

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE ABS/NANOCARGAS
CARBONOSAS PARA CONFECÇÃO DE PEÇAS COM FUNCIONALIDADE
ELETROMAGNÉTICA POR MANUFATURA ADITIVA

Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos

São Carlos-SP
2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE ABS/NANOCARGAS
CARBONOSAS PARA CONFECÇÃO DE PEÇAS COM FUNCIONALIDADE
ELETROMAGNÉTICA POR MANUFATURA ADITIVA

Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Coorientador: Prof. Dr. Fabio Roberto Passador

Agência Financiadora: FAPESP - Processo: 2021/10136-3 e CAPES –
Processo: 88887.612824/2021-00.

São Carlos-SP
2026

DEDICATÓRIA

À ciência, ao Brasil e ao estado de São Paulo.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Paulo – UNIFESP (2021)

Bacharelado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Paulo
– UNIFESP (2018)

Bacharelado em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal de São Paulo –
UNIFESP (2015)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos, realizada em 27/02/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine (UPM)

Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende (UNIFESP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Luiz Antonio Pessan, pela oportunidade, todas as ajudas, ensinamentos e paciência nesse período.

Ao meu coorientador Dr. Fabio Roberto Passador, por todos os muitos anos de ensinamentos desde a graduação, paciência, colaborações e amizade.

À Dra. Mirabel Cerqueira Rezende e ao Dr. Juliano Marini pelo carinho, por todas as colaborações, ensinamentos e dúvidas resolvidas sobre o comportamento eletromagnético e reológico dos materiais.

Ao Prof. Dr. Uttandaraman Sundararaj pelo acolhimento em seu laboratório no Canadá, pelo ano de muitos ensinamentos e interação.

Ao Prof. Dr. Eduardo Antonelli pelas análises de impedância elétrica e ensinamentos.

Aos Drs. Mauricio R. Baldan, Evaldo Corat e toda equipe de colaboradores do INPE (Nila, Thalita, Filipe e Newton) em São José dos Campos.

Aos professores Dr. Carlos Schuraccio, Dra. Lidiane Costa e Dr. Eduardo Backes por toda ajuda e ensinamentos no DEMa.

Aos Drs. Tayra Brazil, Guilherme Morgado, Larissa Montagna e Thais Ferreira, e aos amigos do Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros da UNIFESP.

Ao Ewerton Teotônio, Rafael Resende, Franklin Andrade, Laís Possari, Marcos Nicolino e todos os amigos do DEMa, pelo acolhimento, muitas ajudas e amizade.

Ao Dr. Antônio Benjamin Mapossa e aos amigos do laboratório CAPNA em Calgary.

À Cabot-Brasil pela doação do negro de fumo.

À Sabic Brasil e ao engenheiro Daniel Travain pela doação do ABS.

Ao Projeto MgGrafeno pela doação das nanoplacas de grafeno e colaborações.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2021/10136-3, e com a Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE), processo 2023/10475-8.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 88887.612824/2021-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Para ampliar as aplicações da manufatura aditiva, novos materiais são necessários, sendo o comportamento eletromagnético funcional essencial para as indústrias de eletroeletrônicos e de defesa. Este trabalho investigou o desenvolvimento de novos nanocompósitos ternários do copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) com adição de nanotubos de carbono (CNT), nanoplacas de grafeno (GNP) e negro de fumo (CB). Os materiais foram preparados por diferentes protocolos de mistura, visando aplicações em componentes com funcionalidade eletromagnética produzidos por Fabricação por Fusão de Filamento (FFF). Inicialmente, foi realizado um estudo experimental correlacionando o comportamento eletromagnético e as propriedades dos nanocompósitos ao processo de FFF com auxílio de simulação computacional. Na sequência, nanocompósitos híbridos (binários e ternários) foram preparados com diferentes teores e tipos de cargas carbonosas via extrusão direta e via concentrado seguido de diluição. Os resultados indicaram que a orientação dos filamentos ou da camada depositada afeta a atenuação eletromagnética, com desempenho de atenuação superior quando há alinhamento com o campo elétrico aplicado. Foram observadas diferenças significativas no comportamento eletromagnético em função dos protocolos de mistura, que foram correlacionadas ao desenvolvimento morfológico de cada processo. Os nanocompósitos preparados por extrusão direta apresentaram as melhores propriedades, destacando-se as formulações ternárias E-2/2/2 e E-3/3/3 (adição simultânea de 2% e 3% em massa de CNT, GNP e CB, respectivamente), que atingiram atenuações totais máximas de 25 dB (12,4 GHz) e 42 dB (11,9 GHz). Análises reológicas, mecânicas e térmicas confirmaram a viabilidade multifuncional dos materiais e sua adequação à tecnologia FFF.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Manufatura aditiva; Nanoplacas de grafeno; Nanotubos de carbono; Materiais eletromagnéticos funcionais.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ABS/CARBON-BASED NANOCOMPOSITES FOR FABRICATION OF ELECTROMAGNETIC FUNCTIONAL PARTS THROUGH ADDITIVE MANUFACTURING

To expand the applications of additive manufacturing, the development of new materials is required, particularly those exhibiting functional electromagnetic behavior for the electronics and defense industries. This work investigated the development of novel ternary nanocomposites based on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) copolymer containing carbon nanotubes (CNT), graphene nanoplatelets (GNP), and carbon black (CB). The materials were prepared using different mixing protocols, aiming at applications in components with electromagnetic functionality produced by fused filament fabrication (FFF). Initially, an experimental study was conducted to correlate the electromagnetic behavior and properties of the nanocomposites with the FFF process, supported by computational simulations. Subsequently, hybrid nanocomposites (binary and ternary systems) were prepared with different contents and types of carbon-based fillers via direct extrusion and via masterbatch, followed by dilution. The results indicated that the orientation of the filaments or deposited layers affects electromagnetic attenuation, with superior attenuation performance observed when alignment occurs with the applied electric field. Significant differences in electromagnetic behavior were observed depending on the mixing protocols, which were correlated with the morphological development resulting from each processing route. Nanocomposites prepared by direct extrusion exhibited the best properties, particularly the ternary formulations E-2/2/2 and E-3/3/3 (simultaneous addition of 2 wt.% and 3 wt.% of CNT, GNP, and CB, respectively), which achieved maximum total attenuations of 25 dB (12.4 GHz) and 42 dB (11.9 GHz). Rheological, mechanical, and thermal analyses confirmed the multifunctional viability of the materials and their suitability for FFF technology.

Keywords: Nanocomposites; Additive Manufacturing; Graphene Nanoplatelets; Carbon Nanotubes; Functional Electromagnetic Materials

PUBLICAÇÕES

Artigos em periódicos internacionais descritos na tese:

- dos Anjos, E.G.R.; Passador, F.R.; Rezende, M.C.; de Carvalho, A.B.; Sundararaj, U.; Pessan, L.A. Advanced Ternary Carbon-Based Hybrid Nanocomposites for Electromagnetic Functional Behavior in Additive Manufacturing. *Applied Materials Today*. V 40, pg 102362, 2024

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T.R.; Marini, J.; Baldan, M.R.; Rezende, M.C.; Sundararaj, U.; Passador, F.R.; Pessan, L.A. Insights for improving the electromagnetic properties of conductive nanocomposites manufactured with carbon nanotubes. *Additive Manufacturing*. V 80, pg 103990, 2024

Artigos em periódicos internacionais de resultados preliminares e relacionados a tese:

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T.R.; Rezende M.C.; Marini, J.; Sundararaj, U.; Pessan, L.A.; Passador, F.R. Tuning the Morphology of Immiscible Polymer Blend-Based Hybrid Nanocomposite for Improving Microwave Absorption Response. *ACS Polymers Au*, V5-1, 2024

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T.R.; Montagna, L.S.; Morgado, G. F.M.; Martins, E. F.; Pessan, L.A.; Moreira, F. K. V.; Marini, J.; Passador, F.R. Biodegradation Behavior and Life Cycle Assessment of PLA/PHBV/Carbonaceous Materials Hybrid Nanocomposites for Antimicrobial Multifunctional Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T.R.; Morgado, G.F.M.; Antonelli, E.; Rezende, M.C., Pessan, L.A.; Moreira, F.K.V.; Marini, J.; Passador, F.R. Renewable PLA/PHBV Blend-Based Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotube Hybrid Nanocomposites for Electromagnetic and Electric-Related Applications. *ACS Applied Electronic Materials*. V5-11, 2023

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T.R.; Morgado, G.F.M.; Antonelli, E.; Medeiros, N.C.F.L.; Santos, A.P.; Indruasiak, T.; Baldan, M.R.; Rezende, M.C.; Pessan, L.A.; Passador, F.R. Graphene related materials as effective additives for electrical and electromagnetic performance of epoxy nanocomposites. *FlatChem*. V41, p100542, 2023

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T. R.; Morgado, G. F. M.; Montagna, L.S.; Braga, N. F.; Antonelli, E.; Marini, J.; Rezende, M. C.; Passador, F. R. Influence of MWCNT aspect ratio on the rheological, electrical, electromagnetic shielding, and mechanical properties of polycarbonate melt mixed nanocomposites. *Journal of Polymer Research* V30, p89, 2023

- dos Anjos, E.G.R.; Moura, N. K. ; Antonelli, E.; Baldan, M. R.; Gomes, N. A. S.; Braga, N. F.; Santos, A. P.; Rezende, M. C.; Pessan, L. A.; Passador, F. R. Role of adding carbon nanotubes in the electric and electromagnetic shielding behaviors of three different types of graphene in hybrid nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. V 36-8, 2022

Congressos e simpósios internacionais:

- dos Anjos, E.G.R.; Mapossa, A.B.; Sundararaj, U.; Passador, F.R.; Pessan, L.A. Development of ternary nanocomposites with ABS matrix incorporating carbon nanotubes, graphene nanoplatelets, and carbon black. *Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE 2024)*, Toronto, Ontario, Canada, outubro, 2024.

- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T.R.; Passador, F.R.; Pessan, L.A. Role of different ABS matrixes and processes for multifunctional ABS/CNT nanocomposites. *Polymer Processing Society 39° Conference (PPS-37)*, Cartagena das Índias, Colombia, maio, 2024

Congressos e simpósios nacionais:

- dos Anjos, E.G.R.; Passador, F.R.; Sundararaj, U.; Pessan, L.A. Balancing processability and electromagnetic performance in thermoplastic hybrid composites, Campos do Jordão, 18 CBPol, 2025.
- dos Anjos, E.G.; Morgado, G. F. M.; Brazil, T.R.; Moreira, F.K.V.; Marini, J.; Passador, F.R. Synergistic effect of adding graphene nanoplates and carbon nanotubes in PLA/PHBV blends, 2023, Joinville. Anais do 17 CBPol, 2023.
- dos Anjos, E. G. R.; Antonelli, E.; Rezende, M.C.; Passador, F.R. Evaluation of electrical and electromagnetic properties in PC/ABS blends-based graphene nanoplatelets and carbon nanotubes nanocomposites, 2023, Maceió. Anais do XXI SBPMat, 2023.
- dos Anjos, E.G.R.; Brazil, T. R.; Pessan, L.A.; Passador, F.R.; Rezende, M.C.; Antonelli, E.; Baldan, M.R.; Morgado, G.F.M. Electrical and electromagnetic shielding effectiveness behavior of different epoxy/Graphene Related Materials nanocomposites, 2022, Águas de Lindóia. Anais do 24 CBECiMat, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES	vi
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	5
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 Manufatura aditiva.....	6
2.2 Nanocompósitos de matriz polimérica	9
2.2.1 Nanomateriais Carbonosos.....	10
2.2.2 Preparação de nanocompósitos de matriz polimérica.....	15
2.2.3 ABS.....	15
2.3 Comportamentos eletromagnético dos materiais	17
2.3.1 Permissividade Elétrica	19
2.3.2 Permeabilidade Magnética.....	22
2.3.3 Condutividade elétrica.....	23
2.3.4 Propagação de ondas eletromagnéticas.....	30
2.3.5 Caracterização eletromagnética dos materiais	33
2.3.6 Materiais para compatibilização eletromagnética.....	38
2.4 FFF de nanocompósitos multifuncionais.....	43
2.4.1 Nanocompósitos de ABS/nanocargas carbonosas para FFF.....	44
2.4.2 Comportamento eletromagnético de nanocompósitos nanocargas carbonosas para FFF	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Materiais	51

3.2	Resumo geral da metodologia proposta	51
3.3	Caracterizações das matérias-primas	52
3.4	Produção dos nanocompósitos	53
3.4.1	Processamento do nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT (etapa 1).....	54
3.4.2	Processamento dos nanocompósitos de ABS MG94 e híbridos (etapa 2)	56
3.5	Produção de filamentos para FFF	58
3.6	Produção das amostras para análise eletromagnética por Manufatura aditiva via FFF	59
3.7	Caracterizações dos nanocompósitos	61
3.8	Estimativa matemática computacional do comportamento de RL.....	66
3.9	Simulações computacionais do comportamento de fluxo durante o processo de FFF (MEX) e eletromagnético de amostras produzidas por manufatura aditiva	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	Caracterização inicial dos nanomateriais carbonosos	72
4.2	Correlação entre o comportamento eletromagnético e o processo de FFF	76
4.2.1	Caracterização dos nanocompósitos condutivos de ABS MG47 com 3% de CNT (<i>Bulk</i>).....	76
4.2.2	Padrão de preenchimento linear e diferentes direções de construção relacionadas com o comportamento EM	80
4.2.3	Avaliação de diferentes padrões de preenchimento e do comportamento de refletividade (RL) das peças produzidas por FFF.....	91
4.3	Desenvolvimento dos Nanocompósitos Híbridos	98
4.3.1	Análise da morfologia.....	98
4.3.2	Propriedades reológicas dos nanocompósitos híbridos	103
4.3.3	Comportamento térmico dos nanocompósitos (dinâmico mecânico e termogravimétrico)	114
4.3.4	Comportamento mecânico dos nanocompósitos	121
4.3.5	Condutividade elétrica dos nanocompósitos	124

4.3.6	Comportamento eletromagnético	131
4.3.7	Avaliação do comportamento como MARE.....	138
4.3.8	<i>Avaliação do comportamento eletromagnético dos nanocompósitos em banda larga (300 MHz a 18 GHz) via análise de transmissão em linha coaxial</i>	143
4.3.9	Avaliação do comportamento como MARE em banda larga	150
4.3.10	<i>Comparativo geral dos híbridos</i>	151
4.3.11	<i>Validação dos híbridos como filamentos de FFF (manufatura aditiva via extrusão de material) para amostras eletromagnéticas funcionais.....</i>	153
4.3.12	<i>Validação dos híbridos ternários como filamentos de FFF com característica eletromagnética em banda larga.....</i>	158
5	CONCLUSÕES	161
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	163
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	164

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Resumo com os principais resultados de atenuação máximos alcançados para nanocompósitos preparados por MEX-TRB/P (FFF) encontrados na literatura de 2015 a 2025.....	48
Tabela 3.1 – Nanocompósitos Etapa 2: nomenclatura, composições e processos de preparação.	57
Tabela 3.2 – Nomenclatura das diferentes configurações de impressão aplicadas aos nanocompósitos de ABS MG47/3% de CNT, utilizadas na etapa 1.	60
Tabela 4.1 – Resumo do comportamento de RL para as amostras produzidas por FFF com comportamento de interesse.....	96
Tabela 4.2 – Resultados de regressão linear segundo o modelo da lei das potências para o comportamento dos nanocompósitos em regime permanente.	113
Tabela 4.3 – Análise do comportamento termo-mecânico por DMA.	116
Tabela 4.4 – Resultados da análise termogravimétrica realizado em atmosfera inerte de nitrogênio de 25°C a 900 °C para o ABS e os nanocompósitos.....	121
Tabela 4.5 – Análise do comportamento mecânico via tração uniaxial e resistência ao impacto Izod.	123

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Número de artigos e patentes publicados envolvendo manufatura aditiva e materiais eletromagnéticos funcionais publicados nas bases <i>ScienceDirect®</i> , <i>Scopus®</i> e <i>The Lens®</i> entre 2010 e 2025.....	4
Figura 2.1 – Nomenclatura dos processos de manufatura aditiva conforme a ISO/ASTM 52900:2021 [19] e diferentes processos que recebem o mesmo nome de acordo com a norma [20].....	7
Figura 2.2 – Principais nanomateriais carbonosos, esquematização da morfologia: (A) negro de fumo [28], (B) materiais relacionados ao grafeno, e (C) nanotubos de carbono [29].....	11
Figura 2.3 – (A) Estrutura química, molecular e morfologia, e (B) diagrama ternário do copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Fonte: Baseado em [45] .	16
Figura 2.4 – Permissividade em função da frequência e diferentes fenômenos de polarização. Fonte: Autor.	20
Figura 2.5 – (A) Teoria do <i>band gap</i> [53],(B) Teoria da percolação elétrica [29], (C) Representação esquemática da teoria do tunelamento - <i>Tunneling</i> e (D) Representação esquemática da teoria do salto - <i>Hopping</i> [52].	25
Figura 2.6 – Principais técnicas de medição de permissividade e permeabilidade de diferentes meios. Fonte: [58].	33
Figura 2.7 – (A) Representação dos modos de propagação em TE ₁₀ em um guia retangular e TEM em uma linha coaxial. (B) Representação esquemática dos parâmetros de espalhamento. Fonte: Autor.	36
Figura 2.8 – Esquema de Materiais para blindagem versus ondas eletromagnéticas incidentes, atuando em reflexão e transmissão. Fonte: Autor.	40
Figura 2.9 – Topologia dos MARE ressonadores tradicionais. Fonte: Autor.	41
Figura 2.10 – Configurações de impressão básicas estudadas, baseado na norma ASTM F2971 – 13 [69], Vertical (V), Horizontal (Hor), Hexagonal (H), Giróide (Gyr) e cúbico adaptativo (CA). As setas amarelas indicam a direção do preenchimento linear. Fonte: [70].	45

Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia proposta. Fonte: Autor.	52
Figura 3.2 – Diagrama esquemático de escolha das composições para os nanocompósitos. Fonte: Autor.....	54
Figura 3.3 – Equipamentos utilizados no processo de produção dos concentrados e nanocompósitos, pertencentes ao Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio)/UNIFESP em São José dos Campos. Fonte: Autor.....	55
Figura 3.4 – Equipamentos e processo de produção dos filamentos, carretel com filamentos, impressora 3D, e exemplos de amostras para caracterização eletromagnética. Fonte: Autor.	59
Figura 3.5 –Representação esquemática dos parâmetros de impressão utilizados (A) Diferentes direções de construção, (B) Diferentes ângulos de preenchimento, e (C) Padrões complexos de preenchimento com vazios periódicos. Fonte: Autor.	61
Figura 3.6 – Dimensões da geometria 2D utilizada nas simulações do comportamento reológico do material, desenhada com Autodesk Fusion 360 – Licença educacional. Fonte:[70].....	69
Figura 3.7 – Arranjo geométrico para simulação do comportamento das peças produzidas por FFF, como pequenos paralelepípedos alongados (centro do percurso de material depositado). Fonte: [70].	70
Figura 3.8 – Referência de resultado da propagação do campo elétrico volumétrico em um guia de onda retangular (WR90) vazio em uma simulação conforme a metodologia de simulação descrita. Fonte:[70].	71
Figura 4.1 - (A) Espectro de deslocamento Raman, (B) difratogramas de raios X dos nanomateriais carbonosos.....	72
Figura 4.2 - Micrografia eletrônicas de varredura de alta resolução (MEV-FEG) dos nanomateriais carbonosos.....	75
Figura 4.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) (A) do ABS MG47 e (B) do nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT; (C) Comportamento reológico no regime oscilatório (SAOS), e (D) Condutividade elétrica AC obtida por espectroscopia de impedância.....	77

- Figura 4.4 – Características eletromagnéticas na banda X do nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT: (A) Parâmetros de espalhamento complexos (S_{11} e S_{21}), (B) Índice de refração (n), (C) Permissividade relativa (ϵ_r), e (D) Permeabilidade relativa (μ_r). As curvas do ABS sem os CNT foram adicionadas como referência..... 79
- Figura 4.5 – Parâmetros de espalhamento complexo (S_{11} e S_{21}) obtidos para amostras de 3 mm impressas com diferentes ângulos de preenchimento (0° , 45° , e 90°) e diferentes direções de preenchimento (ZX e XY). Microscopias ópticas de superfície das amostras produzidas por FFF: (C) XY- 0° -3, (D) XY- 45° -3, (E) XY- 90° -3, (F) ZX-V-3, e (G) ZX-Hor-3. 81
- Figura 4.6 – Parâmetros de espalhamento complexo obtidos para amostras de configurações XY- 0° e XY- 90° com diferentes espessuras (A) S_{11} e (B) S_{21} 85
- Figura 4.7 – (A) Resultados do ensaio de reometria capilar para o nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT, com regressão linear e extração dos coeficientes do comportamento de lei das Potências. (B) Simulação computacional do fluxo para esse nanocompósito durante o processamento por FFF utilizando um bico com geometria padrão CR10, e (C) Micrografias da amostra XY- 45° -3 com baixas magnificações..... 86
- Figura 4.8 – Resultados da simulação computacional do comportamento eletromagnético de amostras produzidas por FFF: (A) Vista isométrica da distribuição do campo elétrico simulado dentro do volume interno do porta amostras do guia de onda WR-90. Comparação dos parâmetros de espalhamento (B) S_{11} e (C) S_{21} , obtidos por simulação (CS – *computer simulated*) representados por linhas tracejadas e experimentais linhas contínuas. 89
- Figura 4.9 – (A) Imagem das amostras estudadas. Microscopia óptica da superfície das amostras com diferentes padrões de preenchimento: (C) XY-CA-50%, (D) XY-CA-90%, (E) XY-H-50%, (F) XY-Gyr-50% e (G) XY-Gyr-90%. Parâmetros de espalhamento complexos experimentais (A) S_{11} e (B) S_{21} de peças produzidas por FFF na direção de construção XY com 9 mm de espessura e diferentes padrões de preenchimento. 92
- Figura 4.10 – (A) Simulação matemática do comportamento de refletividade (RL) para a amostra IM. (B) Comparação entre a simulação e os valores obtidos para

a amostra de IM (3 mm). Comparação entre os resultados de RL experimentais para as amostras com diferentes configurações de impressão e espessuras (C) de até 3 mm e (D) de 9 mm.....	94
Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos diferentes nanocompósitos com 3% em massa de nanocargas: (A) E-3CNT, (B) E-3GNP, (C) E-3C, (D) E-1/1/1(CNT/GNP/CB), (E) M-3CNT, (F) M-3GNP, (G) M-3C, e (H) M-1/1/1(CNT/GNP/CB). CNT são indicados por setas amarelas, GNP por setas vermelhas e os agregados de CB por círculos tracejados vermelhos.....	100
Figura 4.12 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos híbridos binários obtidos por diferentes estratégias de processamento: (A) E-3/3(CNT/GNP), (B) E-3/3(GNP/CB), (C) E-3/3(CNT/CB), (D) M-3/3(CNT/GNP), (E) M-3/3(GNP/CB) e (F) M-3/3(CNT/CB).....	101
Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos híbridos Ternários obtidos por diferentes estratégias de processamento: (A) E-1/1/1 (CNT/GNP/CB), (B) E-2/2/2 (CNT/GNP/CB), (C) E-3/3/3 (CNT/GNP/CB), (D) M-1/1/1 (CNT/GNP/CB), (E) M-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e (F) M-3/3/3 (CNT/GNP/CB).	103
Figura 4.14 – Comportamento reológico dos nanocompósitos avaliados em regime oscilatório SAOS (<i>Small-Amplitude Oscillatory Shear</i>): (A) Viscosidade complexa (η^*) e (B) Gráfico de Cole-Cole (G' versus G'') dos nanocompósitos processados por extrusão direta; (C) Viscosidade complexa (η^*) e (D) Gráfico de Cole-Cole (G' versus G'') dos nanocompósitos processados em duas etapas.	105
Figura 4.15 – Comportamento reológico dos nanocompósitos avaliados em regime oscilatório SAOS (<i>Small-Amplitude Oscillatory Shear</i>) componentes do módulo de cisalhamento complexo: (A) armazenamento (G') e (B) perda (G'') dos nanocompósitos processados por extrusão direta; (C) armazenamento (G') e (D) perda (G'') dos nanocompósitos processados em duas etapas.	106
Figura 4.16 – (A) Ilustração das interações esperadas entre as cargas na matriz poliméricas para os nanocompósitos híbridos com exemplos reais observados via: (B,C) imagens de MEV-FEG para a composição E-3/3/3, e (D-F) imagens de MET para a composição E-2/2/2.....	108

Figura 4.17 – (A) Resultados de índice de fluidez (MFI) para os nanocompósitos; Avaliação da viscosidade em regime permanente para os nanocompósitos preparados por (B) extrusão direta e (C) via concentrado.	111
Figura 4.18 – Análise dinâmico-mecânica (DMA) dos nanocompósitos: (A) Módulo de armazenamento (E') e (B) Módulo de perda (E'') para os nanocompósitos preparados por extrusão direta; (C) Módulo de armazenamento (E') e (D) Módulo de perda (E'') para os nanocompósitos preparados via concentrado.....	115
Figura 4.19 – Análise termogravimétrica (A) dos materiais carbonosos e (B) dos concentrados e do ABS após extrusão, sob atmosfera de nitrogênio até 900°C e sob ar sintético entre 900°C e 1000°C.	118
Figura 4.20 – Análise termogravimétrica e DTG dos nanocompósitos híbridos (A) e (B) preparados por extrusão direta, e (C) e (D) preparados via concentrado.	120
Figura 4.21 – Curvas de Tensão deformação representativas de cada uma das composições dos nanocompósitos híbridos (A) preparados por extrusão direta, e (B) preparados via concentrado.	122
Figura 4.22 – Condutividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos medidas na direção de injeção: (A) Nanocompósitos processados via extrusão direta (E), (B) Nanocompósitos processados via concentrado (M).	126
Figura 4.23 – Representação esquemática da relação entre as diferentes nanocargas carbonosas e morfologias para os diferentes processamentos interagindo com o campo elétrico aplicado.	129
Figura 4.24 – Imagens de MET dos híbridos ternários em menor magnificação: (A e B) E-2/2/2, e (C e D) M-2/2/2.	130
Figura 4.25 – Imagens de MET dos híbridos ternários em maior magnificação: (A e B) E-2/2/2, e (C e D) M-2/2/2.....	131
Figura 4.26 – (A) Curvas de Eficiência de Blindagem eletromagnética em termos de Absorção, reflexão e blindagem total para os nanocompósitos medidos na banda X. (B) Valores de atenuação em 10 GHz para as diferentes composições.	133

Figura 4.27 – Componentes da permissividade complexa medidas na banda X para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) real (ϵ') e (B) imaginária (ϵ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) real (ϵ') e (D) imaginária (ϵ'').	135
Figura 4.28 – Componentes da permeabilidade complexa para os nanocompósitos processados por extrusão direta (A) Permeabilidade real (μ') e (B) Permeabilidade imaginária(μ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permeabilidade real (μ') e (D) Permeabilidade imaginária (μ'').	136
Figura 4.29 – Comportamento de <i>Reflection Loss</i> (RL) estimado matematicamente para os nanocompósitos preparados por extrusão direta.	139
Figura 4.30 – Comportamento de <i>Reflection Loss</i> (RL) estimado matematicamente para os nanocompósitos preparados via concentrado (M).	140
Figura 4.31 – Comportamento de <i>Reflection Loss</i> (RL) para as composições de interesse (A) preparadas por extrusão direta, (B) preparadas via concentrado (M). Curvas simuladas (S) representadas pontilhadas e as experimentalmente obtidos como curvas contínuas.	141
Figura 4.32 – Eficiência de blindagem eletromagnética em termos de Absorção, reflexão e blindagem total para os nanocompósitos híbridos medidos em banda larga em configuração coaxial (300 MHz a 18 GHz).	144
Figura 4.33 –Correlação do coeficiente de atenuação (α) e frequência angular (ω), materiais com coeficiente angular constante.	146
Figura 4.34 – Componentes da permissividade complexa em banda larga (300 MHz a 18 GHz) para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) Permissividade real (ϵ') e (B) Permissividade imaginária (ϵ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permissividade real (ϵ') e (D) Permissividade imaginária (ϵ'').	147
Figura 4.35 – Componentes da permeabilidade complexa em banda larga (300 MHz a 18 GHz) para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) Permeabilidade real (μ') e (B) Permeabilidade imaginária (μ''); e para os	

nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permeabilidade real (μ') e (D) Permeabilidade imaginária (μ'').	148
Figura 4.36 – Componentes da permissividade complexa em banda larga (300 MHz a 18 GHz) calculados a partir do modelo de precisão para a permissividade para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) Permissividade real (ϵ') e (B) Permissividade imaginária (ϵ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permissividade real (ϵ') e (D) Permissividade imaginária (ϵ'').	149
Figura 4.37 – Comportamento de <i>Reflection Loss</i> (RL) experimentalmente obtidos em banda larga (300 MHz a 18 GHz) (A) preparadas por extrusão direta, (B) preparadas via concentrado.	151
Figura 4.38 – Gráficos de radar comparativos das propriedades dos nanocompósitos híbridos preparados via extrusão direta (A) 3% total em massa de cargas, (B) 6% total em massa de cargas e (C) Ternários versus ABS; preparados via concentrado (D) 3% total em massa de cargas, (E) 6% total em massa de cargas e (F) Ternários versus ABS.	152
Figura 4.39 – Comportamento eletromagnético de amostras dos nanocompósitos como produzidas pelo processo de FFF com amostras de 3,5 mm impressas na direção XY com 100% de preenchimento linear nas direções (A) 0° e (B) 90°.	154
Figura 4.40 – Comparativo geral da eficiência de blindagem eletromagnética dos nanocompósitos como filamentos para o processo de FFF (XY – 100% de preenchimento nas direções 0° e 90°) (A) Processados via extrusão direta e (B) Processados via concentrado. (C) Representação esquemática do alinhamento entre o campo elétrico do modo TE ₁₀ e a orientação do preenchimento.	155
Figura 4.41 – (A) atenuação total e (B) RL de amostras produzidas por FFF com preenchimento a 0° e com espessura 9 mm.	157
Figura 4.42 – (A) Atenuação de amostras dos nanocompósitos híbridos ternários em banda larga (300 MHz a 18 GHz) para os nanocompósitos preparados por extrusão direta e via concentrado; (B) Comparação geral em 10 GHz; (C) Representação esquemática da interação do campo Transversal Elétrico e	

Magnético (TEM) e os filamentos depositados nas amostras coaxiais com preenchimento concêntrico e linear 0/90°	159
Figura 4.43 – <i>Reflection Loss</i> (RL) em banda larga para amostras dos nanocompósitos híbridos ternários (A) preparados por extrusão direta e (B) via concentrado.	160

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
<i>a</i>	Dimensão mais estreita do guia de onda retangular
A	Coeficiente de absorção
$\vec{A}$	Vetor de superfície de área
ABS	Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
AC	<i>Alternating current</i>
A_r	Área de aplicação do campo elétrico
ASTM	<i>American standard for testing of materials</i>
$\vec{B}$	Fluxo do campo magnético
<i>c</i>	Velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s)
C₀	Capacitância equivalente para o vácuo
CAD	<i>Computer aided design</i>
CB	<i>Carbon black</i>
CDP	Corpo de prova
CNT	<i>Carbon nanotubes</i>
CPC	Compósitos poliméricos com cargas condutoras
CRB	<i>Chemical reaction bonding</i>
$\vec{D}$	Fluxo do campo elétrico
dB	decibéis
DC	<i>Direct current</i>
DMA	<i>Dynamic mechanical analysis</i> (Análise Dinâmico-Mecânica)
DWCNT	<i>Dual walled carbon nanotube</i>
E	Modulo elástico
E'	Componente real do E em regime oscilatório
E''	Componente Imaginária do E em regime oscilatório
$\vec{E}$	Campo elétrico
E_g	<i>Energy gap</i>
EMI	<i>Electromagnetic interference</i>

EMI SE	<i>Electromagnetic interference shielding efficiency</i>
E_{X0}	Magnitude do vetor campo elétrico
$\overrightarrow{E_{Xs}}$	Fasor campo elétrico se propagando na direção X
$\vec{F}$	Vetor volumétrico de força
f_c	Frequência de corte
FDM	<i>Fused deposition modeling</i>
FFF	Fabricação por fusão de filamento
FGF	Fabricação por fusão de grânulos
G^*	Módulo de cisalhamento complexo
G'	Componente real de G^*
G''	Componente imaginária de G^*
GNP	<i>Graphene nanoplatelets</i>
GO	<i>Graphene oxide</i>
GNS	<i>Graphene nanosheets</i>
$\vec{H}$	Campo magnético
$\overrightarrow{H_s}$	Fasor campo magnético
i	Corrente elétrica
ICP	<i>Intrinsically conducting polymers</i>
$I_s(\omega)$	Fasor corrente
ISO	International standards organization
$\vec{J_c}$	Densidade do fluxo de corrente
$\overrightarrow{J_{cs}}$	Fasor densidade de corrente de condução
$\overrightarrow{J_{ds}}$	Fasor densidade de corrente de deslocamento
K	Tensor referente a tensão no fluido
K_0	Número de onda para o vácuo
k_c	Número de onda da frequência de corte
m	Índice de consistência
mag	Magnitude
MARE	Materiais absorvedores de radiação eletromagnética
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão por

campo

MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEX	<i>Material extrusion</i>
MFI	<i>Melt flow index</i> (índice de fluidez)
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>
n	Índice de pseudoplasticidade
$\underline{n}$	Índice de refração
NRW	Nicolson-Ross-Weir
OPU	Onda plana uniforme
PA6	Poliamida 6
PB	Polibutadieno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEI	Poli(éter imida)
R	Coeficiente de reflexão
RL	<i>Reflection loss</i>
$\vec{S}$	Vetor taxa deformação (1/s)
S₁₁	Parâmetro de espalhamento complexo emitido na porta 1 e lido na porta 1
S₁₂	Parâmetro de espalhamento complexo emitido na porta 1 e lido na porta 2
S₂₂	Parâmetro de espalhamento complexo emitido na porta 2 e lido na porta 2
S₂₁	Parâmetro de espalhamento complexo emitido na porta 2 e lido na porta 1
SAN	Copolímero de estireno e acrilonitrila
SAOS	<i>Small amplitude oscillatory shear</i>
SE_A	Eficiência de blindagem eletromagnética por absorção
SE_M	Eficiência de blindagem eletromagnética múltiplas reflexões internas
SE_R	Eficiência de blindagem eletromagnética por reflexão
SE_T	Eficiência de blindagem eletromagnética total
S_i	Razão de tensão referente a onda estacionária na porta i

SWCNT	<i>Single walled carbon nanotubes</i>
T	Coeficientes de transmissão da medida em linha de transmissão
TE₁₀	Transversal elétrico 10
TEM	Transversal elétrico e magnético
T_k	Temperatura absoluta em Kelvin
TPU	Poliuretano termoplástico
TRB	<i>Thermal reaction bonding</i>
U	Tensão (ou diferença de potencial)
$\vec{u}$	Vetor velocidade em m/s
V	Volume
V_s(ω)	Fasor tensão
VNA	<i>Vector network analyzer</i>
Z	Impedância elétrica
Z₀	Impedância de espaço livre
Z₁	Impedância intrínseca do meio 1
Z₂	Impedância intrínseca do meio 2
Z_{in}	Impedância intrínseca do meio
Z_{TE₁₀}	Impedância intrínseca do meio no modo TE ₁₀
α	Coeficiente de atenuação
β	Constante de fase
Γ	Coeficiente de reflexão
γ	Constante de propagação complexa
$\gamma_{TE_{10}}$	Constante de propagação complexa no modo TE ₁₀
δ_x	Tangente de perdas da propriedade X (X''/X')
$\frac{\partial}{\partial t}$	Derivada parcial em relação ao tempo
$\frac{\partial^2}{\partial z^2}$	Derivada parcial de segunda ordem em relação ao espaço
na direção Z	
ϵ	Permissividade elétrica
ϵ_0	Permissividade do vácuo
ϵ'	Componente real da permissividade

ε''	Componente imaginária da permissividade
ε_r	Permissividade elétrica relativa
η	Viscosidade em regime permanente
η^*	Viscosidade complexa (regime oscilatório)
η_d	Viscosidade dinâmica do fluido
φ_c	Fração volumétrica crítica
λ_c	Comprimento de onda
μ	Permeabilidade magnética
μ'	Componente real da permeabilidade
μ''	Componente imaginária da permeabilidade
μ_r	Permeabilidade magnética relativa
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
μm	Micrometro
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
σ'	Componente real da condutividade elétrica
σ''	Componente imaginária da condutividade elétrica
$\sigma_T(\omega)$	Condutividade total em função da frequência angular
σ_{DC}	Condutividade em corrente contínua
τ	Coeficientes de transmissão
χ_e	Susceptibilidade elétrica
χ_m	Susceptibilidade magnética
ω	Frequência angular
Ω	Ohms
Ω_l	Resistência da linha de transmissão
$\vec{\nabla}$	Operador Nabla (divergente e rotacional)

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de manufatura aditiva engloba uma série de processos, que consistem essencialmente na produção de peças por meio da deposição sucessiva de camadas de material seguindo um modelo computacional tridimensional (3D) [1]. Dentre os processos de manufatura aditiva o que mais se destaca, na aplicação de polímeros termoplásticos e na produção com baixo custo, é o de Fabricação por Fusão de Filamento (FFF). O processo de FFF é considerado como uma tecnologia emergente dentre os processos de manufatura [2]. No entanto, a implementação dos processos de manufatura aditiva ainda é vista com ressalvas em algumas aplicações avançadas e estruturais, uma vez que pode apresentar certas limitações, tais como propriedades mecânicas inferiores, elevada anisotropia nas peças e dificuldade de produção em larga escala [2].

Com o intuito de contornar parte dessas limitações, diversas frentes de desenvolvimento são propostas, como por exemplo: melhorias de processo, estudos com foco nos parâmetros de impressão como resolução e velocidade de impressão, estudos focados no desenvolvimento e melhoria dos equipamentos, impressoras com o uso de acessórios de infravermelho (IR) ou atmosferas controladas, e, por fim, os que mais se destacam, voltados para melhorias nos materiais/filamentos [2]. Esta última categoria possui grande destaque para o desenvolvimento de filamentos poliméricos ou compósitos que possam apresentar as propriedades reológicas adequadas para a impressão, podendo ainda conferir melhoria nas propriedades mecânicas, eletromagnéticas e elétricas de peças manufaturadas, com a possibilidade de produzir materiais multifuncionais ou inteligentes [2–4]. Os materiais inteligentes ou multifuncionais proporcionam, além das propriedades mecânicas adequadas, a capacidade de responder a estímulos externos [3]. Assim, o desenvolvimento de filamentos de materiais multifuncionais surge como uma alternativa para consolidar a manufatura aditiva como um processamento eficiente no desenvolvimento de tecnologias com maior valor agregado.

Uma temática recente envolvendo a área de nanocompósitos poliméricos, especificamente com adição de nanomateriais carbonosos, é a interferência

eletromagnética (EMI – do inglês *Electromagnetic Interference*), que é um fenômeno onde a irradiação de sinais emitidos por circuitos elétricos em funcionamento pode interferir e/ou comprometer o funcionamento de outros aparelhos eletrônicos, também chamada de poluição eletromagnética [5]. Formas de prevenção de EMI têm sido amplamente estudadas e impulsionadas pelo aumento na utilização de aparelhos eletroeletrônicos, como celulares, e a miniaturização dos componentes eletrônicos nos mesmos [6,7].

Entre as soluções para esse problema estão os materiais conhecidos como materiais eletromagnéticos funcionais (tradução livre da expressão em inglês - *Electromagnetic Functional Materials*), cuja ação pode ser classificada em duas categorias: os materiais para blindagem eletromagnética e os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) [8,9]. Materiais que possuem essas propriedades são de interesse comercial para diversas indústrias, como a de eletroeletrônicos, médica, construção civil, transportes (indústria automobilística e aeronáutica) e de defesa [5].

Por serem naturalmente capazes de refletir a radiação eletromagnética, os materiais metálicos, em geral, são conhecidos como bloqueadores intrínsecos de EMI [5] e são a alternativa industrialmente mais utilizada. Todavia, o desenvolvimento de materiais poliméricos para esse tipo de aplicação continua sendo interessante, devido ao seu menor custo, facilidade de conformação, menor massa específica e resistência à corrosão, quando comparados aos metais [5]. Como a maior parte dos materiais poliméricos são transparentes à radiação eletromagnética, a estratégia comumente utilizada para torná-los bloqueadores extrínsecos de EMI é a adição de cargas condutoras produzindo CPC (compósitos poliméricos com cargas condutoras), como, por exemplo, negro de fumo (CB – do inglês *carbon black*), fibras metálicas, nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT – do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) e nanoplaquetas de grafeno (GNP - do inglês *graphene nanoplatelets*) [5,7,10,11]. Em relação às características de atenuação da onda eletromagnética, uma vantagem no uso de nanomateriais carbonosos é o mecanismo majoritário de atenuação por absorção, e não por reflexão, como no

caso dos metais, o que evita o problema de poluição secundária (quando a radiação espúria retorna para o meio da fonte emissora) [5–7].

O desenvolvimento de materiais eletromagnéticos funcionais, com geometrias complexas e de baixo custo pode ser alcançado com o uso da manufatura aditiva. Produzir filamentos para FFF com adição de nanocargas carbonosas individuais ou em conjunto (nanocompósitos híbridos), com foco em aplicações eletromagnéticas funcionais, é uma área de pesquisa recente e que tem se mostrado muito promissora [12–16].

De acordo com uma pesquisa realizada em novembro de 2025 utilizando o texto de busca: (((Electromagnetic Shielding) OR (Microwave Absorbing Materials)) AND ((FDM) OR (FFF) OR (3D printing) OR (additive manufacturing)) AND (Polymer) AND (nanocomposite))), nas bases de dados científicas — ScienceDirect®, com restrição para artigos científicos; Scopus®, com restrição para artigos publicados entre 2010 e 2025 e contendo o termo “nanocomposite” como palavra-chave; e The Lens®, para patentes concedidas — foram identificados 907 artigos na ScienceDirect®, 1195 artigos na Scopus® e 863 patentes concedidas na base The Lens® (Figura 1.1). O número de publicações e patentes ao longo dos anos tem apontado crescimento próximo ao exponencial, evidenciando que o desenvolvimento desses nanocompósitos para essas aplicações utilizando manufatura aditiva é um tema de pesquisa emergente e com relevância tecnológica.

Com base nesse cenário, identificou-se a oportunidade de compreender, de forma aprofundada, a correlação entre o comportamento eletromagnético funcional e o processo de FFF sob a ótica da ciência e engenharia de materiais. A inovação deste trabalho reside na produção e caracterização inédita de nanocompósitos ternários contendo simultaneamente três cargas carbonosas (GNP, CB e MWCNT) focados nesta aplicação.

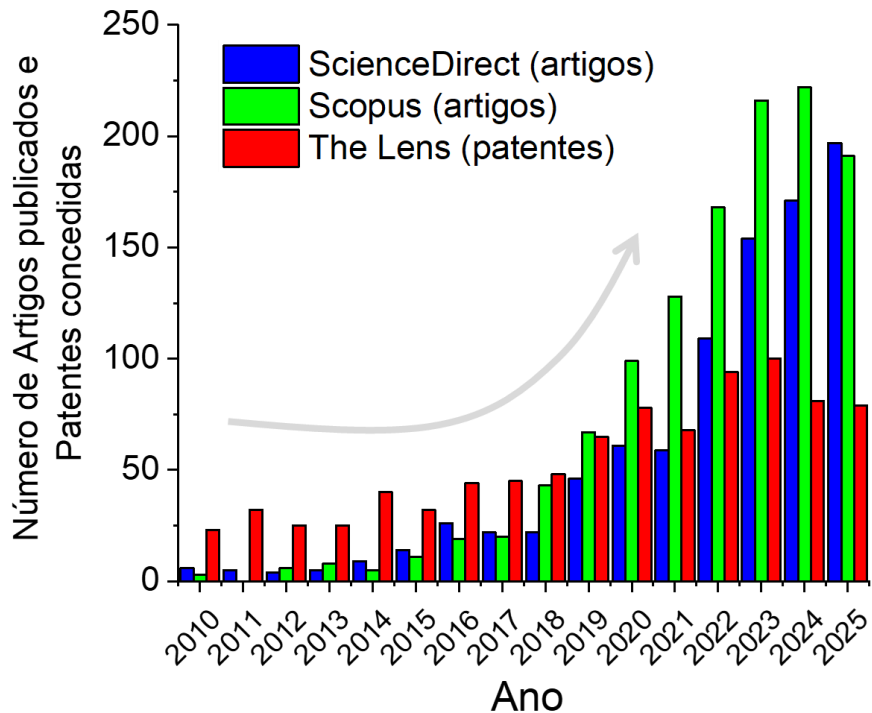


Figura 1.1 – Número de artigos e patentes publicados envolvendo manufatura aditiva e materiais eletromagnéticos funcionais publicados nas bases *ScienceDirect®*, *Scopus®* e *The Lens®* entre 2010 e 2025.

Neste trabalho, foram desenvolvidos novos compósitos ternários para aplicação como filamentos de FFF visando à produção de peças com funcionalidade eletromagnética. Esses nanocompósitos foram processados a partir de uma matriz de copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), com a adição de nanocargas carbonosas (GNP, CB e MWCNT), exploradas de forma individual e em misturas híbridas (binárias e ternárias). Investigou-se a atuação de cada carga nas propriedades eletromagnéticas, bem como o efeito da adição de múltiplas nanocargas ao sistema. Para tanto, realizou-se inicialmente uma compreensão detalhada dos fenômenos físicos e dos efeitos dos parâmetros de processo envolvidos, propondo explicações inéditas baseadas em simulações computacionais e mecanismos de atenuação. Comprovou-se a importância do alinhamento do filamento ou da camada depositada em relação ao campo elétrico incidente — comportamento intrinsecamente relacionado à característica condutora e não magnética dos compósitos carbonosos, cujos mecanismos de

atenuação são dominados pela permissividade e fenômenos de polarização. Adicionalmente, o estudo aprofundado dos novos sistemas híbridos ternários demonstrou como a combinação CNT/GNP/CB é promissora para essa aplicação, evidenciando que o processamento é crucial para a resposta final da peça ao explorar as correlações entre processamento, estrutura, propriedades e aplicação.

1.1 Objetivo

O objetivo principal desta tese foi desenvolver nanocompósitos de ABS com a adição de diferentes tipos e teores de nanocargas carbonosas para a confecção de filamentos para o processo de FFF, com a finalidade de produzir peças com características eletromagnéticas funcionais. Para alcançar tal objetivo, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Explorar e correlacionar os parâmetros de processamento FFF (configuração de impressão) com as propriedades eletromagnéticas dos nanocompósitos a partir de resultados experimentais e simulações computacionais;
- Desenvolver e produzir nanocompósitos de ABS com nanoplaquetas de grafeno, nanotubos de carbono e negro de fumo, de forma individual ou em conjunto (híbridos), por diferentes protocolos de mistura (extrusão direta e em duas etapas com preparação inicial de concentrado em homogeneizador termocinético);
- Avaliar o efeito da adição das cargas individuais e da mistura de duas ou mais nanocargas (híbridos) nas propriedades térmicas, reológicas e morfológicas dos nanocompósitos;
- Preparar filamentos dos nanocompósitos utilizando uma mini extrusora e validar esses filamentos para a produção de amostras com diferentes parâmetros de impressão para atingir o comportamento eletromagnético funcional;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Manufatura aditiva

Os processos de manufatura aditiva (MA) podem ser definidos, de forma simplificada, como a produção de peças por meio da adição ou junção de material, camada a camada, conforme um modelo computacional tridimensional (3D) pré-definido e específico [1]. Esses processos também são conhecidos como “impressão 3D”, “fabricação de formato livre” ou “prototipagem rápida”, este último termo está entrando em desuso, uma vez que atualmente esses processos já são aplicados em produtos nas indústrias aeroespacial, biomédica, de arte digital, de arquitetura, entre outras [1,17].

Entre as principais vantagens dos processos de MA, frente aos processos tradicionais que envolvem a manufatura extrativa ou formativa (moldagem por fusão), estão a otimização do material utilizado, o que também diminui os resíduos, e a não necessidade de um ferramental específico (moldes), o que permite uma maior flexibilidade no desenvolvimento de produtos [2,18]. A norma ISO/ASTM 52900:2021 [19] categoriza os processos de manufatura aditiva em sete grupos: extrusão de material, jateamento de aglutinante, deposição por energia direcionada, jateamento de material, fusão em leito de pó, laminação de folhas e polimerização em cuba [2,18,19]. Dentre estes grupos de processos, o grupo de extrusão de material, que inclui o processo de FFF, se destaca principalmente para aplicação de polímeros termoplásticos, devido ao menor consumo de energia e custo de produção.

A norma ISO/ASTM 52900:2021 [19] também sugere uma nomenclatura específica para diferenciar as variações dentro do grupo de técnicas chamadas de extrusão de material (MEX – do inglês *Material Extrusion*), onde MEX se refere aos processos de manufatura aditiva nos quais o material é dispensado de forma seletiva por um bico ou orifício [19]. Esses processos são subdivididos com base no princípio físico de formação e o tipo de material aplicado. Com relação ao princípio físico, ou seja, a forma como a ligação entre camadas é realizada na formação da peça, são subdivididos em: junção de camadas por reação química (CRB - do inglês *chemical reaction bonding*), por exemplo, os processos aplicados a concreto ou silicone; ou junção de camadas por fenômeno

térmico (TRB – do inglês *thermal reaction bonding*), como fusão e solidificação, largamente aplicado em polímeros termoplásticos e seus compósitos.

Além disso, a nomenclatura da norma também engloba a abreviação do tipo e o nome de material aplicado, assim considerando a nomenclatura ISO/ASTM 52900:2021 para a categorização completa de um processo de manufatura aditiva do ABS por meio de um bico extrusor aquecido seria dada por MEX-TRB/P/ABS (Figura 2.1), onde P representa o tipo de material, no caso um material polimérico [19].

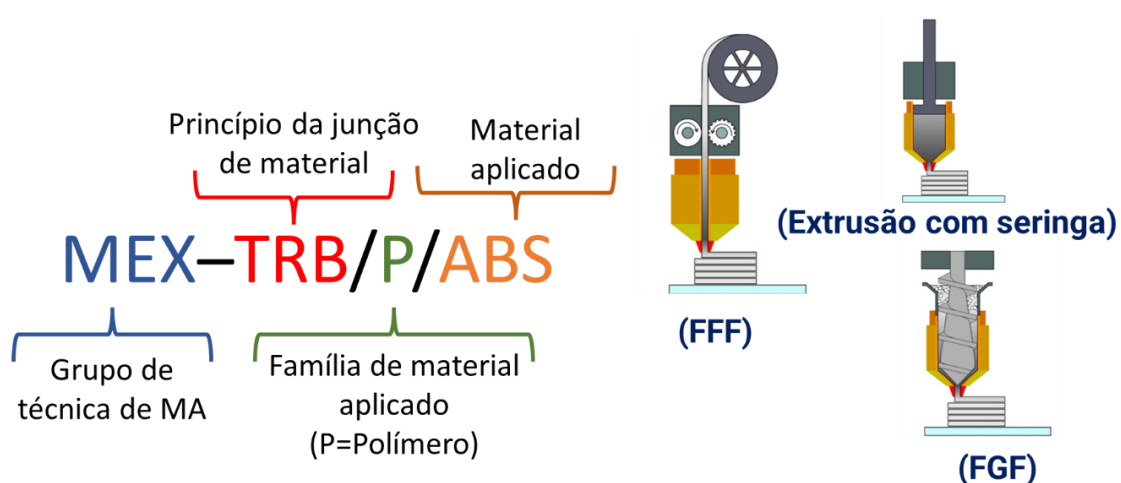


Figura 2.1 – Nomenclatura dos processos de manufatura aditiva conforme a ISO/ASTM 52900:2021 [19] e diferentes processos que recebem o mesmo nome de acordo com a norma [20].

É importante ressaltar que apesar de detalhada a nomenclatura proposta pela norma ISO/ASTM 52900:2021 [19], ainda necessita de aprimoramento, uma vez que diferentes processos recebem a mesma nomenclatura, como mostrado na Figura 2.1, onde os processos de fabricação por fusão de filamento (FFF), fabricação por fusão de grânulos (FGF) e de extrusão com seringa de ABS são designados pela mesma nomenclatura: MEX-TRB/P/ABS. Reforçando que a manufatura aditiva é um campo de pesquisa em constante evolução e que as normas são aperfeiçoadas conforme surgem novos campos.

Dentre os processos de MEX-TRB, o mais aplicado atualmente para polímeros termoplásticos e compósitos de matriz termoplástica é o processo de

FFF, também conhecido como FDM® (do inglês - *fused deposition modeling*) [21]. Esse processo consiste, de forma simplificada, em partir de um modelo tridimensional digital em CAD (do inglês - *Computer Aided Design*), fatiá-lo em camadas e programar a execução das mesmas em uma impressora 3D por meio de comandos baseados em um sistema de coordenadas (G-code).

No processo de FFF, a construção da peça inicia-se com um filamento de material polimérico, que passa por um bico extrusor aquecido, onde esse filamento é amolecido ou fundido e depositado em uma superfície, que possui temperatura inferior comparada ao bico extrusor, onde a peça se solidifica. Esse processo é repetido diversas vezes, onde é depositada uma camada sobre a outra, dando forma ao produto [1,21]. O processo de FFF apresenta diversas vantagens frente a outros processos de manufatura convencionais, como: variedade em materiais para alimentação, versatilidade de forma, possibilidade de ajustar densidade da peça com ajustes de preenchimento e ausência de ferramental específico para cada produto. Em contrapartida, também possui diversos desafios e limitações, como baixa qualidade superficial dependente do diâmetro do bico extrusor e do comportamento viscoelástico do polímero, apresenta velocidade de construção lenta, e propriedades mecânicas inferiores altamente anisotrópicas, quando comparado aos processos tradicionais, como moldagem por injeção, por exemplo [2].

Ainda nesse contexto, uma breve comparação entre os processos de FGF e de extrusão com seringa com o processo FFF é interessante, pois esses processos foram desenvolvidos para contornar algumas das desvantagens do processo de FFF [22]. O processo de FFF frente ao de FGF tem como vantagens: equipamentos de baixo custo, melhor resolução e maior velocidade de fabricação. Por outro lado, o processo de FGF permite processamento de um maior volume de material e possui menor limitação com os tipos de materiais base (permitindo aplicação de uma elevada gama de materiais). Os filamentos comerciais utilizados para o processo de FFF são produzidos com uma quantidade limitada de tipos de polímeros sendo necessário o desenvolvimento de filamentos que apresentem propriedades requeridas para aplicações mais avançadas, o que pode tornar esse processo menos interessante em alguns

cenários. O processo de extrusão com seringa frente ao FFF apresenta como vantagens a melhor precisão e a não necessidade de filamentos, no entanto, é mais lento e é realizado em equipamentos de alto custo.

Apesar das limitações, atualmente os processos de manufatura aditiva estão sendo aplicados em diversas indústrias, com destaque em indústrias de maior desenvolvimento tecnológico, como a indústria aeroespacial [17,18]. Além das vantagens dos processos de manufatura aditiva já citadas, a possibilidade praticamente ilimitada de modificações no formato e geometria das peças associada a agilidade de produção tornam esse processo mais atraente frente ao processo de moldagem por injeção, pois não é incomum componentes internos das aeronaves sofrerem modificações durante a execução dos projetos ou adaptações ao longo da sua vida útil [17]. Na indústria em geral, a manufatura aditiva tem atraído grande interesse também na área de manutenção, reduzindo o tempo de espera por peças de reparo.

Além de apenas possibilitar inovações na produção de peças, atualmente, o desenvolvimento de novos materiais para filamentos de FFF é um campo de pesquisa em expansão [1], sendo que os nanocompósitos ocupam uma posição de destaque conferindo diferentes propriedades ao filamento polimérico e ampliando sua gama de aplicações [1,12,15].

2.2 Nanocompósitos de matriz polimérica

Compósitos podem ser definidos como uma mistura racional de materiais, a partir da junção de materiais de classes diferentes, que possuam características complementares e com objetivo de alcançar propriedades que não seriam possíveis com a aplicação individual desses materiais [5]. Em geral, compósitos são formados por uma fase contínua denominada de matriz e uma fase dispersa (reforço ou carga), com suas propriedades fortemente influenciadas pela interface/interfase entre elas [5].

Os termos nanocompósito ou compósito nanoestruturado, em especial, são referentes a uma família de materiais multifásicos que em sua constituição possuem ao menos um de seus componentes com uma de suas dimensões em escala nanométrica (até 100 nm). Esses componentes, também chamados de

nanocargas, geralmente são utilizados como reforço e apresentam propriedades de interesse diferentes das propriedades da matriz onde estão dispersas [5,23]. As propriedades de um nanocompósito são provenientes das características intrínsecas das nanocargas utilizadas (como por exemplo: área superficial e a geometria), da interação das nanocargas com a matriz, das interações entre as nanocargas, da distribuição e dispersão desse material na matriz polimérica [24].

As matrizes poliméricas podem ser termoplásticas, termorrígidas ou elastoméricas. Em especial, para o desenvolvimento de filamentos para o processo de FFF são utilizadas matrizes termoplásticas.

No desenvolvimento de nanocompósitos, as matrizes termoplásticas conferem leveza, processabilidade e ductilidade ao material, enquanto as nanocargas permitem alcançar as propriedades desejadas com menor concentração em relação às cargas convencionais, o que se caracteriza como vantagem frente aos compósitos tradicionais e possibilita a manutenção da baixa massa específica da matriz no material [5,7,11,25]. As nanocargas carbonosas como CB, GNP e MWCNT têm ganhado atenção de pesquisadores e da indústria. Essas nanocargas são especialmente atrativas para aplicações onde se busca blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) [5,26,27], como, por exemplo, para carcaças (invólucro protetor) de circuitos embarcados em aeronaves e de componentes eletrônicos.

2.2.1 Nanomateriais Carbonosos

Os nanomateriais baseados em carbono hibridizado da forma sp^2 e geometria hexagonal, como o grafeno, os nanotubos de carbono (CNT – do inglês *carbon nanotubes*) e o CB, apresentam algumas características em comum, além de uma variedade de especificações e propriedades diferentes associadas à sua disposição tridimensional, morfologia e pureza (Figura 2.2). Os nanomateriais carbonosos são estáveis termodinamicamente, leves, e conferem aos materiais poliméricos algumas características quando adicionados, como, por exemplo, aumento da resistência mecânica e proteção contra a radiação UV. No entanto, cada um desses nanomateriais possui características únicas que são discutidas e brevemente comparadas a seguir.

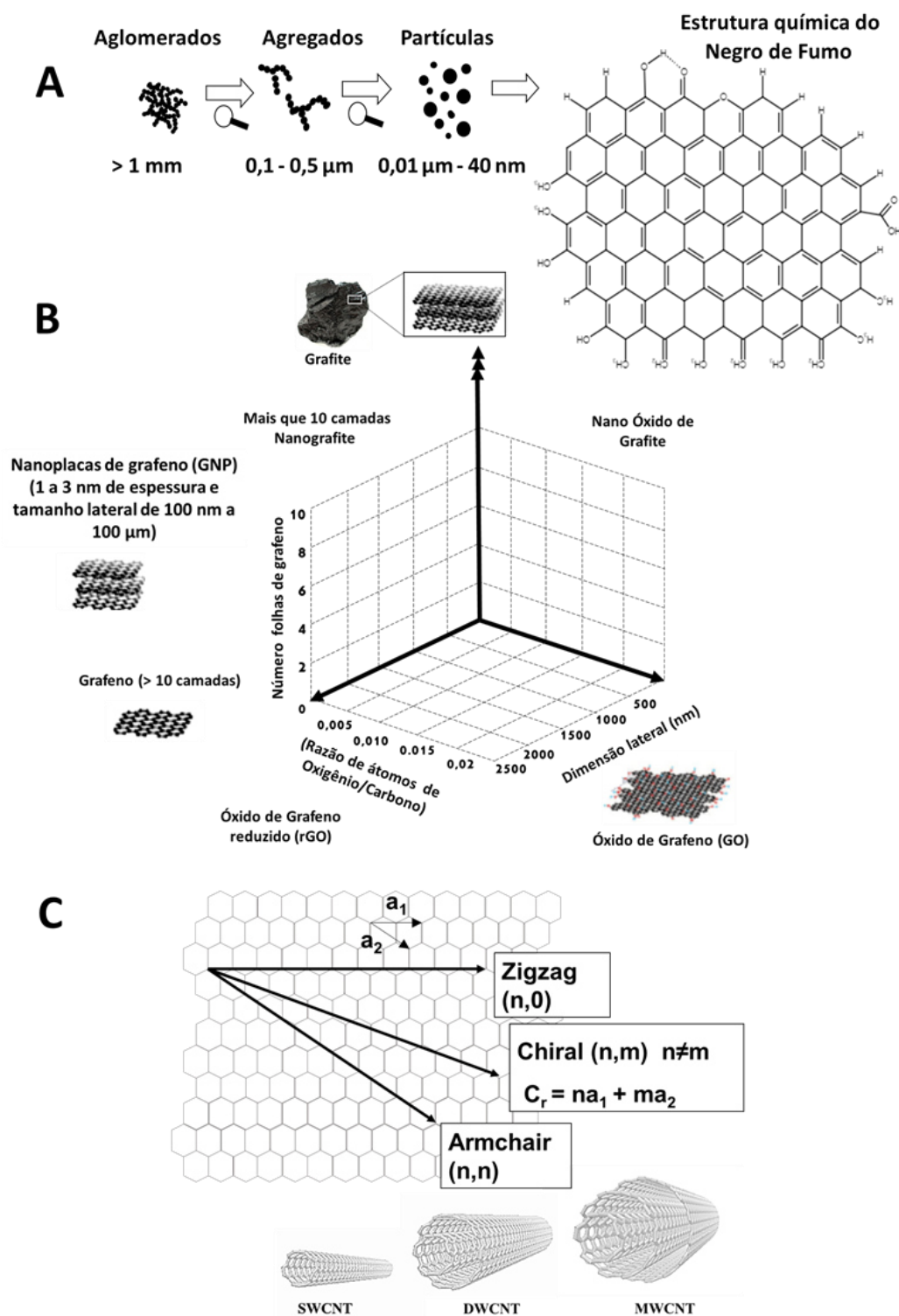


Figura 2.2 – Principais nanomateriais carbonosos, esquematização da morfologia: (A) negro de fumo [28], (B) materiais relacionados ao grafeno, e (C) nanotubos de carbono [29].

