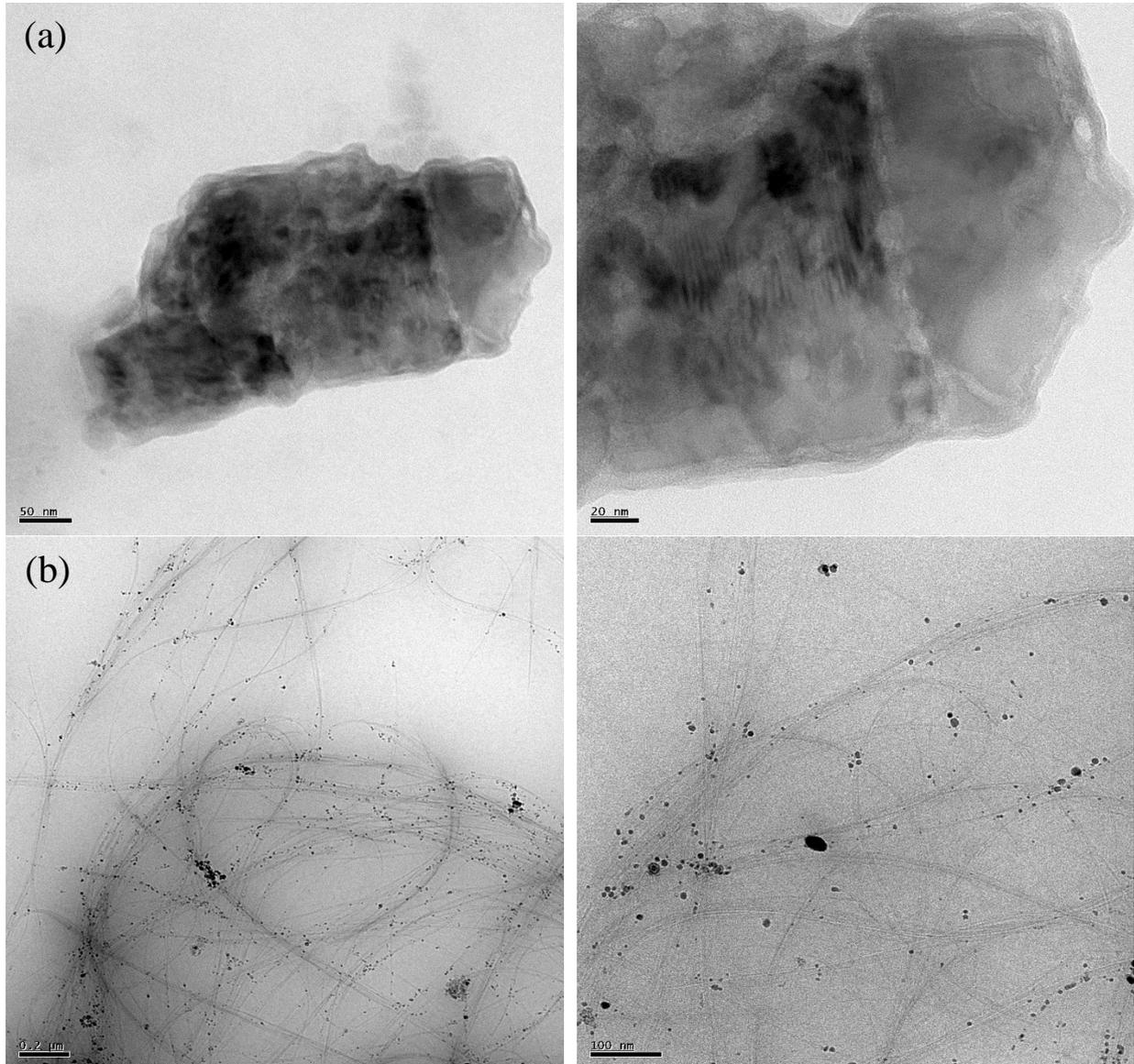


Figura 29. Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras (a) EP/GnP-0,1 e (b) EP/CNT-0,1



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

4.4 COMPÓSITOS HÍBRIDOS EP/GNP/CNT

Como descrito na metodologia, foram preparados compósitos híbridos de GnP e CNT com o intuito de melhorar as propriedades de condutividade elétrica e blindagem eletromagnética, ao mesmo tempo com viscosidade adequada para facilitar e viabilizar a produção dos corpos de prova e posterior avaliação.

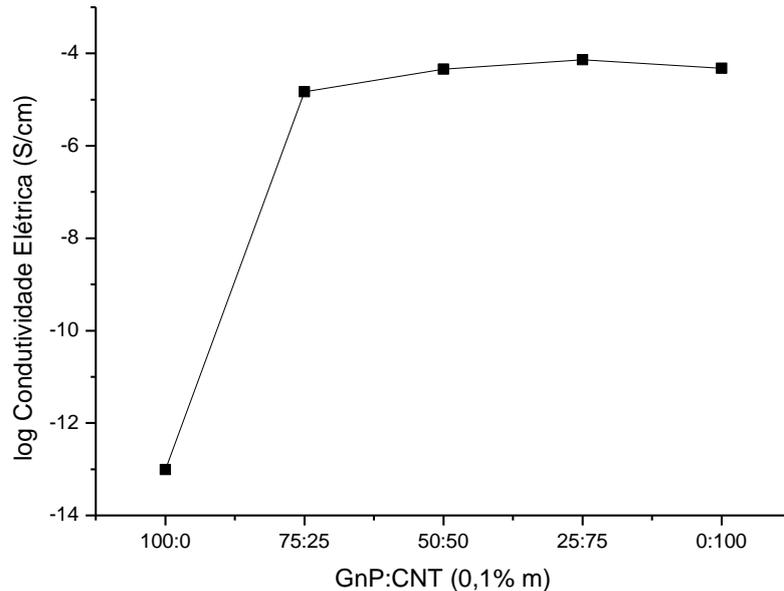
Com base nos resultados obtidos dos compósitos binários nas propriedades avaliadas, decidiu-se por utilizar uma composição de 0,1% m por atingir resultados de blindagem com aplicação comercial (acima de -20dB), para os compósitos EP/CNT, com viscosidade adequada para manipulação. Na concentração total de 0,1% m foram avaliadas cinco variações de fração entre as nanopartículas GNP:CNT (0:100, 75:25, 50:50, 25:75, 100:0). Conforme literatura citada na Seção 2.3.3, a sinergia de nanopartículas com diferentes morfologias pode auxiliar no ganho de propriedades com menor concentração de carga.

4.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DE BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA DOS COMPÓSITOS EP/GNP/CNT

A condutividade elétrica foi avaliada para cada composição dos compósitos híbridos e comparada aos compósitos contendo apenas uma das nanopartículas, os resultados estão apresentados na Figura 30. Ao avaliar os compósitos híbridos em relação ao binário EP/GnP, pode-se notar duas diferenças principais: comportamento percolante e o aumento na condutividade total do compósito.

As amostras de compósitos híbridos mostram propriedades bem diferentes dos compósitos EP/GnP. O material EP/GnP-0,1 não atinge percolação enquanto EP/HIB-75:25 percolou com 0,075% m de GnP. A condutividade deste híbrido foi de $1,48 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, cerca de 8 ordens de grandeza superior ao compósito com somente GnP nesta concentração ($1,36 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$). Essa avaliação também pode ser feita na concentração de 0,05% m, o compósito nesta concentração de GnP apresentou condutividade elétrica de $1,37 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$, enquanto no híbrido EP/HIB-50:50, combinado com CNT nessa mesma quantidade proporcionaram um aumento em 8 ordens de grandeza nesta propriedade, atingindo um valor de $4,55 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Com isso, destaca-se que os materiais híbridos possuem propriedades elétricas superiores à matriz e ao compósito binário EP/GnP e que a adição de CNT na composição eleva os valores desta propriedade. Com os valores de condutividade elétrica obtidos nos compósitos híbridos, os mesmos podem ser caracterizados como materiais semicondutores conforme Kaur *et al.* (2015) e Rahman *et al.* (2019).

