



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CONDUTORES À BASE DE
TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

Alessandra de Alencar Padua Gabino

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CONDUTORES À BASE DE
TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

Alessandra de Alencar Padua Gabino

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientador: Bluma Guenther Soares

Aprovada por: Prof^a. Bluma Guenther Soares

Prof^a. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Prof^a. Ana Maria Furtado de Sousa

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2020

Gabino, Alessandra de Alencar Padua

Desenvolvimento de Compósitos Condutores à Base de Termoplásticos Vulcanizados / Alessandra de Alencar Padua Gabino. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XV, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 79-86.

1. Termoplásticos vulcanizados. 2. Compósitos poliméricos condutores. 3. Nanotubo de carbono. 4. Blindagem eletromagnética. I. Soares, Bluma Guenther. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Fernando e Stela, pelo carinho, dedicação, amor incondicional e especial apoio em todos os momentos difíceis. Vocês são essenciais em todas as etapas da minha vida, e desta vez não foi diferente.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela oportunidade de realização do curso de mestrado e desta dissertação.

À Professora Bluma Soares, por ter me aceitado como orientanda e por todos os seus ensinamentos.

À professora Adriana dos Anjos, por ter dedicado horas de seus (já corridos) dias no corte de amostras para microscopia de transmissão.

Aos meus colegas de laboratório, por terem me acolhido tão bem e proporcionarem um ambiente agradável para trabalhar.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), querida faculdade em que me formei Engenheira Química, pelo apoio tecnológico.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Nitriflex Indústria e Comércio S.A., pela gentil doação das borrachas nitrílica e nitrílica carboxilada.

Ao Centro Nacional de Biologia Estrutural e Bioimagens – UFRJ, pelas microscopias de transmissão.

A Deus, por tudo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CONDUTORES À BASE DE TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

Alessandra de Alencar Padua Gabino

Fevereiro/2020

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste estudo, foram avaliados os efeitos da vulcanização dinâmica, da compatibilização e da variação da quantidade de borracha nas propriedades mecânicas, elétricas e eletromagnéticas de compósitos poliméricos à base de termoplásticos vulcanizados de polipropileno e borracha nitrílica, carregados com nanotubos de carbono. Foi comprovada a superioridade do compósito vulcanizado (TPV), em relação ao não vulcanizado (TPE), nas propriedades mecânicas, na capacidade de estruturação da rede de partículas condutoras e nas propriedades eletromagnéticas. TPV atingiu valores de condutividade elétrica e eficiência de blindagem de 0,04 S/m e 60%, respectivamente. A compatibilização da blenda foi benéfica para as propriedades mecânicas, levando a aumentos de 120% na resistência à tração e quase 1000% na deformação na ruptura. Porém, se mostrou prejudicial à formação da rede condutora e às propriedades eletromagnéticas. O aumento da quantidade de NBR na mistura compensou a adição de outros componentes prejudiciais à condutividade (compatibilizante e sistema de proteção) e levou a amostra com 70 phr NBR à classificação de semicondutor (10^{-4} S/m). Por último, os compósitos compatibilizados apresentaram baixa capacidade de absorção eletromagnética (20%), devido à redução do tamanho das partículas de borracha, o que atrapalha a interação das partículas de CNT, desfavorecendo mecanismos de absorção.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

DEVELOPMENT OF CONDUCTIVE COMPOSITES BASED ON
THERMOPLASTIC VULCANIZATES

Alessandra de Alencar Padua Gabino

February/2020

Advisor: Bluma Guenther Soares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study evaluated the effects of dynamic vulcanization, compatibilization and variation of the amount of rubber on the mechanical, electrical and electromagnetic properties of polymeric composites based on polypropylene and nitrile rubber thermoplastic vulcanizates, filled with carbon nanotubes. The superiority of the vulcanized composite (TPV), over the non-vulcanized composite (TPE), in mechanical properties, in structuring capacity of the conductive particles network and in electromagnetic properties has been proven. TPV achieved electrical conductivity and Shielding Effectiveness values of 0.04 S/m and 60%, respectively. Blend compatibilization was beneficial for mechanical properties, leading to an increase of 120% in tensile strength and almost 1000% in deformation at break. However, it was detrimental for the conductor network formation and electromagnetic properties. Increasing the amount of NBR in the mixture compensated for the addition of other conductivity-damaging components (compatibilizer and protection system) and led the 70 phr NBR sample to the semiconductor rating (10^{-4} S/m). Finally, the compatible composites showed low electromagnetic absorption capacity (20%), due to the reduction of rubber particles size, which hinders the interaction of CNT particles, thus impairing absorption mechanisms.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Compósitos poliméricos condutores	1
1.2. Termoplásticos vulcanizados	2
2. OBJETIVO	4
2.1. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. TPVs condutores	5
3.1.1. Tipos de polímeros	6
3.1.2. Tipos de cargas condutoras	8
3.1.3. Grau de cura do elastômero	10
3.1.4. Métodos de processamento	11
3.1.5. Uso de compatibilizantes	16
3.1.6. Propriedades mecânicas	17
3.1.7. Propriedades termoeletricas e piezoeletricas	18
3.2. Materiais	20
3.2.1. Polipropileno	20
3.2.2. Borracha nitrilica	22
3.2.3. Blenda PP/NBR	24
3.2.4. Nanotubo de carbono	25
3.3. Propriedades dos materiais e técnicas de análise	27
3.3.1. Condutividade elétrica	27
3.3.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	29
3.3.2. Blindagem eletromagnética	33
3.3.2.1. Parâmetros eletromagnéticos	36
3.3.2.2. Mecanismos de atenuação de OEM	40
3.3.2.3. Análise de rede vetorial (VNA)	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Materiais	46
4.2. Métodos experimentais	47
4.2.1. Preparação das amostras	47
4.2.2. Técnicas de processamento	52
4.2.3. Técnicas de análise	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. PARTE 1: Avaliação da vulcanização dinâmica nas propriedades elétricas e eletromagnéticas do compósito	55
5.1.1. Morfologia	55
5.1.2. Propriedades mecânicas	59
5.1.3. Análise dinâmico-mecânica	60

5.1.4. Propriedades elétricas	62
5.1.5. Propriedades eletromagnéticas	65
5.2. PARTE 2: Avaliação da influência da compatibilização nas propriedades mecânicas e elétricas do termoplástico vulcanizado	69
5.2.1. Propriedades mecânicas	69
5.2.2. Reologia	71
5.2.3. Propriedades elétricas	72
5.2.4. Propriedades eletromagnéticas	74
6. CONCLUSÃO	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Condição de distribuição e dispersão da carga para a condução elétrica	1
Figura 2 - Desenvolvimento da morfologia do TPV durante a vulcanização dinâmica	3
Figura 3 - Caracterização do Efeito Payne	6
Figura 4 - Variação da condutividade durante incorporação da carga condutora	8
Figura 5 - Resistividades em função da composição de CNT, FGS e do sistema híbrido	9
Figura 6 - (a) Resistividade comparada de TPE e TPV; (b) Limiar de percolação em função da quantidade de agente de cura adicionado; (c) Morfologia esquemática das misturas de TPV e TPE	11
Figura 7 - (a) Descrição dos métodos de preparação de amostras; (b) Curvas de percolação de M1 e M2	14
Figura 8 - Processo de obtenção do TPV-C	15
Figura 9 - (a), (b), (c) Microscopias eletrônicas dos TPVs A, B e C, respectivamente; (d) Curva de percolação dos compósitos	15
Figura 10 - Resultado do teste de resistência a tração	18
Figura 11 - Temperaturas dos picos de resistividade confrontados com as temperaturas de fusão e cristalização identificadas no DSC	19
Figura 12 - Morfologia esquemática durante estiramento	20
Figura 13 - Estrutura do PP	21
Figura 14 - Isômeros conformacionais do PP	21
Figura 15 - Estrutura do copolímero etileno/propileno	22
Figura 16 - Estrutura da NBR	23
Figura 17 – Possível mecanismo de compatibilização da blenda PP/NBR pelo BMI	25
Figura 18 – Algumas variedades alotrópicas do carbono. (a) Diamante; (b) Grafite; (c) Lonsdaleíta; (d-f) Fullerenos; (g) Carbono amorfo; (h) Nanotubo; (i) Grafeno	26
Figura 19 – Classificação dos materiais de acordo com a faixa de resistividade	28
Figura 20 – Comportamento das correntes DC e AC com o tempo	28
Figura 21 – Respostas de elementos de circuito à aplicação de uma corrente AC. (a) Resposta de um resistor; (b) Resposta de capacitor; (c) Resposta de um indutor	30
Figura 22 – Típico circuito equivalente a sistemas eletroquímicos	31
Figura 23 – Diagrama de Nyquist	32
Figura 24 – Diagrama de Bode	32
Figura 25 – Representação esquemática de uma onda eletromagnética	33
Figura 26 – Divisão do espectro eletromagnético	34
Figura 27 – Fenômenos resultantes da interação de uma OEM com um material	35
Figura 28 – Mecanismos de atenuação do grafeno. (a) e (b) polarização e relaxação dielétrica; (c) indução de correntes localizadas por condutância; (d) múltiplas reflexões internas	42
Figura 29 – (a) Representação esquemática de um guia de ondas; (b) Propagação da OEM dentro de um guia de onda de seção retangular	43

Figura 30 – (a) Montagem do equipamento para obtenção de RL; (b) Efeito da placa metálica na incidência de OEM na amostra	45
Figura 31 – Esquema das amostras preparadas na 1ª parte do estudo	47
Figura 32 - Esquema das amostras preparadas na 2ª parte do estudo	48
Figura 33 – SEM dos TPVs (a) TPV 50; (b) TPV CNT; (c) TPV MB	55
Figura 34 – SEM dos TPEs (a) TPE 50; (b) TPE CNT; (c) TPE MB	56
Figura 35 – TEM das amostras: (a) e (b) TPV CNT; (c) e (d) TPV MB	57
Figura 36 - TEM das amostras: (a) e (b) TPE CNT; (c) e (d) TPE MB	58
Figura 37 - Resultados do ensaio de tração para TPVs e TPEs. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura	59
Figura 38 – DMA das amostras de TPV e TPE. (a) Tan δ ; (b) Módulo de armazenamento (E')	61
Figura 39 – Diagrama de Bode de: (a) TPV CNT; (b) TPV MB; (c) TPE CNT; (d) TPE MB	63
Figura 40 – (a) Curva de percolação de TPV CNT; (b) Reologia das amostras da curva de percolação (percolação reológica)	64
Figura 41 – TEM da amostra CPC 2,0	64
Figura 42 – Parâmetros eletromagnéticos para as amostras de TPV e TPE. (a) Permissividade real; (b) Permissividade imaginária; (c) Permeabilidade real; (d) Permeabilidade	65
Figura 43 – Propriedades eletromagnéticas de TPV e TPE. (a) SE; (b) RL	66
Figura 44 – Permissividade das amostras da curva de percolação	68
Figura 45 – Propriedades eletromagnéticas da curva de percolação. (a) SE; (b) RL	68
Figura 46 – Efeito da compatibilização nas propriedades mecânicas de XTPV. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura	69
Figura 47 – Efeito da presença de CNT nas propriedades mecânicas de XTPV não compatibilizado. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura	69
Figura 48 - Efeito da presença de CNT nas propriedades mecânicas de XTPV compatibilizado. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura	70
Figura 49 – Reologia das amostras de XTPV fundidas. (a) XTPV e XTPV C; (b) XTPV e XTPV CNT; (c) XTPV C e XTPV C CNT	72
Figura 50 – Diagrama de Bode das amostras de XTPV CNT. (a) 30; (b) 30 C; (c) 50; (d) 50 C; (e) 70; (f) 70 C	73
Figura 51 – Permissividade das amostras de XTPV CNT. (a) Permissividade real; (b) Permissividade imaginária	74
Figura 52 - Propriedades eletromagnéticas de XTPV CNT. (a) SE; (b) RL	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição das amostras preparadas por mistura no estado fundido	12
Tabela 2 – Algumas propriedades do i-PP	22
Tabela 3 – Classificação da NBR de acordo com o teor de acrilonitrila	23
Tabela 4 – Algumas propriedades da NBR	24
Tabela 5 – Elementos de circuitos elétricos e suas propriedades	30
Tabela 6 – Divisão das bandas de frequência das micro-ondas	35
Tabela 7 – Relação entre RL e EA	45
Tabela 8 – Materiais utilizados	46
Tabela 9 – Composição das amostras da Parte 1 (phr)	48
Tabela 10 – Parâmetros de preparação das misturas da Parte 1	49
Tabela 11 – Protocolo de preparação das amostras da Parte 1	49
Tabela 12 – Composição das amostras XTPV da Parte 2 (phr)	50
Tabela 13 – Parâmetros de preparação das misturas da Parte 2	51
Tabela 14 – Protocolo de preparação das amostras da Parte 2	51
Tabela 15 – Parâmetros de cristalização das amostras comparadas	60
Tabela 16 – Módulo de armazenamento a 25 °C	62
Tabela 17 – Condutividade elétrica das amostras de TPV e TPE (10 mHz, 1 phr CNT)	64
Tabela 18 – Distribuição percentual dos fenômenos resultantes da incidência da OEM em TPV e TPE (10 GHz)	67
Tabela 19 – Distribuição percentual dos fenômenos resultantes da incidência da OEM na curva de percolação (10 GHz)	68
Tabela 20 – Propriedades mecânicas comparadas da parte 1 e parte 2	70
Tabela 21 – Condutividade elétrica das amostras de XTPV CNT (10 mHz, 1 phr CNT)	74
Tabela 22 – Distribuição percentual dos fenômenos resultantes da incidência da OEM em XTPV CNT (10 GHz)	76

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	Corrente alternada
BMI	Bismaleimida
BSE	Detector de elétrons retroespalhados
CPC	Compósito polimérico condutor
DBSA	Ácido dodecilbenzenosulfônico
DC	Corrente contínua
DCP	Peróxido de dicumila
DETA	Dietileno triamina
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DOP	Bis(2-etilhexil) ftalato
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
IL	Líquido iônico
MARE	Materiais absorvedores de radiação eletromagnética
MB	<i>Masterbatch</i>
NTC	<i>Negative Temperature Coefficient</i>
OEM	Onda eletromagnética
PTC	<i>Positive Temperature Coefficient</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TPE	Termoplástico elastômero
TPV	Termoplástico vulcanizado
VD	Vulcanização dinâmica
VNA	Analisador de rede vetorial

Polímeros

a-PP	Polipropileno atático
ATNBR	Borracha nitrílica terminada em amina
COPA	Copoliamida
ENR	Borracha natural epoxidada
EOC	Copolímero de etileno-octeno
EPDM	Copolímero de etileno-propileno-monômero de dieno
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
i-PP	Polipropileno isotático
LLDPE	Polietileno de baixa densidade linear
NBR	Borracha nitrílica
NR	Borracha natural
PAni	Polianilina
PE	Polietileno
PE-MA	Polietileno grafitizado com anidrido maleico
PP	Polipropileno
PP-EP	Copolímero de polipropileno e resina epóxi
PP-MA	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PVR	Pó de borracha de pneu micronizado
UFRP	Dispersão ultrafina de nanopartículas de borracha vulcanizada
UFRP	<i>Ultrafine rubber particles</i>
XNBR	Borracha nitrílica carboxilada

Cargas condutoras

CB	Negro de fumo
CNT	Nanotubo de carbono
EG	Grafite expandido
FGS	Grafeno funcionalizado
MWCNT	Nanotubo de carbono de múltiplas camadas
SWCNT	Nanotubo de carbono de camada única

Grandezas físicas e suas respectivas unidades no SI

[S]	Matriz de parâmetros S
S ₁₁	Módulo de S ₁₁ (S ₁₁ linear)
S ₂₁	Módulo de S ₂₁ (S ₂₁ linear)
Z*	Módulo da impedância [Ω]
$\Delta E'$	Varição do módulo elástico a altas e baixas deformações [kPa]
A	Área da seção transversal da amostra [m ²]
B	Densidade de fluxo de campo magnético [Wb/m ²]
C	Capacitância [F]
c	Velocidade da luz ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/s)
$\frac{dv}{dt}$	Varição da voltagem com o tempo [V/s]
$\frac{di}{dt}$	Varição da corrente com o tempo [A/s]
D	Densidade de fluxo de campo elétrico [C/m ²]
d	Espessura [m]
E	Campo elétrico aplicado [V/m]
E'	Módulo de armazenamento [kPa]
E _A	Energia absorvida [J]
E _I	Energia incidente [J]
E _R	Energia refletida [J]
E _T	Energia transmitida [J]
f	Frequência [Hz]
H	Intensidade de campo magnético [A/m]
I	Intensidade de corrente elétrica [A]
J	Densidade de corrente elétrica [A/m ²]
j	Número imaginário [$\sqrt{-1}$]
l	Comprimento da amostra [m]
L	Indutância [H]
P _A	Potência absorvida [W]
P _I	Potência incidente [W]
P _R	Potência refletida [W]
P _T	Potência transmitida [W]
R	Resistência [Ω]
RL	Perda na reflexão (<i>Reflection Loss</i>) [dB]
SE	Eficiência de blindagem (<i>Shielding Effectiveness</i>) [dB]
SE _A	Parcela de SE referente à absorção [dB]
SE _{MR}	Parcela de SE referente às múltiplas reflexões [dB]
SE _R	Parcela de SE referente à reflexão [dB]
t	Instante de tempo qualquer [s]

$\tan \delta$	Tangente de perda mecânica
$\tan \delta_\epsilon$	Tangente de perda dielétrica
$\tan \delta_\mu$	Tangente de perda magnética
T_c	Temperatura de cristalização [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	Temperatura de transição vítrea [$^{\circ}\text{C}$]
V	Voltagem, diferença de potencial elétrico ou ddp [V]
\bar{V}	Voltagem em corrente direta [V]
\hat{V}	Magnitude da voltagem [V]
$V(t)$	Voltagem no instante de tempo t [V]
X_C	Reatância capacitiva [Ω]
X_L	Reatância indutiva [Ω]
Z^*	Impedância complexa [Ω]
Z'	Parte real da impedância [Ω]
Z''	Parte imaginária da impedância [Ω]
Z_0	Impedância do ar (377Ω)
Z_C	Impedância do capacitor [Ω]
Z_I	Impedância do indutor [Ω]
Z_{in}	Impedância intrínseca [Ω]
Z_R	Impedância do resistor [Ω]
δ	<i>Skin depth</i> [m]
ΔH_f	Entalpia de fusão [J/g]
ϵ	Permissividade [F/m]
ϵ'	Permissividade real [F/m]
ϵ''	Permissividade imaginária [F/m]
ϵ^*	Permissividade complexa [F/m]
ϵ_0	Permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m)
η^*	Viscosidade complexa [Pa.s]
λ	Comprimento de onda [m]
μ	Permeabilidade [H/m]
μ'	Permeabilidade real [H/m]
μ''	Permeabilidade imaginária [H/m]
μ^*	Permeabilidade complexa [H/m]
ρ	Resistividade [$\Omega \cdot \text{m}$]
σ	Condutividade elétrica [S/m]
σ_{AC}	Condutividade em corrente alternada [S/m]
φ	Ângulo de fase [$^{\circ}$]
ω	Frequência angular [rad]

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compósitos poliméricos condutores

Compósitos poliméricos condutores (CPC) são constituídos de uma matriz polimérica isolante na qual está dispersa uma carga condutora de eletricidade. Esses materiais combinam propriedades do polímero como flexibilidade, processabilidade e baixa densidade com as propriedades elétricas da carga condutora [1, 2].

As propriedades elétricas do compósito estão fortemente relacionadas ao estado de dispersão da carga, ou seja, à morfologia da mistura. O limiar de percolação é definido como a concentração de carga na qual ocorre uma transição abrupta isolante-condutor no compósito. A partir desse ponto, as partículas de carga se encontram muito próximas ou em contato umas com as outras, formando ‘caminhos condutores’. De forma a reduzir custos e eventuais problemas que as cargas poderiam causar no processamento e nas propriedades mecânicas do polímero, o grande objetivo dos estudos dos CPCs tem sido a redução do limiar de percolação [1, 2]. Algumas técnicas utilizadas para isso, todas relacionadas à manutenção da morfologia do compósito, são o uso de blendas poliméricas, cargas condutoras híbridas, auxiliares de dispersão como líquidos iônicos, entre outras. De forma a proporcionar ao compósito alta condutividade, dispersão e distribuição adequadas da carga e forte adesão interfacial entre matriz e carga são primordiais [1-4]. Diferente de cargas reforçantes, é interessante a formação de pequenos aglomerados [1] para que a carga condutora se organize em forma de rede e possa ocorrer o transporte elétrico por suas partículas, conforme esquema apresentado na *Figura 1*.

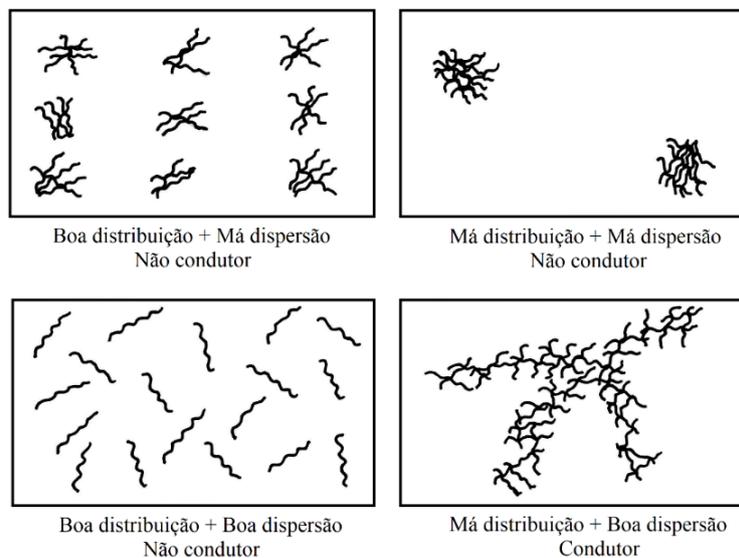


Figura 1 – Condição de distribuição e dispersão da carga para a condução elétrica

Dentre as aplicações dos CPCs destacam-se materiais antiestáticos, blindagem eletromagnética para dispositivos eletrônicos e adesivos condutores [1-3, 5]. Alguns desses materiais podem apresentar ainda propriedades piezelétricas (mudança na condutividade em função da deformação mecânica) e termoelétricas (mudança na condutividade em função da temperatura), o que possibilita sua aplicação em diferentes tipos de sensores [6].

1.2. Termoplásticos vulcanizados

Termoplásticos vulcanizados (TPV) são misturas poliméricas nas quais partículas de elastômero vulcanizado estão finamente dispersas em uma matriz termoplástica contínua. Eles são um tipo especial de termoplástico elastômero (TPE) que apresenta alta quantidade de elastômero ($\geq 50\%$) e combinam a elasticidade da borracha vulcanizada com a processabilidade e possibilidade de reciclagem do termoplástico [7-13]. A forma mais comum de obtenção dos TPVs é a partir da vulcanização dinâmica (VD), processo no qual é feita a cura da fase elastômero *in situ*, durante sua mistura com o termoplástico fundido. Na VD, apresentada na *Figura 2*, os polímeros são inicialmente misturados e então o agente de cura (enxofre, peróxido ou resinas fenólicas) é adicionado. A continuidade da mistura e progressiva reticulação do elastômero resultam na inversão de fases devido ao aumento da viscosidade da borracha, que se torna então a fase dispersa [7, 9, 10]. A inversão de fases leva a formação de uma ‘rede’ de partículas de borracha vulcanizada que interagem fisicamente umas com as outras, em ciclos reversíveis de aproximação e afastamento quando da aplicação de uma tensão. Essa morfologia confere aos TPVs propriedades superiores aos TPEs não vulcanizados, com destaque para as propriedades mecânicas (resistência à tração, deformação na ruptura e resistência à fadiga) e a maior estabilidade da morfologia, devido à cura do elastômero. Outras vantagens são o menor inchamento por óleos e maior resistência ao calor, que lhe proporciona maior utilidade a altas temperaturas [7, 9].

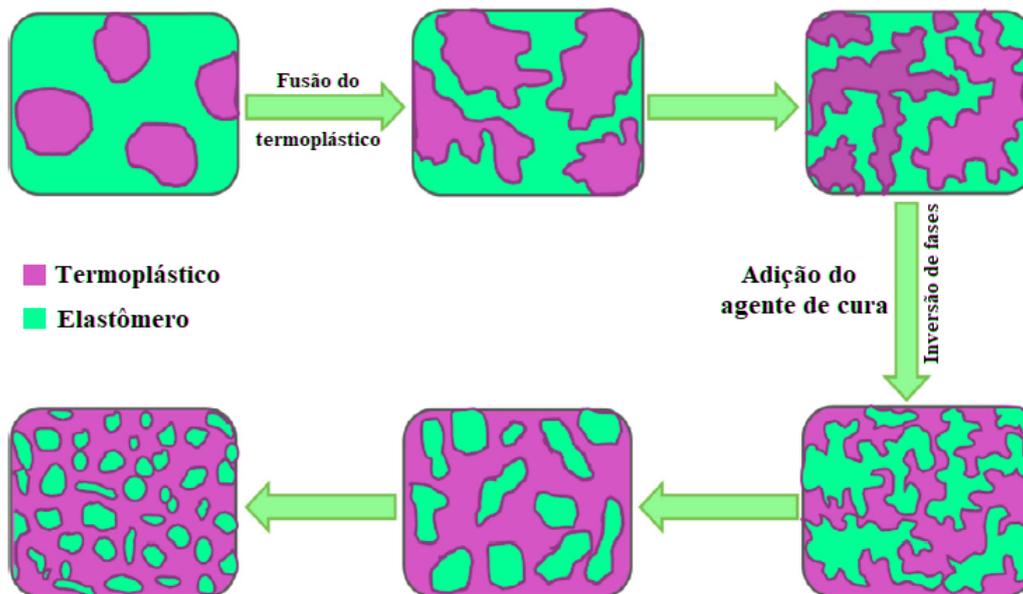


Figura 2 - Desenvolvimento da morfologia do TPV durante a vulcanização dinâmica
 Fonte: CHATTERJEE *et al.* (2016) [9] (adaptada)

De forma a produzir um TPV de utilidade e com boas propriedades, alguns aspectos devem estar em consonância. As energias superficiais semelhantes dos polímeros, relacionadas à compatibilização da blenda, assim como a compatibilidade da viscosidade do elastômero com a do termoplástico fundido contribuem para a dispersão do elastômero e construção da morfologia adequada. A natureza do agente de cura e a densidade de ligações cruzadas influenciam ainda nas propriedades mecânicas finais do material. As aplicações de destaque estão nas indústrias automotiva (cobertura do eixo de transmissão, tampas dos dutos de ar, amortecedores de vibração, juntas de vedação, revestimento de cabos de ignição) e eletroeletrônica (conectores, plugs e isolantes elétricos e eletrônicos, tampas condutoras), além da construção civil (pisos, coberturas, vedações, juntas de dilatação) e da área médica e alimentícia (rolhas de frascos, êmbolo de seringas, tubos médicos) [7-9, 11].