O CB é a carga carbonosa mais aplicada industrialmente no reforço de elastômeros, como agente de reforço, corante e agente antiestático [30]. O consumo e produção de CB estão fortemente vinculados ao consumo de elastômeros, sendo esta sua principal aplicação comercial. Os CB comerciais são produzidos por meio da pirólise controlada de gases e óleos (fontes de carbono), que é comumente realizada em fornos/reatores, onde a fonte de carbono sofre combustão incompleta e resfriamento [5,28,30].

A estrutura primária dos CB consiste em esferas, onde os átomos de carbono se organizam em planos de forma semelhante ao grafite e com adição de grupos oxigenados em sua superfície (Figura 2.2 A). Essas partículas possuem dimensões na ordem de 10 a 100 nm, e se unem formando estruturas conhecidas como agregados e aglomerados [28]. Atualmente, existem quatro principais modelos propostos para como esses planos estão arranjados dentro das esferas de CB, sendo eles: camadas dobradas estendidas, cristalitos (estrutura turbostrática), modelo das imperfeições (ou distorções) e modelo paracristalino [30]. Estes modelos não existem em contradição, cada um retrata em certo grau as características principais das esferas de CB (Figura 2.2 A).

O CB combina baixo custo com excelentes propriedades, no entanto, para se alcançar propriedades como condutividade elétrica adequada em matrizes termoplásticas, é necessária a adição de teores muito elevados de CB, em torno de 15 a 20% em massa [5,28], o que pode comprometer as propriedades mecânicas e reológicas dessas matrizes. Esse comportamento se deve principalmente à forma como o CB se dispõe na matriz polimérica, sua baixa razão de aspecto e a baixa condutividade elétrica desse material (1 a 100 S/cm) comparado a outros nanomateriais de carbono. Neste sentido, a utilização de grafeno (ou materiais relacionados ao grafeno) e MWCNT tem ganhado atenção, devido à menor concentração necessária desses materiais para se alcançar um ganho significativo em propriedades mecânicas, elétricas e reológicas, quando comparados a CB e outras cargas como nanopartículas metálicas [5,7,11,25,31].

O grafeno é composto por uma única camada de átomos de carbono ligados com hibridização sp^2 , dispostos como hexágonos em um plano de espessura atômica, sendo considerado um nanomaterial 2D (Figura 2.2 B). Esse

material exibe excelentes propriedades ao longo desse plano, como elevada condutividade térmica ($\sim 4000 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), elevada condutividade elétrica ($10^2 - 10^4 \text{ S/cm}$) e elevada resistência mecânica (módulo elástico teórico de $\sim 1 \text{ TPa}$), além de ser flexível e transparente [5,11,25,32,33]. Pesquisas sobre formas de produção em massa e produtos que levem o grafeno ao mercado já ocorrem desde 2004, ano em que o grafeno foi isolado pela primeira vez [33]. Atualmente, a tecnologia do grafeno é uma realidade, e este material está sendo comercializado em diversas formas, também conhecidas como materiais relacionados ao grafeno, como em GNP, óxido de grafeno - GO (do inglês *graphene oxide*), e óxido de grafeno reduzido - rGO [34]. As formas comerciais dos materiais relacionados ao grafeno podem ser classificadas de acordo com três principais parâmetros: a razão entre átomos de oxigênio e carbono (O/C), sua dimensão lateral e espessura (ou número de camadas) (Figura 2.2 B) [34].

Dentre os materiais relacionados ao grafeno, as GNP destacam-se para a produção de nanocompósitos de matriz termoplástica devido à sua obtenção facilitada a partir da esfoliação de grafite natural em meio líquido e à sua compatibilidade com processos industriais, como extrusão e moldagem por injeção [35]. Estruturalmente, as GNP consistem em pequenas placas com espessura entre 1 e 3 nm (representando até 10 camadas de grafeno empilhadas) e dimensões laterais que variam de 100 nm a 100 μm [36] (Figura 2.2 B). As GNP são nanocargas multifuncionais, sua adição em uma matriz polimérica pode promover significativamente as propriedades dessa matriz, como a estabilidade térmica, auxiliar no processamento atuando com lubrificante, aumentar a resistência mecânica, proteger a matriz contra a radiação ultravioleta e conferir propriedades elétricas e eletromagnéticas à matriz [8,29,37,38]. Em geral, os processos *top-down* de produção das GNP também geram em grande quantidade ($\sim 80\%$) as nanoplacas de grafite (ou nanografite) em escala nanométrica (espessura $< 100 \text{ nm}$), que apresentam mais de 10 camadas empilhadas [35].

Os CNT são outro tipo de nanoestrutura alotrópica de carbono e podem ser compreendidos como folhas de grafeno enroladas na forma de um tubo com diâmetro na escala nanométrica e comprimento na escala micrométrica. Os CNT

vêm ganhando destaque para aplicações em matrizes poliméricas por sua fácil produção e funcionalização (Figura 2.2 C) [5]. Há três diferentes configurações possíveis de CNT, sendo *Armchair*, *Zig-zag* e *Chiral*, e estas ocorrem em função da forma como a folha de grafeno é enrolada. Além disso, o número de camadas dos CNT também pode variar, de forma que se denomina SWCNT (do inglês *Single Walled Carbon Nanotube*) os que possuem uma única camada, DWCNT (do inglês *Dual Walled Carbon Nanotube*) aos que possuem duas camadas, e MWCNT os de várias camadas [32,39]. As extremidades também dão origem a outra variedade de nanotubos, onde podem ter suas extremidades abertas ou fechadas por meio fulereno.

Assim como as GNP, os CNT são atrativos como nanocargas na produção de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho, devido às suas propriedades de elevada resistência química, estabilidade térmica, elevada resistência mecânica, elevada condutividade elétrica e térmica similares às do grafeno no sentido axial [5]. As propriedades dos CNT, em geral, variam de acordo com configuração, quantidade de camadas, diâmetro, comprimento e presença de defeitos na estrutura [25]. Os MWCNT têm um balanço de custo e benefício superior aos outros para aplicação em nanocompósitos e desempenho para EMI SE [40].

Realizando-se um breve comparativo entre a utilização de GNP e CNT, tem-se por um lado que a adição de GNP, ou outras formas de grafeno, apresenta como vantagens seu potencial menor custo de fabricação, que pode ser realizada por esfoliação do grafite, o que torna sua fabricação mais barata quando comparada com outros materiais de alta performance à base de carbono, como os CNT [41]. A adição de GNP aumenta de forma pouco significativa a viscosidade do polímero fundido/amolecido, devido a uma elevada tendência a se alinharem no sentido do fluxo, podendo atuar como lubrificantes [37]. Isto permite que sejam adicionados maiores percentuais desse material permitindo teores de até 20% em massa [25], sem comprometer a processabilidade do material, que é um fator crítico para o desenvolvimento de materiais para FFF [3,4]. Os CNT, por sua vez, exibem como vantagem um menor percentual

necessário (em geral, entre 0,5 - 2% em massa) para obtenção de propriedades elétricas e mecânicas (menor limite de percolação) em relação às GNP [25].

2.2.2 Preparação de nanocompósitos de matriz polimérica

A preparação de nanocompósitos de matriz termoplástica, CB, GNP ou CNT pode ser realizada principalmente por 3 métodos, são eles: solução, polimerização *in situ* e por mistura no fundido [5,33,39]. Os métodos de solução e polimerização *in situ* possibilitam elevado grau de dispersão, porém, tem como limitação o uso de solventes e sua produção é restrita à escala laboratorial. O método de mistura no fundido é em geral preferido por seu menor impacto ambiental e possibilidade de escalar o processo de preparação para indústria com o parque de equipamento tradicional para a conformação de polímeros [5,33,39].

Em contrapartida, um dos desafios da aplicação desse método, para a produção de nanocompósitos, está em alcançar dispersão e distribuição das nanocargas de maneira adequadas na matriz, uma vez que, essas nanocargas tendem a se aglomerar na matriz durante o processo, devido a diversos fatores como, por exemplo, a elevada razão de aspecto, a afinidade química entre as nanocargas, e a incompatibilidade química com a matriz [5,25], o que torna o processo de dispersão e distribuição um desafio científico e tecnológico ainda mais relevante, pois, na indústria, esses materiais após sua preparação geralmente são submetidos a outros processos de conformação, como o processo de moldagem por injeção [42].

2.2.3 ABS

O ABS é um dos polímeros mais aplicados no processo de FFF [1] e nas indústrias automotiva e de eletroeletrônicos [43]. Este material é um copolímero de estireno (entre 20 a 60% da composição), acrilonitrila (20 a 30% da composição) e butadieno (20 a 50%). Apresentando uma microestrutura multifásica, geralmente, microscopicamente composta por partículas de polibutadieno (PB) em uma matriz de SAN (copolímero de estireno e acrilonitrila) [44] (Figura 2.3). As partículas de PB tornam o ABS resistente ao impacto,

enquanto, a matriz de SAN confere resistência química e térmica, provenientes dos grupos de acrilonitrila, associadas à rigidez e a facilidade no processamento, decorrentes dos grupos de estireno. Logo, as propriedades do ABS variam em função da concentração de cada um dos monômeros utilizados em sua síntese, o que pode ser esquematicamente exemplificado no diagrama ternário dos monômeros [44].

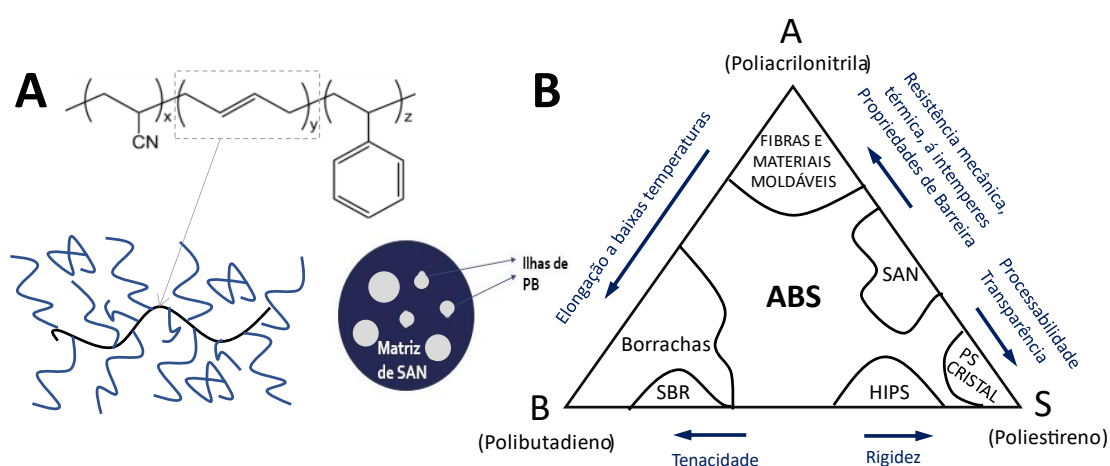


Figura 2.3 – (A) Estrutura química, molecular e morfologia, e (B) diagrama ternário do copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Fonte: Baseado em [45] .

De forma geral, a produção de compósitos de matriz de ABS para a preparação de filamentos para o processo de FFF tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos filamentos, além de contornar algumas limitações deste processo [3]. Os trabalhos neste sentido podem ser esquematicamente divididos em função do tipo de carga (ou reforço), que utilizam partículas metálicas, fibras curtas, fibras contínuas e as nanocargas carbonosas [3], onde a maioria dos trabalhos busca adicionar propriedades aos filamentos, como condutividade elétrica e características eletromagnéticas funcionais, além de promover as propriedades mecânicas.

2.3 Comportamentos eletromagnético dos materiais

Com os avanços tecnológicos atuais, o ser humano faz uso cada vez mais intenso e constante de eletroeletrônicos em seu cotidiano. Esses equipamentos aplicam conceitos físicos fundamentais para seu funcionamento, que envolvem fenômenos eletromagnéticos [46]. De forma geral, a compreensão desses fenômenos se dá principalmente por meio das equações constitutivas (relacionadas ao comportamento da matéria) (equações 2.1 a 2.3) e as quatro equações de Maxwell (2.4 a 2.7).

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = (\epsilon' - j\epsilon'')\vec{E} \quad (2.1)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = (\mu' - j\mu'')\vec{H} \quad (2.2)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = (\sigma' - j\sigma'')\vec{E} \quad (2.3)$$

Nas equações constitutivas $\vec{D}$ representa o fluxo do campo elétrico, ϵ a permissividade elétrica do meio, que é uma propriedade de natureza complexa e que pode ser escrita como $(\epsilon' - j\epsilon'')$, $\vec{E}$ é o campo elétrico, $\vec{B}$ representa o fluxo do campo magnético, μ representa a permeabilidade magnética do meio, $\vec{H}$ representa o campo magnético, $\vec{J}$ representa a densidade do fluxo de corrente elétrica e σ representa a condutividade elétrica do meio. Todas as equações constitutivas descrevem a resposta de um meio (material) estimulado por campos elétricos ou magnéticos, dessa forma ϵ , μ e σ representam propriedades fundamentais da matéria em nível macroscópico (soma de todas as contribuições microscópicas) [46]. É interessante observar que essas propriedades podem ser descritas da forma complexa, uma vez que a maioria dos materiais reais pode apresentar perdas e as suas propriedades são dependentes das características dos campos incidentes (por exemplo, frequência de oscilação e amplitude).

Além das equações constitutivas, o comportamento eletromagnético é sintetizado pelas equações de James Clerk Maxwell (1873) [46] (equações 2.4 a 2.7). Essas quatro equações podem ser descritas de forma diferencial (à esquerda) e integral (à direita).

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = q \quad \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{A} = \iiint_V \rho \, dV \quad (2.4)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \oint_S \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0 \quad (2.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \iint_A \vec{B} \cdot d\vec{A} \quad (2.6)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_c - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = \iint_A \left(\vec{J}_c - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \cdot d\vec{A} \quad (2.7)$$

A equação 2.4 é conhecida como Lei de Gauss, onde $\vec{\nabla}$ é o operador nabla referente ao divergente ou ao rotacional da função, q a carga total e ρ a densidade de carga distribuída em um volume V , essa equação relaciona a densidade de fluxo elétrico, em uma dada superfície de área ($\vec{A}$) no espaço como dependente da carga elétrica presente. A equação 2.5 é conhecida como Lei de Gauss-Ampère para o magnetismo, e indica a não existência de monopolos magnéticos, ou seja, o fluxo magnético em uma superfície no espaço é nulo (a quantidade que de linhas de campo entrando é igual a densidade de linhas saindo) [46].

A equação 2.6 é conhecida como Lei de Indução de Faraday, e relaciona variações espaciais no campo elétrico com o surgimento de fluxo magnético em função do tempo. E a equação 2.7, é conhecida como Lei de Indução de Ampère generalizada, e analogamente a equação anterior relaciona variações no espaciais no campo magnético resulta no surgimento de uma corrente de deslocamento ($\vec{J}_c$) e uma variação do fluxo elétrico em função do tempo [46].

Os fenômenos eletromagnéticos podem ser divididos do pontos de vista de engenharia em: teoria dos circuitos, que descrevem a resposta de linhas de transmissão de campo elétrico onde o comprimento de onda aplicado é muito maior que a linha de transmissão ou circuito; teorias de propagação de ondas eletromagnéticas, que envolvem o comportamento das ondas e sua interação com a matéria considerando a resposta macroscópica da matéria, e não sua natureza corpuscular; e a teoria de óptica, uma vez que a luz também é uma onda eletromagnética. Do ponto de vista da ciência e engenharia de materiais, alguns conceitos mais importantes envolvem a correlação de características do

material em nível atômico, de rede cristalina e microestrutural com sua resposta frente a esses estímulos eletromagnéticos, majoritariamente descrita por meio das equações constitutivas.

2.3.1 Permissividade Elétrica

Avançando um pouco na compreensão das equações constitutivas tem-se a permissividade elétrica, descrita na equação 2.1, que é o coeficiente que relaciona a resposta de densidade de fluxo elétrico com o campo elétrico aplicado [47,48]. De forma simplificada, essa propriedade pode ser compreendida como a capacidade de um dado material de se polarizar em resposta a um campo elétrico aplicado [47,48]. Em geral, essa propriedade é apresentada como relativa (ϵ_r) (forma adimensional), pois é calculada como uma razão com a permissividade do vácuo (ϵ_0), aproximadamente $8,85 \times 10^{-12}$ F/m. Adicionalmente, devido à sua característica intrínseca relacionada à polarização, a permissividade elétrica também pode ser descrita em função de outra propriedade, a susceptibilidade elétrica (χ_e) como: $\epsilon_r = 1 + \chi_e$.

A natureza complexa da permissividade elétrica [46] é discutida a partir de modelos clássicos de Debye [49] e do modelo de Lorentz [50], que consideram fenômenos de resposta em fase (armazenamento de energia) e fora fase (amortecimento ou dissipação de energia). Os conceitos aplicados nesses modelos são valiosos para a compreensão da permissividade elétrica, pois encaram a permissividade em função das interações entre os núcleos e os elétrons, e a resposta macroscópica como somatório das respostas de polarização individuais desses sistemas. Logo, essa propriedade depende de características intrínsecas do material, como a capacidade de se polarizar, a mobilidade de cargas, e a microestrutura (principalmente no caso de materiais heterogêneos como os compósitos). Ao mesmo tempo, essa propriedade é fortemente dependente das características do campo incidente (intensidade e frequência), que resultam em diferentes fenômenos de interação onda-matéria, como mostrado na Figura 2.4.

Os principais fenômenos de polarização são: a polarização interfacial, a polarização de dipolo, a polarização iônica, a polarização atômica e a polarização

eletrônica [51], cada um ocorrendo em um determinado intervalo de frequências em função da natureza física de consumo energético necessário de cada fenômeno (Figura 2.4).

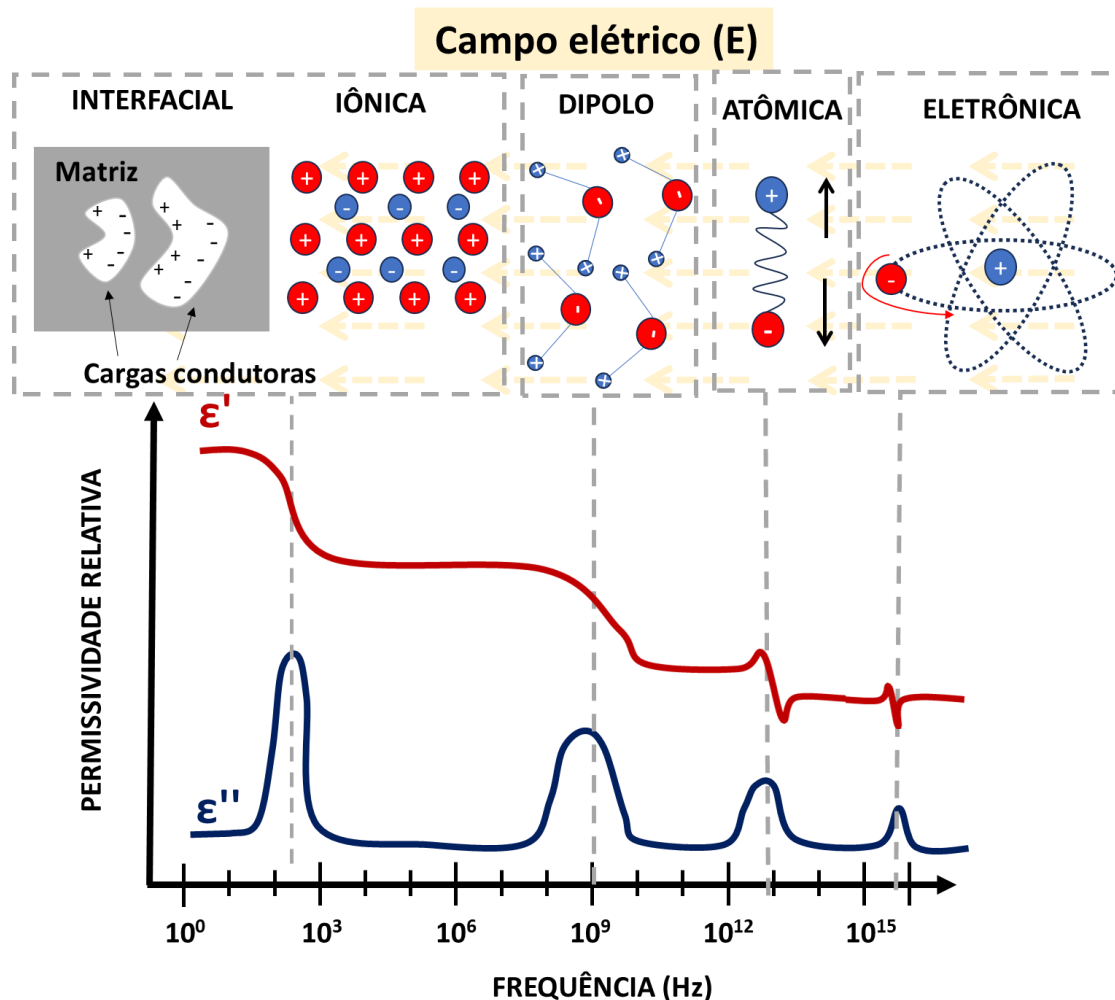


Figura 2.4 – Permissividade em função da frequência e diferentes fenômenos de polarização. Fonte: Autor.

A polarização interfacial, também conhecida como polarização por separação de cargas, ocorre majoritariamente para materiais heterogêneos, como compósitos, mas também é observada em materiais homogêneos que possuam regiões com diferentes comportamentos elétricos, como, por exemplo, cerâmicas semicondutoras, que possuem grãos e contornos de grão com características distintas. Nesse tipo de polarização, os portadores de carga

presentes em domínios de maior mobilidade (como os aditivos ou fases condutoras do compósito) se deslocam durante a aplicação do campo elétrico e se acumulam nas interfaces (superfícies de fronteira) com as regiões de menor condutividade, geralmente a matriz polimérica, promovendo a polarização interfacial. A partir dessa polarização, ao ser retirado ou invertido o campo elétrico, há dissipação de energia por esses portadores de carga, que retornam as suas posições de equilíbrio. Esse tipo de polarização ocorre em tempos de relaxação maiores, sendo mais comum em baixas frequências, porém dependendo da morfologia e características dos materiais no sistema [51].

A polarização do tipo dipolo ocorre para meios que tenham dipolos elétricos permanentes em sua estrutura atômica, como moléculas de água. Dessa forma ao serem aplicados campos elétricos esses dipolos se orientam (polarizam) na direção do campo aplicado. Ainda para as moléculas de água esse fenômeno ocorre na faixa de frequência de micro-ondas e está relacionado ao aquecimento dos alimentos nos fornos de micro-ondas.

A polarização iônica ocorre majoritariamente para cerâmicas e outros sólidos iônicos que possuem íons simetricamente distribuídos em sua estrutura cristalina. Ao serem estimulados pelo campo elétrico, os cátions e ânions são atraídos para posições opostas e fora das posições de equilíbrio, causando um deslocamento eletrônico local na rede. Esse tipo de polarização dá origem a elevada permissividade real (ϵ'), também chamada de constante dielétrica, e explica por que esses materiais são muito usados na produção de capacitores.

Por fim, a polarização atômica que é geralmente associada a frequências altas em torno de 10^{17} Hz, pois requer elevada energia, esse tipo de polarização pode ser simplificado como distorções nos orbitais eletrônicos mais externos dos átomos (nuvem eletrônica), gerando dipolos formados pelo núcleo com carga positiva e a nuvem eletrônica distorcida com carga negativa [51].

A compreensão a respeito de ϵ_r é de grande importância, pois a componente real (ϵ') se correlaciona aos fenômenos de polarização e a capacidade do material em armazenar cargas, e a componente imaginária (ϵ'') se correlaciona com a dissipação de energia no material. Como resultado, para materiais diamagnéticos e paramagnéticos, em geral, a capacidade de um

material em dissipar energia internamente é majoritariamente relacionada à tangente de perda (ϵ''/ϵ') [23].

2.3.2 Permeabilidade Magnética

A permeabilidade magnética, como descrita na equação 2.2, é o coeficiente que relaciona a resposta de densidade de fluxo magnético em um material (meio) em função de um campo magnético aplicado. Analogamente à permissividade, essa propriedade é de um material ou um meio, de interagir com um campo magnético externo (armazenando ou dissipando a energia do campo). Essa propriedade também é comumente discutida como permeabilidade relativa (μ_r) que é adimensional, pois é a divisão da resposta de um meio pela permeabilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m). Além disso, pode-se discutir a μ_r em termos de susceptibilidade magnética (χ_m) como: $\mu_r = 1 + \chi_m$.

Contudo, os fenômenos envolvendo a permeabilidade são consideravelmente mais raros na natureza em relação aos fenômenos envolvendo a permissividade e as polarizações, uma vez que a maior parte dos materiais/meios é diamagnéticos ou paramagnéticos, e poucos são ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou antiferrimagnéticos. O comportamento magnético apresentados por esses materiais advêm do nível quântico e estrutural desses materiais, que apresentam elétrons com spins desemparelhados ou assimetria de carga em suas células unitárias, resultando em momentos magnéticos atômicos. Os compostos (ligas metálicas e cerâmicas) com átomos de ferro em sua composição são os materiais mais usados para essa finalidade, pois esse é elemento natural mais recorrente com esse tipo de comportamento [51].

De volta à permeabilidade magnética, assim como na permissividade, podem ocorrer alguns fenômenos que levam a perda magnética (dissipação de energia envolvendo a permeabilidade - μ''). Os mais comuns entre esses fenômenos são a perda por histerese magnética, perdas por corrente parasita e a perda residual [51].

A perda por histerese magnética ocorre devido à movimentação dos domínios magnéticos e rotação dos momentos magnéticos na presença de um

campo magnético. A perda por corrente parasita ocorre devido ao fenômeno de ressonância magnética, onde um campo magnético alternado aplicado gera um momento magnético nos átomos, que, por sua vez, gera uma corrente induzida no interior do material, que dissipa parte da energia do campo aplicado. Por fim, a perda residual ou ressonância nas paredes ocorre majoritariamente em baixas frequências e quando os domínios magnéticos no interior de um material que possuem direções diferentes se alinham na direção do campo. Nesse cenário, os domínios que já se apresentam alinhados tendem a crescer e na direção oposta diminuir atingindo maior magnetização, nas paredes (fronteiras) entre os domínios a movimentação pode causar flutuações térmicas, movimentações de íons e ressonância que levam à dissipação de energia [51].

No caso dos materiais à base de carbono, que são o foco deste trabalho, a resposta eletromagnética é majoritariamente associada a fenômenos da permissividade e condutividade elétrica, pois tanto o polímero quanto as cargas condutoras utilizadas são materiais não magnéticos.

2.3.3 Condutividade elétrica

Com base na teoria de circuitos, a condutividade elétrica (σ) de um material pode ser compreendida como a facilidade de um material/sistema em transmitir/conduzir corrente elétrica (linhas de campo de corrente elétrica). Essa propriedade é inversamente proporcional à resistividade elétrica (ρ), que representa a capacidade de um material em resistir à passagem de corrente elétrica, e é descrita na Lei de Ohm (equação 2.8), que pode ser também expressa da seguinte forma [52]:

$$U = R i = \left(\rho \cdot \frac{t}{A_r} \right) i = \left(\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{t}{A_r} \right) i \quad (2.8)$$

Onde U é a tensão (ou diferença de potencial) aplicada dada em Volts (V), R representa a resistência elétrica em Ohm (Ω), i representa a corrente elétrica aplicada em Ampères, ρ representa a resistividade elétrica para um material dada em Ω multiplicado por unidade de comprimento (por exemplo $\Omega \cdot \text{cm}$), t é a espessura do material sob teste, A_r é a área de aplicação do campo elétrico, e σ

é condutividade elétrica dada em Siemens dividido por unidade de comprimento (S/cm) [52].

O comportamento elétrico dos materiais é em geral classificado em função de sua condutividade/resistividade elétrica como: condutores, isolantes e semicondutores [23,38]. Os materiais condutores possuem valores de condutividade elétrica acima de 10^2 S/cm, que em geral são provenientes do movimento de elétrons livres (cargas negativas) em sua estrutura, geralmente associados à ligação metálica e ou covalente do tipo π (apresentada em ligações químicas em orbitais com hibridização dos tipos sp e sp^2). Nos materiais isolantes ou dielétricos, por outro lado, os elétrons possuem pouca ou nenhuma mobilidade de longo alcance, estando fortemente ligados, como ocorrem em ligações covalentes do tipo σ e em ligações iônicas, apresentando valores de condutividade elétrica abaixo de 10^{-10} S/cm [23,38].

Por sua vez, os materiais semicondutores apresentam valores de condutividade elétrica intermediários (entre 10^{-10} a 10^2 S/cm), e diferentes mecanismos possíveis de condução. Nos semicondutores iônicos (intrínsecos), em geral, a condutividade elétrica é correlacionada ao movimento de cargas positivas (vacâncias) e de cargas negativas (pares de elétrons). No caso de semicondutores extrínsecos, como os CPC poliméricos, nota-se uma tendência a fenômenos de polarização interfacial decorrentes de sua morfologia, constituída geralmente por uma matriz dielétrica com cargas condutoras dispersas. Por conseguinte, o comportamento elétrico depende tanto da frequência quanto de propriedades do campo elétrico incidente, ativando-se diferentes tipos de mecanismos, como a polarização de dipolos, polarização espacial (ou interfacial) de cargas, orientação eletrônica e a polarização iônica [23,38].

A Figura 2.5 esquematiza o comportamento elétrico de materiais de acordo com as diversas teorias.

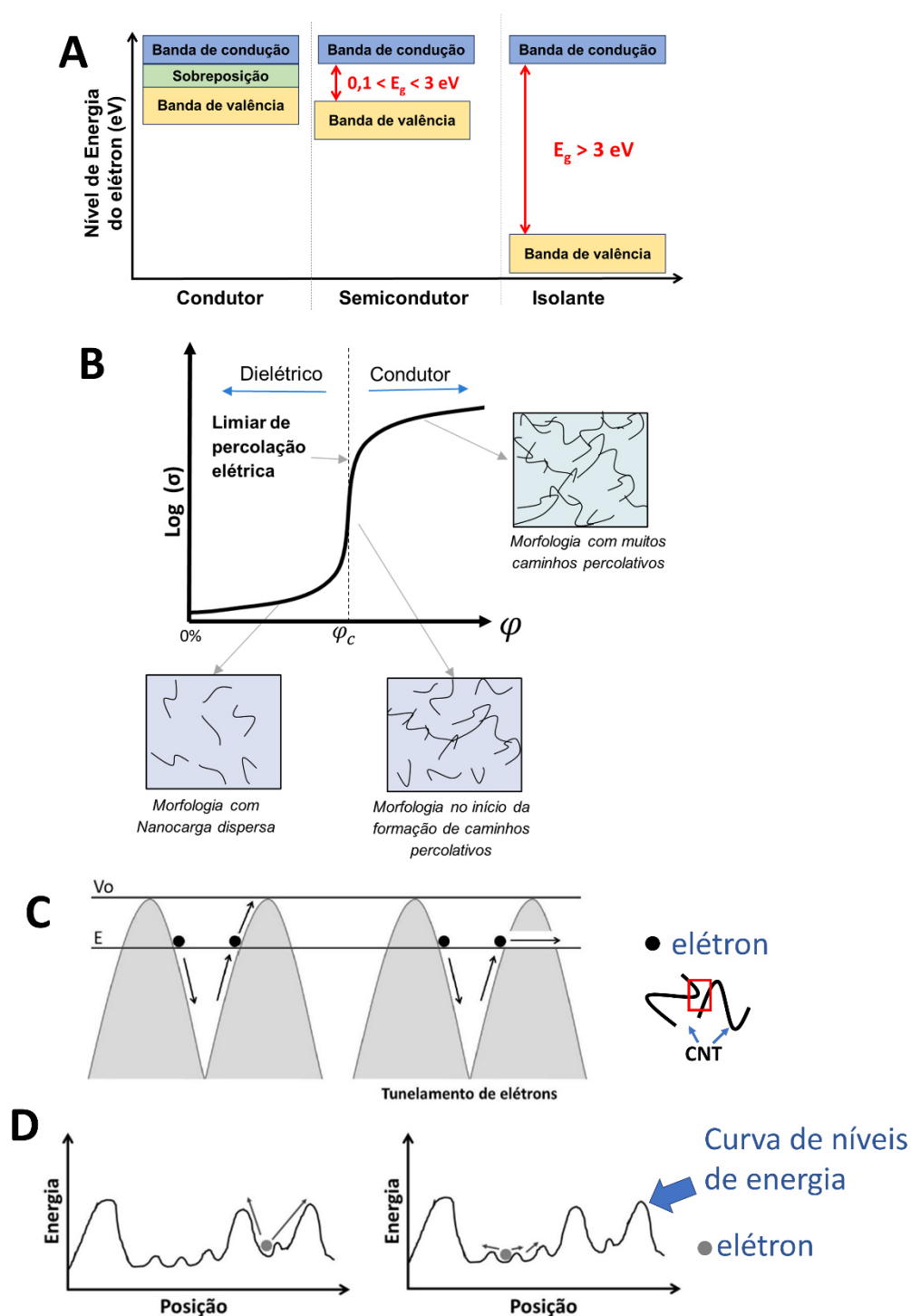


Figura 2.5 – (A) Teoria do *band gap* [53], (B) Teoria da percolação elétrica [29], (C) Representação esquemática da teoria do tunelamento - *Tunneling* e (D) Representação esquemática da teoria do salto - *Hopping* [52].

Para materiais homogêneos, a teoria de bandas de condução foi baseada na teoria dos orbitais eletrônicos da mecânica quântica, e correlaciona a condutividade/resistividade elétrica de um material a partir de sua estrutura [53], mostrada na Figura 2.5(A). De forma simplificada, essa teoria prevê a existência de níveis de energia (ou bandas de energia) que possibilitam a mobilidade dos elétrons, estabelecendo uma correlação com a energia dos elétrons nos orbitais mais externos (camada de valência) dos átomos que compõe o material. No caso dos materiais condutores (como os metais) há uma sobreposição dessas bandas, o que pode ser compreendido como a maior parte dos elétrons livres e com alta mobilidade. Para os materiais isolantes, há um distanciamento de níveis de energia muito significativo entre essas duas bandas (*energy gap* – E_g), que usualmente é expresso como maior que 3 eV, sendo assim, esses elétrons (geralmente em ligações covalentes do tipo sigma ou iônicas) dificilmente são excitados para a banda de condução. Os semicondutores também possuem E_g , porém com valores menores sendo necessária menor quantidade de energia para promover os elétrons para a banda de condução [53].

Para materiais heterogêneos, como os CPC, que são compostos de materiais com diferentes comportamentos elétricos, a resposta é fortemente influenciada pela concentração das cargas condutoras e por sua morfologia (disposição das cargas na matriz), comportamento que é tradicionalmente descrito pela teoria da percolação elétrica [38], como esquematizado na Figura 2.5(B). De acordo com essa teoria, a partir de uma fração volumétrica crítica (φ_c), a condutividade elétrica do material muda de forma abrupta, permitindo o movimento de cargas elétricas em longas distâncias por meio de caminhos percolativos da carga condutora [38]. O intervalo de fração volumétrica onde ocorre essa transição é chamado de “limiar de percolação elétrica”, e é expresso pelas seguintes relações matemáticas [38,54]:

$$\sigma \propto \sigma_1 (\varphi - \varphi_c)^{s'}, \text{ quando } \varphi > \varphi_c \quad (2.9)$$

$$\sigma \propto \sigma_2 (\varphi_c - \varphi)^{-s}, \text{ quando } \varphi < \varphi_c \quad (2.10)$$

Nas relações 2.9 e 2.10, σ representa a condutividade elétrica do material, σ_1 a condutividade elétrica abaixo do limiar de percolação, σ_2 a condutividade elétrica acima do limiar de percolação e os parâmetros s e s' são expoentes associados ao fator geométrico da carga. Os parâmetros s e s' estão entre 1,6 e 2 para nanocargas ou materiais bidimensionais [38,54]. Para os CPC de nanocompósitos de matriz termoplástica, dois desafios precisam ser considerados, as características anisotrópicas, tanto das nanocargas quanto as herdadas dos processos de conformação (extrusão, injeção e FFF); e o balanço entre a concentração de nanocargas, as características reológicas necessárias para os processos de conformação, e as propriedades mecânicas requeridas pela aplicação [14,55].

Na Figura 2.5(B) é esquematizado o limiar de percolação elétrica para nanocompósitos com adição de nanotubos de carbono (CNT). O fator de forma, morfologia e razão de aspecto dos nanomateriais condutores também é um fator determinante para a definição desse limiar. Um exemplo disso, são os CNT que com formato de linha (comprimento micrométrico com diâmetro nanométrico - 1D) são mais eficientes em criar caminhos condutores comparado às nanoplacas de grafeno (GNP), que possuem morfologia de plano (área micrométrica com espessura nanométrica - 2D), sendo o limiar de percolação para os CNT em torno de 0,5 a 2% em massa e para as GNP entre 3 e 10% em massa dependendo das características dos nanomateriais [25].

Além da teoria da percolação elétrica existem outras teorias complementares, que podem ser aplicadas para explicar o comportamento elétrico de CPC, mais especificamente o transporte de elétrons (ou outros portadores de carga) e o surgimento de correntes elétricas, são elas a Teoria do tunelamento (ou *Tunneling* em inglês), representado na Figura 2.5(C) e a Teoria dos saltos (ou *Hopping* em inglês), representado na Figura 2.5(D) [52]. Na teoria do tunelamento, os elétrons presentes nos materiais condutores que estão separados por uma fina camada de material isolante (menor que 10 nm), podem superar uma barreira potencial V_0 mesmo sem alcançar o nível de energia da barreira (efeito túnel), levando à condução elétrica.

Pela teoria dos saltos, o salto de elétrons pode ocorrer mesmo em um material com característica menos condutora, quando o portador de carga passa para um estado de energia mais elevado em função das características do campo elétrico aplicado (oscilação/frequência do campo e temperatura do material). Com o aumento das frequências, os portadores de cargas são capazes de saltar para regiões de maior energia com barreiras curtas e de menor energia, e, em baixas frequências, os portadores de carga precisam enfrentar barreiras e distâncias maiores.

A caracterização da condutividade elétrica dos materiais, em geral, é realizada por métodos de corrente contínua (DC- do inglês *Direct Current*) e corrente alternada (AC- do inglês *Alternating Current*), e a resistividade elétrica é medida como resistividade superficial e volumétrica. Para aplicações como embalagens antiestáticas e alguns sensores, a resistividade superficial é fundamental, já para aplicações elétricas em geral e de blindagem eletromagnética a condutividade volumétrica é mais relevante. Os métodos de DC mais comuns são o método de duas pontas (lados opostos da amostra) e quatro pontas (quatro pontas espaçadas em linha), em ambos os métodos é aplicada uma tensão e medida a passagem de corrente na amostra, sendo calculada a condutividade a partir dessas grandezas segundo a Lei de Ohm [56].

As técnicas de caracterização da condutividade elétrica em corrente alternada, como a espectroscopia de impedância (ou espectroscopia dielétrica quando discutida em termos de capacitância) [49], tem como vantagem tornar possível a observação de fenômenos de polarização no material e a obtenção dos valores de permissividade do material. Do ponto de vista de caracterização de nanocompósitos poliméricos, e outros materiais com morfologia heterogênea, essa técnica pode ser considerada uma poderosa ferramenta, pois é altamente sensível a variações na morfologia do material.

A impedância elétrica (ou impedância de circuito elétricos) (Z) pode ser compreendida como a razão entre o fasor tensão ($V_s(\omega)$) e o fasor corrente ($I_s(\omega)$), medidos a partir de um campo elétrico, que troca de direção em uma dada frequência. É o análogo da resistividade em regime AC e engloba a resistência e a reatância (capacitância e indutância) do sistema analisado. Essa

grandeza complexa, assim como suas correlações com a condutividade AC e a permissividade do material são descritas nas equações 2.11 a 2.16:

$$Z = \frac{V_s(\omega)}{I_s(\omega)} = Z' - jZ'' \quad (2.11)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.12)$$

$$\sigma = \frac{d}{A_r |Z|} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{C_0 \omega |Z|^2} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{C_0 \omega |Z|^2} \quad (2.15)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A_r}{d} \quad (2.16)$$

Onde d representa a espessura da amostra (ou distância entre os eletrodos), ω é a frequência angular, A_r representa a área do campo elétrico aplicado pelos eletrodos e C_0 a capacitância equivalente para o vácuo. A partir de medidas AC, a dependência da frequência origina componentes adicionais de condutividade elétrica. Dessa forma, compreender o comportamento da condutividade elétrica do material é fundamental para o desenvolvimento de materiais eletromagnéticos funcionais [23,57]. Uma vez que a condutividade elétrica pode ser diretamente associada à permissividade relativa do material (ε_r). Essas características se relacionam com a inclusão das componentes dependentes da frequência e à condutividade, que recebe o nome de condutividade total:

$$\sigma_T(\omega) = [\sigma_{DC} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega)] - j[\omega \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega)] = \sigma' - j\sigma'' \quad (2.17)$$

Nessa equação, σ_{DC} é a condutividade em corrente contínua do material, e pode-se observar o surgimento de uma componente real da condutividade, que é associada ao efeito Joule (aquecimento e dissipação) e componente imaginária, que por sua vez é associada ao armazenamento de energia. Reescrevendo-se a quarta equação de Maxwell (Lei de Ampère) e agrupando-se as componentes dependentes da frequência angular (equação 2.18), têm-se:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_{cs} + \vec{J}_{ds} = \sigma \vec{E}_s + j\omega\epsilon \vec{E}_s \quad (2.18)$$

Onde o fasor $\vec{J}_{cs}$ representa a densidade de corrente de condução e o fasor $\vec{J}_{ds}$ representa a densidade de corrente de deslocamento. Esses dois tipos de corrente produzem campo magnético, no entanto as perdas são associadas unicamente as correntes de condução, o que permite expressar a tangente de perdas por:

$$\tan \delta_\sigma = \frac{|\vec{J}_{cs}|}{|\vec{J}_{ds}|} = \frac{\sigma \vec{E}_s}{\omega\epsilon \vec{E}_s} = \frac{\sigma}{\omega\epsilon} \quad (2.19)$$

Dessa forma, é muito comum no ramo de telecomunicações e engenharia elétrica a discussão de materiais para a blindagem eletromagnética apenas em função da condutividade elétrica do material. A partir desses conceitos fundamentais de propriedades dos materiais (ou meios) relacionados às equações constitutivas pode-se compreender o modelamento físico-matemático da propagação de uma onda eletromagnética em um meio, que é descrito a seguir.

2.3.4 Propagação de ondas eletromagnéticas

Do ponto de vista físico, a interação de ondas eletromagnéticas com um material/meio quaisquer, onde sejam conhecidos ϵ , μ , e σ , pode ser descrita correlacionando-se as equações constitutivas (equações 2.1 a 2.3) com as equações de Maxwell (equações 2.6 e 2.7), que podem ser reescritas da seguinte forma no domínio do tempo (à esquerda) ou no domínio da frequência com o uso de fasores (aqui indicados em negrito e pelo índice subscrito s) (à direita) (equação 2.20 e 2.21).

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \vec{\nabla} \times \vec{E}_s = -j\omega\mu \vec{H}_s \quad (2.20)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \vec{\nabla} \times \vec{H}_s = (\sigma + j\omega\epsilon) \vec{E}_s \quad (2.21)$$

Para se determinar uma equação que descreve o campo elétrico de forma facilitada é interessante trabalhar o equacionamento no domínio da frequência. Inicialmente, deve-se derivar no espaço a equação 2.20 (calcular o rotacional em ambos os lados) o que resulta equação 2.22. Em seguida, substitui-se o termo envolvendo o rotacional do fasor campo magnético pelo segundo termo da equação 2.22 pelo termo á direita da equação 2.21, o que resulta no que é conhecido como equação de Helmholtz (Equação 2.23).

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}_s) = -j\omega\mu (\vec{\nabla} \times \vec{H}_s) \quad (2.22)$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}_s) = -j\omega\mu(\sigma + j\omega\epsilon)\vec{E}_s \quad (2.23)$$

A partir da equação de Helmholtz e considerando-se a interação com uma onda plana uniforme (OPU), onde escolhe-se a direção de propagação do campo elétrico coincidente com o eixo X ($\hat{i}$), considera-se a direção de propagação z, ortogonal à direção de propagação dos campos elétrico e magnético, e que as derivadas das componentes de propagação em x e y sejam nulas na frente de onda (em uma dada posição de z). Essas condições são satisfeitas quando o receptor está longe o suficiente da fonte emissora de onda, e implicam que há uma única derivada espacial não nula em z. Essas considerações são necessárias para se obter a seguinte correlação que dá origem à equação de onda (Equação 2.24):

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}_s) = \frac{\partial^2 \vec{E}_{xs}}{\partial z^2} = \gamma^2 \vec{E}_{xs} \quad (2.24)$$

Onde γ representa a constante de propagação complexa, descrita por:

$$\gamma = j\omega\sqrt{\mu\epsilon}\sqrt{1 - j\left(\frac{\sigma}{\omega\epsilon}\right)} = \alpha + j\beta \quad (2.25)$$

A partir da solução da equação diferencial que descreve o campo elétrico obtém-se as seguintes equações que para descrever o comportamento do

campo elétrico no material no domínio da frequência (à esquerda) e no domínio do tempo (à direita):

$$\overrightarrow{E_{Xs}}(z) = E_{X0} e^{-(\alpha+j\beta)z} \quad E_X(z, t) = E_{X0} e^{-\alpha z} \cos(\omega t - \beta z) \quad (2.26)$$

A definição do campo magnético (Equação 2.27) pode ser feita a partir dessa equação aplicando-se na equação 2.21, o que implica que o campo magnético se propaga na direção ortogonal e com fase correspondente ao ângulo θ_n em relação ao campo elétrico. Além disso, também permite a definição de uma nova característica conhecida como impedância intrínseca do meio (Z_{in}) (Equação 2.27). Em geral, utiliza-se a letra grega η para simbolizar essa grandeza, porém neste texto a letra η é associada à viscosidade, dessa forma adicionou-se o *in* (de intrínseco) em subscrito para diferenciar essa grandeza da impedância de circuitos elétricos (Z). Essa característica é a razão entre os fasores campo elétrico e campo magnético, pode ser considerada um análogo da impedância de circuitos elétricos, porém é importante destacar que ambas têm naturezas físicas e de definição diferentes.

$$\overrightarrow{H_{Ys}}(z) = \frac{E_{X0}}{|Z_{in}|} e^{-(\alpha z + j\beta z + \theta_n)} \quad H_Y(z, t) = \frac{E_{X0} e^{-\alpha z}}{|Z_{in}|} \cos(\omega t - \beta z - \theta_n) \quad (2.27)$$

$$Z_{in} = \frac{\overrightarrow{E_s}}{\overrightarrow{H_s}} = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\epsilon}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{1}{\sqrt{1 - j\left(\frac{\sigma}{\omega\epsilon}\right)}} \quad (2.28)$$

Até o presente momento, essas definições eram aplicadas para a propagação e as componentes em um dado meio geral, agora a partir da impedância intrínseca é possível compreender de forma facilitada os fenômenos de interação da onda na passagem de um meio para outro, o que representa de forma geral as aplicações, com ondas passando do ar para meios sólidos. Com isso, são definidos os coeficientes de reflexão e transmissão da seguinte forma:

$$\Gamma = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (2.29)$$

$$\tau = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} = \Gamma + 1 \quad (2.30)$$

Onde considera-se a passagem da onda de um meio qualquer denominado 1 para outro meio 2, Z_1 representando a impedância intrínseca do meio 1 e Z_2 representando a impedância intrínseca do meio 2. Dessas equações é possível inferir que a energia é conservada na fronteira onde ocorre a transmissão sendo parte refletida e parte transmitida, e se obtém o que é conhecido como Teoria do casamento de impedâncias, onde caso as impedâncias dos meios sejam muito próximas não há reflexão da onda na passagem do meio 1 para o meio 2 ($\Gamma=0$ e $\tau=1$).

2.3.5 Caracterização eletromagnética dos materiais

A caracterização eletromagnética de materiais tem enfoque principal em determinar as propriedades eletromagnéticas complexas (ϵ_r e μ_r), o que pode ser realizado de diversas formas por meio da incidência de uma onda com características conhecidas no material e obtenção dos parâmetros de reflexão e/ou transmissão. As principais formas envolvem: sonda coaxial, linhas de transmissão, espaço livre, cavidade ressonante e sistemas de placas paralelas [58], representadas na Figura 2.6.

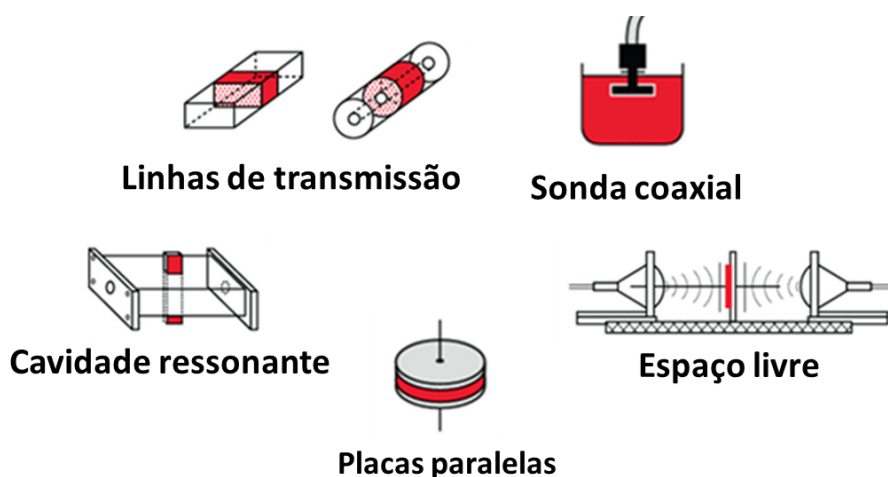


Figura 2.6 – Principais técnicas de medição de permissividade e permeabilidade de diferentes meios. Fonte: [58].

Entre essas técnicas, diversas vantagens e desvantagens podem ser associadas a cada tipo de análise, principalmente quando se considera a acurácia versus o intervalo de frequências possível de ser avaliado, o tipo e a condição dos materiais em questão. Por exemplo, a técnica de sonda coaxial é principalmente aplicada a líquidos, enquanto as técnicas de linhas de transmissão (em guias retangulares ou em linhas coaxiais) exigem sólidos passíveis de serem moldados ou usinados na forma desejada [58]. Esses métodos são realizados acoplando-se os diferentes acessórios em um analisador eletromagnético de campos vetoriais (VNA, do inglês *Vector Network Analyzer*). Esse equipamento é muito utilizado nas áreas de engenharia elétrica e telecomunicações para avaliação de dispositivos eletroeletrônicos e antenas.

Considerando-se a literatura de desenvolvimento e caracterização de materiais eletromagnéticos funcionais em geral, as técnicas de linha de transmissão são as mais aplicadas, em especial, utilizando-se guias de onda retangular na faixa de frequência, correspondente à banda X (8,2 a 12,4 GHz) [7,8,10,59].

A caracterização em guias retangulares tem como grande vantagem a facilidade de preparação de amostras e a elevada precisão associada a esses guias de onda. Em contrapartida, a utilização de guias de onda retangulares possui como desvantagens: uma faixa de frequência estreita de medição associada às medidas do guia e ao modo de propagação dominante desejado para a análise, o elevado custo dos kits de guias de onda e a necessidade de amostras com dimensões elevadas, quando se avalia o comportamento em baixas frequências, como por exemplo, a necessidade amostras no formato de placas de 45 mm x 80 mm para medidas na banda W (2,0 a 3,3 GHz).

Em um guia de onda retangular, as dimensões do guia são projetadas para garantir o modo de propagação dominante “Transversal Elétrico 10” (TE₁₀), o que significa que dentro do guia a componente de propagação do campo elétrico é transversal com maior magnitude do campo no meio do guia e as componentes são nulas nas paredes (Figura 2.7 (A)). Por outro lado, o campo magnético é paralelo a direção de propagação da onda, formando linhas de

campo fechado ao longo do guia nesta direção. Dessa forma, o equacionamento utilizado que considera uma OPU não é mais válido, sendo substituído por:

$$\gamma_{TE_{10}} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \omega^2 \mu \epsilon} = \sqrt{k_c^2 - \omega^2 \mu \epsilon} \quad (2.31)$$

$$Z_{TE_{10}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{f_c^2}{f^2}}} \quad (2.32)$$

$$f_c = \frac{k_c}{2\pi\sqrt{\epsilon\mu}} = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon\mu}} \sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2} \quad (2.33)$$

$$k_c = \frac{2\pi}{\lambda_c} \quad (2.34)$$

Onde $\gamma_{TE_{10}}$ é a constante de propagação complexa em um guia retangular no modo TE_{10} , a é a dimensão mais estreita da seção transversal do guia de onda retangular, k_c é número de onda da frequência de corte, f_c é a frequência de corte, f é a frequência de operação, e λ_c representa o comprimento de onda crítico.

A frequência de corte é uma consequência das dimensões do guia, e representa a frequência na qual abaixo desse valor as ondas no guia se propagam de forma evanescente com atenuação muito severa logo nos primeiros micrômetros, ou seja, não se propagam. E acima dessa frequência, se propagam sem perdas, apenas com variação na constante de fase dentro do guia. No entanto, a faixa de frequências de um guia retangular também possui um limite superior, pois, caso a frequência incidente seja superior à frequência de corte, em um dado intervalo, outros modos de propagação podem ser excitados, o que não é desejado.

A utilização de linhas coaxiais é outra técnica do grupo de linhas de transmissão, sendo menos relatada na literatura, porém é uma forma eficiente de se obter uma resposta de banda larga para os materiais (de 0 a 18 GHz). Essa técnica apresenta como vantagem além da banda larga, o modo de propagação TEM esquematizado na Figura 2.7(A), onde as componentes de campo elétrico e magnético são perpendiculares à direção de propagação do campo e, conseqüentemente, são válidos os equacionamentos definidos a partir

das considerações de uma OPU. Por outro lado, esse tipo de caracterização apresenta como desvantagens a menor precisão em comparação com os guias retangulares, devido à menor capacidade de potência e maior susceptibilidade à excitação de outros modos de propagação, e a dificuldade de preparação de amostra, dado que a amostra tem formato de um pequeno cilindro concêntrico.

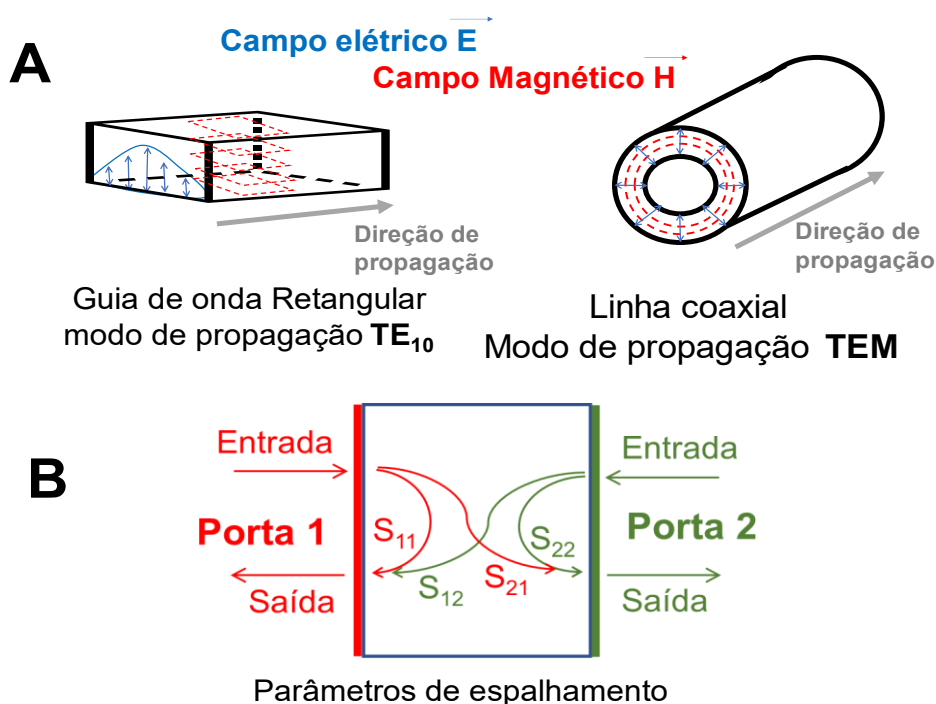


Figura 2.7 – (A) Representação dos modos de propagação em TE_{10} em um guia retangular e TEM em uma linha coaxial. (B) Representação esquemática dos parâmetros de espalhamento. Fonte: Autor.

A caracterização das propriedades eletromagnéticas complexas dos materiais, também conhecidas como as constantes relativas complexas (ϵ_r e μ_r), pode ser realizada tanto utilizando guias de onda retangulares conforme a norma ASTM D5568-22a [48], quanto como linhas coaxiais seguindo a norma ASTM D7449-22a [47], no modo de linhas transmissão (com as duas portas do VNA). Conforme as normas, as propriedades constitutivas são obtidas a partir da análise dos parâmetros de espalhamento complexo: S_{11} e S_{22} (referentes à

reflexão) e S_{12} e S_{21} (referentes à transmissão), representados na Figura 2.7 (B). A partir desses parâmetros e aplicando-se modelos matemáticos e algoritmos, como Nicolson-Ross-Weir (NRW) [47,48], calculam-se as propriedades eletromagnéticas.

Além dessas propriedades, também podem ser obtidas estimativas para os parâmetros como a eficiência de blindagem eletromagnética (EMI-SE) e os coeficientes de absorção (A), reflexão (R) e transmissão (T). As relações matemáticas (equações 2.34 a 2.40) geralmente são consideradas para calcular os componentes de eficiência de blindagem eletromagnética (por reflexão (SE_R), por absorção (SE_A) e total (SE_T)) e correlacioná-las aos parâmetros medidos S_{11} e S_{12} [10,60]:

$$T = |S_{21}(mag)|^2 \quad (2.35)$$

$$R = |S_{11}(mag)|^2 \quad (2.36)$$

$$T = 1 - R - A \quad (2.37)$$

$$SE_R = 10 \log_{10} \left(\frac{1}{1-R} \right) \quad (2.38)$$

$$SE_T = 10 \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.39)$$

$$S_{21}(dB) = 20 \log_{10}(S_{21}(mag)) = (-SE_T) \quad (2.40)$$

$$SE_A = 10 \log_{10} \left(\frac{1-R}{T} \right) = 10 \log_{10} \left(\frac{1-|S_{11}(mag)|^2}{|S_{21}(mag)|^2} \right) = SE_T - SE_R \quad (2.41)$$

Onde A, R e T se referem aos coeficientes de absorção, reflexão e transmissão, respectivamente, e os parâmetros expressos em magnitude representados por (mag) e em decibéis por (dB).

Além dos mecanismos de reflexão e absorção, parte da literatura considera outro mecanismo, conhecido por múltiplas reflexões internas (SE_M), que ocorre quando o material possui interfaces condutoras internas, como no caso dos CPC e filmes metálicos muito finos. Porém, esse mecanismo pode ser desconsiderado caso a amostra apresente atenuação por absorção superior a 10 dB e/ou espessura muito maior que a camada pelicular, definida como espessura na qual

a magnitude da onda incidente sofre atenuação de $1/e$ ($\sim 37\%$). É importante ressaltar que os valores de SE_A experimentais são diferentes dos valores de SE_A teóricos para compósitos e materiais heterogêneos como espumas, pois englobam em certo grau o mecanismo de SE_M , sendo difícil separá-los matematicamente por essa metodologia.

2.3.6 Materiais para compatibilização eletromagnética

Do ponto de vista de engenharia, o comportamento eletromagnético dos materiais tem ganhado cada vez mais relevância atualmente, devido aos avanços na tecnologia e ao aumento da utilização de aparelhos eletroeletrônicos, como celulares, rádios, televisões e afins [6,7,10]. Em contrapartida, esse uso intensivo pode levar ao fenômeno de EMI, que ocorre quando a condução ou irradiação de sinais emitidos por circuitos elétricos durante seu funcionamento pode comprometer o funcionamento de outros aparelhos eletrônicos [5,10].

Espera-se que um material aplicado na carcaça de um equipamento eletrônico, por exemplo, tenha a propriedade de blindagem eletromagnética (EMI SE, do inglês *Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness*), que pode atuar refletindo a radiação de volta para o meio e/ou absorvendo essa radiação. Neste mesmo contexto de materiais com funcionalidade eletromagnética, há também os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), que são materiais que atuam em conjunto com superfícies altamente condutoras (em geral superfícies metálicas) e possuem baixa refletividade. Nos MARE, a onda eletromagnética tem sua energia atenuada ao ser transmitida através do material, e refletida de volta pelo anteparo condutor com base na teoria do casamento de impedância.

Neste sentido, os materiais metálicos são tradicionalmente aplicados para aplicações de blindagem, sendo os mais utilizados: alumínio, ferro, cobre e níquel, que são classificados como bloqueadores intrínsecos de EMI [5,23]. Esses materiais possuem naturalmente elevada condutividade elétrica e permissividade, o que confere elevado poder de atenuação, associado

majoritariamente à reflexão de EMI de volta para o ambiente, protegendo o ambiente interno [61].