Figura 30. Comparação na propriedade de condutividade elétrica dos compósitos EP/GnP, EP/CNT e EP/HIB em diferentes frações de cargas



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

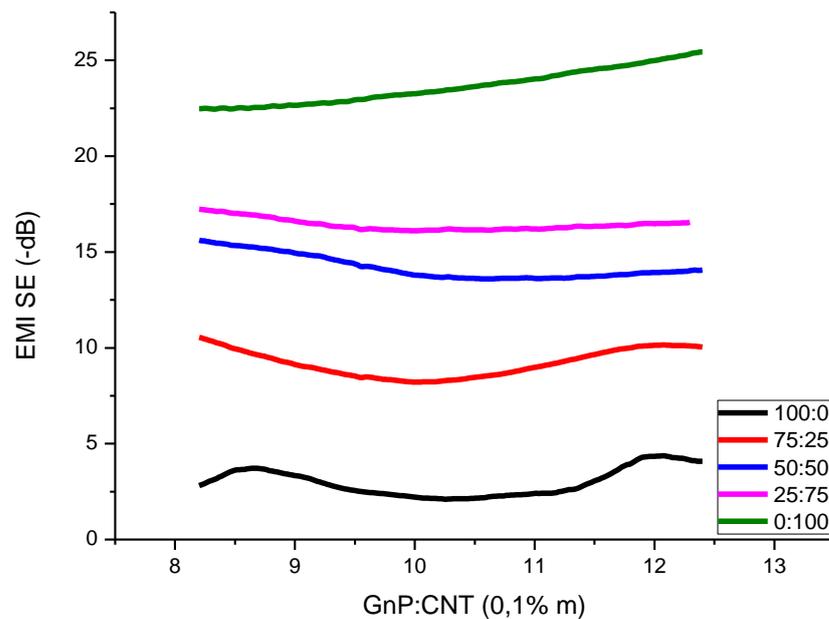
Por outro lado, se comparar os compósitos híbridos em relação aos binários de CNT na concentração de 0,1% m, não é possível verificar uma melhora na propriedade elétrica, sendo que os valores encontrados nos híbridos são muito próximos ao do compósito contendo somente CNT. No entanto, ao comparar a condutividade elétrica do compósito com 0,05% m de CNT em relação ao híbrido que possui a mesma concentração desta nanopartícula, EP/HIB-50:50 (0,05% m CNT: 0,05% M GnP), verifica-se um aumento nesta propriedade, somente CNT atingiu um valor de $6,03 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ enquanto o híbrido elevou para $4,55 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Na situação anterior, pode-se dizer que o GnP auxiliou nesse ganho de condutividade, porém se levar em consideração a concentração total de nanopartícula no compósito, essa avaliação não é totalmente válida para indicar sinergia. Dessa forma, é possível concluir que a condutividade elétrica aumenta com o aumento da fração de CNT no compósito, ou seja, esta propriedade é uma função da fração de nanotubos na amostra, visto que os nanocompósitos híbridos exibem condutividade elétrica semelhante à do material EP/CNT na concentração avaliada (0,1% m), enquanto que a fração mássica do GnP não contribuiu para elevar estes valores. A condutividade elétrica máxima alcançada pelos compósitos híbridos foi de $7,27 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ na amostra EP/HIB-25:75, essa pequena variação em relação à amostra EP/CNT-0,1 ($4,79 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) não é significativa para indicar que ocorreu sinergia entre as cargas, visto que não observou-se melhora na propriedade de blindagem eletromagnética no compósito híbrido em relação ao puro, conforme demonstrado na Figura 31.

Resultados semelhantes foram obtidos por Schmitz (2018), em um sistema ABS/CNT/CB, a autora observou um aumento na condutividade elétrica com o aumento da quantidade de CNT em relação ao CB e evidenciou que a incorporação de CB não afetou nas propriedades destes compósitos em relação aos binários, ou seja, não apontou efeito sinérgico para os compósitos com cargas híbridas.

De acordo com o apresentado na Figura 31, entre os compósitos híbridos o que obteve melhor desempenho foi a amostra EP/HIB-75:25 com um valor de SE de -16,42 dB (97,78% de atenuação), sendo um resultado 451% superior em relação à amostra EP/GNP-0,1 (-2,98 dB), porém ainda abaixo do requisito mínimo. Como mencionado anteriormente, para aplicações comerciais o mínimo requerido de EMI SE é de -20 dB, o que representa 99% de atenuação das ondas incidentes (Rahaman; Khastgir; Kanakhir, 2019; Sankaran *et al.*, 2018).

Figura 31. Variação do valor de EMI SE conforme concentração de carga e faixa de frequência para os compósitos EP/GnP/CNT



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Os outros compósitos híbridos EP/HIB-50:50 e EP/HIB-25:75, apresentaram EMI SE foi de -14,19 dB (96,15% de atenuação) e -10,66 dB (87,81% de atenuação), respectivamente. Por fim, dentre as amostras avaliadas, o compósito EP/CNT-0,1 se destacou nessa propriedade, com um EMI SE de -23,62 Db (99,55% de atenuação).

No geral, os compósitos híbridos apresentaram valores muito superiores ao epóxi puro e ao compósito EP/GnP, ainda que não obtivessem um valor de SE superior a -20 dB, indicando que a adição de CNT no nanocompósitos influenciou positivamente nos resultados.

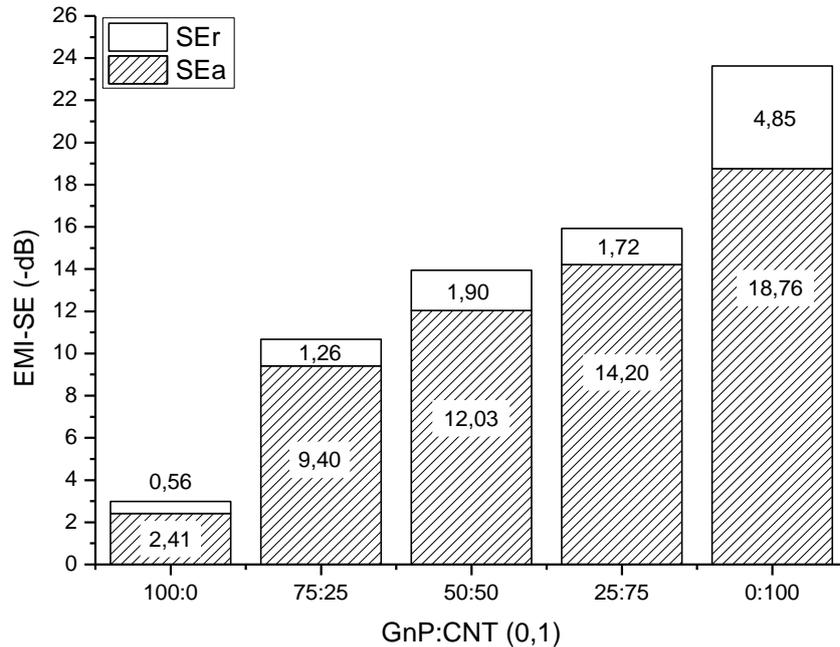
Destaca-se ainda que, mesmo com valores de condutividade muito similares ao encontrado em EP/CNT-0,1, os materiais híbridos não alcançaram valor de EMI SE similar a este compósito. De acordo com Schimtz (2018), a diferença evidenciada entre EMI SE e condutividade elétrica dos compósitos em função da fração de carga indica que a eficiência de blindagem não depende unicamente da condutividade elétrica do compósito, mas também da quantidade, dispersão e morfologia da carga incorporada. A má dispersão, bem como os aglomerados de GnP, vistos anteriormente nas imagens de MET, reduzem o efeito de blindagem mesmo quando atingem um valor de condutividade elétrica adequado para utilização.

Outro ponto de destaque é a influência da fração de CNT nas propriedades tanto de condutividade, quanto de blindagem eletromagnética. Em ambas avaliações, verifica-se que há um aumento nos valores conforme aumenta-se a fração mássica de CNT na amostra, enquanto a adição do GnP no nanocompósitos não teve influência nestas propriedades.

Corroborando com os resultados observados nesta pesquisa, os autores Al-Saleh e Saadeh (2013) no trabalho em compósitos de ABS com diferentes frações de CNT:CF e Kuester (2017) com SBES/GnP/CNT também observaram o mesmo comportamento: aumento nos valores de EMI SE com o aumento de CNT, porém sem nenhum efeito sinérgico obtido entre as cargas incorporadas. Os autores indicam a morfologia do CNT como fator principal para auxiliar na melhora da propriedade elétrica dos compósitos.

Assim como nos compósitos binários, o mecanismo de atenuação principal nos compósitos híbridos foi o de absorção, conforme demonstrado na Figura 32. Como já mencionado, em compósitos poliméricos condutores, esse mecanismo é predominante pois, diferente dos metais, a onda eletromagnética interage com as partículas condutoras presentes no interior da matriz polimérica e não na superfície.

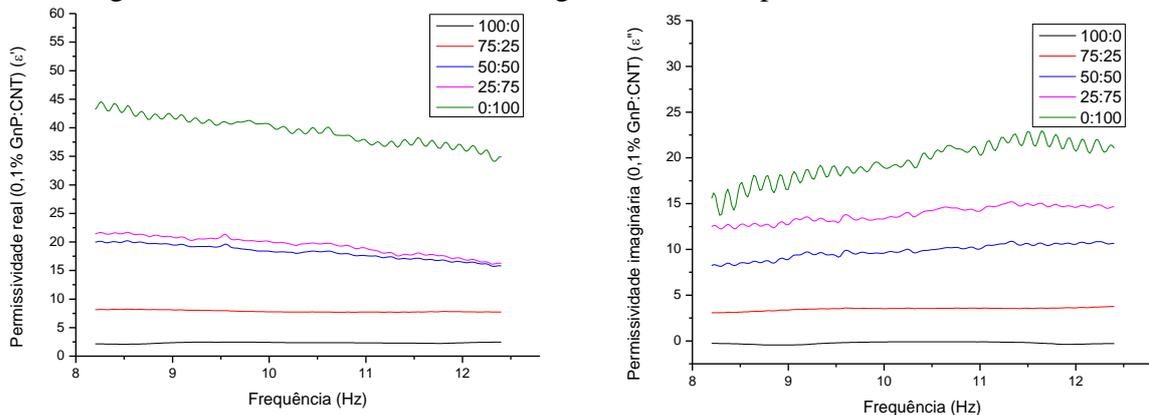
Figura 32. Contribuição dos mecanismos de blindagem no valor de EMI SE dos compósitos EP/GNP/CNT em diferentes frações de CNT e GNP



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

A Figura 33 apresenta os dados de permissividade real e imaginária das amostras EP/HIB, como pode ser observado, tanto o ϵ' quanto o ϵ'' aumentaram conforme a quantidade de CNT no compósito híbrido aumentou, o que corrobora com os resultados obtidos em condutividade elétrica e blindagem. De acordo com Silva *et al.* (2023), o ϵ' indica o armazenamento de carga e seu aumento é atribuído ao aumento de cargas localizadas e de baixo movimento, bem como polarização interfacial devido às diferenças nas condutividades dos componentes. Enquanto o aumento do ϵ'' pode ser associado ao aumento do portador de carga livre e à formação de vias condutoras no interior da matriz, visto que este parâmetro se refere à dissipação de energia.