Ultimamente, devido aos apelos para proteção ambiental e utilização consciente dos recursos, principalmente os de origem fóssil, os TPVs têm recebido atenção especial [14]. Como apresentam propriedades mecânicas semelhantes ou até mesmo superiores às borrachas vulcanizadas tradicionais, eles são excelentes substitutos para tais materiais, já que sua principal vantagem é a possibilidade de reciclagem. Assim, os CPCs à base de TPV são capazes de agregar, em um único material, características elásticas, processabilidade, capacidade de reciclagem e propriedades condutoras. As várias facetas desses compósitos os tornam alternativas ideais para materiais complexos, que exigiriam

várias camadas para atingir a combinação sinérgica de tantas propriedades [15]. De forma a ampliar seu leque de aplicações, a incorporação de cargas tem sido amplamente estudada, visando a melhorar propriedades mecânicas (cargas reforçantes), condutoras (cargas condutoras) e térmicas (cargas retardantes de chama) [16-18].

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar os efeitos da vulcanização dinâmica, do momento da adição da carga, da proporção entre termoplástico e elastômero e da compatibilização nas propriedades mecânicas, elétricas e eletromagnéticas da mistura de polipropileno e borracha nitrílica. A combinação das boas propriedades físicas, químicas e térmicas e do fácil processamento do PP com a resistência a óleo e elasticidade da NBR conferem ao compósito final a combinação de uma gama de excelentes propriedades e a possibilidade de reciclagem.

2.1. Objetivos específicos

- ✓ Produção de compósito polimérico condutor à base de termoplástico elastômero e termoplástico vulcanizado de polipropileno e borracha nitrílica, carregado com nanotubo de carbono;
- ✓ Obtenção da curva de percolação do TPV condutor;
- ✓ Compatibilização da blenda PP/NBR;
- ✓ Variação da proporção entre os polímeros da blenda;
- ✓ Avaliação dos compósitos resultantes quanto à morfologia, às propriedades de tração, à reologia, às propriedades elétricas e às propriedades eletromagnéticas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TPVs condutores

O estudo dos TPVs condutores tem girado em torno dos fatores que influenciam a morfologia do compósito, já que ela é determinante para a eficiência da formação da rede condutora e, conseqüentemente, para as propriedades elétricas obtidas. A característica que diferencia os TPVs de compósitos condutores de matriz singular (com um único polímero) é a presença das partículas de borracha vulcanizada. Essas partículas desempenham papel importante na redução do limiar de percolação, já que exercem o *efeito de exclusão de volume* [15, 16, 19-23]. Devido às ligações cruzadas do elastômero vulcanizado, sua viscosidade é muito alta, impedindo a penetração da carga nessa fase, limitando o espaço que elas podem ocupar e reduzindo sua quantidade necessária para formação da rede condutora.

Por outro lado, em um TPV condutor, tanto a carga condutora quanto a fase elastômero podem ser consideradas partículas dispersas. E, assim como a carga condutora, as partículas de borracha vulcanizada também podem formar uma rede [14, 16, 20]. Neste caso, a fase elastomérica exerce o chamado *efeito de bloqueio* [19, 20], no qual as partículas de borracha, quando em grande quantidade, bloqueiam fisicamente a formação da rede de carga condutora.

WU *et al.* (2016) [20] utilizaram o conceito do efeito Payne para demonstrar a formação da rede dual de partículas dispersas em TPV de PP/EPDM, com alta concentração de borracha (60-80 %wt) carregado com nanotubos de carbono (CNT). A redução do módulo elástico (E') com o aumento da amplitude de deformação caracteriza a quebra de aglomerados e redes de partículas dispersas em matrizes de borracha e a diferença entre os valores de E' a baixas e altas deformações ($\Delta E'$) quantifica o efeito Payne [24]. Esse conceito foi estendido para o TPV, cuja matriz é termoplástica.

O efeito Payne é apresentado na *Figura 3*, na qual o PP puro foi comparado com o TPV sem carga condutora (0 wt%) e com amostras com adição gradativa de CNT. O $\Delta E'$ do TPV é maior que do PP puro devido à presença de uma rede elástica e macia de borracha. À medida que CNT é adicionado, o $\Delta E'$ aumenta com maior intensidade, indicando que sua rede, rígida, se torna cada vez mais densa, comprovando assim a presença de uma rede dual de partículas. Os autores observaram ainda que, devido ao

efeito de bloqueio causado pelas altas frações de elastômero, a condutividade elétrica do compósito continuava baixa ($2,5 \times 10^{-5}$ S/m), mesmo após o limiar de percolação.

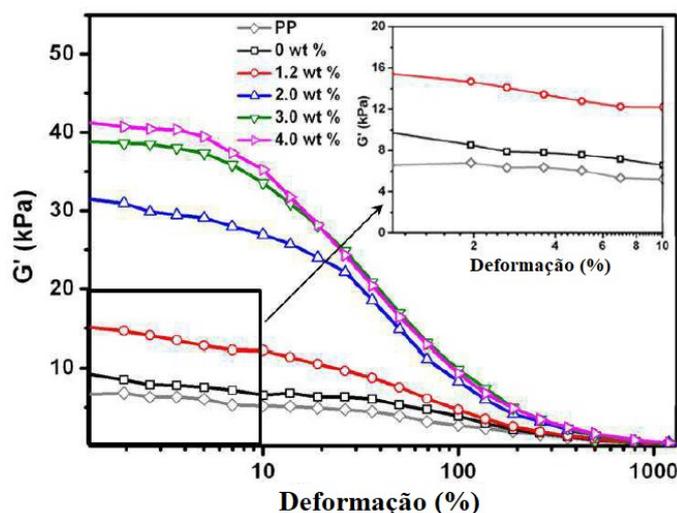


Figura 3 - Caracterização do Efeito Payne
Fonte: WU *et al.* (2016) [20] (adaptada)

Além da proporção entre termoplástico e elastômero, outros parâmetros influenciam as propriedades elétricas dos TPVs condutores. Os principais aspectos estudados, apresentados a seguir, estão relacionados à composição do compósito (tipos de polímeros, grau de cura do elastômero, tipos de carga condutora) e ao método de preparação (procedimento e parâmetros de mistura, uso de compatibilizantes). A influência de alguns desses parâmetros nas propriedades mecânicas também foi avaliada, já que o diferencial dos TPVs é a combinação de grande elasticidade com reprocessabilidade.

3.1.1. Tipos de polímeros

Considerando a morfologia típica de um TPV, no qual existem partículas de borracha dispersas em uma matriz termoplástica, há três localizações possíveis para a carga condutora [25]: 1) dispersa uniformemente na matriz termoplástica; 2) confinadas nas partículas de borracha; 3) depositada na interface das fases poliméricas. A sua localização será determinada pela qualidade de sua interação com os polímeros da blenda.

O TPV mais usado e mais estudado é a mistura de polipropileno (PP) com o copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) [14, 16, 17, 19, 20, 26-29]. Devido à boa compatibilidade dos polímeros, a mistura dispensa o uso de compatibilizantes e apresenta diversas aplicações [9, 10, 26], o que também motivou a industrialização de sua produção

no ano de 1981 [7,10]. As cargas condutoras, em geral, apresentam melhor interação com a fase EPDM [14, 16, 19]. MA *et al.* (2013 e 2016a) [14, 16] puderam comprovar esse fato quando observaram por microscopia a morfologia de um TPE de PP/EPDM carregado com negro de fumo (CB): a carga estava localizada na fase EPDM, já que a ausência de vulcanização permitiu a penetração da carga nesta fase. Quando no TPV, portanto, as partículas de CB tendem a se dispersar na matriz termoplástica devido ao efeito da exclusão de volume que, conforme já explicado, é causado pelo aumento da viscosidade da borracha quando vulcanizada, impedindo a penetração da carga condutora em seu domínio.

Outras blendas apolares exploradas foram as misturas com matriz de copolímero de etileno-octeno (EOC), um elastômero termoplástico, e borracha natural (NR) [21]; polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e dispersão ultrafina de nanopartículas de borracha vulcanizada comercial (UFRP) [22]; e reutilização de pó de borracha de pneu micronizado (PVR) em matriz de polietileno grafitizado com anidrido maleico (PE-MA) [23]. Apesar de os TPVs serem normalmente produzidos a partir da vulcanização dinâmica, também é possível a produção a partir da mistura de um termoplástico com partículas de borracha já reticuladas, como UFRP e PVR.

Blendas polares também foram estudadas, porém em menor extensão, como PP e borracha nitrílica (NBR) [15, 25, 30, 31], copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) e NBR [32] e copoliâmida (COPA) com borracha natural epoxidada (ENR) [33].

LE *et al.* (2006) [15], em seu estudo do TPV de PP/NBR/CB, observaram grande afinidade da carga com NBR, devido ao caráter polar dos dois componentes. CB se depositou na interface de fases, já que não consegue penetrar na fase NBR devido à sua alta viscosidade. Assim, para esse sistema, a formação de uma rede de partículas de borracha é necessária para a formação da rede condutora. Se a proporção elastômero/termoplástico for muito baixa, não há formação de rede, pois as partículas de borracha estão muito dispersas e não se tocam. Por outro lado, existe um limite de 70 wt% de NBR, a partir do qual ocorre predomínio do efeito de bloqueio do domínio elastomérico.

A inovadora medição *online* proposta pelos autores, esquematizada na *Figura 4*, permitiu a comparação da evolução da condutividade dos TPVs de PP/NBR e de PP/EPDM. O fator K, conforme explicado pelos autores, é um parâmetro de medida de condutividade online do polímero fundido e foi determinado a partir de um software específico, não citado. Para a obtenção dos dados, um eletrodo foi adaptado ao termopar

interno da câmara de mistura e suas paredes agiram como segundo eletrodo. Em PP/EPDM, a carga é distribuída na matriz termoplástica e sua condutividade atinge um patamar após a incorporação. Porém, em PP/NBR, à medida que a carga se deposita na interface, a condutividade volta a aumentar, destacando assim a superioridade do sistema PP/NBR comparado a PP/EPDM quanto à eficiência da morfologia na formação da rede condutora. ZHU *et al.* (2013) [25] mostraram que a condutividade de PP/NBR/CB continua a aumentar pois, à medida que aumenta a quantidade de carga adicionada, ela passa a se dispersar também na matriz termoplástica, interconectando as redes já formadas na superfície das partículas de NBR.

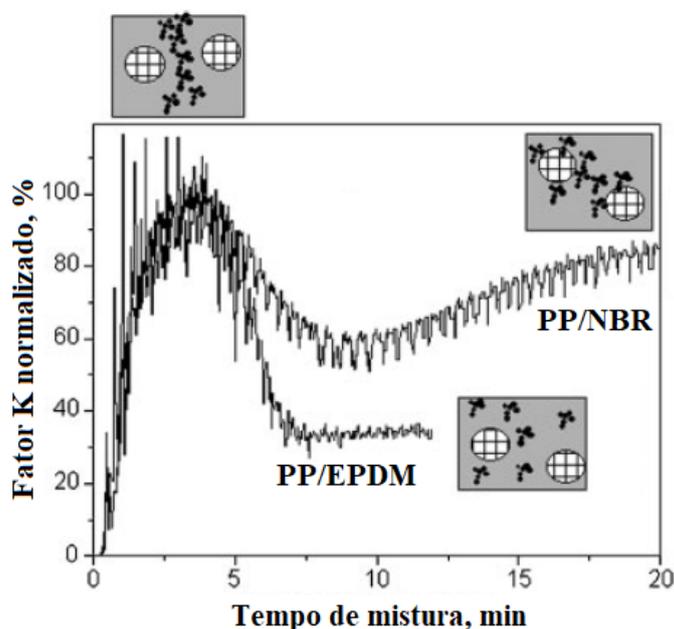


Figura 4 - Variação da condutividade durante incorporação da carga condutora
Fonte: LE *et al.* (2006) [15] (adaptada)

3.1.2. Tipos de cargas condutoras

As cargas mais comumente utilizadas são as de origem carbonácea, como negro de fumo (CB) [14-17, 19, 21], nanotubo de carbono (CNT) [20, 22, 23, 25, 26, 28, 33], grafite [27] e grafeno [29]. Normalmente, as cargas condutoras são utilizadas individualmente, porém também foi explorado um sistema híbrido, de CNT e grafeno [29]. Também a Polianilina (PAni) foi utilizada como carga para produção de compósito semi-condutor [32].

Devido às diferenças de morfologia e energia superficial, cada carga apresenta sua própria faixa de limiar de percolação. CB é a carga mais utilizada por ser abundante (o que reduz seu preço) e apresentar, além de condutividade, efeito de reforço [14]. CNT,

por outro lado, apresenta menores limiares de percolação que CB [33], já que possui alta razão de aspecto (razão entre largura e altura), o que possibilita atingir o limiar e percolação a baixas concentrações [20, 26]. Foi com CNT, inclusive, o menor limiar de percolação já reportado em TPVs condutores à base de poliolefinas apolares: 0,37 wt%, para uma resistividade de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [29]. O CNT é uma das cargas que tem sido mais estudada, não somente no campo dos TPVs condutores, devido à sua alta condutividade e propriedades térmicas e mecânicas [26].

LI *et al.* (2018) [29] exploraram a sinergia de duas cargas condutoras nas propriedades elétricas e térmicas de TPV de PP/EPDM, carregado com CNT e grafeno funcionalizado (FGS). Apesar de o menor limiar de percolação ter sido obtido somente com CNT (0,37 wt%), o sistema híbrido de cargas, com 0,5 wt% CNT e variando a quantidade de FGS, apresentou menores resistividades que os compósitos com as duas cargas individualmente, conforme observado na *Figura 5*. Isso se deve à combinação da morfologia das duas cargas: as camadas em forma de placa do FGS foram interconectadas pelos tubos compridos do CNT. Além disso, a combinação das cargas teve efeito positivo na condutividade térmica e, conseqüentemente, na temperatura de degradação no ponto máximo de perda de massa dos compósitos. As altas condutividade térmica e área superficial das cargas auxiliam na dissipação de calor na superfície do TPV, elevando sua resistência térmica.

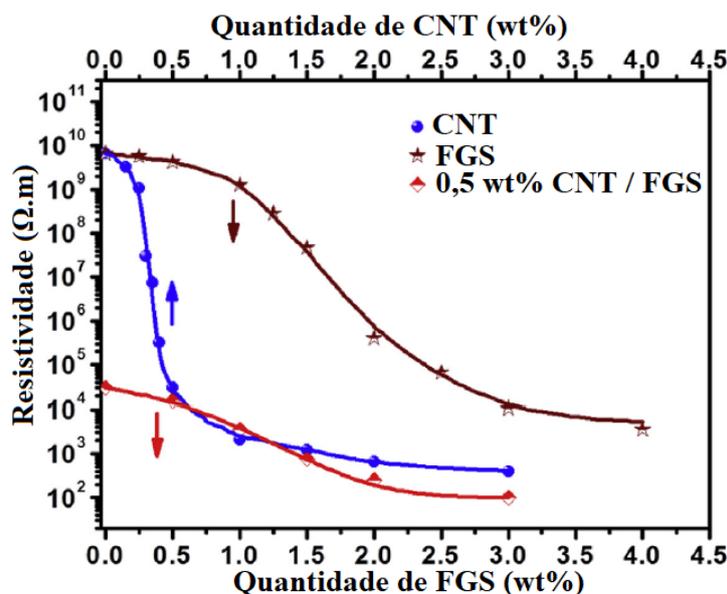


Figura 5 - Resistividades em função da composição de CNT, FGS e do sistema híbrido

Fonte: LI *et al.* (2018) [29] (adaptada)

A polianilina (PAni), dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA), foi utilizada por SOUSA JR. *et al.* (2007) [32] como carga condutora no TPV de EVA/NBR. PAni é um polímero intrinsecamente condutor, que apresenta alta condutividade e boa estabilidade a calor. Sua característica condutora é manifestada na presença de um agente dopante (doador ou receptor de elétrons), transformando a molécula de PAni em um íon orgânico e permitindo o fluxo de elétrons [34, 35]. O limiar de percolação foi obtido a 0,2 wt% PAni e a resistividade de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ está dentro da faixa de materiais semicondutores. Além disso, como a fase termoplástica tem maior contribuição para a dureza do compósito, a redução dessa propriedade com a adição de PAni indica que a carga se localizou na matriz, pois DBSA tem efeito plastificante. Assim, além da condutividade elétrica, PAni também é capaz de regular a flexibilidade do compósito.

3.1.3. Grau de cura do elastômero

Conforme já abordado, as partículas de borracha vulcanizada apresentam efeito de exclusão de volume, o que contribui para redução do limiar de percolação de um TPV comparado a um TPE [14, 16, 26]. Esse comportamento pode ser observado na *Figura 6.a*. A maior afinidade das cargas condutoras por elastômeros como EPDM [14, 16, 26] e NBR [15], em matriz de PP, leva ao aprisionamento da carga no domínio da borracha, dificultando a formação da rede condutora nos TPEs. Assim, diferentes mecanismos levam a formação da rede condutora nos dois compósitos: no TPE, a dupla percolação, da fase elastômero e da carga; e no TPV, o efeito da exclusão de volume, que impede a dispersão da carga na fase elastômero (*Figura 6.c*).

A cura parcial do elastômero também provoca encapsulamento da carga condutora, como mostrado na *Figura 6.b*. MA *et al.* (2016a) [14] produziram TPVs contendo diferentes concentrações de agente de cura (2, 4 e 6 wt%) e mostraram que, quando em baixas concentrações do agente, houve aumento do limiar de percolação.

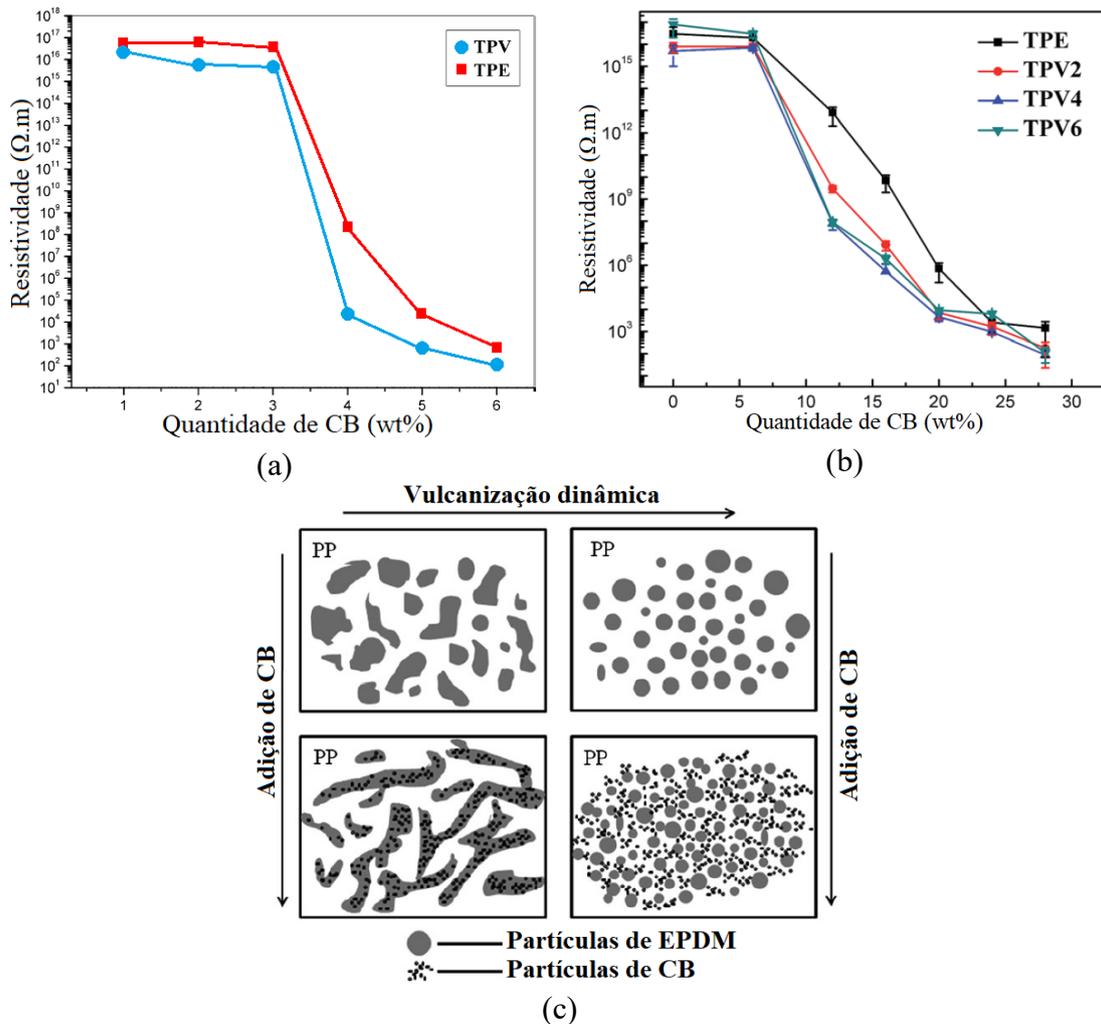


Figura 6 - (a) Resistividade comparada de TPE e TPV; (b) Limiar de percolação em função da quantidade de agente de cura adicionado; (c) Morfologia esquemática das misturas de TPV e TPE

Fontes: (a), (c) MA *et al.* (2013) [16]; (b) MA *et al.* (2016) [14] (adaptadas)

3.1.4. Métodos de processamento

O procedimento de preparação do TPV condutor e os parâmetros de processamento da mistura dependem não somente dos polímeros escolhidos, mas também da carga condutora e têm influência direta nas propriedades finais do compósito. Conforme já descrito, o procedimento básico de produção do TPV consiste na fusão do termoplástico em uma câmara de mistura, seguida da adição do elastômero e do agente de cura, para realização da vulcanização dinâmica.

A principal variável explorada no procedimento de preparação dos TPVs condutores é o momento em que a carga condutora é adicionada: antes ou depois da vulcanização dinâmica [15, 21-23, 25-29, 32-36]. Como as cargas condutoras apresentam maior afinidade por elastômeros como EPDM e NBR, em detrimento da matriz

termoplástica, geralmente de PP, a vulcanização dinâmica na presença da carga tende a causar seu aprisionamento no domínio da borracha, aumentando o limiar de percolação [26, 27]. Dependendo ainda da fração de elastômero e da forma de processamento, algumas partículas de carga podem ficar confinadas entre aglomerados de borracha, devido à destruição desses aglomerados e reaglomeração durante o processamento [20].

Outro parâmetro importante e muito relatado é o tempo de processamento da carga [15, 26-28, 33], que apresenta influências diferentes para cada tipo de carga estudada. Cada uma tem seu tempo de processamento ideal, já que o cisalhamento promovido pelos rotores da câmara de mistura causa mudanças na estrutura física de suas partículas. O aumento do tempo de processamento da carga tende a reduzir o limiar de percolação, pois permite a quebra de aglomerados muito grandes e melhora sua distribuição pelo compósito [15, 26, 28, 33]. Porém, dependendo da intensidade do cisalhamento, algumas podem ter suas partículas quebradas ou muito esfolheadas, como é o caso do CNT [26] e do grafite expandido [27]. Assim a interconexão dessas partículas é dificultada, prejudicando a formação da rede condutora.

MIN & KIM (2010) [26] observaram no sistema PP/EPDM/CNT que, quando a carga é adicionada antes da vulcanização, a formação da rede condutora não é tão efetiva quanto se a carga for adicionada após a VD. Além disso, constataram que o aumento da velocidade do rotor na mistura dos polímeros gera dois efeitos na condutividade elétrica: 1) aumento da dispersão da carga, o que aumenta a condutividade; e 2) diminuição do tamanho das partículas de CNT, o que reduz a condutividade, existindo, portanto, um tempo ideal de mistura para obtenção de propriedades elétricas ótimas.

Tabela 1 – Descrição das amostras preparadas por mistura no estado fundido [27]

Amostra	Descrição	Razão mássica PP-MA / EG
TPV-Ref	Santoprene™ + PP-MA	-
TPV-m1	Santoprene™ + MB 1	1
TPV-m3	Santoprene™ + MB 3	3
TPV-d	Santoprene™ + PP-MA + EG	3
TPV-DV-Ref	PP + EPDM + PP-MA + sistema de cura	-
TPV-DV	PP + EPDM + PP-MA + EG + sistema de cura	3

RANJBAR *et al.* (2012) [27] prepararam diferentes amostras de TPV de PP/EPDM carregado com grafite expandido (EG). As amostras preparadas estão descritas na *Tabela 1*. Em algumas delas, foi usado um masterbatch (MB) de EG com PP-MA, cuja proporção

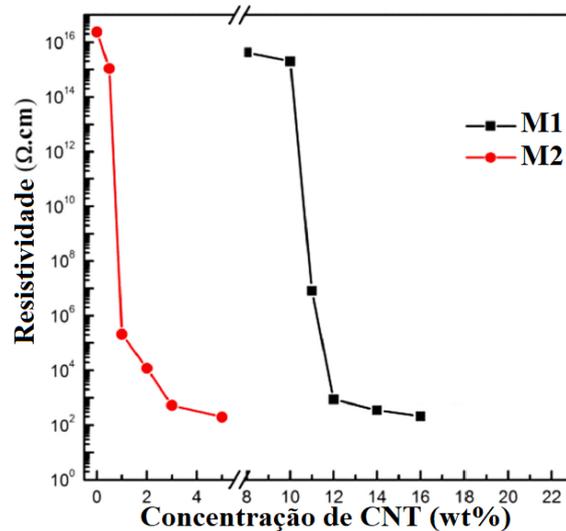
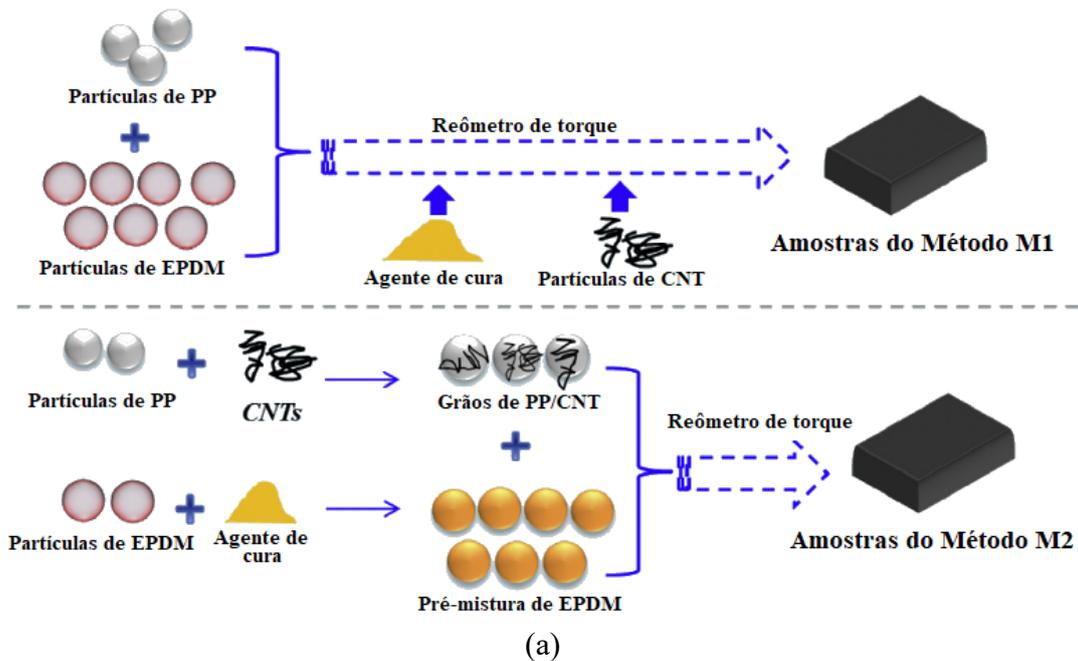
entre os componentes se encontra na segunda coluna da *Tabela 1*. Santoprene™ é o nome de um TPV comercial de PP/EPDM (35-38 wt% EPDM). Assim, as amostras com Santoprene™ já estão vulcanizadas, enquanto as outras foram vulcanizadas na presença da carga condutora.