Em contrapartida, os materiais metálicos, em geral, apresentam baixa resistência à corrosão, elevada massa específica e processos de produção mais caros que as outras classes de materiais [61]. Para os MARE, os materiais tradicionalmente aplicados são as ferritas, os metais magnéticos e compósitos destes materiais [8]. Esses materiais combinam permissividade e permeabilidade de forma a interagir com a radiação de EMI incidente transformando a energia das ondas em calor por meio de fenômenos de perda, mas apresentam limitações para aplicações semelhantes aos metais para blindagem, considerando-se maior densidade e processos de produção custosos quando comparados aos polímeros [8].

O comportamento eletromagnético dos diferentes materiais pode ser compreendido a partir desse equacionamento matemático simplificado para interação onda-matéria da seção anterior, onde é possível compreender de forma assertiva o comportamento dos materiais e classificá-los em diferentes categorias. Inicialmente, para os materiais de blindagem eletromagnética é interessante analisar o coeficiente de atenuação α , que corresponde à parte real da constante de propagação γ e pode ser reescrita como:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon}\right)^2} - 1 \right]} \quad (2.42)$$

Para materiais dielétricos e não magnéticos, pode-se considerar de forma simplificada a permeabilidade como uma constante real, obtendo-se:

$$\alpha \approx \omega \sqrt{\frac{\mu\varepsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right]} \quad (2.43)$$

A partir dessas equações é possível compreender de forma mais consistente as três categorias mais comuns de materiais do ponto de vista de

telecomunicações, que são: dielétricos, quase condutores e bons condutores (Figura 2.8). Os dielétricos são meios com poucas perdas, ou quase sem perdas, o que significa que esses materiais possuem condutividade, elétrica muito baixa ($\sigma \approx 0$ S/cm e tangente de perdas da permissividade (δ_ϵ) $\ll 1 \rightarrow \alpha \approx 0$) e quase toda a energia da onda é transmitida pelo material. Bons exemplos de dielétricos são o ar seco e comprimido, polietileno e o politetrafluoroetileno.

Os quase condutores são materiais com certa condutividade onde a $\delta_\epsilon \approx 1$, esses materiais acabam produzindo pouca atenuação, o que acontece para os CPC com concentração de carga próxima ao limiar de percolação elétrica. E os bons condutores onde $\sigma \gg 1$ S/cm e $\delta_\epsilon \gg 1$, o que resulta em $\alpha \rightarrow \infty$, o que geralmente é observado para os materiais metálicos e não magnéticos, como alumínio e o cobre. Para esses metais Z_{in} também tende a infinito, o que resulta em $\Gamma \approx -1$, ou seja, resultando em praticamente reflexão total da onda com inversão de fase.

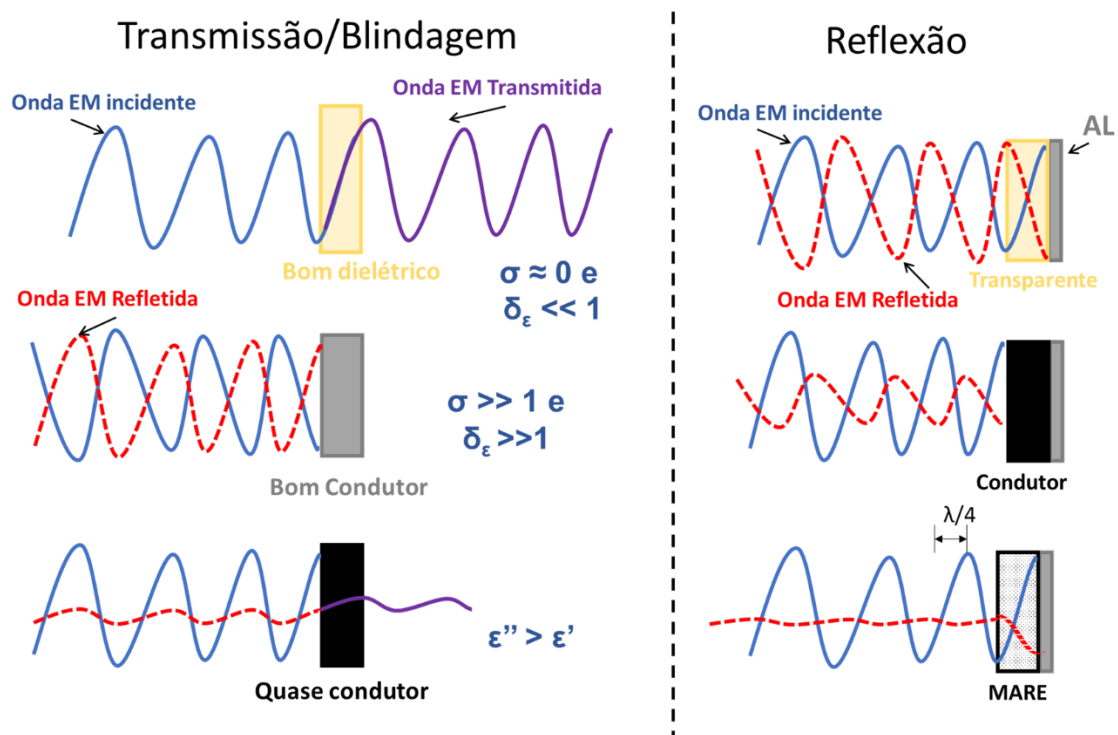


Figura 2.8 – Esquema de Materiais para blindagem versus ondas eletromagnéticas incidentes, atuando em reflexão e transmissão. Fonte: Autor.

Por outro lado, para os MARE buscam-se sistemas que além de alta atenuação promovam a absorção da energia da onda, ou seja, baixa ou nenhuma reflexão de volta para a fonte emissora (por exemplo, os radares). Os MARE podem ser classificados em dois grupos principais: ressonadores e promotores de casamento de impedância [62,63]. Os ressonadores são também chamados de tradicionais [62] e podem apresentar diferentes topologias (disposição e tipos de camadas utilizadas), as principais estão representadas na Figura 2.9. A outra categoria dos MARE, que atua majoritariamente por casamento de impedância, inclui os piramidais (tradicionalmente usados em câmaras anecoicas), os de camadas casadas e os de carga iônica. Esses absorvedores aplicam conhecimentos mais aprofundados de telecomunicações e eletromagnetismo, que fogem do escopo deste trabalho.

Topologia de MARE Ressonadores tradicionais

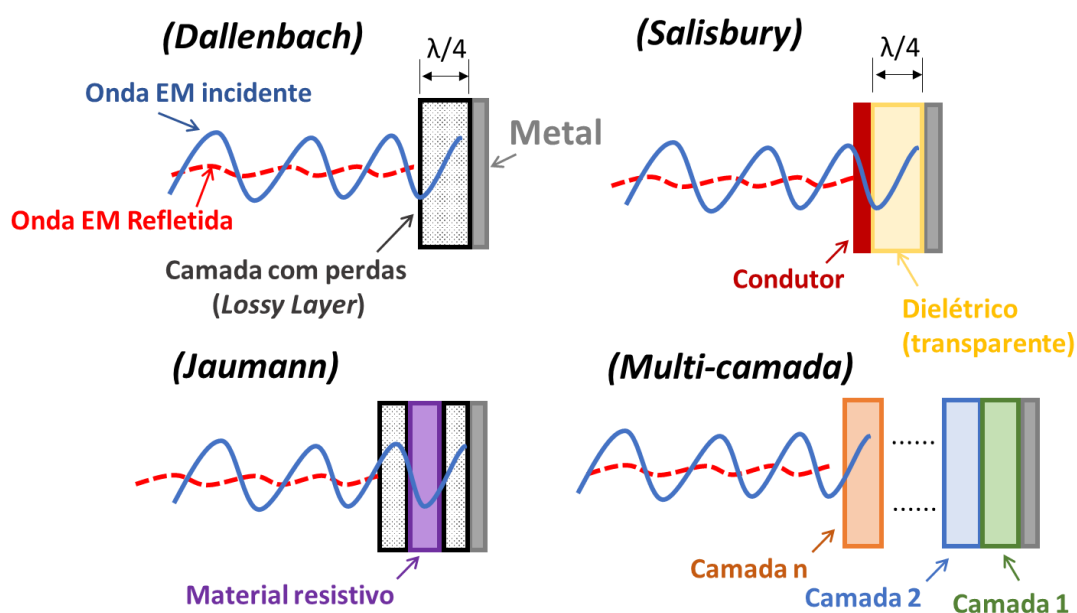


Figura 2.9 – Topologia dos MARE ressonadores tradicionais. Fonte: Autor.

Os fenômenos atrelados às topologias dos absorvedores ressonadores são altamente dependentes da espessura, que, por sua vez, se relaciona com o comprimento de onda da faixa de frequência a ser atenuada. Dessa forma, o casamento de impedância e o cancelamento de fase geralmente são projetados

para um intervalo de frequências específico e resultam em uma banda estreita [62]. Contudo, para novos MARE em desenvolvimento, é vantajoso que o material apresente esses fenômenos em um intervalo de frequências largo, ampliando sua gama de aplicações [62].

Dessa forma, entre as topologias apresentadas a mais simples de ser compreendida é a de Dallebach (Figura 2.9). Esse tipo de topologia consiste em apenas uma camada de um material com perdas colocada sobre uma superfície condutora (em geral metálica). A camada com perdas na topologia Dallebach têm sua espessura controlada em função de suas propriedades eletromagnéticas complexas (permissividade e permeabilidade), para promover o cancelamento de fase da onda dentro da camada com perdas, após a onda ser refletida na superfície metálica [62]. O mesmo princípio físico é aplicado nas estruturas Salisbury e Jaumman, porém utilizando camadas com propriedades eletromagnéticas distintas. Nessas topologias, uma desvantagem significativa em maior ou menor grau é a funcionalidade como absorvedor ressonante apenas para algumas frequências específicas, apresentando banda estreita de perda por reflexão (RL, do inglês *Reflection Loss*) menor que 10 dB.

Nesse sentido, MARE multicamadas baseadas na topologia Dallebach são os mais aplicados comercialmente, por possibilitarem o casamento em diferentes frequências em função das diferentes camadas [62]. Tanto para MARE quanto para blindagem eletromagnética, materiais poliméricos têm atraído atenção para substituir os materiais metálicos para algumas dessas aplicações, principalmente por apresentarem baixa massa específica, resistência à corrosão e facilidades de processamento.

As estratégias largamente exploradas na literatura para utilização e polímeros como materiais eletromagnéticos funcionais podem ser divididas em aplicação de polímeros intrinsecamente condutores (ICP – do inglês *Intrinsically Conducting Polymers*), ou CPC [5–7]. Dois dos principais ICP comerciais são a polianilina (PANI) e o poliacetileno (PAC). Esses materiais podem ser utilizados como matriz polimérica para compósitos, de forma individual ou combinados (blendas poliméricas) e geralmente apresentam pares de elétrons de ligações π (carbono com hibridização sp^2) deslocalizados ou conjugados, o que os confere

certa condutividade elétrica, suficiente para interagir com a EMI e promover atenuação no material [7]. Os ICP, no entanto, apresentam problemas com estabilidade química ao longo do tempo (perda de dopagem), capacidade de atenuação reduzida, sendo mais aplicados em sistemas híbridos com outras cargas, e dificuldades de processamento em relação à maioria dos polímeros termoplásticos [23].

Os CPC de matriz termoplástica vêm sendo largamente explorados por contornar essas características, sendo as principais cargas utilizadas fibras ou partículas metálicas e as cargas carbonosas condutoras, tradicionalmente negro de fumo e grafite [5–7]. Dentro do desenvolvimento de materiais com EMI SE e dos MARE, os nanocompósitos de matriz polimérica e nanocargas carbonosas como CB, GNP e MWCNT têm se destacado na literatura, devido à sua baixa massa específica, resistência à corrosão e elevada condutividade elétrica [5,26,27].

2.4 FFF de nanocompósitos multifuncionais

Parte dos trabalhos da literatura utiliza processos de fabricação dos CPC com baixos percentuais de nanomateriais de carbono por mistura mecânica do fundido. Porém, a produção em larga-escala desses materiais e a inserção comercial desses nanocompósitos pelo processo de FFF esbarra em uma série de fatores, com destaque para: 1) o custo e o volume de produção desses nanomateriais (principalmente MWCNT e GNP); 2) os desafios em se obter uma morfologia adequada durante o processamento; e, por fim, 3) a própria velocidade de produção do processo de FFF, que ainda inviabiliza a alta produção para grande parte das aplicações nas indústrias automotiva e de eletroeletrônicos [64].

O processamento de nanocompósitos EM funcionais por FFF possui outros desafios, como a segregação da microestrutura durante a manufatura das peças, uma vez que a presença de fluxos elongacionais e de cisalhamento intensos durante o processamento por manufatura aditiva associada à presença de vazios, natural desse processo, podem levar à destruição das estruturas percoladas formadas no processamento por extrusão, dificultando a percolação

elétrica e a formação de caminhos percolados no produto impresso [64]. A distribuição das nanocargas na matriz continua sendo a principal dificuldade para a obtenção de uma rede percolada de cargas na matriz polimérica. Como resultado, tentativas de maximizar essas características morfológicas no produto impresso são importantes para futuros avanços no processamento de CPC por FFF [64].

2.4.1 Nanocompósitos de ABS/nanocargas carbonosas para FFF

Alguns trabalhos que envolvem a produção de filamentos para impressão 3D com nanocompósitos de matriz ABS adicionando CB [16,65], GNP [13,15] e MWCNT [12,13,16] são encontrados na literatura. Com foco na utilização desses nanocompósitos na indústria de eletrônicos, outras características muito interessantes da aplicação de cargas, como as GNP e os CNT, são a resistência contra a propagação de chamas, ou baixa inflamabilidade [66], e a elevada condutividade térmica dessas cargas, que possibilita melhor dissipação do calor gerado pelo funcionamento dos circuitos elétricos [67].

Neste contexto, algumas das principais dificuldades encontradas incluem balancear concentração de cargas, e consequentemente desempenho de EMI SE com as propriedades reológicas da matriz [13]; atingir propriedades similares aos produtos análogos preparados por injeção; compreender o efeito das configurações de impressão FFF, principalmente direção de construção, nas propriedades de EMI SE [68]; e controlar de forma adequada a adesão entre camadas [2]. Além disso, uma das discussões mais recentes, em torno desse assunto, diz respeito ao efeito sinérgico na utilização em conjunto de nanocargas carbonosas, como GNP e MWCNT, para produção de materiais cada vez mais eficientes em EMI SE e com melhor condutividade térmica, para facilitar a dissipação do calor decorrente do funcionamento de circuitos [13,26,27].

Alguns estudos nesse sentido são encontrados na literatura, onde a maior parte dos autores faz uso de uma matriz termoplástica com cargas carbonosas e avaliam efeitos de diferentes parâmetros de impressão que são representados na Figura 2.10.

Dul, Fambri & Pegoretti [15] produziram filamentos de ABS com GNP (2, 4 e 8% em massa) utilizando um misturador interno e observaram o teor ótimo para GNP de 4% em massa, que maximiza a resistência mecânica e estabilidade térmica dos filamentos e, conseqüentemente, das peças impressas em diferentes direções [15]. Em um estudo posterior, os mesmos autores produziram filamentos de ABS com MWCNT em diversas concentrações (1, 2, 4, 6 e 8% em massa) utilizando o processo de extrusão [12]. Os filamentos de nanocompósitos apresentaram maior estabilidade dimensional e resistência à tração comparado ao de ABS, e os teores de 6 e 8% em massa proporcionaram baixa resistividade elétrica associada [12].

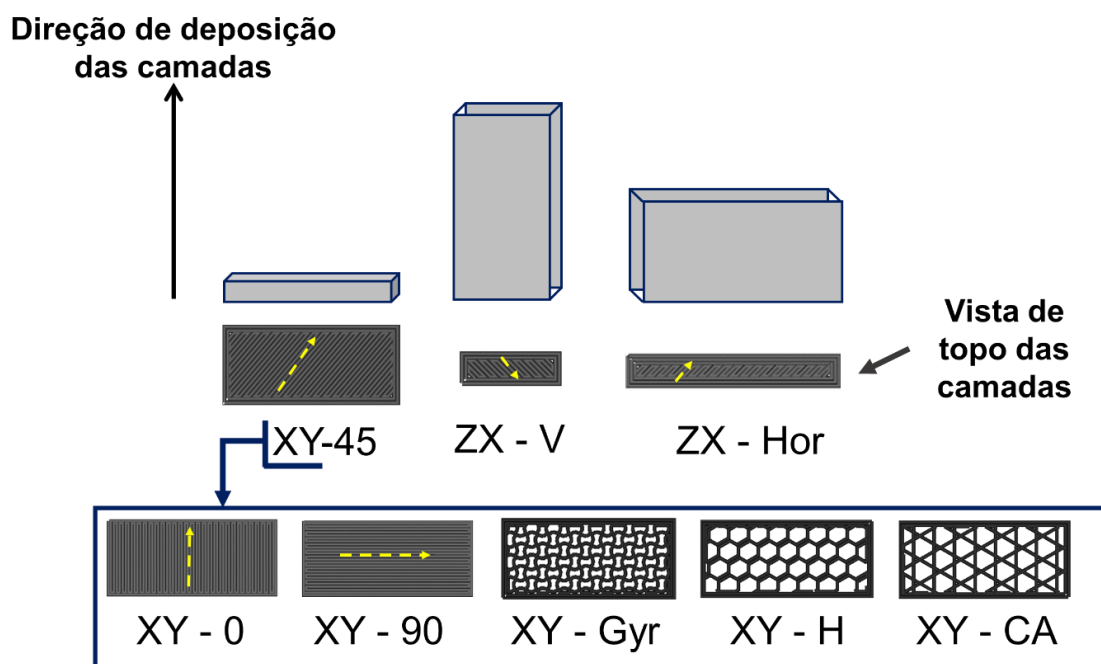


Figura 2.10 – Configurações de impressão básicas estudadas, baseado na norma ASTM F2971 – 13 [69], Vertical (V), Horizontal (Hor), Hexagonal (H), Giróide (Gyr) e cúbico adaptativo (CA). As setas amarelas indicam a direção do preenchimento linear. Fonte: [70].

Dorigato *et al.* [71] estudaram a influência da adição de MWCNT em ABS por mistura do fundido em um misturador interno, seguido da preparação de filamentos para manufatura aditiva. Os autores observaram, para corpos de prova impressos, aumento significativo nas propriedades de resistência

mecânica e condutividade elétrica para baixos percentuais dessas nanocargas (1% em massa), além de um forte comportamento anisotrópico, devido à características intrínsecas do processo.

Um estudo importante comparando o desempenho de MWCNT e GNP como cargas para filamentos, efeitos do processamento e parâmetros de impressão foi realizado por Ecco *et al.* [68]. Nesse estudo, os autores prepararam, em um misturador interno, nanocompósitos com teor fixo de 6% em massa de MWCNT e GNP, e produziram filamentos por extrusão desses nanocompósitos, que foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ensaio de resistividade elétrica. Os filamentos foram aplicados na produção de corpos de prova para o ensaio de blindagem eletromagnética para três diferentes configurações de impressão: direção ZX com preenchimento concêntrico, XY concêntrico e XY com preenchimento retilíneo a 45° (Figura 2.10). Essas configurações foram denominadas pelos autores como: perpendicular concêntrico (PC), horizontal concêntrica (HC) e horizontal a 45° alternada (H45), respectivamente [68].

Com base nesse estudo, foram destacadas algumas vantagens de aplicação de cada uma das nanocargas, onde os MWCNT apresentaram propriedades superiores às GNP na redução da resistividade elétrica e em conferir eficiência de atenuação de EMI. Por outro lado, a adição das GNP proporciona manutenção das propriedades reológicas do material, pois essas nanoplaquetas se alinham ao fluxo de extrusão, enquanto os MWCNT aleatoriamente dispersos na matriz resultam em aumento significativo da viscosidade, prejudicando o desempenho do material no processo de impressão [68].

As comparações entre o desempenho de cargas, realizadas nos estudos anteriores, levaram à adição de um novo tópico nesta área: a utilização de mais de um tipo dessas nanocargas simultaneamente, dando origem aos nanocompósitos híbridos, o que pode reduzir o limiar de percolação elétrica e aumentar a capacidade EMI-SE desses materiais. Schmitz *et al.* [16] prepararam nanocompósitos de ABS com adição de MWCNT e CB com 5% em massa das nanocargas (razão 50:50 entre as nanocargas) [16]. Os autores observaram uma

melhora significativa nas propriedades mecânicas onde o nanocompósito híbrido apresentou propriedade elétrica e de blindagem eletromagnética (~15 dB) similares às do nanocompósito com adição de 5% em massa de MWCNT.

Em um estudo posterior, Schmitz *et al.* [55], avaliaram o efeito de diferentes configurações de impressão para esses filamentos de nanocompósitos de MWCNT, CB e híbridos [55]. As composições avaliadas nesse estudo foram uma concentração fixa das nanocarga de 5% em massa e razões de 100:0, 25:75 e 0:100 entre CB/MWCNT, e as configurações utilizaram foram semelhantes às estudadas por Ecco *et al.* [68]. Nesse estudo, foi observado que o nanocompósito híbrido de ABS/CB/MWCNT apresentou propriedades eletromagnéticas semelhantes ao nanocompósito ABS/MWCNT, ou seja, com apenas uma nanocarga, com vantagem de menor custo de produção envolvido e maior índice de fluidez. A configuração de impressão ZX apresentou melhor propriedade de blindagem (16 dB).

Dul *et al.* [13] desenvolveram filamentos de nanocompósitos de ABS híbridos (GNP/MWCNT) preparados por mistura no fundido. Os autores utilizaram uma concentração constante de 6% em massa dessas nanocargas variando a razão de concentração (100:0, 70:30, 50:50, 30:70, 0:100) GNP:MWCNT [13]. Como resultado, concluíram que o híbrido 50:50 GNP:MWCNT apresentou o balanço de propriedades mais adequado frente aos nanocompósitos com apenas uma das nanocargas, alcançando processabilidade adequada para o processo de FFF, aumento significativo das propriedades mecânicas e EMI-SE em torno de 30 dB, acima da especificação comercial ~20 dB [13]. Trabalhos focados em desenvolver nanocompósitos para FFF buscando aplicações como materiais eletromagnéticos funcionais também foram desenvolvidos em outras matrizes termoplásticas e avaliando diferentes parâmetros de impressão [64]. Esses e outros estudos da literatura avaliando o comportamento eletromagnético de nanocompósitos com cargas carbonosas em diferentes matrizes são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo com os principais resultados de atenuação máximos alcançados para nanocompósitos preparados por MEX-TRB/P (FFF) encontrados na literatura de 2015 a 2025.

Sistema	%	Processo de preparação	Parâmetros de impressão	Banda/método	SE _T (dB)	Esp. (mm)	Ref.
ABS/NF/CNT	3	1) R.T. (15 min – 230°C) 2) Extrusão dupla rosca	ZX conc., XY +/-45° e XY conc.	X /G.R.	16 (CNT-ZX) 12 (H1:1-ZX) 4 (CB -ZX)	2	[16]
ABS/GNP e ABS/CNT	6	1) R.T. (15 min-190°C) 2) Extrusão	ZX conc., XY +/-45° e XY conc.	X /G.R.	25 (CNT-ZX) 5 (GNP-ZX/XY)	2	[68]
ABS/CB/CNT	6	1) R.T. (15 min-190°C) 2) Extrusão	ZX conc., XY +/-45° e XY conc.	X /G.R.	25 (CNT-ZX) 15 (H1:1-ZX)	2	[13]
ABS/CB/CNT	5	1) R.T. (15 min – 230°C) 2) Extrusão dupla rosca	ZX conc. (vertical (V) horizontal (H), XY +/-45 e XY conc.)	X/G.R.	16 (CN -ZX) 14 (H1:3) 6 (CB)	2	[55]
ABS/CB	15	Comercial	XY +/-45°	1-12/ E.L.	>60	0.2	[65]
PLA/GNP/CNT	6	1) Dispersão em ultrassom 2) Secagem sob pellets 3) Extrusão em rosca simples	XY (hex, quadrado e triangular)	X-S /coa	37 (H1:2)	2	[72]
PLA/GNP	6	1) Mistura em solução 2) Extrusão em rosca simples	XY (hex)	X/G.R.	26	3	[73]
PVA/GNP	8	1) Mistura em solução 2) Extrusão em rosca simples	XY +/-45°	X/ coa	32	2.43	[74]
PEBD/GNP	10	1) Moagem alta energia 2) Extrusão rosca simples	XY {1{0x0°}, 2{0 °x 60°} 3{(-60°) x 0 x 60°}} Preenchimentos (40, 60, 80 e 100 %)	X /Coa	33 {3 - 60%}	2	[75]
PP/CNT	8	1) Mistura em com solvente 2) Extrusão em dupla rosca	0° e 90° (geometria de pirâmide truncada)	X/G.R.	37 (CNT- 0°) 17 (CNT - 90°) plano>truncado	3,8	[76]
PA6/GNP	17	Filamento comercial GNP 25 um e 6-8 nm	0° diferentes parâmetros internos.	X/G.R.	18 (0% ou hex.) 12 (100%)	5	[77]
PA6/GNP	17	Filamento comercial GNP 25 um e 6-8 nm	1 contorno – XY +/-45°	X/G.R.	12	1	[78]
ABS/CNT	3	Extrusão dupla rosca	100% linear XY 0°	X/G.R.	16	9	[70]
ABS/CNT/GNP/CB	9	Extrusão dupla rosca	100% linear XY 0°	X/G.R.	42	9	[79]
TPU/CNT	10	1) Fimaneto comercial TPU 2) Tinta de 10% de CNT por imersão.	40% linear XY +/-45° Circular e concêntrico	X/G.R.	52	2	[80]
PEI/CNT/GNP	12	1) Misturador (alta velocidade) 2) Extrusão	Linear XY 0°/90°	X /Coa	800 (dB/m) -17 dB (RL)	2.16	[81]
PVDF/GNP	7	1) Extrusão 2) Espuma por expansão química	Linear XY 0°/90°	Ku/G.R.	36	1	[82]
PLA/CNT	5	1) Fimaneto comercial PLA 2) Tinta de 5% de CNT por imersão.	Giróide - 30%	X/G.R.	42	10	[83]
PEAD/CNT/Grafite	3	1) R.T. (9 min-190°C) 2) Extrusão	XY +/-45°	X/G.R.	-41 dB (RL) H	3	[84]

Legenda: % = % massa de carga, R.T. = Reômetro de Troque, SE_T Atenuação total, conc. = Concêntrico, S = Banda S (2 a 4 GHz), X = Banda X (8,2 a 12,4 GHz), G.R. = Guia de onda retangular, coa = coaxial, H= híbrido, hex. = Hexagonal. Polímeros: PA6 (Poliamida 6), PEBD (Polietileno de baixa densidade), PEAD (Polietileno de alta densidade), PEI (Poli(éter imida)), TPU (Poliuretano termoplástico), PVDF (Poli(fluoreto de vinilideno)) e PVA (Poli(álcool vinílico)).

2.4.2 Comportamento eletromagnético de nanocompósitos nanocargas carbonosas para FFF

Com base nos estudos apresentado na Tabela 1, dois se destacam na tentativa de explicar as correlações entre o comportamento eletromagnético e o processo de FFF para nanocompósitos com nanocargas carbonosas. Verma *et al.* (2020) [76] exploraram o comportamento de nanocompósitos de polipropileno (PP) com 8% em massa de MWCNT preparados por extrusão, avaliando o efeito dos ângulos de preenchimento (0° e 90°) em amostras impressas no plano XY. Os pesquisadores encontraram resultados de atenuação distintos para cada orientação: aproximadamente 37 dB de SE_T para 0° e apenas 17 dB para 90° . Tal comportamento foi atribuído à maior presença de vazios e à orientação preferencial dos mesmos na configuração de 90° , conforme comprovado por microtomografia computadorizada [76].

Lee *et al.* (2021) [77] repararam nanocompósitos de PA6 com 17% em massa de GNP para filamentos de FFF com características de blindagem eletromagnética. Os pesquisadores avaliaram diversos padrões de preenchimento complexos, comparando amostras totalmente sólidas com estruturas contendo vazios periódicos (geometrias piramidais, hexagonais e prismáticas). Para as amostras totalmente preenchidas (espessuras de 1 a 5 mm), foram encontrados valores máximos de SE_T de 12 dB; contudo, para as amostras com vazios periódicos, tais valores alcançaram 18 dB para a mesma espessura de 5 mm. Os autores atribuíram esse desempenho a fenômenos de múltiplas reflexões internas, os quais maximizaram a atenuação [77]. Tal conclusão contraria a visão predominante na literatura, que habitualmente correlaciona a presença de vazios a valores inferiores de atenuação. Esse cenário evidencia que os fenômenos que regem o comportamento eletromagnético e o processo de FFF em nanocompósitos de matriz termoplástica e cargas carbonosas ainda não estavam totalmente compreendidos, carecendo de explicações mais abrangentes.

Baseando-se nesse contexto e de forma complementar à literatura existente, este projeto propõe o desenvolvimento de filamentos para o processo FFF a partir de novos nanocompósitos ternários de ABS com diferentes nanocargas

carbonosas (CB, GNP e MWCNT) e suas combinações. A motivação do trabalho reside na avaliação do efeito aditivo e no balanceamento dessas cargas para otimizar as propriedades eletromagnéticas e funcionais dos sistemas processados. Segundo a literatura atual, tais nanocompósitos ternários ainda não foram relatados na literatura com matriz de ABS, tampouco avaliados frente ao comportamento eletromagnético. A principal contribuição ao estado da arte estabelece-se pelo fato de o trabalho não se limitar à produção de novos materiais, mas realizar um estudo aprofundado dos fenômenos físicos envolvidos, propondo explicações inéditas baseadas em simulações computacionais e mecanismos de atenuação. Tais propostas corroboram os resultados da literatura citada e comprovam a importância do alinhamento do filamento ou da camada depositada em relação ao campo elétrico incidente. Essa abordagem expande as interpretações vigentes, que se limitavam a explicar as propriedades eletromagnéticas apenas com base na resolução de impressão ou concentração de vazios, ao introduzir a importância da interação vetorial com o campo elétrico como fator determinante para a performance do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a produção dos filamentos os seguintes tipos de ABS e diferentes nanocargas carbonosas foram utilizados:

- ABS (CYCOLAC® RESIN MG47) fornecido pela Sabic Brasil com massa específica de 1,04 g/cm³ e índice de fluidez de 5,6 g/10 min (230 °C/3,8 kg); que foi utilizado apenas na etapa inicial.
- ABS (CYCOLAC® RESIN MG94) fornecido pela empresa Sabic Brasil com massa específica de 1,04 g/cm³ e índice de fluidez de 11,7 g/10 min (230 °C/3,8 kg). O uso deste ABS foi escolhido na segunda etapa do trabalho devido ao seu maior índice de fluidez, permitindo maiores teores dos materiais carbonosos mantendo a processabilidade.
- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), especificação NC7000, fornecidos pela empresa Nanocyl S.A. (Bélgica), com pureza mínima de 90%, diâmetro médio de 9,5 nm e comprimento médio de 1,5 µm. Neste trabalho a nomenclatura foi simplificada pela sigla **CNT**.
- Negro de fumo condutor de especificação Vulcan® XC MAX 22 fornecido pela empresa CABOT (Brasil), com massa específica de 190 kg/m³, índice de absorção de óleo de 320 (cc/100g), índice de lodo de 1360. Indicando um negro de fumo de alta estrutura e com elevada área superficial, que foi denominado neste trabalho como **CB**;
- Nanoplacas de grafeno com poucas camadas (6 a 10 camadas), fornecidas pelo Projeto MgGrafeno (Brasil), com 94% de pureza, espessura média de 2 nm e tamanho lateral médio maior que 1 µm, designado nesse trabalho como **GNP**.

3.2 Resumo geral da metodologia proposta

Um fluxograma geral da metodologia do projeto é apresentado de forma gráfica na Figura 3.1.

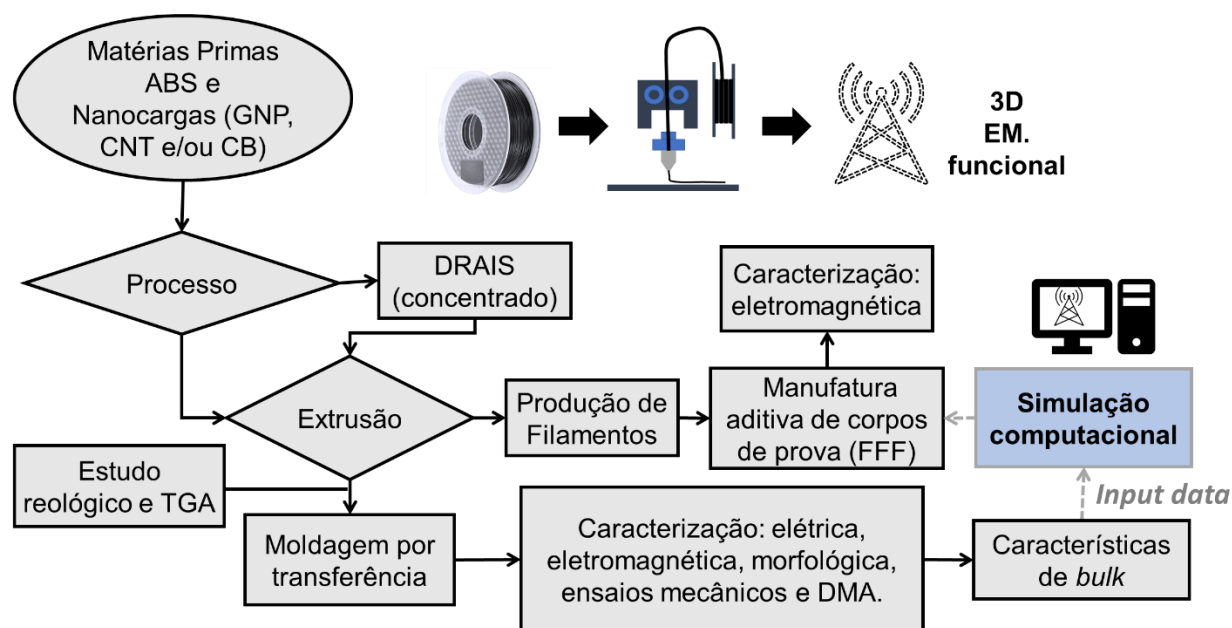


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia proposta. Fonte: Autor.

A metodologia do projeto foi dividida em três etapas com os seguintes objetivos:

- 1) Explorar e compreender as correlações entre o comportamento eletromagnético de peças produzidas por manufatura aditiva pelo processo de FFF de nanocompósitos condutores de ABS/CNT, por meio de avaliação experimental corroborada por simulação computacional;
- 2) Avaliar o efeito nas propriedades dos nanocompósitos de dois protocolos de mistura de nanocompósitos de ABS com adição de CNT, GNP e CB, tanto de forma individual quanto como híbridos binários e ternários;
- 3) Explorar o comportamento eletromagnético dos diferentes nanocompósitos aplicados como filamentos para o processo de FFF de peças com comportamento eletromagnético funcional.

3.3 Caracterizações das matérias-primas

Os nanomateriais, como recebidos e na forma de pó, foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Análises de espectroscopia Raman: As análises foram realizadas em um equipamento da marca *HORIBA Scientific* (modelo LabRAM HR Evolution),

utilizando-se um laser de He-Ne com comprimento de onda de 532 nm, faixa de deslocamento analisada de 250 a 3250 cm^{-1} , tempo de aquisição de 30 s, e duas acumulações por medida. Três regiões diferentes de cada material em pó foram analisadas, visando avaliar a integridade estrutural dos nanomateriais.

- Difração de raios X: Os difratogramas de raios X dos nanomateriais foram obtidos em um equipamento Rigaku, modelo Última IV, disponível no NAPCEM-ICT UNIFESP em São José dos Campos. Foram utilizados os seguintes parâmetros: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, e um filtro de Ni para radiação $\text{CuK}\beta$, velocidade de $10^\circ.\text{min}^{-1}$ e 2Θ de 5° a 60° . Esta análise tinha por objetivo avaliar a estrutura cristalina dos nanomateriais.

- Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG): os pós dos nanomateriais e a morfologia dos nanocompósitos em superfícies criofraturadas foram analisados em um microscópio TESCAN - MIRA3 operando em 5 keV, em amostras dispersas em fita de carbono e metalizadas por *sputtering*. Essas análises foram realizadas no Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE) em São José dos Campos.

3.4 Produção dos nanocompósitos

Para este projeto foram selecionadas formas de preparação dos nanocompósitos e produção de filamentos baseadas em métodos tradicionais da indústria de transformação de polímeros termoplásticos, ou seja, processos que envolvam a mistura mecânica sem a utilização de solventes ou modificação química dos materiais base. Para a etapa 1 o ABS MG47 foi utilizado como matriz com a adição de 3% em massa de CNT preparado por extrusão. Para as demais etapas o ABS MG94 foi utilizado, pois possui maior índice de fluidez e é indicado especificamente para a produção de filamentos para o processo de FFF pelo fabricante.

O teor mínimo das nanocargas adicionadas individualmente aos nanocompósitos foi fixado em 3% em massa. Essa decisão baseou-se em estudos preliminares e na literatura sobre CNT [12,13] buscando um bom

balanço entre processamento e as propriedades eletromagnéticas, além de simplificar o número de combinações necessárias para os nanocompósitos binários e ternários. Para os nanocompósitos ternários foram adicionadas as composições intermediárias 1/1/1 (CNT/GNP/CB) com a fração mássica final de 3% em massa das nanocargas, possibilitando comparações mais adequadas com os nanocompósitos com 3% em massa de cada nanocargas individualmente. E a composição 2/2/2 (CNT/GNP/CB), com 6% em massa de carga no total e, de forma análoga, mais adequada para ser comparado com os nanocompósitos binários com 3% em massa de cada uma das cargas. A representação gráfica das composições escolhidas pode ser observada na Figura 3.2.

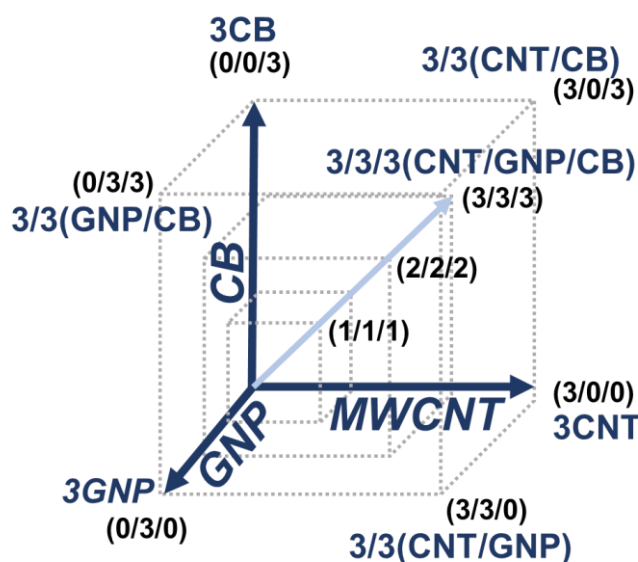


Figura 3.2 – Diagrama esquemático de escolha das composições para os nanocompósitos. Fonte: Autor.

3.4.1 Processamento do nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT (etapa 1)

Para os nanocompósitos da etapa 1 (ABS MG47/ 3% em massa de CNT), inicialmente, o ABS foi seco por 4 h a 80 °C em estufa a vácuo e então foi preparado um concentrado por extrusão do ABS com adição de 6% em massa dos CNT. As condições de extrusão para a preparação do concentrado foram

semelhantes às do nanocompósito, realizada em uma extrusora de dupla rosca AXPlásticos modelo AX16:40DR (Figura 3.3), com diâmetro das roscas de $D = 16 \text{ mm}$, razão $L/D = 40$, o perfil de temperatura utilizado de $190/200/200/200/210^\circ\text{C}$ (da zona de alimentação até a matriz de extrusão), com vazão de alimentação de 20 rpm e rotação das roscas de 100 rpm. O perfil das roscas utilizado tinha como função proporcionar mistura dispersiva e distributiva dos CNT, com duas zonas de malaxagem, um elemento de contrapressão e três zonas de transporte (Figura 3.3). Após a extrusão, o concentrado da etapa 1 foi granulado e seco, seguindo para a diluição em ABS não processado para a produção dos compósitos, com os mesmos parâmetros de processamento via extrusão.

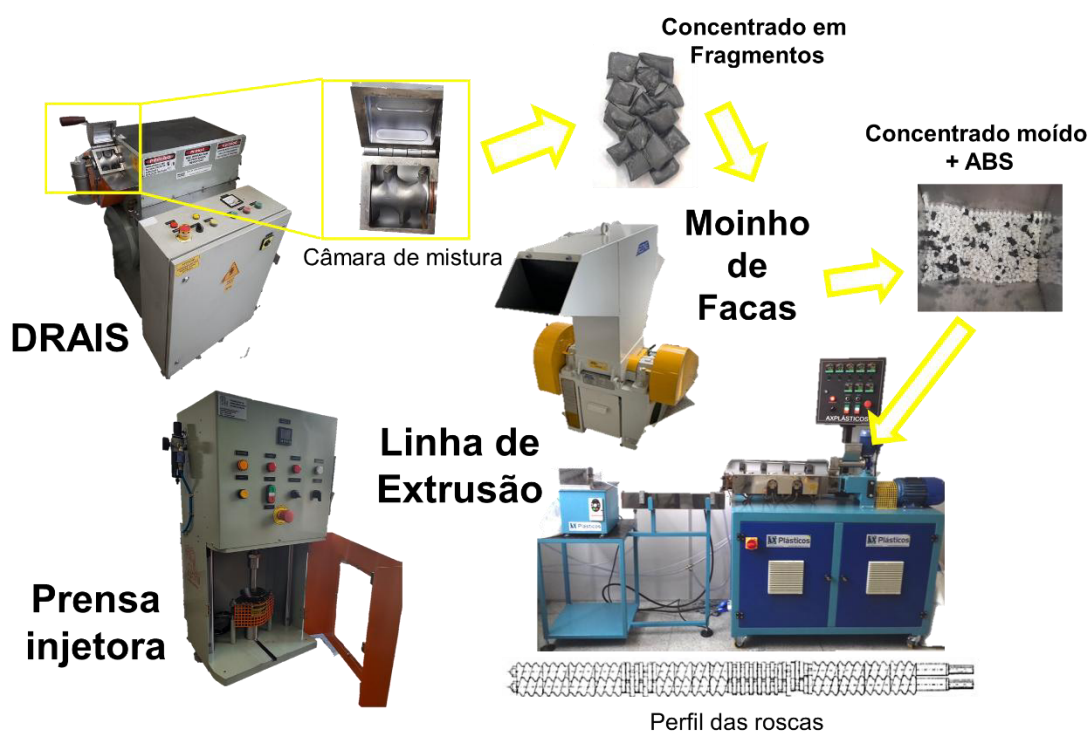


Figura 3.3 – Equipamentos utilizados no processo de produção dos concentrados e nanocompósitos, pertencentes ao Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio)/UNIFESP em São José dos Campos. Fonte: Autor.

3.4.2 Processamento dos nanocompósitos de ABS MG94 e híbridos (etapa 2)

A preparação dos nanocompósitos da etapa 2 foi realizada por meio de dois protocolos de mistura, ou seja, duas estratégias de processamento: 1) extrusão direta a partir dos nanomateriais em pó e do polímero em grânulos, que eram alimentados de forma manual e intermitente, com o auxílio de espátula metálica, assegurando uma alimentação constante e evitando a saturação da zona de alimentação das roscas; e 2) por meio da preparação de concentrados das cargas individuais com 10% em massa via homogeneizador rotacional termocinético (tipo DRAIS), e posterior diluição por extrusão em ABS não processado por extrusão (Figura 3.3). O processo de preparação dos concentrados nesta etapa teve por objetivo melhorar a dispersão e distribuição das cargas, além de proporcionar condições semelhantes às de aplicações industriais na fabricação dos nanocompósitos.

Os processos de extrusão aplicados nesta etapa foram realizados no mesmo equipamento utilizado na etapa 1, uma extrusora dupla rosca AXPlásticos modelo AX16:40DR, porém com os seguintes parâmetros de processo: perfil de temperatura utilizado foi de 190/200/215/215/225 °C (da zona de alimentação até a matriz de extrusão), com vazão de alimentação de 15 rpm e rotação das roscas de 100 rpm.

Os concentrados (*masterbatches*) foram preparados em um homogeneizador rotacional termocinético (DRAIS, MH Instrumentos, modelo MH-50H), com rotação de 3000 rpm e capacidade de câmara de mistura de 70 g de material (Figura 3.3). Esse equipamento foi selecionado por proporcionar um alto cisalhamento e uma melhor mistura dispersiva das nanocargas. O tempo de processamento dentro do homogeneizador foi de 50 s, com 40 s até a fusão, seguidos de 10 s de homogeneização, o processo foi controlado com base em um torquímetro acoplado ao motor Figura 3.3. Ao final do processo, o material foi retirado manualmente, prensado entre placas metálicas, cortado em fragmentos de aproximadamente 2 cm x 2 cm.

Os fragmentos dos concentrados foram resfriados em condição ambiente e então alimentados em um moinho de facas modelo Rone S-200 acoplado com

peneira de 5 mm. O material moído foi misturado por tamboreamento manual ao ABS não processado, e ambos adicionados no alimentador da extrusora para a produção dos nanocompósitos via concentrados. O processo de extrusão foi realizado com os mesmos parâmetros do processo de extrusão direta.

As composições e as vias de processo utilizados estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Nanocompósitos Etapa 2: nomenclatura, composições e processos de preparação.

Nomenclatura	ABS (%)	CNT (%)	GNP (%)	CB (%)	Processo	Classificação
ABS	100	-	-	-	-	--
E-3CNT	97	3	-	-	E*	Simples
E-3GNP	97	-	3	-	E	Simples
E-3CB	97	-	-	3	E	Simples
E-3/3 (CNT/GNP)	94	3	3		E	Binário
E-3/3 (GNP/CB)	94	-	3	3	E	Binário
E-3/3 (CNT/CB)	94	3	-	3	E	Binário
E-1/1/1 (CNT/GNP/CB)	97	1	1	1	E	Ternário
E-2/2/2 (CNT/GNP/CB)	94	2	2	2	E	Ternário
E-3/3/3 (CNT/GNP/CB)	91	3	3	3	E	Ternário
M-3CNT	97	3	-	-	M**	Simples
M-3GNP	97	-	3	-	M	Simples
M-3CB	97	-	-	3	M	Simples
M-3/3 (CNT/GNP)	94	3	3		M	Binário
M-3/3 (GNP/CB)	94	-	3	3	M	Binário
M-3/3 (CNT/CB)	94	3	-	3	M	Binário
M-1/1/1 (CNT/GNP/CB)	97	1	1	1	M	Ternário
M-2/2/2 (CNT/GNP/CB)	94	2	2	2	M	Ternário
M-3/3/3 (CNT/GNP/CB)	91	3	3	3	M	Ternário

Legenda: % - percentual em massa; * E = extrusão direta; **M = Processo via concentrado.

Após o processamento, os grânulos foram secos em estufa com circulação de ar por 4h a 80 °C, e parte do material (80 g) foi utilizado para a moldagem por injeção, parte para a produção de filamentos (120 g), e o restante utilizado nas caracterizações do extrudado. A moldagem por injeção dos

grânulos para a confecção dos corpos de prova foi realizada em uma prensa injetora vertical fabricada pela MH Equipamentos®/Brasil, com temperatura do barril de 235 °C, pressão de injeção de 8 bar e temperatura do molde de 70 °C, os moldes foram utilizados para a confecção de corpos de prova (CDP) no formato gravata para ensaio de tração uniaxial, tipo I seguindo a norma ASTM D638-18 e impacto do tipo Izod com base na norma ASTM D256-06. CDP de impacto de cada uma das composições foram utilizados para a preparação de amostras para o ensaio de blindagem eletromagnética na banda X.

Na Etapa 2, além de amostras para o ensaio de blindagem eletromagnética na banda X, foram preparadas amostras com geometria coaxial (diâmetro externo de 7,0 mm, interno de 3,1 mm e espessura de 6,0 mm). Essa geometria foi adotada para possibilitar a caracterização do comportamento eletromagnético em banda larga (300 MHz a 18 GHz) via linha de transmissão. Na ausência de moldes nessas dimensões, as amostras foram fabricadas a partir de placas maciças. Inicialmente, o material foi moldado por compressão a quente em uma prensa hidropneumática (MH Equipamentos Ltda, modelo PR8HP) a 250 °C, sob pressão de 5 bar por 3 min. O ciclo foi finalizado com resfriamento forçado até a temperatura ambiente, mantendo-se 0,5 bar de pressão. Posteriormente, as placas resultantes foram usinadas em formato coaxial em uma máquina CNC (COBRA-CNC), utilizando-se ferramenta diamantada helicoidal a 5000 rpm e refrigeração constante por água para garantir a precisão dimensional necessária ao ensaio.

3.5 Produção de filamentos para FFF

Os grânulos dos nanocompósitos foram transformados em filamentos por uma linha de produção de filamentos Filmaq3D®, o primeiro elemento da linha consistia em uma extrusora de bancada de rosca simples e zona de aquecimento única funcionando a 235 °C.

Nesse equipamento, os grânulos eram amolecidos, compactados e extrudados por uma matriz de latão, que possui zona de relaxação interna de forma cônica e um único orifício de saída de 1,75 mm de diâmetro. Após a saída, o material em formato de filamento, passava por zonas de resfriamento forçado

com ar, seguidas de verificação contínua de espessura por um relógio comparador analógico, sendo a velocidade de puxamento controlada conforme o comportamento reológico de cada composição, buscando-se um processo contínuo. A velocidade de puxamento dos filamentos e a vazão foram controladas buscando-se a produção de filamentos com diâmetro próximo ao comercial de $1,75 \pm 0,25$ mm (Figura 3.4). Por fim, os filamentos eram bobinados em uma bobinadora automática de carretéis, secos por 4h em estufa a 60°C com circulação de ar, e devidamente armazenados em sacos selados (*Zip-Lock*) com sílica para posterior utilização na impressora 3D.

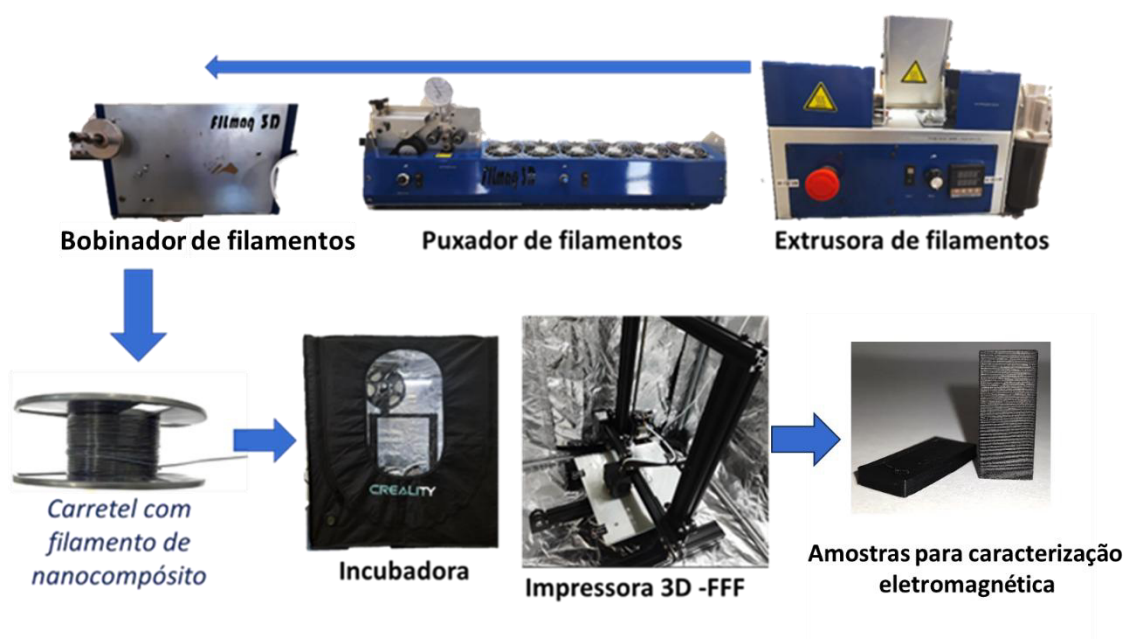


Figura 3.4 – Equipamentos e processo de produção dos filamentos, carretel com filamentos, impressora 3D, e exemplos de amostras para caracterização eletromagnética. Fonte: Autor.

3.6 Produção das amostras para análise eletromagnética por Manufatura aditiva via FFF

O processo de FFF foi realizado em uma Impressora 3D modelo ENDER 3 PRO da marca CREALITY®. Os parâmetros base utilizados no processo de impressão foram: temperatura do bico extrusor de 245°C , temperatura da mesa de impressão de 80°C , velocidade de impressão de 40 mm/s , bico de latão de

0,4 mm de diâmetro, e altura de camada 0,2 mm. O processo foi realizado com o equipamento condicionado em uma incubadora da marca CREALITY® para prevenir interferências ambientais no processo e garantir melhor homogeneidade térmica.

Os códigos G executados na fabricação das diferentes amostras para os ensaios eletromagnéticos na banda X foram obtidos por meio do *software* fatiador Prusa Slicer®, onde foi possível o controle de diferentes parâmetros de impressão. As diferentes configurações de impressão planejadas com o objetivo de correlacionar o comportamento eletromagnético das amostras com as características do material de base e o processo de FFF foram avaliados na etapa 1. Na Tabela 3.2 estão listadas as descrições dos diferentes parâmetros utilizados que são esquematicamente ilustrados na Figura 3.5.

A comparação do efeito do processo produtivo de FFF foi feita com peças moldadas por injeção (IM), que foi utilizada como referência para as propriedades do material contínuo (*bulk*).

Tabela 3.2 – Nomenclatura das diferentes configurações de impressão aplicadas aos nanocompósitos de ABS MG47/3% de CNT, utilizadas na etapa 1.

Nomenclatura	Direção de construção	Ângulo de preenchimento	Tipo de preenchimento	% preenchimento	Esp. (mm)
IM	--	--	--	--	3
ZX -V- 3	ZX	+/- 45°	Retilíneo	100%	3
ZX - Hor - 3	ZX	+/- 45°	Retilíneo	100%	3
XY - 45°- 3	XY	+/- 45°	Retilíneo	100%	3
XY- 0°- 1	XY	0°	Retilíneo	100%	1
XY- 0°- 2	XY	0°	Retilíneo	100%	2
XY- 0°- 3	XY	0°	Retilíneo	100%	3
XY- 0°- 9	XY	0°	Retilíneo	100%	9
XY- 90°- 1	XY	90°	Retilíneo	100%	1
XY- 90°- 2	XY	90°	Retilíneo	100%	2
XY- 90°- 3	XY	90°	Retilíneo	100%	3
XY- 90°- 9	XY	90°	Retilíneo	100%	9
XY – H 50%- 9	XY	--	Hexagonal	50%	9
XY – H 2 – 9	XY	--	Hexagonal	50%	9
XY – CA 50%- 9	XY	--	Cúbico Adap.	50%	9
XY – CA 90%- 9	XY	--	Cúbico Adap.	90%	9
XY – Gyr 50%- 9	XY	--	Giróide	50%	9
XY - Gyr 90% -9	XY	--	Giróide	90%	9

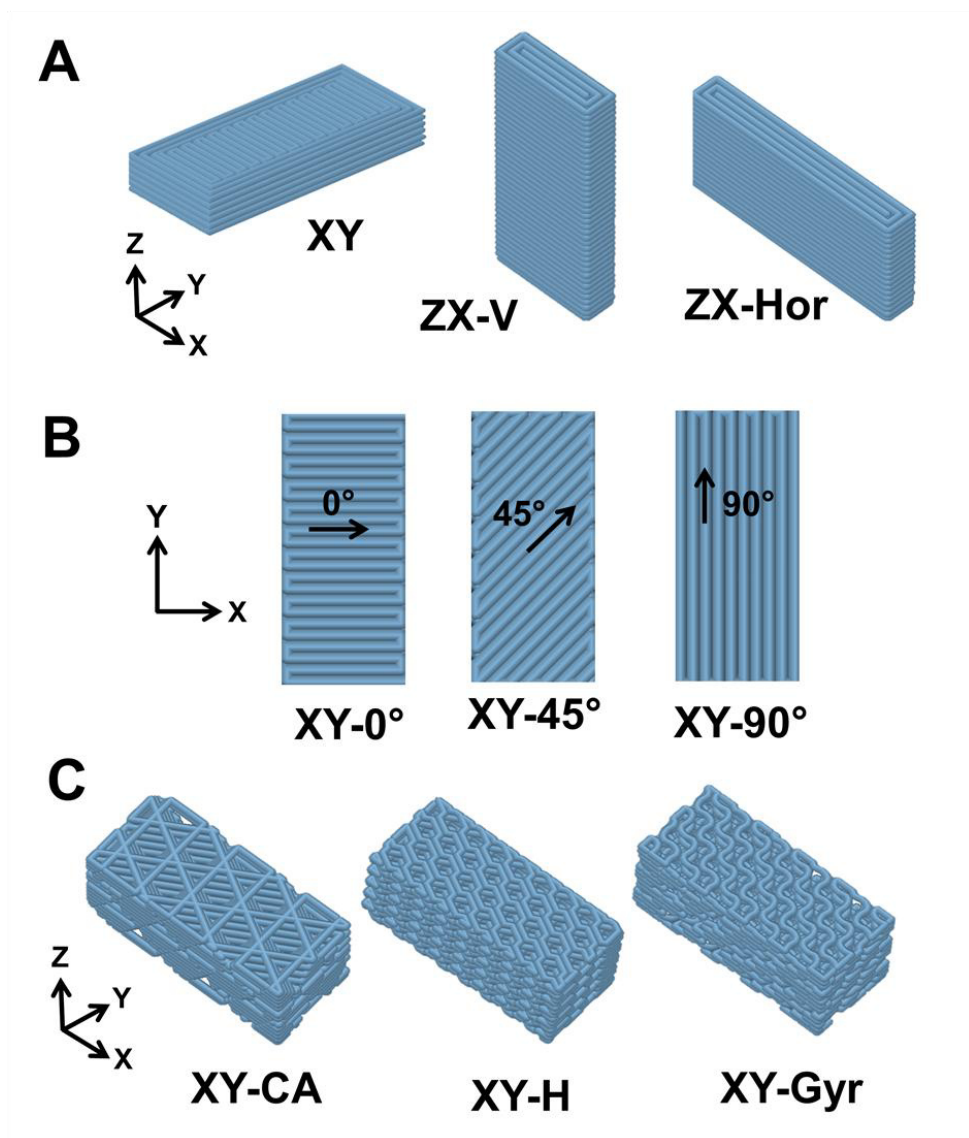


Figura 3.5 –Representação esquemática dos parâmetros de impressão utilizados (A) Diferentes direções de construção, (B) Diferentes ângulos de preenchimento, e (C) Padrões complexos de preenchimento com vazios periódicos. Fonte: Autor.

3.7 Caracterizações dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram caracterizados por:

- Ensaio reológico em regime oscilatório com baixa amplitude de deformação (SAOS – do inglês Small-Amplitude Oscillatory Shear): Estes ensaios foram realizados em um reômetro rotacional ARG2 (TA instruments)

acoplado com placas paralelas (25 mm de diâmetro e gap de 1 mm entre as placas) no DEMa-UFSCar. As medidas foram realizadas a 245 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Previamente, foi realizado um pré-teste de varredura de deformação (*strain-sweep*) para garantir que a deformação de 0,5% aplicada estivesse no regime viscoelástico linear de deformação.

- Ensaio de reometria capilar: Análises no regime permanente e altas taxas de cisalhamento foram realizadas no CCDM-UFSCar para o nanocompósito da etapa 1 em um reômetro capilar da marca GÖTTFERT (modelo Rheograph 25), com capilar de 0,762 mm (0,03”) de diâmetro e razão L/D de 40, a temperatura do barril de 235 °C e taxas de cisalhamento de 10 a 10⁴ s⁻¹. Análises semelhantes foram realizadas na etapa 2 para os nanocompósitos híbridos, utilizando como temperatura do Barril 240 °C, um capilar com diâmetro de 0,55 mm e L/D de 20 em um reômetro capilar da marca Dynisco modelo Galaxy V na Universidade de Calgary (Canadá).

-Índice de Fluidiez (MFI): foi determinado de acordo com a norma ASTM D1238, em um plastômetro Davenport, Modelo: MFI 10/93. (DEMa-UFSCar)

-Resistência ao impacto Izod: Cinco CDP foram utilizados para a realização de ensaio com base na ASTM D256, performados em um impactor da marca CEAST/Instron, modelo 9050, com martelo de 2,75 J. (TecPBio – UNIFESP)

-Tração uniaxial: Para cada composição foram utilizados 5 CDP ensaiados de acordo com a norma ASTM D638-02A, em uma máquina MTS modelo Criterion 45 com velocidade de subida da travessa de 5 mm/min e célula de carga com capacidade máxima de 5 kN. (NAPCEM-UNIFESP)

-Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): para os nanocompósitos da etapa 2 foram realizadas análises dinâmico-mecânicas de corpos de prova em um equipamento da TA Instruments, modelo Q800. Para essas análises foi utilizado o modo de flexão de três pontos, *dual cantilever*, taxa de aquecimento de 3 °C

min⁻¹, frequência de oscilação de 1 Hz, flexa de deformação de 20 µm e os dados foram coletados de -80 °C a 140 °C. (DEMa-UFSCar)

-Análise Termogravimétrica (TGA): análises termogravimétricas dos nanocompósitos, dos pós dos materiais carbonosos como recebidos, do ABS e dos concentrados produzidos foram realizadas em equipamento da METTLER TOLEDO™ modelo TGA/DSC 3+ na Universidade de Calgary (Canadá). Os parâmetros de análise foram: taxa de aquecimento 10 °C/min e atmosfera de gás de nitrogênio até 900 °C seguidos de troca para atmosfera para ar sintético até 1000 °C na mesma taxa de aquecimento.