Figura 33. Permissividade real e imaginária dos compósitos híbridos GNP:CNT



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

A Tabela 10 resume os valores de EMI SE, atenuação em (%), eficiência por mecanismos de reflexão e absorção e condutividade elétrica dos nanocompósitos híbridos em diferentes proporções de cada carga condutora. Alguns pontos de destaque para esta avaliação são que a condutividade elétrica e a blindagem são influenciadas principalmente pela presença de CNT na amostra; em todas as amostras avaliadas o mecanismo de absorção predominou, como já esperado para compósitos poliméricos e, que mesmo após a condutividade elétrica estabilizar, o EMI SE continuou a aumentar com o aumento da concentração de CNT. Kuester (2017) obteve resultados similares em seus compósitos com SEBS e atribuiu esse maior EMI SE em maiores quantidades de CNT à formação de uma rede de empacotamento mais fechado de CNT dentro da matriz.

Tabela 10. Mecanismos de blindagem eletromagnética e condutividade elétrica dos nanocompósitos EP/CNT/GNP

Amostra (CNT:GNP, 0,1% m)	Atenuação (%)	SE (-dB)	SEa (-dB)	SEr (-dB)	Condutividade elétrica (S.cm⁻¹)
EPÓXI	39,73	2,22	1,33	0,89	1,0844x10 ⁻¹⁵
EP/GNP	48,98	2,98	2,41	0,57	1,3677x10 ⁻¹³
EP/HIB – 25:75	87,81	10,66	9,40	1,26	1,4893x10 ⁻⁰⁵
EP/HIB – 50:50	96,15	14,19	12,29	1,90	4,5595x10 ⁻⁰⁵
EP/HIB – 75:25	97,78	16,42	14,70	1,72	7,2709x10 ⁻⁰⁵
EP/CNT	99,55	23,62	18,77	4,85	4,7892x10 ⁻⁰⁵

Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

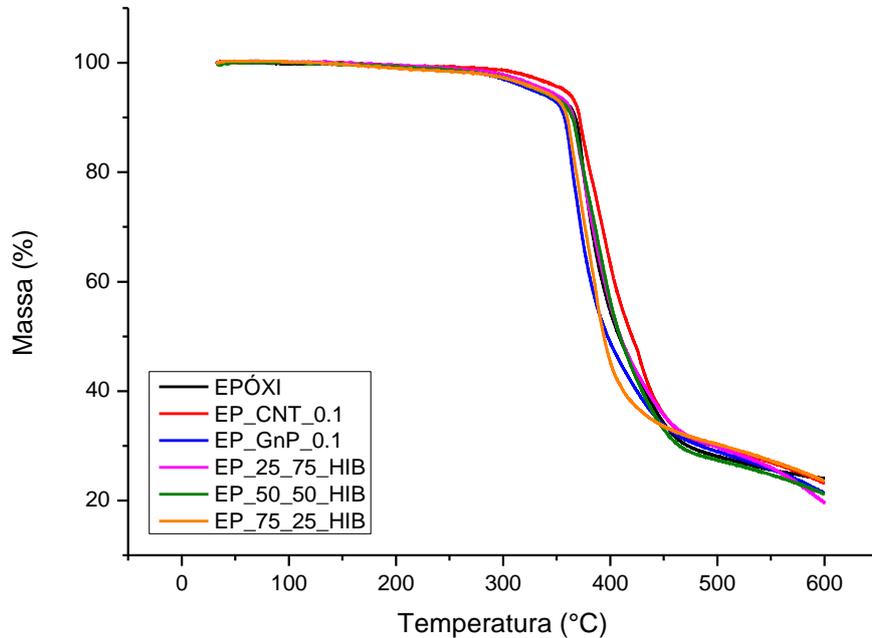
4.6 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS EP/GNP/CNT

O comportamento térmico de compósitos poliméricos condutores de eletricidade é uma propriedade interessante de ser avaliada, pois a incorporação de nanopartículas pode interferir nessa propriedade do material. Nesta pesquisa, investigou-se a influência da adição de CNT e GNP na estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos.

Por meio da análise termogravimétrica em atmosfera inerte, foi possível avaliar a estabilidade térmica dos compósitos híbridos. As curvas estão apresentadas na Figura 34 e Tabela 10 traz o resumo dos dados obtidos nessa análise. Para comparação, o início da degradação foi definido como sendo a temperatura na qual o polímero perdeu 5% de massa e o pico de degradação como sendo a temperatura do pico da primeira derivativa (DTg). Como

pode ser observado, as curvas de perda de massa são muito similares entre as amostras avaliadas, sendo em torno de 360-380°C a temperatura de pico de degradação dos materiais.

Figura 34. Curvas de TG para a matriz epóxi e os compósitos (CNT:GNP, 0,1% m)



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Observando a Figura 34, de maneira geral, percebe-se que a adição de nanopartículas melhora o desempenho no quesito estabilidade térmica do material em relação ao epóxi puro, exceto pelo compósito EP/GnP. A incorporação de CNT ou das cargas híbridas obtiveram resultados satisfatórios nesta propriedade.

Com 0,1% m de GnP incorporado, a estabilidade térmica do material foi afetada negativamente, o início da perda de massa sendo acelerado em 5°C e o pico de degradação se deslocando diminuindo em 2°C, passando de 363°C (epóxi) para 361°C na amostra EP/GnP-0,1. Já quando avaliado os compósitos híbridos contendo CNT na composição, percebe-se uma leve melhora na estabilidade térmica dos compósitos, sendo superiores aos valores encontrados do epóxi puro, bem como ao compósito EP/GnP-0,1. No entanto, ao comparar com a amostra contendo apenas CNT, os materiais com cargas híbridas obtiveram resultados consideravelmente inferiores, visto que compósito EP/CNT-0,1 elevou a temperatura de pico de degradação de 363 °C para 383 °C e retardou o início da degradação em 19 °C.

Ainda, conforme indicado na Tabela 11, o residual das amostras avaliadas ficou em torno de 21%, indicando que na temperatura de 600°C o polímero não foi totalmente degradado.

Tabela 11. Estabilidade térmica dos nanocompósitos via análise termogravimétrica

Amostra (CNT:GNP, 0,1% m)	Temperatura em 5% de perda de massa	dTG (°C)	Residual (%)
EPÓXI	327,41	363,53	23,81
EP/GNP	323,98	361,60	21,39
EP/HIB – 25:75	329,34	368,18	18,66
EP/HIB – 50:50	325,13	365,33	20,48
EP/HIB – 75:25	327,82	361,84	23,28
EP/CNT	346,23	383,35	22,39

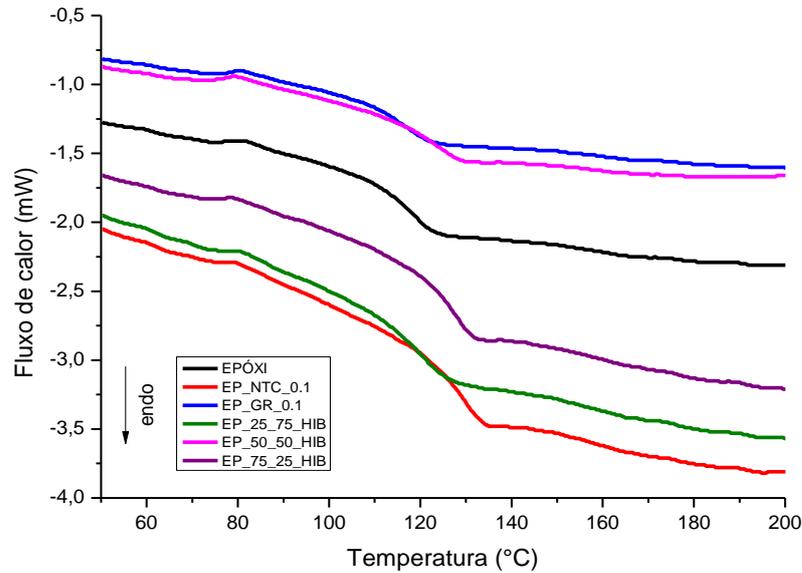
Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos e do polímero puro foi avaliada por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e as curvas do segundo aquecimento estão apresentadas na Figura 35. A epóxi apresenta uma Tg de 116,76°C. Conforme apresentado na Tabela 12, a incorporação do GnP na matriz atua como plastificante reduzindo a Tg do polímero para 114,92°C, pois se posiciona entre as moléculas afastando-as, diminuindo esse valor em 2°C com a incorporação dessa nanopartícula. No sentido contrário, a incorporação do CNT faz com que ocorra um leve deslocamento para valores mais altos (EP/CNT-0,1 = 127,96°C) nessa propriedade, todas as amostras contendo CNT apresentaram aumento na temperatura de transição vítrea, que pode ser observado na progressão dos valores de Tg dos compósitos híbridos conforme aumenta-se a fração de CNT na composição.