A análise morfológica mostrou que as amostras TPV-m1 e TPV-m3 apresentaram menores tamanhos de aglomerados e melhor dispersão da carga condutora que TPV-d, devido ao maior tempo de processamento do grafite. Além disso, na amostra TPV-DV, vulcanizada após a adição do EG, a carga se encontra encapsulada na fase EPDM. Essas morfologias tiveram influência direta na condutividade elétrica das amostras. A amostra TPV-d apresentou o menor limiar de percolação, enquanto a melhor separação das nanocamadas do grafite, observada em TPV-m3, resultou no maior limiar de percolação das amostras previamente vulcanizadas. Esse resultado reitera a importância dos aglomerados de carga para a construção da rede condutora, conforme já citado [1]. Já o encapsulamento de EG (TPV-DV) resultou no maior limiar de percolação das seis amostras, demandando maior quantidade de carga para construção da rede.

LE *et al.* (2006) [15] também observaram que o aumento do tempo de mistura foi benéfico para a condutividade do TPV de PP/NBR/CB, já que reduziu os tamanhos de aglomerados de CB e proporcionou mais tempo para ele migrar e se depositar na interface.

MATCHAWET *et al.* (2017) [33] compararam os momentos da adição da carga na produção do TPV de COPA/ENR/CNT, antes (BDV) ou após a vulcanização dinâmica (ADV) e também identificaram que a presença da carga durante a vulcanização dinâmica leva ao aprisionamento parcial de suas partículas na fase elastômero curado. Porém, o efeito desse aprisionamento na condutividade elétrica do compósito foi oposto ao já reportado [26, 27]: BDV apresentou maior condutividade, o que foi atribuído ao maior tempo de processamento da carga, melhorando sua distribuição e dispersão.

MA *et al.* (2016b) [28] prepararam TPV de PP/EPDM/CNT, de forma a ativar a sensibilidade a tração dessas propriedades. Um esquema dos dois métodos de processamento propostos é apresentado na *Figura 7.a*. No método M1, é feita a vulcanização dinâmica antes da adição da carga condutora; no método M2, o PP é primeiramente misturado ao CNT enquanto, paralelamente, o EPDM é misturado ao agente de cura. As duas masterbatch são misturadas e ocorre então a vulcanização dinâmica.



(b)

Figura 7 - (a) Descrição dos métodos de preparação de amostras; (b) Curvas de percolação de M1 e M2
 Fonte: MA *et al.* (2016) [28] (adaptadas)

Os métodos de processamento foram comparados quanto à morfologia e propriedades mecânicas, sem a adição da carga condutora. M1 apresentou menor tamanho de partículas de EPDM, resultando em uma rede mais densa. Isso porque, em M2, a VD se dá de forma mais rápida devido ao maior grau de homogeneização entre EPDM e o agente de cura, havendo, portanto, menos quebra das partículas de EPDM. M1 também apresentou maiores tensão na ruptura e módulo elástico que M2. Devido ao menor tamanho de partículas de EPDM, a camada de termoplástico entre elas é mais fina, levando a uma pseudo-continuidade da fase borracha. Esse aspecto também influenciou

na dispersão do CNT em M1, que se apresentava mal disperso em uma rede desorientada. Por outro lado, M2 apresentava ausência de agregados da carga, que se encontrava bem dispersa na forma de flocos mais soltos, resultando em menor limiar de percolação (Figura 7.b).

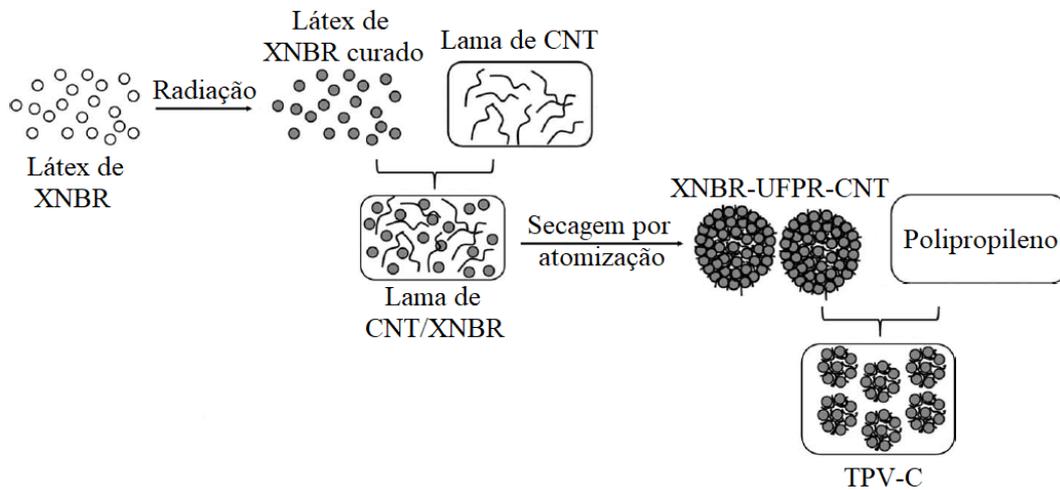


Figura 8 - Processo de obtenção do TPV-C
 Fonte: ZHU *et al.* (2013) [25] (adaptada)

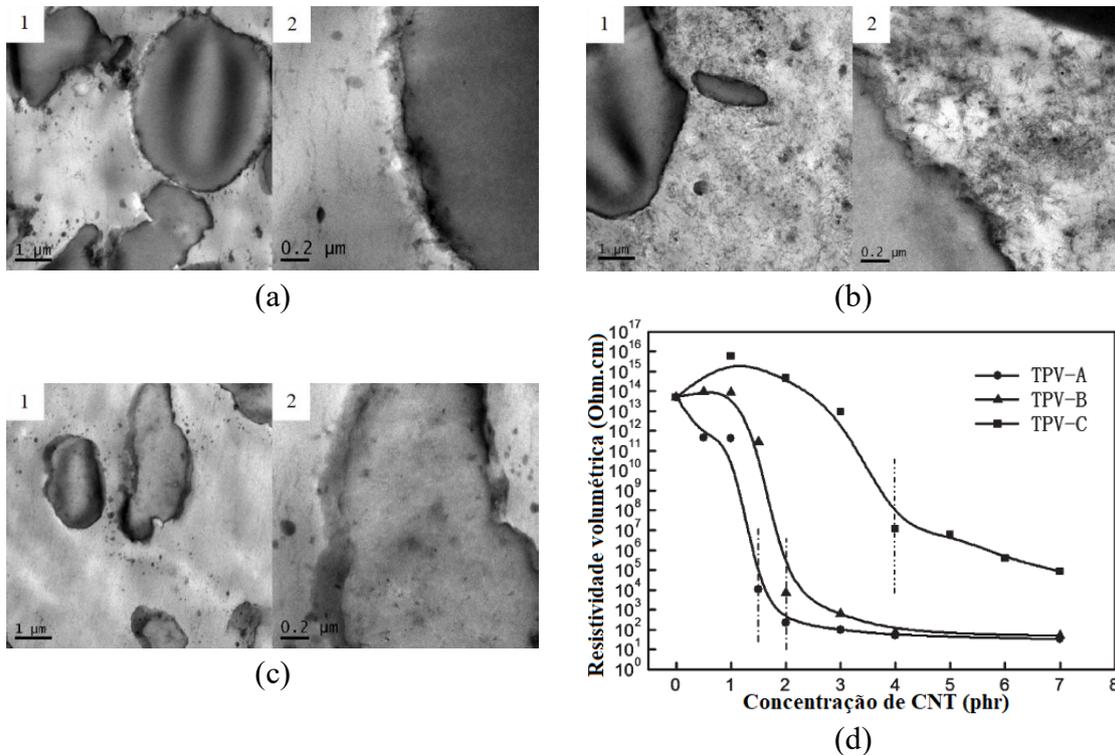


Figura 9 - (a), (b), (c) Microscopias eletrônicas dos TPVs A, B e C, respectivamente;
 (d) Curva de percolação dos compostos
 Fonte: ZHU *et al.* (2013) [25] (adaptadas)

ZHU *et al.* (2013) [25] prepararam TPVs de PP/NBR carregados com CNT, apresentando os três tipos de morfologias possíveis: A) CNT depositado na interface, obtido pela simples mistura de PP, NBR e CNT; B) CNT disperso na matriz termoplástica, obtido pela mistura de PP-MA, NBR e CNT; e C) CNT encapsulado na borracha, obtido a partir da mistura prévia de CNT com NBR na forma de látex e secagem por atomização, cujo procedimento de preparo está esquematizado na *Figura 8*. As morfologias dos compósitos, apresentadas na *Figura 9*, confirmam as localizações da carga condutora. Conforme já comentado, o menor limiar de percolação (*Figura 9.d*) foi obtido no TPV-A pois, após a saturação da interface, a carga passa a se dispersar na matriz termoplástica, interconectando as redes já formadas na superfície das partículas de borracha.

3.1.5. Uso de compatibilizantes

As poliolefinas (PP e PE) grafizadas com anidrido maleico são o principal agente compatibilizante usado nos TPVs condutores, já que a matriz termoplástica é, na maioria das vezes, de PP. KAZEMI *et al.* (2018) [23] identificaram que o anidrido maleico é capaz de reagir com ligações C=C presentes na superfície de borrachas diênicas, promovendo a compatibilização do termoplástico com o elastômero. Esse comportamento foi observado a partir da redução da intensidade do pico de FTIR do anidrido maleico após a adição de partículas de pneu ao PE-MA, e havia sido observado na literatura [36].

Em geral, esses compatibilizantes podem auxiliar na melhor distribuição das cargas condutoras, facilitando a formação da rede [27]. Segundo ZHU *et al.* (2013) [25], o PP-MA possibilitou a dispersão do CNT na matriz termoplástica, em um TPV de PP-MA/NBR. Por outro lado, na blenda de PP/NBR, o uso de PP-MA como agente compatibilizante é prejudicial para formação da rede condutora, como observado por LE *et al.* (2006) [15], já que reduz o tamanho das partículas do elastômero. Como a carga se deposita na interface de fases, o aumento da área superficial das partículas de borracha exige maior quantidade de carga para formação da rede condutora.

MATCHAWET *et al.* (2017) [33] avaliaram o uso de líquidos iônicos (IL) nas propriedades elétricas, dielétricas e de relaxação de tensão do TPV de COPA/ENR/CNT e o IL teve influência em todas as propriedades testadas. Por aumentar a polarização, o IL levou a um aumento da permissividade das amostras a baixas frequências, porém, não afetou a perda dielétrica de forma considerável, devido ao seu pouco efeito na

condutividade elétrica. Apresentou também efeito plastificante, pois aumentou a relaxação dos compósitos. Por outro lado, se sua quantidade for muito grande, ele pode exercer efeito contrário, devido à aglomeração de suas partículas. A separação dos dois picos do espectro de relaxação ficou mais evidente: à temperatura mais baixa, referente à quebra de redes carga-carga; e à temperatura mais alta, referente à relaxação devido à fusão de COPA e amolecimento de ENR. Isso leva a crer que IL, como concluíram os autores, além do efeito lubrificante, também causa maior separação das fases.

3.1.6. Propriedades mecânicas

A adição de partículas rígidas de carga condutora a uma matriz termoplástica reduz sua capacidade de recuperação, devido à concentração de tensão na interface carga-polímero e da deformação irreversível sofrida pela matriz. Por outro lado, quando adicionada a fase elastômero a este sistema (TPV), a deformação elástica das partículas de borracha promove a redução da deformação da matriz e aumento na capacidade de recuperação do compósito [23].

A presença das cargas condutoras pode influenciar as propriedades mecânicas dos TPVs não somente porque seus aglomerados de partículas e tensão interfacial com os polímeros podem resultar em pontos de concentração de tensão no material, tornando-o mais frágil, mas também porque interferem na cristalização da matriz termoplástica [14, 21, 23]. A carga tem efeito de redução do grau de cristalinidade do termoplástico, pois reduz a tensão interfacial entre os polímeros e dificulta o crescimento de cristais [21]. Além disso, as duas fases dispersas (borracha e carga condutora) reduzem a mobilidade das cadeias termoplásticas. Por outro lado, a carga exerce efeito de nucleação heterogênea, o que aumenta a perfeição dos cristais formados [14, 23].

MA *et al.* (2014) [17] compararam testes de resistência a tração de amostras de TPV e TPE à base de PP/EPDM e EPDM puro, todas com a mesma quantidade de CB (*Figura 10*). Foi comprovada a superioridade do TPV, sendo seu módulo a 300% cerca de 230% maior que do TPE e 390% maior que do EPDM. A adição de uma fase rígida ao EPDM e a cura da borracha foram os responsáveis por esse salto de resistência. Por outro lado, a resistência a compressão do TPV no mesmo nível que a do EPDM mostrou que o TPV não perdeu a característica de material borrachoso.

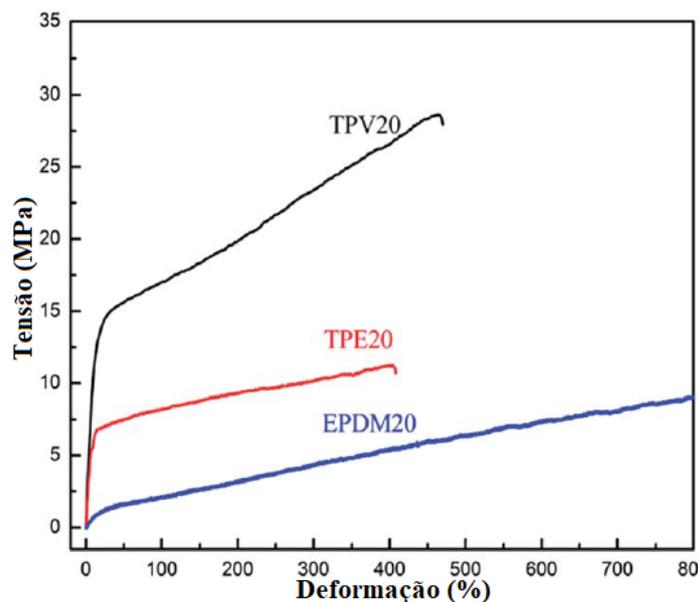


Figura 10 - Resultado do teste de resistência a tração
 Fonte: MA *et al.* (2014) [17] (adaptada)

DEY *et al.* (2015) [21] observaram, no sistema EOC/NR/CB, que a adição gradual da carga condutora causou progressiva redução do grau de cristalinidade de EOC, influenciando em suas propriedades mecânicas. Foi observado também o aumento do módulo e redução da deformação na ruptura, uma vez que o sistema passa a apresentar heterogeneidade molecular com a presença de NR. Entretanto, não houve o esperado aumento de resistência a tração. Concluiu-se então haver dois fenômenos em competição: efeito de reforço da carga no compósito e a redução da cristalinidade de EOC, provocada pela presença da carga. Além disso, mesmo que não observado experimentalmente, os autores também levantaram a possibilidade de redução da condutividade do compósito quando da adição de uma grande quantidade de carga condutora, pois a redução da cristalinidade da matriz acarreta uma expansão em seu volume, já que há predomínio de fase amorfa, o que reduziria a pressão de contato entre as partículas da rede condutora.

3.1.7. Propriedades termoelétricas e piezelétricas

As propriedades termoelétricas podem ser descritas pelos efeitos PTC (*Positive Temperature Coefficient*), no qual a condutividade diminui com o aumento da temperatura, e NTC (*Negative Temperature Coefficient*), no qual a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. De acordo com TIAN *et al.* (2010) [19], compósitos poliméricos condutores geralmente apresentam PTC, devido à expansão e contração térmicas que os polímeros sofrem durante o aquecimento e resfriamento, e isso

leva a destruição e posterior reconstrução da rede condutora. Porém, quando a matriz é um TPV, o efeito NTC se manifesta. A fase elastômero expande mais intensamente que a matriz termoplástica e isso ajuda a manter conectada a rede condutora. Ainda observado pelos autores, a altas temperaturas, as partículas do elastômero tendem a se aglomerar, o que reduz a condutividade do compósito. A aglomeração também é observada nas partículas de carga a temperaturas mais altas, o que aumentaria a condutividade do compósito. A agregação competitiva leva a uma estabilidade das propriedades elétricas finais do compósito no estado fundido.

Por outro lado, MA *et al.* (2014) [17] observaram que a resistividade elétrica dos compósitos de PP/EPDM/CB aumentou bruscamente com o aumento da temperatura, caracterizando o efeito PTC, que foi atribuído à quebra da rede condutora pela expansão do PP. A discrepância nos resultados dos dois trabalhos pode ser devido às diferentes proporções elastômero/termoplástico usadas, sendo a de TIAN *et al.* 70:30 e a de MA *et al.* 50:50. Assim, com menor quantidade de borracha, sua expansão térmica não contribuiu tanto para manter a rede condutora conectada com o aumento da temperatura. No resfriamento, a redução da resistividade apresentou maior intensidade após a temperatura de cristalização do PP. Esse fenômeno foi justificado pela contração de volume causada pela cristalização do termoplástico, expulsando as partículas de CB para sua região amorfa e permitindo a reconstrução de sua rede (*Figura 11*).

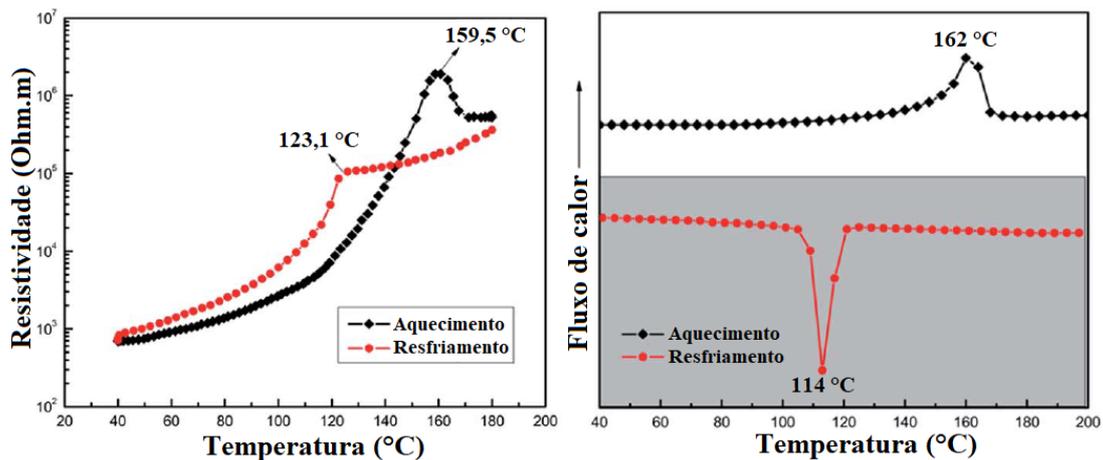


Figura 11 - Temperaturas dos picos de resistividade confrontados com as temperaturas de fusão e cristalização identificadas no DSC
 Fonte: MA *et al.* (2014) [17] (adaptadas)

A variação da condutividade elétrica quando da aplicação de uma tensão pode ser explicada pela destruição da rede condutora, que é estirada e sofre rupturas em sua estrutura, reduzindo sua capacidade de condução [28]. Os dois métodos de preparação do

TPV de PP/EPDM/CNT, descritos por MA *et al.* (2016b) [28], foram desenvolvidos de forma a ativar a sensibilidade a tração dos compósitos: a resistividade de M2 foi independente da deformação até deformação de 100%, fato atribuído à ausência de deformação plástica em PP e à estabilidade da rede de CNT. Quanto a M1, sua resistividade foi altamente linear com o aumento da deformação, devido à destruição das redes condutoras durante o estiramento. Para ilustrar o comportamento sensor dos compósitos, a *Figura 12* apresenta um esquema da morfologia no estiramento. Os dois métodos de processamento também resultaram em uma rede condutora estável, visto que, após 50 ciclos de deformação e recuperação, as amostras não apresentavam variação em suas propriedades elétricas.

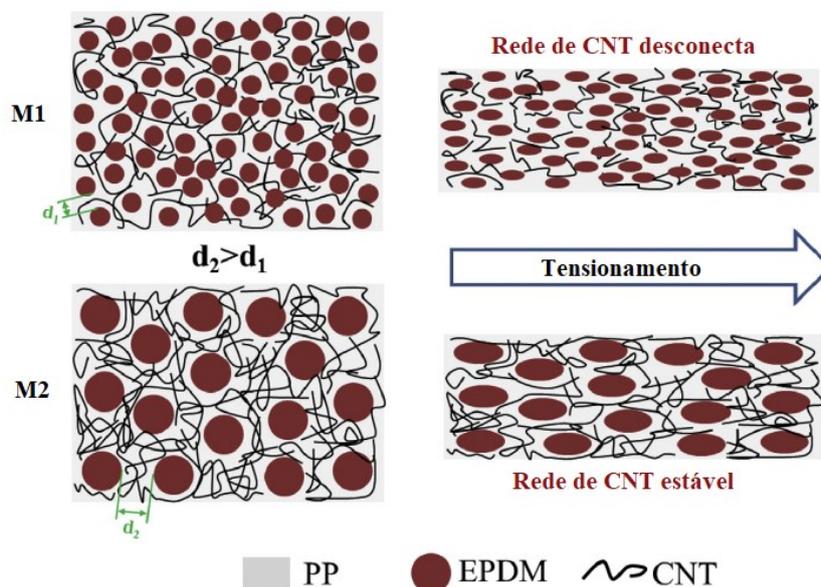


Figura 12 - Morfologia esquemática durante estiramento
 Fonte: MA *et al.* (2016) [28] (adaptada)

3.2. Materiais

3.2.1. Polipropileno

O polipropileno (ou polipropeno) é o termoplástico de maior importância e crescimento atualmente [37, 38]. Ele começou a ser produzido industrialmente em 1954 [38] e em 2018, 25% de toda produção mundial de polímeros correspondeu à de PP [39]. Sua estrutura química é apresentada na *Figura 13*.

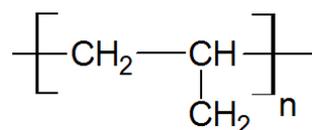


Figura 13 - Estrutura do PP

O PP pode apresentar três isômeros conformacionais, dependendo da posição do grupo lateral metil. A *Figura 14* esquematiza a configuração de cada isômero. O PP isotático (i-PP), também chamado de PP cristalino, é o de maior importância industrial, já que a regularidade de sua cadeia confere a possibilidade de cristalização. O PP atático (a-PP), ou PP amorfo, é um subproduto da produção do i-PP e, apesar de ser fisicamente mole e pegajoso, pode ser usado na produção de adesivos e selos de vedação [40, 41].

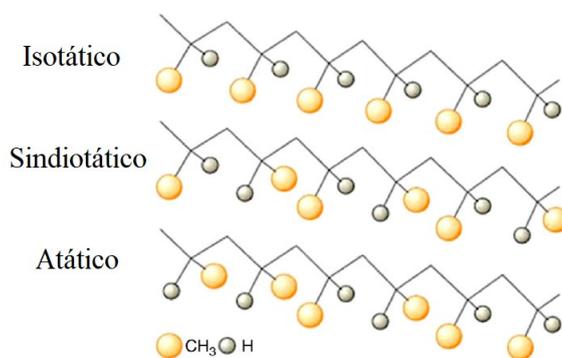


Figura 14 - Isômeros conformacionais do PP
Fonte: KUTZ (2017) [41] (adaptada)

O i-PP se destaca pelo baixo custo de produção, boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas a temperatura ambiente, além de ser facilmente processado e reciclado, devido ao seu baixo ponto de fusão. Por outro lado, é um polímero rígido e que demanda a utilização de aditivos para prolongar a vida útil de seus artefatos [38, 40, 42, 43]. É utilizado em diversos ramos da atividade humana, como a área industrial, indústria automotiva, construção civil, produção de embalagens e brinquedos, componentes elétricos, suturas, fibras e móveis [37, 42-44]. Ele ainda se destaca pois pode ser esterilizado em autoclave [44]. A *Tabela 2* apresenta algumas propriedades do i-PP.

O polipropileno pode ser utilizado tanto puro quanto na forma de copolímero. Seu copolímero mais comum é o copolímero aleatório de etileno/propileno (*Figura 15*). Ele é produzido a partir da polimerização do propileno na presença de baixas concentrações de etileno (até 7%). Os monômeros de etileno agem, na cadeia principal, como falhas em sua regularidade, o que leva a redução do grau de cristalinidade do polímero. A consequência disso em suas propriedades é um leve aumento da resistência ao impacto,

já que ele fica mais flexível e redução do ponto de fusão, o que facilita o processamento [40].