-Espectroscopia de Impedância: ensaios de impedância para determinação da resistividade elétrica na direção do fluxo de injeção das amostras foram realizados em um analisador de impedância modelo Solartron SI 1260, Impedance/Gain-phase Analyzer, acoplado a um computador, pertencente ao Laboratório de Cerâmicas Avançadas da UNIFESP. As medidas de impedância foram realizadas à temperatura ambiente, com frequências de 1 a 10⁶ Hz, resolução de 10 pontos por década e amplitude de tensão de 0,5 V. Previamente a resolução do equipamento em circuito aberto e fechado foi analisada como calibração.

-Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): duas composições dos nanocompósitos (E-2/2/2 e M-2/2/2) foram selecionadas em função de seu desempenho para análise por MET no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) na UFSCar. A preparação das amostras envolveu as seguintes etapas: (1) corte das amostras injetadas em formato de pirâmide (*trimming*) utilizando um micrótomo RMC Ultra MT-7000, com faca de vidro, orientando a ponta da pirâmide perpendicularmente ao fluxo de injeção e em direção ao centro da peça (mesma direção analisada por MEV); (2) corte criogênico de filmes ultrafinos (~50 nm) por ultracriomicrotomia, realizado em um equipamento LEICA Reichert Ultracuts FC S, utilizando faca de diamante sob temperatura entre -65 e -70 °C, com resfriamento por nitrogênio líquido. Após o corte, as amostras foram deslocadas para uma solução de DMSO:água (3:2) depositada no poço da faca,

onde fluuavam e eram coletados com auxílio de um *loop* metálico, sendo posteriormente transferidos para grades de cobre utilizadas como suporte (*grids*).

As análises de MET foram realizadas em um microscópio TALOS F200X (Thermo Fisher), sem tingimento, com foco na observação da rede formada e das interações entre as nanocargas na morfologia dos nanocompósitos, por meio de imagens obtidas em campo claro.

- Análises dos parâmetros de espalhamento complexos e reflection loss (RL) utilizando um VNA (Vector Network Analyzer) em um guia de onda retangular: amostras retangulares dos nanocompósitos, injetadas e impressas por FFF, foram ajustadas às dimensões do guia de onda e analisadas em equipamento Agilent Technologies modelo PNA-L N5230C, no INPE em São José dos Campos. Neste equipamento, foram realizadas análises na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz, correspondente à Banda X. Essa região do espectro eletromagnético possui elevada importância estratégica para os setores aeroespacial e de defesa, estando intrinsecamente associada à operação de sistemas de radar. Para as medições foi acoplado um guia de onda retangular de alta precisão Agilent Technologies modelo 00281-60016 opção 006 (modelo WR-90).

Inicialmente, utilizando-se o modo de transmissão (as duas portas do VNA) foram analisados os parâmetros de espalhamento S_{11} e S_{21} , a partir dos quais foram determinadas as constantes dielétricas relativas complexas (ϵ_r e μ_r) dos materiais, conforme a norma ASTM D5568-22a [48], a partir do modelo NRW, e a eficiência de blindagem eletromagnética (EMI-SE). Neste estudo, as relações matemáticas (equações 34 a 40) foram consideradas para calcular os componentes de eficiência de blindagem eletromagnética (por reflexão (SE_R), por absorção (SE_A) e total (SE_T)) e correlacioná-las aos parâmetros medidos $S_{11}(\text{dB})$ e $S_{21}(\text{dB})$ [10,60].

O cálculo separado do mecanismo de atenuação por múltiplas reflexões internas (SE_M) foi desconsiderado. Adicionalmente, é importante ressaltar que os valores de SE_A experimentais são diferentes dos valores de SE_A teóricos, pois

englobam em certo grau o mecanismo de SE_M , porém, não sendo possível separá-los com a metodologia adotada.

Adicionalmente, a avaliação do comportamento de perda por reflexão (RL) experimental foi realizada para composições com comportamento de RL promissor determinado a partir de extrapolação matemática para otimização da espessura, com apenas uma porta (porta 1) e o auxílio de um anteparo metálico de alumínio (superfície ~100% refletora) ("*Short Circuit*" contido no kit de calibração do guia).

-Análises dos parâmetros de espalhamento complexos e reflection loss (RL) utilizando um VNA (Vector Network Analyzer) em banda larga (300 MHz a 18 GHz) utilizando acessório coaxial: foram analisadas com acessório coaxial em um VNA da *Agilent Technologies* modelo E5071C série ENA no laboratório de Compósitos, Polímeros e Nanotecnologia (CAPNA) da Universidade de Calgary (Canadá). As caracterizações em linhas coaxiais em banda larga (300 MHz a 18 GHz) são de grande interesse, pois abrangem frequências que variam desde aplicações em equipamentos de uso cotidiano até faixas elevadas, como as Bandas X e Ku. Para os ensaios, utilizaram-se as amostras coaxiais de 6 mm de espessura, obtidas por moldagem por compressão e usinagem CNC.

Para as análises foi utilizado um kit de calibração da Keysigth 85050D *Economic* (calibração em banda larga coaxial de diâmetro externo 7 mm) para uma calibração completa das duas portas e utilizando uma linha de ar padrão de 100 mm e impedância 50 Ohms como extensão dos cabos e porta amostra, também fornecida pela Keysigth. Seguindo a norma ASTM D7449M-22a [47] e conforme sugerido pelo fabricante [58].

O modelamento matemático e tratamento dos dados foram realizados de forma análoga às análises em guia retangular, com a única diferença sendo em relação ao modelo utilizado para o cálculo da permissividade complexa, onde para essas análises, além do modelo NRW, também foi utilizado o modelo precisão para o cálculo da permissividade apenas, em que se assume que a amostra analisada não apresenta comportamento magnético de interesse (permeabilidade do material muito próxima a μ_0). Esse modelo também é previsto

na norma e foi aplicado, pois o modelo de NRW tem uma limitação em relação às amostras/linhas de transmissão de comprimento elevado, apresentando descontinuidades periódicas em 1,5 GHz ($\lambda/2=100$ mm).

Para esta etapa, apenas os nanocompósitos ternários foram avaliadas com amostras produzidas por FFF com 7 mm de espessura utilizando como configuração de impressão 100% de preenchimento, preenchimento linear 0°/90° alternado e concêntrico. Esses preenchimentos buscavam configurações onde em uma delas os filamentos depositados fossem parcialmente alinhados com o campo elétrico TEM (Figura 2.7-B), e na outra, completamente ortogonais ao campo elétrico, alinhados com o campo magnético, similarmente ao realizado para as análises no guia retangular.

-Microscopia óptica: foram realizadas avaliações morfológicas das peças impressas por microscopia óptica avaliadas em um estereoscópio portátil do tipo caneta na marca Instrutherm (modelo MP-150IM).

3.8 Estimativa matemática computacional do comportamento de RL

O comportamento em RL foi estimado matematicamente a partir das constantes dielétricas complexas calculadas a partir das medidas dos parâmetros de espalhamento no VNA e utilizando o algoritmo NRW. O comportamento de RL foi estimado em diferentes espessuras, seguindo a teoria do casamento de impedância, conforme as equações 3.1 e 3.2 [8,51].

$$Z_{in} = j Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[\left(\frac{2\pi f t}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (3.1)$$

$$RL(dB) = 20 \log \left(\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right) \quad (3.2)$$

Nessas equações a impedância do material é descrita por Z_{in} , t representa a espessura do material, f a frequência da onda incidente, c a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s), e Z_0 a impedância de espaço livre que foi estabelecida como 50 Ω durante a calibração do equipamento.

3.9 Simulações computacionais do comportamento de fluxo durante o processo de FFF (MEX) e eletromagnético de amostras produzidas por manufatura aditiva

Simulações computacionais do comportamento reológico e eletromagnético foram realizadas utilizando-se o software COMSOL Multiphysics® versão 5.4, baseadas no método de resolução por elementos finitos. O refinamento da malha (*mesh*) do sistema foi realizado automaticamente pelo programa com as opções normal e controlados pela física do sistema proposto (*Normal - physically controlled*). Os parâmetros e as equações aplicados nas simulações são discutidos a seguir:

- Comportamento de fluxo durante o processo de FFF para o nanocompósito da etapa 1: Uma simulação 2D do comportamento de fluxo do nanocompósito durante o processo de FFF foi realizada no módulo de mecânica de fluídos e considerando-se as seguintes condições de contorno ou simplificações:

- 1) Fluxo laminar com solução para estado estacionário;
- 2) Os fluxos extensionais foram desconsiderados;
- 3) Nas paredes, o vetor velocidade foi considerado como zero ($\mathbf{u} = 0$); e
- 4) Os nanocompósitos foram analisados como um fluído constituído por uma fase (*bulk*).

O comportamento do material durante o processo foi modelado pelo *software* a partir das equações de Navier-Stokes (equação 3.3) e da Lei das Potências para fluidos não Newtonianos (equação 3.4), conforme as seguintes equações:

$$\rho (\vec{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \vec{\mathbf{u}} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \vec{\mathbf{F}} \quad (3.3)$$

$$\rho \nabla \cdot (\vec{\mathbf{u}}) = 0 \quad (3.4)$$

$$\mathbf{K} = \eta_d (\nabla \vec{\mathbf{u}} + (\nabla \vec{\mathbf{u}})^T) \quad (3.5)$$

$$\eta_d = m(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (3.6)$$

$$\dot{\gamma} = \max(\sqrt{2\vec{S}:\vec{S}}, \dot{\gamma}_{\min}), \vec{S} = \frac{1}{2} [\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T] \quad (3.7)$$

Onde, ρ se refere à massa específica do fluido em kg/m³, $\vec{u}$ é o vetor velocidade em m/s, p é a pressão (Pa), $\mathbf{K}$ é o tensor referente à tensão no fluido, $\vec{F}$ é o vetor volumétrico de força (N/m³), $\vec{S}$ é o vetor taxa de deformação (1/s), T_k é a temperatura absoluta (K), e η_d se refere a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s). É importante observar que o símbolo η_d foi escolhido para representar a viscosidade dinâmica.

Os parâmetros de entrada (*inputs*) foram determinados a partir de parâmetros reais do sistema.

Para o comportamento reológico não Newtoniano do nanocompósito foram utilizados o índice de consistência (m) e o índice de potência (n) obtidos pelo ensaio de reometria capilar desse material modelados de acordo com a Lei das Potências. A partir disso, $\vec{S}$ representa o tensor da taxa de cisalhamento e $(\nabla\vec{u})^T$ e apresenta a transposta do tensor gradiente de velocidade.

Como vazão de entrada o valor de $1,16 \times 10^{-5}$ kg/m³, que foi estimado a partir da massa específica teórica do ABS (1,05 g/cm³) e o valor de vazão volumétrica máxima de 11 mm³/s informado no *software* Prusa® slicing (Versão 2.5.2). A geometria 2D o modelo foi baseado nas simplificações geométricas propostas por Mackay (2018) [85], que foram adaptadas para um bico de impressão modelo CR-10 e com a inovação da adição da mesa de impressão como superfície restritora do fluxo de material. O modelo utilizado é apresentado na Figura 3.6.

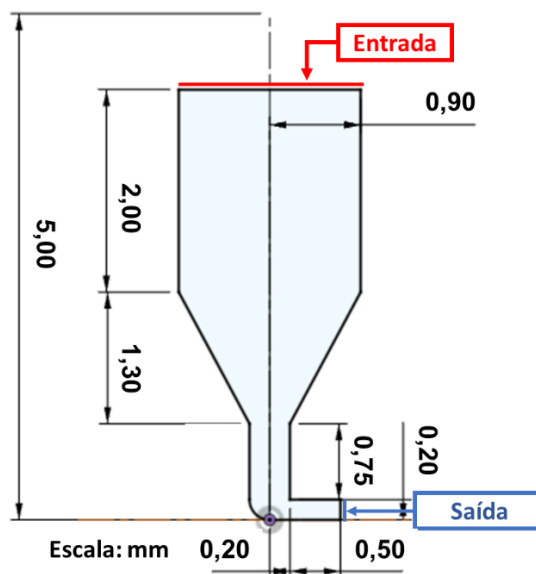


Figura 3.6 – Dimensões da geometria 2D utilizada nas simulações do comportamento reológico do material, desenhada com Autodesk Fusion 360 – Licença educacional. Fonte:[70].

- Comportamento eletromagnético dentro do guia de onda: Simulações do comportamento eletromagnético em 3D para as amostras IM, XY- 0°-1, XY- 0°-2, XY- 90°-1, e XY- 90°-2 dentro de um guia de onda de alumínio (WR-90 -model) operando na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz (banda X) foram realizadas com o módulo de simulações de Rádio Frequência (RF) do COMSOL.

As simulações foram executadas com o modo de domínio da frequência (*frequency domain analysis*), utilizando uma rede de 2 portas (*2-port network*) e adaptando parte das premissas do trabalho de Rath *et al.* [86]. O comportamento das peças produzidas por FFF foi simulado a partir dos valores experimentais do material injetado, mais especificamente considerando o índice de refração (n) do material injetado rearranjado como domínios menores em um arranjo geométrico específico, mostrado na Figura 3.7. Este arranjo foi proposto com base na simulação reológica e da morfologia dessas amostras. E o índice refração obtido a partir das propriedades eletromagnéticas do injetado conforme a Equação 3.8.

$$\underline{n} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} = n - jk \quad (3.8)$$

Onde ϵ_r é a permissividade relativa do material ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$), μ_r a permeabilidade relativa do material ($\mu_r = \mu' - j\mu''$), e n e k são as componentes real e imaginária do índice de refração complexo ($\underline{n}$).

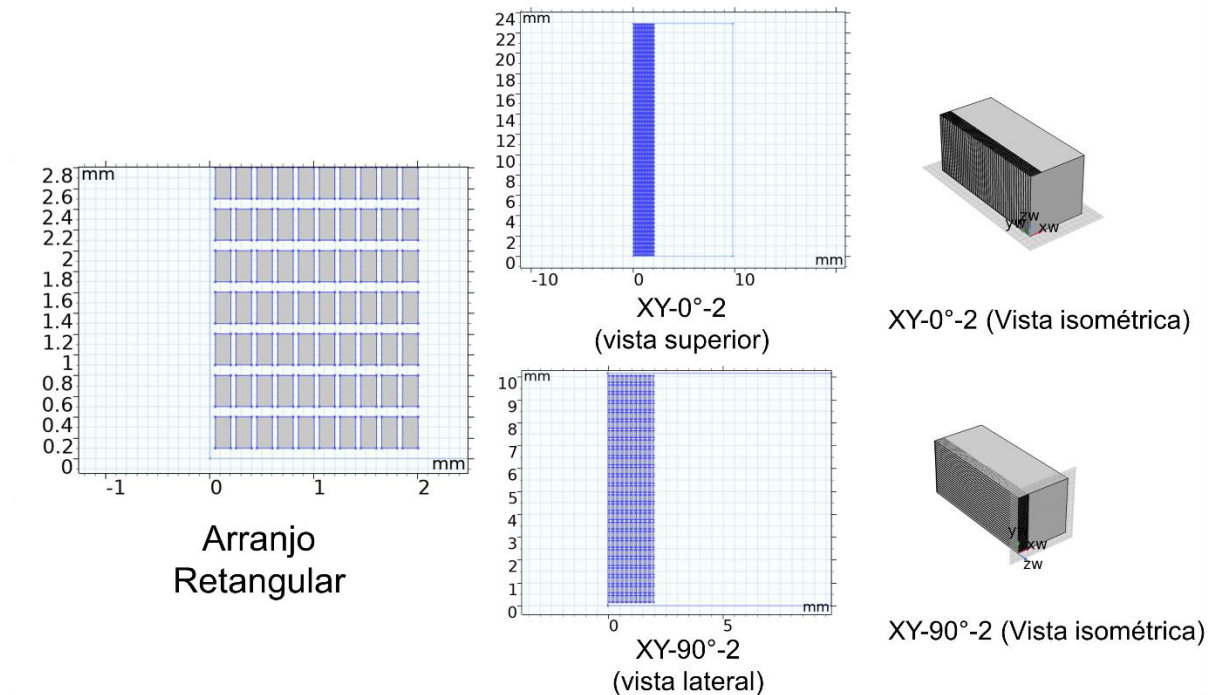


Figura 3.7 – Arranjo geométrico para simulação do comportamento das peças produzidas por FFF, como pequenos paralelepípedos alongados (centro do percurso de material depositado). Fonte: [70].

O comportamento eletromagnético das amostras dentro do guia de onda foi simulado considerando-se a impedância de referência da linha de transmissão como 50Ω , o modo de propagação da onda como TE_{10} , a potência de entrada como 1 mW, e as dimensões do porta amostras do guia WR-90 (22,86 mm – 10,16 mm – 9,77 mm). Como condições de contorno as paredes internas do guia foram consideradas como um condutor elétrico perfeito para satisfazer a condição de campo elétrico nulo nas paredes. Por fim, foram calculados os valores de S_{11} e S_{21} para frequência de 8,2 a 12,4 GHz com passos de 0,1 GHz. As simulações empregaram a equação de Maxwell para a propagação da onda

TE₁₀ para estimar os parâmetros de espalhamento complexos (equações 3.9 a 3.11).

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) - K_0^2 \epsilon_r \vec{E} = \mathbf{0} \quad (3.9)$$

$$S_{11} = \frac{\int_{\partial\Omega_l} (\vec{E} - \vec{E}_1) \cdot \vec{E}_1}{\int_{\partial\Omega_l} (\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_1)} \quad (3.10)$$

$$S_{21} = \frac{\int_{\partial\Omega_l} \vec{E} \cdot \vec{E}_2}{\int_{\partial\Omega_l} \vec{E}_2 \cdot \vec{E}_2} \quad (3.11)$$

Onde $\vec{E}$ é o campo elétrico total, K_0 é o número de onda para o vácuo, Ω é a resistência total da linha de transmissão (circuito do *2-port network*), E_i é o campo elétrico gerado na porta i , e S_i se refere a razão de tensão referente a onda estacionária na porta i . Um exemplo de referência para o resultado dessa simulação é apresentado na Figura 3.8, representando a propagação do campo elétrico no volume interno de um guia de onda retangular WR90.

Campo elétrico volumétrico -TE₁₀ (mV/m)
dentro de um guia de onda retangular WR90

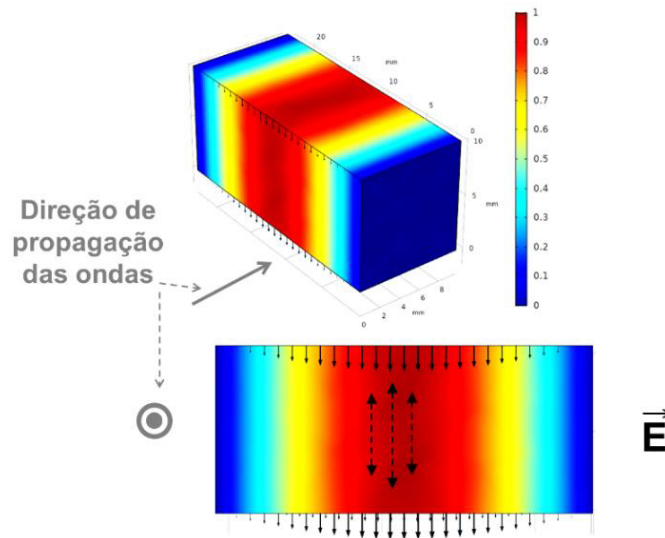


Figura 3.8 – Referência de resultado da propagação do campo elétrico volumetrico em um guia de onda retangular (WR90) vazio em uma simulação conforme a metodologia de simulação descrita. Fonte:[70].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização inicial dos nanomateriais carbonosos

Uma avaliação estrutural dos nanomateriais carbonosos como recebidos na forma de pó por meio de espectroscopia Raman e difração de raios X foi realizada e os resultados estão apresentados na Figura 4.1.

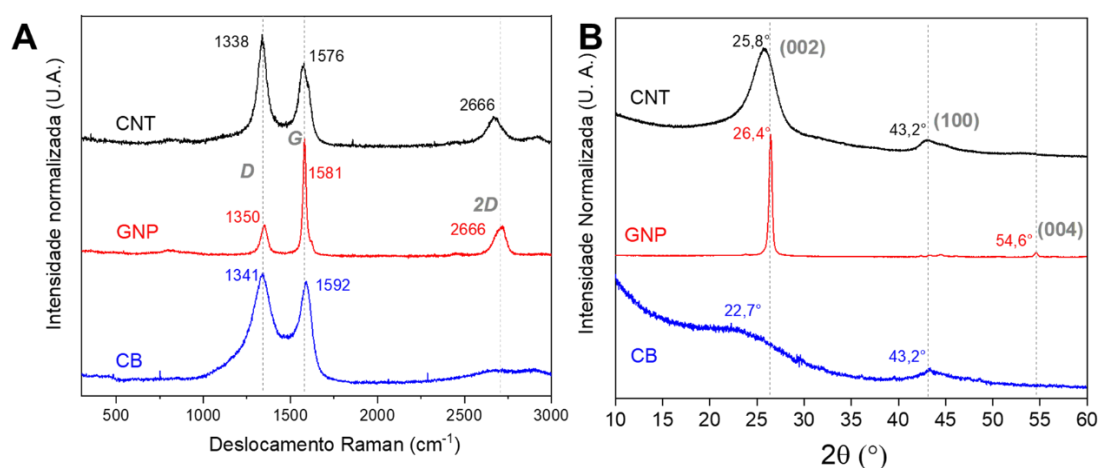


Figura 4.1 - (A) Espectro de deslocamento Raman, (B) difratogramas de raios X dos nanomateriais carbonosos.

Os espectros de deslocamento Raman dos três nanomateriais carbonosos apresentaram as bandas D (próxima a 1350 cm⁻¹) e G (em torno de 1580 cm⁻¹) que são características para materiais compostos majoritariamente por átomos de carbono hibridizados na forma *sp*² (Figura 4.1- A). A banda D, ou banda induzida por desordem, é atribuída à presença átomos de carbono hibridizados na forma *sp*³ relacionado a de defeitos (assimetria na rede), como átomos nas fronteiras, heteroátomos, vacâncias e anéis de carbono não hexagonais. Em contrapartida, a banda G corresponde ao estiramento no modo E_{2g} de ligações de carbono tipo *sp*² ligadas a um plano 2D composto por uma rede hexagonal de átomos de carbono, sendo diretamente associada ao ordenamento e integridade dessas estruturas [12].

Adicionalmente, a presença da banda 2D (~2700 cm⁻¹) indica a presença de camadas (GNP) ou tubos concêntricos (CNT). Essa banda aparece apenas como um halo de baixa intensidade para o CB, devido à sua natureza química e

morfológica com grande quantidade de defeitos. Espectros de deslocamento de Raman semelhantes foram analisados por Pokharel *et al.* [87] na comparação de materiais carbonoso semelhantes.

Análises quantitativas dos espectros normalizados foram realizadas a partir da razão entre intensidades ou áreas sob as duas bandas características desses nanomateriais (I_D/I_G e A_D/A_G), permitindo melhor comparação em relação ao nível de ordenamento estrutural e características dos diferentes nanomateriais carbonosos [60]. Esses valores foram determinados a partir da ferramenta *Fit Peak Pro*, por meio de aproximação matemática e deconvolução dos picos, utilizando o software Origin8®.

Inicialmente, o espectro das GNP apresentou razões I_D/I_G de 0,20 e A_D/A_G de 0,40, esse nanomaterial apresenta-se na forma de planos de carbonos com maior área que nos outros nanomateriais e sobrepostos [36], gerando uma estrutura com maior grau de ordenamento associado a uma banda G estreita e mais intensa em relação aos outros materiais.

Em seguida, o espectro do CNT apresentou razões I_D/I_G de 1,26 e A_D/A_G de 0,91, com uma banda D mais intensa que a banda G, porém com uma área ligeiramente menor. Esse comportamento revela um menor ordenamento estrutural dos CNT em relação as GNP, que pode ser associado à maior quantidade átomos de fronteira em relação ao total de átomos na estrutura, presença de anéis não hexagonais e vacâncias nos tubos. Contudo, por se tratar de nanotubos com múltiplas camadas, é esperado que a presença de defeitos entre camadas adjacentes tenha menor influência nas propriedades elétricas dessas nanocargas, por um efeito de compensação das camadas externas em relação às internas e vice-versa.

O espectro do CB revela uma estrutura com grau ainda maior de desorganização estrutural, apresentando razões I_D/I_G de 1,09 e A_D/A_G de 2,29. Apesar das bandas terem intensidades próximas, a banda D, apresentou mais de duas vezes a área da banda G ao ponto de se sobrepor em parte do espectro, revelando-se a estrutura mais desordenada entre os materiais avaliados.

Os resultados obtidos nos difratogramas de raios X (Figura 4.1-B) corroboraram as observações prévias com base na técnica de Raman. Nos difratogramas de raios X para materiais carbonosos, os picos em torno de 25° a 26° são geralmente associados à difração entre planos (200) de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 em uma rede hexagonal de longo alcance com distância aproximada de 3,45 Å [88]. Essa difração pode ser associada à presença de camadas nas GNP e tubos concêntricos no CNT.

Para os difratogramas analisados o formato, a intensidade e os deslocamentos associados a esse pico revelam informações sobre a estrutura desses nanomateriais. Inicialmente, de forma qualitativa, as GNP apresentaram um pico intenso e estreito centrado em 26,4°, os CNT apresentaram um pico menos intenso e mais largo em torno de 25,8°, e o pó de CB apresentou um halo amorfo em torno de 22,7°. Picos deslocados para a direita indicam uma distância menor entre os planos, enquanto picos mais largos indicam uma maior distribuição de distâncias interplanares ou repetições de menor alcance. Dessa forma, a maior organização da rede para as GNP e menor para os CB também foi observada por DRX.

A morfologia dos pós das nanocargas foi avaliada por MEV-FEG (Figura 4.2). À direita, em maiores magnificações foi possível confirmar o formato de tubos do CNT (1D), de placas das GNP (2D) e esferas nanométricas das partículas primárias do CB (0D). À esquerda, em magnificações menores, é possível observar as morfologias das partículas aglomeradas nos pós, para os CNT a morfologia típica de novelo de lã proveniente do processo de obtenção. Para as GNP, observa-se as camadas empilhadas em diferentes formas, o que provavelmente ocorreu durante o processo de secagem. Para o CB grandes aglomerados de agregados de partículas primárias são observadas.

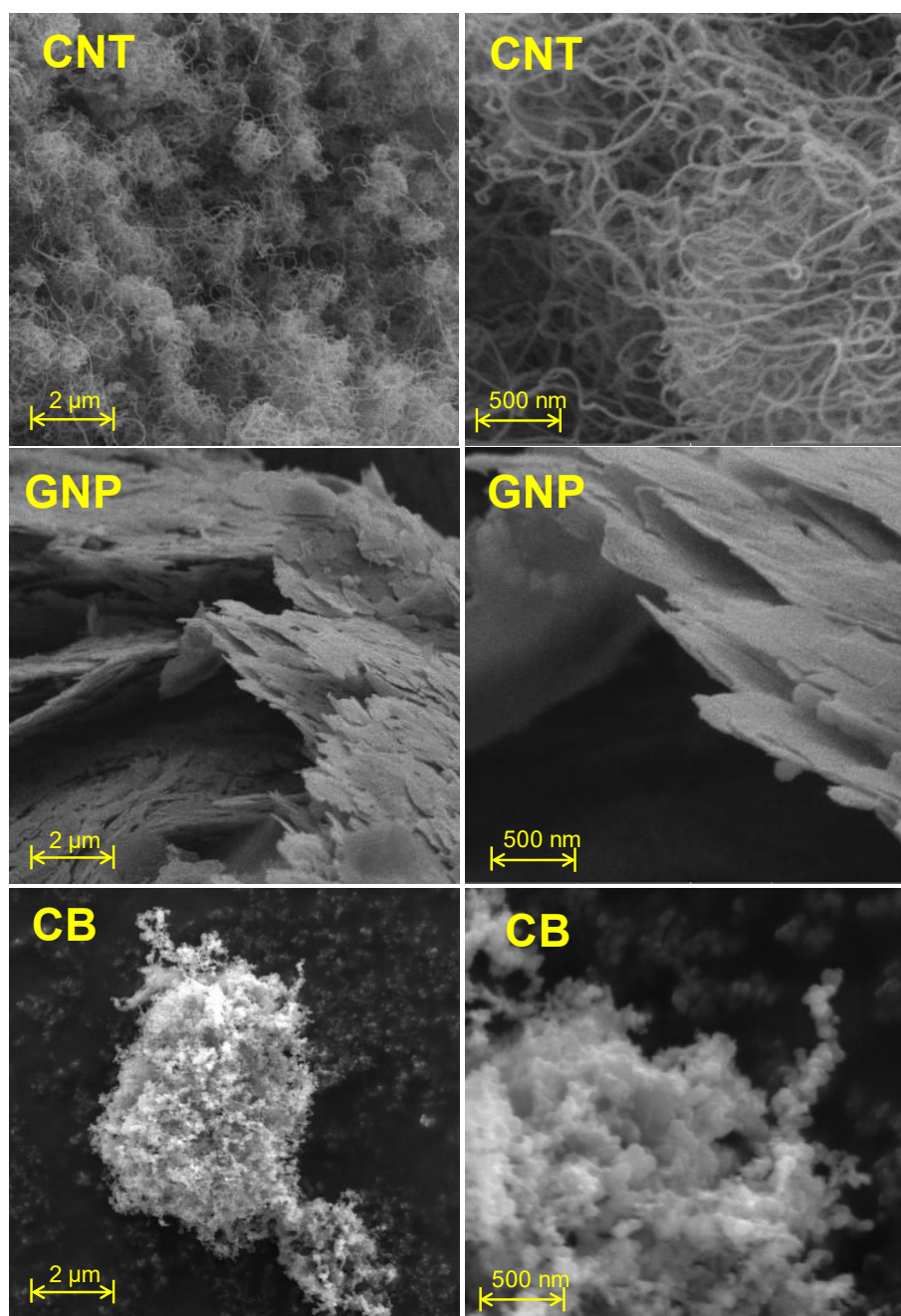


Figura 4.2 - Micrografia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) dos nanomateriais carbonosos.

As morfologias dos pós observadas por MEV-FEG complementaram os resultados obtidos por espectroscopia Raman e DRX que podem ser relacionados ao formato e a estrutura dos nanomateriais. Em que as GNP consistem em estruturas 2D altamente organizadas; os CNT em estruturas 1D com maior quantidade de defeitos que as GNP, apresentando defeitos como

átomos de fronteira (associados a maior quantidade de pontas) e planos de menor extensão restritos ao perímetro dos tubos. E as partículas primárias de CB, ainda mais imperfeitas e com menores dimensões que as cargas anteriormente citadas, naturalmente apresentando maior quantidade de defeitos como átomos de fronteiras (bordas), por exemplo [5,28].

4.2 Correlação entre o comportamento eletromagnético e o processo de FFF

4.2.1 Caracterização dos nanocompósitos condutivos de ABS MG47 com 3% de CNT (*Bulk*)

Buscando a compreensão do efeito do processo de FFF sobre o comportamento eletromagnético das amostras, foi inicialmente realizada a caracterização do nanocompósito como *bulk* (moldado por transferência). Neste sentido, a morfologia do nanocompósito e da matriz de ABS foi avaliada por MEV-FEG e apresentado nas Figura 4.3-A e B. Conforme esperado, a matriz de ABS apresenta morfologia heterogênea com regiões dispersas com característica mais lisa, referentes a grandes domínios de PB (regiões circuladas com linha tracejada em amarelo), e uma matriz com maior rugosidade, referente à fase de SAN tenacificada com domínios menores de PB. Além disso, na morfologia do nanocompósito foi observada a presença de CNT bem dispersos e distribuídos por toda a matriz de ABS, que por sua vez apresenta uma morfologia heterogênea, com a presença de regiões lisas que podem ser associadas a domínios maiores de PB dispersos na matriz de SAN.

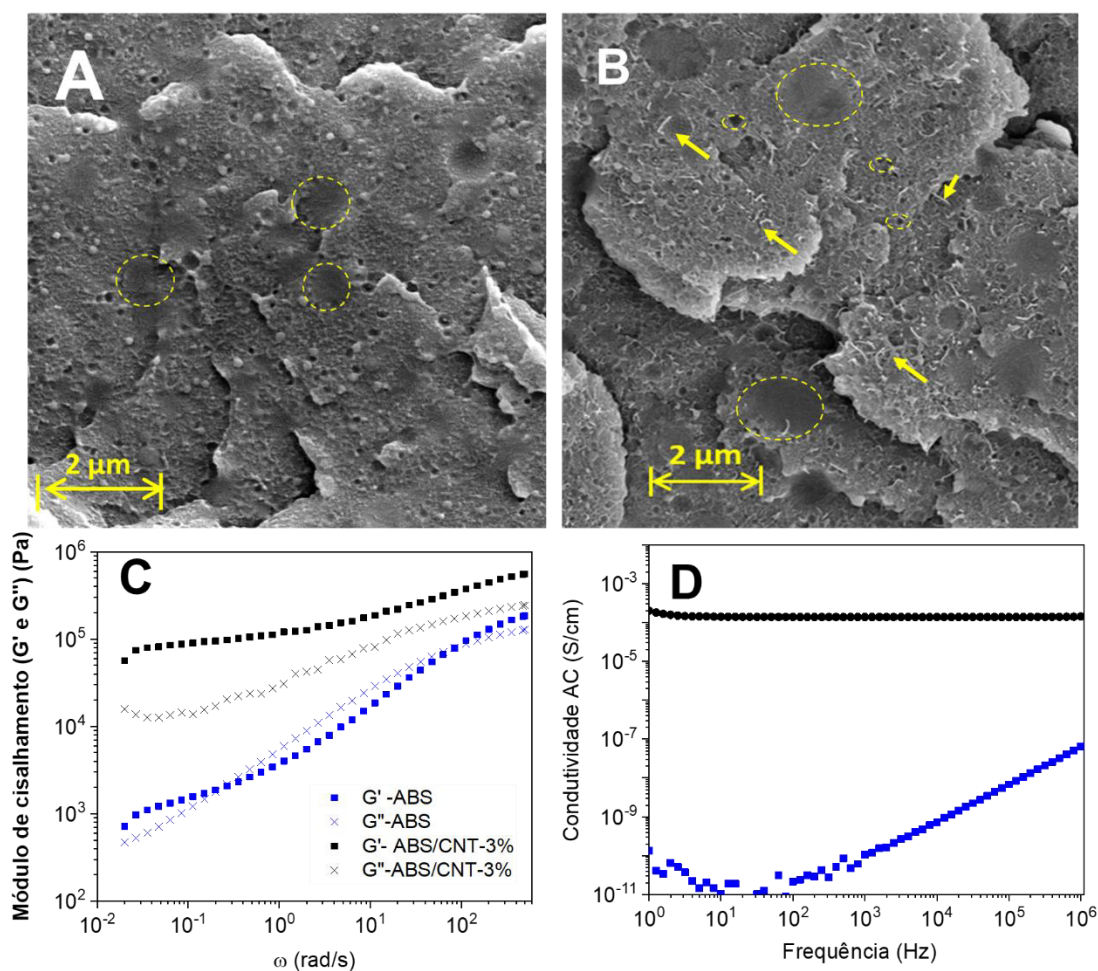


Figura 4.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) (A) do ABS MG47 e (B) do nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT; (C) Comportamento reológico no regime oscilatório (SAOS), e (D) Condutividade elétrica AC obtida por espectroscopia de impedância.

A adição dos CNT e seu estado de dispersão na matriz de ABS tem efeito significativo no comportamento reológico em regime oscilatório, mostrado na Figura 4.3-C, que foi avaliado a partir das componentes do módulo de cisalhamento complexo (G' e G'') comparadas ao ABS puro, utilizado como referência. Para o nanocompósito foi observado um aumento significativo de ambas as componentes do módulo de cisalhamento associado ao efeito de emaranhamento das cadeias poliméricas com os CNT e entre CNTs que conferem maior restrição de movimento das cadeias poliméricas, além de uma inversão do comportamento em que G' é maior que G'' em todas as frequências

angulares observadas. Esses comportamentos são indicativos da formação de uma estrutura percolada no nanocompósito, em que os nanotubos estão dispersos e distribuídos ao longo do volume do material com suficientes pontos de contato físico para que haja a formação de uma rede tridimensional, e consequentemente, uma alteração significativa do comportamento reológico em relação a matriz [89,90], sinalizando a possível formação de caminhos condutores, que é fundamental para o comportamento eletromagnético [89].

Os resultados da condutividade elétrica AC do nanocompósito e da matriz de ABS são mostrados na Figura 4.3-D. A matriz de ABS apresentou comportamento isolante, com condutividade elétrica menor que 10^{-10} S/cm em baixas frequências confirmando o comportamento isolante do polímero. Por outro lado, para o nanocompósito com adição de 3% em massa de CNT foram observados valores constantes de condutividade elétrica em torno de 10^{-4} S/cm para baixas frequências, que podem ser extrapolados para a condutividade DC [89]. Esses resultados confirmam que o percentual de 3% em massa de CNT adicionado foi suficiente para proporcionar mudança significativa do comportamento elétrico, resultando em um material semiconductor.

O comportamento eletromagnético do nanocompósito moldado por transferência (IM) na banda X de frequência é apresentado na Figura 4.4, em termos de: parâmetros de espalhamento complexos (S_{11} e S_{21}), índice de refração ($\underline{n}$), permissividade relativa (ϵ_r) e permeabilidade relativa (μ_r). A adição dos CNT na matriz polimérica promove resposta eletromagnética majoritariamente através de fenômenos como polarização interfacial, perda ôhmica, reflexão interna, e outros fenômenos capacitivos ou indutivos [59]. De acordo com a Figura 4.4-A, o nanocompósito apresentou elevada atenuação eletromagnética S_{21} (-16 dB), que indica atenuação de ~97% da energia da onda incidente ($SE_T \sim 16$ dB), sendo a maior parte desse comportamento associada à fenômenos de absorção, considerando-se os valores de S_{11} (-2 a -3 dB) observados.

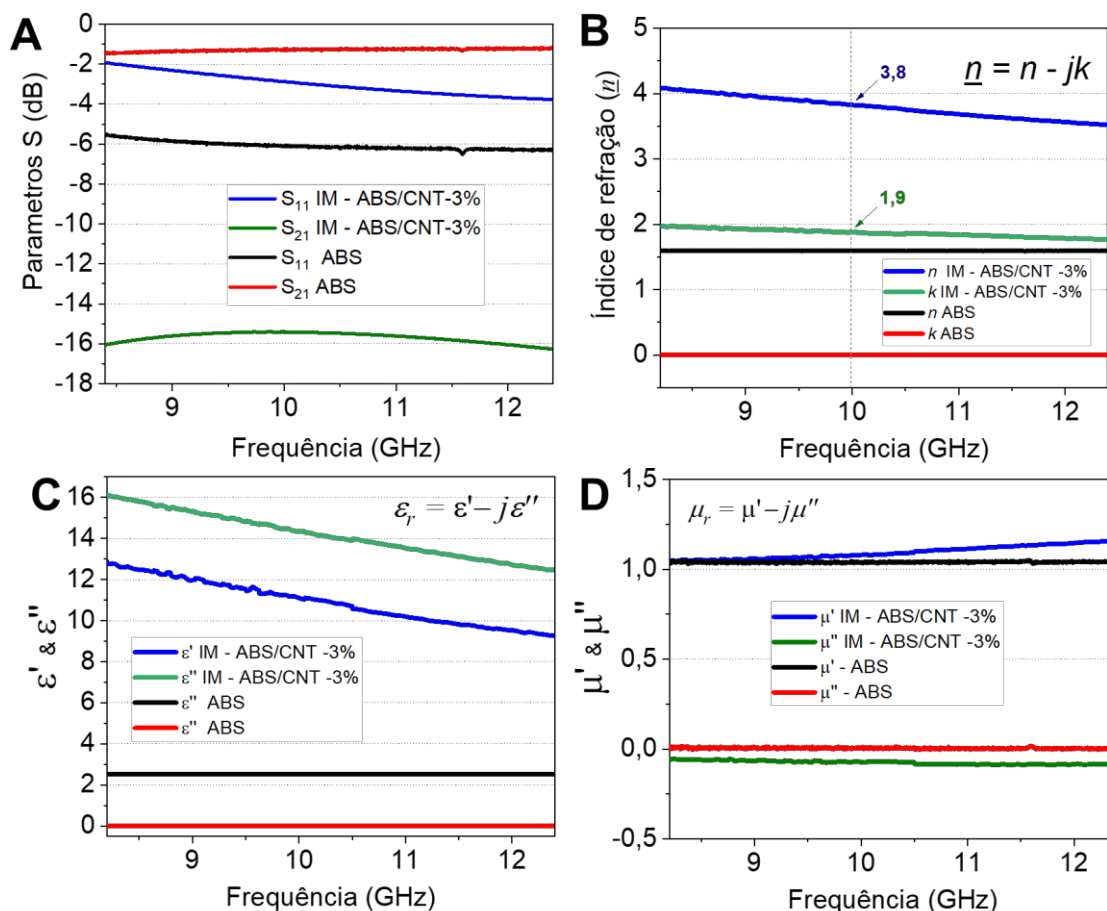


Figura 4.4 – Características eletromagnéticas na banda X do nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT: (A) Parâmetros de espalhamento complexos (S_{11} e S_{21}), (B) Índice de refração ($\underline{n}$), (C) Permissividade relativa (ϵ_r), e (D) Permeabilidade relativa (μ_r). As curvas do ABS sem os CNT foram adicionadas como referência.

O índice de refração complexo ($\underline{n}$) do nanocompósito apresentou componente imaginária (índice de extinção) menor que a componente real, indicando uma tendência elevada de reflexão das ondas de volta para o meio, geralmente observada para materiais com elevada condutividade elétrica. Os valores de n e k observados foram 3,8 e 1,9 em 10 GHz, que corresponde à frequência intermediária da banda X. Esses valores foram utilizados em simulações computacionais representando as propriedades eletromagnéticas do nanocompósito como volume contínuo.

Adicionalmente, a relação do índice de refração com as propriedades eletromagnéticas, ϵ_r e μ_r (Figura 4.4-B e C), pode ser realizada a partir da Equação 3.8. Conforme o esperado para nanocompósitos com CNT preparados por extrusão, foi observado um comportamento não-magnético, com valores de μ_r obtidos próximos de 1 e com $\mu'' \sim 0$, muito próximos dos valores observados para o ar ou o vácuo. Esse comportamento implica na relação de $n \approx (\epsilon_r)^{1/2}$, comumente observada para compósitos com a adição de cargas condutoras e não magnéticas (como os nanomateriais carbonosos em questão), e que revela que o comportamento eletromagnético desse material depende majoritariamente de fenômenos associados à permissividade. As componentes da ϵ_r indicam comportamento de absorção também significativo, com a componente imaginária maior que a real ($\epsilon'' > \epsilon'$) e tangente de perdas (ϵ''/ϵ') em torno de 1,3.

4.2.2 Padrão de preenchimento linear e diferentes direções de construção relacionadas com o comportamento EM

Dentre os diferentes padrões de preenchimento possíveis no processo de manufatura aditiva por extrusão de material, o padrão linear é o mais simples. Como consequência disso, na maior parte dos estudos da literatura são utilizados diferentes ângulos de preenchimento para o padrão linear e diferentes direções de construção da amostra utilizando este padrão de preenchimento [16,55]. A partir dos resultados dos estudos da literatura, optou-se por iniciar o estudo das correlações entre o processo de FFF e as propriedades eletromagnéticas avaliando diferentes ângulos de preenchimento no padrão linear e diferentes direções de construção (Figura 4.5-A e B). Além disso, a superfície das amostras impressas com cada um dos padrões de preenchimento e direções foi analisada por microscopia óptica, imagens também apresentadas na Figura 4.5-C a G.

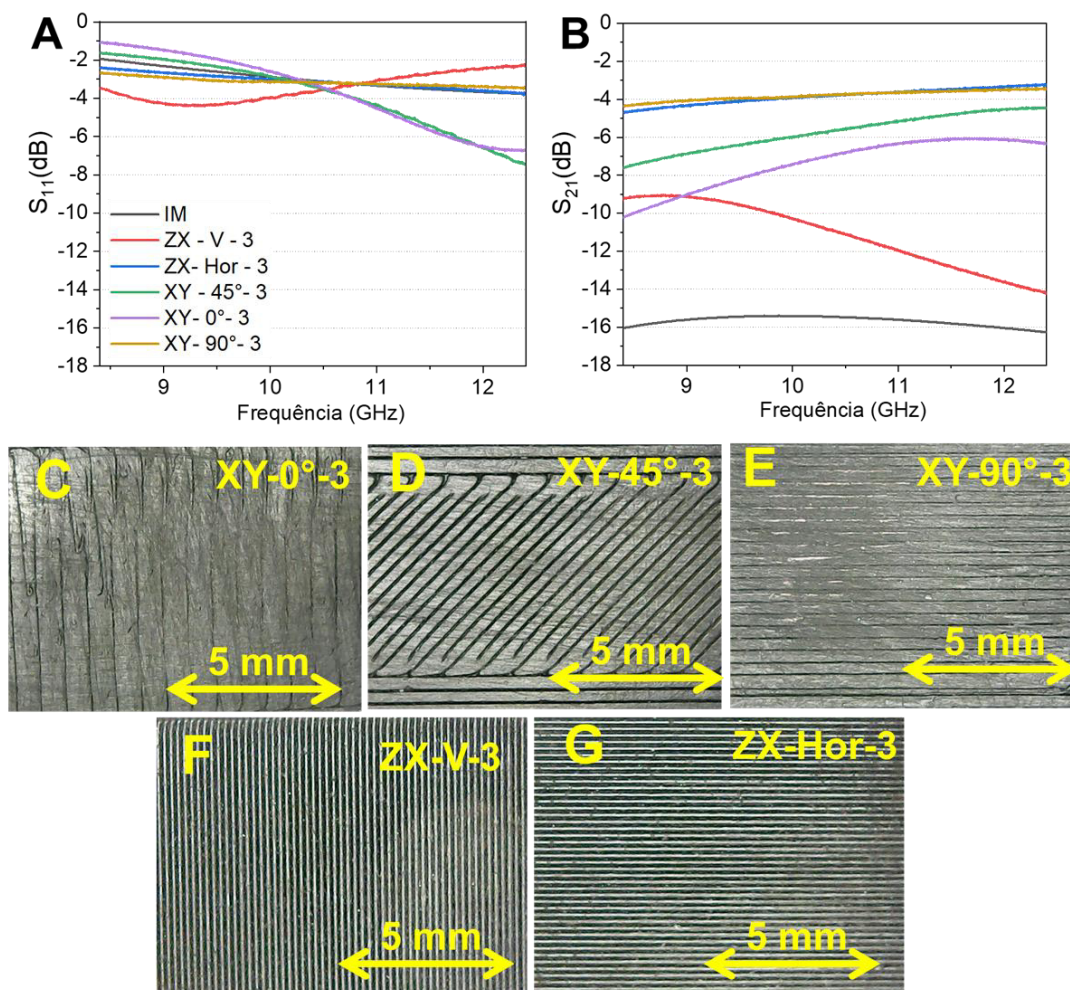


Figura 4.5 – Parâmetros de espalhamento complexo (S_{11} e S_{21}) obtidos para amostras de 3 mm impressas com diferentes ângulos de preenchimento (0°, 45°, e 90°) e diferentes direções de preenchimento (ZX e XY). Microscopias ópticas de superfície das amostras produzidas por FFF: (C) XY-0°-3, (D) XY-45°-3, (E) XY-90°-3, (F) ZX-V-3, e (G) ZX-Hor-3.

A nomenclatura utilizada para as amostras produzidas por manufatura aditiva é apresentada na Tabela 3.2. De forma resumida, as primeiras duas letras correspondem à direção de construção (XY ou ZX), em seguida, separados por um hífen, são adicionados os valores de ângulos de preenchimento para a direção XY (0°, 45° ou 90°) ou de posicionamento para a direção ZX (vertical (V) e horizontal (Hor)) para essa direção foi utilizado apenas o preenchimento em 45°. Por último, também separado por um hífen, foi adicionado o valor da

espessura da amostra em milímetros, para a Figura 4.5 por exemplo, foi mantida espessura fixa de 3,0 mm.

Com base nos resultados de S_{11} , a maior parte das configurações exibiu comportamento similar de reflexão, com as maiores variações observadas para as amostras ZX-V-3, XY-45°-3, e XY-0°-3. Essas configurações apresentaram valores de S_{11} com comportamento não linear e dependente da frequência, este comportamento pode ser associado a diferentes rugosidades superficiais e à disposição espacial do material depositado, porém sem diferença significativa do ponto de vista aplicação com variações entre -1 a -8 dB.

Em contrapartida, o parâmetro associado à transmissão (S_{21}) apresentou variações significativas e de forma mais perceptível entre as diferentes configurações, como mostrado na Figura 4.5-B. De acordo com a literatura, a principal explicação para essa diferença no comportamento é associada a presença de descontinuidades e vazios inerentes ao processo de FFF [1,16,55,68,76].

Adicionalmente, por meio de uma análise considerando-se ambos os parâmetros, foi possível inferir que a diferença mais significativa dos valores obtidos de S_{21} em relação a S_{11} pode ser associada ao comportamento diferente de atenuação por absorção da energia das ondas nas diferentes amostras, uma vez que, os valores de S_{11} associados à reflexão apresentaram menor variação.

Partindo-se dessas informações, apesar dos maiores valores em módulo de atenuação (-8 a -14 dB) observados para a configuração ZX-V-3, a direção de construção provavelmente foi um parâmetro com menor influência para as amostras com 3 mm, uma vez que, a configuração ZX-H-3 com a mesma direção de construção, mas com a peça posicionada horizontalmente, apresentou valores baixos de atenuação (~ -4 dB) em toda a faixa de frequências. Estes resultados corroboram com os obtidos por Schmitz *et al.* [55] para nanocompósitos de ABS/MWCNT (5% em massa de CNT) impressos na direção ZX, mas com preenchimento concêntrico. Nesse estudo, os autores encontraram valores de 16 dB para amostras impressas com as camadas posicionadas na vertical e 6 dB para as posicionadas na horizontal, tomando o referencial aqui adotado, que é o inverso do escolhido por Schmitz *et al.* [55].

O ângulo de preenchimento, por outro lado, mostrou uma distinção mais clara de comportamento, onde a amostra com ângulo de 90° apresentou os menores valores de atenuação (-4 dB), seguida por (-7 a -5 dB) para a amostra com ângulo de 45° (XY-45°-3), e os maiores valores de atenuação em módulo para as amostras com ângulo 0° (XY-0°-3), que se equipararam aos valores da amostra ZX-V-3, para as frequências iniciais da banda X, porém decaindo com a frequência (-10,1 a -6 dB).

A avaliação do efeito do ângulo de preenchimento corroborou os resultados obtidos por Verma *et al.* [76] para corpos de prova de nanocompósitos de polipropileno (PP) com a adição de 8% em massa de CNT preparados por FFF. Nesse estudo, os autores encontraram uma diferença de 37 dB contra 17 dB para amostras impressas com ângulo de preenchimento de 0° versus 90°, novamente sendo importante ressaltar que o referencial foi adaptado para o sistema aqui adotado, que é diferente do adotado por esses autores. De acordo com esse estudo da literatura, o ângulo de preenchimento de 90° apresenta vazios interfaciais contínuos entre filamentos depositados adjacentes, o que foi corroborado por microtomografia das amostras [76].

Apesar de contundente, a hipótese utilizada não explica o comportamento intermediário da configuração XY-45-3 observada neste trabalho (Figura 4.5-B). De forma resumida, as hipóteses e justificativas apresentadas na literatura sugerem que a direção ZX e o ângulo de preenchimento de 0° promovem as melhores respostas de atenuação (menores S_{21}) em função de menores ou menos vazios orientados na peça e/ou uma melhor resolução da camada [1,16,55,68,76].

Desconsiderando-se os efeitos da variação de comportamento em função da frequência ao longo da banda e as justificativas dos vazios, e considerando-se os fenômenos envolvidos da propagação de onda dentro do guia de onda, uma hipótese alternativa foi levantada, de que a orientação da camada ou dos filamentos alinhados ao campo elétrico pode ser responsável por gerar a atenuação. Essa hipótese foi sugerida a partir da observação do comportamento das amostras ZX-V-3 e XY-0°-3, ambas camadas ou filamentos depositados de forma alinhada ao campo, e resultando nos maiores valores de atenuação da

onda eletromagnética. E contrastando os valores obtidos com as amostras ZX-H-3 e XY-90°-3, ambas amostras com que possuem os mesmos elementos perpendiculares (completamente desalinhados) e que resultaram nos valores mais baixos de atenuação da onda eletromagnética (Figura 4.5-B).

Essa hipótese pode ser associada ao comportamento elétrico anisotrópico das redes dos CNT (caminhos condutivos), sendo posicionadas de forma paralela ou perpendicular ao campo elétrico, e, conseqüentemente, proporcionando ou não fenômenos de absorção da energia das ondas eletromagnéticas. Para confirmar essa hipótese, foram realizados experimentos adicionais com a confecção de amostras com diferentes espessuras para as configurações XY-0° e XY-90°, além de simulações computacionais.

O comportamento de atenuação das amostras para as configurações XY-0° e XY-90° com as espessuras de 1, 2, 3 e 9 mm são apresentados na Figura 4.6. Para as amostras com configuração XY-0° os valores de S_{11} observados foram baixos em magnitude e ocorreram associadas a uma elevada atenuação para essa configuração de impressão (valores menores de S_{21} relacionados à alta atenuação). Além disso, para essa configuração, aumentando-se a espessura da amostra foi observada uma tendência de aumento proporcional da atenuação, conforme esperado pela física envolvida nos fenômenos de blindagem eletromagnética [59], e interceptando os valores atingidos para a amostra de referência IM, formada por material contínuo, com menor efeito de orientação e sem vazios periódicos. Por outro lado, as amostras da configuração XY-90° apresentaram comportamento altamente transparente, com valores de S_{21} muito inferiores em módulo até para a espessura máxima de medida (9 mm), refletindo em maiores valores de S_{11} , em módulo. Essas observações corroboraram a hipótese previamente estabelecida.

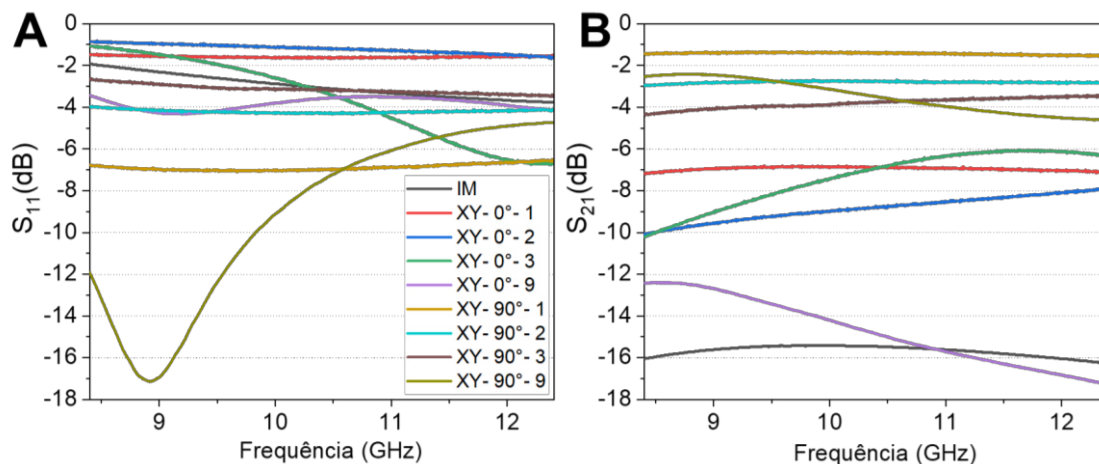


Figura 4.6 – Parâmetros de espalhamento complexo obtidos para amostras de configurações XY-0° e XY-90° com diferentes espessuras (A) S_{11} e (B) S_{21} .

Para aprofundar o entendimento a respeito dos fenômenos envolvidos e suportar a hipótese proposta, foram realizadas simulações computacionais do comportamento reológico do nanocompósito durante o processo de FFF baseado no comportamento reológico real do material avaliado por reometria capilar, mostrada na Figura 4.7.

Posteriormente, baseando-se na morfologia observada para as amostras por MEV, no comportamento eletromagnético de amostras produzidas por FFF em algumas configurações e com base nos parâmetros do material sólido, foi realizada a simulação e uma comparação com os valores experimentais obtidos, sendo apresentado na Figura 4.8.

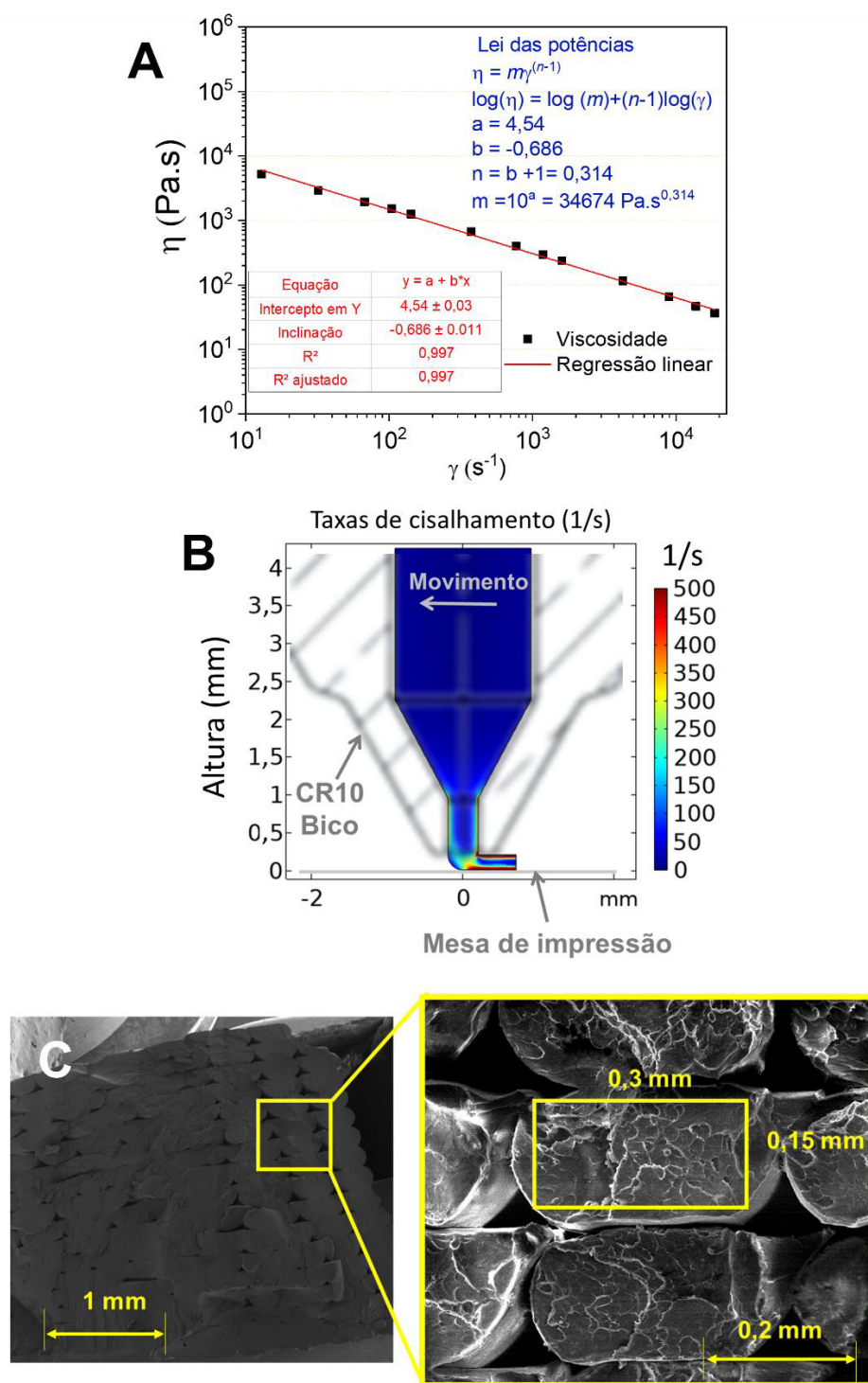


Figura 4.7 – (A) Resultados do ensaio de reometria capilar para o nanocompósito ABS MG47 com 3% em massa de CNT, com regressão linear e extração dos coeficientes do comportamento de lei das Potências. (B) Simulação computacional do fluxo para esse nanocompósito durante o processamento por FFF utilizando um bico com geometria padrão CR10, e (C) Micrografias da amostra XY-45°-3 com baixas magnificações.

Conforme o esperado para nanocompósitos de matriz termoplástica com baixa concentração de CNT, o comportamento reológico pseudoplástico, em que a viscosidade diminui em função do aumento da taxa de cisalhamento, foi observado (Figura 4.7-A). Esse comportamento, no caso de nanocompósitos, pode ser associado a um aumento na orientação das cadeias poliméricas e/ou das nanocargas na direção do fluxo em função do aumento das taxas de cisalhamento aplicadas. Os pontos avaliados aparentam estar na região da Lei das Potências sem a observação de um platô Newtoniano para taxas de cisalhamento menores. Partindo dessas observações, os dados obtidos foram então aproximados por regressão linear e o resultado tratado com o modelo da Lei das Potências. Pela regressão, foram obtidos os valores aproximados para o índice de potência (n), com valor de 0,314, e o coeficiente de consistência (m), de 36474 Pa.s^{0,314}.