Avaliando os valores das amostras híbridas, todas apresentaram um valor de Tg superior ao do compósito EP/GnP-0,1, enquanto ficam inferiores ou similares à amostra contendo apenas CNT. A amostra com uma fração de 75:25 é a que apresenta um maior incremento em Tg (126°C, aumento de 10°C em relação ao epóxi) do que as demais amostras híbridas avaliadas. EP/HIB-25:75 e EP/HIB-50:50, apresentaram valores intermediários entre o epóxi puro e a amostra EP/CNT-0,1, ficando com valores de 119,44 e 122,22°C, respectivamente.

Silva *et al.* (2023) e Bagotia *et al.* (2018) obtiveram resultados semelhantes em suas pesquisas com cargas carbonáceas, e atribuíram esse aumento na Tg à diminuição da mobilidade da cadeia do polímero como consequência da interação entre carga-matriz, portanto, mais energia é necessária para permitir a primeira transição térmica que resulta na mudança de Tg para um valor mais alto.

Figura 35. Curvas de DSC do segundo aquecimento



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Tabela 12. Temperatura de transição vítrea dos compósitos EP/CNT, EP/GNP e EP/HIB

Amostra (CNT:GNP, 0,1% m)	T _g (°C)
EPÓXI	116,76
EP/GNP – 0,1	114,92
EP/HIB – 25:75	119,44
EP/HIB – 50:50	122,22
EP/HIB – 75:25	126,76
EP/CNT – 0,1	127,93

Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

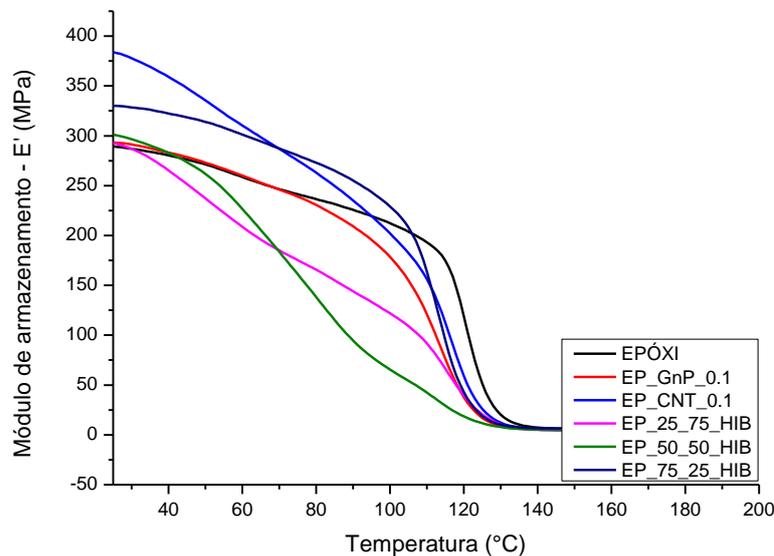
4.7 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS EP/GNP/CNT

O módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura do epóxi puro e dos compósitos produzidos estão apresentados na Figura 36. Para todas as amostras o módulo de armazenamento diminuiu com o aumento da temperatura e convergiu para uma faixa estreita em alta temperatura. Conforme Kumar (2010), a redução de E' com o aumento da temperatura ocorre devido ao amolecimento da matriz e ao início de um processo de relaxamento, que está relacionado com a temperatura de transição vítrea do material.

Avaliando-se os dados obtidos com essa análise, verifica-se uma tendência geral de aumento do módulo de armazenamento com o aumento da fração de carga no material. Para o compósito contendo 0,1% m de GnP, uma melhora pouco significativa foi observada no valor de E' (293,41 MPa), enquanto a incorporação de 0,1% m de CNT (EP/CNT-0,1- 383,97 MPa) exibiu uma melhora em cerca de 32% em relação ao epóxi puro (289,52 MPa) na temperatura de 25°C. Aumento esse observado também por Schmitz (2018) ao adicionar cargas carbonáceas em matriz ABS, conforme a autora, a incorporação de cargas restringe a movimentação das cadeias do polímero, elevando a rigidez do compósito e, conseqüentemente, o módulo de armazenamento.

Em relação aos compósitos híbridos o que se observa é uma elevação deste valor conforme aumenta-se a fração de nanotubos de carbono na composição, sendo superiores ao epóxi puro (289,52 MPa) e à amostra EP/GnP-0,1, apresentando valores de 292,60 MPa, 301,37 MPa e 329,95 MPa nos compósitos de composição CNT:GNP de 25:75, 50:50 e 75:25, respectivamente.

Figura 36. Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os nanocompósitos, submetidos ao ensaio de DMA à uma frequência de 1 Hz.

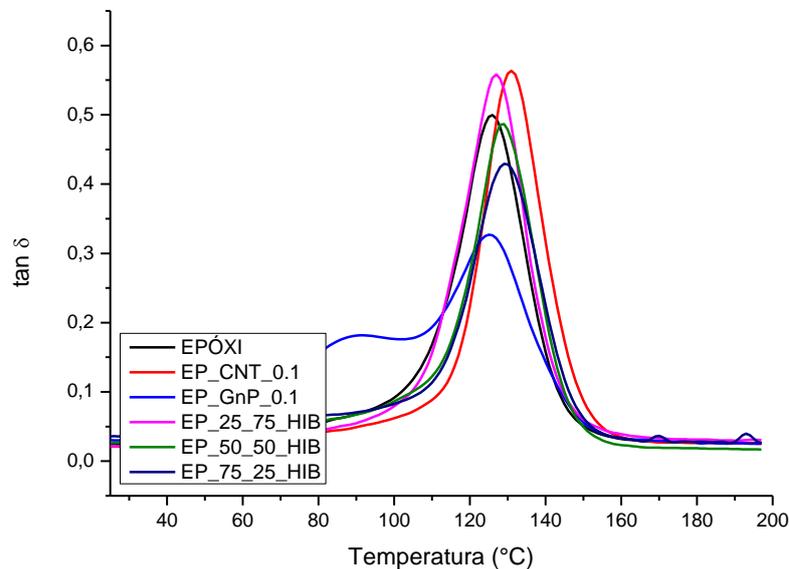


Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

A queda apresentada pela curva de E' em função da temperatura estão relacionadas com as transições vítreas dos compósitos avaliadas. Estas transições são melhores representadas pela curva de tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura (Figura 37) e dados apresentados na Tabela 13.

As curvas de $\tan \delta$ apresentam as temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos avaliadas via DMA. Ao avaliar os compósitos com composição híbrida de cargas, observa-se que todos apresentaram um valor de T_g superior à amostra contendo apenas GnP e ao epóxi puro e levemente inferiores à amostra com CNT puro na composição. O aumento no valor de T_g está atribuído à maior rigidez no material com a adição das cargas carbonáceas. Resultados semelhantes ao encontrado na análise desta propriedade via DSC. O nanocompósito EP/CNT-0,1 apresentou maior T_g de 131°C, com um aumento de em torno de 6°C em relação ao padrão (125,8°C).

Figura 37. Tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura dos nanocompósitos



Fonte: desenvolvido pela autora (2024)

Tabela 13. Módulo de armazenamento e tangente de perda dos compósitos EP/CNT/GnP

Amostra (CNT:GNP, 0,1% m)	Módulo de armazenamento - E' (MPa)	Tangente de perda - tan δ (°C)
EPÓXI	289,52	125,80
EP/GNP	293,41	125,10
EP/HIB – 25:75	292,60	126,90
EP/HIB – 50:50	301,37	128,60
EP/HIB – 75:25	329,95	129,30
EP/CNT	383,97	131,01