Tabela 2 – Algumas propriedades do i-PP

Fonte: WYPYCH (2016) [44]	
Propriedades físicas	
Massa específica (20 °C), g.cm ⁻³	0,90 – 0,91
Taticidade, %	90,5 – 99,5
Grau de cristalinidade, %	29 - 75
Temperatura de transição vítrea, °C	-10
Temperatura de fusão, °C	157 - 171
Temperatura de degradação, °C	240
Constante dielétrica a 1000 Hz / 1 Hz	2,2 – 2,3
Resistividade volumétrica, Ω.m	10 ¹⁴ – 10 ¹⁵
Resistência química	Ácidos (diluídos e concentrados), álcoois, álcalis, graxas e óleos, cetonas, ésteres
Não resistente a	Hidrocarbonetos (alifáticos, aromáticos e halogenados)
Bons solventes	1,2,4-triclorobenzeno, decalina, hidrocarbonetos halogenados, cetonas alifáticas, xileno (todos acima de 80 °C)
Propriedades mecânicas e reológicas	
Resistência a tração, MPa	30
Módulo de tração, MPa	825
Alongamento, %	90 - 500
Módulo de flexão, MPa	1150 – 1570
Resistência ao impacto (Izod, 23 °C), J.m ⁻¹	25 - 39
Viscosidade do fundido (taxa de cisalhamento 0 s ⁻¹), kPa.s	2,9 – 9,9

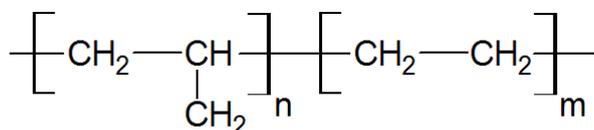


Figura 15 - Estrutura do copolímero etileno/propileno

3.2.2. Borracha nitrílica

A borracha nitrílica, ou borracha acrilonitrila-butadieno, é um copolímero randômico de acrilonitrila e butadieno, cuja estrutura é apresentada na *Figura 16*. O butadieno confere elasticidade e a acrilonitrila, resistência a derivados de petróleo, como

óleos, combustíveis e graxas em ampla faixa de temperatura [44-48]. O aumento do teor de acrilonitrila também proporciona um aumento da polaridade do polímero, bem como de sua temperatura de transição vítrea. Porém, reduz sua flexibilidade a baixas temperaturas, já que, além de aumentar T_g também reduz o teor de butadieno no material [49, 50].

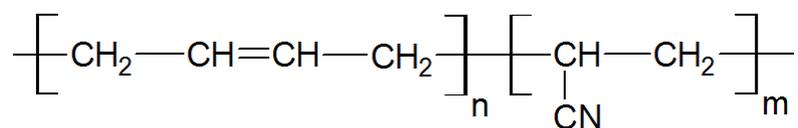


Figura 16 - Estrutura da NBR

Fonte: Polymer Properties Database [51]

A NBR consiste de uma família de borrachas, já que a razão entre os monômeros pode variar, o que também define suas propriedades [48]. Ela é comumente classificada de acordo com o teor de acrilonitrila, de acordo com a *Tabela 3*. Apresenta baixo custo, boa processabilidade e alta resistência a abrasão. Porém, as condições ambientais e de operação são determinantes para sua durabilidade. Fatores como radiação solar, umidade e altas temperaturas têm ação direta nas insaturações da cadeia principal, levando a sua degradação [46]. Baixas temperaturas e solicitações mecânicas também causam redução do tempo de vida útil da NBR. Algumas de suas propriedades estão listadas na *Tabela 4*.

Tabela 3 – Classificação da NBR de acordo com o teor de acrilonitrila

Fonte: GRISON (2010) [45]	
Baixo teor	< 30%
Médio teor	> 30% e < 40%
Alto teor	> 40%

Devido a sua resistência a derivados de petróleo, a principal aplicação da NBR está relacionada a serviços que envolvem o contato direto com esse tipo de fluido, como vedação industrial (selos, gaxetas, encapamento de cabos). É usada ainda na fabricação de mangueiras (automotivas e industriais) e solas de sapatos. No ramo médico também constitui bombas (de sangue, diálise e insulina), seringas, balões de angioplastia e diafragmas [44, 46, 47].

Tabela 4 – Algumas propriedades da NBR

Fonte: WYPYCH (2016) [44]	
Propriedades físicas	
Massa específica (20 °C), g.cm⁻³	0,92 – 1,01
Temperatura de transição vítrea, °C	-60 – -10
Temperatura de degradação, °C	> 200
Faixa de temperatura de serviço, °C	-45 – 125
Resistência química	Ácidos (diluídos e concentrados), álcoois, bases, hidrocarbonetos alifáticos, graxas e óleos
Não resistente a	Hidrocarbonetos aromáticos ou halogenados, ésteres, cetonas
Bons solventes	Butanona/isopropanol, ciclohexano/MEK (1:1)
Propriedades mecânicas e reológicas	
Módulo de elasticidade, MPa	20,1 – 29,4
Alongamento, %	300 – 600
Dureza shore A	25 – 95
Viscosidade de Mooney	30 – 120

3.2.3. Blenda PP/NBR

O objetivo da mistura de dois polímeros é obter um material que combine sinergicamente as propriedades dos componentes puros. No caso da blenda PP/NBR, o intuito é combinar a resistência a óleo e as propriedades elastoméricas da NBR com a resistência química e térmica, baixa viscosidade e facilidade de processamento do PP [52-56]. Entretanto, devido à diferença de polaridade dos dois polímeros, resultando em grande diferença de energia superficial [57], a compatibilização se faz necessária, e ela tem sido o principal foco das pesquisas sobre a blenda [49, 50, 52, 55-57]. Ainda, a vulcanização dinâmica e seus efeitos nas propriedades do material final também é um assunto muito estudado [54, 57, 58, 59].

A compatibilização de PP/NBR promove melhora nas propriedades mecânicas (resistência a tração e deformação na ruptura) [56, 57], na resistência a óleo [49, 52] e na processabilidade (redução da viscosidade) [52]. Promove também redução do grau de cristalinidade do PP [50, 55], porém aumento da taxa de cristalização [55], já que as partículas de NBR não só se tornam agentes de nucleação heterogênea, mas da mesma forma reduzem a mobilidade das moléculas de PP, reduzindo o tamanho dos cristais. A compatibilização pode ser feita com PP-MA [49, 58, 56], PP-MA combinado com NBR

terminada em amina (ATNBR) [55], resina fenólica [50, 57], resina epóxi [52], poliolefinas cloradas [49] ou PP-MA combinado com borracha nitrílica carboxilada (XNBR) [30]. A combinação de PP-MA e ATNBR leva a formação de um copolímero em bloco, se localizando na interface e promovendo a redução da tenção superficial entre seus polímeros parentais. Além disso, SOARES *et al.* (2008) [30] observaram que a bismaleimida (BMI), usada como auxiliar de vulcanização com peróxido, também contribui para a compatibilização entre PP e NBR e propuseram um mecanismo de compatibilização, apresentado na *Figura 17*.

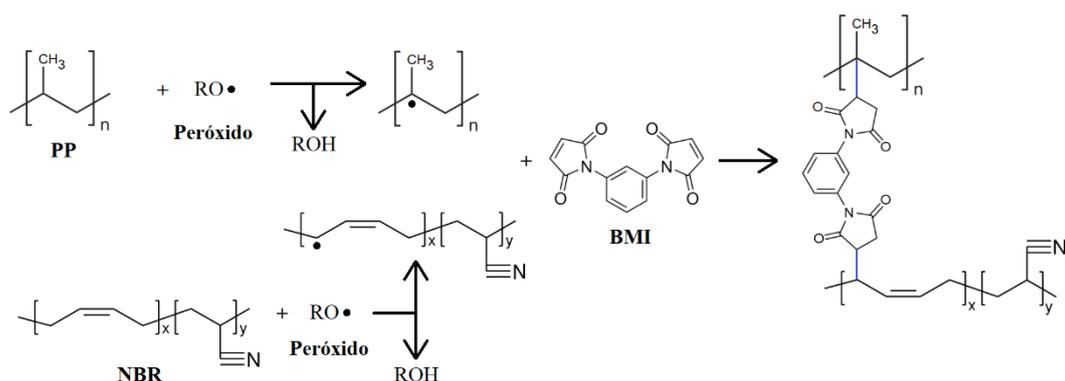


Figura 17 – Possível mecanismo de compatibilização da blenda PP/NBR pelo BMI
 Fonte: SOARES *et al.* (2008) [30] (adaptada)

Conforme já apresentado, a vulcanização dinâmica proporciona melhora nas propriedades mecânicas do TPE. Na blenda PP/NBR o efeito é o mesmo, não somente nas propriedades mecânicas, mas também na resistência a solvente e na degradação por intemperismo [54, 57]. Porém, conforme observado por SOARES *et al.* (2007) [59], a vulcanização dinâmica sem compatibilização não é suficiente para de fato melhorar as propriedades mecânicas, tamanha é a incompatibilidade da blenda.

É interessante ressaltar que o TPV de PP/NBR é um material com propriedades tão interessantes que começou a ser produzido industrialmente em 1985, pela Monsanto, com o nome comercial de *Geolast*TM [60]. É um material que aproveita ao máximo as vantagens tanto da vulcanização dinâmica quanto da compatibilização, resultando em alta resistência térmica, baixa densidade, boa processabilidade, alta resistência a fadiga e baixo custo [49].

3.2.4. Nanotubo de carbono

Os nanotubos de carbono, assim como outros materiais carbonáceos cujas estruturas estão apresentadas na *Figura 18*, são uma forma alotrópica do carbono. Sua atuação como

carga condutora se deve à presença de elétrons π altamente deslocalizados que proporcionam alta condutividade, além de uma geometria com alta razão de aspecto. Conforme já discutido, CNT apresenta limiares de percolação muito inferiores a outras cargas como o CB (aproximadamente 0,35% e 20%, respectivamente). Além disso, suas propriedades térmicas e mecânicas também se destacam, com módulo elástico na ordem de 1 TPa (10^{12} Pa) e resistência a tração na ordem de 250 GPa ($25 \cdot 10^{10}$ Pa) [20, 26, 33, 61].

As principais desvantagens do CNT são o alto custo [62] e a relativa dificuldade de dispersão [33, 61]. Eles podem se apresentar em camada única (*Single-walled CNT* – SWCNT) ou em múltiplas camadas (*Multi-walled CNT* – MWCNT) e a interação entre suas partículas se dá através de fortes ligações de van der Waals, principalmente no MWCNT [33]. Se por um lado o CNT apresenta forte tendência de aglomeração, por outro lado a formação da rede condutora depende fortemente da integridade de suas partículas, portanto o tempo de processamento e o cisalhamento promovido pelos rotores da câmara de mistura apresentam valores ideais, para que haja dispersão adequada e baixa taxa de redução de tamanho das partículas [26]. Uma outra desvantagem do CNT em CPCs é o aumento de viscosidade que ele proporciona.

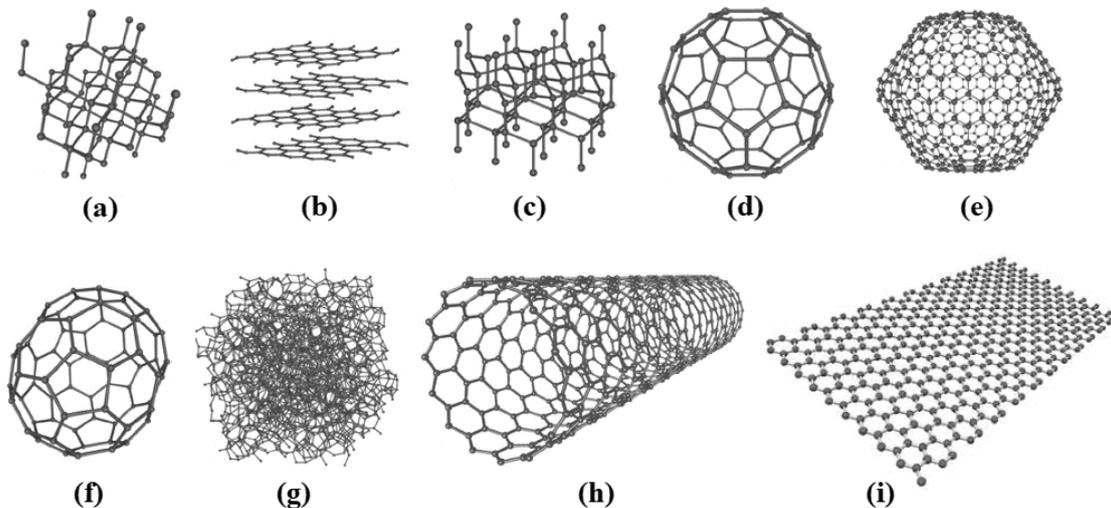


Figura 18 – Algumas variedades alotrópicas do carbono. (a) Diamante; (b) Grafite; (c) Lonsdaleíta; (d-f) Fullerenos; (g) Carbono amorfo; (h) Nanotubo; (i) Grafeno
Fonte: QIN & BROSSEAU (2012) [61] (adaptada)

3.3. Propriedades dos materiais e técnicas de análise

3.3.1. Condutividade elétrica

As leis de Ohm, assim como a lei dos gases ideais, fornecem modelos idealizados do comportamento de alguns materiais em circuitos elétricos e a partir delas é possível relacionar diferentes grandezas de seus componentes. A primeira lei de Ohm, descrita pela *Equação 3.1*, estabelece a proporcionalidade entre a intensidade de corrente elétrica (I) e a diferença de potencial elétrico, ou voltagem (V), aplicada a um resistor. A constante de proporcionalidade é chamada resistência [63]. Os materiais cuja resistência é independente do potencial aplicado, a uma dada temperatura, são ditos materiais ôhmicos.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

I → Intensidade de corrente elétrica [A]

V → Potencial elétrico, voltagem ou ddp [V]

R → Resistência [Ω]

A resistência elétrica é uma propriedade extensiva de um sistema, ou seja, é função de sua geometria e de uma propriedade intensiva. A segunda lei de Ohm estabelece a relação entre resistência e a propriedade intensiva resistividade (ρ), apresentada na *Equação 3.2*.

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3.2)$$

ρ → Resistividade elétrica [$\Omega \cdot m$]

A → Área da seção transversal [m^2]

l → Comprimento do corpo [m]

A resistividade é definida como a razão entre o campo elétrico aplicado (E) e a densidade de corrente elétrica que atravessa o material (J), conforme *Equação 3.3*. É possível concluir, a partir de sua definição, que quanto maior a resistividade, menor será a densidade de corrente atravessando o material para um dado campo elétrico. O inverso da resistividade, a condutividade (σ), tem unidade de $(\Omega \cdot m)^{-1}$ no Sistema Internacional.

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (3.3)$$

ρ → Resistividade elétrica [$\Omega \cdot m$]
 E → Campo elétrico aplicado [V/m]
 J → Densidade de corrente [A/m^2]

A *Figura 19* apresenta a classificação dos materiais de acordo com cada faixa de resistividade, e traz alguns exemplos de materiais pertencentes a cada faixa.

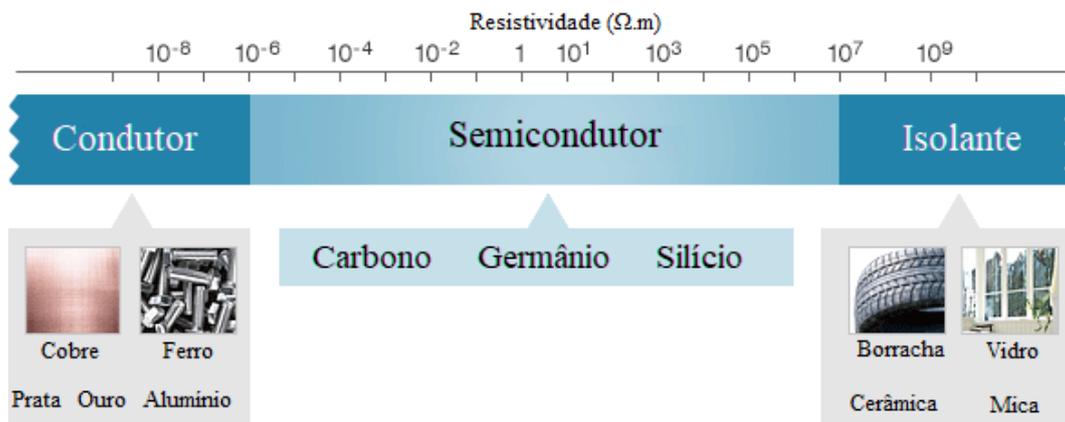


Figura 19 – Classificação dos materiais de acordo com a faixa de resistividade
 Fonte: Hitachi [64] (adaptada)

A voltagem de um circuito pode ser invariável com o tempo, ou seja, a direção do fluxo de elétrons não varia, caracterizando uma corrente contínua (DC). Por outro lado, em uma corrente alternada (AC), a voltagem oscila de forma senoidal entre as magnitudes $+V$ e $-V$, conforme descrito na *Equação 3.4* [65]. O comportamento dos dois tipos de corrente está esquematizado na *Figura 20*.

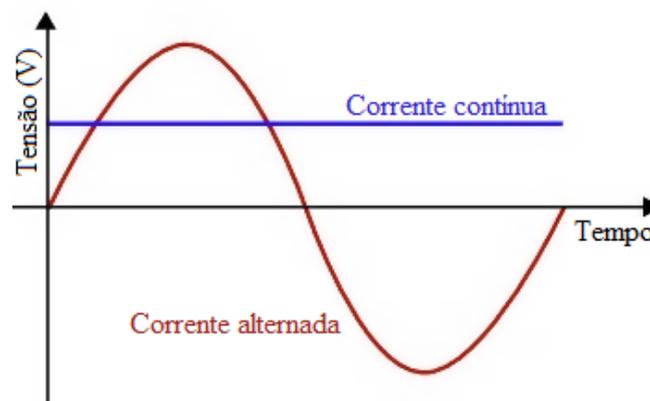


Figura 20 – Comportamento das correntes DC e AC com o tempo

$$V(t) = \bar{V} + \hat{V} \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (3.4)$$

$V(t)$ → Voltagem no instante t [V]

\bar{V} → Voltagem em corrente direta [V]

\hat{V} → Amplitude de voltagem [V]

ω → Frequência angular do sinal [rad]; $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência do sinal [Hz]

Neste potencial oscilante, a clássica ‘resistência’ recebe o nome de ‘impedância’ (Z), descrita por um número complexo, apresentado na *Equação 3.5* [66-68], ou um vetor, que são matematicamente equivalentes. Na *Equação 3.5*, a parte imaginária está relacionada a magnitude da perda do sinal aplicado a amostra, chamada ‘perda dielétrica’, causada por algum mecanismo de polarização das moléculas do material. Já a parte real equivale à resistência. Pode-se dizer que a impedância é uma resistência dependente da frequência e que, quando a frequência tende a zero, a impedância tende a resistência em corrente contínua [68].

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (3.5)$$

Z^* → Impedância complexa [Ω]

Z' → Parte real da impedância [Ω]

Z'' → Parte imaginária da impedância [Ω]

j → $\sqrt{-1}$

3.3.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) mede a resposta do material a aplicação de um potencial elétrico constante, de pequena intensidade, cuja frequência é variada. Esta técnica estendeu conceitos de circuitos elétricos e seus componentes à sistemas eletroquímicos [69]. A *Tabela 5* apresenta os principais elementos de circuitos elétricos, suas respectivas relações entre voltagem e corrente elétrica e suas impedâncias. Resistores são componentes que oferecem oposição à passagem de corrente elétrica, seja para limitá-la ou para transformá-la propositalmente em calor, através do efeito Joule. Capacitores são dispositivos constituídos de duas placas paralelas condutoras, separadas por um material isolante, que têm a capacidade de armazenar energia em um campo elétrico. As cargas (opostas) são armazenadas na interface entre cada placa e o material isolante. Já os indutores são capazes de armazenar energia em um campo magnético. Sua função é manter a corrente de um circuito constante, através da geração de uma corrente oposta [63, 70].

Tabela 5 – Elementos de circuitos elétricos e suas propriedades

Fonte: SANTOS (2007) [70] (adaptada)			
Elemento	Representação gráfica	Relação entre V e I	Impedância
Resistor		$V = IR$	$Z_R = R$
Capacitor		$I = C \frac{dv}{dt}$	$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = jX_C$
Indutor		$V = L \frac{di}{dt}$	$Z_L = j\omega L = jX_L$

Legenda:

$C \rightarrow$ Capacitância [F]

$L \rightarrow$ Indutância [H]

$\frac{dv}{dt} \rightarrow$ Variação da voltagem com o tempo [V/s]

$\frac{di}{dt} \rightarrow$ Variação da corrente com o tempo [A/s]

$X_C \rightarrow$ Reatância capacitiva [Ω]

$X_L \rightarrow$ Reatância indutiva [Ω]

$Z_R \rightarrow$ Impedância do resistor [Ω]

$Z_C \rightarrow$ Impedância do capacitor [Ω]

$Z_L \rightarrow$ Impedância do indutor [Ω]

No caso de capacitores, o termo $1/\omega C$ recebe uma denominação especial, chamada ‘reatância capacitiva’ (X_C). Já no caso de indutores, o termo ωL é denominado ‘reatância indutiva’ (X_L). A unidade no SI das duas reatâncias é Ω , já que ambas são relações entre voltagem e corrente [63, 70].

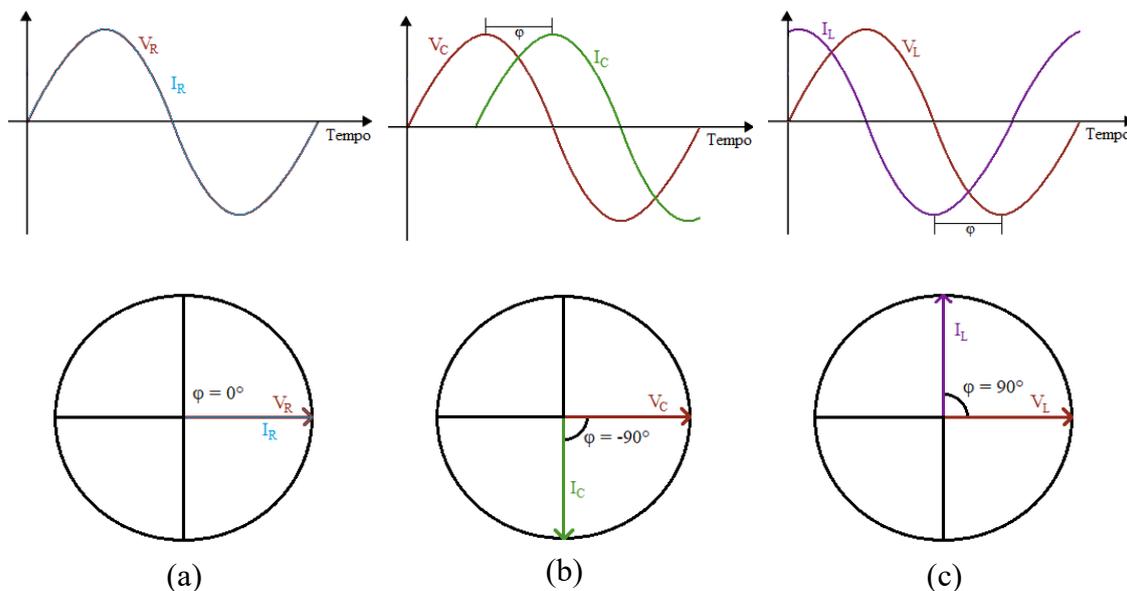


Figura 21 – Respostas de elementos de circuito à aplicação de uma corrente AC. (a) Resposta de um resistor; (b) Resposta de capacitor; (c) Resposta de um indutor

A resposta de cada elemento a uma perturbação senoidal (corrente alternada) pode se dar de forma que voltagem e corrente estejam em fase ou defasadas em 90° , conforme apresentado na *Figura 21*. Um elemento de natureza puramente resistiva apresenta uma resposta em fase. Por outro lado, elementos de natureza puramente capacitiva e puramente indutiva, devido a suas capacidades de armazenamento de energia, apresentam respostas defasadas, que se dão em um ângulo de 90° (negativo para capacitores e positivo para indutores) [63, 70].

Para interpretação das informações de um material obtidas pela EIS, pode-se utilizar modelos matemáticos ou circuitos equivalentes. No segundo caso, faz-se uma analogia entre o comportamento do material e um circuito elétrico montado a partir da associação dos elementos apresentados. O circuito equivalente mais comumente utilizado para representar sistemas eletroquímicos está apresentado na *Figura 22*. Na interface entre o eletrodo e o material, existe a transferência de cargas através do modelo da dupla camada elétrica (processo capacitivo), representado pelo capacitor C. Ainda na interface, existe a resistência a transferência de carga, representada pela resistência R1. A interface, portanto, é representada pela associação em paralelo desses dois elementos. Após atravessar a interface e penetrar no material, suas moléculas oferecem resistência a passagem da corrente, representada assim por R2, associada em série com a interface [69, 71].

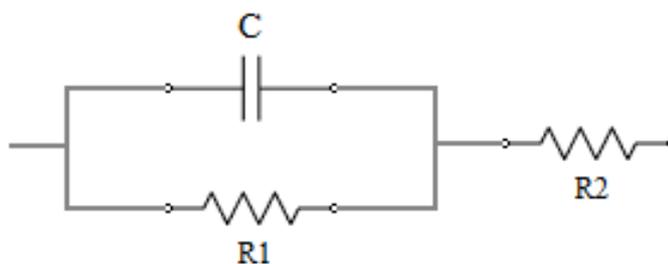


Figura 22 – Típico circuito equivalente a sistemas eletroquímicos

A representação vetorial da impedância é feita em um diagrama de Nyquist. O diagrama para o circuito equivalente da *Figura 22* é apresentado na *Figura 23*. Nesta figura, $|Z^*|$ é o módulo da magnitude da impedância [Ω], calculado pela *Equação 3.6* [66], e φ é o ângulo de fase [$^\circ$].