A compreensão do comportamento reológico é essencial para todos os processamentos de termoplásticos. Com base na literatura, o processo de FFF, especificamente, pode gerar taxas de cisalhamento entre 10-1000 s⁻¹ [72,85,91,92]. No entanto, essas taxas variam ao longo do processo e em diferentes posições, para compreender melhor essas correlações, foram feitas simulações do fluxo do material durante o processo de FFF a partir de parâmetros experimentais reais do material. Uma simulação para o processo de FFF utilizando os parâmetros obtidos por reologia capilar foi realizada e está mostrado na Figura 4.7-B.

A partir da simulação foram observadas taxas de cisalhamento de até 500 s⁻¹ com os parâmetros inseridos, e uma concentração dessas taxas elevadas nas extremidades do filamento depositado ao sair do bico extrusor e ser depositado na mesa de impressão, representadas pelas regiões em vermelho escuro (Figura 4.7-B). Na prática, essas taxas podem ser superiores e ainda podem envolver fluxos elongacionais que foram desconsiderados nessas simulações. Contudo, o resultado da simulação indica a possibilidade de propriedades elétricas anisotrópicas causadas pela destruição (ou obstrução) das redes percoladas de CNT, devido às altas taxas de cisalhamento geradas, analogamente ao fenômeno observado para peças moldadas por injeção [88,93–

95]. Esse comportamento pode ser ainda acentuado em função da nanocarga utilizada, como por exemplo para as GNP, que possuem formato de placa e se orientam com maior facilidade na direção do fluxo.

Para nanocompósitos com adição de CNT, esse tipo de comportamento anisotrópico e/ou heterogêneo de condutividade elétrica é descrito na literatura para diferentes matrizes termoplásticas e processos com alto cisalhamento [93–95]. Especialmente para o processo de FFF, Wu e colaboradores [92] avaliaram e simularam o comportamento reológico de nanocompósitos de policaprolactona (PCL) e nanofibras de carbono, porém sem considerar as restrições impostas pela mesa de impressão. Os autores observaram uma orientação preferencial para essas nanocargas na direção de impressão gerando condutividade elétrica anisotrópica [92].

Além da condutividade elétrica anisotrópica prejudicada nas extremidades, devido à altas taxas de cisalhamento aplicadas, os vazios presentes, que são inerentes do processo de FFF (Figura 4.7-C), contribuem para o isolamento da parte condutiva de diferentes filamentos depositados adjacentes. Do ponto de vista de propriedades eletromagnéticas, essas considerações permitiram a aproximação da peça impressa a partir das características da peça injetada, considerando os filamentos depositados como pequenos paralelepípedos com as características similares ao nanocompósito contínuo (IM) (semicondutores), posicionados nos centros dos filamentos depositados (Figura 4.7-C). Essa simplificação foi aplicada junto à propriedades experimentais do material IM ($\underline{n} = 3,8 - 1,9j$ em 10 GHz) para simular o comportamento eletromagnético de diferentes amostras impressas nas configurações XY-0° e XY-90°, apresentado na Figura 4.8.

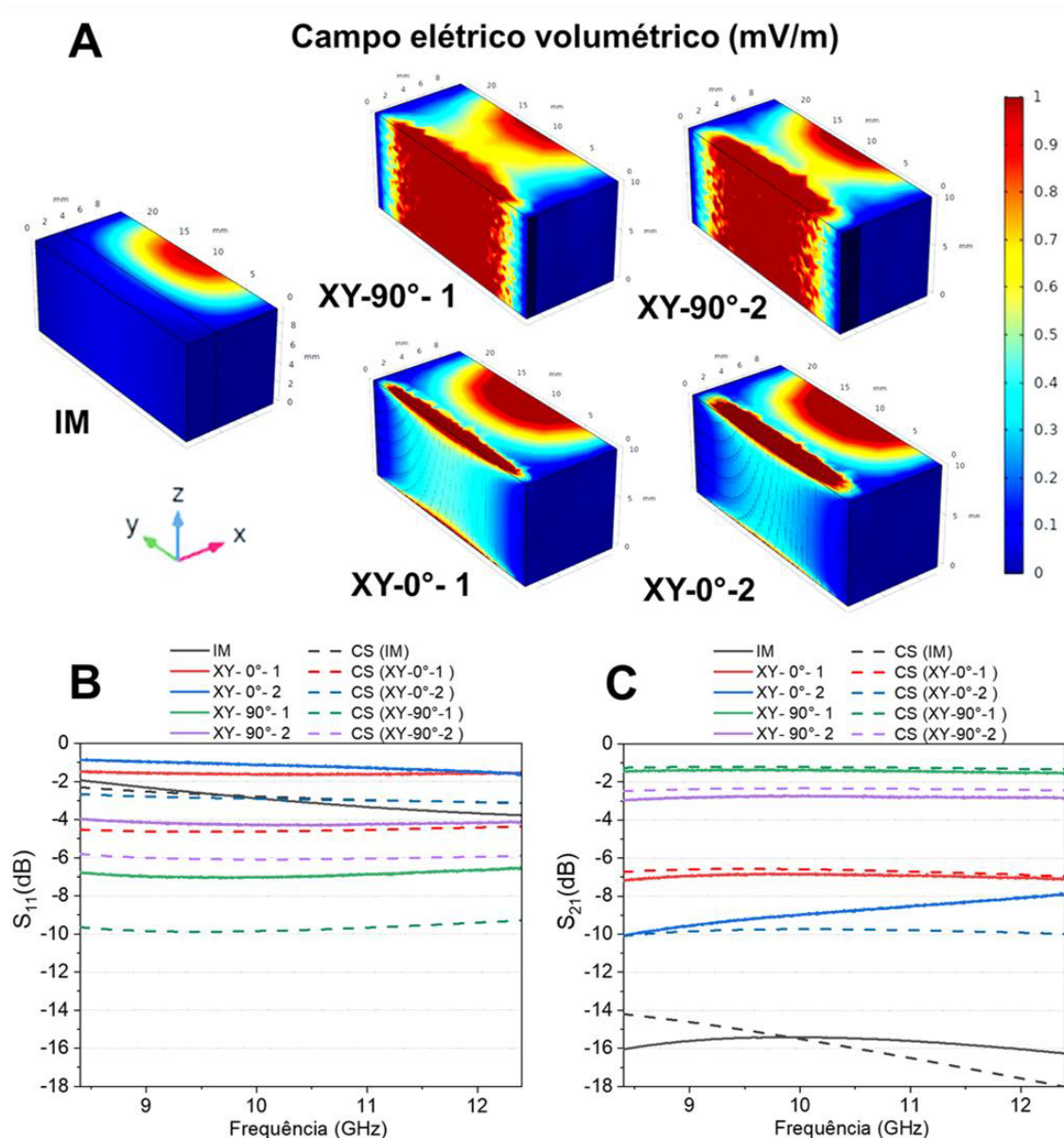


Figura 4.8 – Resultados da simulação computacional do comportamento eletromagnético de amostras produzidas por FFF: (A) Vista isométrica da distribuição do campo elétrico simulado dentro do volume interno do porta amostras do guia de onda WR-90. Comparação dos parâmetros de espalhamento (B) S_{11} e (C) S_{21} , obtidos por simulação (CS – *computer simulated*) representados por linhas tracejadas e experimentais linhas contínuas.

Os resultados da simulação da distribuição de superfície do campo elétrico volumétrico em 3D corroboraram com as observações experimentais, assim como a hipótese levantada (Figura 4.8 - A). Nota-se que a amostra IM

atenua o campo elétrico de forma muito eficiente sendo observada uma coloração azul escuro referente à intensidade do campo em torno de 0,1 mV/m. Em relação as amostras produzidas por FFF, por um lado, ambas as amostras com configuração de impressão XY-90° apresentam baixa capacidade de atenuação, com elevada intensidade de campo elétrico atravessando a amostra, em torno de 0,8 mV/m, representados pela coloração vermelha intensa. Por outro lado, as amostras com configuração XY-0° apresentam maior atenuação do campo em relação as XY-90°, com intensidade de campo elétrico da ordem de 0,4 mV/m e com extensão na face referente à porta 1 proporcionalmente reduzida em função do aumento de espessura, conforme observado experimentalmente.

Para além da representação 3D da distribuição do campo elétrico dentro do *offset* do guia de onda, a simulação também confere os parâmetros de espalhamento complexo S_{11} e S_{21} das amostras (Figura 4.8 – B e C). Com relação à reflexão, exceto para a amostra IM, os parâmetros S_{11} simulados apresentaram uma diferença próxima de 2 dB em relação aos parâmetros experimentais. Os fenômenos associados à reflexão dependem fortemente da superfície, dessa forma a divergência observada pode ser associada à geometria aplicada na simulação, que considerou os vazios contínuos e os centros isolados. Enquanto, em uma situação real, os materiais presentes nas fronteiras também são capazes de refletir, resultado no parâmetro ligeiramente inferior em módulo.

Em contrapartida, os parâmetros S_{21} relacionados à transmissão, apresentaram uma divergência menor que 0,5 dB em relação aos parâmetros experimentalmente observados para as amostras XY-90°-1, XY-90°-2, e XY-0°-1. Para as amostras IM e XY-0°-2, a variação do comportamento com a frequência resultou em uma maior diferença entre os valores simulados e observados experimentalmente, o que era esperado, uma vez que os valores aplicados se basearam apenas nos resultados experimentais da frequência em 10 GHz.

Os resultados da simulação estão de acordo com os obtidos por Lee *et al.* [77] para nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) com adição de GNP (17 %

em massa), que foram simulados para outros tipos de preenchimento de peças produzidas por FFF e em um *software* diferente. Nesse estudo foi observada uma dependência entre defeitos provenientes da impressão de preenchimentos mais complexos e baixa acurácia dos resultados de SE_T simulados em relação aos observados experimentalmente. Como resultado disso, as geometrias simples, como as propostas aqui, levam a resultados mais próximos dos valores experimentais [77].

Assim, os resultados simulados para os parâmetros complexos das amostras impressas apresentaram concordância com a hipótese de alinhamento entre os filamentos depositados e o campo elétrico incidido na amostra pelo equipamento, sendo esse comportamento mais significativo que a presença de vazios. Esses resultados simulados em conjunto com os resultados experimentais previamente discutidos, servem de base para uma compreensão mais aprofundada das correlações entre o processo de FFF e as propriedades eletromagnéticas dos nanocompósitos.

4.2.3 Avaliação de diferentes padrões de preenchimento e do comportamento de refletividade (RL) das peças produzidas por FFF

Em sequência, foram explorados padrões de preenchimento mais complexos, apresentados na Figura 4.9-A a F, e seu comportamento eletromagnético, avaliado em amostras impressas com 9 mm de espessura (Figura 4.9-G e H). Estas análises foram realizadas com o intuito de compreender os efeitos de padrões de preenchimento com geometrias que consistem em vazios periódicos (giróide (Gyr) e cúbico adaptativo (CA)), sendo definidos 2 percentuais de preenchimento (50% e 90%), as amostras e seus padrões de preenchimento impressos ampliados podem ser observadas nas Figura 4.9-A a F. Adicionalmente, foi incluído no estudo o padrão hexagonal (H), que é apontado na literatura como muito promissor para o comportamento de blindagem eletromagnética [77] (XY- H 50%-9) e como absorvedor [96], adicionando-se uma camada linear (XY-0°) e 100% preenchida intermediária de 0,2 mm no centro da amostra para promover o comportamento de RL.

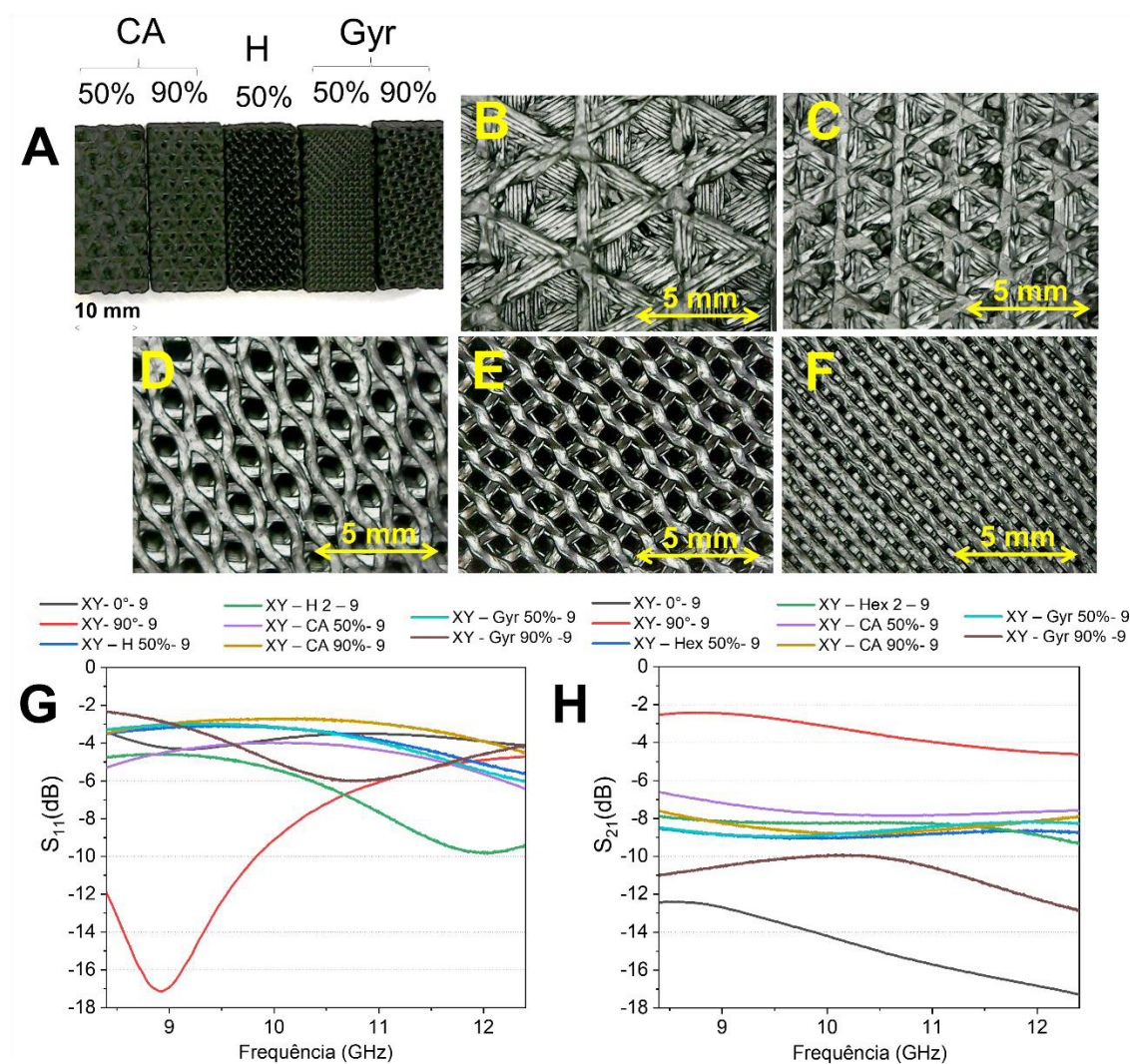


Figura 4.9 – (A) Imagem das amostras estudadas. Microscopia óptica da superfície das amostras com diferentes padrões de preenchimento: (C) XY-CA-50%, (D) XY-CA-90%, (E) XY-H-50%, (F) XY-Gyr-50% e (G) XY-Gyr-90%. Parâmetros de espalhamento complexos experimentais (A) S_{11} e (B) S_{21} de peças produzidas por FFF na direção de construção XY com 9 mm de espessura e diferentes padrões de preenchimento.

Corroborando com os resultados da seção anterior, todas as amostras produzidas por FFF com 9 mm de espessura apresentaram comportamento de S_{11} e S_{21} intermediário com relação às amostras XY-0° (completamente alinhada

ao campo elétrico) e XY-90° (ortogonal a direção de propagação do campo elétrico).

Em relação aos parâmetros de espalhamento para as estruturas periódicas, observou-se que: i) O padrão giróide foi ligeiramente mais efetivo que o padrão cúbico adaptativo para atenuação das ondas EM, o que pode ser associado às características mais isotrópicas deste tipo de padrão; e ii) O maior percentual de preenchimento resultou em maior atenuação proporcional.

Esses resultados podem ser comparados com os obtidos por Shi *et al.* [72] para amostras de FFF de PLA/MWCNT/GNP, avaliadas em linha pelo método coaxial. Os autores observaram um tamanho de células mínimo a partir do qual a capacidade de atenuação diminui significativamente [72]. Dessa forma, o menor tamanho de células (menores vazios periódicos) contribuiu para maior atenuação o que também pode estar associado a maior quantidade de material para interagir com as ondas resultando em atenuação [72].

Essas características de vazios periódicos são interessantes do ponto de vista de MARE, pois podem favorecer o comportamento de RL desses materiais frente ao material em *bulk* (por injeção, por exemplo) e/ou configurações de impressão 100% preenchidas [97]. Baseando-se nessas possibilidades, o comportamento de RL das amostras foi estudado com os seguintes passos: inicialmente, foram simulados matematicamente os valores de RL para a amostra IM extrapolados para diferentes espessuras, aplicando-se a teoria do casamento de impedância; em seguida, validando-se os valores simulados em relação a amostra IM na espessura real; e, finalmente, avaliando-se os diferentes comportamentos obtidos para as amostras produzidas por FFF, conforme observado na Figura 4.10.

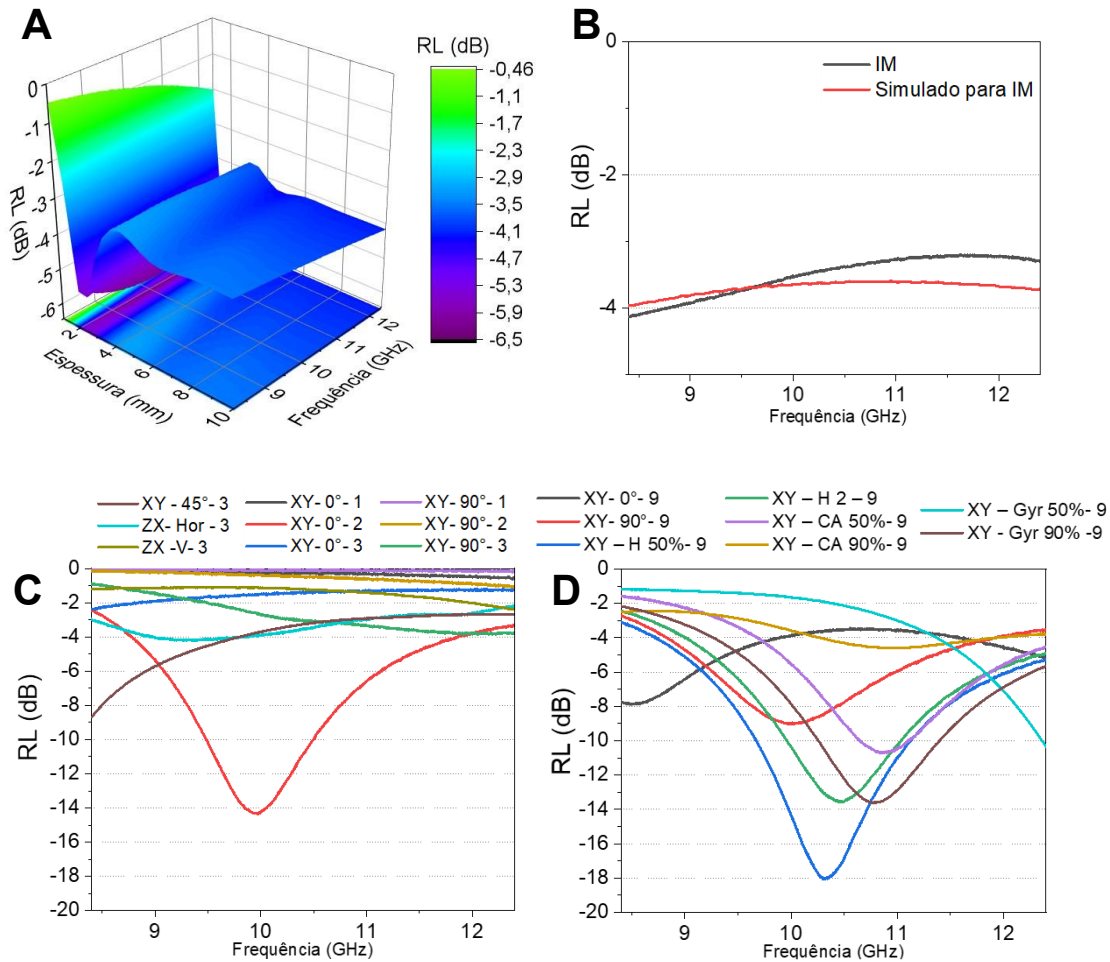


Figura 4.10 – (A) Simulação matemática do comportamento de refletividade (RL) para a amostra IM. (B) Comparação entre a simulação e os valores obtidos para a amostra de IM (3 mm). Comparação entre os resultados de RL experimentais para as amostras com diferentes configurações de impressão e espessuras (C) de até 3 mm e (D) de 9 mm.

O comportamento de refletividade estimado matematicamente para amostra IM de 1 a 10 mm de espessura não apresenta características promissoras em nenhuma frequência para as espessuras desse intervalo ($RL < -10$ dB) (Figura 4.10-A). Esse comportamento pode ser justificado pela elevada condutividade elétrica dessa amostra, que resulta em elevada atenuação por reflexão da onda, o que pode diminuir a magnitude do comportamento de RL. Os valores estimados matematicamente se apresentaram bem próximos aos

experimentais para a espessura real da amostra, como mostrado na Figura 4.10-B, reforçando a boa aproximação dos dados simulados para a amostra IM. De maneira geral, os dados confirmam que a aplicação do nanocompósito de ABS/3CNT, com elevada condutividade elétrica, processado por moldagem por transferência não seria adequado para aplicações que requerem o comportamento de RL como MARE, que geralmente apresentam $RL < -10$ dB na maior largura de banda possível [98,99].

Para as peças produzidas por manufatura aditiva, no entanto, essa desvantagem pode ser contornada, uma vez que o processo de FFF permite a produção de vazios periódicos internos nas peças, o que pode maximizar o comportamento de RL em certas configurações geométricas, como observados nas Figura 4.10-C e D. A inserção desses vazios promove o casamento de impedância possibilitando o comportamento como absorvedor.

A Tabela 4.1 resume os valores de RL mínimos e a largura de banda (frequências em que $RL < -10$ dB) para as amostras com características promissoras. Entre as amostras de espessura até 3 mm, a configuração XY-0° com 2 mm de espessura se destaca com uma boa performance de RL, -14,4 dB em 9,9 GHz e com comprimento de banda de 2 GHz. Para essa amostra, a disposição dos filamentos orientados e a presença dos vazios para essa espessura promoveram um casamento de impedância adequado na frequência de 9,9 GHz ($\lambda \sim 30,3$ mm e $\lambda/16 \sim 1,89$ mm).

As amostras com preenchimento de 50% apresentaram valores de RL significativamente menores (mais promissores), do que as amostras com 90% de preenchimento para os padrões de preenchimento cúbico adaptativo e giróide (Figura 4.10 – D). Este comportamento pode estar associado à presença de vazios maiores que podem favorecer fenômenos de múltiplas reflexões dentro da amostra resultando em um espalhamento interno mais eficiente, analogamente ao comportamento já bem estabelecido na literatura para espumas, onde a estrutura celular reduz a reflexão de volta para a fonte [100]. Similarmente, para peças produzidas por manufatura aditiva maiores vazios periódicos podem resultar em menor reflexão [92]. Em ambos os cenários, esse

comportamento permite que as ondas penetrem no material, e se espalhem internamente, evitando a reflexão primária de volta para a fonte.

Tabela 4.1 – Resumo do comportamento de RL para as amostras produzidas por FFF com comportamento de interesse.

Amostra	Mínimo RL (dB)	Frequência do mínimo (GHz)	Largura de Banda (GHz)	Comprimento de onda (λ)* (mm)	$\lambda/4$ (mm)
XY-0°-2	-14,4	9,9	1,0	30,3	7,6
XY-CA 50% -9	-13,6	10,7	1,2	28,0	7,0
XY-Gyr 50% -9	-13,6	10,4	1,1	28,8	7,2
XY-Gyr 90% -9	-10,6	10,8	0,5	27,8	6,9
XY-H 2-9	-18,0	10,3	1,4	29,1	7,3

* Comprimento de onda estimado (λ) considerando $\lambda = v/f$, onde v é a velocidade das ondas eletromagnéticas no vácuo aproximadamente $2,99 \times 10^{11}$ mm/s.

Comparando-se a amostra com 50% de preenchimento, o padrão hexagonal (XY- H 50% -9) apresentou o comportamento menos promissor de RL em relação às amostras XY-CA 50%-9 e XY-Gyr 50%-9. Isso pode estar associado à estrutura mais aberta que transpassa a amostra para esse padrão de preenchimento, o que reduz a capacidade de absorção e aumenta a transparência. Para essa estrutura, uma avaliação extra foi realizada para a estrutura hexagonal, inserindo-se uma camada extra linear (XY-0°) e 100% preenchida intermediária de 0,2 mm no centro da amostra (em 4,5 mm) (XY- H 2 -9).

Em relação às amostras com preenchimento do tipo hexagonal, a adição da camada extra promoveu uma excelente resposta de RL, como esperado com base nas teorias de interferência destrutiva das ondas e casamento de impedância, onde o material tem impedância característica próxima à do ar minimizando o coeficiente de reflexão (equação 2.28) [62]. A interferência destrutiva neste caso não está associada apenas à teoria de um quarto de comprimento de onda ($\lambda/4$) resultando em interferências destrutiva, mas também ao tipo de topologia de absorvedor aplicada, enquanto as outras configurações

podem ser simplificadas como absorvedores do tipo Jaumann [62], a adição de uma camada interna extra possivelmente tornou a configuração XY-H 2-9 mais próxima de um absorvedor multicamadas [62] com maior eficiência.

Esses resultados, de forma geral, apontam o processo de FFF como uma alternativa promissora para aplicação de nanocompósitos condutores para a produção de peças com características de MARE. Onde, o alinhamento com o campo elétrico, o maior percentual de preenchimento das camadas e a maior espessura contribuem para promover o comportamento de blindagem, se aproximando do material injetado (contínuo). Por outro lado, distribuições espaciais específicas com vazios periódicos maiores e a distância entre camadas sólidas alinhadas podem levar a níveis de RL próximos aos comerciais [99], mesmo para materiais altamente condutores, que não apresentariam essas características independente da espessura.

De forma geral, os resultados apresentados até aqui permitiram uma compreensão mais aprofundada das relações entre o comportamento eletromagnético e o processo de manufatura aditiva para os nanocompósitos condutores. Em que, devido às características elétricas anisotrópicas das peças produzidas por manufatura aditiva é necessário o alinhamento das camadas ou dos filamentos depositados e do campo elétrico aplicado para maximizar a atenuação das ondas. Dessa forma, as amostras que com esse alinhamento apresentam atenuação proporcional à espessura, permitindo alcançar propriedades similares às composições obtidas por moldagem por injeção com aumento da espessura. Adicionalmente, correlacionando-se o alinhamento com a presença de vazios e geometrias complexas com vazios periódicos de preenchimento, foi também possível obter respostas de RL mais significativas e que não seriam obtidas com o material injetado. A partir dessas correlações, foi dada continuidade ao trabalho buscando-se alterar a composição dos nanocompósitos para melhorar a atenuação eletromagnética, avaliando-se o efeito de nanocompósitos híbridos com maior concentração das nanocargas carbonosas.

4.3 Desenvolvimento dos Nanocompósitos Híbridos

Após o estudo aprofundado das correlações entre o processamento por manufatura aditiva e o comportamento eletromagnético de nanocompósitos de ABS com adição de CNT, foi iniciada a segunda etapa do projeto, que consistiu na produção e caracterização de nanocompósitos com adição de diferentes nanocargas carbonosas e seu híbridos na matriz de ABS, de acordo com as composições descritas na Tabela 3.1. Para essa segunda etapa, foi utilizado um ABS comercial com maior índice de fluidez (Cyclocac MG94 – Sabic), buscando-se garantir a processabilidade por FFF. Além disso, duas rotas de processamento também foram exploradas: extrusão direta dos componentes, onde todos os componentes foram adicionados simultaneamente na extrusora e pelo processamento em duas etapas, com a preparação de concentrados, em um misturador termocinético, seguido de dispersão deles em ABS via extrusão. A utilização de diferentes rotas de processamento é relevante para evidenciar os efeitos do histórico de processamento na morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades finais dos nanocompósitos. Dentre esses métodos, a extrusão direta apresenta a vantagem de reduzir o número de etapas térmicas necessárias. Por outro lado, o processamento via concentrado aproxima-se da prática adotada pela indústria de transformação de termoplásticos atual, favorecendo a dispersão das nanocargas em larga escala.

Os subtópicos a seguir descrevem a caracterização desses nanocompósitos bem como sua aplicação como filamentos de FFF para avaliação do comportamento eletromagnético.

4.3.1 Análise da morfologia

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada com base em micrografias obtidas por MEV-FEG, buscando-se a compreensão da incorporação dos nanomateriais de forma individual e suas combinações na matriz de ABS (Figura 4.11-13). Em todas as morfologias foi possível observar a presença de diferentes domínios na matriz, referentes as fases de PB e de SAN da matriz de ABS, de forma muito similar ao observado para o nanocompósito da etapa anterior. Complementarmente, conforme a Figura 4.11, a estratégia de processamento

utilizada afetou de forma significativa a morfologia e dispersão das cargas dos nanocompósitos com cargas individuais, onde os CNT são indicados por setas amarelas, GNP por setas vermelhas e os agregados de CB por círculos tracejados vermelhos [101–103].

Esse fenômeno pode ser observado comparando-se as morfologias das composições E-3CNT (Figura 4.11-A) e M-3CNT (Figura 4.11-E), onde a primeira imagem apresenta largas regiões ricas em CNT, onde esses nanotubos estão aglomerados, enquanto que para a composição M-3CNT, os CNT aparecem de forma mais distribuída e dispersa na matriz de ABS. Vale ressaltar que não foi observada a distribuição preferencial do CNT nas fases PB e SAN do ABS, estando presente por ambas as fases da matriz. Um comportamento análogo foi observado para os nanocompósitos de CB, onde a composição M-3CB apresenta uma morfologia mais homogênea com melhor dispersão dos agregados de CB (estrutura secundária do CB que contém várias partículas primárias). Para os nanocompósitos de CB e GNP o comportamento foi mais difícil de ser observado em relação aos CNT, devido à falta de contraste entre a matriz de ABS e os agregados de CB e o tamanho lateral micrométrico das GNP, sendo o tamanho lateral médio das GNP maior que os domínios de PB.

Os nanocompósitos ternários E-1/1/1 (CNT/GRP/CB) e M-1/1/1 (CNT/GRP/CB) (Figura 4.11-D e H) apresentaram morfologias complexas, onde pode-se observar também as interações entre os diferentes materiais carbonosos na matriz de ABS. Nesses nanocompósitos, a morfologia também apresentou diferenças resultantes das rotas de processamento utilizadas, similar ao observado para os nanocompósitos com cargas individuais. Especificamente para os nanocompósitos ternários, a rota de processamento por extrusão direta resultou em menor orientação das GNP em relação a direção do fluxo de injeção (as superfícies analisadas eram perpendiculares ao fluxo de injeção).

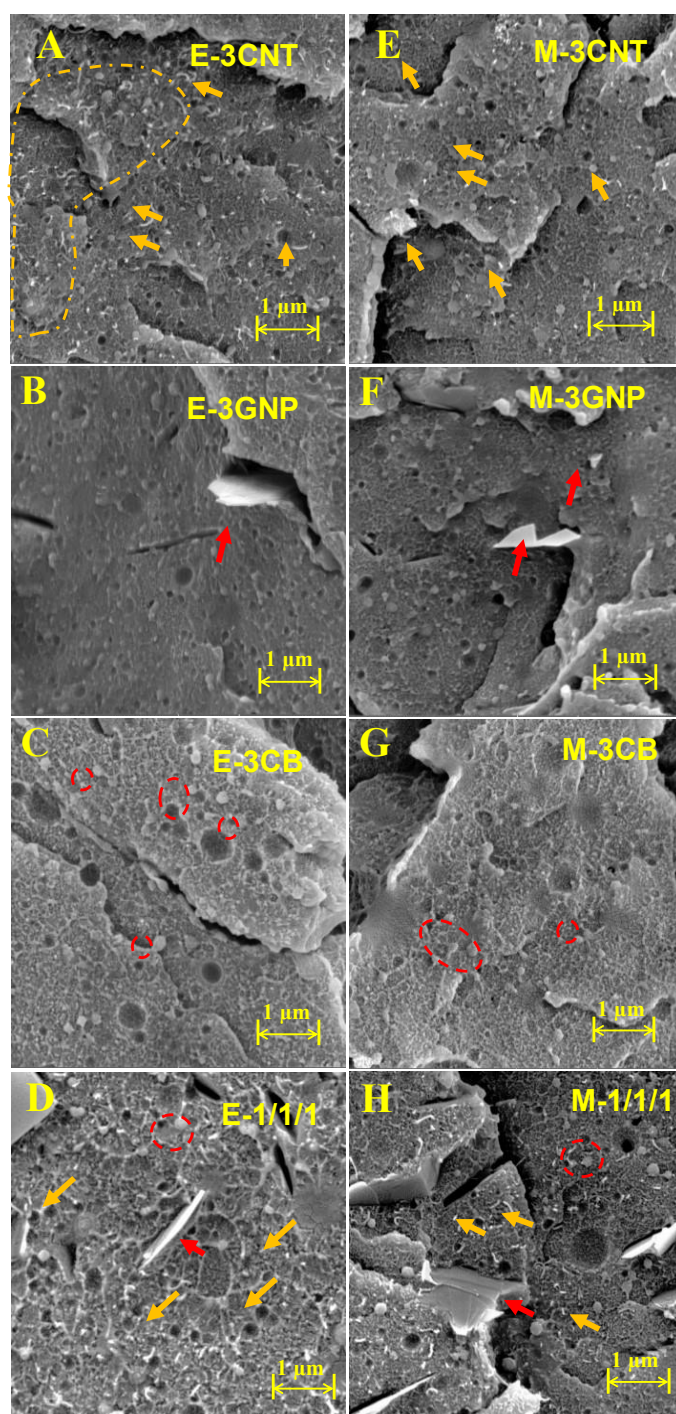


Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos diferentes nanocompósitos com 3% em massa de nanocargas: (A) E-3CNT, (B) E-3GNP, (C) E-3C, (D) E-1/1/1(CNT/GNP/CB), (E) M-3CNT, (F) M-3GNP, (G) M-3C, e (H) M-1/1/1(CNT/GNP/CB). CNT são indicados por setas amarelas, GNP por setas vermelhas e os agregados de CB por círculos tracejados vermelhos.

Para os nanocompósitos binários (com adição de duas cargas simultâneas com 3% em massa de cada nanocarga), mostrados na Figura 4.12, foi possível observar a presença de ambas as nanocargas dos sistemas, com a principal diferença morfológica entre os diferentes processamentos. Para os híbridos com adição de CNT e CB, o processo de extrusão direta resultou em algumas regiões com grandes aglomerados das nanocargas, enquanto para o processamento em duas etapas, o maior cisalhamento gerado durante o processamento, contribuiu para uma melhor dispersão dos CNT na matriz polimérica.

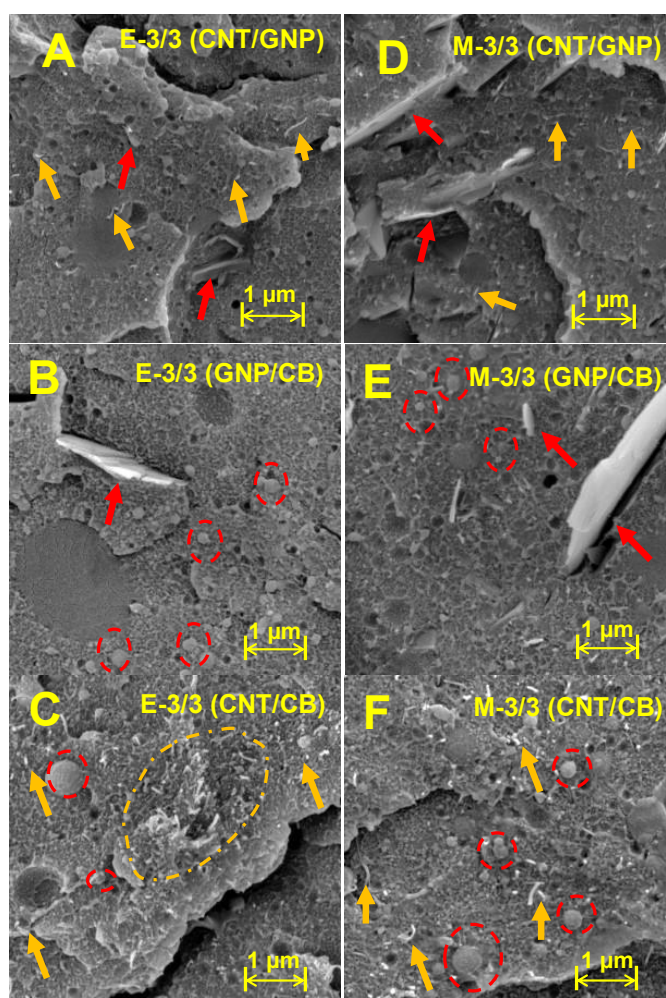


Figura 4.12 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos híbridos binários obtidos por diferentes estratégias de processamento: (A) E-3/3(CNT/GNP), (B) E-3/3(GNP/CB), (C) E-3/3(CNT/CB), (D) M-3/3(CNT/GNP), (E) M-3/3(GNP/CB) e (F) M-3/3(CNT/CB).

A morfologia dos nanocompósitos ternários com 3, 6 e 9 % em massa de misturas dos nanomateriais é apresentada na Figura 4.13. Para esses materiais foram observadas morfologias complexas contendo os 3 tipos de nanomateriais, em que o processo de extrusão direta apresenta menor dispersão dos CNT (mais facilmente observada na Figura 4.13-B) e forte orientação das GNP na direção do fluxo de injeção. Enquanto, o processamento em duas etapas apresenta melhor dispersão dos CNT, sendo que as GNP não estão necessariamente orientadas preferencialmente na direção do fluxo de injeção (comportamento mais facilmente observado na Figura 4.13-F).

Essa aparente ausência de orientação das GNP na composição M-3/3/3 (CNT/GNP/CB) pode estar relacionada a efeitos de fratura em regiões localmente ricas em nanoplaquetas. Nessas zonas, as GNP podem atuar como concentradores de tensão e sítios de início de microtrincas, gerando uma superfície de fratura que sugere desorientação, mas que não representa a estrutura do material como um todo. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que o mesmo comportamento não foi observado nos demais nanocompósitos processados via concentrado contendo GNP (M-3GNP, M-3/3 GNP/CB e M-3/3 CNT/GNP).

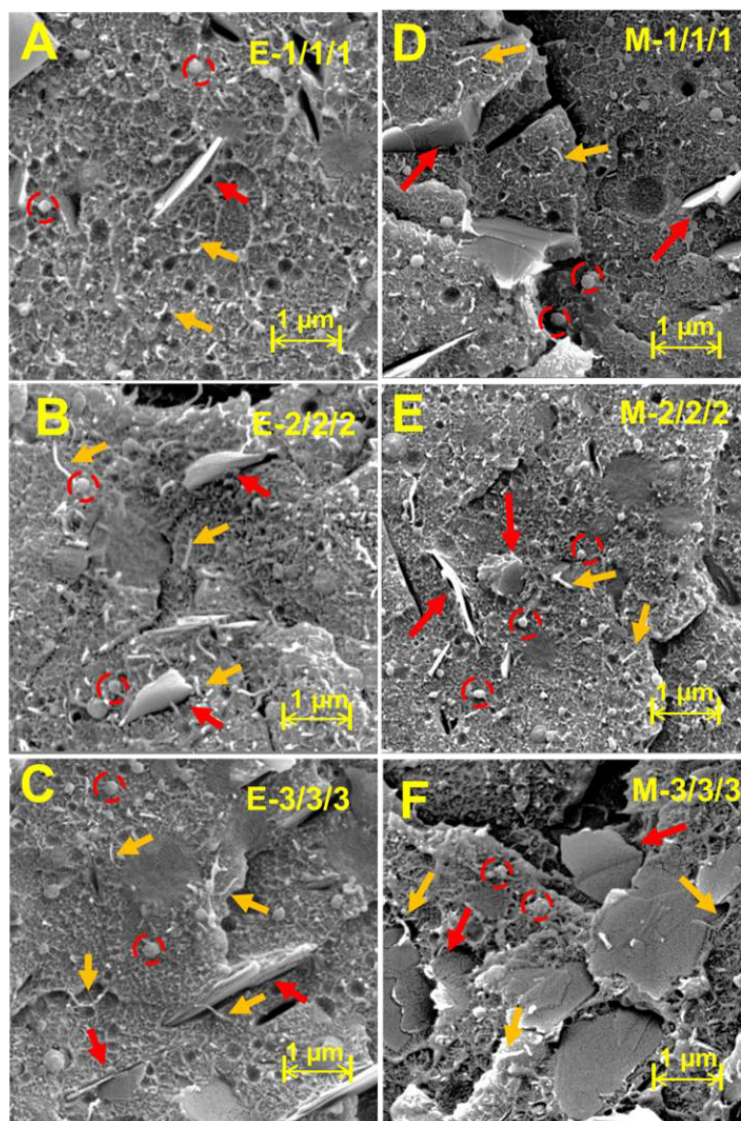


Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV-FEG dos nanocompósitos híbridos Ternários obtidos por diferentes estratégias de processamento: (A) E-1/1/1 (CNT/GNP/CB), (B) E-2/2/2 (CNT/GNP/CB), (C) E-3/3/3 (CNT/GNP/CB), (D) M-1/1/1 (CNT/GNP/CB), (E) M-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e (F) M-3/3/3 (CNT/GNP/CB).

4.3.2 Propriedades reológicas dos nanocompósitos híbridos

As propriedades reológicas dos nanocompósitos foram estudadas em regime SAOS (Figura 4.14 e Figura 4.15), regime permanente por reometria capilar, (Figura 4.17-B e C) e analisando o índice de fluidez (Figura 4.17-A). O estudo no regime oscilatório foi aplicado como uma caracterização suplementar em relação aos efeitos da morfologia dos nanocompósitos [89,90,104]. Nessa

análise, a resposta reológica foi avaliada em função da frequência angular em termos de viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G'), e módulo de perda (G''), que são sensíveis a alterações na morfologia dos nanocompósitos, pois são afetadas pelas diferentes interações possíveis nos nanocompósitos dos nanomateriais com a matriz polimérica, assim como, entre os diferentes nanomateriais entre si (Figura 4.16) [31,89,90,105].

Vale ressaltar que as composições E-3/3 (CNT/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB) não foram analisadas, pois exerceram uma força normal superior a 40 N no reômetro, ultrapassando o limite de segurança do equipamento, mesmo a temperaturas mais elevadas (de 280°C) e maiores tempos de relaxação (até 40 minutos). Para essas amostras, uma combinação entre o processo aplicado na preparação e os altos teores de CNT e CB resultaram em microestruturas altamente percoladas com um comportamento pseudosólido pronunciando, o que inviabilizou a análise por SAOS. O mesmo comportamento não foi observado para as amostras processadas em duas etapas.

Para os nanocompósitos preparados por extrusão simultânea dos componentes, a morfologia dos diferentes nanomateriais carbonosos resultou em diferentes comportamentos reológicos. Inicialmente, a adição de GNP resultou em um sutil aumento da η^* e leve deslocamento no gráfico de Cole-Cole para a região de comportamento pseudosólido ($G' > G''$), o que pode estar relacionado à geometria da nanoplaca e ao elevado tamanho lateral dessa nanocarga, que também tende a se alinhar na direção do fluxo. Em contrapartida, a adição de CNT, em uma mesma razão mássica, resultou em um aumento significativo da η^* e um deslocamento de todos os pontos ainda mais para a região de comportamento pseudosólido, o que também é relacionado ao formato 1D dos nanotubos, que tendem a interagir mais facilmente com as cadeias poliméricas e entre os próprios CNT, dificultando a mobilidade das cadeias no fundido [106]. O efeito dos CNT, do ponto de vista da percolação reológica, pode ser mais facilmente observado pela formação de um patamar em baixas frequências no módulo de armazenamento (G') (Figura 4.15).

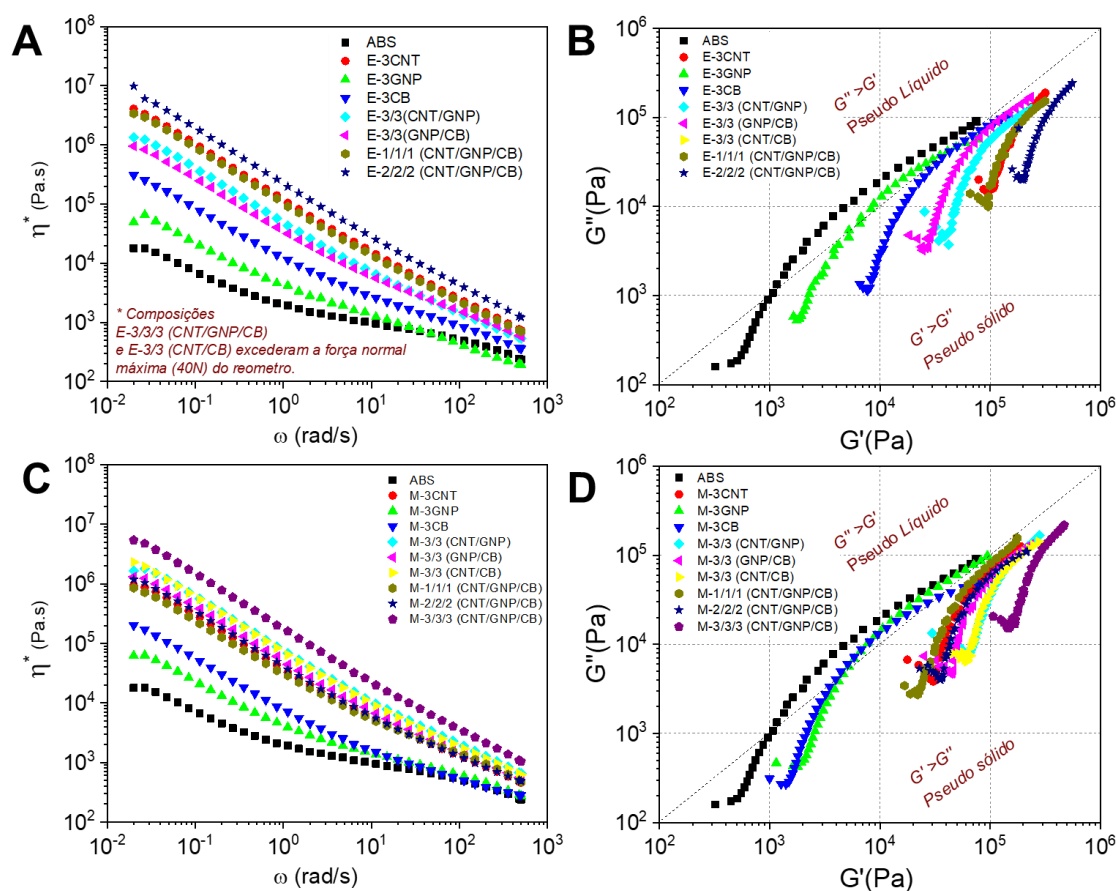


Figura 4.14 – Comportamento reológico dos nanocompósitos avaliados em regime oscilatório SAOS (*Small-Amplitude Oscillatory Shear*): (A) Viscosidade complexa (η^*) e (B) Gráfico de Cole-Cole (G' versus G'') dos nanocompósitos processados por extrusão direta; (C) Viscosidade complexa (η^*) e (D) Gráfico de Cole-Cole (G' versus G'') dos nanocompósitos processados em duas etapas.

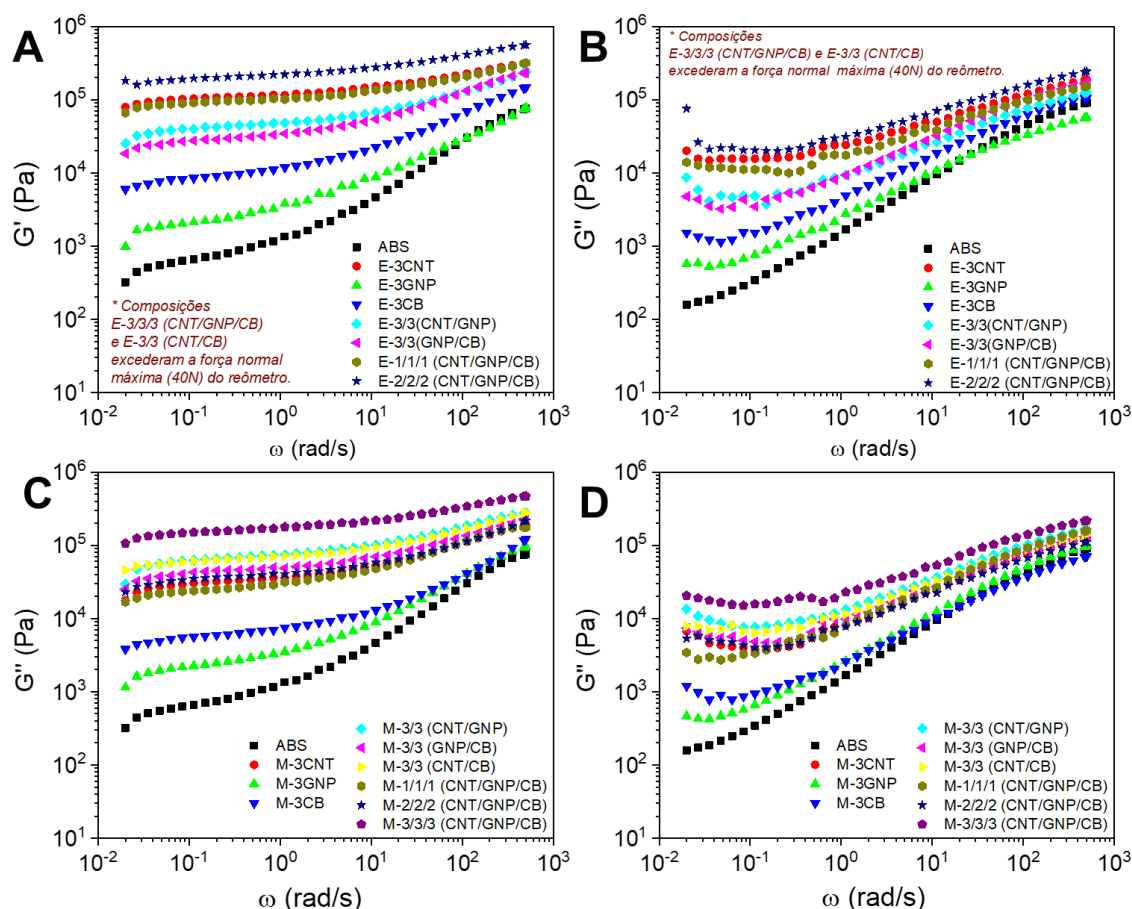


Figura 4.15 – Comportamento reológico dos nanocompósitos avaliados em regime oscilatório SAOS (*Small-Amplitude Oscillatory Shear*) componentes do módulo de cisalhamento complexo: (A) armazenamento (G') e (B) perda (G'') dos nanocompósitos processados por extrusão direta; (C) armazenamento (G') e (D) perda (G'') dos nanocompósitos processados em duas etapas.

A adição de CB resultou em comportamento intermediário, o que pode ser atribuído às interações entre os agregados de CB [30], distribuídos e ancorados entre as cadeias poliméricas. Resultados similares foram encontrados por Pokharel *et al.* [87] avaliando G' e G'' de concentrados dessas nanocargas em precursores de poliuretano [87].

Considerando-se composições análogas preparadas por extrusão em duas etapas, com a preparação de concentrados, a adição CB e GNP resultaram em comportamentos similares, com η^* e valores de Cole-Cole convergindo,

enquanto para composição com adição de 3% em massa de CNT, o comportamento pseudosólido foi observado com elevados valores de η^* , no entanto, menores que E-3CNT. A melhor dispersão dos CNT observada para os materiais processados via concentrado provavelmente resultou em uma diminuição significativa das interações CNT-CNT para os nanocompósitos de forma geral, o que pode ser correlacionado à menor viscosidade complexa e menor desvio para o comportamento pseudosólido para esses nanocompósitos.

Para os nanocompósitos híbridos binários, além da extrapolação dos comportamentos observados nos nanocompósitos com apenas uma nanocarga, é possível associar o comportamento às interações entre os nanomateriais na matriz, apresentadas na Figura 4.16. Nesse contexto, a composição E-3/3 (CNT/GNP) apresentou comportamento intermediário entre os nanocompósitos E-3CNT e E-3GNP, revelando um potencial efeito de interações entre as GNP e os CNT, que de certa forma resultaram em diminuição da viscosidade complexa e atenuação do comportamento pseudosólido em relação ao nanocompósito com adição de 3% em massa de CNT (carga individual).

Um comportamento similar foi observado em um trabalho prévio para nanocompósitos híbridos de CNT/GNP em uma blenda de poli(ácido láctico)/poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PLA/PHBV) [106]. Nesse trabalho foi verificado um efeito de bloqueio do caminho percolativo com a presença de GNP nas fronteiras de regiões ricas em CNT, que foi gerado com a adição simultânea de GNP e CNT, em decorrência da largura do GNP em relação ao CNT, apresentando comportamento de blindagem eletromagnética do híbrido inferior ao nanocompósito com adição de apenas o CNT.

Em contrapartida, para o processo via concentrado, ocorreu o aumento na viscosidade complexa e um comportamento mais pseudosólido para o híbrido M-3/3 (CNT/GNP), em relação aos nanocompósitos com cargas individuais, indicando um maior efeito de interação entre GNP-CNT na matriz e reforçando o efeito na morfologia de diferentes estratégias de processamento. De forma geral, o processamento via concentrado resultou em valores de G' inferiores, indicando uma menor restrição à movimentação das cadeias poliméricas. Tal comportamento pode ser associado à presença de nanocargas mais isoladas e

menos interconectadas em redes tridimensionais, o que reduz a eficácia da percolação reológica nesse sistema.

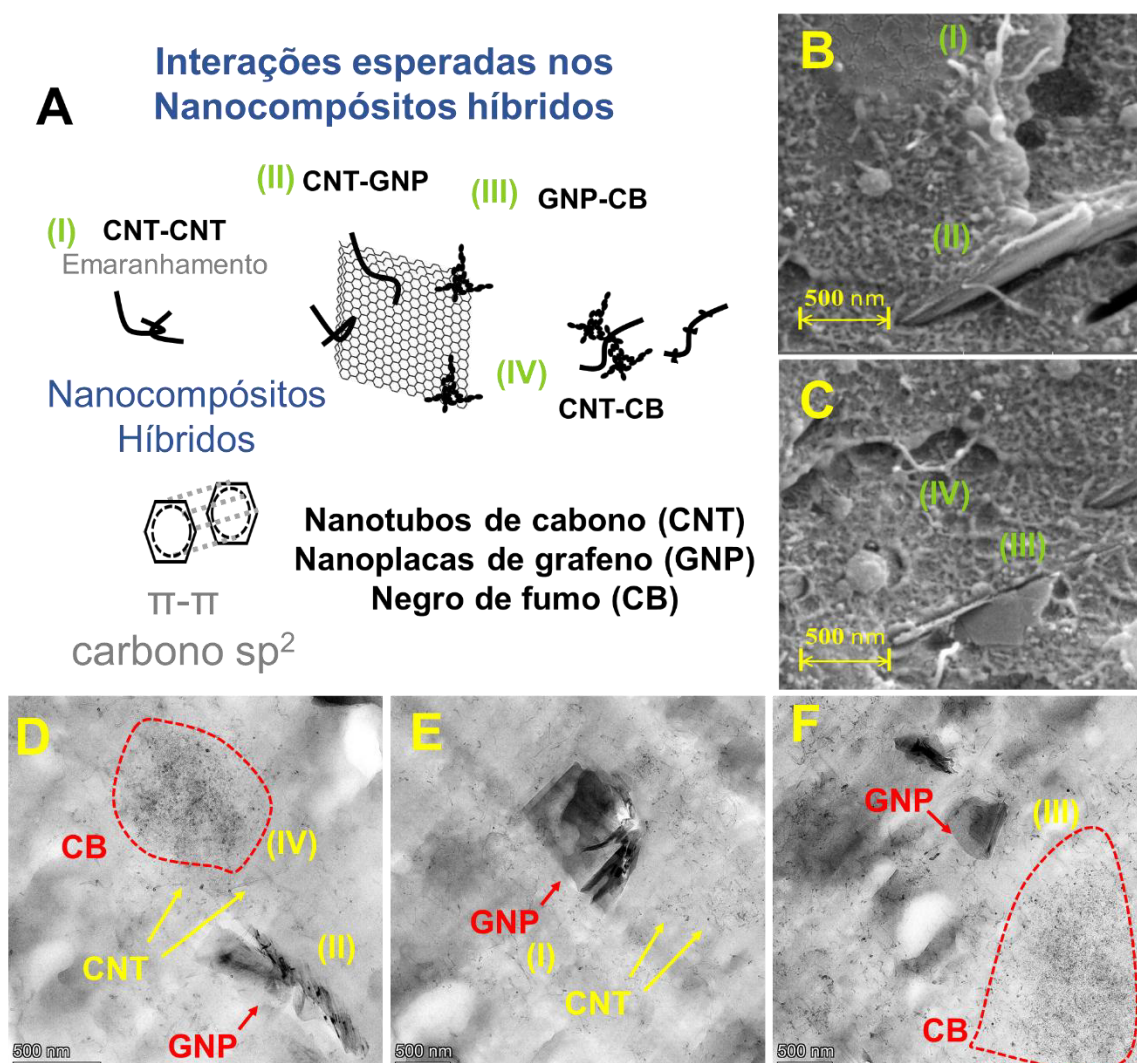


Figura 4.16 – (A) Ilustração das interações esperadas entre as cargas na matriz poliméricas para os nanocompósitos híbridos com exemplos reais observados via: (B,C) imagens de MEV-FEG para a composição E-3/3/3, e (D-F) imagens de MET para a composição E-2/2/2.

Dentre os híbridos binários, o nanocompósito binário de M- 3/3 (CNT/CB) exibiu valores de viscosidade complexa mais elevados, associados a um comportamento pseudosólido bem pronunciado, o que pode ser extrapolado

para os dois processos, uma vez que o comportamento extremamente elástico de E- 3/3 (CNT/CB) impossibilitou a análise para essa composição.

Para esses sistemas as interações entre os CNT e os agregados CB na matriz polimérica, via interações secundárias do tipo π - π entre os átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , emaranhamentos e ancoragem mecânica dos CNT-agregados, resultaram em um efeito mais significativo de ancoragem e restrição de mobilidade das cadeias poliméricas, refletindo em maior viscosidade, devido a aumentos significativos na componente G' em relação aos outros sistemas binários. Em contraste, os híbridos GNP/CB apresentaram os valores inferiores, onde mesmo com as prováveis interações entre esses nanomateriais na matriz, a forma e a disposição deles na matriz não resulta em restrição muito significativa da movimentação das cadeias.

O ternário E-1/1/1 (CNT/GNP/CB) com 3% de massa total de nanocargas exibiu resposta em regime oscilatório comparável à do nanocompósito E-3CNT, apesar de conter um percentual mássico de apenas 1% em massa de CNT. O mesmo pode ser inferido a partir da comparação entre M-1/1/1 (CNT/GNP/CB) e M-3CNT, ambos resultados indicando a presença de interações entre as cargas nos nanocompósitos ternários, com possível formação de uma rede percolada com os três nanomateriais nessas composições.

O ternário M-2/2/2 (CNT/GNP/CB) apresentou comportamento intermediário em comparação com os binários preparados por esse processo, com valores inferiores aos nanocompósitos CB/CNT e superior aos de CNT/GNP e GNP/CB, o que pode ser justificado pela inserção de 2% em massa das GNP e redução no teor de CB e CNT. Nesse mesmo sentido, o nanocompósito M-3/3/3 (CNT/GNP/CB) apresentou maiores valores de viscosidade complexa e G' entre todos os nanocompósitos preparados por essa via de processamento, valores proporcionais a seu maior teor de nanomateriais. Para os nanocompósitos de extrusão direta, o ternário E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) alcançou maiores valores de viscosidade complexa e G' , entre todas as composições, assumindo-se que os valores das composições que não foram medidas E-3/3 (CNT/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB) superaria esses valores, conclusões provavelmente similares seriam observadas.

A compreensão das correlações entre o comportamento reológico, a morfologia e a processabilidade dos nanocompósitos é essencial visando aplicabilidade comercial. Neste contexto propriedades como o índice de fluidez (MFI), que apresenta comportamento inverso o da viscosidade, (Figura 4.17-A) e análises em regime permanente por reometria capilar (Figura 4.17-B e C) são importantes, e de forma geral corroboraram com as observações das análises em regime oscilatório.

Analizando os nanocompósitos de cargas individuais, observa-se que o MFI, o efeito dos diferentes nanomateriais no comportamento resultou em maiores valores de MFI para a composição com GNP, seguido de CB e, por fim, CNT (GNP>CB>CNT). O comportamento de MFI dos nanocompósitos com GNP é bastante interessante do ponto de vista de manter a processabilidade da matriz. Enquanto por outro lado, a adição de CNT mesmo em baixos percentuais (3% em massa), reduz o MFI e dificulta a processabilidade da matriz polimérica, devido ao seu formato 1D em linha e sua maior facilidade de interações com as cadeias poliméricas.

Para os híbridos binários CNT/GNP, os valores de MFI observados estiveram próximos aos dos híbridos GNP/CB e bem inferiores aos híbridos CNT/CB, o que também é um indicativo de um comportamento vantajoso do ponto de vista de processamento das GNP, uma vez que em sistemas híbridos a adição desse nanomaterial traz um balanço de propriedades melhorando a fluidez do nanocompósito. De forma geral, para os nanocompósitos ternários foi observada uma redução progressiva do MFI em função do aumento na fração mássica de nanocargas total (3%>6%>9% em massa), o que novamente pode ser explicado pelo aumento nas interações entre as cadeias da matriz com os nanomateriais resultando em restrição de mobilidade e, consequentemente, redução do MFI para maior concentração de nanocargas.