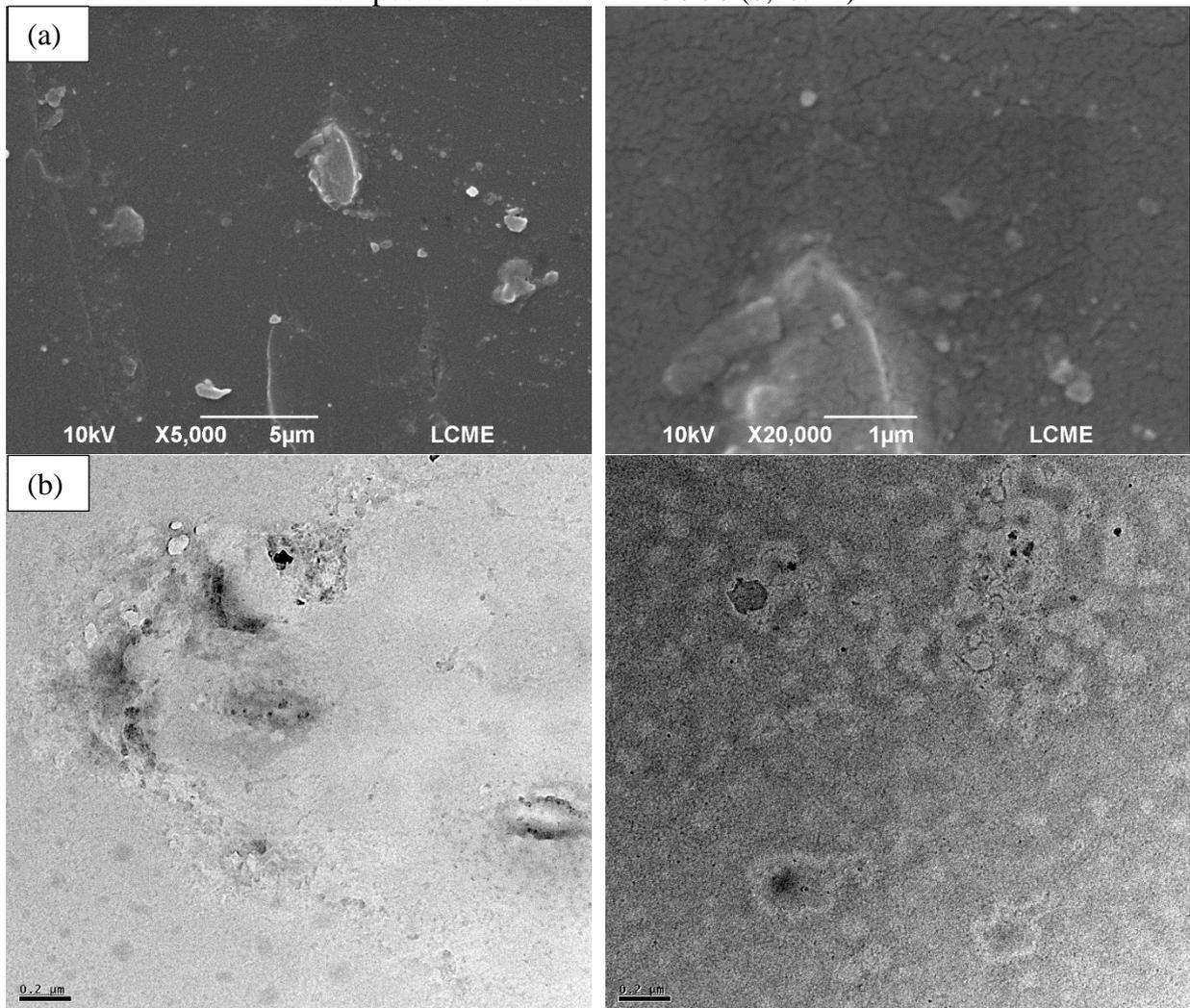
Fonte: desenvolvido pela autora (2024).

4.8 MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS

Assim como nos compósitos binários, os compósitos híbridos EP/GR/NTC também foram avaliados por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) com o intuito de avaliar a distribuição e interação entre essas nanopartículas na matriz. A Figura 38 apresentam as microscopias de (a) MEV e (b) MET, respectivamente.

As imagens obtidas por microscopia dos compósitos híbridos, apesar de pouco conclusivas, ainda assim é possível verificar a presença de aglomerados tanto na microscopia por varredura quanto de transmissão, indicando que não houve uma boa homogeneização da mistura das cargas, o que possivelmente impediu que houvesse um efeito sinérgico entre GnP e CNT.

Figura 38. Microscopia Eletronica de Varredura (a) e Transmissão (b) das amostras do compósito híbrido EP/HIB-50:50 (0,1% m).



Fonte: desenvolvido pela autora (2024).

No geral, observa-se que a incorporação de nanopartículas na matriz polimérica melhora as propriedades em relação ao polímero puro e que o CNT tem maior influência no ganho de estas quando comparado ao GnP. Nesse sentido, observa-se melhores resultados nas propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e eletromagnéticas nos compósitos EP/CNT para uma mesma fração de carga condutora em relação aos compósitos de EP/GnP. Assim como, se observou uma forte dependência da fração de CNT nas propriedades dos compósitos com cargas híbridas, os quais também apresentaram resultados satisfatórios em relação ao epóxi e ao compósito EP/GnP.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi demonstrado a eficácia da adição de nanopartículas condutoras (CNT e GnP) na fabricação de compósitos poliméricos eletricamente condutores a partir de resina epóxi, possibilitando seu uso como atenuadores de blindagem eletromagnética.

Inicialmente avaliou-se a influência da incorporação dos CNTs e do GnP nas propriedades elétricas, reológicas e blindagem eletromagnética dos compósitos. A partir dos resultados obtidos conclui-se que conforme eleva-se a quantidade de nanopartícula na composição, há um aumento na condutividade elétrica e eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos. Observou-se também que os compósitos contendo CNTs apresentaram resultados superiores quando comparado com os compósitos com GnP (EP/GnP) nestas propriedades. Enquanto o limiar de percolação dos materiais EP/CNT foi de 0,045%, para EP/GnP este valor não pode ser calculado, visto que os materiais permaneceram na condição de isolantes. Este resulta reflete como a diferença de morfologia das nanopartículas influencia nas propriedades dos nanocompósitos, enquanto os CNTs possuem estruturas tubulares com alta razão de aspecto que favorecem na condução de eletricidade, a estrutura lamelar do GnP tende a empilhar, dificultando sua esfoliação e dispersão e, conseqüentemente, dificultando a transferência de propriedades para a matriz polimérica. A má dispersão e formação de aglomerados do GnP observados nas imagens de microscopia corroboram com estes resultados obtidos.

O compósito EP/CNT-1,0 foi o que apresentou melhor desempenho, alcançando uma condutividade de $1,67 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e EMI-SE de -32,38 dB, representando uma atenuação de 99,9% das ondas eletromagnéticas, valor bem superior ao requisito mínimo para aplicação comercial. A eficiência do CNT no efeito de blindagem está vinculada aos valores de condutividade elétrica mais elevados, decorrentes da alta razão de aspecto desta nanopartícula. Em todas as amostras avaliadas, observa-se que o valor de blindagem eletromagnética é proporcional ao valor de condutividade elétrica obtido nos materiais, e que o mecanismo de blindagem predominante é o de absorção.

Em relação as propriedades reológicas, nos compósitos com GnP não se notou uma influência tão significativa da nanopartícula na viscosidade dos compósitos, sendo que o compósito com maior concentração de GnP ficou com aproximadamente 20 Poise acima da viscosidade da resina epóxi. Enquanto que nos compósitos EP/CNT a viscosidade elevou-se significativamente conforme aumentava-se a quantidade de CNT incorporado, dificultando a

manipulação dos materiais em concentração acima de 0,5% m. Este aumento que está atribuído à elevada razão de aspecto e área de superfície do CNT.

Quando avaliados os compósitos com cargas híbridas, de maneira geral, conclui-se que os CNTs apresentam forte influência nas propriedades destes compósitos. Conforme eleva-se a fração de CNT na composição, observa-se uma melhora em condutividade elétrica e de blindagem eletromagnética, devido à elevada razão de aspecto dessa nanopartícula, indicando que os valores alcançados nos compósitos EP/HIB foram basicamente dependentes da quantidade de CNT na composição, com o GnP apresentando pouca ou nenhuma influência nas propriedades.

Ao comparar os híbridos em relação aos puros contendo GnP, percebe-se uma elevação nos valores das propriedades. Enquanto que, no sentido contrário, quando comparado com os compósitos EP/CNT, esses valores diminuem. Dessa forma, conclui-se que não há efeito sinérgico entre as cargas, visto que a adição de CNT melhora as propriedades de EP/GnP, enquanto a incorporação de GnP prejudica o desempenho dos compósitos EP/CNT.

Em relação as propriedades térmicas e mecânicas, esse mesmo comportamento é observado. A Tg avaliada tanto por DSC quanto pela $\tan \delta$ via DMA, demonstraram que a adição de CNT auxiliou para a elevação da temperatura de transição vítrea dos compósitos quando comparados ao epóxi, bem como no módulo de armazenamento. O material EP/CNT-0,1 foi o que apresentou melhores propriedades, atingindo uma Tg via DSC de 127°C, em torno de 10% acima da Tg do epóxi (116°C) e um E' de 383 Mpa, elevando esta propriedade em aproximadamente 32% acima do polímero puro (289 Mpa).

Essa forte influência da concentração de CNT na composição também foi percebida na estabilidade térmica dos compósitos avaliados. O início da degradação do EP/CNT-0,1 ocorreu em 346 °C enquanto no epóxi a perda de massa começa em 327 °C e no compósito EP/GnP em 323 °C. Enquanto o CNT retarda em 19 °C o início da degradação, o GnP acelera em 5 °C. Já o pico de degradação, indicado pela dTG, demonstra novamente que a adição do CNT melhora essa propriedade, elevando em 20°C essa temperatura em relação ao epóxi. Os híbridos apresentaram valores intermediários entre os resultados obtidos pelos compósitos EP/GnP e EP/CNT, tanto para as propriedades térmicas quanto mecânicas, elevando os valores conforme aumenta-se a concentração de CNT na composição. O compósito EP/HIB-75:25 foi o que obteve melhor desempenho, demonstrando que a adição de cargas híbridas aprimora as propriedades da resina epóxi nas propriedades avaliadas, além de facilitar o

processamento quando comparado aos compósitos binários contendo apenas nanotubos de carbono.

O comportamento desses materiais demonstra a eficácia do nanotubo de carbono como um meio de melhorar as propriedades elétricas, eletromagnéticas, térmicas e mecânicas de compósitos poliméricos. Com base nos resultados obtidos, verifica-se que é possível a utilização dos compósitos EP/CNT com concentrações acima de 0,1% m como atenuadores de ondas eletromagnéticas, devido aos valores de EMI SE acima de -20 dB, que atendem o requisito mínimo necessário para aplicação comercial.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viabilidade de utilizar aditivos dispersantes durante a sonicação para melhorar a dispersão e esfoliação do grafeno;
- Avaliar maiores concentrações de GnP nos compósitos e sua influência nas propriedades elétricas e de blindagem eletromagnética;
- Avaliar maiores tempos de sonicação para concentrações mais elevadas de grafeno;
- Avaliar a possibilidade de utilização de diluentes reativos para reduzir a viscosidade dos compósitos com CNT, possibilitando o uso de concentrações maiores desta nanopartícula.