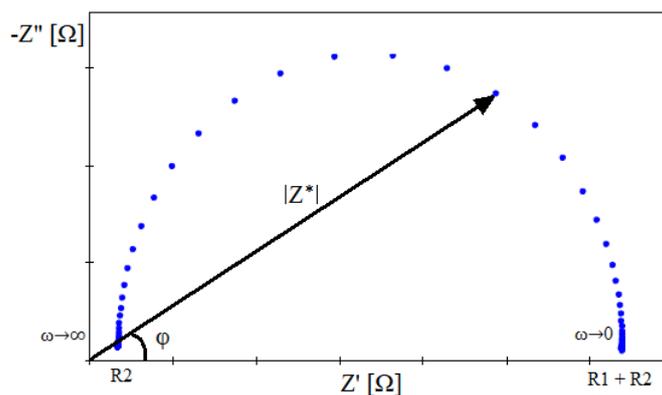


Figura 23 – Diagrama de Nyquist

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.6)$$

$|Z^*|$ → Módulo da magnitude da impedância [Ω]

Z' → Parte real da impedância [Ω]

Z'' → Parte imaginária da impedância [Ω]

Outra representação dos resultados de uma análise de EIS é o Diagrama de Bode. A *Figura 24* apresenta o diagrama de Bode para a associação da *Figura 22*. Analogamente ao diagrama de Nyquist, na região de alta frequência, $|Z^*|$ tende a R_2 , já que Z_C tende a zero. Na região de baixa frequência, $|Z^*|$ tende a $R_1 + R_2$, já que Z_C tende a infinito. A região intermediária de frequências corresponde ao predomínio da contribuição capacitiva, conforme observa-se pelo aumento do ângulo de fase, indicando aumento da parte imaginária na impedância. Os capacitores apresentam uma variação linear de sua impedância com a frequência, comportamento esse descrito por $|Z^*|$ na região intermediária de frequências.

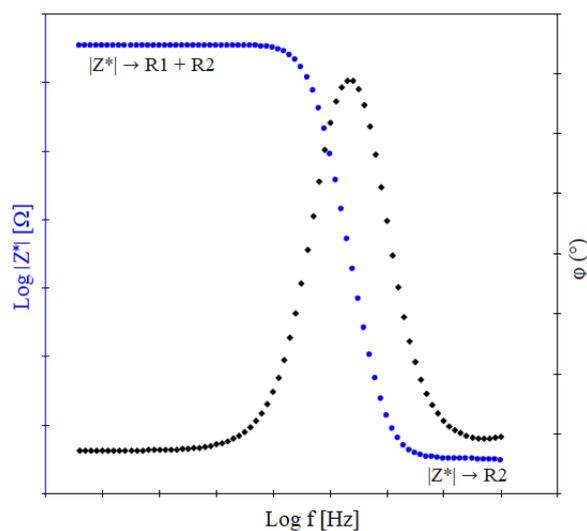


Figura 24 – Diagrama de Bode

3.3.2. Blindagem eletromagnética

Uma onda eletromagnética (OEM) é a propagação de energia combinada de um campo elétrico e um campo magnético, que oscilam em fase e perpendicularmente entre si [63, 72-75], conforme esquematizado na *Figura 25*.

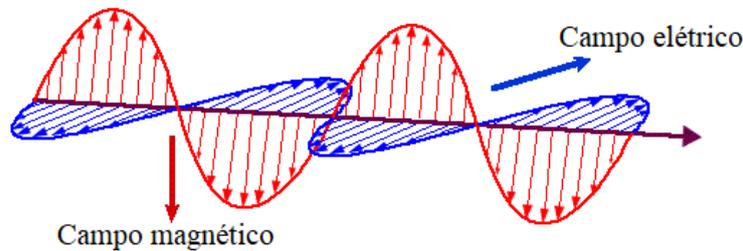


Figura 25 – Representação esquemática de uma onda eletromagnética
Fonte: [76] (adaptada)

Uma OEM pode ser caracterizada pela frequência (f) e pelo comprimento de onda (λ), grandezas inversamente proporcionais, relacionadas por uma constante de proporcionalidade, a velocidade da luz (c), conforme *Equação 3.7*. Quanto maior a frequência da onda (portanto quanto menor o comprimento de onda), maior a energia transportada pela OEM.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (3.7)$$

λ → Comprimento de onda [m]

c → Velocidade da luz ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/s)

f → Frequência [Hz]

O espectro eletromagnético está apresentado na *Figura 26*. A *Tabela 6* descreve a divisão de algumas bandas da faixa de micro-ondas e suas respectivas aplicações. Essa faixa é a mais utilizada em aparelhos de comunicação em geral.

O objetivo da blindagem eletromagnética é proteger equipamentos contra interferência de ondas provenientes de outros equipamentos, o que poderia prejudicar seu funcionamento. Além disso, já são conhecidos os efeitos negativos desse tipo de radiação na saúde humana [74].

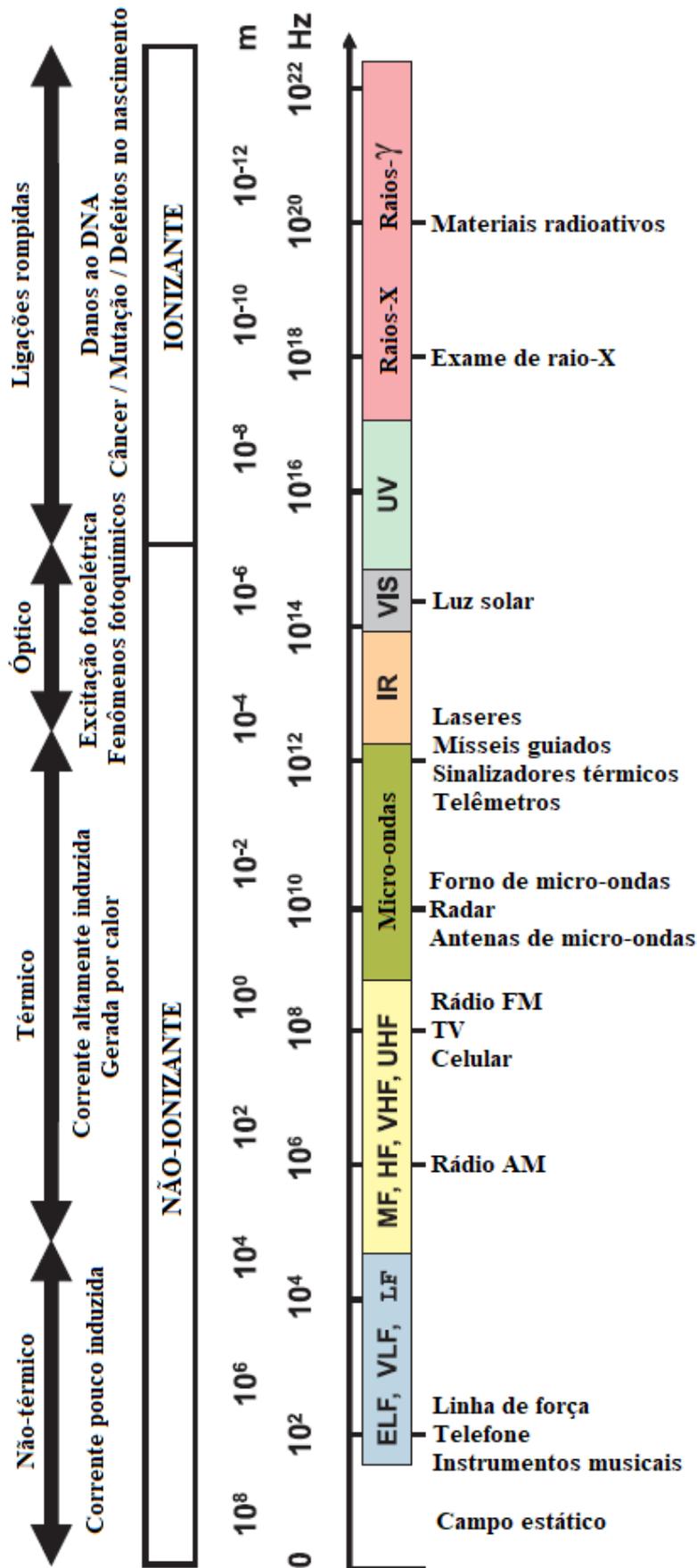


Figura 26 – Divisão do espectro eletromagnético
 Fonte: ROH *et al.* (2008) [73] (adaptada)

Tabela 6 – Divisão das bandas de frequência das micro-ondas

Fonte: SANKARAN *et al.* (2018) [74] (adaptada)

Banda	Faixa de frequências (GHz)	Aplicações
UHF	0,30 – 1,00	TV, forno de micro-ondas, celulares
L	1,00 – 2,60	Celulares, wifi, radares, GPS
S	2,60 – 3,95	Bluetooth, telefones sem fio, celulares, TV
C e J	3,95 – 5,85	Comunicação via satélite, telefone sem fio, wifi
X	8,20 – 12,40	Comunicação via satélite, rastreamento defensivo, controle de tráfego aéreo
Ku	12,40 – 18,00	Comunicação via satélite
K	18,00 – 26,50	Comunicação via satélite
Ka	26,50 – 40,00	Comunicação via satélite
V	40,00 – 75,00	Militar e pesquisa
W	75,00 – 110,00	Militar e pesquisa

Quando da incidência de uma OEM em um material, três fenômenos podem ocorrer: reflexão, absorção e transmissão [72-75], esquematizados na *Figura 27* e relacionados na *Equação 3.8* [75]. Os fenômenos de reflexão e absorção são os responsáveis pela característica de blindagem.

$$E_I = E_R + E_A + E_T \quad (3.8)$$

E_I → Energia incidente

E_R → Energia refletida

E_A → Energia absorvida

E_T → Energia transmitida

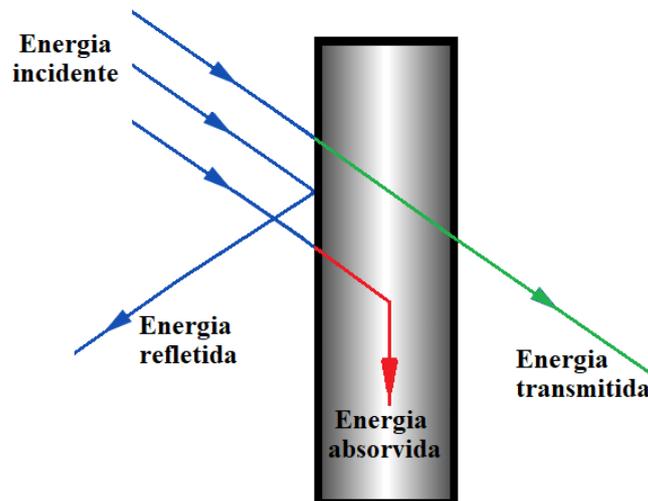


Figura 27 – Fenômenos resultantes da interação de uma OEM com um material

3.3.2.1. Parâmetros eletromagnéticos

A intensidade dos fenômenos decorrentes da incidência de uma OEM em um objeto é função de propriedades complexas dos materiais. São elas a permissividade (ϵ), a permeabilidade (μ) e a condutividade elétrica (σ) [77]. Essas grandezas são independentes entre si e relacionadas às grandezas da OEM (E e H) através das *Equações 3.9, 3.10 e 3.11* [72, 75, 78].

$$D = \epsilon E \quad (3.9)$$

$D \rightarrow$ Densidade de fluxo de campo elétrico [C/m^2]

$\epsilon \rightarrow$ Permissividade [F/m]

$E \rightarrow$ Intensidade de campo elétrico [V/m]

$$B = \mu H \quad (3.10)$$

$B \rightarrow$ Densidade de fluxo de campo magnético [Wb/m^2]

$\mu \rightarrow$ Permeabilidade [H/m]

$H \rightarrow$ Intensidade de campo magnético [A/m]

$$J = \sigma E \quad (3.11)$$

$J \rightarrow$ Densidade de corrente elétrica [A/m^2]

$\sigma \rightarrow$ Condutividade elétrica [S/m]

$E \rightarrow$ Intensidade de campo elétrico [V/m]

Assim como a impedância, em uma análise dinâmica na qual incide sobre o material uma OEM de frequência variante, a permissividade e a permeabilidade são descritas por números complexos, conforme *Equações 3.12 e 3.13* [61, 72, 78-80].

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3.12)$$

$\epsilon^* \rightarrow$ Permissividade complexa [F/m]

$\epsilon' \rightarrow$ Parte real da permissividade [F/m]

$\epsilon'' \rightarrow$ Parte imaginária permissividade [F/m]

$j \rightarrow \sqrt{-1}$

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (3.13)$$

$\mu^* \rightarrow$ Permeabilidade complexa [H/m]

$\mu' \rightarrow$ Parte real da permeabilidade [H/m]

$\mu'' \rightarrow$ Parte imaginária da permeabilidade [H/m]

$j \rightarrow \sqrt{-1}$

Os dois parâmetros são medidas de polarizabilidade do material, na presença de um campo elétrico ou magnético, respectivamente [81]. Suas partes reais estão relacionadas à conservação de energia (elétrica e magnética, respectivamente) e as partes imaginárias, à energia dissipada [61, 82, 83]. Particularmente, ϵ' , também chamada de *constante dielétrica*, está relacionada a cargas localizadas e de baixa mobilidade, ou seja, aos dipolos e polarizações nas ligações químicas; por outro lado, ϵ'' , também chamada de *perda dielétrica*, está relacionada às cargas livres, muito presentes nas partículas condutoras, que também contribuem para a condutividade [81, 84, 85, 77]. De fato, a condutividade em corrente alternada pode ser relacionada à permissividade imaginária através da *Equação 3.14*.

$$\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (3.14)$$

σ_{AC} → Condutividade em corrente alternada [S/m]

ω → Frequência angular [rad/s]

ϵ_0 → Permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m)

ϵ'' → Permissividade imaginária [F/m]

A permeabilidade apresenta valores típicos, dependendo do comportamento magnético do material. Materiais ferromagnéticos, aqueles que sofrem imantação facilmente, apresentam $\mu > 1$; Materiais paramagnéticos, aqueles fracamente imantáveis, apresentam $\mu = 1$; já os diamagnéticos, aqueles repelidos por campos magnéticos, apresentam $\mu < 1$ [76]. Na prática, todo material é capaz de apresentar resposta magnética, porém, com exceção dos ferromagnéticos, essas respostas são muito pequenas [84]. Materiais de estrutura puramente carbônica, por exemplo, apresentam comportamento tipicamente paramagnético [86], conseqüentemente fraca propriedade magnética.

Para as duas grandezas (permissividade e permeabilidade), um parâmetro permite a quantificação direta das dissipações e perdas do material, a tangente de perda ($\tan \delta$), descrita nas *Equações 3.15 e 3.16* [61, 76, 84, 87].

$$\tan \delta_\epsilon = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.15)$$

$\tan \delta_\epsilon$ → Tangente de perda dielétrica

$$\tan \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (3.16)$$

$\tan \delta_\mu$ → Tangente de perda magnética

Quanto maiores os valores de $\tan \delta_\epsilon$ e $\tan \delta_\mu$, maior a energia dissipada na forma de calor e melhor característica de absorção de ondas o material apresenta [76, 84, 87]. Materiais com $\tan \delta_\epsilon$ em torno de 1 já são considerados materiais ‘de perda’ [85].

A Eficiência de Blindagem (SE – *Shielding Effectiveness*) é um parâmetro que quantifica a atenuação de sinal que acontece no material quando uma OEM incide. De acordo com a teoria eletromagnética [88, 89], SE total pode ser desmembrado em componentes referentes a reflexão, absorção e múltiplas reflexões, de acordo com as Equações 3.17, 3.18 e 3.19.

$$SE_R = 10 \log \left(\frac{\sigma_{AC}}{16\omega\epsilon_0\mu'} \right) \quad (3.17)$$

SE_R → Parcela de SE referente à reflexão [dB]

σ_{AC} → Condutividade elétrica em corrente alternada do material [S/m]

ω → Frequência angular da onda [rad/s]

ϵ_0 → Permissividade no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m)

μ' → Permeabilidade real do material [H/m]

$$SE_A = 8,68 d \sqrt{\frac{\omega\mu'\sigma_{AC}}{2}} \quad (3.18)$$

SE_A → Parcela de SE referente à absorção [dB]

d → Espessura do material [m]

ω → Frequência angular da onda [rad/s]

μ' → Permeabilidade real do material [H/m]

σ_{AC} → Condutividade elétrica em corrente alternada do material [S/m]

$$SE_{MR} = 20 \log \left(1 - e^{-\frac{2d}{\delta}} \right) \quad (3.19)$$

SE_{MR} → Parcela de SE referente às múltiplas reflexões [dB]

d → Espessura do material [m]

δ → *Skin depth* [m]

A *skin depth* (δ) é a profundidade de penetração, no material, necessária para que a onda incidente apresente um decaimento até $1/e$ (36,8%) de sua energia inicial [88, 90], e pode ser calculada através da Equação 3.20.

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu'\sigma_{AC}}} \quad (3.20)$$

$\delta \rightarrow$ Skin depth [m]

$\omega \rightarrow$ Frequência angular da onda [rad/s]

$\mu' \rightarrow$ Permeabilidade real do material [H/m]

$\sigma_{AC} \rightarrow$ Condutividade elétrica em corrente alternada do material [S/m]

A perda na reflexão (RL – *Reflection Loss*) é um parâmetro relacionado ao não casamento da impedância da OEM e da superfície do material, o que resulta em reflexão de sinal. Para calculá-lo, considera-se que a OEM incide perpendicularmente a um sistema no qual o material é posicionado em frente a uma camada de material perfeitamente condutor (um metal). O sinal refletido é então medido e, conseqüentemente, qualquer perda de sinal estará relacionada à absorção. De acordo com a teoria da linha de transmissão [80, 83, 84, 87] (na qual o comprimento da linha de transmissão entre uma fonte geradora e o ponto receptor é levado em consideração), RL é calculado pela *Equação 3.21* e a impedância intrínseca normalizada (Z_{in}), pela *Equação 3.22*.

$$RL = 20 \log \left[\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right] \quad (3.21)$$

$RL \rightarrow$ Perda na reflexão [dB]

$Z_{in} \rightarrow$ Impedância intrínseca do material [Ω]

$Z_0 \rightarrow$ Impedância do ar (377 Ω)

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\varepsilon^* \mu^*} \right] \quad (3.22)$$

$Z_{in} \rightarrow$ Impedância intrínseca do material [Ω]

$\mu^* \rightarrow$ Permeabilidade complexa do material [H/m]

$\varepsilon^* \rightarrow$ Permissividade complexa do material [F/m]

$j \rightarrow \sqrt{-1}$

$f \rightarrow$ Frequência da onda [Hz]

$d \rightarrow$ Espessura do material [m]

$c \rightarrow$ Velocidade da luz ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/s)

Materiais absorvedores eletromagnéticos (MARE) ideais devem satisfazer dois requisitos básicos [87, 91]. O primeiro deles é o casamento da impedância característica do material com a impedância do ar (ou do meio de propagação da onda), para mitigar a

reflexão. Matematicamente, a permissividade complexa (ϵ^*) deve ser próxima a permeabilidade complexa (μ^*) [80, 82, 91-94]; O segundo requisito é uma grande capacidade de conversão da energia da OEM em calor, ou seja, altos valores de perdas dielétrica (ϵ'') e magnética (μ'') [83, 84].

Conforme já apresentado, a condutividade elétrica está diretamente relacionada à componente imaginária da permissividade (ϵ''). As que as cargas livres responsáveis pela condução de corrente contribuem para a atenuação da OEM, através de perdas ôhmicas e dissipação de energia eletrostática [83-85]. Porém, o aumento da condutividade também promove a intensificação do fenômeno da reflexão, já que desequilibra o casamento entre as impedâncias da superfície do material e da OEM no meio. Como consequência, a onda não penetra no material, atenuando sua absorção [73, 74, 82, 85, 90, 95].

3.3.2.2. Mecanismos de atenuação de OEM

A atenuação de ondas eletromagnéticas ocorre por reflexão, absorção ou múltiplas reflexões internas. Para que aconteça reflexão, o material deve apresentar portadores de cargas livres em sua superfície (por exemplo, elétrons livres ou vácuos), ou seja, sua condutividade elétrica deve ser alta, o que explica a grande capacidade de blindagem dos metais [73, 74]. A absorção consiste do armazenamento da energia incidente ou de sua dissipação na forma de calor [73, 87], através das perdas dielétrica e magnética. A capacidade de armazenamento está relacionada às partes reais da permissividade e permeabilidade (ϵ' e μ').

A perda dielétrica é a conversão da energia elétrica da OEM em energia térmica e são três seus principais mecanismos: condutância, relaxação dielétrica e ressonância. A perda por condutância ocorre quando um campo elétrico alternado induz a geração de corrente elétrica em um material com alta condutividade. A corrente é então convertida em calor no interior do material; A perda por relaxação dielétrica ocorre quando a incidência do campo elétrico promove polarização do material, e essa polarização está fora de fase com o campo aplicado; A perda por ressonância está relacionada a vibração de elétrons, átomos, moléculas e íons [94].

Polarização é a separação e alinhamento de cargas elétricas, induzidos por um campo elétrico externo [96] e tal fenômeno apresenta mecanismos próprios: polarização interfacial, polarização iônica, polarização dipolar e polarização eletrônica. A polarização interfacial é muito comum em sistemas heterogêneos, cujos componentes apresentam

diferença de condutividade ou permissividade real, o que resulta em acúmulo de cargas na interface. Essa polarização é observada a baixas frequências, pois apresenta elevado tempo de relaxação em frequências mais altas; Polarização dipolar ocorre em materiais que apresentam ligações dipolo permanentes e a faixa de frequência na qual ela ocorre dependerá do tamanho das moléculas. Entretanto, acima de 10^9 Hz, a polarização dipolar é pouco pronunciada devido ao seu alto tempo de relaxação; Polarização iônica se dá pelo deslocamento de íons em uma estrutura cristalina, ou seja, é muito comum em cristais inorgânicos e materiais cerâmicos e ocorre desde baixíssimas frequências (próximas a zero) até a região de radiofrequência (10^{11} Hz); Por último, polarização eletrônica ocorre quando o campo elétrico provoca deslocamento intra-atômico do núcleo em relação aos elétrons, sendo esse mecanismo mais comum em sólidos secos, e são observadas desde zero a frequências ópticas (10^{15} Hz) [81]. Portanto, a relaxação dielétrica na banda X (8 a $12 \cdot 10^9$ Hz) ocorre predominantemente devido às polarizações interfacial e dipolar.

A perda magnética é a dissipação da energia magnética da OEM convertida em energia térmica. Ela também apresenta três principais mecanismos: corrente de Foucault, histerese magnética e perda residual. A corrente de Foucault, ou corrente parasita, é análoga a perda dielétrica por condutância: a incidência de um campo magnético oscilante induz a geração de uma corrente elétrica em materiais condutores, sendo posteriormente dissipada na forma de calor; A perda por histerese magnética é ocasionada por movimentos internos causados pelo momento magnético em materiais com propriedades magnéticas; As perdas residuais podem ser causadas, em baixas frequências, pelo movimento de retorno ao equilíbrio de elétrons ou íons após a remoção de um campo magnético previamente aplicado. Ou, em altas frequências, por ressonâncias [94].

As múltiplas reflexões são um tipo específico de mecanismo de absorção e ocorrem com mais frequência em materiais cujas partículas apresentam alta área superficial [92]. CAO *et al.* (2015) [92] esquematizaram como os mecanismos de atenuação que se manifestam em CPCs carregados com grafeno, conforme *Figura 28*. A *Figura 28.a* ilustra a perda por relaxação dielétrica, ocorrida devido à polarização das ligações dipolo do grafeno. A *Figura 28.b* apresenta a perda por armazenamento, resultado da existência de estruturas semelhantes a capacitores (constituído de placas condutoras separadas por um material isolante), formadas devido ao aumento da fração mássica de carga. A *Figura 28.c* representa o mecanismo de perda por condutância, que ocorre com mais intensidade em concentrações de carga acima do limiar de percolação. Por último, a *Figura 28.d*

representa a energia que pode sofrer espalhamento devido à múltiplas reflexões internas e consequente atenuação [73-75, 77, 82, 84, 91-93].

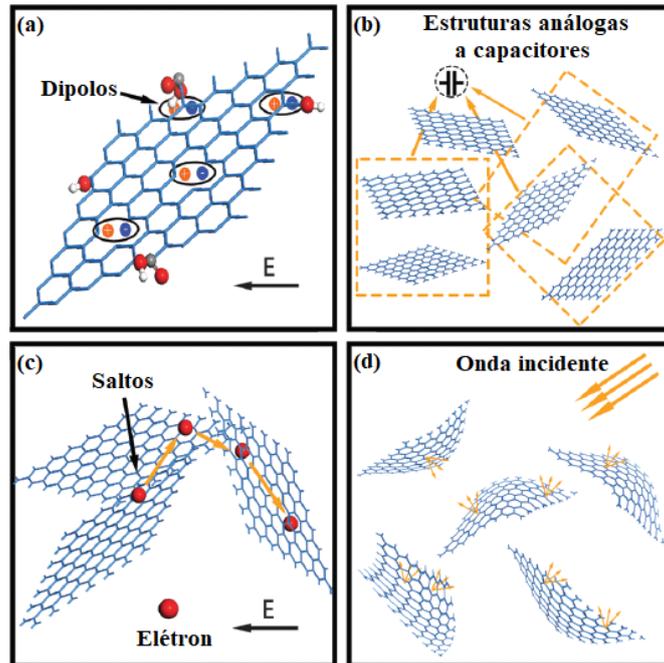


Figura 28 – Mecanismos de atenuação do grafeno. (a) e (b) polarização e relaxação dielétrica; (c) indução de correntes localizadas por condutância; (d) múltiplas reflexões internas

Fonte: CAO *et al.* (2015) [92] (adaptada)

3.3.2.3. Análise de rede vetorial (VNA)

A caracterização eletromagnética do tipo Linha de Transmissão de duas portas consiste de um guia de ondas, um objeto semelhante a um tubo de seção retangular, circular ou elíptica, sendo a seção retangular a mais comum [72]. A *Figura 29* mostra uma representação esquemática do guia de ondas e a direção de propagação dos campos elétrico e magnético dentro do guia. Nas extremidades do guia estão conectados os terminais de emissão e recepção dos sinais. Entre o guia e um dos terminais se encontra o porta amostras, criando assim um sistema fechado.