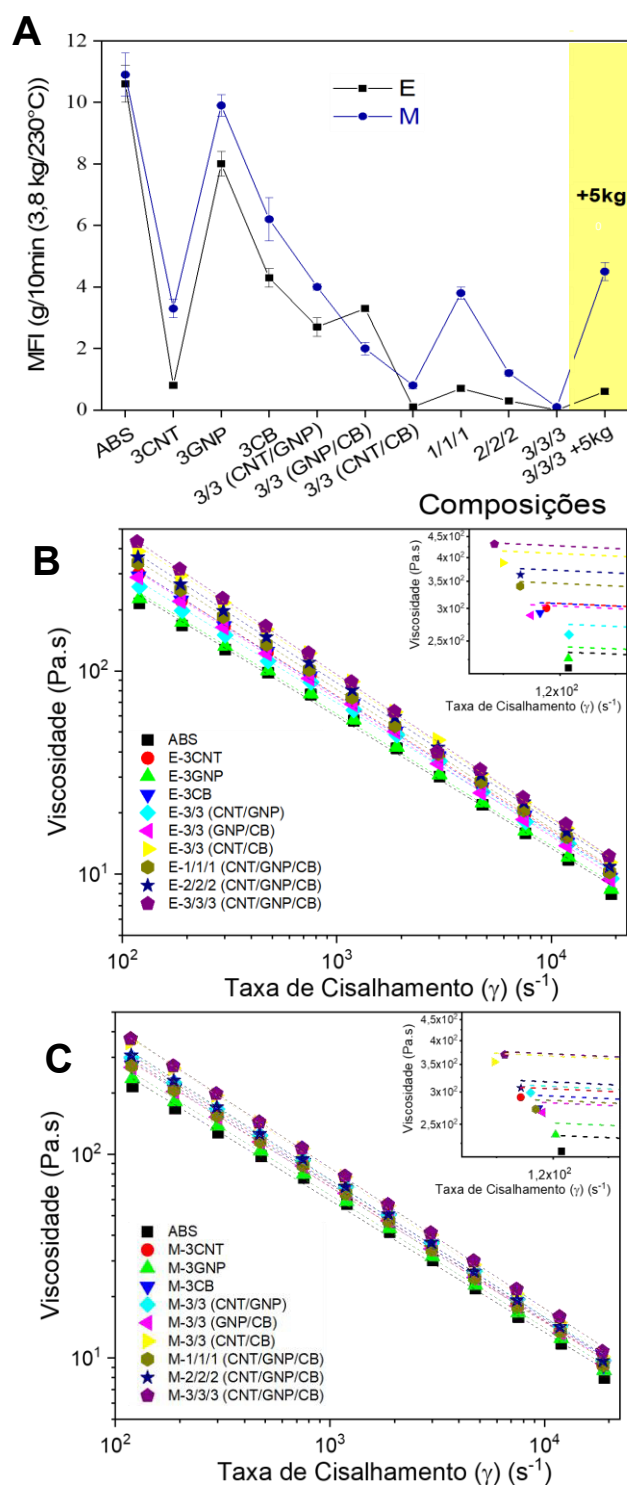


Figura 4.17 – (A) Resultados de índice de fluidez (MFI) para os nanocompósitos; Avaliação da viscosidade em regime permanente para os nanocompósitos preparados por (B) extrusão direta e (C) via concentrado.

Comparando-se os valores de MFI entre os diferentes processos, o processo de extrusão direta originou uma diminuição dos valores de MFI (maior viscosidade) para a maioria dos nanocompósitos. Esse comportamento pode estar associado principalmente às menores taxas de cisalhamento aplicadas para a dispersão das cargas no processo de extrusão direta, que facilitam a criação de redes e regiões ricas em cargas (agregados, aglomerados ou *clusters*) na morfologia aumentando a viscosidade para a maior parte das composições, enquanto, o alto cisalhamento na preparação dos concentrados leva a uma morfologia mais dispersa e com menores restrições às cadeias poliméricas causadas por interações carga-carga [13].

Os valores de MFI observados para E-3/3 (CNT/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB) muito próximos de zero suportam o fato de que não foi possível avaliar essas amostras em SAOS, devido à baixa fluidez dessas composições. O mesmo poderia ser concluído para M-3/3/3 (CNT/GNP/CB), que com a carga normalizada para o ensaio também apresentou valores de MFI próximos a zero. No entanto, ambas as composições com a maior concentração mássica de carga foram também avaliadas com uma carga extra de 5 kg, (sendo avaliado com 8,8 kg/230° C), fugindo da recomendação da norma, mas que indicaram uma maior facilidade de fluxo, com maiores valores de MFI, para as amostras obtidas pelo processamento em duas etapas, com o uso do concentrado.

Acerca do comportamento da viscosidade dos nanocompósitos em regime permanente, avaliado no intervalo de taxas de cisalhamento de 10^2 a 10^4 s^{-1} (Figura 4.17– B e C), inicialmente, analisando-se os valores individuais de viscosidade medidos para taxas de cisalhamento próximas de $120 s^{-1}$ foi possível observar comportamentos similares aos observados ao índice de fluidez (aumento no canto direito da Figura 4.17-B e C). Além disso, no intervalo de taxas de cisalhamento avaliado, todas as composições apresentaram um comportamento pseudoplástico, que foi então aproximado por regressão linear a partir do modelo da Lei das Potências. Os resultados das regressões lineares e os desvios associados ao índice de consistência (m), ao índice de potência (n), e os valores de R^2 são apresentados na Tabela 4.2.

A partir desses valores, observa-se que os valores R^2 de todas as regressões de cada conjunto de dados apresentaram alta significância estatística ($R^2 > 0,99$). É possível observar também que o aumento na viscosidade dos nanocompósitos para o regime permanente ocorreu associado a aumentos no índice de consistência (m), que em relação à matriz de ABS aumentou mais de duas vezes para as composições E-3/3 (CNT/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB). Esse índice também apresentou valores significativamente maiores para os nanocompósitos híbridos preparados por extrusão direta (E) em relação aos preparados via concentrados (M).

Tabela 4.2 – Resultados de regressão linear segundo o modelo da lei das potências para o comportamento dos nanocompósitos em regime permanente.

	Índice de consistência (m) 10^3 (Pa.s ⁿ)		Índice de potência (n)		R^2	
	E	M	E	M	E	M
ABS	5,2 ±0,4	--	0,35 ±0,01	--	0,9969	--
3CNT	7,4 ±0,4	7,8 ±0,5	0,34 ±0,01	0,32 ± 0,01	0,9989	0,9986
3GNP	5,4 ±0,3	5,7 ±0,3	0,35 ±0,01	0,35 ± 0,01	0,9983	0,9986
3CB	7,6 ±0,4	7,1 ±0,5	0,33 ±0,01	0,34 ± 0,01	0,9985	0,9981
3/3 (CNT/GNP)	6,1 ±0,4	7,7 ±0,3	0,35 ±0,01	0,33 ± 0,01	0,9980	0,9991
3/3 (GNP/CB)	7,7 ±0,4	6,7 ±0,3	0,32 ±0,01	0,34 ± 0,01	0,9987	0,9989
3/3 (CNT/CB)	11,5 ±0,7	10,4 ±0,5	0,30 ±0,01	0,30 ± 0,01	0,9985	0,9991
1/1/1 (CNT/GNP/CB)	9,1 ±0,3	7,0 ±0,3	0,32 ±0,01	0,33 ± 0,01	0,9994	0,9990
2/2/2 (CNT/GNP/CB)	9,8 ±0,5	8,1 ±0,3	0,32 ±0,01	0,32 ± 0,01	0,9990	0,9992
3/3/3 (CNT/GNP/CB)	12,4 ±0,7	10,1 ±0,3	0,30 ±0,01	0,31 ± 0,01	0,9987	0,9996

Por outro lado, o índice de potência, que é mais associado às características da matriz polimérica de ABS, variando pouco e apresentando apenas uma redução sutil de 0,35 para no máximo 0,30 para o compósito E-

3/3/3 (CNT/GNP/CB). Esses comportamentos podem ser interpretados de forma análoga ao MFI com relação às interações dos nanomateriais na matriz, com o adicional de que do ponto de vista de processamento, apesar de algumas composições (como E-3/3/3 (CNT/GNP/CB)) requererem mais energia (cisalhamento/pressão) para serem conformadas ainda foi possível conformá-las, pois apresentam comportamento pseudoplástico.

4.3.3 Comportamento térmico dos nanocompósitos (dinâmico mecânico e termogravimétrico)

O comportamento dinâmico mecânico (DMA) de um polímero amorfo como o ABS é essencial para avaliar com precisão a temperatura de transição vítrea (T_g). Para além disso, nos nanocompósitos de ABS essa caracterização fornece entendimentos sobre o efeito individual em cada fase (domínios de PB e matriz de SAN), o que indiretamente poder estar associada ao efeito entre as cadeias da matriz polimérica de ABS com as nanocargas no estado sólido e em baixas temperaturas.

Os efeitos da faixa de temperatura que correspondem à T_g nas curvas de DMA podem ser vistos como uma inflexão no módulo de armazenamento (E') e um pico no módulo de perda (E'') (Figura 4.18). Aqui os valores dos picos na componente E'' foram interpretadas como os valores de T_g similar ao realizado por Jyoti *et al.* (2016), que estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de nanocompósitos de ABS/CNT [107]. Inicialmente, avaliando a curva correspondente ao ABS observa-se a primeira T_g em torno de $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ referente à fase de PB, e a segunda em torno de $113\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente à fase SAN [108].

É interessante ressaltar que, do ponto de vista de engenharia, a temperatura de trabalho superior de um ABS será geralmente limitada pela T_g da fase SAN, uma vez que E' tende a zero após essa transição, ou seja, o material não apresenta mais propriedades mecânicas suficientes para aplicações em geral.

De acordo com esses resultados, as diferentes nanocargas carbonosas, combinações entre elas, e as diferentes estratégias de processamentos tiveram

efeito significativo no comportamento térmico-mecânico do ABS (Figura 4.18 e Tabela 4.3). Para os nanocompósitos com adição das nanocargas individuais, alterações pouco significativas nos valores de T_g das fases da matriz foram observadas. Avaliando-se o módulo de armazenamento, de maneira geral, aumentos na ordem de no mínimo 100 MPa foram observados, o que corresponde a 5% de aumento em relação ao ABS. Esse comportamento pode ser justificado pela melhor interação dessas nanocargas com a fase de PB, e por uma tendência natural dessas cargas em reforçar a essa fase elastomérica, devido à similaridade química, mesmo em temperaturas acima de sua T_g .

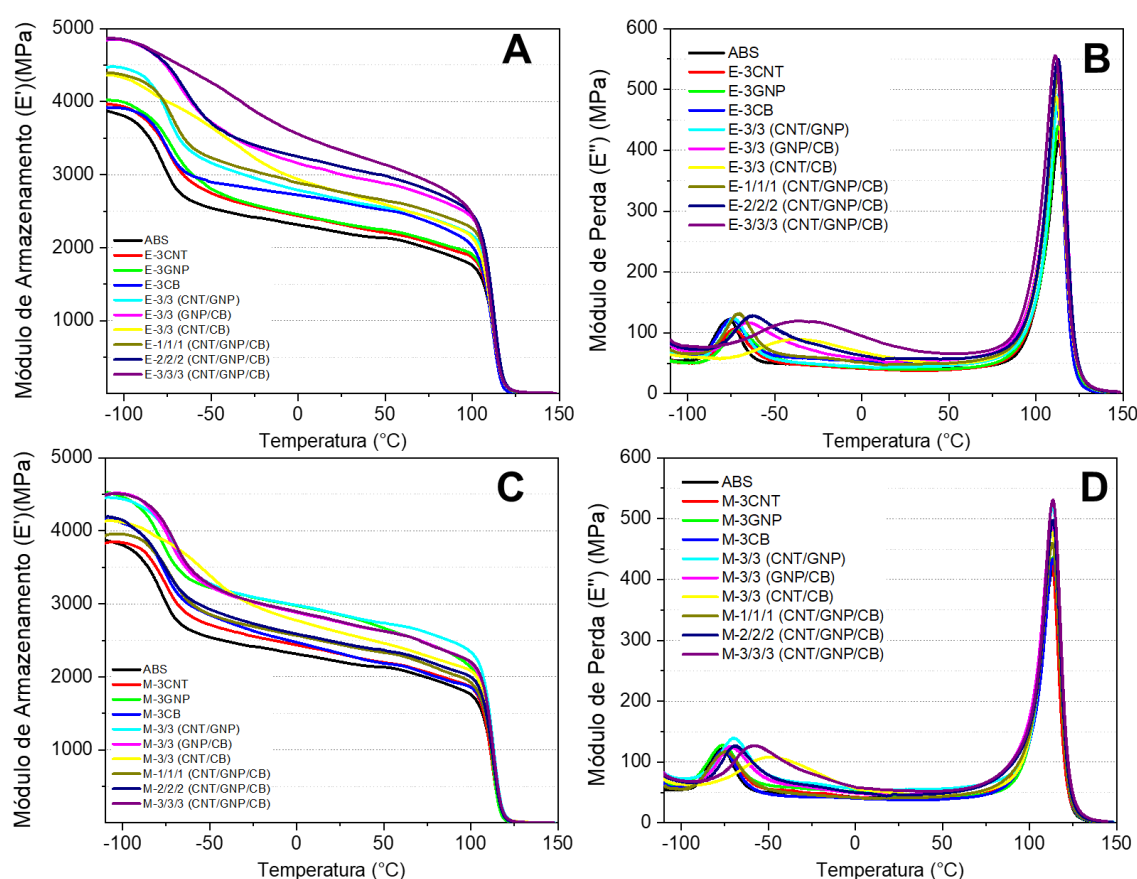


Figura 4.18 – Análise dinâmico-mecânica (DMA) dos nanocompósitos: (A) Módulo de armazenamento (E') e (B) Módulo de perda (E'') para os nanocompósitos preparados por extrusão direta; (C) Módulo de armazenamento (E') e (D) Módulo de perda (E'') para os nanocompósitos preparados via concentrado.

É importante notar que para os nanocompósitos com GNP e CB foram observadas diferenças significativas em função das estratégias de processamento. O processamento em duas etapas resultou em valores significativamente maiores de E' , como observado para os nanocompósitos de GNP, atingindo valores de E' na ordem de 2800 MPa entre 25-35 °C, alcançando um dos maiores valores para esse protocolo de processamento, com valores comparáveis aos nanocompósitos híbridos também com 3% em massa de GNP. Esse comportamento é um indicativo da possibilidade do uso das GNP para otimizar as propriedades mecânicas, e está diretamente relacionado à forma da partícula e sua grande área superficial [109,110], que foram ainda mais efetivas devido à maior distribuição e dispersão da nanocarga empregando esse protocolo de processamento.

Tabela 4.3 – Análise do comportamento termo-mecânico por DMA.

Processamento Composições	T _g PB (°C)		T _g SAN (°C)		Média de E' (DMA em 25-35°C) (MPa)	
	E	M	E	M	E	M
ABS	-76	--	113	--	2187 ± 23	--
3CNT	-73	-74	113	112	2290 ± 29	2284 ± 31
3GNP	-71	-74	113	113	2308 ± 24	2826 ± 26
3CB	-74	-76	112	114	2596 ± 27	2289 ± 36
3/3 (CNT/GNP)	-74	-70	113	113	2632 ± 28	2828 ± 31
3/3 (GNP/CB)	-66	-70	113	113	2971 ± 30	2718 ± 32
3/3 (CNT/CB)	-36	-48	112	113	2703 ± 39	2581 ± 35
1/1/1 (CNT/GNP/CB)	-70	-74	113	113	2733 ± 28	2442 ± 27
2/2/2 (CNT/GNP/CB)	-63	-68	113	113	3080 ± 31	2727 ± 33
3/3/3 (CNT/GNP/CB)	-36	-57	111	113	3294 ± 47	2863 ± 34

No caso dos nanocompósitos reforçados com CB, os resultados mais satisfatórios foram obtidos quando utilizado o processamento por extrusão direta. Ao gerar menores taxas de cisalhamento, provavelmente permitiu a formação de redes mais conectadas, que podem ter contribuído para o aumento de E' . Por fim, os nanocompósitos com adição de CNT (individual) apresentaram

os menores valores de E' , o que pode ser justificado por sua estrutura de tubos e alta tendência de aglomeração que não contribuiu de forma tão eficiente para o aumento do módulo.

Entre os nanocompósitos binários, o nanocompósito de CNT/CB apresentou um aumento muito significativo para os valores de T_g do PB (de aproximadamente 30 a 40°C) para os dois protocolos de processamento. Esse comportamento não foi observado para os nanocompósitos com cargas individuais e outros híbridos. Podendo ser um indicativo de que a maior concentração dessas cargas na matriz, em conjunto (6% em massa), pode ter favorecido o enrijecimento da fase PB, pela maior concentração de cargas nessa fase, contribuindo para uma significativa restrição de mobilidade das cadeias nessas regiões [111].

Essas observações também se estendem para os híbridos ternários 3/3/3 (CNT/GNP/CB) com a mesma intensidade e de forma um pouco menos intensa para os ternários 2/2/2 (CNT/GNP/CB), ambas indicando um impacto associado a concentração das cargas (CNT e CB). Essa migração e saturação na fase de PB, pode ser justificada pela maior afinidade pela fase PB em relação a matriz de SAN dessas cargas carbonosas, do ponto de vista termodinâmico de equilíbrio conforme descrito por Sun *et al.* [111]. Além disso, do ponto de vista cinético de migração [112], devido ao tamanho reduzido dos domínios de PB, os nanomateriais com tamanho global menor (CB e CNT) tem maior tendência em se localizar nessa fase que as GNP, que também podem atuar como barreiras mecânicas para a migração durante o processamento, sendo uma provável causa para o efeito menos significativo para as composições com GNP.

Nos valores de T_g da fase SAN, nenhuma variação significativa para os nanocompósitos, híbridos ou não, foi observada. Essa observação implica que a adição desses nanomateriais não foi efetiva para promover o aumento da temperatura de serviço em relação ao ABS [113,114]. O protocolo de processamento com mistura simultânea dos componentes, para os híbridos resultou, de forma geral, em módulos de armazenamento maiores que o protocolo com duas etapas (M). Essa observação está em alinhamento com as observações das análises reológicas e morfológicas, onde o processo por

extrusão direta favorece a interação entre os nanomateriais na matriz de ABS, resultando em mais caminhos percolados que em relação ao protocolo via concentrado (M) que resultou em morfologias com nanocargas mais dispersas e mais distribuídas pela matriz polimérica.

Um outro aspecto em relação ao comportamento térmico dos nanocompósitos foi a análise termogravimétrica (TGA) dos materiais base e dos nanocompósitos. Para os materiais base, o estudo teve como propósito caracterizar as nanocargas carbonosas, o ABS e os concentrados produzidos, e os resultados são apresentados na Figura 4.19. As análises termogravimétricas (TGAs) foram realizadas em atmosfera de gás de nitrogênio até 900 °C para observar o comportamento de degradação térmica da matriz polimérica, e em atmosfera oxidante de ar sintético de 900 a 1000 °C, com o objetivo de correlacionar a massa residual resultante em 900 °C a nanocargas carbonosas. Esses materiais são estáveis a temperaturas além de 1000 °C com atmosfera inerte, mas degrada rapidamente em atmosfera oxidante. Esse tipo de prática de troca de atmosfera também auxilia na limpeza do cadinho de alumina e da câmara (forno) do equipamento.

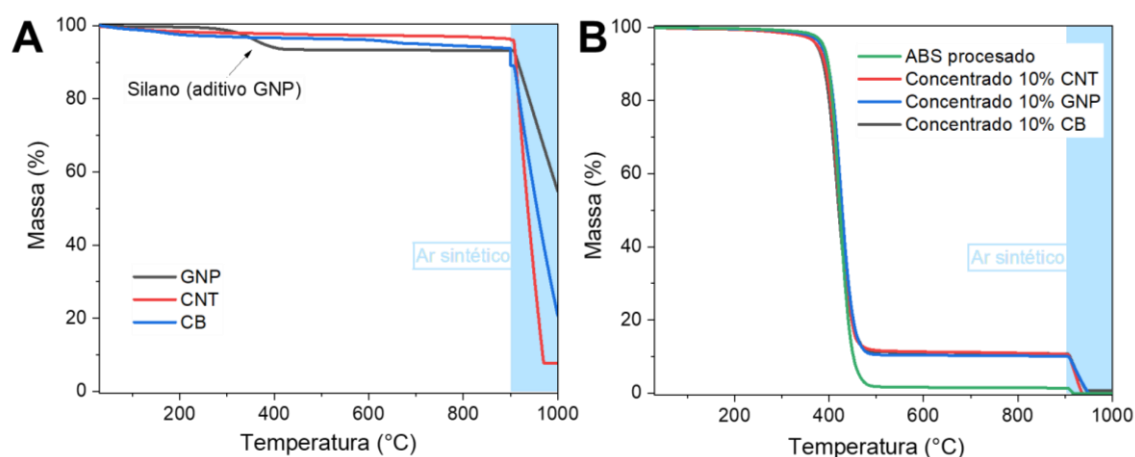


Figura 4.19 – Análise termogravimétrica (A) dos materiais carbonosos e (B) dos concentrados e do ABS após extrusão, sob atmosfera de nitrogênio até 900°C e sob ar sintético entre 900°C e 1000°C.

Como pode ser observado na Figura 4.19-A, devido à alta estabilidade das ligações de carbono hibridizado sp^2 e disposto na forma de anéis, os

materiais carbonosos apresentam elevada estabilidade térmica até 900 °C em atmosfera de nitrogênio, com a baixa perda de massa observada para o CNT e o CB, que está mais associada a perda de massa devido ao fluxo de arraste do N₂. Para as GNP, um evento de perda significativo em torno de 8% em massa ocorreu em de 300 a 400 °C, que, de acordo com o fornecedor, está relacionado a degradação do estabilizante a base de silano, utilizado no processo de esfoliação em meio líquido do grafite para a obtenção das GNP [60].

A partir de 900 °C a atmosfera do ensaio foi modificada para ar sintético e é possível observar a degradação acelerada desses mesmos materiais na presença de atmosfera oxidante, com uma queda brusca na massa e descontinuidade nas curvas devido à rápida oxidação sofrida por esses materiais de carbono em altas temperaturas e atmosfera oxidante.

As GNP sofreram degradação menos acelerada em comparação aos outros nanomateriais. Tal fato pode estar associado à maior organização dos átomos em sua estrutura (menor quantidade de defeitos observada por espectroscopia Raman), ao seu formato de placa com planos de átomos de carbono e às suas maiores dimensões laterais. Durante a degradação, os átomos de carbono que atuam como barreira para oxidação dos átomos no interior das placas, retardando a degradação em comparação com CNT e os CB.

A matriz de ABS apresenta apenas um evento de perda de massa em atmosfera de nitrogênio correspondente a 98,7% de perda de massa iniciado em torno de 401 °C (T_{onset}) e finalizado em torno de 450 °C. A massa residual de 1,3% pode ser associada a formação de cinzas com alto teor de carbono devido à presença de grupos acrilonitrila, duplas ligações e anéis aromáticos na estrutura do ABS, que se degradam em atmosfera oxidativa [115].

Os concentrados com adição de 10% em massa das nanocargas utilizados na estratégia de processamento via concentrado apresentaram comportamento muito próximo ao ABS, porém com massa residual em torno de 11% a 900 °C em atmosfera de nitrogênio, e decaindo para 0% quando submetidos à atmosfera oxidante, reforçando que as massas residuais provavelmente se tratavam de materiais à base de carbono (Figura 4.19-B).

Para os nanocompósitos, as análises de TGA tiveram como propósito avaliar o efeito das nanocargas carbonosas no comportamento de degradação térmica em atmosfera de nitrogênio, além de inferir sobre diferenças significativas de composição entre eles (Figura 4.20 e resumidos na Tabela 4.4).

De maneira geral, a adição das nanocargas carbonosas nos nanocompósitos não alterou de forma significativa, do ponto de vista de aplicação, o comportamento de degradação em relação à matriz de ABS. A maioria dos nanocompósitos desenvolvidos, apresentou T_{onset} inferior ao ABS em até 11 °C, essa redução pode estar associada à elevada condutividade térmica dessas partículas que pode contribuir com a distribuição de calor de forma homogênea no interior da amostra durante o aquecimento, acelerando a degradação de forma pouca significativa.

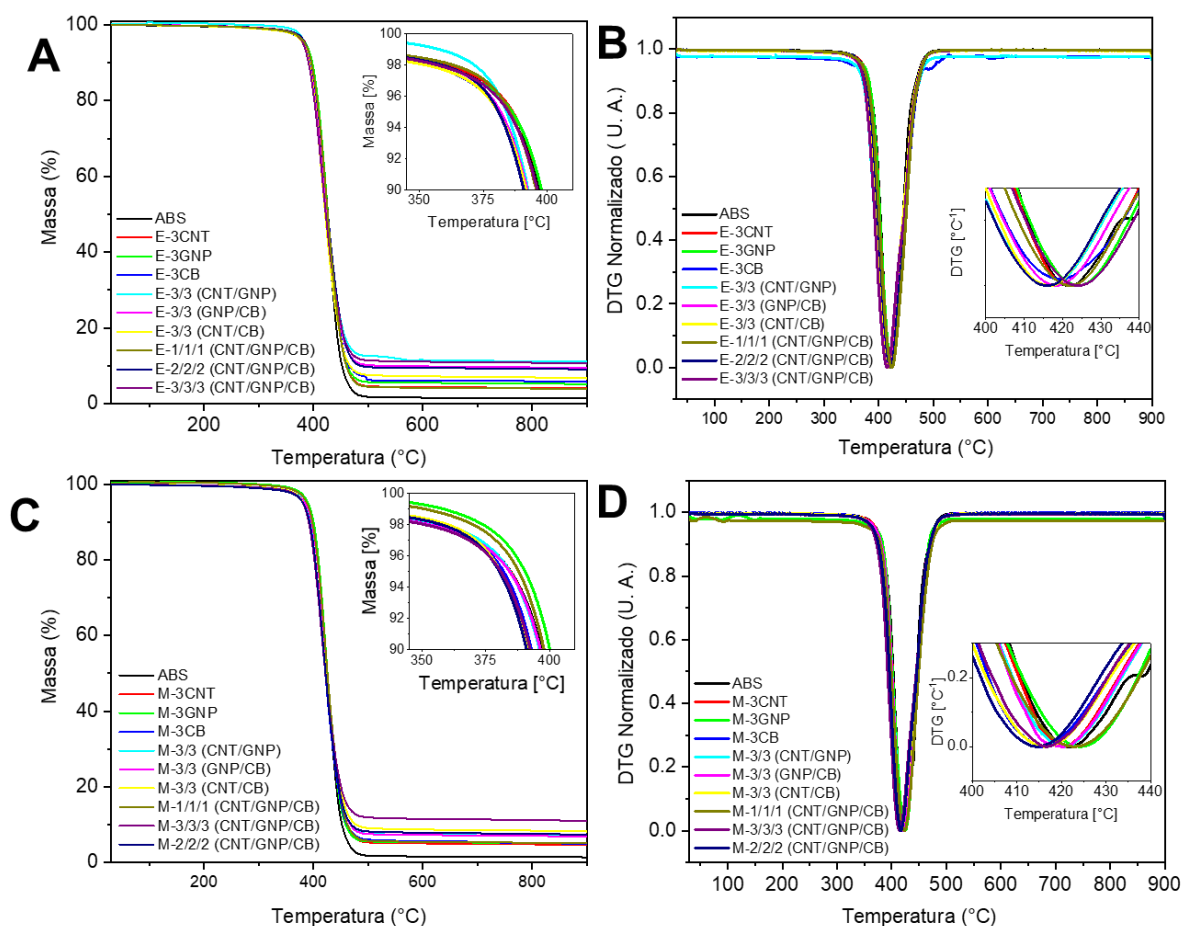


Figura 4.20 – Análise termogravimétrica e DTG dos nanocompósitos híbridos (A) e (B) preparados por extrusão direta, e (C) e (D) preparados via concentrado.

Em relação à composição e à massa residual, considerando-se o em torno de 1% referente à degradação do ABS, todas as composições apresentaram massa residual a 900 °C próximas ao esperado, com menor variação associada às amostras preparadas via concentrado, uma vez que, o processo de preparação do concentrado em batelada e fechado permite melhor controle da concentração, frente ao processo contínuo de extrusão.

Tabela 4.4 – Resultados da análise termogravimétrica realizado em atmosfera inerte de nitrogênio de 25°C a 900 °C para o ABS e os nanocompósitos.

Processamento Composições	T _{onset} (°C)		Massa residual a 900°C (%)		Pico DTG (°C)	
	E	M	E	M	E	M
ABS	401	--	1,3	--	422	--
3CNT	399	395	4,0	4,6	421	422
3GNP	399	402	5,2	5,0	422	424
3CB	389	394	5,8	4,9	415	419
3/3 (CNT/GNP)	389	398	9,4	6,9	421	416
3/3 (GNP/CB)	387	393	6,7	6,8	420	418
3/3 (CNT/CB)	391	389	9,0	8,2	416	417
1/1/1 (CNT/GNP/CB)	397	400	3,8	5,1	420	424
2/2/2 (CNT/GNP/CB)	389	391	9,0	7,3	417	422
3/3/3 (CNT/GNP/CB)	389	389	10,6	11,0	414	416

4.3.4 Comportamento mecânico dos nanocompósitos

O comportamento mecânico dos nanocompósitos foi analisado por ensaios de tração uniaxial e resistência ao impacto Izod (Figura 4.21 e Tabela 4.5). Avaliando-se o módulo elástico, de forma generalizada, uma tendência consistente com as observadas para análise de DMA foi novamente observada para os nanocompósitos híbridos binários e ternários. Onde os valores de módulo elástico variam de forma significativa de acordo com o protocolo de processamento utilizado, sendo maiores para as composições preparadas por extrusão direta. Uma exceção para essa tendência ocorreu para os

nanocompósitos apenas com CB onde não se observou diferença significativa com relação aos diferentes protocolos de processamento.

Os valores resistência máxima a tração (ou tensão máxima) para os nanocompósitos apresentaram tendência de maiores valores para os nanocompósitos processados por extrusão direta. Esse comportamento é dependente da concentração das cargas, da morfologia, e da qualidade da interface entre as cargas e as cadeias poliméricas. Dessa forma, os maiores valores observados para o processo via concentrado provavelmente estão relacionados à melhor dispersão das cargas na matriz polimérica obtida por esse processo, que promoveu uma melhor transferência de esforços entre a matriz e as cargas, especialmente no caso dos CNT e das GNP.

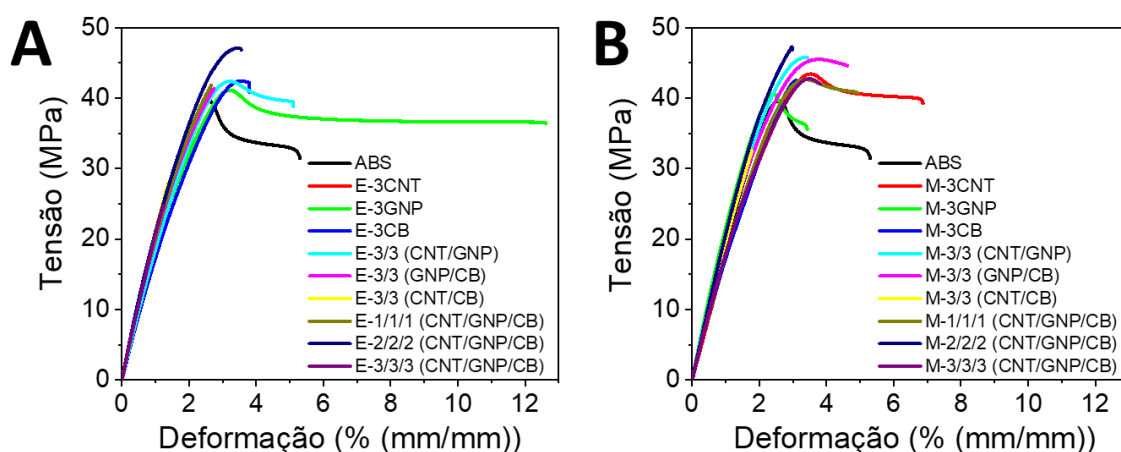


Figura 4.21 – Curvas de Tensão deformação representativas de cada uma das composições dos nanocompósitos híbridos (A) preparados por extrusão direta, e (B) preparados via concentrado.

Para a maioria das composições, os valores de tensão máxima observados foram da ordem dos da matriz de ABS (40 MPa), com valores superiores com 10-15% de aumento (45 - 47 MPa) apenas para M-3/3 (CNT/GNP), M-3/3 (GNP/CB) e E-2/2/2 (CNT/GNP/CB), sendo entre essas composições o maior valor registrado para o híbrido ternário com 6% em massa total de cargas, indicando um comportamento vantajoso. Em contrapartida, os nanocompósitos híbridos E-3/3 (CNT/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB)

apresentaram valores significativamente inferiores (28-30 MPa), devido à fratura prematura dos corpos de prova para essas composições. Esse comportamento associado aos menores valores de elongação na ruptura, pode ser correlacionado à presença de aglomerados, agregados grandes e regiões ricas em alguma nanocargas que se comportam como concentradores de tensão ou microtrincas que facilitam a ruptura [116]. A partir disso, explicam-se os menores valores de tensão máxima e elongação para a maioria dos nanocompósitos processados pela estratégia de extrusão direta em comparação com os processados via concentrado que exibiram morfologias mais distribuídas e dispersas, corroborando os resultados reológicos e morfológicos.

Tabela 4.5 – Análise do comportamento mecânico via tração uniaxial e resistência ao impacto Izod.

Processamento Composições	Módulo Elástico (MPa)		Tensão máxima (MPa)		Elongação na ruptura (%)		Resistência ao impacto (J/m)	
	E	M	E	M	E	M	E	M
ABS	1958 ± 25	--	40,3 ± 0,2	--	4,7 ± 1,0	--	158 ± 14,5	--
3CNT	1989 ± 30	1826 ± 18	42,6 ± 2,2	43,5 ± 0,2	2,9 ± 0,6	6,5 ± 2,1	28,2 ± 8,1	50,9 ± 3,0
3GNP	2086 ± 33	2334 ± 49	41,9 ± 0,6	40,1 ± 0,6	10,5 ± 1,5	3,4 ± 0,7	23,4 ± 2,8	38,5 ± 4,6
3CB	1957 ± 27	2056 ± 60	42,1 ± 0,8	42,3 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,2 ± 0,7	37,2 ± 3,2	82,6 ± 8,3
3/3 (CNT/GNP)	2027 ± 48	2106 ± 68	42,4 ± 1,0	45,5 ± 0,6	4,1 ± 0,9	3,6 ± 0,6	21,3 ± 1,8	24,9 ± 2,7
3/3 (GNP/CB)	2392 ± 111	2172 ± 47	40,8 ± 1,1	45,6 ± 0,9	2,7 ± 0,4	4,2 ± 1,0	22 ± 1,7	24,4 ± 3,2
3/3 (CNT/CB)	2307 ± 64	2108 ± 44	28,0 ± 2,0	34,2 ± 4,3	1,7 ± 0,4	2,3 ± 0,6	14,8 ± 0,9	17,6 ± 0,7
1/1/1 (CNT/GNP/CB)	2268 ± 20	1944 ± 24	42,5 ± 1,2	42,4 ± 0,6	2,6 ± 0,1	6,5 ± 2,9	15,6 ± 1	24,1 ± 3,3
2/2/2 (CNT/GNP/CB)	2336 ± 55	2028 ± 76	47,1 ± 0,8	43,3 ± 1,3	3,3 ± 0,1	3,7 ± 0,6	21,8 ± 0,9	19,9 ± 3,8
3/3/3 (CNT/GNP/CB)	2614 ± 261	2282 ± 109	30,4 ± 8,7	42,2 ± 7,2	1,6 ± 0,6	2,2 ± 0,6	14,4 ± 1,4	18,6 ± 2,9

O ABS apresenta valores baixos de elongação na ruptura (~5%), quando comparado a outros polímeros termoplásticos, como PE (> 500%) ou PP (>

50%). Essa peculiaridade pode ser atribuída majoritariamente a dois fatores: a rigidez dos seguimentos de SAN das cadeias de ABS e a morfologia heterogênea desse polímero. A adição de nanomateriais rígidos tende a causar uma redução adicional na elongação, o que foi observado para a maior parte dos nanocompósitos. Na contramão desse comportamento, o nanocompósito com 3 % em massa de GNP apresentou aumento na elongação (10,5%), em torno de 2 vezes a elongação do ABS. Para as GNP, em especial, esse comportamento também foi observado em diferentes matrizes poliméricas e pode ser atribuído à boa interação das cadeias poliméricas com a superfície das GNP, somado ao efeito de escorregamento entre diferentes GNP empilhadas e/ou entre as cadeias poliméricas nas superfícies das GNP [37].

A incorporação das nanocargas ocasionou uma diminuição na resistência ao impacto de forma muito considerável, com reduções na ordem de 80 a 90%, quando comparados ao ABS. Essas nanocargas, assim como seus agregados e aglomerados, atuam como microtrincas na matriz facilitando a propagação da trinca durante o ensaio [27,37]. Uma exceção para esse comportamento foi observada para a composição M-3CB, onde a morfologia com os agregados de CB bem distribuídos levou a uma redução de 50% da resistência ao impacto. Essa redução foi a menor, mesmo em comparação com E-3CB que apresentou agregados maiores e alguns aglomerados. Comportamentos análogos, porém, menos intensos foram observados para os outros pares de compósitos com apenas um material, comparando-se M-3CNT com E-3CNT e M-3GNP com E-3GNP. Para todos os híbridos, no entanto, o elevado teor de carga resultou em valores muito baixos de resistência ao impacto para todos esses materiais.

4.3.5 Condutividade elétrica dos nanocompósitos

Assim como a maioria das propriedades discutidas até o momento, a condutividade elétrica e as propriedades eletromagnéticas são fortemente dependentes da morfologia [89,117,118]. A teoria da percolação elétrica é o modelo existente mais aplicado para a previsão do comportamento elétrico em compósitos e nanocompósitos em função da concentração e características da carga [28]. No entanto, esse modelo não prevê fatores associados com a

morfologia dos nanocompósitos, como a dispersão e distribuição das nanocargas na matriz, que podem e são influenciados pelo processamento desses materiais [31,42,89,93,94,117,118]. A Figura 4.22 apresenta os resultados de condutividade elétrica volumétrica (σ) para o nanocompósitos preparados por diferentes protocolos de processamento em função da frequência.

Como observado para as outras propriedades estudadas, os diferentes protocolos de processamento também afetaram a condutividade elétrica, sendo observado, de maneira geral, valores mais elevados para os materiais produzidos por extrusão direta. Esse comportamento pode ser explicado pela formação e quantidade de caminhos condutivos resultantes do contato físico entre os nanomateriais carbonosos na matriz, além da disposição desses caminhos no volume do material (proximidade e continuidade). Todos esses fatores influenciam a capacidade de polarização do material em função do campo elétrico (tensão e frequência) aplicado, sendo capaz, ou não, de conduzir corrente elétrica e/ou exibir outros fenômenos capacitivos e indutivos.

Em relação ao protocolo de mistura com duas etapas (via concentrado) resultou em melhor distribuição e dispersão das cargas na matriz, o que para os nanocompósitos estudados resultou em diminuição da continuidade (comprimento médio) e da proximidade dos caminhos condutivos formados, além de redução da quantidade de agregados e regiões ricas em cargas próximas a esses caminhos. Efeito que pode ser comparado ao efeito da formação da pele altamente orientada em peças moldadas por injeção, onde as elevadas taxas de cisalhamento próximas às paredes do molde levam à ruptura dos caminhos condutivos entre o *bulk* e a superfície, levando a anisotropia de condutividade elétrica típica de peças produzidas por esse processo [93,94]. Esse fenômeno também foi observado e descrito para peças produzidas por manufatura aditiva, sendo amplificado por vazios inerentes do processo nesse caso [70,92].

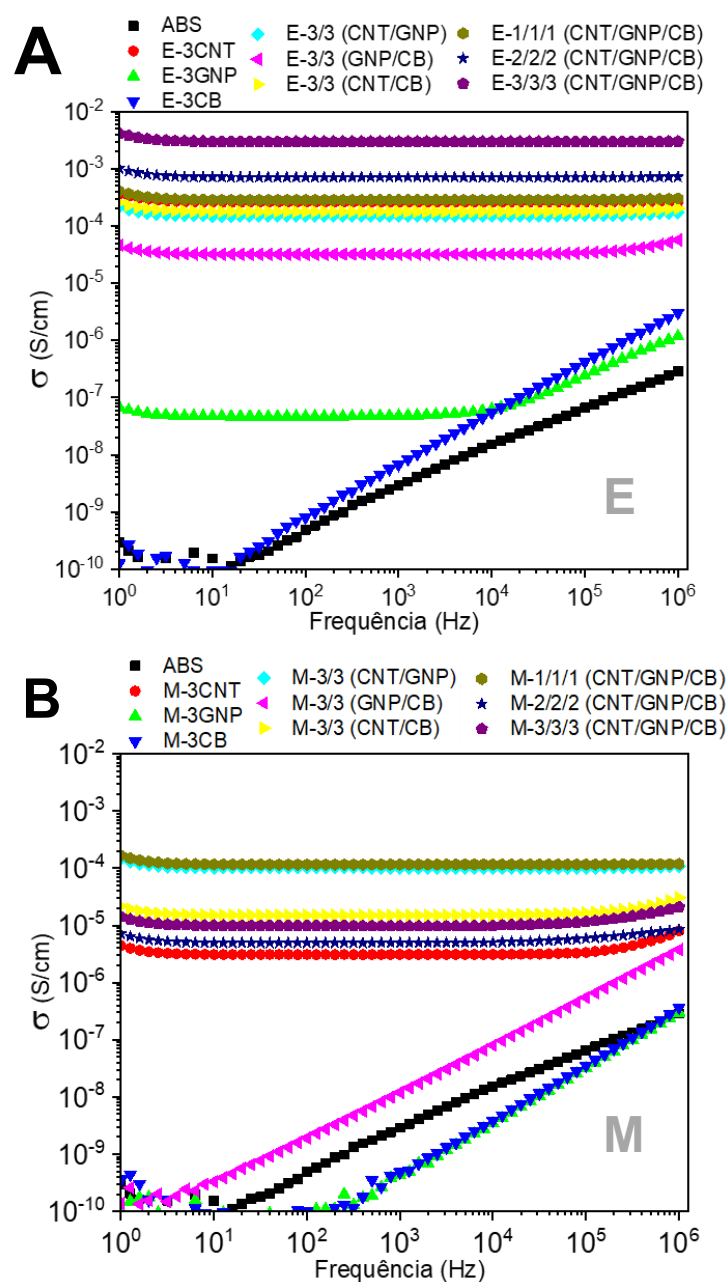


Figura 4.22 – Condutividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos medidas na direção de injeção: (A) Nanocompósitos processados via extrusão direta (E), (B) Nanocompósitos processados via concentrado (M).

Avaliando os nanocompósitos com as nanocargas individuais preparados por extrusão direta, diferentes comportamentos foram observados. Para o nanocompósitos E-3CNT foram observados elevados valores de condutividade elétrica ($\sim 3 \times 10^3$ S/cm) com um forte comportamento condutivo expresso por valores quase constantes em toda faixa de frequências analisada. A composição

E-3GNP apresentou comportamento semicondutor com frequência de inversão em 10^4 Hz. Em frequências abaixo desse valor o material apresentou valores constantes de permissividade ($\sim 7 \times 10^8$ S/cm), e acima dele a condutividade elétrica passa a aumentar em função da frequência. Já o compósito E-3CB apresentou comportamento isolante/dielétrico, muito parecido com a matriz de ABS, onde a condutividade elétrica aumenta em função da frequência e, para valores de frequência muito baixas, ultrapassa o limite de resistividade do equipamento (10^{10} Ω .cm).

O comportamento da condutividade elétrica para esses nanocompósitos com cargas individuais são análogos ao comportamento reológico em regime oscilatório e podem ser compreendidos a partir do formato dos nanomateriais. O formato 1D dos CNT promove interações entre os CNT e dos CNT com a matriz permitindo a formação facilitada de caminhos condutivos, em relação às outras cargas. O formato 2D das GNP, que se orientam preferencialmente na direção do fluxo de injeção, garante a formação de alguns caminhos nessa direção. Em contrapartida, o formato 0D das partículas primárias de CB com alguns agregados pequenos não são suficientes para a formação desses caminhos considerando o percentual mássico de carga aplicado.

Para os nanocompósitos binários, E-3/3 (CNT/GNP) e E-3/3 (GNP/CB) foram observados comportamentos condutores muito próximos aos do nanocompósito E-3CNT, indicando que para essas composições os caminhos formados pelos CNT são os principais responsáveis pela condutividade elétrica. Para o nanocompósito híbrido E-3/3 (GNP/CB), a adição de ambas as cargas resultou em um comportamento condutivo ($\sim 4 \times 10^4$ S/cm), o que pode ser associado a maior concentração total de carga no nanocompósito e um possível comportamento sinérgico entre essas duas cargas. Ambos os comportamentos, corroborando as observações feitas sobre o comportamento reológico, provavelmente estão associados às interações secundárias do tipo π - π entre as nanocargas.

Com relação aos híbridos ternários, primeiramente, foi observado um aumento na condutividade elétrica proporcional à quantidade total de cargas adicionada, conforme o previsto pela teoria da percolação elétrica. Em seguida,

comparando-se a composição E-1/1/1 (CNT/GNP/CB) com os nanocompósitos com nanocarga individual (3% total em massa), é possível observar um comportamento sinérgico entre as nanocargas, onde em conjunto apenas 1% de cada componente pode atingir condutividade elétrica nos mesmos patamares do nanocompósito com adição de 3% em massa de CNT. De forma análoga, para a composição E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) observa-se um comportamento sinérgico na condutividade elétrica, alcançando valores superiores aos híbridos binários desenvolvidos.

Esses comportamentos podem ser associados ao formato complementar dessas nanocargas que facilitam a formação de uma rede interconectada e complexa na matriz polimérica (Figura 4.22-C). A partir disso, mesmo com concentração individual de cada uma das nanocargas inferior, o nanocompósito ternário é capaz de atingir os mesmos patamares de condutividade elétrica, característica interessante e que é um indicativo de materiais com funcionalidade eletromagnética [59].

Por fim, comparando-se os protocolos de processamento, o protocolo via concentrado (M) exibiu comportamento significativamente menos condutivo em relação a todos os nanocompósitos preparados via extrusão direta (E). Para os compósitos M, M-3GNP e M-3/3 (GNP/CB) observa-se comportamento isolante e não mais semicondutor e condutivo, demonstrando um efeito negativo da grande dispersão dessas nanocargas. As composições, M-3/3 (CNT/CB) e M-1/1/1 (CNT/GNP/CB) foram as que mais se aproximaram aos valores de σ das composições obtidas por extrusão direta. Neste caso, e de outras composições com valores próximos de condutividade elétrica, o comportamento pode ser atribuído ao comportamento mais isotrópico das redes de CNT e CB, em comparação com as GNP, que tendem a se alinhar com o fluxo e se dispersar mais facilmente, devido ao formato de placa, gerando um comportamento ainda mais anisotrópico em função da dispersão quando há maiores teores dessa nanocarga.

De forma geral, com relação a condutividade todas as diferentes possíveis redes condutoras de nanocargas carbonosas indicaram ser altamente sensíveis ao elevado cisalhamento imposto pelo protocolo de processamento M,

resultando em morfologias altamente dispersas e distribuídas das nanocargas na matriz polimérica. Como resultado, as nanocargas e/ou os agregados são isolados e cercados de matriz, o que resulta em um comportamento menos condutor, corroborando com o esquematizado na Figura 4.23.

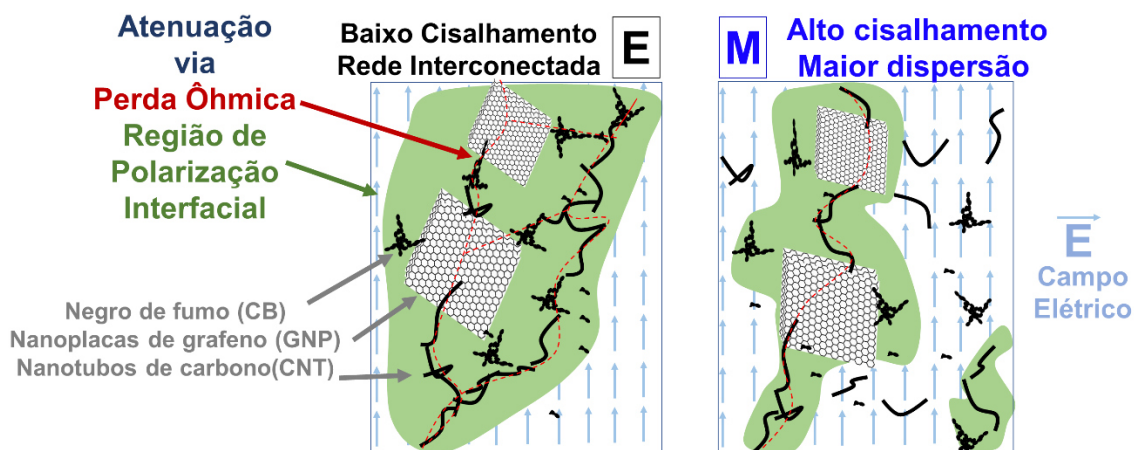


Figura 4.23 – Representação esquemática da relação entre as diferentes nanocargas carbonosas e morfologias para os diferentes processamentos interagindo com o campo elétrico aplicado.

As observações experimentais e o modelo esquemático proposto foram parcialmente corroboradas pela análise qualitativa da morfologia e da distribuição das cargas via MET dos nanocompósitos E-2/2/2 e M-2/2/2 (Figura 4.24 e Figura 4.25). Nestas imagens, os CNT são indicados por setas amarelas, GNP por setas vermelhas e os agregados de CB por linhas tracejadas em vermelho. De forma geral, nos nanocompósitos preparados via concentrado (M), as cargas apresentam-se mais espaçadas e mais bem dispersas. Em contrapartida, na morfologia do nanocompósito produzido por extrusão direta (E), para o mesmo teor de carga, são observados maiores agregados de CB e a formação de redes interconectadas entre as três cargas na matriz.

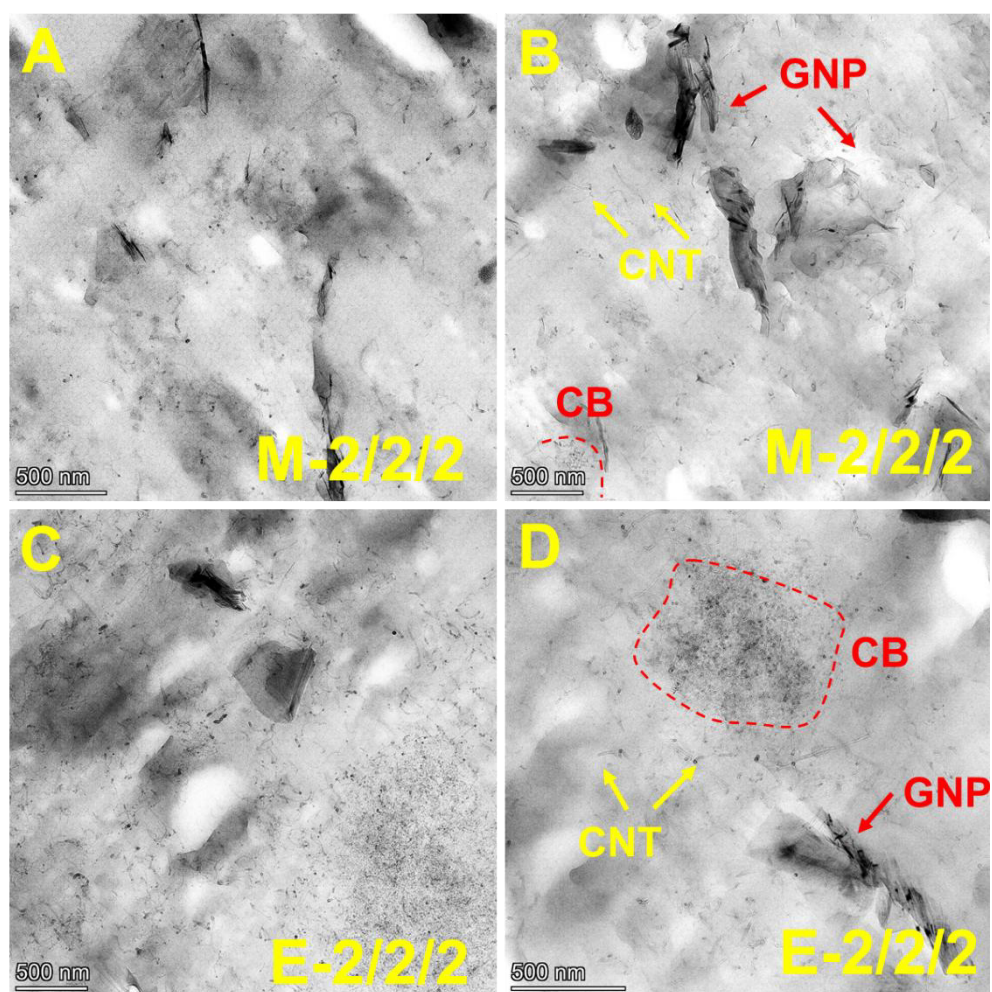


Figura 4.24 – Imagens de MET dos híbridos ternários em menor magnificação: (A e B) E-2/2/2, e (C e D) M-2/2/2.

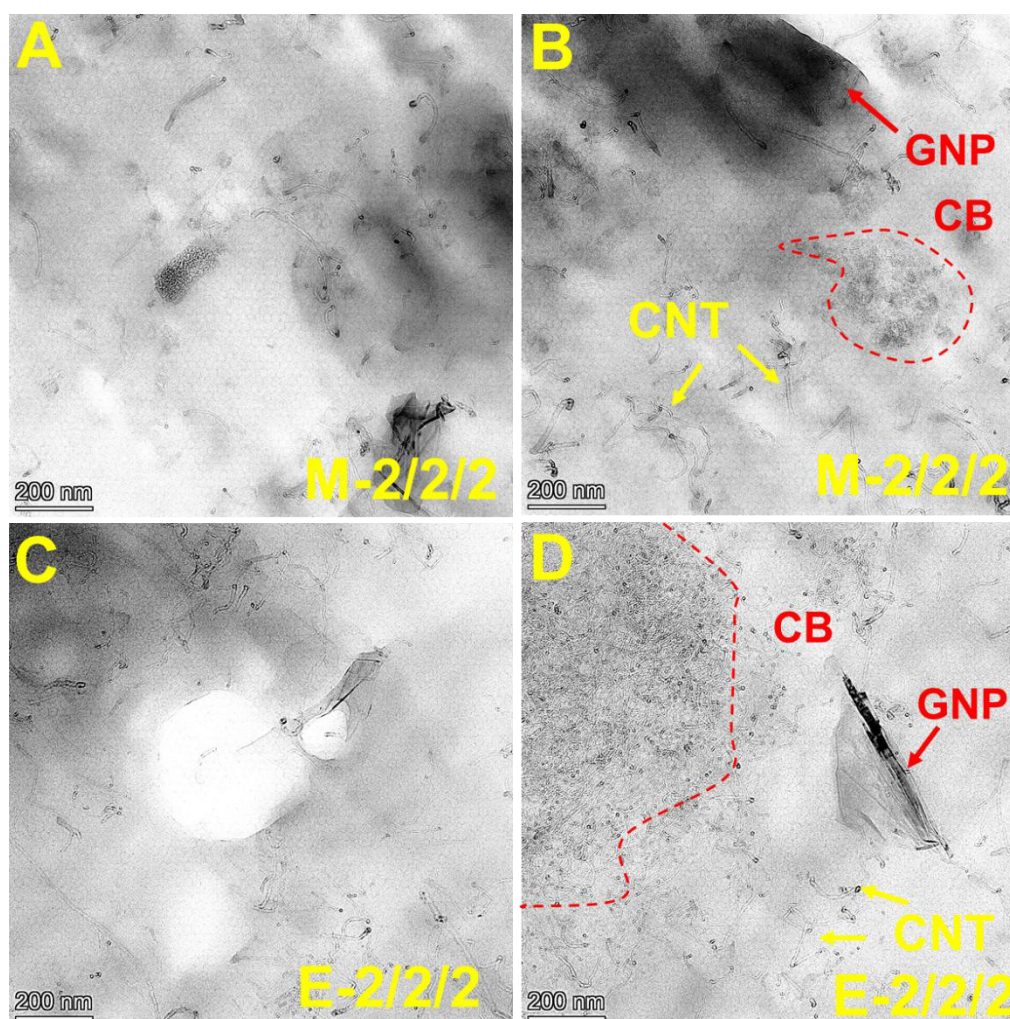


Figura 4.25 – Imagens de MET dos híbridos ternários em maior magnificação: (A e B) E-2/2/2, e (C e D) M-2/2/2.

4.3.6 Comportamento eletromagnético

Os comportamentos elétrico e eletromagnético são intrinsecamente correlacionados, ambos fortemente dependentes da morfologia dos nanocompósitos, concentração e características dos nanomateriais condutivos adicionados. Como consequência disso, os nanocompósitos produzidos pelo processo de extrusão direta apresentaram eficiência de blindagem eletromagnética superior aos preparados via concentrado (Figura 4.26).

O comportamento eletromagnético foi afetado de forma mais significativa que a condutividade elétrica em função das estratégias de processamento

adotadas. Como exemplo disso, pode-se observar que os maiores valores de atenuação alcançados foram em torno de ~30 dB para o nanocompósito E-3/3/3 (CNT/GNP/CB). O nanocompósito correspondente preparado via concentrado, M-3/3/3 (CNT/GNP/CB), atingiu apenas ~11 dB. Essa diferença notável entre os valores de atenuação total (SE_T) para a maioria das composições pode ser correlacionada com a componente de atenuação por absorção (SE_A), visto que a componente de reflexão (SE_R) para ambas as estratégias de processamento se manteve entre 5 e 1 dB. É importante ressaltar que como mostrado na Figura 4.26-B, as atenuações de 3 dB por reflexão já representam 50,1% da potência emitida (1 mW) devolvida para a fonte, como resultado disso, não é possível afirmar que esses materiais atuam majoritariamente por absorção, apesar de a maior diferença entre as composições ser associada a componente de absorção (SE_A).

Uma distinção inicial entre os diferentes valores de EMI SE encontrados pode ser feita correlacionando-se as morfologias obtidas pelas diferentes estratégias de processamento. As menores taxas de cisalhamento envolvidas no processo de extrusão direta (E) favoreceram a formação e manutenção das interações entre as diferentes nanocargas carbonosas na matriz, possibilitando a criação de redes complexas de caminhos semicondutores de cargas além da presença de agregados em contato ou próximos a essas redes. Este tipo de arranjo morfológico foi mais susceptível a interagir com as ondas incidentes por mecanismos como polarização interfacial (entre as nanocargas) e perdas ôhmicas (associada aos caminhos semicondutores) [59,60,106].

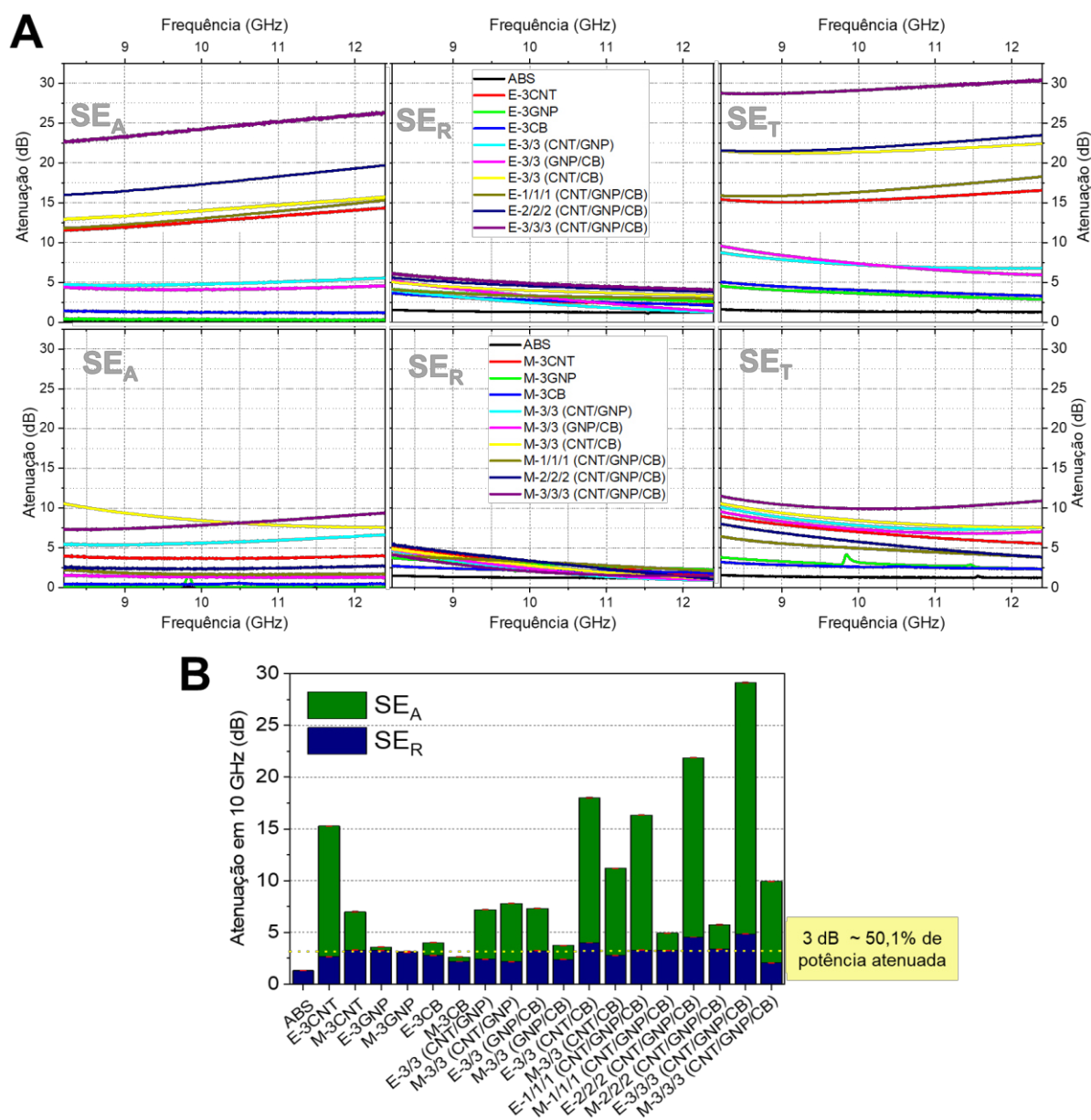


Figura 4.26 – (A) Curvas de Eficiência de Blindagem eletromagnética em termos de Absorção, reflexão e blindagem total para os nanocompósitos medidos na banda X. (B) Valores de atenuação em 10 GHz para as diferentes composições.