REFERÊNCIAS

- ALEMOUR, B. *et al.* Review of electrical properties of graphene conductive composites. **International Journal of Nanoelectronics and Materials**, v. 11, n. 4, p. 371-398, 2018.
- ALMUTAIRI, Z. *et al.* Chapter 1 - Introduction of graphene-based nanotechnologies. In: JAWAID, M.; AHMAD, A.; LOKHAT, D. **Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications**. Elsevier, p. 3-21, 2020.
- AL-SALEH, M. H. Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 41–46, 2015.
- AL-SALEH, M. H., SAADEH, W. H., & SUNDARARAJ, U. EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: A comparative study. **Carbon**, 60(0), 146-156, 2013.
- AL-SALEH, M. H.; SAADEH, W. H. Hybrids of conductive polymer nanocomposites. **Materials and Design**, v. 52, p. 1071–1076, 2013.
- AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, v. 47, n. 7, p. 1738–1746, 2009.
- ANIS, A. *et al.* Conductive plastics from Al platelets in a PBT-PET polyester blend having co-continuous morphology. **Polymers**, v. 14, n. 6, p. 1092-1117, 2022.
- ARENHART, R. G., BARRA, G. M. O., & FERNANDES, C. P. Simulation of percolation threshold and electrical conductivity in composites filled with conductive particles: Effect of polydisperse particle size distribution. **Polymer Composites**, 37(1), 61-69, 2016.
- ATES, M.; EKER, A. A.; EKER, B. **Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications**. **Journal of Adhesion Science and Technology**. Taylor and Francis Ltd., 2017.
- ATTAR, S. *et al.* On the mechanical properties of melt-blended nylon 6/ethylene-octene copolymer/graphene nanoplatelet nanocomposites. **Polymer**, v. 243, 124619, 2022.
- BAGOTIA, N. *et al.* A comparative study of electrical, EMI shielding and thermal properties of graphene and multiwalled carbon nanotube filled polystyrene nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 39, p. E1041–E1051, 2018.
- BATTISTI, A.; SKORDOS, A. A.; PARTRIDGE, I. K. Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 10, p. 1516–1520, 2009.
- BERTOLINI, M. C. **Avaliação da eficiência de blindagem eletromagnética em compósitos de poliuretano termoplástico e aditivos à base de negro de fumo, polipirrol e nanotubos de carbono**. 2018. 87 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

BRENNAN, B. Structural, chemical and electrical characterization of conductive graphene-polymer composite films. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 403-412, 2017.

BYRNE, M. T.; GUIN'KO, Y. K. Recent advances in research on carbon nanotube - polymer composites. **Advanced Materials**, v. 22, n. 15, p. 1672–1688, 18 abr. 2010.

CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009.

CHAKRADHARY, V. K., JUNEJA, S., & JALEEL AKHTAR, M. Correlation between EMI shielding and reflection loss mechanism for carbon nanofiber/epoxy nanocomposite. **Materials Today Communications**, 2020.

CHEN, Y. *et al.* High-Performance Epoxy Nanocomposites Reinforced with Three-Dimensional Carbon Nanotube Sponge for Electromagnetic Interference Shielding. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 3, p. 447–455, 20, 2016.

CHEN, Z. *et al.* Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding. **Advanced Materials**, v. 25, n. 9, p. 1296–1300, 2013.

CHUNG, D. D. L. **Composite Materials: Science and Applications**. 2. ed. New York: Springer, 2010.

COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, v. 27, p. 1-13, 2017.

DINESH PG, RENUKAPPA N, PASANG T, DINESH M, RANGANANTHAI AH C. Effect of nanofillers on conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of high-density polyethylene and polypropylene nanocomposites. **Euro J Adv Eng Technology** 2014; 1:16–28.

DIXON, D. *et al.* Graphene oxide–polyamide 6 nanocomposites produced via *in situ* polymerization. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 3, p. 372-389, 2015.

EATEMADI, A. *et al.* Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2014.

FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.

FAN, R. *et al.* The conductive network optimization of composite graphite plates and its morphological analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 136652, 2022.

FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; JESUS, K. A. de. Estudo de prospecção tecnológica em grafenos. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 7., 2011, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 2011.

FU, X.; YAO, C.; YANG, G. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 76, p. 61688-61702, 2015.

GAIKWAD, S.D; GOYAL, R.K. Effect of manufacturing processes on percolation threshold and electrical conductivity of polymer/multi layers graphene nanocomposites. **Diamond and Related Materials**, v. 85, p. 13–17, 2018.

GARG, M.; SHARMA, S.; MEHTA, R. Pristine and amino functionalized carbon nanotubes reinforced glass fiber epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 76, p. 92–101, 2015.

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

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 184-191, 2007.

GOGOI, J. P.; BHATTACHARYYA, N. S.; BHATTACHARYYA, S. Single layer microwave absorber based on expanded graphite-novolac phenolic resin composite for X-band applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 518–523, 2014.

GONÇALVES, R. D. **Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas BxCyNz**: um estudo por primeiros princípios. 2013. 104 f. Tese (Doutorado)

GONG, X. *et al.* Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 4, p. 1049–1052, 2000.

GOVINDARAJ, P. *et al.* Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 226, 109353, 2021.

GRIFFANTE, A. R. Pesquisa e Desenvolvimento: Universidade investe na produção de grafeno. **Revista UCS**, n. 29, p. 8-11, 2019.

GUPTA, T. K.; KUMAR, S. Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites. **Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale**. Elsevier, 2017. p. 61–81.

HACK, R. *et al.* Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, p. 1-11, 2018.

HAN, M. S. *et al.* Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 22, p. 4649–4656, 2009.

HOU, J. *et al.* Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 15384-15402, 2011.

INDRUSIAK, T. *et al.* Hybrid carbonaceous materials for radar absorbing poly(vinylidene fluoride) composites with multilayered structures. **SPE Polymers**, v. 2, n. 1, p. 62–73, 2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Technical Specification ISO/TS 80004-13: Nanotechnologies – Vocabulary – Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**. Londres: BSI Standards Publication, 2017.

JAGATHEESAN, K. *et al.* Electromagnetic shielding behaviour of conductive filler composites and conductive fabrics-A review. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 39, p. 329-342, 2014.

JALALI, M. *et al.* Electromagnetic shielding of polymer-matrix composites with metallic nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 6, p. 1420–1426, 2011.

JIANG, D. *et al.* Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review. **Polymer Reviews**, 59:2, p. 280-337, 2019.

JOSEPH, N.; JANARDHANAN, C.; SEBASTIAN, M. T. Electromagnetic interference shielding properties of butyl rubber-single walled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 101, p. 139–144, 12, 2014.

KAUR, G. *et al.* Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 47, p. 37553- 37567, 2015.

KAUSHAL, A.; SINGH, V. Excellent electromagnetic interference shielding performance of polypropylene/carbon fiber/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 43, n. 6, p. 3708–3715, 2022.

KHANAM, P. N. *et al.* Electrical properties of graphene polymer nanocomposites. **Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics**, p. 25-47, 2015.

KIM, B. R. *et al.* Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 11, p. 3492–3496, 2011.

KUESTER, S. **CARBON-BASED THERMOPLASTIC ELASTOMER NANOCOMPOSITES FOR ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE SHIELDING APPLICATIONS**. 201 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2017.

KUILLA, T. *et al.* Recent advances in graphene-based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1350-1375, 2010.

KUMAR, G. S. *et al.* Electromagnetic interference shielding in 1-18 GHz frequency and electrical property correlations in poly(vinylidene fluoride)-multi-walled carbon nanotube composites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 31, p. 20347–20360, 21 ago. 2015.

KUMAR, S. *et al.* Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 21, n. 10, 2010.

LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. Dissertação de Mestrado—Rio de Janeiro: Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, 20 jul. 2007.

LAVAGNA, L. *et al.* **Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review**. **Materials Today Chemistry** Elsevier Ltd, 2021.

LI, Y.; SUNDARARAJ, U. Comparative study on electrical properties of copper nanowire/polypropylene and carbon nanotube/polypropylene composites. **AIChE Journal**, v. 61, n. 1, p. 296–303, 1, 2015.

LIANG, J. *et al.* Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites, **Carbon**. 47, 922-925, 2009.

LIMA, Y. DE O.; DA SILVA, J. A.; DA SILVA, G. S. Potencial dos nanotubos de carbono no setor da construção civil. **Engenharia Civil - Cadernos de Graduação**, v. Vol. 4, p. 211–222, 2017.

LIU, H.; THOSTENSON, E. T. Conductive Nanocomposites for Multifunctional Sensing Applications. **Comprehensive Composite Materials II**, v. 6, n. 11, p. 315-351, 2018.

LIU, N. *et al.* Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, **Advanced Functional Materials**. 18, 1518-1525, 2008

LU, Y. *et al.* Construction of 3D carbon fiber/carbon nanotube/silicone rubber nanocomposites for stretchable conductors through interface host-guest dendrimers. **Composites Science and Technology**, v. 205, 108692, 2021.