O resultado desse tipo de análise são os parâmetros de espalhamento, ou ‘Parâmetros S’ [72, 77]. Eles correspondem a quantidade de energia refletida e transmitida pela amostra, e são nomeados conforme o modelo a seguir:

$$S_{ab}$$

a → Terminal de chegada
b → Terminal de saída

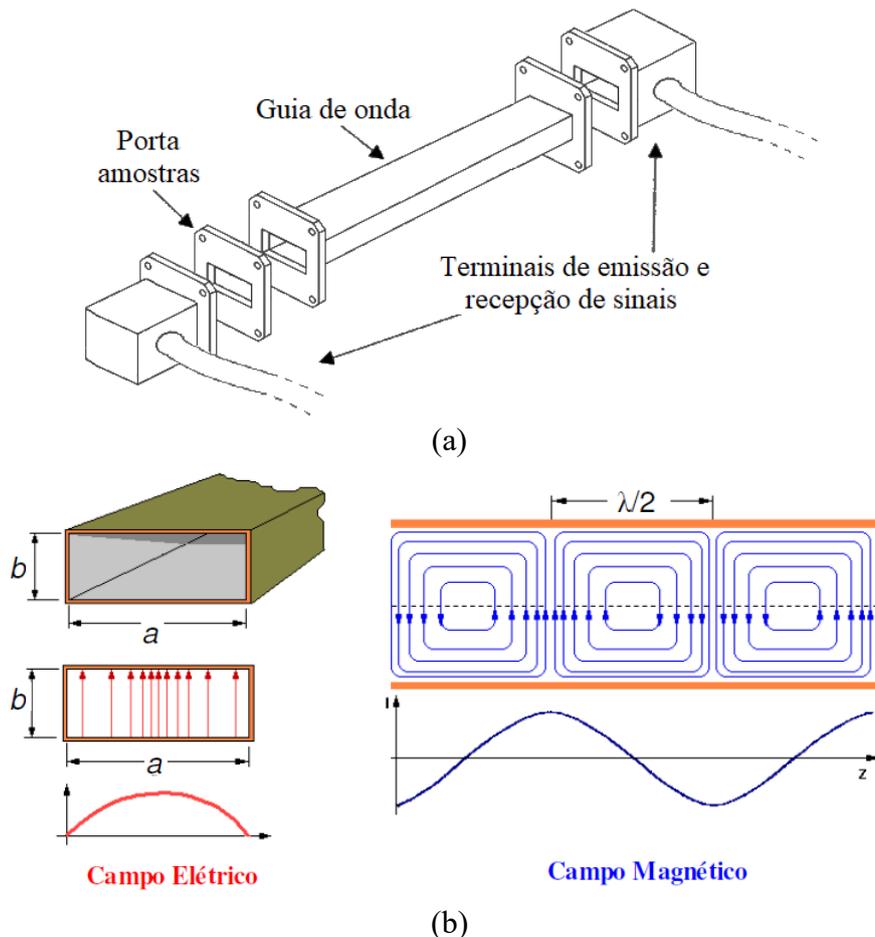


Figura 29 – (a) Representação esquemática de um guia de ondas; (b) Propagação da OEM dentro de um guia de onda de seção retangular
 Fonte: (b) PEREIRA (2007) [72] (adaptada)

Como existem dois terminais, S é descrito como uma matriz, de acordo com a Equação 3.23.

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

- S_{11} → Sinal que sai de 1 e retorna para 1 (reflexão)
- S_{22} → Sinal que sai de 2 e retorna para 2 (reflexão)
- S_{12} → Sinal que sai de 2 e chega em 1 (transmissão)
- S_{21} → Sinal que sai de 1 e chega em 2 (transmissão)

Os parâmetros S_{11} (análogo a S_{22}) e S_{21} (análogo a S_{12}) são calculados pelas Equações 3.24 e 3.25 [77]. Materiais de uma única camada são considerados homogêneos em seu volume, portanto, S_{11} e S_{22} são semelhantes, assim como S_{21} e S_{12} . No caso de materiais constituídos de múltiplas camadas, os parâmetros S podem divergir entre si, dependendo da composição das camadas.

$$|S_{11}| = \sqrt{\frac{P_R}{P_I}} \quad (3.24)$$

$|S_{11}| \rightarrow$ Módulo de S_{11} (S_{11} linear)

$P_R \rightarrow$ Potência refletida [W]

$P_I \rightarrow$ Potência incidente [W]

$$|S_{21}| = \sqrt{\frac{P_T}{P_I}} \quad (3.25)$$

$|S_{21}| \rightarrow$ Módulo de S_{21} (S_{21} linear)

$P_T \rightarrow$ Potência transmitida [W]

$P_I \rightarrow$ Potência incidente [W]

Como P_I é conhecida, é possível determinar P_R e P_T a partir dos parâmetros S_{11} e S_{21} lineares, fornecidos pela análise. A potência absorvida (P_A) pode então ser determinada pela equação da conservação da energia para o sistema (*Equação 3.8*).

A eficiência de blindagem, expressa em decibéis (dB), é a relação entre P_T e P_I e pode ser calculada pela *Equação 3.26* [93].

$$SE = 10 \log \frac{P_T}{P_I} = 20 \log \left(\frac{P_T}{P_I} \right)^{\frac{1}{2}} = 20 \log |S_{21}| \quad (3.26)$$

$SE \rightarrow$ Eficiência de blindagem [dB]

$P_T \rightarrow$ Potência transmitida [W]

$P_I \rightarrow$ Potência incidente [W]

$|S_{21}| \rightarrow$ Módulo de S_{21} (S_{21} linear)

Outra propriedade obtida a partir dos resultados da análise é RL. Para sua obtenção, a forma de medida é um pouco diferente da forma usada para SE. Ao invés de dois terminais de emissão e recepção, utiliza-se apenas um terminal e uma placa metálica é acoplada atrás da amostra [62], conforme *Figura 30*. Nesse caso, somente um terminal é utilizado, e o único parâmetro obtido é o S_{11} , equivalente ao RL, de acordo com a *Equação 3.27* [82, 84, 91]. A partir dos valores de RL é possível determinar a porcentagem de energia absorvida (E_a), de acordo com a *Tabela 7*. Materiais que apresentam RL inferior a -10 dB, o que corresponde a uma absorção de 90%, são considerados absorvedores ideais [87].

$$RL = 10 \log \frac{P_R}{P_I} = 20 \log \left(\frac{P_R}{P_I} \right)^{\frac{1}{2}} = 20 \log |S_{11}| \quad (3.27)$$

$RL \rightarrow$ Perda na reflexão [dB]

$P_R \rightarrow$ Potência refletida [W]

$P_I \rightarrow$ Potência incidente [W]

$|S_{11}| \rightarrow$ Módulo de S_{11} (S_{11} linear)

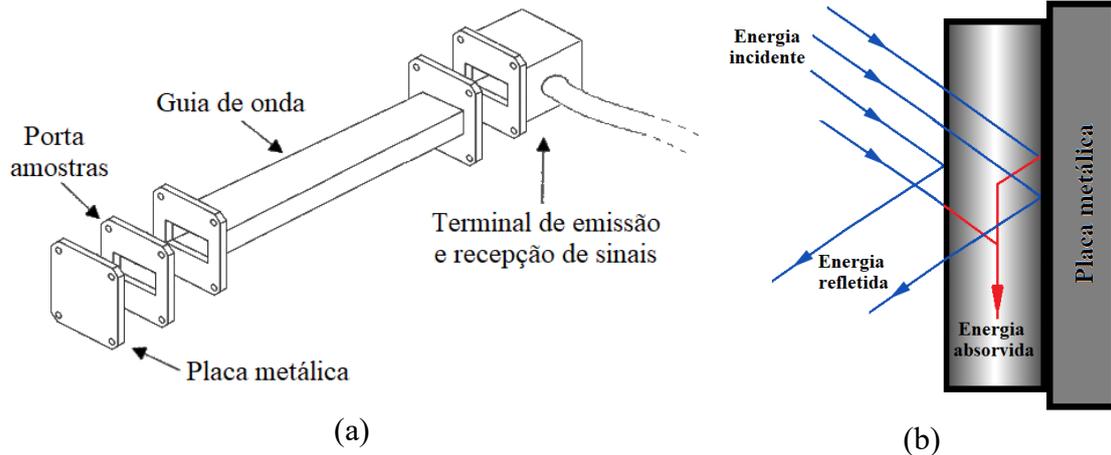


Figura 30 – (a) Montagem do equipamento para obtenção de RL; (b) Efeito da placa metálica na incidência de OEM na amostra

Tabela 7 – Relação entre RL e E_A

Fonte: DIAS (2000) [79] (adaptada)

RL (dB)	E_A (%)
0	0
-2	37
-3	50
-4	60
-6	75
-8	85
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

Além de SE e RL, permissividade e permeabilidade também são determinadas a partir dos parâmetros S, através de modelos e equações complexas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A *Tabela 8* apresenta a relação de materiais utilizados, bem como seus respectivos fornecedores e siglas que serão utilizadas no decorrer do texto.

Tabela 8 – Materiais utilizados

Componente	Sigla	Função	Nome comercial / Fornecedor
Borracha nitrílica	NBR	Elastômero	Nitriclean 3335 / Nitriflex Ind. e Com. S.A. 33% acrilonitrila; viscosidade de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) = 50
Polipropileno	PP	Termoplástico	CP 442XP / Braskem S.A. MFI = 6 g/10 min a 230 °C
Peróxido de dicumila	DCP	Agente de cura para elastômeros	DPP 99% / Retilox® Soluções Tecnológicas
Ftalato de dioctila	DOP	Plastificante para elastômeros	Petroflex Indústria e Comércio
Nanotubo de carbono	CNT	Carga condutora	NC7000 / Nanocyl S.A.
N,N'-1,3-fenileno bismaleimida	BMI	Auxiliar de vulcanização	HVA-2 / DuPont Dow Elastomers
Naugard Q		Antioxidante	Addiviant™ Solutions to Breakthrough
Irganox 1010		Antioxidante	Basf, The Chemical Company
Dietileno Triamina	DETA	Auxiliar de compatibilização	FD 153 / Epoxyfiber®
Borracha nitrílica carboxilada	XNBR	Agente de compatibilização	Nitriclean 3350X / Nitriflex Ind. e Com. S.A. 27% acrilonitrila; viscosidade de Mooney (MML 1+4 a 100 °C) = 50
Polipropileno graft com anidrido maleico	PP-MA	Agente de compatibilização	Orevac CA100 / Arkema MFI = 10 g/10 min a 190 °C

4.2. Métodos experimentais

4.2.1. Preparação das amostras

O estudo foi dividido em duas partes. Na primeira parte, investigou-se os efeitos da vulcanização dinâmica e do instante de adição da carga à matriz polimérica nas propriedades condutoras e eletromagnéticas dos compósitos. Um diagrama das amostras da 1ª parte é apresentado na *Figura 31*.

Na segunda parte, avaliou-se o efeito da composição do TPV e da compatibilização nas propriedades condutoras e eletromagnéticas dos compósitos. A compatibilização foi feita com PP-MA e XNBR, auxiliada por DETA. Adicionou-se ainda um sistema de proteção, com dois agentes antioxidantes, Irganox 1010 e Naugard Q, e a vulcanização foi acelerada por BMI. Um diagrama das amostras da 2ª parte é apresentado na *Figura 32*.

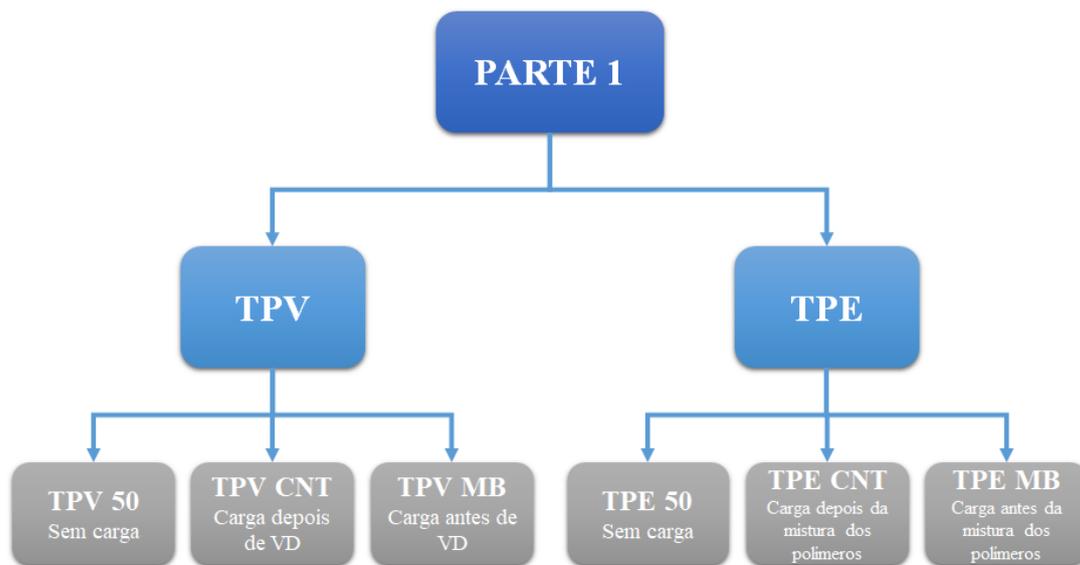


Figura 31 – Esquema das amostras preparadas na 1ª parte do estudo

Legenda:

TPV 50 e TPE 50: amostras puras, sem adição de CNT

TPV CNT: Carga adicionada após a vulcanização dinâmica

TPV MB: Carga adicionada antes da vulcanização dinâmica, em uma masterbatch com o PP

TPE CNT: Carga adicionada após a mistura dos polímeros

TPE MB: Carga adicionada antes da mistura dos polímeros, em uma masterbatch com o PP

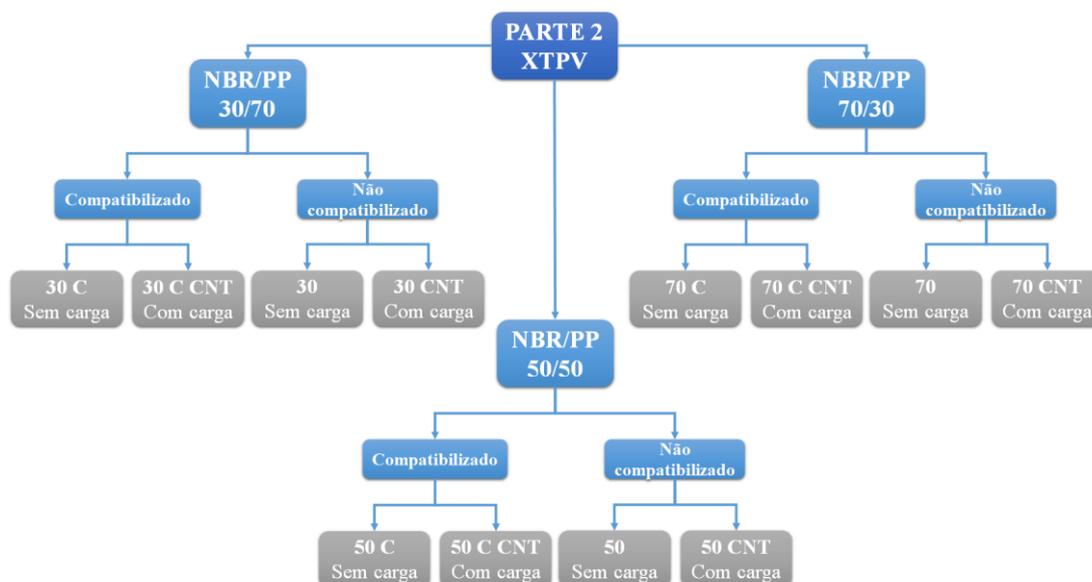


Figura 32 - Esquema das amostras preparadas na 2ª parte do estudo

- **Parte 1**

As amostras foram preparadas em um misturador interno HAAKE Rheomix 600. A descrição da composição de cada amostra se encontra na *Tabela 9* e a proporção entre DCP e NBR utilizada foi de 1:100. Os parâmetros de mistura da Parte 1 estão apresentados na *Tabela 10* e o torque utilizado na preparação da MB2 foi de 80 rpm para que houvesse boa dispersão do CNT no PP, porém sem provocar quebra de suas partículas. O procedimento de mistura se encontra na *Tabela 11*. As masterbatch foram preparadas através da adição simultânea de seus componentes.

Foram preparadas também amostras de TPV CNT variando a quantidade de CNT, para construção da curva de percolação do compósito. As quantidades de CNT adicionadas foram 0,2, 0,5, 0,75, 0,9, 1,5 e 2,0 phr. Neste contexto, as amostras recebem a denominação CPC XX, na qual XX é a quantidade de CNT em phr. O TPV CNT, portanto, é denominado CPC 1,0 na curva de percolação.

Tabela 9 – Composição das amostras da Parte 1 (phr)

Componente	MB1	MB2	TPV 50	TPV CNT	TPV MB	TPE 50	TPE CNT	TPE MB
NBR	100		50	50	50	50	50	50
PP		100	50	50	50	50	50	50
DOP	10		5	5	5	5	5	5
DCP			0,5	0,5	0,5			
CNT		2		1	1		1	1

Tabela 10 – Parâmetros de preparação das misturas da Parte 1

Amostra	Temperatura (°C)	Torque (rpm)	Tempo (min)
Masterbatch 1 (MB1)	50	90	10
Masterbatch 2 (MB2)	180	80	5
TPV 50	190	90	9
TPV CNT	190	90	13
TPV MB	190	90	9
TPE 50	190	90	6
TPE CNT	190	90	10
TPE MB	190	90	6

Tabela 11 – Protocolo de preparação das amostras da Parte 1

TPV 50	TPV CNT	TPV MB	TPE 50	TPE CNT	TPE MB
MB1 (3min)*	MB1 (3 min)*	MB1 (3 min)*	MB1 (3 min)*	MB1 (3 min)*	MB1 (3 min)*
PP (3 min)*	PP (3 min)*	MB2 (3 min)*	PP (3 min)*	PP (3 min)*	MB2 (3 min)*
DCP (3 min)*	DCP (3 min)*	DCP (3 min)*	FIM	CNT (4 min)*	FIM
FIM	CNT (4 min)* FIM	FIM		FIM	

*Tempo de homogeneização entre a adição dos componentes

- **Parte 2**

A descrição da composição de cada amostra da Parte 2 se encontra na *Tabela 12*. Os parâmetros de mistura estão apresentados na *Tabela 13* e o procedimento de mistura, na *Tabela 14*. MB1 é equivalente à masterbatch preparada na Parte 1. As amostras da Parte 2 foram nomeadas XTPV simplesmente para diferenciá-las das amostras da Parte 1.

Para as amostras sem compatibilização, as relações entre quantidades dos componentes do sistema de cura estão descritas na *Equações 3.1* e *3.2*.

$$DCP = 0,0003 NBR \quad (3.1)$$

$$BMI = 0,03 NBR \quad (3.2)$$

Para as amostras compatibilizadas, as relações entre quantidades dos polímeros de compatibilização e componentes do sistema de cura estão descritas na *Equações 3.3*, *3.4*, *3,5* e *3.6*. Nessas amostras, a quantidade total de borracha é a soma de NBR e XNBR, assim como a quantidade total de termoplástico é a soma de PP e PP-MA (por isso, em

XTPV 30 C por exemplo, a quantidade de NBR é de 28,5 phr e de XNBR, de 1,5 phr, totalizando 30 phr).

$$XNBR = 0,05 NBR \quad (3.3)$$

$$PP - MA = 0,1 PP \quad (3.4)$$

$$DCP = 0,0003 (NBR + XNBR) \quad (3.5)$$

$$BMI = 0,03 (NBR + XNBR) \quad (3.6)$$

Tabela 12 – Composição das amostras XTPV da Parte 2 (phr)

Componente	30	50	70	30 CNT	50 CNT	70 CNT
NBR	30	50	70	30	50	70
PP	70	50	30	70	50	30
DOP	3	5	7	3	5	7
DCP	0,09	0,15	0,21	0,09	0,15	0,21
BMI	0,9	1,5	2,1	0,9	1,5	2,1
CNT				1	1	1
Irganox	2	2	2	2	2	2
Naugard	1	1	1	1	1	1

Tabela 12 - Composição das amostras XTPV da Parte 2 (phr) (cont)

Componente	30 C	50 C	70 C	30 C CNT	50 C CNT	70 C CNT
NBR	28,5	47,5	66,5	28,5	47,5	66,5
PP	63	45	27	63	45	27
XNBR	1,5	2,5	3,5	1,5	2,5	3,5
PP-MA	7	5	3	7	5	3
DETA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DOP	2,8	4,7	6,6	2,8	4,7	6,6
DCP	0,09	0,15	0,21	0,09	0,15	0,21
BMI	0,9	1,5	2,1	0,9	1,5	2,1
CNT				1	1	1
Irganox	2	2	2	2	2	2
Naugard	1	1	1	1	1	1

Tabela 13 – Parâmetros de preparação das misturas da Parte 2

Amostra	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Torque (rpm)
Masterbatch 1 (MB1)	10	50	90
XTPV 30	11	190	
XTPV 50			
XTPV 70			
XTPV 30 CNT	15		
XTPV 50 CNT			
XTPV 70 CNT			
XTPV 30 C	13		
XTPV 50 C			
XTPV 70 C			
XTPV 30 C CNT	17		
XTPV 50 C CNT			
XTPV 70 C CNT			

Tabela 14 – Protocolo de preparação das amostras da Parte 2

XTPV	XTPV CNT	XTPC C	XTPV C CNT
PP (2 min)*	PP (2 min)*	PP/PP-MA (2 min)*	PP/PP-MA (2 min)*
MB1 (3 min)*	MB1 (3 min)*	TETA (1 min)*	TETA (1 min)*
Irganox (1 min)*	Irganox (1 min)*	MB1 (3 min)*	MB1 (3 min)*
BMI (1 min)*	BMI (1 min)*	XNBR (1 min)*	XNBR (1 min)*
DCP (3 min)*	DCP (3 min)*	Irganox (1 min)*	Irganox (1 min)*
Naugard (1 min)*	CNT (4 min)*	BMI (1 min)*	BMI (1 min)*
FIM	Naugard (1 min)*	DCP (3 min)*	DCP (3 min)*
	FIM	Naugard (1 min)*	CNT (4 min)*
		FIM	Naugard (1 min)*
			FIM

*Tempo de homogeneização entre a adição dos componentes

4.2.2. Técnicas de processamento

Antes de processadas, as amostras retiradas do misturador foram moídas em criogenia por um moinho de facas.

- **Injeção**

Corpos de prova para ensaios de tração e DMA foram preparados em um sistema de moldagem por injeção HAAKE MiniJet, a 190 °C e 400 bar por 10 segundos, molde a 40 °C e recalque de 200 bar por 5 segundos. Na segunda parte do estudo, a temperatura do bico de injeção foi de 240 °C, mantendo os outros parâmetros iguais.

- **Moldagem por compressão**

Discos, de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, para ensaios de condutividade e reologia, foram moldados por compressão. O material foi pré-aquecido até 180 °C e prensado nessa temperatura a 7,5 toneladas por 2 min. Foi então resfriado por 2 min, sob a mesma pressão. Na segunda parte utilizou-se uma temperatura de 190 °C, mantendo os outros parâmetros constantes.

4.2.3. Técnicas de análise

- **Propriedades mecânicas**

Ensaio de tração foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D638, em uma máquina de ensaios universal EMIC DL2000, com célula de carga de 500 N e velocidade de 20 mm/min.

- **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

A impedância complexa (Z^*) em função da frequência foi obtida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, a uma voltagem de 100 mV, na faixa de 10 mHz a 100 kHz, no analisador de impedância Solartron SI 1260 acoplado ao sistema de interface dielétrica Solartron 1296, ambos da Metek Scientific Instruments.

- **Caracterização eletromagnética**

As propriedades eletromagnéticas de permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ''), permeabilidade real (μ') e imaginária (μ''), além dos parâmetros SE e RL, todos

determinados a partir dos parâmetros de espalhamento (S_{11} e S_{21}), foram obtidos na banda-X (8,2 a 12,4 GHz), utilizando um analisador de rede vetorial (VNA) PNA-L da Agilent Technologies, acoplado ao guia de onda, com amostras de dimensões de 23 x 10 x 2 mm. Para avaliação do parâmetro RL, uma placa metálica foi acoplada ao suporte de amostras.

- **Análise morfológica**

A morfologia foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em um microscópio TESCAN, modelo VEGA3, a 20 kV. Corpos de prova injetados foram fraturados em criogenia. As amostras fraturadas de TPE foram mergulhadas em clorofórmio (CHCl_3) por 7 dias, para extração seletiva do domínio NBR. As amostras fraturadas de TPV foram mergulhadas em tetróxido de ósmio (OsO_4), por 90 min, para o tingimento seletivo do domínio NBR. Nas amostras de TPV foi utilizado o detector de elétrons retroespalhados (BSE).

Para observação do CNT, fatias de 70 nm dos compósitos foram cortadas em criogenia (-140 °C) com faca de diamante cuja lâmina apresenta ângulo de 45°, em um ultramicrótomo Leica EM UC6, para então serem observadas em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Tecnai Spirit, da FEI, operando a 120 kV.

- **Reologia**

Varredura de frequência da viscosidade complexa, de 0,1 a 100 Hz, com deformação de 0,1%, foi obtida a 190 °C em um reômetro rotacional Discovery HR-1, da TA Instruments. A faixa de viscoelasticidade linear foi previamente determinada através de uma varredura de deformação a 190 °C, de 0,1 a 100 %.

- **Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

Varredura de temperatura para os parâmetros dinâmico-mecânicos (tangente delta, ou de perda, $\tan \delta$; Módulo elástico, ou de armazenamento, E' ; Módulo viscoso, ou de perda, E'') foi feita em um DMA Q800, da TA Instruments. As amostras de dimensões 17 x 12 x 2,5 mm foram analisadas em uma garra single cantilever, com frequência constante de 1 Hz, a 0,1% de deformação, no intervalo de -60 a 140 °C, em taxa de aquecimento de 3 °C/min.