Em contrapartida, as morfologias oriundas do processamento via concentrado com elevadas taxas de cisalhamento aplicado com elevada distribuição e dispersão, podem favorecer a atuação de mecanismos como múltiplas reflexões internas, que provavelmente atuaram de forma menos

eficiente, e prejudicaram a atuação dos mecanismos anteriormente citados. Esse comportamento foi esquematizado na Figura 4.23.

Avaliando-se os nanocompósitos preparados utilizando a mesma estratégia de processamento, a resposta de atenuação eletromagnética dos nanocompósitos depende principalmente do tipo de nanocarga adicionada, da combinação e do percentual das nanocargas na composição. Analogamente ao comportamento elétrico, em relação ao nanocompósitos com 3 % em massa de nanocargas, a adição de CNT se mostrou mais eficiente em promover atenuação eletromagnética em comparação as outras nanocargas carbonosas. Esses resultados corroboram o comportamento observado na literatura por Al-Saleh, Saadeh & Sundararaj [40], para nanocompósitos de ABS com até 15% em massa total de diferentes nanocargas carbonosas (CNT, CB, e nanofibras de carbono) preparados em solução.

A atuação dos mecanismos de interação com o campo eletromagnético pode ser correlacionada com as componentes da permissividade relativa complexa (Figura 4.27). Para os nanocompósitos preparados por extrusão direta ambas as componentes foram maiores que para os preparados via concentrado. Além disso, para as composições com maior eficiência de blindagem (> 20 dB), a componente relacionada às perdas (ϵ'') foi superior à componente real (ϵ'). Esse resultado reforça o comportamento de blindagem por absorção mais significativa para essas composições, estando associado a mecanismos de dissipação da energia eletromagnética.

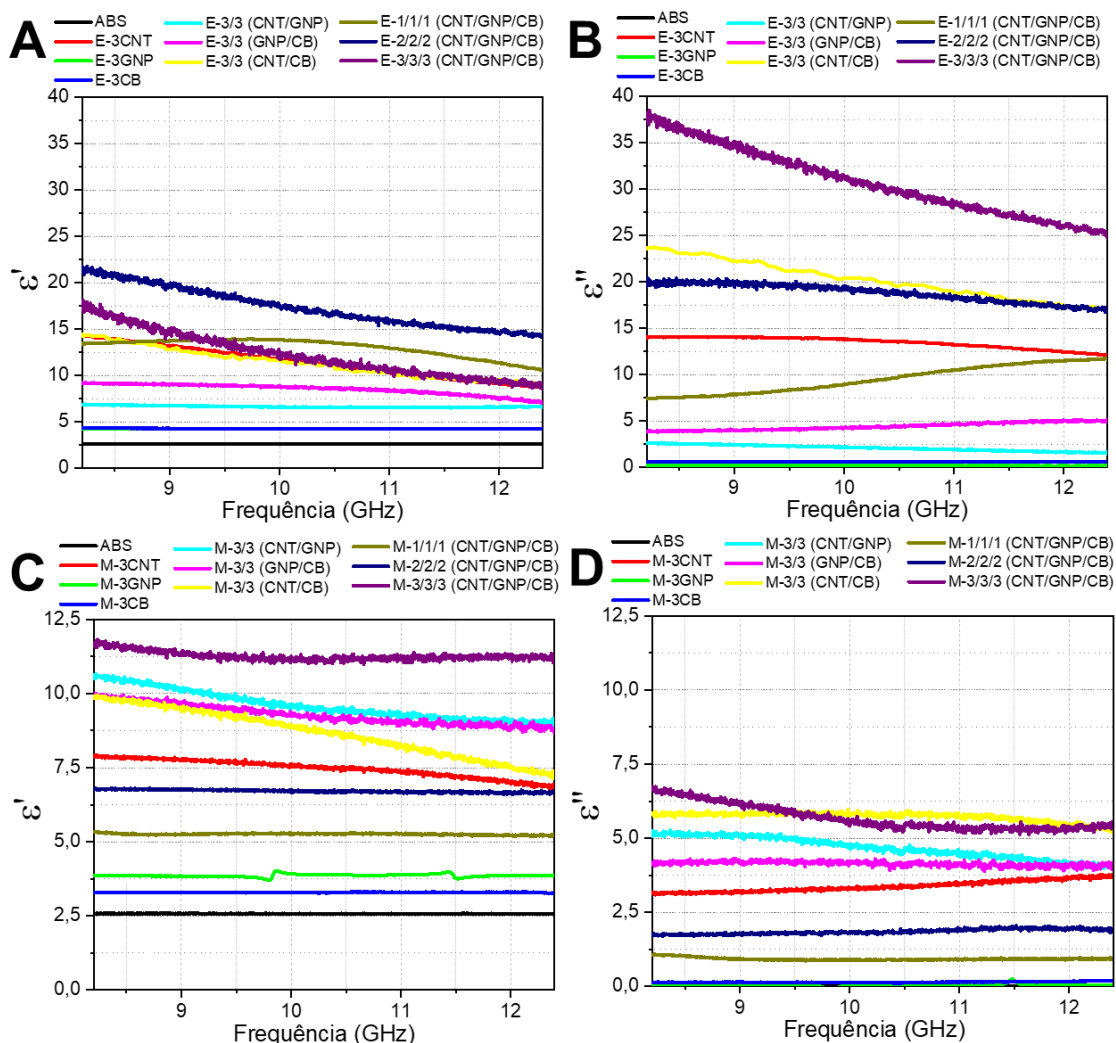


Figura 4.27 – Componentes da permissividade complexa medidas na banda X para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) real (ϵ') e (B) imaginária (ϵ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) real (ϵ') e (D) imaginária (ϵ'').

Adicionalmente, os valores de permeabilidade complexa não apresentaram valores com variação significativa em relação à matriz de ABS, devido à ausência de dipolos permanentes ou fenômenos orientação magnética nesses materiais (Figura 4.28). Como resultado disso, para todas as composições o comportamento não magnético de interesse foi observado com $\mu' \sim 1$ e $\mu'' \sim 0$.

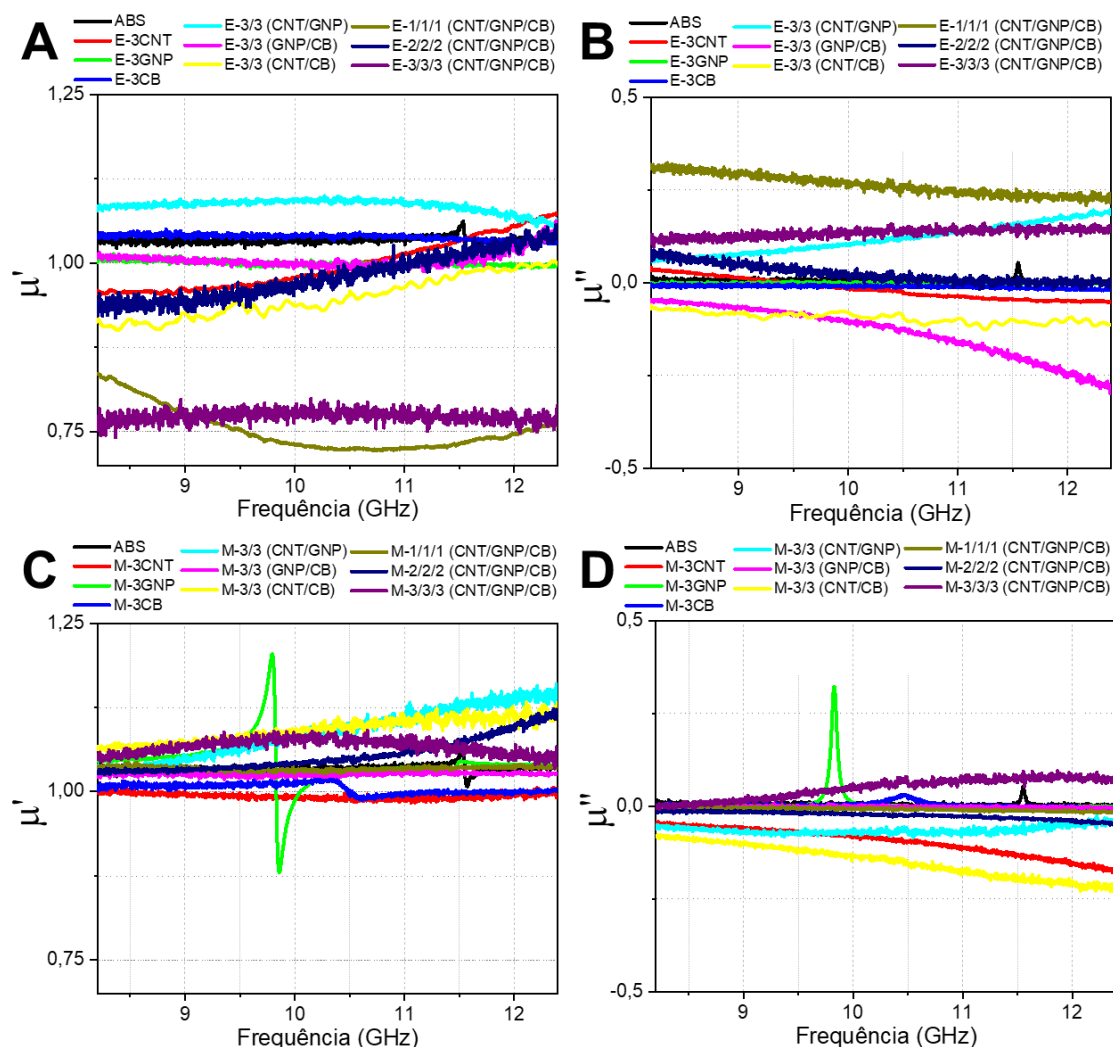


Figura 4.28 – Componentes da permeabilidade complexa para os nanocompósitos processados por extrusão direta (A) Permeabilidade real (μ') e (B) Permeabilidade imaginária (μ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permeabilidade real (μ') e (D) Permeabilidade imaginária (μ'').

Os resultados obtidos para as propriedades eletromagnéticas complexas estão alinhados com observações de outros estudos [40], em que os CNT são mais eficientes em promover o comportamento de EMI SE que as GNP e o CB, em ambas as estratégias de processamento, comparando os nanocompósitos com apenas um tipo de nanocarga. Novamente, em função da morfologia 1D, os CNT têm a formação de caminhos condutores facilitada, além da tendência de formar aglomerados/agregados próximos a esses caminhos, que promovem o comportamento de atenuação por absorção. Esse comportamento é expresso

por uma componente de perda (ϵ'') mais elevada para os nanocompósitos com CNT, em relação aos demais nanocompósitos de forma geral. Em relação aos nanocompósitos individuais, com adição de GNP ou CB, foram observados valores de permeabilidade muito próximos à matriz, indicando que, por mais que existam alguns caminhos formados (como para E-3GNP, por exemplo), as nanocargas se apresentam bem dispersas na matriz, o que resulta em uma resposta dominada pelo comportamento da matriz de ABS.

Em relação aos híbridos, comportamentos distintos de EMI SE e propriedades complexas foram observados entre os protocolos de processamento (Figura 4.26). Para os nanocompósitos preparados por extrusão direta com CNT/GNP, os valores de atenuação foram inferiores ao E-3CNT, indicando que, para esse caso, a adição conjunta de GNP pode ter resultado em interrupção de parte dos caminhos formados pelas nanocargas condutoras e maior dispersão dessas nanocargas, como observado em trabalhos anteriores [106]. A adição de CB em conjunto tanto com os CNT quanto com as GNP, nos nanocompósitos binários resultou em aumento significativo da eficiência de blindagem e da permissividade complexa. Indicando grande potencial promissor dessa carga em maximizar as propriedades com grande potencial de redução no custo final do material.

Os nanocompósitos ternários novamente se mostraram muito promissores pois, além de apresentaram aumento proporcional em função da razão mássica, duas dessas composições E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB) ultrapassaram o valor mínimo requerido para aplicações comerciais de 20 dB [8,60,119]. Com a composição E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) apresentando o comportamento mais vantajoso entre todas as composições balanceando boa processabilidade (maior MFI e menor viscosidade em relação a E-3/3/3 (CNT/GNP/CB) e E-3/3 (CNT/CB)), excelente comportamento elétrico, eletromagnético e mecânico (maior tração máxima de 47 MPa com valores de módulo elástico próximos aos de E-3/3 (CNT/CB)).

Nos nanocompósitos ternários, a morfologia complexa formada com as diferentes nanocargas carbonosas, com diferentes geometrias e fator de forma, aparenta favorecer ainda mais os mecanismos associados à atenuação das

ondas eletromagnéticas. Esse efeito é ainda mais acentuado para a composição com o maior percentual de nanocargas adicionado, E-3/3/3 (CNT/GNP/CB), que alcançou 30 dB de atenuação total.

O protocolo de processamento via concentrado, de forma contrária, resultou em menores valores de atenuação para os híbridos, variando principalmente em função da concentração de carga adicionada. Composições que possuem 3% em massa de CNT foram as mais eficientes para esse protocolo de processamento, porém, com valores de atenuação da ordem de 10 dB. Esse efeito pode ser correlacionado à elevada dispersão e distribuição, isolando as nanocargas na matriz e destruindo as redes percoladas das nanocargas carbonosas, como discutido anteriormente (Figura 4.22 – B).

4.3.7 Avaliação do comportamento como MARE

Outro aspecto fundamental do comportamento eletromagnético avaliado foi o comportamento de refletividade - RL (do inglês *Reflection Loss*, ou perda por reflexão em tradução livre). O RL é uma propriedade de interesse em MARE, comumente os requisitos básicos de RL para essa aplicação englobam $RL < -10$ dB em um intervalo de frequências mais largo possível [60,70,106]. Os materiais à base de carbono são candidatos interessantes para essas aplicações, pois apresentam vantagens de serem mais leves e mais resistentes à corrosão em relação aos materiais à base de ferro e outras partículas magnéticas comumente aplicadas para essa finalidade.

A resposta de RL desses materiais foi matematicamente estimada para todos os nanocompósitos na banda X (Figura 4.29 e Figura 4.30), a partir das propriedades eletromagnéticas complexas (permissividade e permeabilidade relativas) e da teoria do casamento de impedância, visando a otimização da espessura para a maximização do RL [60,70,106].

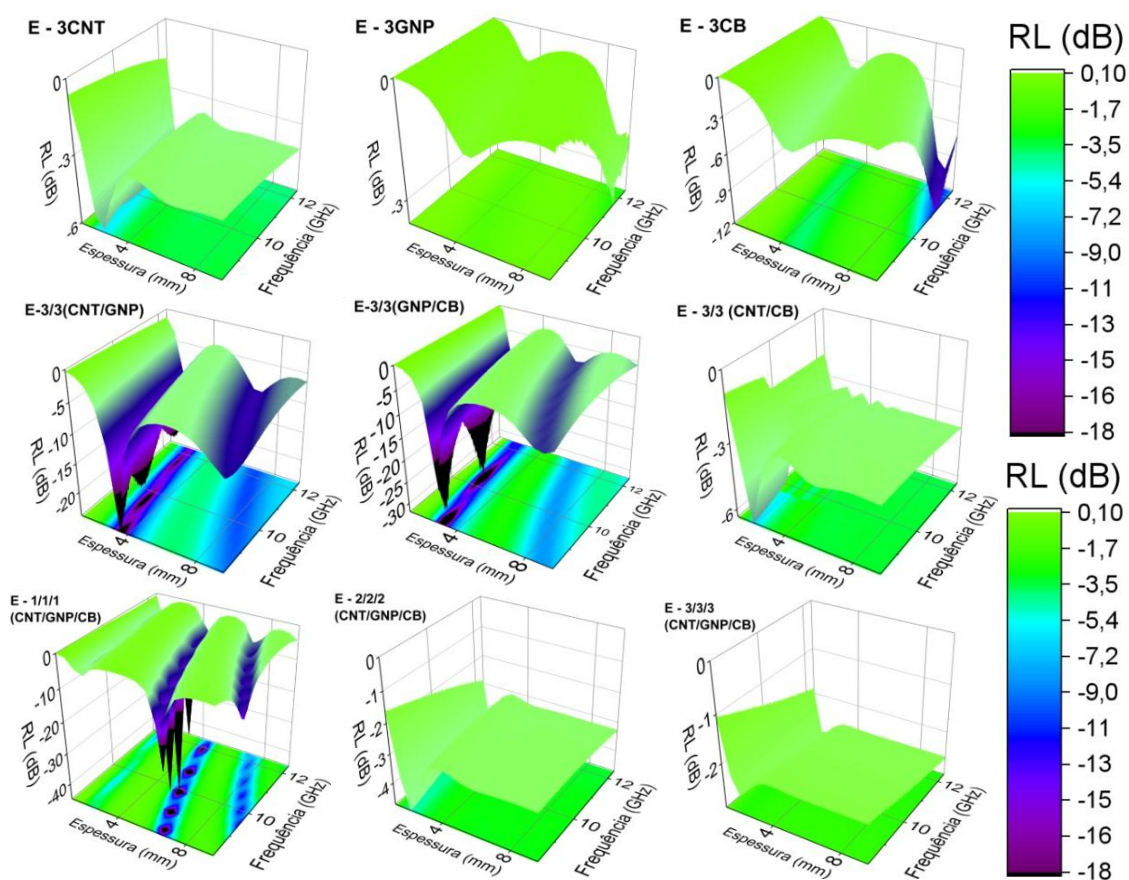


Figura 4.29 – Comportamento de *Reflection Loss* (RL) estimado matematicamente para os nanocompósitos preparados por extrusão direta.

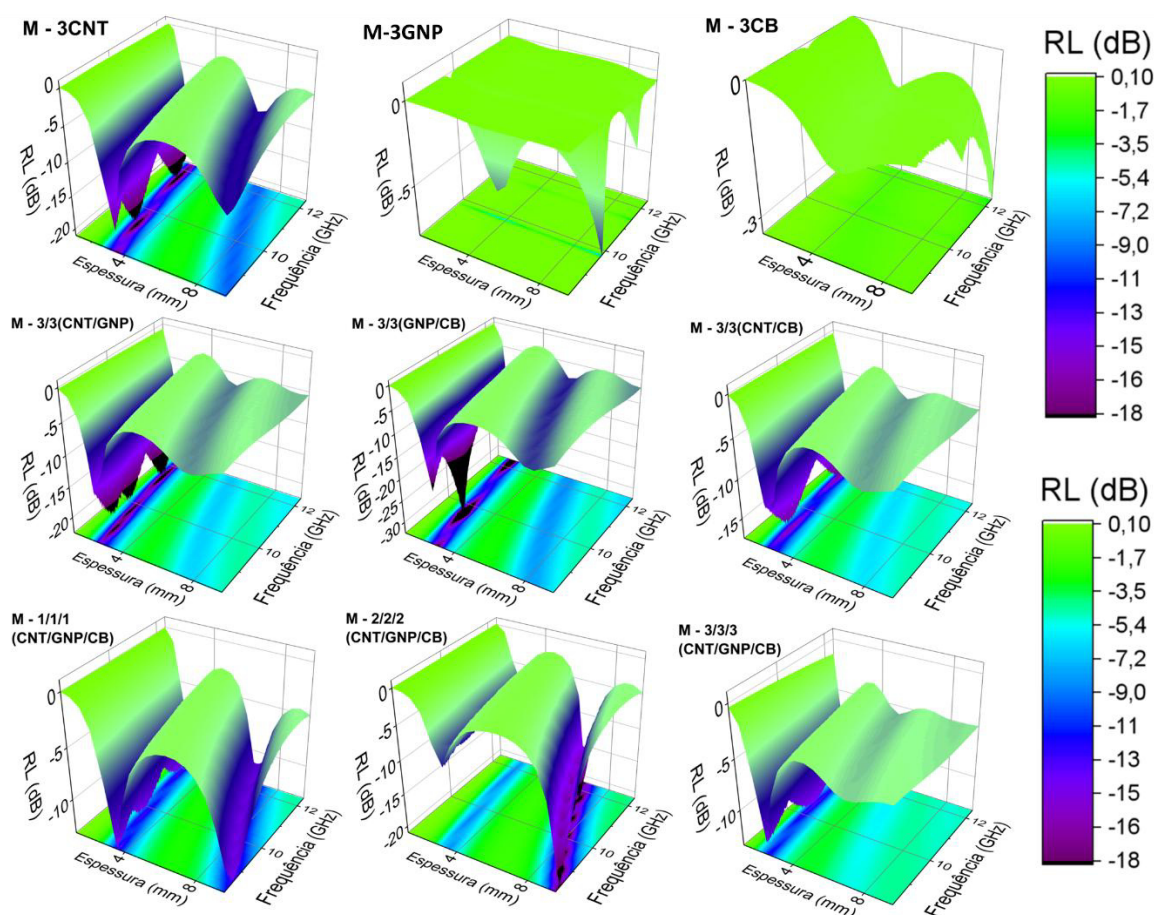


Figura 4.30 – Comportamento de *Reflection Loss* (RL) estimado matematicamente para os nanocompósitos preparados via concentrado (M).

A partir dos resultados da estimativa matemática do RL (Figura 4.29 e Figura 4.30), foram preparadas e testadas amostras para a avaliação experimental do RL de algumas composições, considerando-se como critérios: 1) os critérios de interesse para essa propriedade ($RL < -10\text{dB}$); e 2) o intervalo de espessura entre 0,5 e 3,6 mm (em que espessura real das amostras era de no máximo 3,6 mm). Deste modo, amostras para composições que atendessem a esses critérios apresentariam propriedades compatíveis com os requisitos básicos buscados para aplicações como MARE (Figura 4.31).

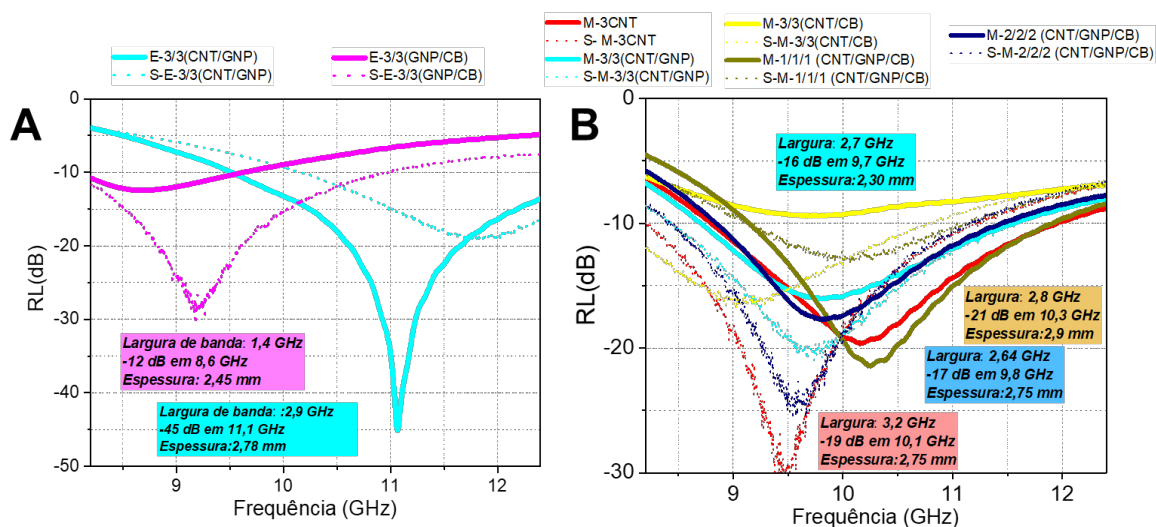


Figura 4.31 – Comportamento de *Reflection Loss* (RL) para as composições de interesse (A) preparadas por extrusão direta, (B) preparadas via concentrado (M). Curvas simuladas (S) representadas pontilhadas e as experimentalmente obtidos como curvas contínuas.

Diferentemente dos materiais para EMI SE, os nanocompósitos para aplicações em MARE devem exibir condutividade elétrica intermediária (com menor quantidade de caminhos condutores), permitindo dessa forma uma maior penetração das ondas incidentes no material e sua reflexão na superfície do anteparo condutivo (~100% reflexiva do alumínio). Dessa forma, ocorre a absorção interna da energia das ondas incidentes, processo no qual os mecanismos de perda do material são potencializados pela reflexão no anteparo condutivo. Nesses aspectos, sete composições apresentaram resposta adequada nas simulações: E-3/3 (GNP/CB), E-3/3 (CNT/GNP), M-3CNT, M-3/3 (CNT/GNP), M-3/3 (GNP/CB), M-1/1/1(CNT/GNP/CB) e M-3/3/3 (CNT/GNP/CB). Essas foram selecionadas para a avaliação experimental, e os resultados são mostrados na Figura 4.31.

É importante ressaltar a necessidade da avaliação experimental do RL porque podem ser observados diversos desvios entre o comportamento real e estimado matematicamente. Esses desvios geralmente são oriundos de diferenças entre a espessura física da amostra e o valor nominal utilizado, da textura da primeira superfície que afeta a reflexão e de divergências entre as

propriedades eletromagnéticas intrínsecas do material e aquelas calculadas pelo algoritmo NRW a partir dos dados experimentais. O modelo de NRW considera o material homogêneo, isotrópico, sem defeitos e sem elevadas características de perda [120,121]. Todos esses critérios violados em maior ou menor grau para os nanocompósitos aqui estudados.

A partir disso, a avaliação experimental revelou comportamento promissor para cinco das composições testadas com comprimentos de banda de absorção maior ou igual a 1,4 GHz, sendo que as composições M-3/3 (GNP/CB) e M-3/3/3 (CNT/GNP/CB) não antederam ao requisito $RL < -10$ dB para a banda X. Para essas duas composições, a maior condutividade elétrica e o comportamento de perda mais elevado em relação às outras composições preparadas pelo método M, podem ter levado a desvios nas propriedades eletromagnéticas complexas, que serviram de base para a estimativa matemática do RL, não correspondendo à resposta experimental.

Entre as composições que atenderam o requisito $RL < -10$ dB, duas se destacam. Do processo de extrusão direta, a composição E-3/3 (CNT/GNP) com largura de banda de 2,9 GHz e mínimo de RL de aproximadamente -45 dB, e do processo via concentrado a composição M-1/1/1 (CNT/GNP/CB), com largura de banda de 3,2 GHz e mínimo de aproximadamente -21 dB.

De forma não esperada, para a composição E-3/3 (CNT/GNP), o efeito das GNP de interromper os caminhos percolativos de CNT na matriz e melhorar a dispersão, que afetou de forma negativa o comportamento de EMI SE, promoveu o efeito contrário para o RL, com uma excelente resposta. Concordando também com observações de um trabalho anterior [106]. Nesse trabalho, a adição conjunta de GNP com CNT em uma matriz polimérica biodegradável resultou em uma morfologia com as GNP nas interfaces de regiões ricas em CNT dificultando a formação de caminhos percolativos ao longo da matriz, provendo o comportamento de RL e reduzindo o de EMI SE [106].

De maneira geral, o mesmo conceito pode ser estendido em relação à estratégia de processamento adotada, enquanto, por um lado as altas taxas de cisalhamento aplicados na estratégia via concentrado promovem melhor dispersão e quebra dos caminhos condutivos que prejudicam a EMI SE, para o

RL essa morfologia se torna vantajosa, resultando em mais composições com comportamento de interesse. Entre essas composições, o ternário M-1/1/1 (CNT/GNP/CB) aparenta ser o mais interessante, por conter menor teor global de cada carga e apresentar uma excelente resposta de RL associada a um elevado MFI (boa processabilidade).

4.3.8 Avaliação do comportamento eletromagnético dos nanocompósitos em banda larga (300 MHz a 18 GHz) via análise de transmissão em linha coaxial

Complementarmente às análises realizadas na banda X, foram realizadas análises em banda larga utilizando também a técnica de transmissão em linha acoplada com acessórios para análise coaxial. Conforme apresentado na seção 2.5.3 diversos métodos podem ser aplicados para análise do comportamento eletromagnético e obtenção das propriedades eletromagnéticas complexas [122,123]. Neste sentido, as técnicas de transmissão em linha (com guias de onda retangulares e linhas coaxiais) são as mais aplicadas no desenvolvimento de novos materiais [124].

Uma breve comparação entre essas duas formas de realizar as análises em linhas de transmissão se faz necessária para uma melhor compreensão dos resultados obtidos. Por um lado, as análises em guias retangulares permitem aplicação de potências elevadas, apresentam um melhor controle sobre o modo de propagação dominante das ondas eletromagnética e são largamente utilizadas, devido à acurácia e repetibilidade [123]. No entanto, a utilização de guias de onda retangulares é baseada no modo dominante TE_{10} atrelado diretamente às dimensões do guia, o que resulta em uma faixa de frequências de funcionamento estreita para cada guia e a necessidade de amostras excessivamente grandes para avaliação em frequências baixas [122]. Por outro lado, as análises em linha coaxial operam em modo TEM e possibilitam uma banda larga de frequências analisadas para amostras com tamanho de amostra pequeno, mas apresentam como desvantagem a preparação de amostras mais desafiadora, devido ao formato [121], e maior suscetibilidade à propagação de

modos de propagação complexos e indesejados, que podem ser provocados por imperfeições nas amostras [122,123].

A Figura 4.32 apresenta os resultados de atenuação para amostras coaxiais de 6 mm moldadas por compressão dos nanocompósitos preparados por ambas as vias de processamento.

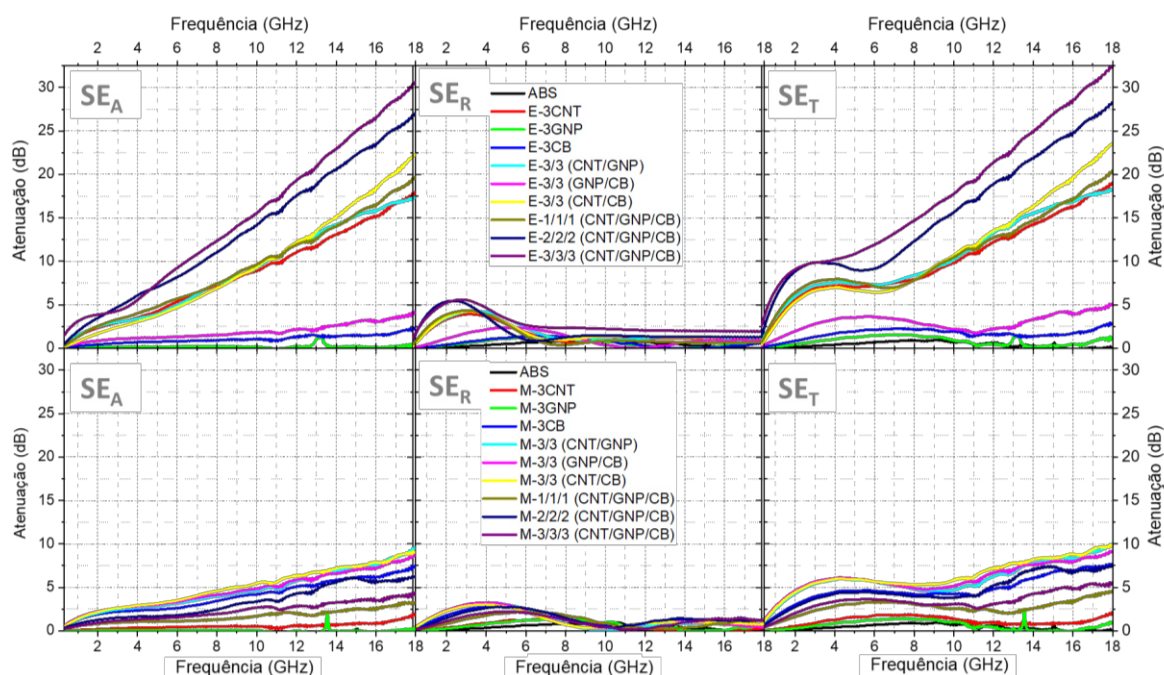


Figura 4.32 – Eficiência de blindagem eletromagnética em termos de Absorção, reflexão e blindagem total para os nanocompósitos híbridos medidos em banda larga em configuração coaxial (300 MHz a 18 GHz).

De forma geral, para os nanocompósitos preparados por extrusão direta, os resultados das análises em banda larga (300 MHz a 18 GHz) foram análogos aos observados para a banda X. A ordem em que as curvas se apresentam foi muito semelhante, apresentando: 1) diferenças principalmente associadas a componente de atenuação por absorção; 2) maior atenuação para concentrações maiores de nanocargas; 3) sendo a concentração de CNT mais efetiva em promover o comportamento eletromagnético em relação às outras nanocargas; e 4) com os híbridos ternários apresentando comportamento próximo ou superior aos dos nanocompósitos binários e individuais.

Por outro lado, para os nanocompósitos preparados via concentrado (M) ocorreram modificações no comportamento de algumas composições, por exemplo, M-3/3/3 (CNT/GNP/CB) com atenuação inferior a M-2/2/2 (CNT/GNP/CB), indicando que provavelmente a morfologia desses nanocompósitos pode ter sido afetada pelo processo de moldagem por compressão, ou relacionado a mais imperfeições nas amostras preparadas para esse grupo de composições. Porém, de forma geral, novamente todos os nanocompósitos preparados via concentrado apresentaram comportamento de atenuação eletromagnética significativamente inferior aos nanocompósitos preparados via extrusão, ainda sendo válida a maior parte das considerações feitas para o comportamento eletromagnético na banda X.

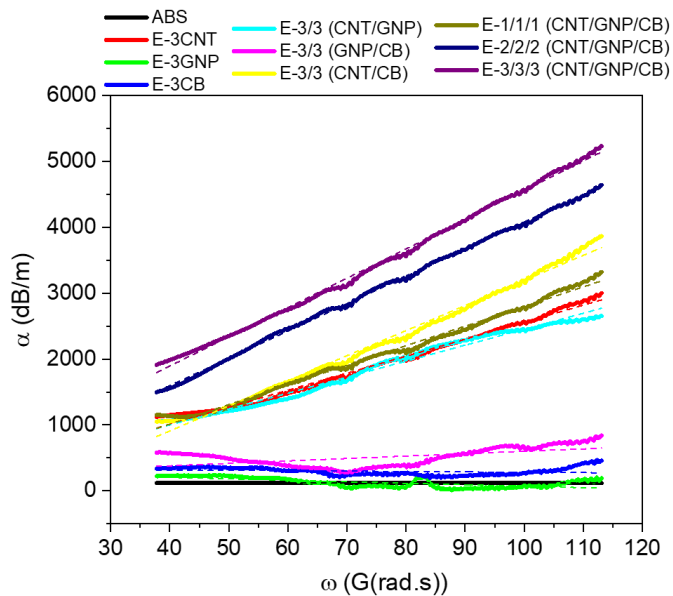
Comparando o comportamento observado para as mesmas frequências em banda larga (coaxial) e na banda X (avaliada no guia de onda retangular WR-90), nota-se que os valores de atenuação em banda larga foram inferiores aos obtidos com o guia de onda retangular, o que pode estar associado às diferenças nas amostras, nos métodos de preparação, ou ainda, às diferenças intrínsecas da metodologia de análise, uma vez que, os modos de propagação são diferentes em ambas as metodologias (TEM versus TE_{10}). No entanto, nas análises de banda larga o efeito de diferentes faixas de frequências (bandas) pode ser observado de forma ainda mais significativa.

Considerando toda a faixa de frequências avaliada, o comportamento de atenuação dos materiais com melhor capacidade de atenuação foi fortemente dependente da frequência para os nanocompósitos com melhor capacidade de atenuação, por exemplo E-3/3/3 (CNT/GNP/CB), e praticamente independente da frequência para as composições com característica mais transparente à radiação eletromagnética, como por exemplo o ABS puro. O comportamento crescente e dependente da frequência pode ser associado principalmente a componente de atenuação, devido à absorção, em virtude da componente de reflexão apresentar um comportamento mais uniforme e quase constante para as diferentes amostras.

Do ponto de vista físico, esse comportamento era esperado para materiais com característica de quase condutores e bons condutores elétricos, uma vez

que, de acordo com as equações 2.28 a 2.30, o coeficiente de atenuação (α) que descreve a dissipação da potência da onda (amplitude da onda) ao ser propagada pelo material é diretamente proporcional à frequência angular da onda, dessa forma o aumento de frequência resulta no aumento dos valores de α e maior atenuação.

A representação da relação entre o α e a frequência angular (ω) é representada na Figura 4.33, para os nanocompósitos preparados pelo processo por extrusão direta, que foram mais consistentes com os resultados observados na banda X. Os valores de α foram calculados a partir de SE_T de (6 GHz a 18 GHz) para banda larga dividido pela espessura das respectivas amostras. O coeficiente angular dessas curvas pode ser entendido a partir da equação 2.42 [46], também exemplificada na figura e relacionado às propriedades eletromagnéticas complexas dos materiais.



$$\alpha \approx \omega \sqrt{\frac{\mu\epsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2} - 1 \right]}$$

$$Y = AX + B$$

$$A = \sqrt{\frac{\mu\epsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)^2} - 1 \right]}$$

Figura 4.33 –Correlação do coeficiente de atenuação (α) e frequência angular (ω), materiais com coeficiente angular constante.

Um comportamento similar para o α também foi observado por Rubrice *et al.* [125], que estudaram nanocompósitos com adição de 2 a 25% em massa de GNP em matriz de resina epóxi utilizando a técnica de espaço livre em banda larga (2 a 18 GHz). Nesse trabalho, os nanocompósitos com maior concentração

de GNP apresentaram aumentos na capacidade de atenuação crescente com a frequência. E a epóxi sem adição de cargas ou nanocompósitos com baixa concentração de GNP apresentaram valores praticamente constantes de α [125]. Todas essas observações em relação à atenuação podem novamente ser compreendidas do ponto de vista de análise da permissividade e permeabilidade complexas (Figura 4.34 e Figura 4.35).

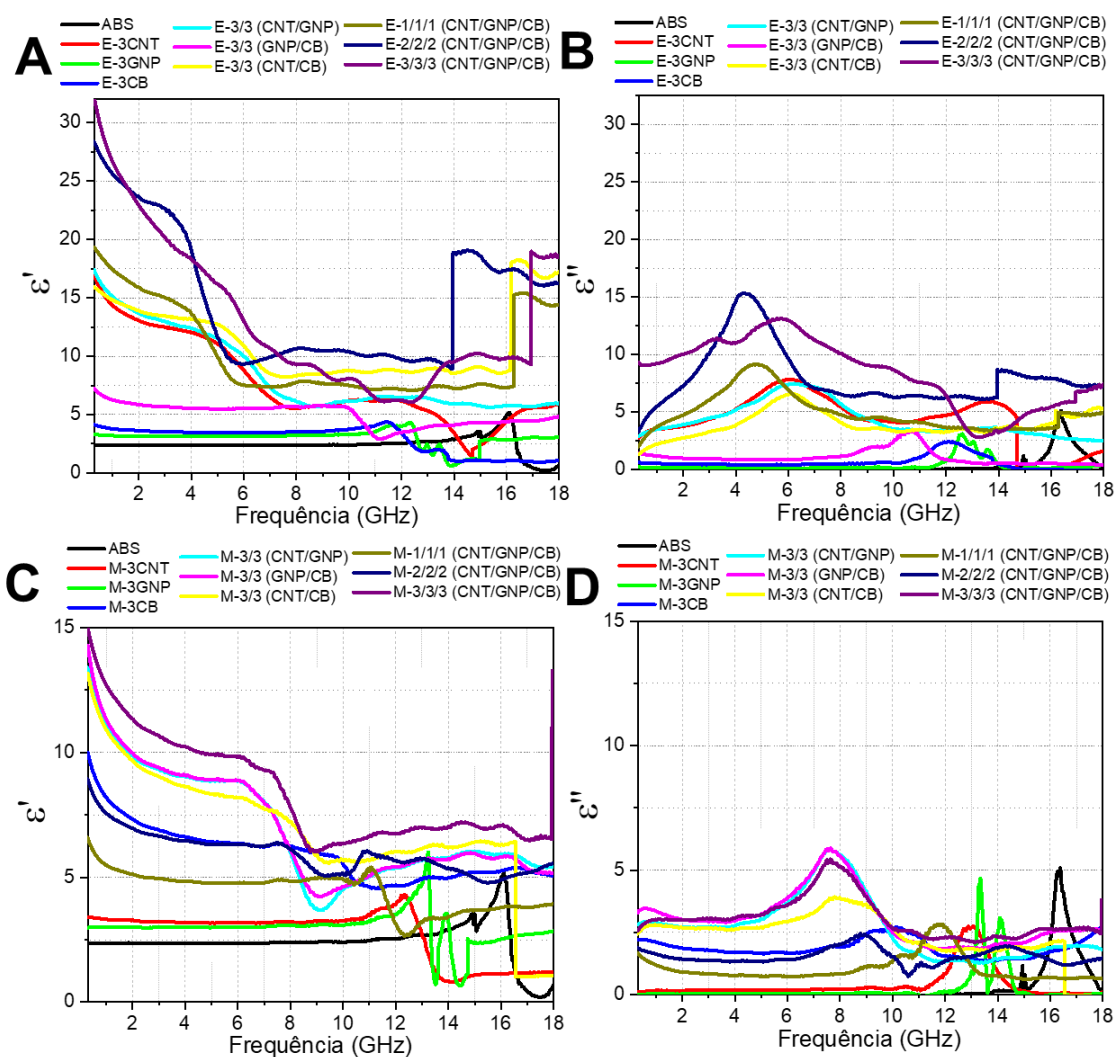


Figura 4.34 – Componentes da permissividade complexa em banda larga (300 MHz a 18 GHz) para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) Permissividade real (ϵ') e (B) Permissividade imaginária (ϵ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permissividade real (ϵ') e (D) Permissividade imaginária (ϵ'').

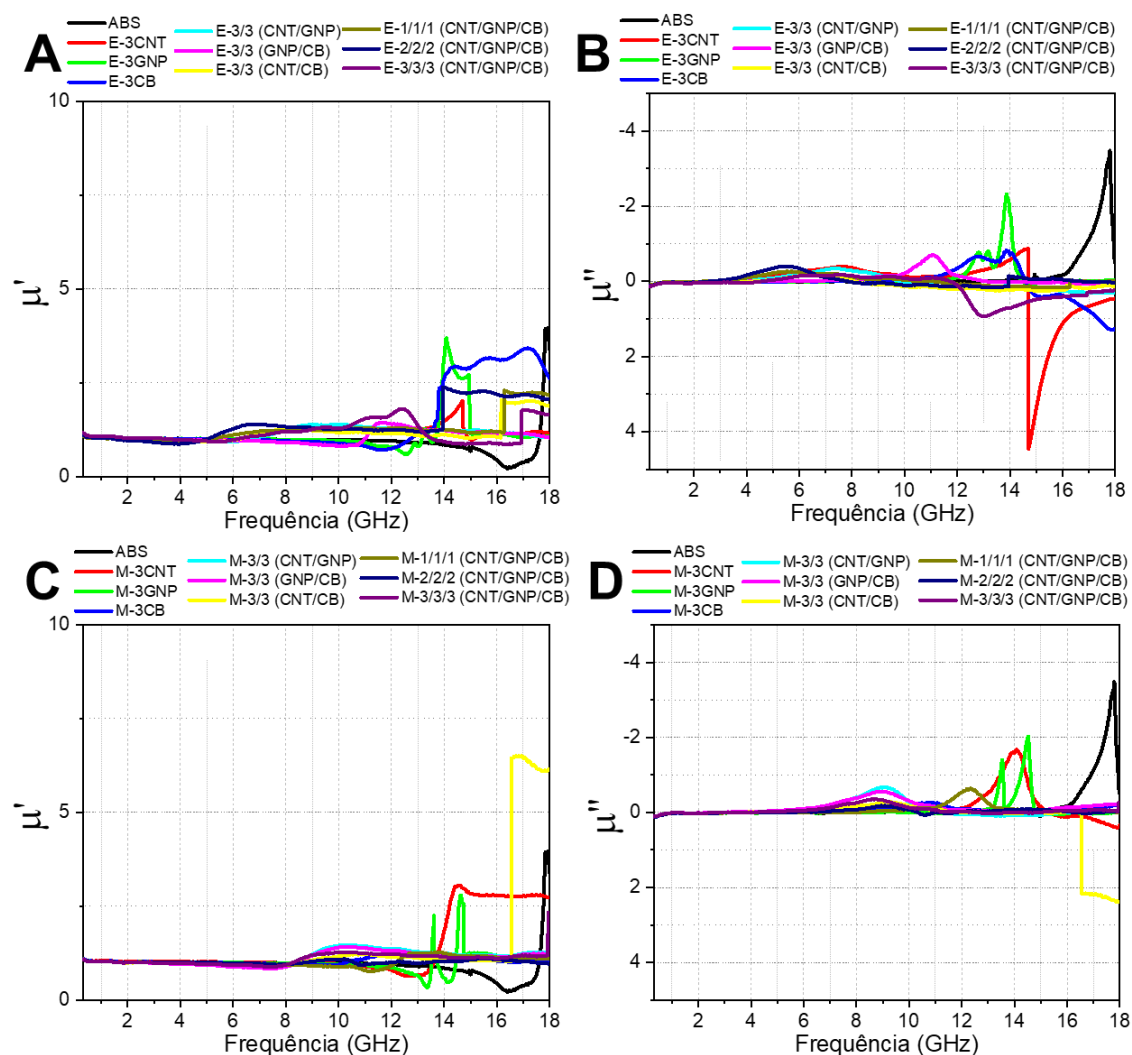


Figura 4.35 – Componentes da permeabilidade complexa em banda larga (300 MHz a 18 GHz) para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) Permeabilidade real (μ') e (B) Permeabilidade imaginária (μ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permeabilidade real (μ') e (D) Permeabilidade imaginária (μ'').

O modelo de NRW aplicado para as análises em banda larga resultaram em significativas descontinuidades para as curvas de permissividade (Figura 4.34) e permeabilidade (Figura 4.35), que podem ter sido causadas por imperfeições e/ou defeitos nas amostras, uma vez que, pequenas imperfeições em amostras coaxiais, como por exemplo, *gaps* entre o condutor interno e a amostra, podem levar a desvios significativos nos modelos [123].

Desconsiderando-se essas descontinuidades, o comportamento da permissividade seguiu as mesmas tendências observadas para atenuação em banda larga, e os valores de permeabilidade indicaram comportamento não-magnético de interesse para as amostras com $\mu' \sim 1$ e $\mu'' \sim 0$, estendendo-se as conclusões e discussões feitas para as análises na banda X. Adicionalmente, em banda larga foram realizadas análises utilizando-se o modelo no *software* de precisão para a permissividade, que assume que as amostras são não-magnéticas e se calcula apenas a permissividade (Figura 4.36).

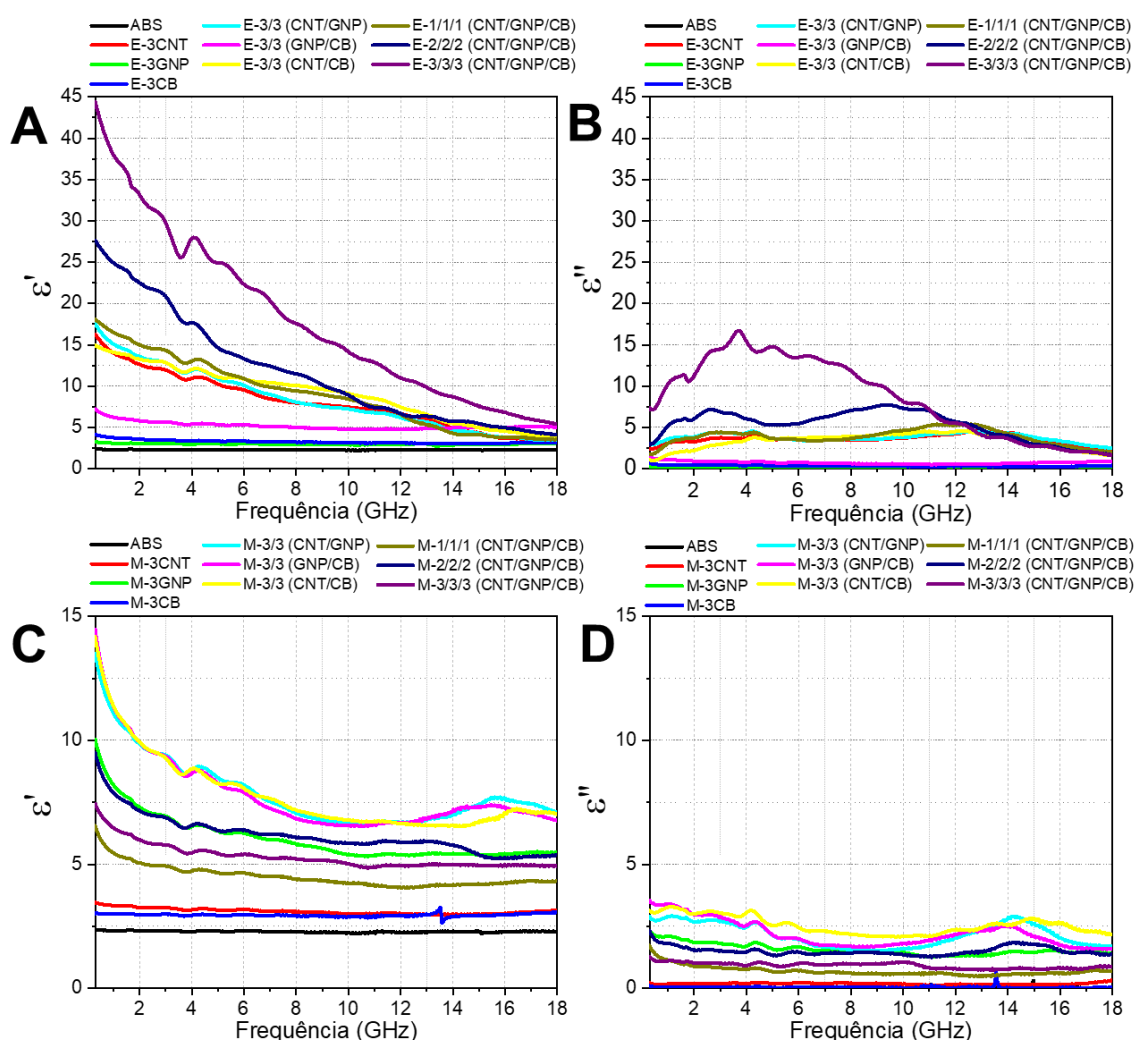


Figura 4.36 – Componentes da permissividade complexa em banda larga (300 MHz a 18 GHz) calculados a partir do modelo de precisão para a permissividade para os nanocompósitos preparados por extrusão direta (A) Permissividade real

(ϵ') e (B) Permissividade imaginária (ϵ''); e para os nanocompósitos preparados via concentrado (C) Permissividade real (ϵ') e (D) Permissividade imaginária (ϵ'').

Comparando-se os resultados do modelo de precisão para a permissividade com os resultados de NRW, foram observados valores superiores de permissividade real (ϵ') para os nanocompósitos que proporcionaram maior atenuação (ternários produzidos por extrusão direta) e curvas sem descontinuidades. No entanto, permitindo e corroborando as mesmas observações obtidas a partir do modelo de NRW.

4.3.9 Avaliação do comportamento como MARE em banda larga

Adicionalmente, foram realizadas medidas experimentais de RL para todos os nanocompósitos em banda larga (300 MHz a 18 GHz) (Figura 4.37). A partir dos resultados, foi observado que as amostras dos nanocompósitos preparados por extrusão direta apresentaram um comportamento com um pico de RL intenso para baixas frequências, seguidos de um ombro mais largo em frequências elevadas, o que pode ser primariamente associada à presença de CNT nessas composições. As exceções para esse comportamento foram as amostras de ABS (com RL ~ 0 dB), de E-3GNP que apresentou um pequeno pico em torno de 13 GHz, de E-3CB com valores de RL de baixa magnitude, porém maiores que E-3GNP, e a amostra E-3/3 (GNP/CB), que apresentou uma banda de RL < -10 dB intensa em frequência elevada com largura de banda entre 14,5 e 18 GHz e mínimo de -24 dB em 16,2 GHz.

O comportamento da composição E-3/3 (GNP/CB) foi similar ao observado para a banda X, no entanto, com deslocamento de absorção para frequências mais elevadas, o que pode estar associado aos diferentes modos de propagação, levando a diferentes respostas também em RL.

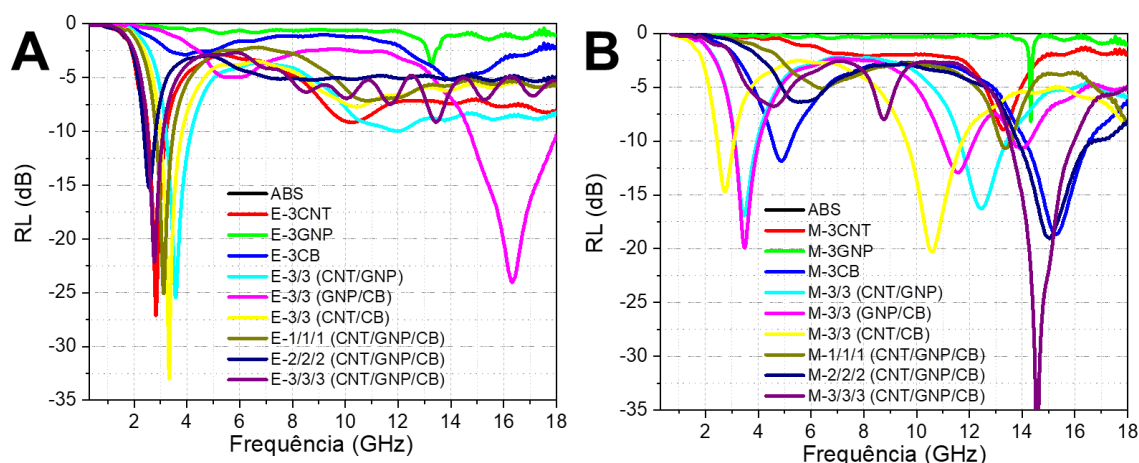


Figura 4.37 – Comportamento de *Reflection Loss* (RL) experimentalmente obtidos em banda larga (300 MHz a 18 GHz) (A) preparadas por extrusão direta, (B) preparadas via concentrado.

Por outro lado, novamente a morfologia apresentou um papel fundamental no comportamento eletromagnético dos nanocompósitos, já que para os nanocompósitos preparados via concentrado as respostas de RL ocorreram em intervalos de frequência diferentes, com maior largura e intensidade para a maioria das amostras, indicando que essa estratégia de processamento pode ser interessante quando se desejam materiais para aplicação como MARE. Além disso, as composições que apresentaram RL significativo na banda X, também apresentaram o mesmo fenômeno em frequência próxima para banda larga.

4.3.10 Comparativo geral dos híbridos

A partir de todas as propriedades avaliadas foi realizada uma avaliação final comparativa entre os híbridos utilizando gráficos de radar (Figura 4.38). De maneira geral, é evidente que a maior parte dos nanocompósitos exibiu menor resistência ao impacto e menor MFI quando comparados à matriz de ABS, o que de certa forma pode resultar em limitações de aplicações. No entanto, essas limitações não impossibilitaram a utilização desses materiais no processo FFF que estão discutidos na próxima seção.

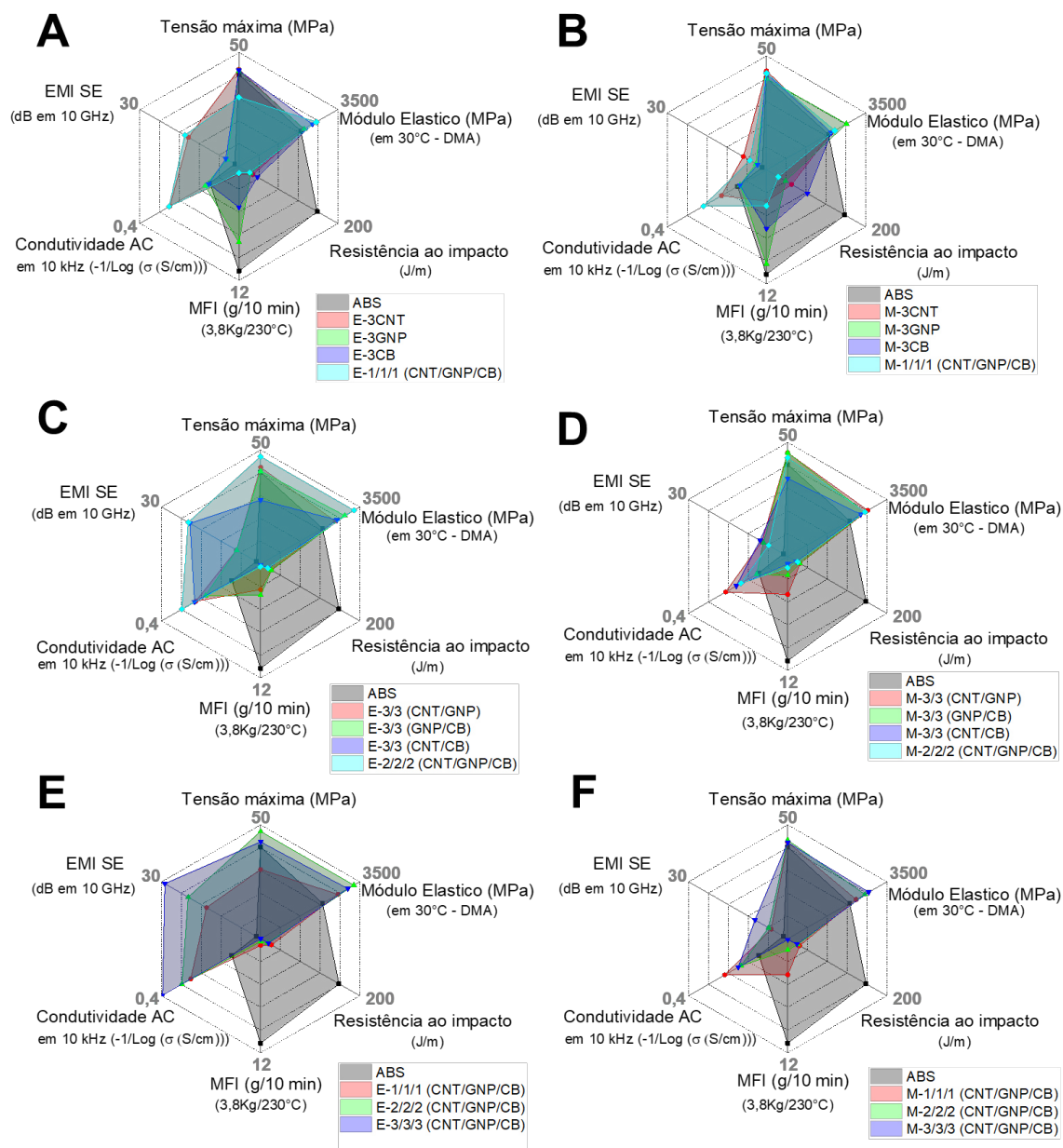


Figura 4.38 – Gráficos de radar comparativos das propriedades dos nanocompósitos híbridos preparados via extrusão direta (A) 3% total em massa de cargas, (B) 6% total em massa de cargas e (C) Ternários versus ABS; preparados via concentrado (D) 3% total em massa de cargas, (E) 6% total em massa de cargas e (F) Ternários versus ABS.

Comparando-se os híbridos e as propriedades das amostras injetadas de nanocompósitos com o mesmo percentual mássico de cargas, foi observado que os nanocompósitos híbridos ternários apresentaram um melhor balanço de

propriedades tanto em relação aos nanocompósitos com apenas uma nanocarga quanto aos nanocompósitos híbridos binários (Figura 4.38-A a D). Esse balanço pode ser interpretado como uma maior área coberta pelos híbridos [6].

Adicionalmente, a melhora em relação ao balanço de propriedades pode ser observada de forma progressiva em função do percentual de nanomateriais adicionados (Figura 4.38-E e F). Quando comparados os dois protocolos de processamento, a extrusão direta resulta em materiais com melhor propriedades elétricas, eletromagnéticas e mecânicas, enquanto, o processo via concentrado resultou em materiais com melhor processabilidade (maior MFI) e morfologia mais dispersa.

4.3.11 Validação dos híbridos como filamentos de FFF (manufatura aditiva via extrusão de material) para amostras eletromagnéticas funcionais

Inicialmente, todas as composições foram utilizadas como filamentos para manufatura aditiva pelo processo de FFF e impressas na direção de construção XY com 100% de preenchimento orientado na direção 0° e 90°. E amostras com 3,5 mm de espessura tiveram seu comportamento avaliado na banda X (Figura 4.39-A e B). A Figura 4.40 apresenta os resultados para 10 GHz. Essas configurações de impressão foram selecionadas com base nos estudos preliminares da primeira etapa [70], onde a orientação 0° tem filamentos depositados na direção paralela ao campo eletromagnético dentro do guia WR-90 operando no modo TE₁₀. De forma contrária, a orientação 90° apresenta os filamentos depositados perpendiculares (Figura 4.40-C) [70].