MARDSSEN, A. J. *et al.* Electrical percolation in graphene-polymer composites. **2D Materials**, v. 5, n. 3, p. 1-29, 2018.

MARTIN, C. A. *et al.* Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 15 p. 2309-2316, 2004.

MERLINI, C., PEGORETTI, A., VARGAS, P. C., da CUNHA, T. F., RAMOA, S. D. A. S., SOAREA, B. G., BARRA, G. M. O. Electromagnetic interference shielding effectiveness of composites based on polyurethane derived from castor oil and nanostructured carbon fillers. **Polymer Composites**, v. 40, p. E78–E87, 2019.

MICHELI, D., APOLLO, C., PASTORE, R., & MARCHETTI, M. X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation. **Composites Science and Technology**, 70(2), 400-409, 2010.

MIKINKA, E.; SIWAK, M. Experimental characterisation and prediction of shielding effectiveness for multilayer carbon fibre reinforced composite materials with varying configurations. **Materials Today Communications**, v. 32, 104039, 2022.

MOHAMAD, S. *et al.* Strengthening of the mechanical and tribological properties of composite oxide film formed on aluminum alloy with the addition of grafite. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, 126435, 2020.

MOTA, R. O., DOREA, M. de M., AGUILERA, L. dos S., ROMANI, E. C., COSTA, H. R. M., & de CAMPOS, J. B. Avanços recentes na utilização do Grafeno como aditivo em polímeros. **Brazilian Journal of Development**, 7(3), 32743–32752, 2021.

MOUSAVI, S. R. *et al.* A review of electrical and thermal conductivities of epoxy resin systems reinforced with carbon nanotubes and graphene-based nanoparticles. **Polymer Testing**. Elsevier Ltd, 2022.

NARONGTHONG, J. *et al.* Ionic liquid enabled electrical-strain tuning capability of carbon black based conductive polymer composites for small-strain sensors and stretchable conductors. **Composites Science and Technology**, v. 174, p. 202-211, 2019.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

OH, J. Y. *et al.* Enhanced Electrical Networks of Stretchable Conductors with Small Fraction of Carbon Nanotube/Graphene Hybrid Fillers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 3319–3325, 2016.

ÖNER, D. *et al.* Differences in MWCNT- and SWCNT-induced DNA methylation alterations in association with the nuclear deposition. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 15, n. 1, 2018.

PACHECO, P. S. **Avaliação da adição de nanotubos de carbono sobre as propriedades da blenda PHB/PCL**. 2019. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2019.

PANDA, S.; ACHARYA, B. PDMS/MWCNT nanocomposites as capacitive pressure sensor and electromagnetic interference shielding materials. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 12, p. 16215–16229, 2021.

PASZKIEWICZ, S.; PILAWKA, R.; ROSŁANIEC, Z. Epoxy composites with carbon nanotubes. **Advances in Manufacturing Science and Technology**. v. 36, n. 3, p. 67-79, 2012.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 215, p. 9-28, 2017.

PINTO, M. F. S. **Compósitos híbridos de fibras e nanotubos de carbono em resina epóxi**. Dissertação (mestrado) —Minho: Universidade do Minho - Escola de Engenharia, 2023.

PIRZADA, B. M.; SABIR, S. Polymer-based nanocomposites for significantly enhanced dielectric properties and energy storage capability, in: **Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications**, Elsevier, 2018, pp. 131–183.

POTTS, J. R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011.

PREDTECHENSKIY, M. R. *et al.* New perspectives in SWCNT applications: Tuball SWCNTs. Part 1. Tuball by itself—All you need to know about it. **Carbon Trends**. Elsevier Ltd, 2022.

PRUSTY, R. K.; RATHORE, D. K.; RAY, B. C. CNT/polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments. **Advances in Colloid and Interface Science**. Elsevier B.V., 2017.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. Graphene – Your window to the future. **Quantachrome Corporation**, v. 2, p. 1-4, 2017.

MARIANO, L. C. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COMPÓSITO DE POLIANILINA E NANOTUBOS DE CARBONO COM APLICAÇÃO EM RANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO**. 83 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2012.

RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D.; KANAKHIR, A. **Carbon-Containing Polymer Composites**. Singapura: Springer, 2019.

RAHMAN, M. R. *et al.* Electrical and chemical properties of graphene over composite materials: a technical review. **Material Science Research India**, v. 16, n. 2, p. 142-163, 2019.

RAMOA, S. D. A. DA S. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVO CONDUTOR NANOESTRUTURADO À BASE DE MONTMORILONITA/POLIPIRROL EM MATRIZ DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**. 2015. 189 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RAVINDREN, R. *et al.* Investigation of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of preferentially distributed conductive filler in highly flexible polymer blends nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 118, p. 75–89, 2019.

SAINI, P.; AROR, M. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes. Em: **New Polymers for Special Applications**. [s.l.] InTech, 2012.

SANDLER, J. K. W. *et al.* Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5893-5899, 2003.

SANKARAN, S. *et al.* Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. Elsevier Ltd, 2018.

SANTOS, J. M. B. L. dos. O Grafeno. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, n. 2, p. 1-6, 2014.

SANTOS, M. C. G. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM POLIURETANO TERMORRÍGIDO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS**. 96 p. Dissertação (mestrado) –Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belo Horizonte, 2015.

SCHAEFER, D. W.; JUSTICE, R. S. How Nano Are Nanocomposites? **Macromolecules**, v. 40, n. 24, p. 8501-8517, 2007.

SCHMITZ, D. P. **COMPÓSITOS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENOCO-ESTIRENO) COM NANOTUBOS DE CARBONO E/OU NEGRO DE FUMO PARA BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**. 163 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2018.

SHARMA, S. K. et al. Synergic effect of graphene and MWCNT fillers on electromagnetic shielding properties of graphene-MWCNT/ABS nanocomposites. **RSC Advances**, v. 6, n. 22, p. 18257–18265, 2016.

SHEN B, LI Y, YI D, ZHAI W, WEI X, ZHENG W. Strong flexible polymer/graphene composite films with 3D saw-tooth folding for enhanced and tunable electromagnetic shielding. **Carbon**. 2017; 113:55–62.

SHEN B, LI Y, ZHAI W, ZHENG W. Compressible graphene-coated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 2016; 8(12):8050–7.

SILVA., J. et al. Hybrid carbonaceous filler as promising additives for EMI SE of PVDF-based composites: Comparison between monolayered and multilayered structures. **FlatChem**, p. 100603, 2023.

SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-127, 2011.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R. **Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications**. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences** CRC Press LLC, 2001.

STANKOVICH, S. *et al.* Graphene-based composite materials, **Nature**. 442, 282-286, 2006.

SUN, P. Z. *et al.* Limits on gas impermeability of graphene. **Nature**, v. 579, p. 229-232, 2020.

SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1113-1132, 2011.

TAHERIAN, R., KAUSAR, A. **Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications**. Reino Unido: Elsevier Science, 2018.

THAKRE, P. R.; BISLAT, Y.; LAGOUDAS, D. C. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 1, p. 191–202, 2010.

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER. **Graphene – Applications**. Disponível em: <<https://www.graphene.manchester.ac.uk/learn/applications/>>. Acesso em: 9 nov. 2021.

THOMASSIN, J. M. *et al.* Polymer/carbon-based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**. Elsevier Ltd, 2013.

TONG, X. C. **Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2009.

UDMALE, V. *et al.* Development trends in conductive nano-composites for radiation shielding. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 927–936, 2013.

VILAR, E. O.; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.

WAJID, A. S. *et al.* High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites with Enhanced Mechanical and Electrical Properties, **Macromolecular Materials and Engineering**. 298, 339-347, 2012.

WANG, C. *et al.* Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding. **Carbon**. Elsevier Ltd, 2018.

WANG, J. *et al.* Polyimide reinforced with hybrid graphene oxide and carbon nanotube: Toward high strength, toughness, electrical conductivity. **Carbon**, v. 123, p. 502–513, 2017.

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

YADAV, R. *et al.* Polymer composite for antistatic application in aerospace. **Defence Technology**, v. 16, n. 1, p. 107-118, 2020.

YANG Y, GUPTA MC, DUDLEY KL. Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites. **Nanotechnology**, 18(34):345701, 2007.

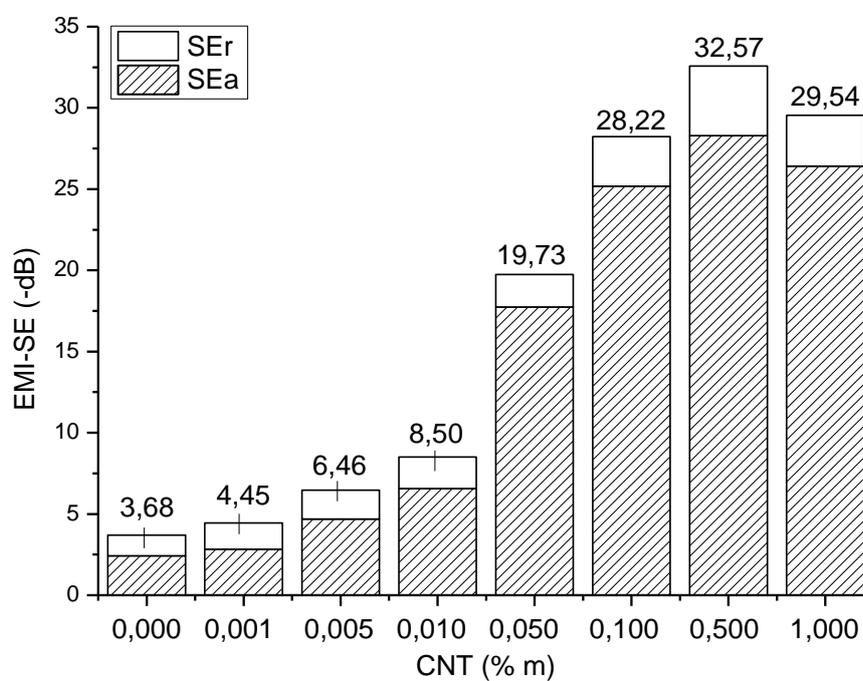
YUEN, S. M. *et al.* Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3–4, p. 963–968, 2008.