- **Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Parâmetros térmicos das amostras (temperatura de cristalização, T_c ; e entalpia de fusão, ΔH_m) foram obtidas em um DSC Q200 Standard Cell FC, da TA Instruments. Para cada amostra, três ciclos foram executados, todos a uma taxa de 10 °C/min: (1) aquecimento de 25 a 250 °C; (2) resfriamento de 250 a 25 °C; (3) aquecimento de 25 a 250 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.PARTE 1: Avaliação da vulcanização dinâmica nas propriedades elétricas e eletromagnéticas do compósito

5.1.1. Morfologia

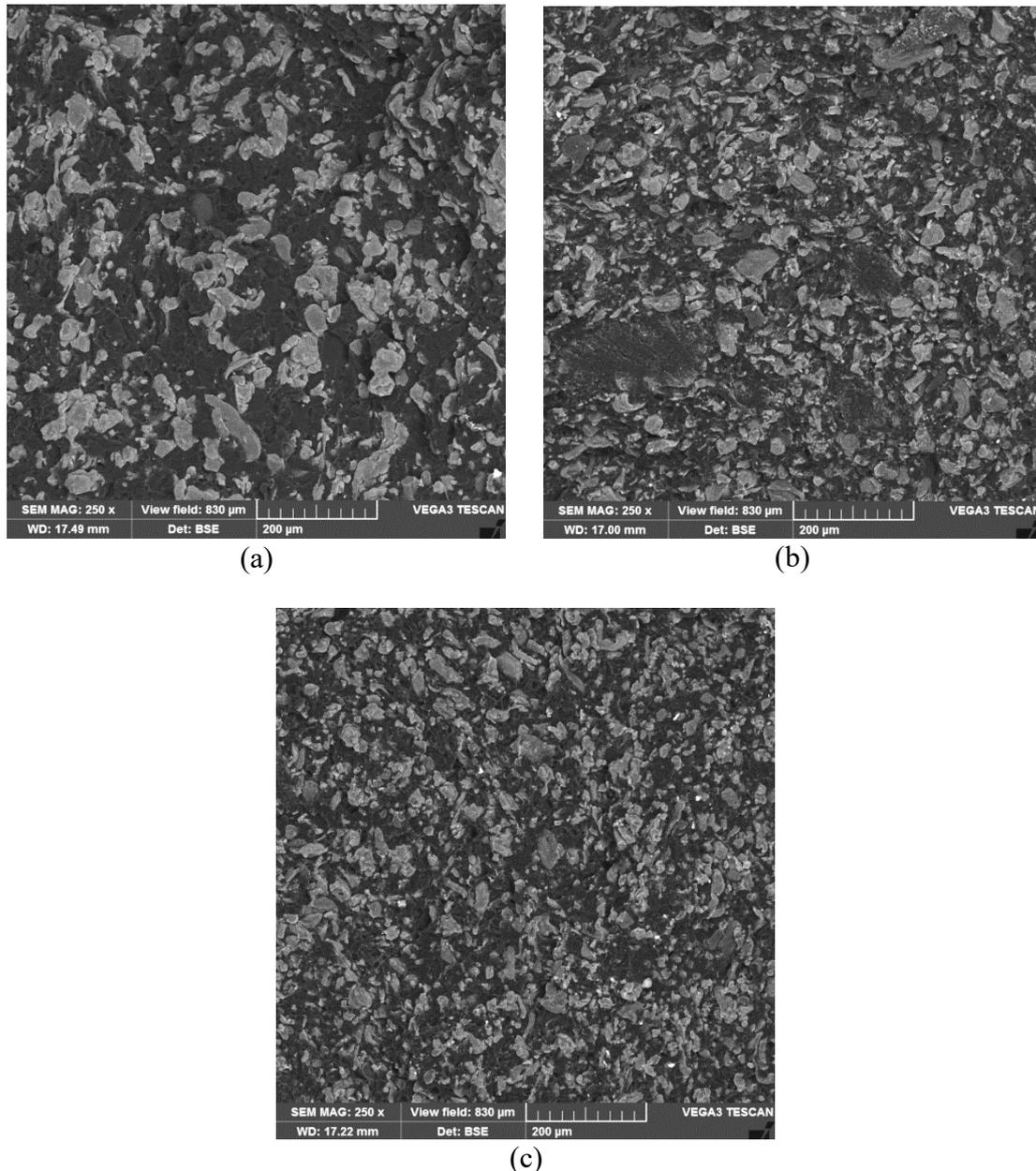


Figura 33 – SEM dos TPVs (a) TPV 50; (b) TPV CNT; (c) TPV MB (Aumento nominal: 250 x)

A *Figura 33* apresenta o aspecto morfológico mais característico dos TPVs, ou seja, as partículas de borracha finamente dispersas na matriz termoplástica. O tamanho dessas

partículas diminuiu com a adição do CNT, como pode ser observado nas amostras TPV CNT e TPV MB (*Figura 33.b e c*), comparadas a TPV 50 (*Figura 33.a*). Além disso, TPV MB apresenta partículas ainda menores que TPV CNT. Os dois fenômenos podem ser explicados pela redução da tensão interfacial entre os polímeros, promovida pela presença da carga condutora [21]. Ainda, como em TPV MB a carga foi previamente misturada ao PP, ela está presumidamente melhor dispersa, sendo mais efetiva na redução da tensão interfacial entre os polímeros.

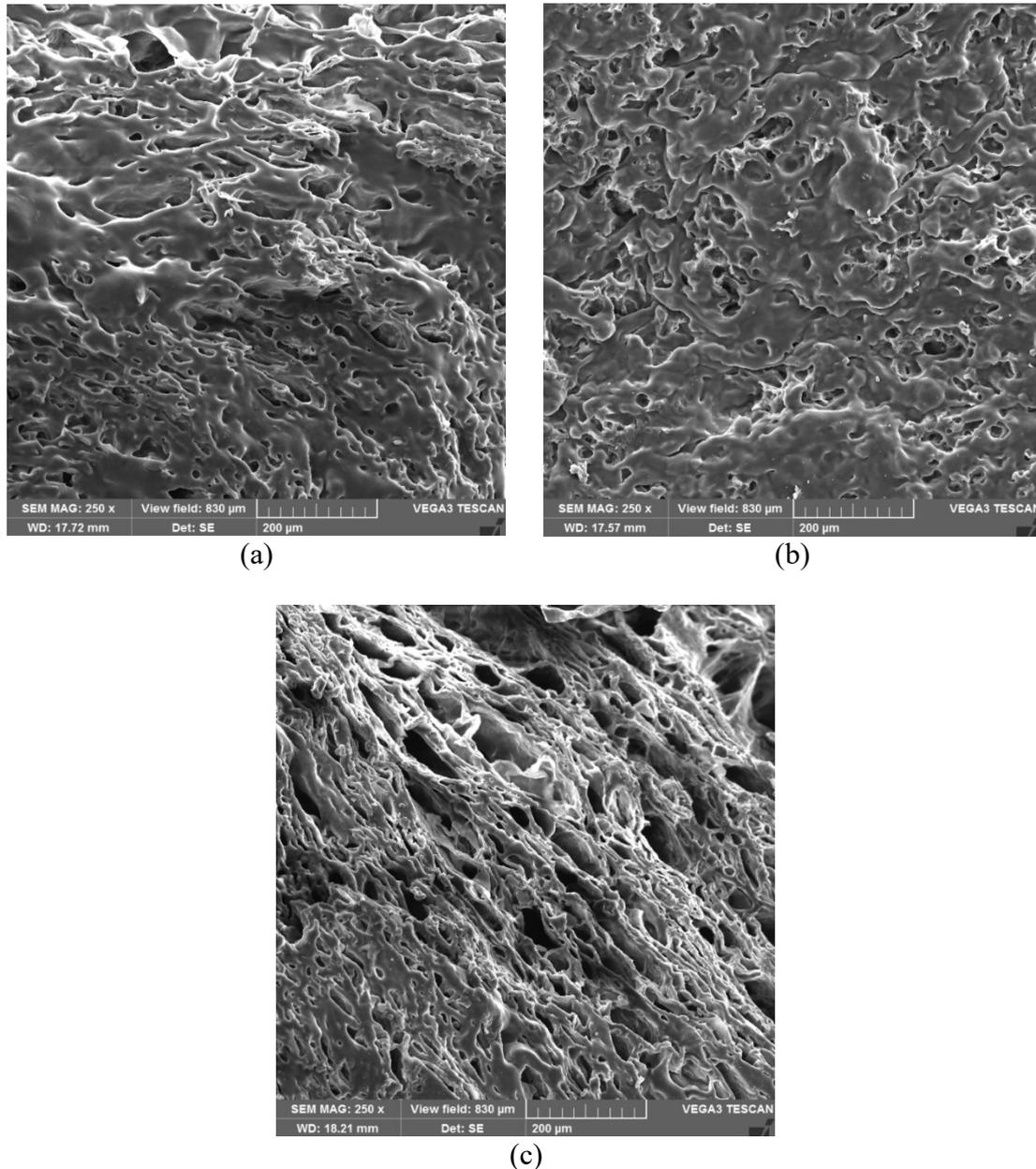


Figura 34 – SEM dos TPEs (a) TPE 50; (b) TPE CNT; (c) TPE MB (Aumento nominal: 250 x)

A *Figura 34* apresenta a morfologia semicontínua dos TPEs. Assim como nos TPVs, a presença da carga condutora parece ter reduzido o tamanho do domínio NBR, principalmente em TPV MB (*Figura 34.c*). Essa redução é confirmada quando realizada a extração seletiva de NBR com clorofórmio, na qual as amostras foram pesadas antes e depois do processo, resultando em uma extração de cerca de 37% de massa no TPE 50 e de apenas 22% no TPE CNT e no TPE MB, o que indica que o domínio elastomérico está menos contínuo.

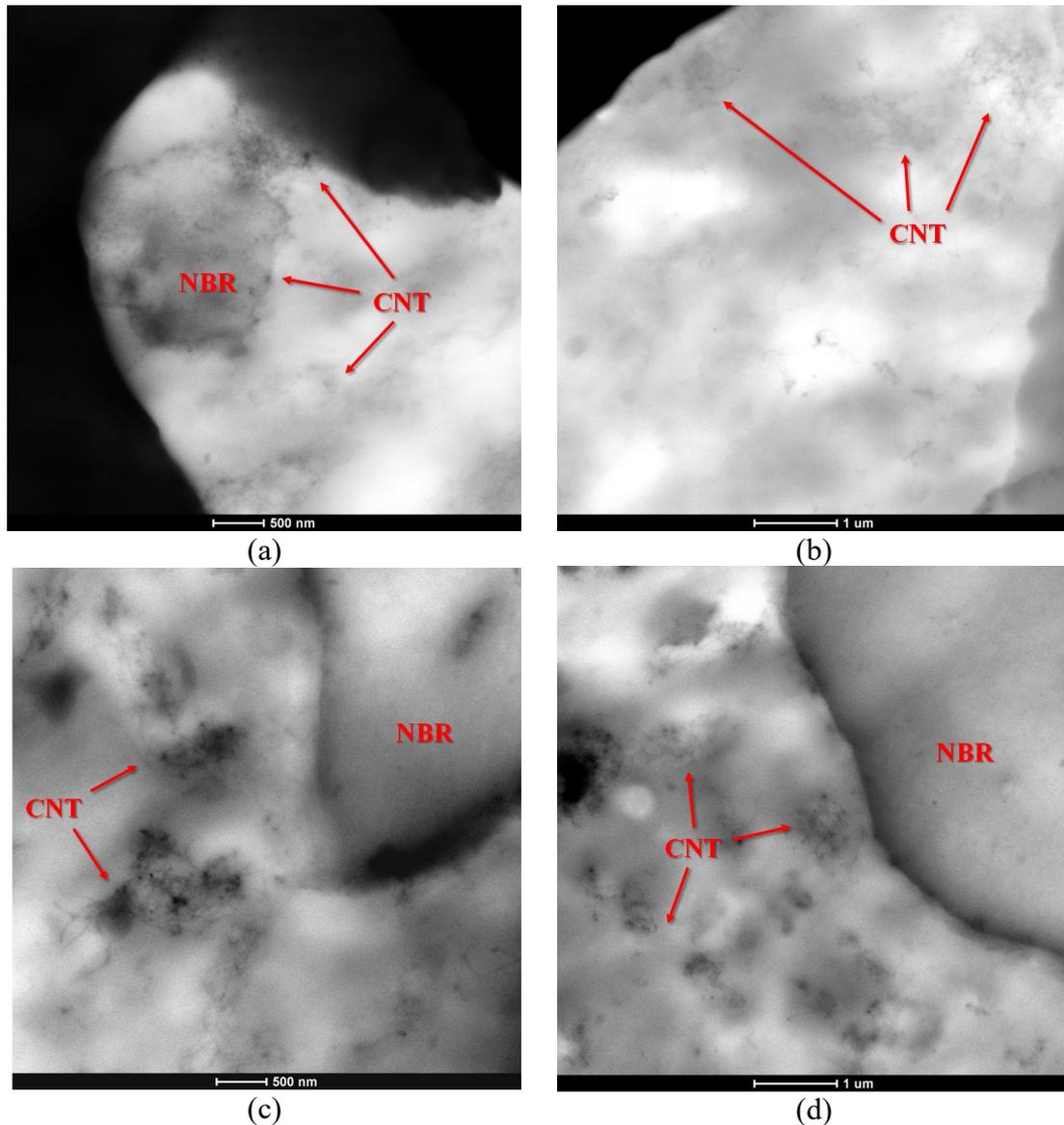


Figura 35 – TEM das amostras: (a) e (b) TPV CNT; (c) e (d) TPV MB

A *Figura 35* apresenta as microscopias de transmissão das amostras de TPV. É evidente a diferença no grau de dispersão do CNT nas duas amostras. Em TPV CNT, a carga se encontra localizada na interface (*Figura 35.a*) e, após sua saturação, a carga

passa a se dispersar também na matriz termoplástica (*Figura 35.b*). Tal morfologia já havia sido reportada na literatura [15, 25], já que CNT apresenta maior afinidade pela NBR polar. Em TPV MB, a carga se encontra mais aglomerada. Como já estava previamente misturada ao PP apolar, com o qual possui pouca afinidade, o CNT não foi capaz de se dispersar adequadamente, mantendo seus aglomerados (*Figura 35.c*). A adição de NBR promoveu melhor distribuição dos aglomerados de CNT, porém não houve tempo para sua completa deposição na interface (*Figura 35.d*).

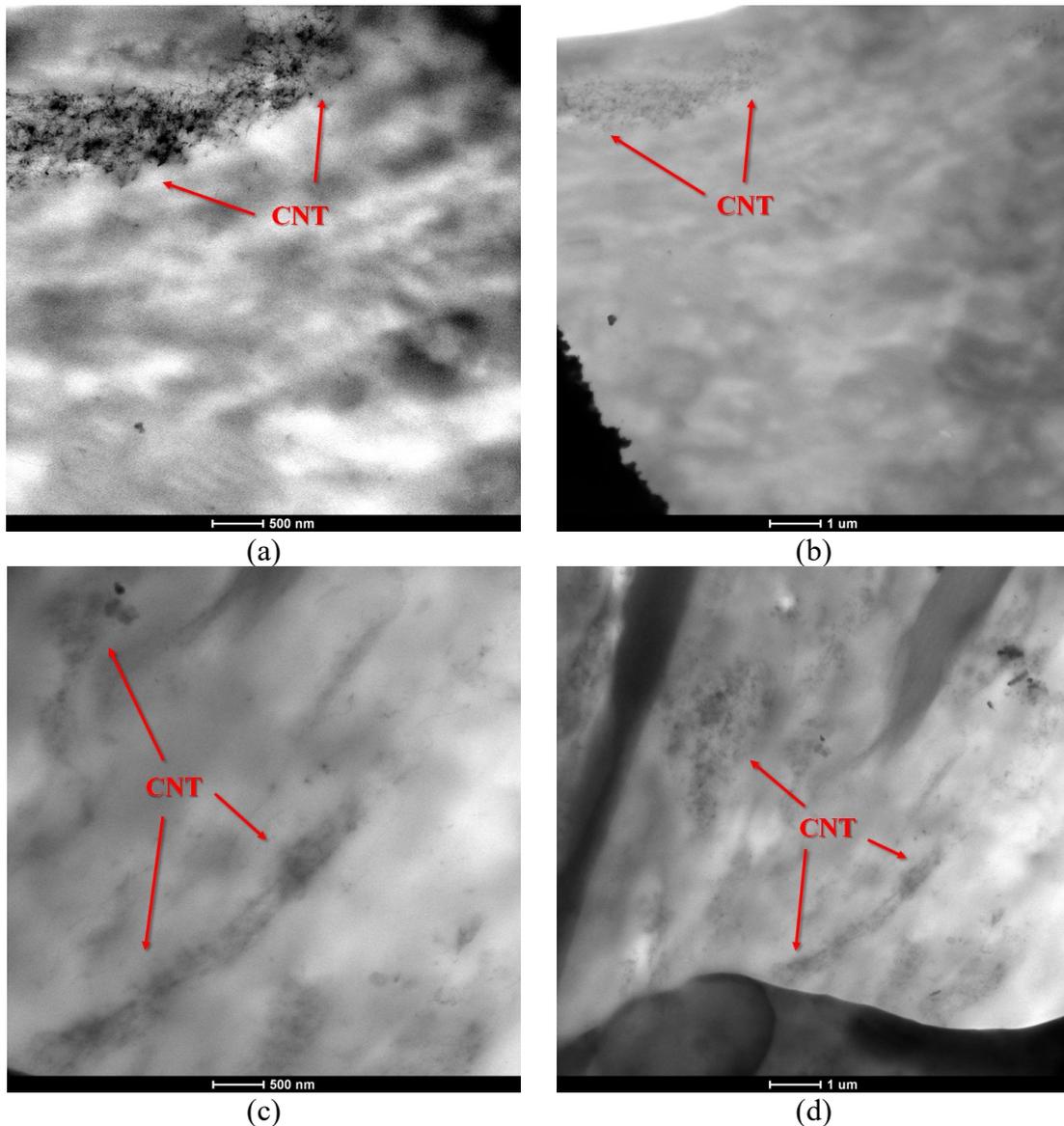


Figura 36 - TEM das amostras: (a) e (b) TPE CNT; (c) e (d) TPE MB

A *Figura 36* compara a dispersão de CNT nas amostras de TPE. TPE CNT apresentou má distribuição e má dispersão da carga. Como o CNT foi adicionado após a mistura dos dois polímeros, a morfologia já estava estruturada e o meio, mais viscoso. A

alta viscosidade do meio associada a forte tendência de aglomeração da carga [33, 61] impediram CNT de se dispersar adequadamente no compósito. Em TPE MB, por outro lado, é possível observar inclusive a estruturação da rede de partículas de CNT, melhor disperso devido a pré-mistura com PP.

5.1.2. Propriedades mecânicas

A *Figura 37* apresenta os resultados de resistência a tração e deformação na ruptura para as amostras de TPV e TPE preparadas. A presença de CNT causou redução da resistência a tração tanto no TPE quanto no TPV, pois partículas rígidas e seus aglomerados apresentam elevada tensão interfacial com a matriz polimérica, gerando assim pontos concentradores de tensão em suas interfaces e reduzindo a resistência mecânica do compósito. Porém, essa redução ocorreu em menor extensão no TPV (cerca de 32% de redução no TPE e 17% no TPV).

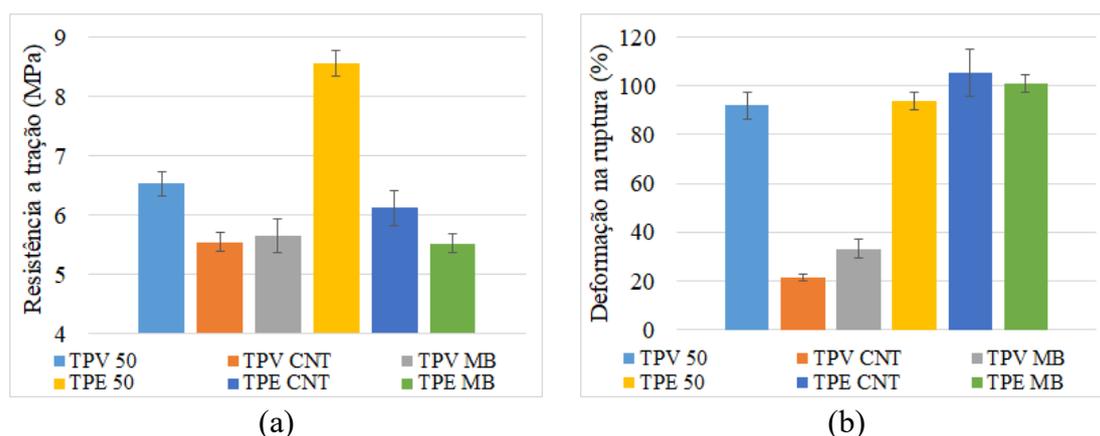


Figura 37 - Resultados do ensaio de tração para TPVs e TPEs. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura

Outro fator que contribui para os resultados é a redução do grau de cristalinidade do termoplástico. Na *Tabela 15*, o DSC das amostras de TPV e TPE revela um leve deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais altas, além de uma redução na entalpia de fusão, quando o CNT está presente. Conforme já observado na literatura [14, 21, 23], a presença da carga condutora causa redução do grau de cristalinidade (evidenciado pela redução da entalpia de fusão), porém suas partículas atuam como pontos de nucleação heterogênea, aumentando a perfeição dos cristais (evidenciado pelo aumento da temperatura do pico de cristalização). O fato de as amostras com masterbatch de PP e CNT (TPV MB e TPE MB) terem apresentado maior variação em T_c , comparados

às amostras sem carga (TPV 50 e TPE 50), se deve à melhor dispersão da carga em PP, intensificando a nucleação heterogênea [14].

Tabela 15 – Parâmetros de cristalização das amostras comparadas

Amostra	T_c¹ (°C)	ΔH_f² (J/g)
TPV 50	112,7	33,3
TPV CNT	115,7	30,7
TPV MB	116,2	28,6
TPE 50	112,4	33,2
TPE CNT	114,5	32,3
TPE MB	116,4	27,7

¹ Temperatura do pico de cristalização (1º ciclo)

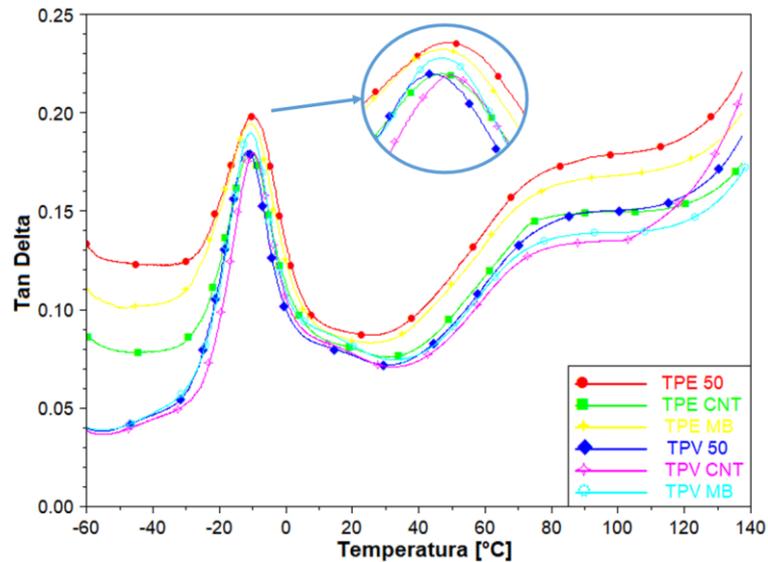
² Determinado a partir da área do pico de fusão (2º ciclo)

Tanto na teoria quanto na prática, a resistência mecânica de TPVs é superior à de TPEs, entretanto, o resultado oposto foi observado nas amostras de TPV 50 e TPE 50. Conforme relatado por SOARES *et al.* (2008) [30], o agente de cura DCP pode promover degradação das cadeias de PP. Como essa foi a primeira desconfiança diante dos resultados mecânicos, uma amostra similar a TPV 50 foi preparada, porém dobrando a quantidade de DCP adicionada (de 0,5 phr para 1 phr). Essa amostra apresentou resistência a tração de 5,36 MPa e deformação na ruptura de 22,56%. O simples aumento da quantidade de DCP utilizado causou 18% e 75% de redução na resistência a tração e deformação na ruptura, respectivamente, justificando assim os resultados obtidos.

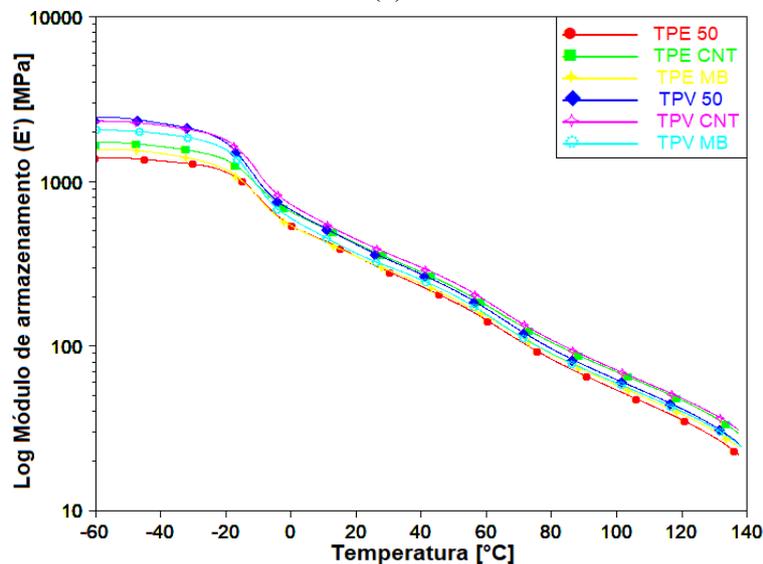
A deformação na ruptura de TPV e TPE apresentou comportamentos bastante diferentes. Além de TPE apresentar deformação superior a TPV, nos TPVs houve redução da deformação quando CNT foi adicionado, o que não foi observado nos TPEs. Esse resultado pode ser atribuído à morfologia dos dois materiais, sendo os TPVs constituídos de partículas dispersas (tanto de borracha quanto de carga) em uma matriz termoplástica, e os TPEs constituídos de duas fases semicontínuas. Além disso, devido à vulcanização das partículas de borracha, os TPVs são materiais mais rígidos que os TPEs, sofrendo assim menor deformação.

5.1.3. Análise dinâmico-mecânica

A *Figura 38* apresenta a varredura de temperatura de $\tan \delta$ e do módulo de armazenamento (E') das amostras de TPV e TPE.



(a)



(b)

Figura 38 – DMA das amostras de TPV e TPE. (a) Tan δ ; (b) Módulo de armazenamento (E')

A avaliação da curva de tan δ é um dos métodos de obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) de um material, tomado como o valor máximo da curva [9]. Observa-se que todas as curvas apresentam um intenso pico em torno de $-10\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente a transição vítrea de NBR. O pico referente à transição vítrea do PP deveria ser observado em $15\text{ }^\circ\text{C}$ [30] porém, por ser um polímero semicristalino e estar em uma proporção de 50% na blenda, sua fase amorfa representa uma fração relativamente pequena no material, tornando difícil a identificação de sua transição térmica. Acima de $40\text{ }^\circ\text{C}$, o aumento de tan δ pode ser atribuído a transições α da fase cristalina do PP [18]. Devido à restrição do movimento de cadeias de borracha causada pela formação de uma rede tridimensional, o

que dificulta sua contribuição para a transição dinâmica [9, 11], a vulcanização dinâmica causou redução dos valores de $\tan \delta$ dos TPVs, comparados aos TPEs (*Figura 38.a*). A adição da carga condutora teve o mesmo efeito em $\tan \delta$, já que sua presença reduz a tensão interfacial entre os polímeros, reduzindo assim a mobilidade de cadeias [21, 23, 30].