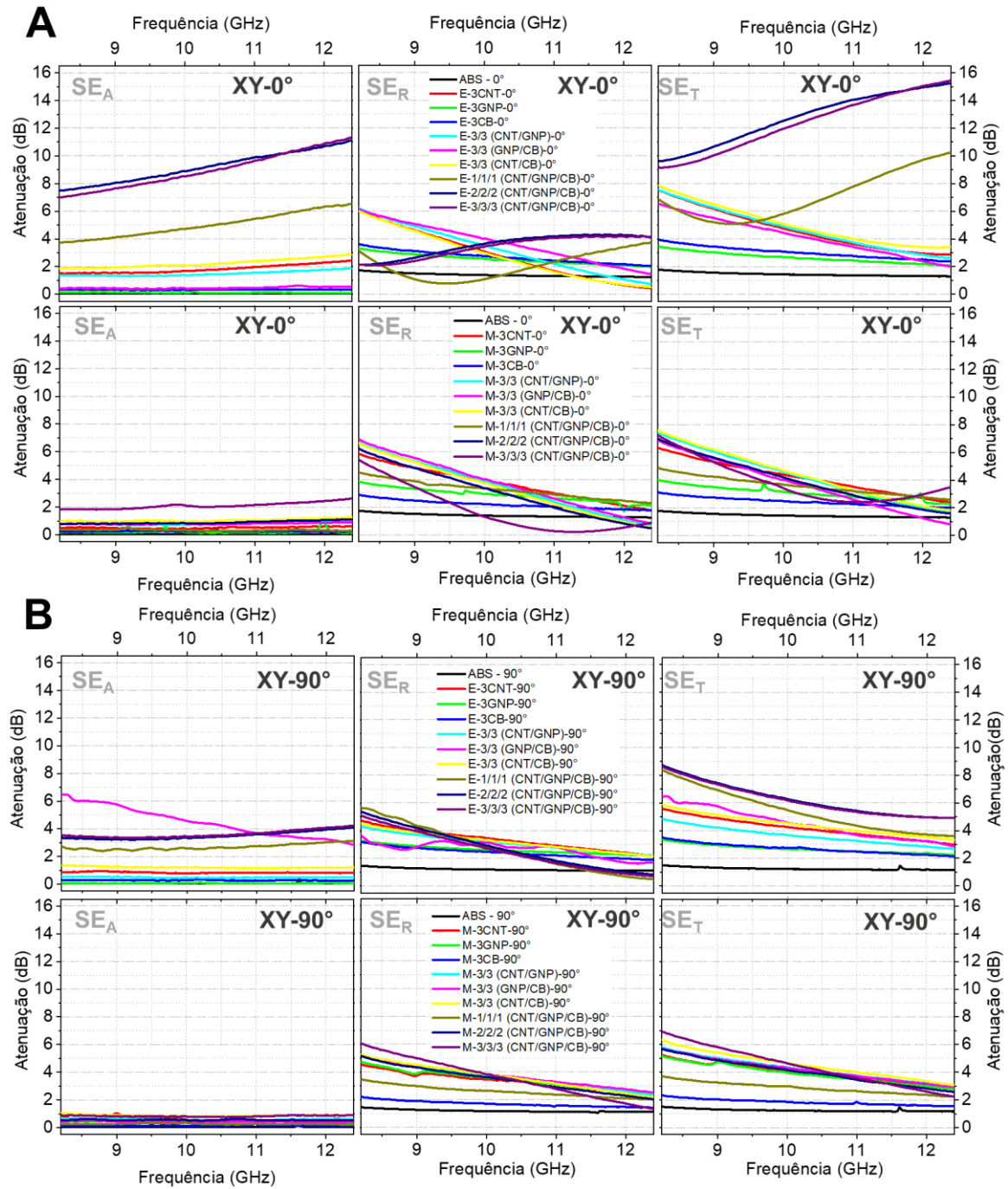


Figura 4.39 – Comportamento eletromagnético de amostras dos nanocompósitos como produzidas pelo processo de FFF com amostras de 3,5 mm impressas na direção XY com 100% de preenchimento linear nas direções (A) 0° e (B) 90°.

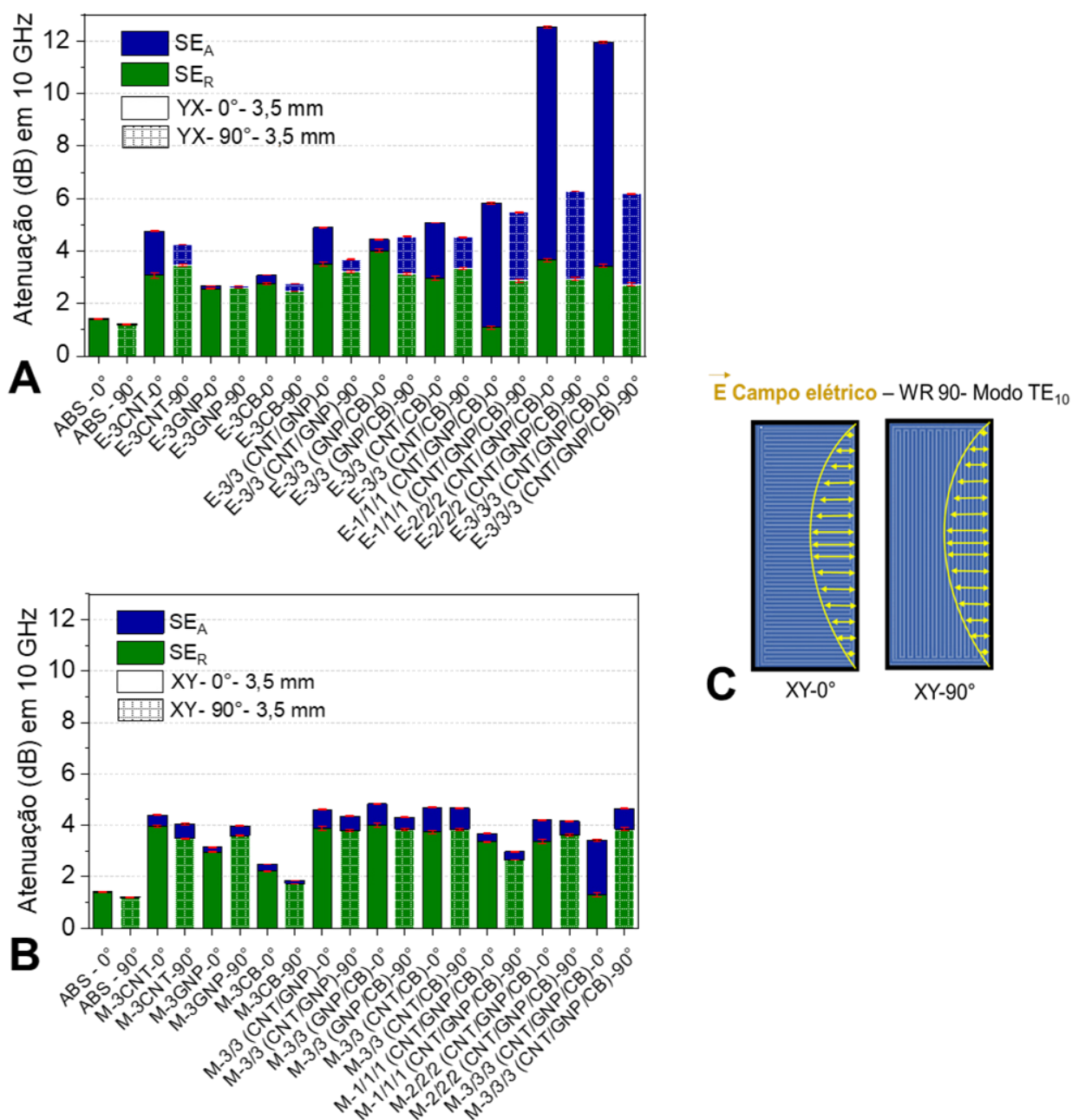


Figura 4.40 – Comparativo geral da eficiência de blindagem eletromagnética dos nanocompósitos como filamentos para o processo de FFF (XY – 100% de preenchimento nas direções 0° e 90°) (A) Processados via extrusão direta e (B) Processados via concentrado. (C) Representação esquemática do alinhamento entre o campo elétrico do modo TE₁₀ e a orientação do preenchimento.

Consistentemente com os resultados da etapa anterior, os valores de atenuação alcançados para amostras impressas na direção 0° foram superiores

aos valores para a maior parte dos nanocompósitos, comportamento mais pronunciado para as composições com maior capacidade de atenuação nas amostras moldadas por injeção (nanocompósitos ternários com elevado percentual de nanomateriais preparados via extrusão direta – E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB)). Esse comportamento pode ser atribuído principalmente pelo comportamento da componente de absorção (SE_A), que é maior para essas composições. Essa componente é associada ao comportamento de perda, e está correlacionada com a continuidade e alinhamento da rede percolada ao campo elétrico para favorecer esses fenômenos, similarmente ao discutido na etapa anterior [70].

Além disso, uma tendência notável das amostras produzidas é observada, reproduzindo comportamentos similares em função das características da composição utilizada na produção do filamento. Essa tendência é influenciada não só pelo tipo, quantidade e concentração das nanocargas, como também pelo protocolo de mistura utilizado no processamento e obtenção do material. Consequentemente, a maior parte dos nanocompósitos preparados via concentrado apresentaram valores inferiores de atenuação em relação aos preparados por extrusão. Esses resultados foram observados de forma mais consistente comparando os nanocompósitos impressos na direção 0° (Figura 4.39-A), e reiteram a importância da relação entre processamento, morfologia e propriedade desses nanocompósitos, onde para uma composição correspondente, com mesma quantidade de nanocarga, porém com microestrutura diferente decorrente do processamento, pode-se gerar respostas eletromagnéticas muito distintas.

Baseados nas variações realizadas na etapa anterior [70], para os híbridos ternários foram preparadas amostras com maior espessura (9 mm), impressas na direção 0° buscando maximizar a atenuação e avaliar se novamente seria possível aumentar os valores de atenuação (Figura 4.41-A). O comportamento de RL dessas amostras também foi avaliado (Figura 4.41-B).

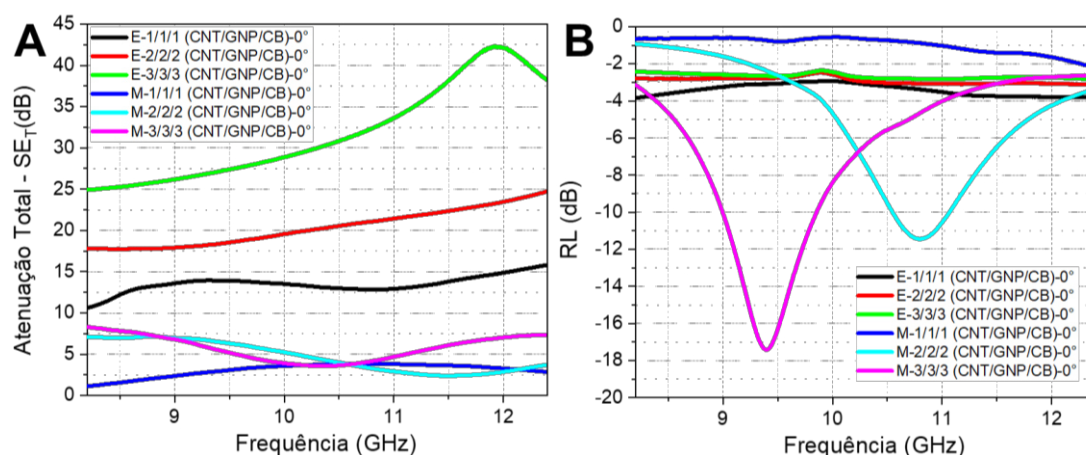


Figura 4.41 – (A) atenuação total e (B) RL de amostras produzidas por FFF com preenchimento a 0° e com espessura 9 mm.

A partir dos resultados de atenuação (Figura 4.41-A), para os nanocompósitos preparados por extrusão, o aumento de espessura resultou em um aumento da capacidade de atenuação das amostras, e, no caso da amostra da composição E-3/3/3 (CNT/GNP/CB), os valores promissores de 25 a 42,5 dB para a amostra de 9 mm foram observados, superando em parte das frequências avaliadas a atenuação obtida para a amostra injetada de 27,5 a 30 dB (Figura 4.26). Observando-se os valores de atenuação encontrados para as amostras de 9 mm preparadas pela estratégia de processamento via concentrado, mesmo com aumento de espessura, não foram obtidos valores superiores de atenuação, o que pode ser explicado pelo comportamento não associado à atenuação por absorção dessas amostras, mas sim por reflexão, que independe da espessura, estando todas no mesmo patamar de atenuação de 5 a 8 dB das amostras impressas de 3,5 mm.

Para as composições M-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e M-3/3/3 (CNT/GNP/CB), no entanto, um comportamento promissor de RL foi observado, -11,7 dB em 10,7 GHz com largura de banda de 0,5 GHz e de -17,8 dB em 9,4 GHz com largura de banda de 0,8 GHz, respectivamente. Esses valores de RL reforçam um comportamento promissor como MARE para os nanocompósitos preparados via concentrados, e alinhados aos resultados discutidos anteriormente, reforçam

também que as características da composição base do filamento é essencial para compreensão da resposta eletromagnética das peças impressas.

4.3.12 Validação dos híbridos ternários como filamentos de FFF com característica eletromagnética em banda larga

Os nanocompósitos híbridos ternários foram avaliados em banda larga e o comportamento é apresentado na Figura 4.42. Considerando a propagação diferente para o modo de propagação TEM (Transversal Elétrico e Magnético), foram testadas as configurações de impressão com preenchimento linear 0°/90° parcialmente alinhado com o campo elétrico e a configuração concêntrica ortogonal ao campo elétrico (Figura 4.42-C).

De forma geral, novamente as amostras preparadas com os nanocompósitos processados por extrusão direta apresentaram maior componente de atenuação por absorção, que resultaram em maior atenuação total (Figura 4.42-A e B). Para essas amostras, o preenchimento linear também resultou em maior atenuação total em comparação ao preenchimento concêntrico, ortogonal ao campo elétrico, o pode ser interpretado de forma análoga ao observado para as amostras impressas avaliadas na banda X.

Algumas variações inesperadas no comportamento de atenuação foram observadas para as análises em coaxial de amostras de FFF, como por exemplo a amostra E-3/3/3 (CNT/GNP/CB) com atenuação inferior a E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e E-1/1/1 (CNT/GNP/CB), e para a composição M-3/3/3 (CNT/GNP/CB) em que o preenchimento concêntrico apresentou valor de atenuação significativamente superior ao linear. Ambos os comportamentos podem ser justificados pelas maiores dificuldades associadas ao processo de FFF para essas composições que, como discutido, apresentaram valor de índice de fluidez muito pequeno, próximo de zero g/10min (3,8 kg/230°C). Essas dificuldades são agravadas uma vez que as amostras coaxiais apresentam dimensões transversais significativamente menores que as utilizadas para o guia retangular WR-90. Outra hipótese para justificar esse comportamento pode estar relacionada com a excitação de outros modos de propagação, devido a vazios intrínsecos do processo de FFF e a maior susceptibilidade da metodologia

coaxial a esse tipo de interferência. Os valores de atenuação obtidos em 10 GHz foram inferiores aos observados para as mesmas composições nas análises realizadas em guia retangular (Figura 4.42-A e B), similarmente ao observado anteriormente para as amostras preparadas por moldagem por compressão.

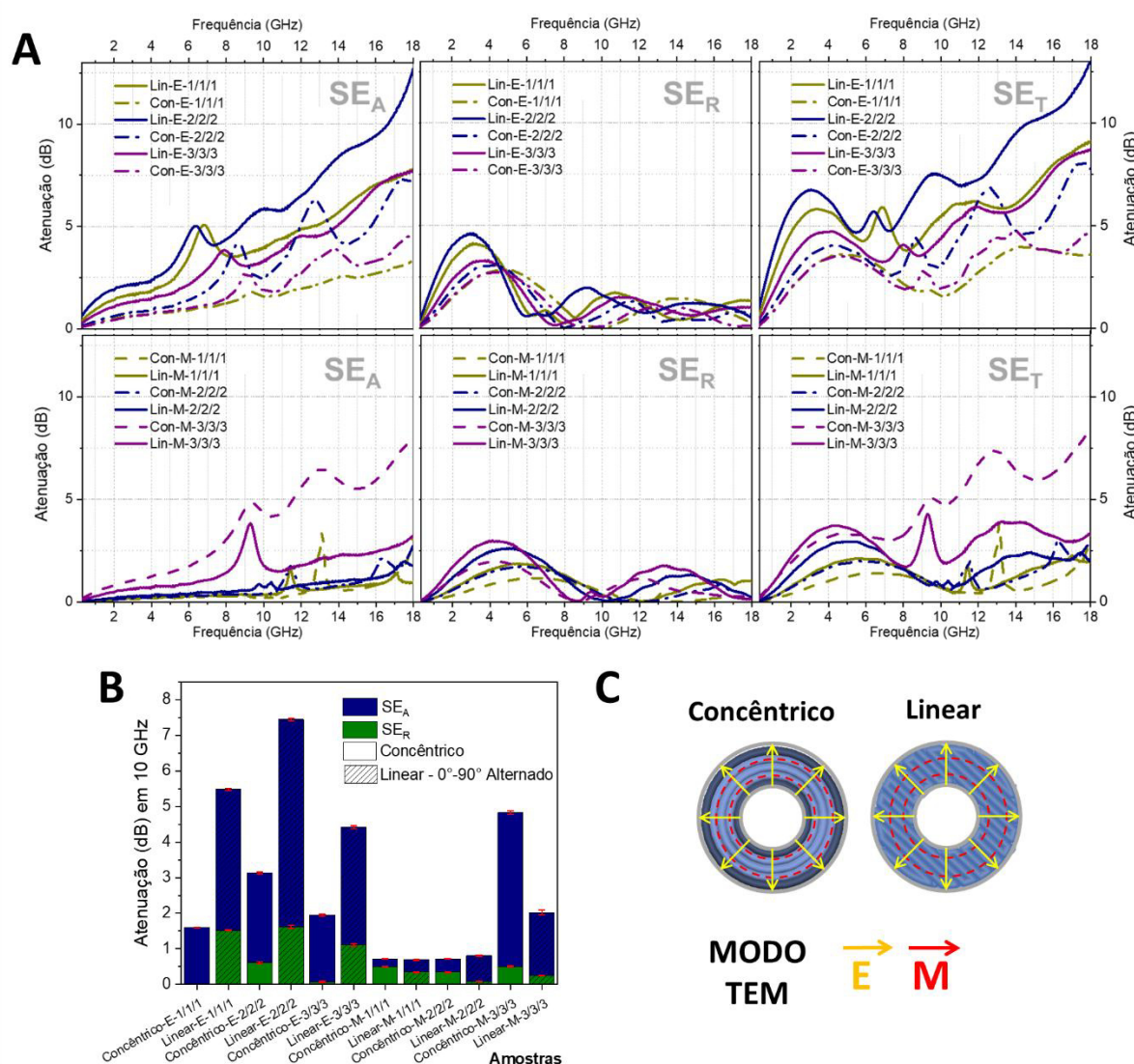


Figura 4.42 – (A) Atenuação de amostras dos nanocompósitos híbridos ternários em banda larga (300 MHz a 18 GHz) para os nanocompósitos preparados por extrusão direta e via concentrado; (B) Comparação geral em 10 GHz; (C) Representação esquemática da interação do campo Transversal Elétrico e Magnético (TEM) e os filamentos depositados nas amostras coaxiais com preenchimento concêntrico e linear 0/90°.

O comportamento de RL dessas amostras produzidas por FFF dos nanocompósitos híbridos ternários também foi avaliado (Figura 4.43), revelando picos de absorção de interesse em diferentes frequências para as amostras dos nanocompósitos preparados por extrusão direta, para ambos os preenchimentos (linear e concêntrico). Em contrapartida, para os nanocompósitos preparados via concentrado, apenas o preenchimento concêntrico apresentou picos de RL de interesse, em especial a amostra M-3/3/3 (CNT/GNP/CB), com preenchimento concêntrico apresentou pico de absorção com largura de banda 3,6 GHz.

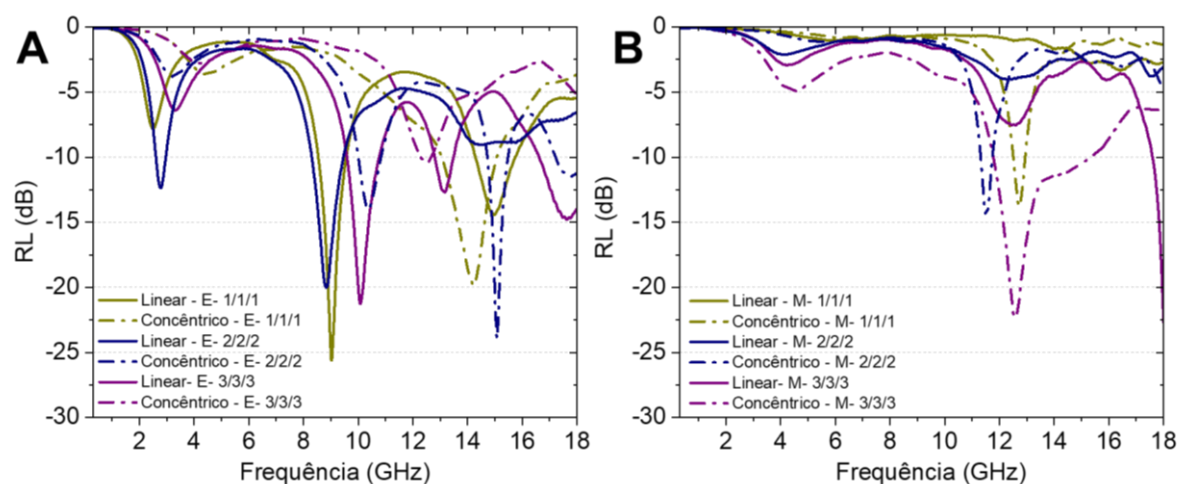


Figura 4.43 – *Reflection Loss* (RL) em banda larga para amostras dos nanocompósitos híbridos ternários (A) preparados por extrusão direta e (B) via concentrado.

De forma geral, os resultados do comportamento eletromagnético apresentados para amostras produzidas por FFF, tanto na banda X quanto em banda larga, exibiram características promissoras para utilização desses materiais como filamentos na produção de peças eletromagnéticas funcionais (para a blindagem e MARE) por manufatura aditiva, permitindo a exploração de novas aplicações e com diferentes requisitos.

5 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de ABS com a adição de diferentes teores e tipos de nanocargas, à base de carbono, foram produzidos, caracterizados e utilizados como filamentos no processo de FFF, buscando a confecção de peças com funcionalidade eletromagnética, tanto para a blindagem eletromagnética quanto como materiais absorvedores de radiação eletromagnética - MARE.

As correlações entre os parâmetros do processo de FFF (configurações de impressão) e a resposta eletromagnética das peças impressas foram exploradas utilizando-se um nanocompósito de ABS com adição de 3% em massa de nanotubos de carbono (CNT). Nesse sentido, as correlações entre a disposições dos filamentos depositados e a direção da componente elétrica do campo eletromagnético imposto em um guia de onda retangular, onde, em suma, quando ambas estão alinhadas (paralelas) a atenuação é favorecida devido à presença de redes longas e contínuas, já quando ambas estão orientadas de forma ortogonal, os fenômenos de atenuação são diminuídos. Esse comportamento foi posteriormente explorado, justificado e reproduzido por meio de simulações computacionais do comportamento reológico e eletromagnético a partir das propriedades obtidas para a amostra sólida (moldada por injeção).

A partir desses resultados, foi demonstrado computacionalmente e experimentalmente, que amostras com filamentos depositados alinhados ao campo ($XY - 0^\circ$) podem se aproximar do comportamento de atenuação do material sólido aumentando-se a espessura (9,0 mm) em relação à amostra sólida (3,0 mm). Adicionalmente, o processo de FFF se mostrou vantajoso frente à moldagem por injeção, devido ao seu formato livre que permitiu a criação de estruturas com vazios periódicos internos (giróide, cúbico adaptativo e hexagonal), que possibilitaram respostas de perda por reflexão (RL) mais eficientes que no material sólido.

Buscando-se uma melhor resposta de atenuação nas peças produzidas por FFF foram preparados híbridos com diferentes teores de nanoplaquetas de grafeno (GNP), CNT e negro de fumo (CB), de forma individual ou em conjunto (híbridos), por dois protocolos de mistura: extrusão direta - E e via preparação de concentrado seguida de diluição - M. A caracterização morfológica, reológica,

mecânica, térmica, elétrica e eletromagnética desses materiais revelou forte correlação das propriedades dos nanocompósitos em função das características dos nanomateriais adicionados, da composição, e da estratégia de processamento adotada, que exerceu forte influência na morfologia. Os híbridos ternários resultaram em balanço vantajoso de propriedades e comportamento sinérgico para propriedades como condutividade elétrica e blindagem eletromagnética, em comparação com os compósitos com apenas uma carga e binários.

As propriedades eletromagnéticas das peças produzidas por FFF se mostraram dependentes das características da estratégia de processamento e composição dos nanocompósitos, onde os híbridos ternários preparados por extrusão direta apresentaram comportamento mais vantajoso, devido ao balanço de propriedades. Entre todas as composições, se destacaram os nanocompósitos: E-2/2/2 (CNT/GNP/CB) e E-3/3/3 (CNT/GNP/CB), que apresentaram as melhores propriedades de forma geral, com processabilidade adequada e com comportamento de atenuação de (17 a 25) dB e (25 a 42) dB na banda X, respectivamente, para amostras produzidas por FFF. Adicionalmente, o comportamento eletromagnético dos nanocompósitos ternários também foi avaliado em banda larga de 300 MHz a 18 GHz apresentando tendências de comportamento similares.

Portanto, o estudo desenvolvido nesta tese contribuiu para a grande área de conhecimento de ciência e engenharia de materiais, especificamente envolvendo nanotecnologia (aplicação de nanomateriais à base de carbono), manufatura aditiva e materiais com funcionalidade eletromagnética, especificadamente na: (I) correlação entre parâmetros de FFF e na resposta eletromagnética para nanocompósitos com nanocargas carbonosas, (II) desenvolvimento de novos e vantajosos nanocompósitos híbridos ternários; e (III) nas correlações entre estrutura, processamento, propriedades e possível aplicação dos nanocompósitos produzidos por diferentes técnicas de processamento, com base nos resultados de diferentes técnicas de caracterização.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

São sugeridos como trabalhos futuros, ou continuações deste trabalho, focando-se na composição com 6% em massa total das nanocargas:

- O estudo e otimização da razão entre as nanocargas carbonosas nos híbridos ternários.
- Estudo do efeito da substituição das diferentes nanocargas carbonosas por análogos de outros fornecedores para o desenvolvimento dos nanocompósitos ternários.
- Estudo de otimização computacional com validação experimental do comportamento de atenuação e perda por refletividade dos nanocompósitos preparados por manufatura aditiva.
- Estudo do comportamento mecânico, térmico e elétrico de nanocompósitos híbridos ternários preparados por manufatura aditiva.
- Estudo do custo e interesse de mercado de nanocompósitos híbridos ternários com a razão e o tipo de nanocarga otimizados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUL, S.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A. Development of New Nanocomposites for 3D Printing Applications, p. 17–59 p., Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components. Elsevier Inc., 2020.
- [2] GAO, X.; QI, S.; KUANG, X.; SU, Y.; LI, J.; WANG, D. Fused Filament Fabrication of Polymer Materials: A Review of Interlayer Bond, v. 37, n. 2, Additive Manufacturing, 2021.
- [3] DEY, A.; EAGLE, I. N. R.; YODO, N. A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication, v. 5, n. 3, Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2021.
- [4] PARK, S.; FU, K. (KELVIN). Polymer-Based Filament feedstock for Additive Manufacturing, v. 213, p. 108876, Composites Science and Technology, 2021.
- [5] RAHAMAN, M. Carbon-Containing Polymer Composites, Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer Singapore, Singapura, 2019.
- [6] JAGADEESH CHANDRA R B, M. S. K.; B SHIVAMURTHY; SURESH D KULKARNI. Hybrid Polymer Composites for EMI Shielding Application- A Review, p. 1–13, Nanotechnology, 2019.
- [7] JIANG, D.; MURUGADOSS, V.; WANG, Y.; LIN, J.; DING, T.; WANG, Z.; SHAO, Q.; WANG, C.; LIU, H.; LU, N.; WEI, R.; SUBRAMANIA, A.; GUO, Z. Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review, v. 3724, p. 1–58, Polymer Reviews, 2019.
- [8] XIA, Y.; GAO, W.; GAO, C. A Review on Graphene-Based Electromagnetic Functional Materials: Electromagnetic Wave Shielding and Absorption, v. 32, n. 42, p. 1–36, Advanced Functional Materials, 2022.
- [9] CAO, M. Q.; LIU, T. T.; ZHU, Y. H.; SHU, J. C.; CAO, M. S. Developing Electromagnetic Functional Materials for Green Building, v. 45, p. 103496, Journal of Building Engineering, 2022.

- [10] THOMAS, S.; DANIEL, S. Advanced Materials for Electromagnetic Shielding, p. 61–87 p., Advanced Materials for Electromagnetic Shielding. Wiley, 2018.
- [11] BAGOTIA, N.; CHOUDHARY, V.; SHARMA, D. K. A Review on the Mechanical, Electrical and EMI Shielding Properties of Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Polycarbonate Nanocomposites, v. 29, n. 6, p. 1547–67, Polymers for Advanced Technologies, 2018.
- [12] DUL, S.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A. Filaments Production and Fused Deposition Modelling of ABS/Carbon Nanotubes Composites, v. 8, n. 1, Nanomaterials, 2018.
- [13] DUL, S.; ECCO, L. G.; PEGORETTI, A.; FAMBRI, L. Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Nanocomposites: Effect of Compression Molding and Fused Filament Fabrication on Properties, v. 12, n. 1, Polymers (Basel), 2020.
- [14] VERMA, S.; DHANGAR, M.; MILI, M.; BAJPAI, H.; DWIVEDI, U.; KUMARI, N.; KHAN, M. A.; BHARGAW, H. N.; HASHMI, S. A. R.; SRIVASTAVA, A. K. Review on Engineering Designing of Electromagnetic Interference Shielding Materials Using Additive Manufacturing, v. 43, n. 7, p. 4081–99, Polymer Composites, 2022.
- [15] DUL, S.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A. Fused Deposition Modelling with ABS-Graphene Nanocomposites, v. 85, p. 181–91, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016.
- [16] SCHMITZ, D. P.; ECCO, L. G.; DUL, S.; PEREIRA, E. C. L.; SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O.; PEGORETTI, A. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of ABS Carbon-Based Composites Manufactured via Fused Deposition Modelling, v. 15, p. 70–80, Materials Today Communications, 2018.
- [17] REHMANJAN, U. H. 3D Printed Parts for Quick Turnaround Aircraft Projects and Legacy Issues, p. 1–6, 15th AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations Conference, 2015.
- [18] DAMINABO, S. C.; GOEL, S.; GRAMMATIKOS, S. A.; NEZHAD, H. Y.; THAKUR, V. K. Fused Deposition Modeling-Based Additive Manufacturing

- (3D Printing): Techniques for Polymer Material Systems, v. 16, p. 100248, Materials Today Chemistry, 2020.
- [19] ASTM. ISO/ASTM 5290-21 Additive Manufacturing — General Principles — Fundamentals and Vocabulary, v. 10.04, ASTM, 2021.
 - [20] GONZALEZ-GUTIERREZ, J.; CANO, S.; SCHUSCHNIGG, S.; KUKLA, C.; SAPKOTA, J.; HOLZER, C. Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives, v. 11, n. 5, p. 840, Materials, 2018.
 - [21] ZACHARY TRIMBLE, A.; GHASEMI NEJHAD, M. N. Additive Manufacturing/3D Printing of Polymer Nanocomposites: Structure-Related Multifunctional Properties, p. 87–113 p., Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components. Elsevier Inc., 2020.
 - [22] SADAF, M.; BRAGAGLIA, M.; SLEMENIK PERŠE, L.; NANNI, F. Advancements in Metal Additive Manufacturing: A Comprehensive Review of Material Extrusion with Highly Filled Polymers, v. 8, n. 1, p. 14, Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2024.
 - [23] JAROSZEWSKI, W. M. W.; THOMAS, S.; RANE, A. V., organizadores. Advanced Materials for Electromagnetic Shielding. Advanced Materials for Electromagnetic Shielding. Wiley, 2019.
 - [24] ROSTAMI, A.; MOOSAVI, M. I. High-performance Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Induced by Hybrid Application of Functionalized Graphene and Carbon Nanotubes, v. 48520, p. 48520, Journal of Applied Polymer Science, 2019.
 - [25] KINLOCH, I. A.; SUHR, J.; LOU, J.; YOUNG, R. J.; AJAYAN, P. M. Composites with Carbon Nanotubes and Graphene: An Outlook, v. 362, n. 6414, p. 547–53, Science (1979), 2018.
 - [26] SPINELLI, G.; KOTSILKOVA, R.; IVANOV, E.; PETROVA-DOYCHEVA, I.; MENSEIDOV, D.; GEORGIEV, V.; DI MAIO, R.; SILVESTRE, C. Effects of Filament Extrusion, 3D Printing and Hot-pressing on Electrical and Tensile Properties of Poly(Lactic) Acid Composites Filled with Carbon Nanotubes and Graphene, v. 10, n. 1, Nanomaterials, 2020.

- [27] AL-SALEH, M. H. Electrical, EMI Shielding and Tensile Properties of PP/PE Blends Filled with GNP:CNT hybrid nanofiller, v. 217, p. 322–330, *Synthetic Metals*, 2016.
- [28] DE SOUZA VIEIRA, L.; DOS ANJOS, E. G. R.; VERGINIO, G. E. A.; OYAMA, I. C.; BRAGA, N. F.; DA SILVA, T. F.; MONTAGNA, L. S.; REZENDE, M. C.; PASSADOR, F. R. Carbon-Based Materials as Antistatic Agents for the Production of Antistatic Packaging: A Review, v. 32, n. 4, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021.
- [29] DOS ANJOS, E. G. R. DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE GNP E MWCNT EM BLENDS DE PC/ABS PARA CARÇAÇA DE COMPONENTES ELETRÔNICOS, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2021.
- [30] VOGLER, C. OSWALD.; V. M. Carbon Black, v. 1, *Industrial Carbon and Graphite Materials, Volume I*. Wiley, 2021.
- [31] MONEMIAN, S.; JAFARI, S. H.; KHONAKDAR, H. A.; GOODARZI, V.; REUTER, U.; PÖTSCHKE, P. MWNT-filled PC/ABS Blends: Correlation of Morphology with Rheological and Electrical Response, v. 130, n. 2, p. 739–748, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013.
- [32] MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, W. R. A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites, v. 21, n. March, p. 11–25, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.
- [33] SHANG, S.; GAN, L.; MEI, C.; XU, L.; TAN, L.; HU, E. Wet Functionalization of Graphene and Its Applications in Rubber Composites, p. 285–322 p., *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2018.
- [34] KOVTUN, A.; TREOSSI, E.; MIROTTA, N.; SCIDÀ, A.; LISCIO, A.; CHRISTIAN, M.; VALOROSI, F.; BOSCHI, A.; YOUNG, R. J.; GALIOTIS, C.; KINLOCH, I. A.; MORANDI, V.; PALERMO, V. Benchmarking of Graphene-Based Materials: Real Commercial Products versus Ideal Graphene, v. 6, n. 2, p. 025006, *2D Materials*, 2019.

- [35] CATALDI, P.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications, v. 8, n. 1438, p. 1–35, Applied Sciences (Switzerland), 2018.
- [36] INTERNATIONAL STANDARDS ORGANISATION (ISO)/ASTM INTERNATIONAL. ISO/TS 21356-1:2021 Nanotechnologies — Structural Characterization of Graphene — Part 1: Graphene from Powders and Dispersions, 2021.
- [37] ANJOS, E. G. R.; SOUZA VIEIRA, L.; MARINI, J.; BRAZIL, T. R.; GOMES, N. A. S.; REZENDE, M. C.; PASSADOR, F. R. Influence of Graphene Nanoplates and ABS-g-MAH on the Thermal, Mechanical, and Electromagnetic Properties of PC / ABS Blend, v. 139, n. April, p. 51500, Journal of Applied Polymer Science, 2021.
- [38] SADASIVUNI, K. K.; PONNAMMA, D.; KIM, J.; THOMAS, S. Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics, p. 1–382 p., Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics. Springer International Publishing Switzerland, Susheel Kalia, Waknaghat, India, 2015.
- [39] WEI, C.; AKINWOLEMIWA, B.; YU, L.; HU, D.; CHEN, G. Z. Polymer Composites with Functionalized Carbon Nanotube and Graphene, p. 211–248 p., Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles, 2018.
- [40] AL-SALEH, M. H.; SAADEH, W. H.; SUNDARARAJ, U. EMI Shielding Effectiveness of Carbon Based Nanostructured Polymeric Materials: A Comparative Study, v. 60, p. 146–156, Carbon N. Y., 2013.
- [41] POUR, R. H.; HASSAN, A.; SOHEILMOGHADDAM, M.; BIDSORKHI, H. C. Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene Nanocomposites, v. 37, n. 6, p. 1633–1640, Polymer Composites, 2016.
- [42] WEGRZYN, M.; SAHUQUILLO, O.; BENEDITO, A.; GIMENEZ, E. Morphology, Mechanical Performance, and Nanoindentation Behavior of Injection Molded PC/ABS-MWCNT Nanocomposites, v. 132, n. 22, p. , Journal of Applied Polymer Science, 2015.
- [43] CHINNADURAI, T.; NATESH, M.; VENDAN, S. A.; DINEK, R.; KUMAR, K. A. R. Experimental Studies on Thermo-Mechanical Behavior of

- Ultrasonically Welded PC/ABS Polymer Blends, v. 10, n. 5, p. 1937–1948, Silicon, 2018.
- [44] TRIANTOU, M. I.; TARANTILI, P. A. Studies on Morphology and Thermomechanical Performance of ABS/PC/organoclay hybrids, v. 35, n. 7, p. 1395–1407, Polymer Composites, 2014.
- [45] STRONG, A. B. Thermoplastic Materials, p. 254–5, Plastics: Materials and Processing. PEARSON, Columbus, Ohio, 2005.
- [46] HAYT & BUCK. Engineering Electromagnetics, p. 367–394 p., McGraw-Hill, 2006.
- [47] ASTM D7449M-22a. Test Method for Measuring Relative Complex Permittivity and Relative Magnetic Permeability of Solid Materials at Microwave Frequencies Using Coaxial Air Line, v. 10.02, p. 9, ASTM International, 2022.
- [48] ASTM. ASTM D5568-22a Standard Test Method for Measuring Relative Complex Permittivity and Relative Magnetic Permeability of Solid Materials at Microwave Frequencies Using Waveguide, v. 1002, 2022.
- [49] GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; M'PEKO, J. C.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIERREZ, F.; DELGADO, A. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis, v. 80, n. 9, p. 1062–1073, Journal of Chemical Education, 2003.
- [50] LOPES, B. H. K. ESTUDO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ONDA ELETROMAGNÉTICA POR PARTICULADOS DE FERRITA MNZN E FERRO CARBONILA DISPERSOS EM MATRIZ DE BORRACHA DE SILICONE NA FAIXA DE FREQUÊNCIA REFERENTE À BANDA X (8,2-12,4 GHZ) [Dissertação]. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020.
- [51] SILVA, T. I. DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS NANOCOMPÓSITAS ABSORVEDORAS DE MICROONDAS [Dissertação]. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2019.

- [52] TOKOBARO, P. E. A. DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO/CARGAS MINERAIS E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E TERMOMECAÂNICAS: EFEITO DA VISCOSIDADE E DO SOLVENTE [Dissertação]. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- [53] SULTANA, S. M. N. Effect of Processing Techniques and Blend Compositions on Electrical Properties of Immiscible Polymer Blend/MWCNT Nanocomposites, 2019.
- [54] NAN, C. W.; SHEN, Y.; MA, J. Physical Properties of Composites near Percolation, v. 40, p. 131–151, Annual Review of Materials Research, 2010.
- [55] SCHMITZ, D. P.; DUL, S.; RAMOA, S. D. A. S.; SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O.; PEGORETTI, A. Effect of Printing Parameters on the Electromagnetic Shielding Efficiency of ABS/carbonaceous-filler Composites Manufactured via Filament Fused Fabrication, v. 65, n. March, p. 12–19, Journal of Manufacturing Processes, 2021.
- [56] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica DC Em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente, v. 25, n. 4, Química Nova, 2002.
- [57] MOTTAHED, B. D.; MANOOCHERI, S. Design Considerations for Electronic Enclosures Utilizing Polymeric Materials, v. 38, n. 5, p. 883–925, 1999.
- [58] KEYSIGHT TECHNOLOGIES. Measuring Dielectric Properties Using Keysight's Materials Measurements Solutions (Product Brochure), 2023.
- [59] LIU, J.; YU, M. Y.; YU, Z. Z.; NICOLOSI, V. Design and Advanced Manufacturing of Electromagnetic Interference Shielding Materials, v. 66, p. 245–272, Materials Today, 2023.
- [60] DOS ANJOS, E. G. R.; BRAZIL, T. R.; DE MELO MORGADO, G. F.; ANTONELLI, E.; MEDEIROS, N. C. DE F. L.; SANTOS, A. P.; INDRUSIAK, T.; BALDAN, M. R.; REZENDE, M. C.; PESSAN, L. A.; PASSADOR, F. R. Graphene Related Materials as Effective Additives for

- Electrical and Electromagnetic Performance of Epoxy Nanocomposites, v. 41, p. 100542, FlatChem, 2023.
- [61] PRADHAN, S. S.; UNNIKRISHNAN, L.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Thermally Conducting Polymer Composites with EMI Shielding: A Review, v. 49, n. 3, p. 1749–1764, Journal of Electronic Materials, 2020.
- [62] RAY, S.; PANWAR, R. Advances in Polymer Based Microwave Absorbers: From Design Principles to Technological Breakthroughs, p. 1–1, IEEE Journal on Flexible Electronics, 2024.
- [63] GOMES, N. A. DOS S. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS [Dissertação]. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2024.
- [64] JALALI, A.; ZHANG, R.; RAHMATI, R.; NOFAR, M.; SAIN, M.; PARK, C. B. Recent Progress and Perspective in Additive Manufacturing of EMI Shielding Functional Polymer Nanocomposites, v. 16, n. 1, p. 1–17, Nano Research, 2023.
- [65] JAYANTH, N.; SENTHIL, P.; MALLIKARJUNA, B. Experimental Investigation on the Application of FDM 3D Printed Conductive ABS-CB Composite in EMI Shielding, v. 198, p. 110263, Radiation Physics and Chemistry, 2022.
- [66] HEIDAR POUR, R.; SOHEILMOGHADDAM, M.; HASSAN, A.; BOURBIGOT, S. Flammability and Thermal Properties of Polycarbonate /Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Nanocomposites Reinforced with Multilayer Graphene, v. 120, p. 88–97, Polymer Degradation and Stability, 2015.
- [67] YU, W.; XIE, H.; CHEN, L.; WANG, M.; WANG, W. Synergistic Thermal Conductivity Enhancement of PC/ABS Composites Containing Alumina/Magnesia/Graphene Nanoplatelets, v. 38, n. 10, p. 2221–2227, Polymer Composites, 2017.
- [68] ECCO, L. G.; DUL, S.; SCHMITZ, D. P.; BARRA, G. M. DE O.; SOARES, B. G.; FAMBRI, L.; PEGORETTI, A. Rapid Prototyping of Efficient

- Electromagnetic Interference Shielding Polymer Composites via Fused Deposition Modeling, v. 9, n. 1, Applied Sciences (Switzerland), 2018.
- [69] ASTM. ASTM F2971-13(2021) - Standard Practice for Reporting Data for Test Specimens Prepared by Additive Manufacturing, v. 10.04, ASTM Volume 10.04: Electronics; Declarable Substances In Materials; 3d Imaging Systems; Additive Manufacturing Technologies, 2021.
- [70] DOS ANJOS, E. G. R.; BRAZIL, T. R.; MARINI, J.; BALDAN, M. R.; REZENDE, M. C.; SUNDARARAJ, U.; PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Insights for Improving the Electromagnetic Properties of Conductive Nanocomposites Manufactured with Carbon Nanotubes, v. 81, p. 103990, Additive Manufacturing, 2024.
- [71] DORIGATO, A.; MORETTI, V.; DUL, S.; UNTERBERGER, S. H.; PEGORETTI, A. Electrically Conductive Nanocomposites for Fused Deposition Modelling, v. 226, p. 7–14, Synthetic Metals, 2017.
- [72] SHI, S.; PENG, Z.; JING, J.; YANG, L.; CHEN, Y. 3D Printing of Delicately Controllable Cellular Nanocomposites Based on Polylactic Acid Incorporating Graphene/Carbon Nanotube Hybrids for Efficient Electromagnetic Interference Shielding, v. 8, n. 21, p. 7962–7972, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2020.
- [73] SHI, S.; PENG, Z.; JING, J.; YANG, L.; CHEN, Y.; KOTSILKOVA, R.; IVANOV, E. Preparation of Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding Polylactic Acid/Graphene Nanocomposites for Fused Deposition Modeling Three-Dimensional Printing, v. 59, n. 35, p. 15565–15575, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020.
- [74] YANG, L.; CHEN, Y.; WANG, M.; SHI, S.; JING, J. Fused Deposition Modeling 3D Printing of Novel Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Nanocomposite with Enhanced Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Properties, v. 59, n. 16, p. 8066–8077, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020.
- [75] JING, J.; XIONG, Y.; SHI, S.; PEI, H.; CHEN, Y.; LAMBIN, P. Facile Fabrication of Lightweight Porous FDM-Printed Polyethylene/Graphene Nanocomposites with Enhanced Interfacial Strength for Electromagnetic

- Interference Shielding, v. 207, p. 108732, Composites Science and Technology, 2021.
- [76] VERMA, P.; BANSALA, T.; CHAUHAN, S. S.; KUMAR, D.; DEVECI, S.; KUMAR, S. Electromagnetic Interference Shielding Performance of Carbon Nanostructure Reinforced, 3D Printed Polymer Composites, v. 56, n. 20, p. 11769–11788, Journal of Materials Science, 2021.
- [77] LEE, K. P. M.; BAUM, T.; SHANKS, R.; DAVER, F. Electromagnetic Interference Shielding of 3D-printed Graphene–Polyamide-6 Composites with 3D-printed Morphology, v. 43, p. 102020, Additive Manufacturing, 2021.
- [78] LEE, K. P. M.; BAUM, T.; SHANKS, R.; DAVER, F. Graphene–Polyamide-6 Composite for Additive Manufacture of Multifunctional Electromagnetic Interference Shielding Components, v. 138, n. 9, p. 49909, Journal of Applied Polymer Science, 2021.
- [79] DOS ANJOS, E. G. R.; PASSADOR, F. R.; DE CARVALHO, A. B.; REZENDE, M. C.; SUNDARARAJ, U.; PESSAN, L. A. Advanced Ternary Carbon-Based Hybrid Nanocomposites for Electromagnetic Functional Behavior in Additive Manufacturing, v. 40, p. 102362, Applied Materials Today, 2024.
- [80] YOU, J.; ZHANG, J.; CHEN, G.; PENG, B.; SONG, J.; LIU, C.; XIE, D.; FENG, D. Controlled Conductive Networks in 3D -printed TPU/CNTs/Composites for Enhanced EMI Shielding, v. 46, n. 8, p. 7046–7059, Polymer Composites, 2025.
- [81] ZHANG, J.; LI, D.; WANG, M. 3D Printed Polyetherimide-based Multiscale Structural-functional Integrated Absorber for Broadband Microwave Absorption, v. 97, p. 104613, Additive Manufacturing, 2025.
- [82] JALALI, A.; RAJABI-ABHARI, A.; ZHANG, H.; GUPTA, T.; DIAS, O. A. T.; ISLAM, M. A.; FILLETER, T.; YAN, N.; SAIN, M.; PARK, C. B. Cultivation of In Situ Foam 3D-Printing: Lightweight and Flexible Triboelectric Nanogenerators Employing Polyvinylidene Fluoride/Graphene Nanocomposite Foams with Superior EMI Shielding and Thermal Conductivity, v. 134, p. 110554, Nano Energy, 2025.

- [83] WANG, C.; WANG, Y.; ZOU, F.; B.; FANG, B.; ZHAO, J.; ZHANG, H.; GUO, J.; JIA, L.; YAN, D. Construction of Lightweight, High-Energy Absorption 3D-Printed Scaffold for Electromagnetic Interference Shielding with Low Reflection, v. 291, p. 112043, *Composites Part B: Engineering*, 2025.
- [84] INDRUSIAK, T.; SILVA, J. M. F.; PEREIRA, I. M.; DA SILVA, M.; LOPES PEREIRA, E. C.; PAGNAN, C. S.; SOARES, B. G. 3D Printing Technology for Producing Low-Cost HDPE/Hybrid Carbonaceous Fillers With Outstanding Microwave Absorbing Properties, v. 36, n. 8, *Polymers for Advanced Technologies*, 2025.
- [85] MACKAY, M. E. The Importance of Rheological Behavior in the Additive Manufacturing Technique Material Extrusion, v. 62, n. 6, p. 1549–1561, *Journal of Rheology* (N Y. N. Y), 2018.
- [86] RATH, U.; PANDEY, P. M. Finite Element Modeling of Electromagnetic Properties of 3D Printed Materials in X-band Spectrum, v. 27, n. 3, p. 626–639, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2021.
- [87] POKHAREL, P.; XIAO, D.; EROGBOGBO, F.; KELES, O.; LEE, D. S. A Hierarchical Approach for Creating Electrically Conductive Network Structure in Polyurethane Nanocomposites Using a Hybrid of Graphene Nanoplatelets, carbon black and multi-walled carbon nanotubes, v. 161, p. 169–182, *Composites Part B: Engineering*, 2019.
- [88] DOS ANJOS, E. G. R.; MOURA, N. K.; ANTONELLI, E.; BALDAN, M. R.; GOMES, N. A. S.; BRAGA, N.; SANTOS, A. P.; REZENDE, M. C.; PESSAN, L. A.; PASSADOR, F. R. Role of Adding Carbon Nanotubes in the Electric and Electromagnetic Shielding Behaviors of Three Different types of Graphene in Hybrid Nanocomposites, v. 089270572211244, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022.
- [89] DOS ANJOS, E. G. R.; BRAZIL, T. R.; DE MELO MORGADO, G. F.; MONTAGNA, L. S.; BRAGA, N. F.; ANTONELLI, E.; MARINI, J.; REZENDE, M. C.; PASSADOR, F. R. Influence of MWCNT Aspect Ratio on the Rheological, Electrical, Electromagnetic Shielding, and Mechanical

- Properties of Polycarbonate Melt Mixed Nanocomposites, v. 30, n. 2, p. 89, *Journal of Polymer Research*, 2023.
- [90] NOBILE, M. R. Rheology of Polymer–Carbon Nanotube Composites Melts, p. 428–481, *Polymer–Carbon Nanotube Composites*. Elsevier, 2011.
- [91] SANCHEZ, L. C.; AUGUSTO, C.; BEATRICE, G.; HELENA, S.; BETTINI, P.; COSTA, L. C. Rheological Approach for an Additive Manufacturing Printer Based on Material Extrusion, p. 2403–2414, 2019.
- [92] WU, T.; HUAN, X.; ZHANG, H.; WU, L.; SUI, G.; YANG, X. The Orientation and Inhomogeneous Distribution of Carbon Nanofibers and Distinctive Internal Structure in Polymer Composites Induced by 3D-Printing enabling Electromagnetic Shielding Regulation, v. 638, p. 392–402, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023.
- [93] ZACCONE, M.; ARMENTANO, I.; CESANO, F.; SCARANO, D.; FRACHE, A.; TORRE, L.; MONTI, M. Effect of Injection Molding Conditions on Crystalline Structure and Electrical Resistivity of PP/MWCNT Nanocomposites, v. 12, n. 8, p. 1685, *Polymers (Basel)*, 2020.
- [94] MONTI, M.; ZACCONE, M.; FRACHE, A.; TORRE, L.; ARMENTANO, I. Dielectric Spectroscopy of Pp/Mwcnt Nanocomposites: Relationship with Crystalline Structure and Injection Molding Condition, v. 11, n. 2, p. 1–15, *Nanomaterials*, 2021.
- [95] VERSAUAUD, S.; RÉGNIER, G.; GOUADEC, G.; VINCENT, M. Influence of Injection Molding on the Electrical Properties of Polyamide 12 Filled with Multi-walled Carbon Nanotubes, v. 55, n. 26, p. 6811–8, *Polymer (Guildf)*, 2014.
- [96] SCHMITZ, D. P.; SOARES, B. G.; BARRA, G. M. O.; SANTANA, L. Sandwich Structures Based on Fused Filament Fabrication 3D-printed Polylactic Acid Honeycomb and Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites for Microwave Absorbing Applications, *Polymer Composites*, 2023.
- [97] ZHAO, Z.; QING, Y.; KONG, L.; XU, H.; FAN, X.; YUN, J.; ZHANG, L.; WU, H. Advancements in Microwave Absorption Motivated by Interdisciplinary Research, v. 36, n. 4, *Advanced Materials*, 2024.

- [98] INDRUSIAK, T.; PEREIRA, I. M.; PONTES, K.; PEREIRA, E. C. L.; PEIXOTO, G. G.; MIGLIANO, A. C. C.; SOARES, B. G. Hybrid Carbonaceous Materials for Radar Absorbing Poly(vinylidene fluoride) Composites with Multilayered Structures, v. 2, n. 1, p. 62–73, SPE Polymers, 2021.
- [99] INDRUSIAK, T.; PEREIRA, I. M.; HEITMANN, A. P.; SILVA, J. G.; DENADAI, Â. M. L.; SOARES, B. G. Epoxy/ferrite Nanocomposites as Microwave Absorber Materials: Effect of Multilayered Structure, v. 31, n. 16, p. 13118–30, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020.
- [100] ZHANG, J.; LI, D.; ZHU, W.; LI, Y. In Situ 3D Printing of Poly-ether-ether-ketone / Poly-ether-imide Hierarchical Cellular Foams Containing Electromagnetic Absorbent, v. 59, p. 103181, Additive Manufacturing, 2022.
- [101] DOS ANJOS, E. G. R.; BRAGA, N. F.; RIBEIRO, B.; ESCANIO, C. A.; CARDOSO, A. DE M.; MARINI, J.; ANTONELLI, E.; PASSADOR, F. R. Influence of Blending Protocol on the Mechanical, Rheological, and Electromagnetic Properties of PC/ABS/ ABS-g-MAH Blend-based MWCNT Nanocomposites, v. 139, n. 15, p. 51946, Journal of Applied Polymer Science, 2022.
- [102] RAY, S. S.; SALEHIYAN, R. Effect of Mixing Conditions (Dynamic Process), p. 107–42, Nanostructured Immiscible Polymer Blends. Elsevier, 2020.
- [103] RAY, S. S.; SALEHIYAN, R. Processing Techniques and Structural and Morphological Characterization, p. 81–98, Nanostructured Immiscible Polymer Blends, 2020.
- [104] IBARRA-GÓMEZ, R.; MULLER, R. Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites, p. 135–185 p., Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, EUA, 2016.
- [105] PÖTSCHKE, P.; FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube/polycarbonate Composites, v. 43, n. 11, p. 3247–55, Polymer (Guildf), 2002.

- [106] DOS ANJOS, E. G. R.; BRAZIL, T. R.; DE MELO MORGADO, G. F.; ANTONELLI, E.; REZENDE, M. C.; PESSAN, L. A.; MOREIRA, F. K. V.; MARINI, J.; PASSADOR, F. R. Renewable PLA/PHBV Blend-Based Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotube Hybrid Nanocomposites for Electromagnetic and Electric-Related Applications, p. 6165–77, ACS Applied Electronic Materials, 2023.
- [107] JYOTI, J.; SINGH, B. P.; ARYA, A. K.; DHAKATE, S. R. Dynamic Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotube Reinforced ABS Composites and Their Correlation with Entanglement Density, Adhesion, Reinforcement and C factor, v. 6, n. 5, p. 3997–4006, RSC Advances, 2016.
- [108] PARAMESWARAN PILLAI, J.; PIONTECK, J.; HÄSSLER, R.; SINTUREL, C.; MATHEW, V. S.; THOMAS, S. Effect of Cure Conditions on the Generated Morphology and Viscoelastic Properties of a Poly(acrylonitrile–butadiene–styrene) Modified Epoxy–Amine System, v. 51, n. 6, p. 2586–95, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012.
- [109] CHATTERJEE, S.; NAFEZAREFI, F.; TAI, N. H.; SCHLAGENHAUF, L.; NÜESCH, F. A.; CHU, B. T. T. Size and Synergy Effects of Nanofiller Hybrids Including Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotubes in Mechanical Properties of Epoxy Composites, v. 50, n. 15, p. 5380–6, Carbon N. Y., 2012.
- [110] CAMARGO, J. C.; MACHADO, Á. R.; ALMEIDA, E. C.; SILVA, E. F. M. S. Mechanical Properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing, v. 103, n. 5–8, p. 2423–43, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019.
- [111] SUN, Y.; GUO, Z. X.; YU, J. Effect of ABS Rubber Content on the Localization of MWCNTs in PC/ABS blends and Electrical Resistivity of the Composites, v. 295, n. 3, p. 263–8, Macromolecular Materials and Engineering, 2010.
- [112] GÖLDEL, A.; MARMUR, A.; G. R.; PÖTSCHKE, P.; HEINRICH, G. Shape-dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an

- Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing, v. 44, n. 15, p. 6094–102, *Macromolecules*, 2011.
- [113] MA, H.; XU, Z.; TONG, L.; GU, A.; FANG, Z. Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay Nanocomposites: Morphologies, Thermal Stability and Flammability Properties, v. 91, n. 12, p. 2951–9, *Polymer Degradation and Stability*, 2006.
- [114] KHAN, I.; KUMAR, N.; CHOUDHARY, M.; KUMAR, S.; SINGH, T. Mechanical and Dynamic Mechanical Behavior of 3D Printed Waste Slate Particles filled Acrylonitrile Butadiene Styrene Composites, v. 17, n. 2, p. 105559, *Arabian Journal of Chemistry*, 2024.
- [115] SUZUKI, M.; WILKIE, C. A. The Thermal Degradation of Acrylonitrile-butadiene-styrene Terpolymers as Studied by TGA/FTIR, v. 47, n. 2, p. 217–21, *Polymer Degradation and Stability*, 1995.
- [116] DOS ANJOS, E. G. R.; MARINI, J.; GOMES, N. A. S.; REZENDE, M. C.; PASSADOR, F. R. Synergistic Effect of Adding Graphene Nanoplates and Carbon Nanotubes in Polycarbonate/acrylonitrile-styrene-butadiene Copolymer Blend, v. 139, n. 37, p. e52873, *Journal of Applied Polymer Science*, 2022.
- [117] PÖTSCHKE, P.; DUDKIN, S. M.; ALIG, I. Dielectric Spectroscopy on Melt Processed Polycarbonate - Multiwalled Carbon Nanotube Composites, v. 44, n. 17, p. 5023–30, *Polymer (Guildf)*, 2003.
- [118] PÖTSCHKE, P.; BHATTACHARYYA, A. R.; JANKE, A. Melt Mixing of Polycarbonate with Multiwalled Carbon Nanotubes: Microscopic Studies on the State of Dispersion, v. 40, n. 1, p. 137–148, *European Polymer Journal*, 2004.
- [119] ABDELAL, N.; DIB, N.; YOUNG, D.; SLANKER, A. Electromagnetic Interference Shielding and Dielectric Properties of Graphene Nanoplatelets/epoxy Composites in the x-band Frequency Range, v. 57, n. 29, p. 13928–44, *Journal of Materials Science*, 2022.
- [120] ROTHWELL, E. J.; FRASCH, J. L.; ELLISON, S. M.; CHAHAL, P.; OUEDRAOGO, R. O. ANALYSIS OF THE NICOLSON-ROSS-WEIR METHOD FOR CHARACTERIZING THE ELECTROMAGNETIC

- PROPERTIES OF ENGINEERED MATERIALS, v. 157, p. 31–47, Progress In Electromagnetics Research, 2016.
- [121] JILANI, M. T.; REHMAN, M. Z. UR; KHAN, A. M.; KHAN, M. T.; ALI, S. M. A Brief Review of Measuring Techniques for Characterization of Dielectric Materials, v. 1, n. 1, International Journal of Information Technology and Electrical Engineering, 2012.
- [122] BAKER-JARVIS, J.; JANEZIC, M. D.; GROSVENOR JR., J. H.; GEYER, R. G. Theory for Coaxial Line and Rectangular Waveguide Measurements of Permittivity and Permeability, p. 6–50, Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability. U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE WASHINGTON, 1993.
- [123] KRUPKA, J. Frequency Domain Complex Permittivity Measurements at Microwave Frequencies, v. 17, n. 6, p. R55–70, Measurement Science and Technology, 2006.
- [124] SHARMA, S.; PARNE, S. R.; PANDA, S. S. S.; GANDI, S. Progress in Microwave Absorbing Materials: A Critical Review, v. 327, p. 103143, Advances in Colloid and Interface Science, 2024.
- [125] RUBRICE, K.; CASTEL, X.; HIMDI, M.; PARNEIX, P. Dielectric Characteristics and Microwave Absorption of Graphene Composite Materials, v. 9, n. 10, p. 825, Materials, 2016.