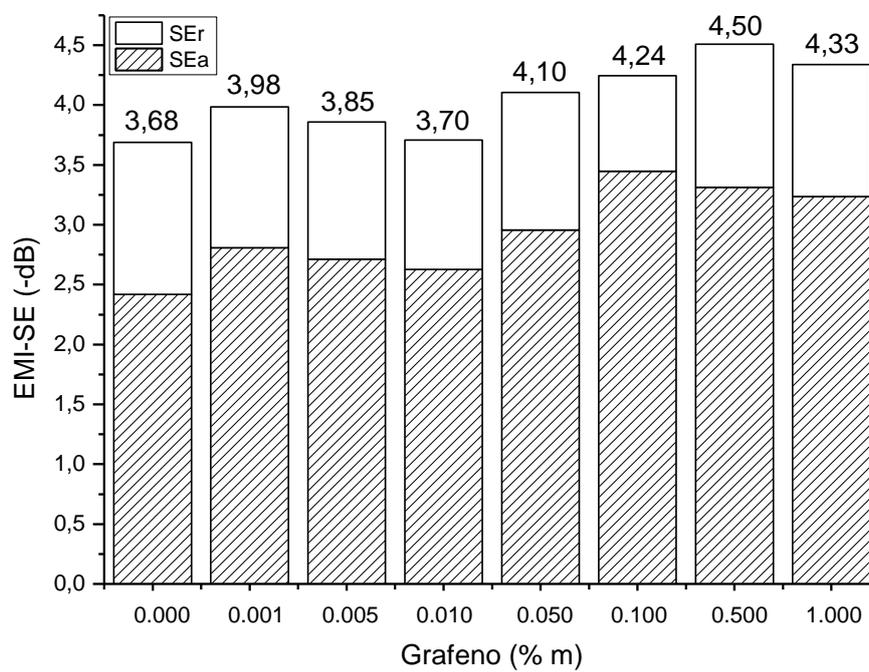
ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, grafeno): *Quo vadis?* **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

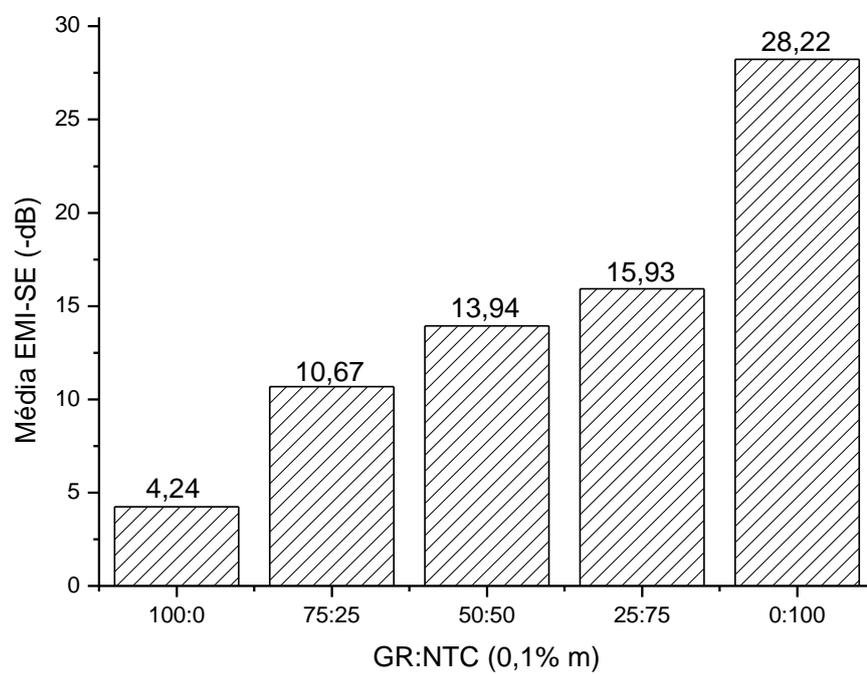
ZHANG, H. B. *et al.* Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1191-1196, 2010.

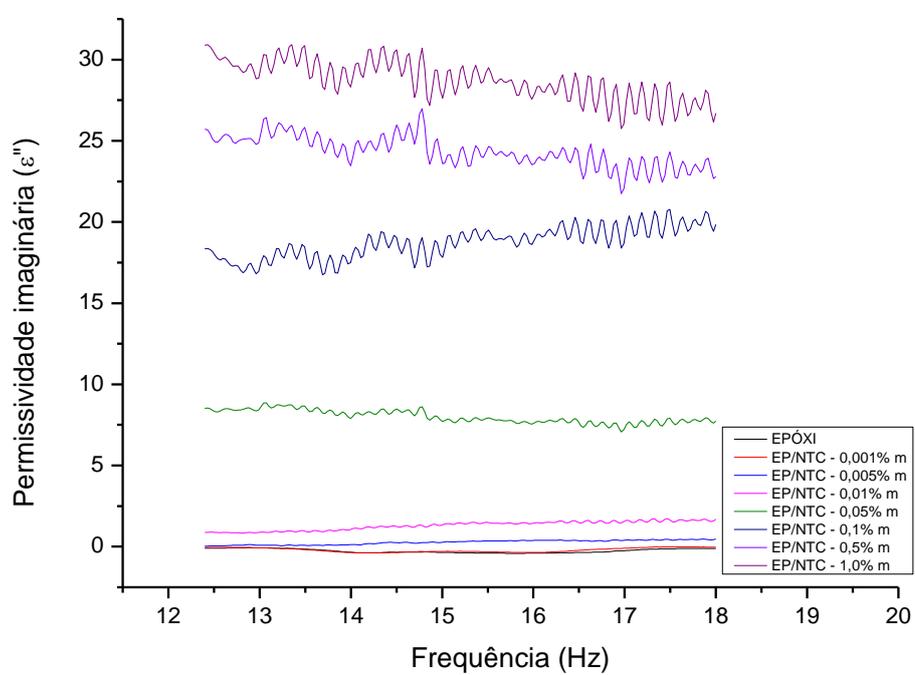
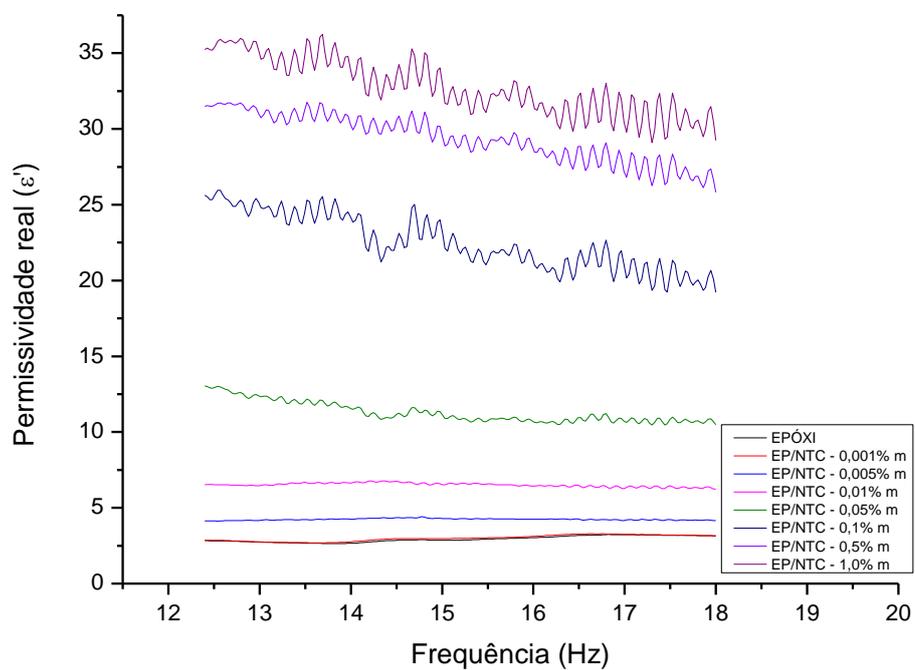
ZHAO, S. *et al.* High-performance and multifunctional epoxy composites filled with epoxide-functionalized graphene, **European Polymer Journal**. 84, 300-312, 2016.

APÊNDICE A – EMI-SE dos compósitos EP/CNT na banda Ku



APÊNDICE B - EMI-SE dos compósitos EP/GnP na banda Ku

APÊNDICE C – Média EMI-SE dos compósitos híbridos na banda Ku

APÊNDICE D – Permissividade real e imaginária dos compostos EP/CNT da banda Ku

APÊNDICE E – Permissividade real e imaginária dos compósitos EP/GnP na banda Ku