A vulcanização dinâmica causou aumento de E' (*Figura 38.b*), já que proporciona maior elasticidade à borracha. Da mesma forma, a adição da carga condutora também provocou aumento do parâmetro, tanto para TPVs quanto para TPEs, pois a adição de partículas rígidas torna o compósito também mais rígido, proporcionando aumento de seu módulo. Esse efeito fica claro na *Tabela 16*, que apresenta valores do módulo de armazenamento das amostras na região borrachosa.

Tabela 16 – Módulo de armazenamento a 25 °C

Amostra	E' (MPa)
TPV 50	371,4
TPV CNT	402,2
TPV MB	331,7
TPE 50	315,2
TPE CNT	378,6
TPE MB	317,2

5.1.4. Propriedades elétricas

O diagrama de Bode das amostras de TPV e TPE é apresentado na *Figura 39*. Para melhor comparação, os eixos dos quatro diagramas estão configurados no mesmo intervalo. Com relação ao comportamento das amostras, os TPVs apresentam característica puramente resistiva, já que suas impedâncias são independentes da frequência do sinal. TPE MB também apresentou tal característica na maior parte da faixa de frequência analisada. TPE CNT, por outro lado, apresenta um comportamento capacitivo mais acentuado, com ângulo de fase atingindo valores próximos a 90°. Isso é consequência de dois efeitos causados pela presença do elastômero na formação da rede condutora: aumento da viscosidade do meio e efeito de bloqueio. Conforme revelado pela microscopia de transmissão, CNT não foi capaz de se dispersar adequadamente de forma a construir uma rede de partículas devido à alta viscosidade da matriz, causada pela já estruturada morfologia do TPE. Esse fenômeno não foi observado em TPV MB pois CNT já estava disperso em PP antes da adição de NBR.

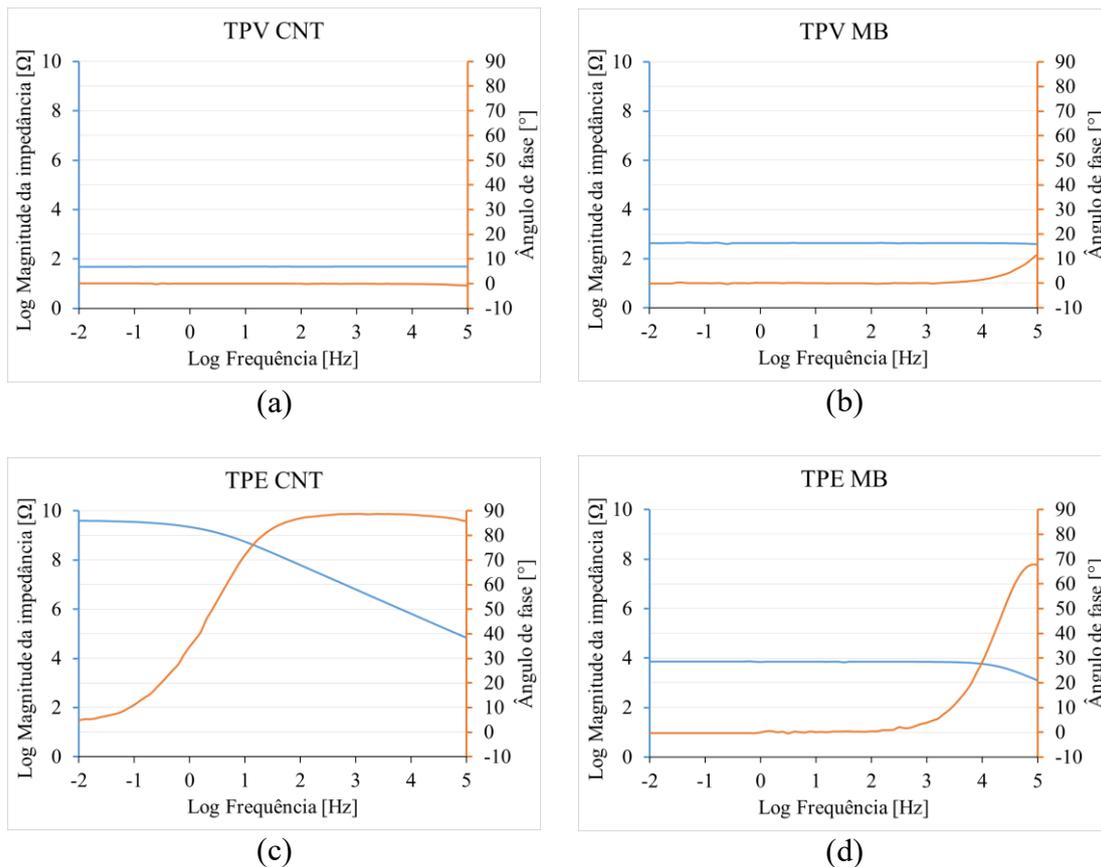


Figura 39 – Diagrama de Bode de: (a) TPV CNT; (b) TPV MB; (c) TPE CNT; (d) TPE MB

A partir dos resultados de EIS, foram determinadas as condutividades AC das amostras, em 10 mHz, apresentadas na *Tabela 17*. Nessa frequência, a única amostra que não apresentou ângulo de fase nulo foi TPE CNT, porém, como pode ser observado na *Figura 39.c*, sua impedância já havia atingido um patamar. De acordo com a *Figura 19*, as amostras TPV CNT, TPV MB e TPE MB já são consideradas semicondutoras, o que justifica seus comportamentos puramente resistivos. De fato, essas amostras obtiveram valores de condutividade nunca antes reportados na literatura para o TPV PP/NBR. Dois trabalhos publicados, LE *et al.* (2006) [15] e ZHU *et al.* (2013) [25], obtiveram condutividades de 10^{-14} S/m e 10^{-9} S/m, respectivamente. Houve algumas diferenças entre suas amostras e as preparadas neste trabalho. Le (2006) utilizou negro de fumo como carga e a proporção de 35:65 PP/NBR; Zhu (2013) adotou um TPV de proporção 30:70 PP/NBR, e a vulcanização foi feita com radiação gama.

Conforme já observado na literatura [14, 16, 26], os TPVs também são superiores aos TPEs na eficiência da construção da rede condutora, devido ao efeito da exclusão de volume. Esse aspecto também pode ser claramente observado nos resultados de condutividade.

Tabela 17 – Condutividade elétrica das amostras de TPV e TPE (10 mHz, 1 phr CNT)

Amostra	Condutividade AC (S/m)
TPV CNT	$4,07 \cdot 10^{-2}$
TPV MB	$5,13 \cdot 10^{-3}$
TPE CNT	$8,72 \cdot 10^{-10}$
TPE MB	$3,45 \cdot 10^{-4}$

Dada a excepcional condutividade elétrica da amostra TPV CNT, foi montada a curva de percolação do compósito, apresentada na *Figura 40.a*. Na curva, o limiar de percolação se encontra entre as concentrações de 0,2 e 0,5 phr de carga, o que também é comprovado pela reologia (*Figura 40.b*), na qual observamos um salto de viscosidade a baixas frequências entre 0,2 e 0,5 phr CNT. Curiosamente, quando adicionadas quantidades de CNT superiores a 1,0 phr, a condutividade elétrica do compósito se reduz.

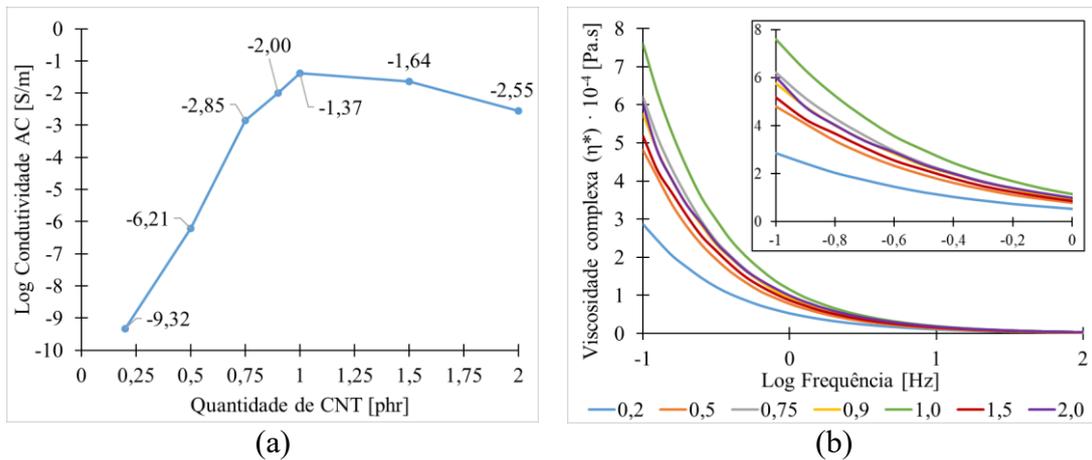


Figura 40 – (a) Curva de percolação de TPV CNT; (b) Reologia das amostras da curva de percolação (percolação reológica)

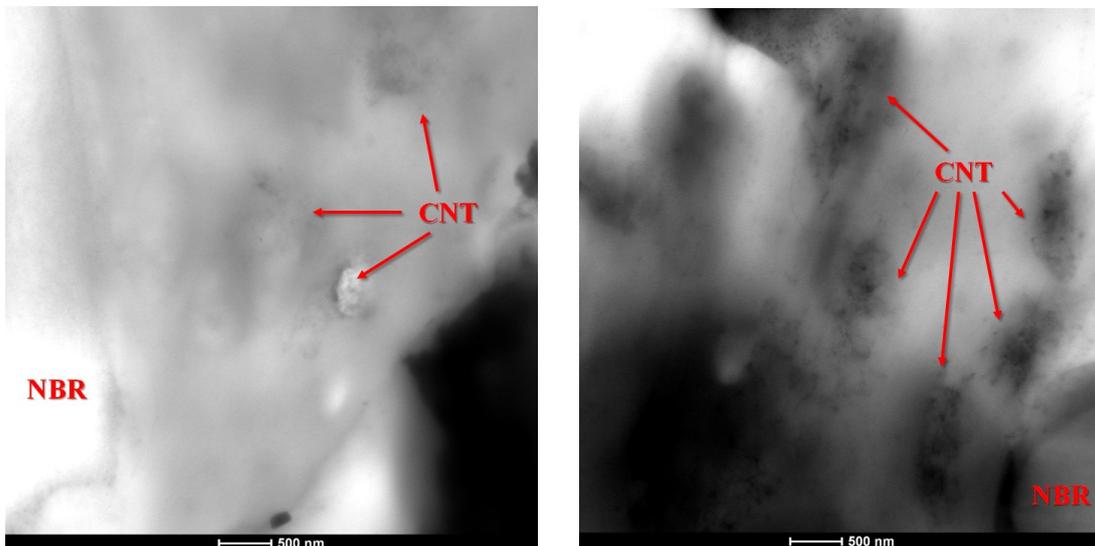


Figura 41 – TEM da amostra CPC 2,0

A microscopia de transmissão para a amostra CPC 2,0, apresentada na *Figura 41*, revela aglomeração mais intensa de partículas de carga devido à sua alta concentração. CNT já apresenta tendência de aglomeração [33, 61] e o aumento de sua quantidade facilita o encontro de suas partículas e interação umas com as outras, resultando em prejuízo para a formação da rede condutora e diminuição da condutividade. Esse fenômeno também parece estar acontecendo com a amostra CPC 1,5.

5.1.5. Propriedades eletromagnéticas

A varredura na banda X dos parâmetros eletromagnéticos ϵ' , ϵ'' , μ' e μ'' das amostras de TPV e TPE estão apresentados na *Figura 42*, lembrando que todas as amostras contêm 1 phr de CNT.

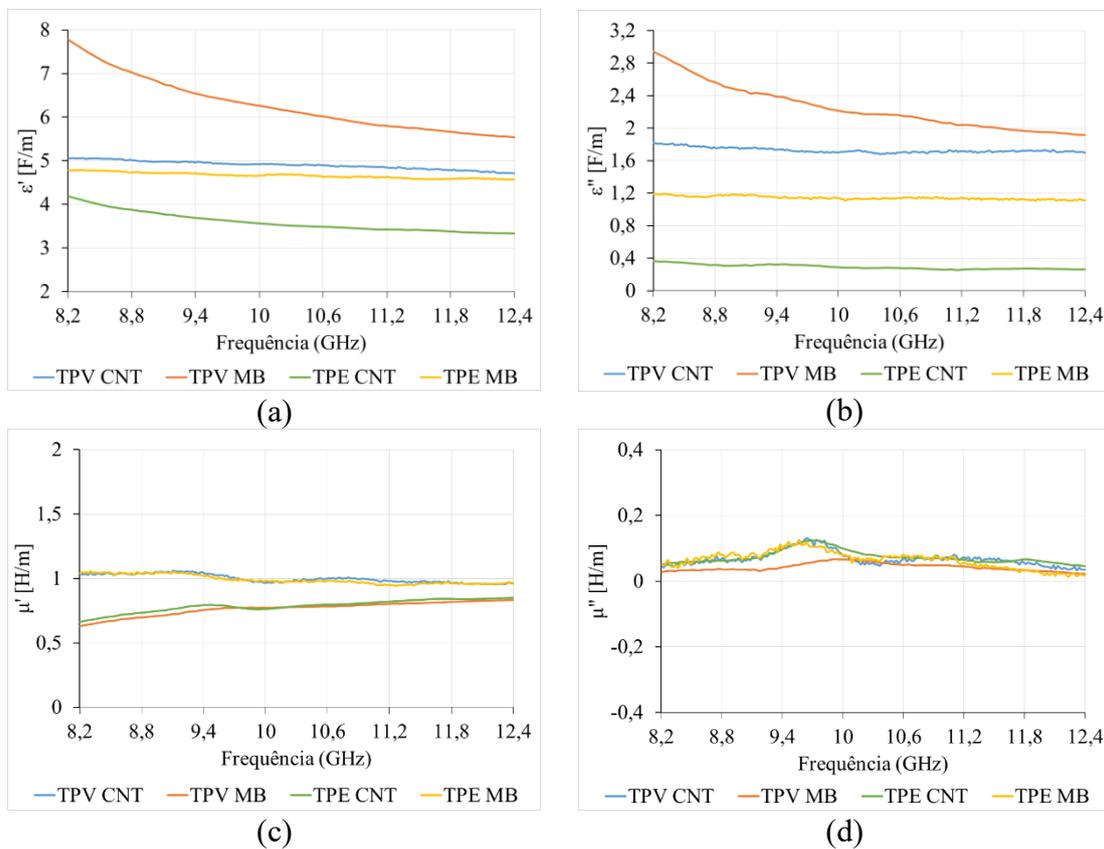


Figura 42 – Parâmetros eletromagnéticos para as amostras de TPV e TPE. (a) Permissividade real; (b) Permissividade imaginária; (c) Permeabilidade real; (d) Permeabilidade imaginária

A permissividade real (ϵ') se encontra entre 3,33 e 7,78; a imaginária (ϵ''), entre 0,25 e 2,95. Conforme esperado, a permissividade apresentou valores elevados devido à alta condutividade do CNT, que causa forte polarização, intensa dissipação de cargas eletrostáticas e perdas ôhmicas, além da polarização interfacial resultante da diferença de

condutividade entre a carga condutora e a matriz polimérica [77, 81, 93]. O comportamento observado em TPV MB e TPE CNT, de redução de ϵ com o aumento da frequência se deve ao desfazimento das polarizações (iônica, eletrônica e interfacial) [83, 97]. Uma permissividade constante na faixa de frequência, visto em TPV CNT e TPE MB, sugere que o mecanismo de polarização dominante é o dipolar [91]. TPV MB se destacou das outras amostras, apresentando os maiores valores de permissividade, comprovando que, além da condutividade elétrica, outros fatores como morfologia são determinantes para a propriedade como um todo. TPV CNT apresentou a maior condutividade e é a amostra com a segunda permissividade mais alta. Nas imagens de TEM da *Figura 35* foi identificada melhor dispersão de CNT em TPV MB que em TPV CNT, o que aumenta a probabilidade de a OEM interagir com as partículas de carga [95]. Portanto, uma melhor dispersão das partículas de carga condutora sempre será benéfica para as propriedades eletromagnéticas.

A permeabilidade real (μ') se encontra entre 0,63 e 0,98; e a imaginária (μ''), entre 0,02 e 0,13. O aumento observado na permeabilidade imaginária até certo ponto e posterior redução é atribuído à perda por corrente de Foucault, intensa a altas frequências devido à alta condutividade de CNT, levando a redução da permeabilidade [94, 97]. Conforme já esperado, as propriedades magnéticas do CNT são muito fracas, não apresentando grande influência nas propriedades eletromagnéticas finais do compósito.

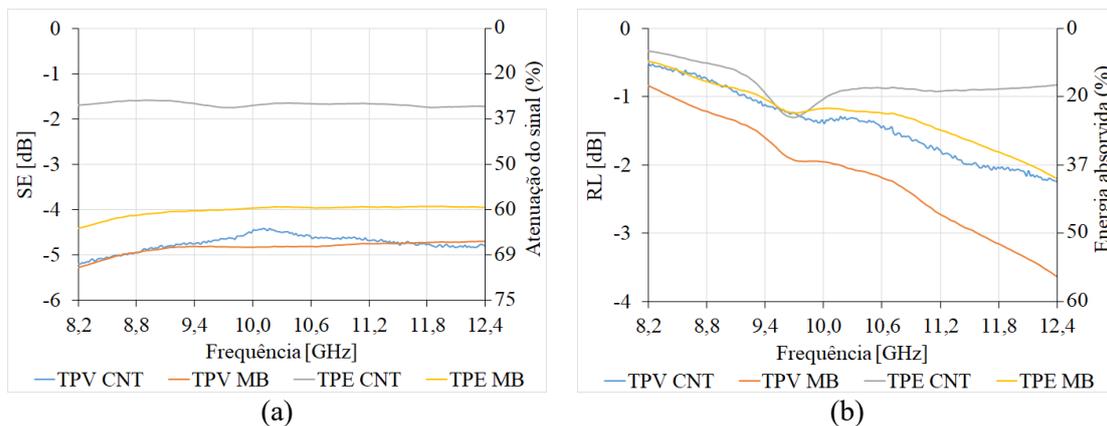


Figura 43 – Propriedades eletromagnéticas de TPV e TPE. (a) SE; (b) RL

Os maiores parâmetros dielétricos (ϵ' e ϵ'') foram observados nas amostras de TPV e esse fato refletiu diretamente nos resultados de SE (*Figura 43.a*), resultando nas maiores atenuações da OEM, em toda banda X, sem grandes diferenças entre as duas. A *Tabela 18*, que apresenta a distribuição percentual dos fenômenos de reflexão, transmissão e absorção em cada amostra e esclarece o que está por trás dos bons resultados de TPV.

TPV CNT foi a amostra de maior condutividade elétrica, portanto, é também a que apresentou maior reflexão (40%). TPV MB apresentou maior valor de permissividade, por isso sua capacidade de absorção se destacou das outras (34%). Dessa forma, a eficiência de blindagem das duas amostras foi próxima, porém, o principal mecanismo de atenuação de cada uma diferiu. TPV MB apresentou partículas de carga condutora melhor distribuídas pela matriz polimérica, o que aumenta a probabilidade do encontro da OEM com as partículas, e conseqüentemente favorece mecanismos de absorção como condutância e armazenamento em estrutura semelhante a capacitores, já que sua ϵ' foi a mais alta entre as amostras [98]. Como a amostra de menor condutividade e menor perda dielétrica, TPE CNT foi a amostra de menor eficiência de blindagem, resultando na maior transmissão da OEM (68%). TPE MB também apresentou bom SE, mas suas condutividade e permissividade inferiores às de TPV resultaram em menor atenuação.

Tabela 18 – Distribuição percentual dos fenômenos resultantes da incidência da OEM em TPV e TPE (10 GHz)

Amostra	TPV CNT	TPV MB	TPE CNT	TPE MB
E_R (%)	38,7	32,9	18,9	36,1
E_T (%)	35,4	32,9	67,7	40,1
E_A (%)	25,9	34,2	13,4	23,7

Os resultados de RL, apresentados na *Figura 43.b*, corroboram os valores de absorção apresentados na *Tabela 18*. TPV MB foi o melhor absorvedor entre as amostras, chegando a apresentar absorção de mais de 50% em uma faixa de quase 1 GHz (de 11,6 a 12,4 GHz). TPE CNT, por outro lado, foi a amostra menos absorvedora e apresentou absorção de somente 20% em quase toda banda X. A absorção na região próxima de 12 GHz é característica da ressonância do CNT.

A *Figura 44* apresenta a permissividade das amostras da curva de percolação de TPV CNT, portanto, permite avaliar o efeito da variação da quantidade de carga condutora nas propriedades eletromagnéticas do compósito polimérico.

O aumento da quantidade de CNT adicionado provocou aumento da capacidade de armazenamento, representado por ϵ' (*Figura 44.a*), já que maior quantidade de carga significa maior quantidade de ligações químicas, especialmente dipolos. Por outro lado, ficou evidente a proporcionalidade entre condutividade e ϵ'' (*Figura 44.b*). A permissividade imaginária aumentou juntamente com a quantidade de carga, assim como a condutividade, sendo o ápice dos dois parâmetros atingido em CPC 1,0. Após essa concentração (CPC 1,5 e CPC 2,0), ambos σ e ϵ'' caíram.

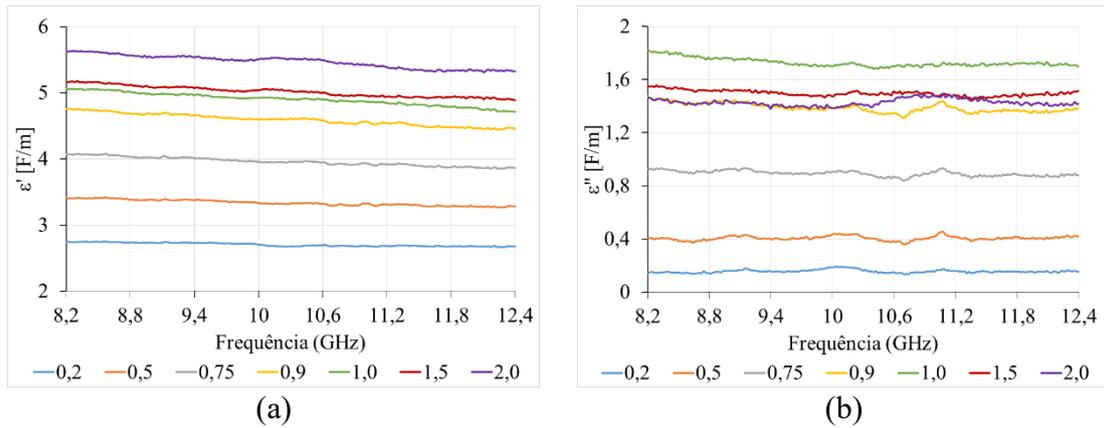


Figura 44 – Permissividade das amostras da curva de percolação

A influência da quantidade de carga na permissividade refletiu diretamente nas propriedades de eficiência de blindagem e perda na reflexão das amostras, apresentadas na *Figura 45* e na *Tabela 19*. O comportamento tanto de SE quanto de RL foi idêntico: quanto maior a quantidade de carga, menores foram as propriedades, com um leve desvio de CPC 1,0, que apresentou a maior ϵ'' . Da mesma forma, a reflexão foi proporcional à quantidade de CNT, já que a carga é responsável pela quantidade de cargas livres. Com relação a absorção, é possível observar que assim como ϵ'' , e como consequência direta desta, encontrou um ápice em CPC 1,0 e depois caiu.

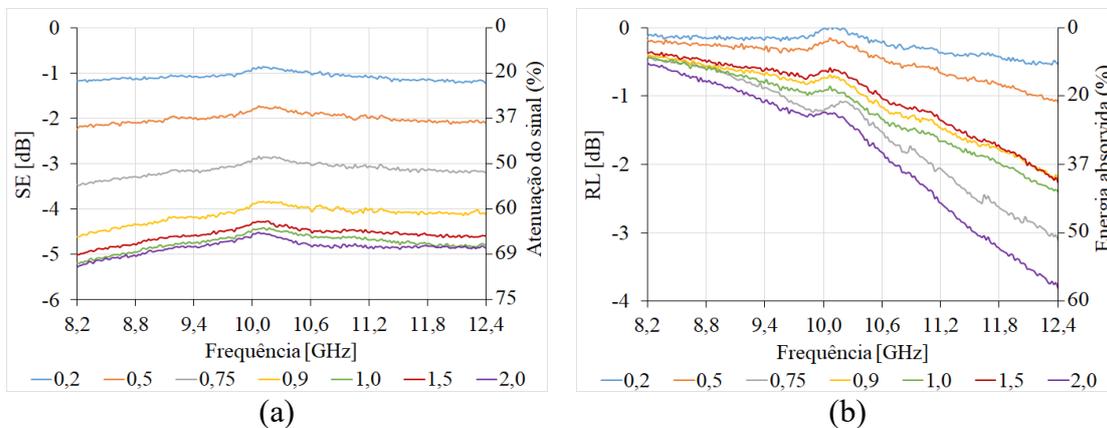


Figura 45 – Propriedades eletromagnéticas da curva de percolação. (a) SE; (b) RL

Tabela 19 – Distribuição percentual dos fenômenos resultantes da incidência da OEM na curva de percolação (10 GHz)

Amostra	0,2	0,5	0,75	0,9	1,0	1,5	2,0
E_r (%)	16,6	25,1	31,7	37,8	38,7	40,9	45,6
E_t (%)	80,2	65,5	50,6	40,6	35,4	36,8	34,5
E_a (%)	3,1	9,4	17,6	21,7	25,9	22,3	19,9

5.2.PARTE 2: Avaliação da influência da compatibilização nas propriedades mecânicas e elétricas do termoplástico vulcanizado

5.2.1. Propriedades mecânicas

A *Figura 46* compara as propriedades mecânicas das amostras de XTPV e XTPV C. Conforme já esperado [49, 56], a compatibilização de PP e NBR da mistura resultou em melhora visível da resistência à tração e da deformação na ruptura. A redução da tensão interfacial entre os polímeros proporciona melhor adesão entre as fases e transferência de energia entre elas, tornando o material mais resistente.

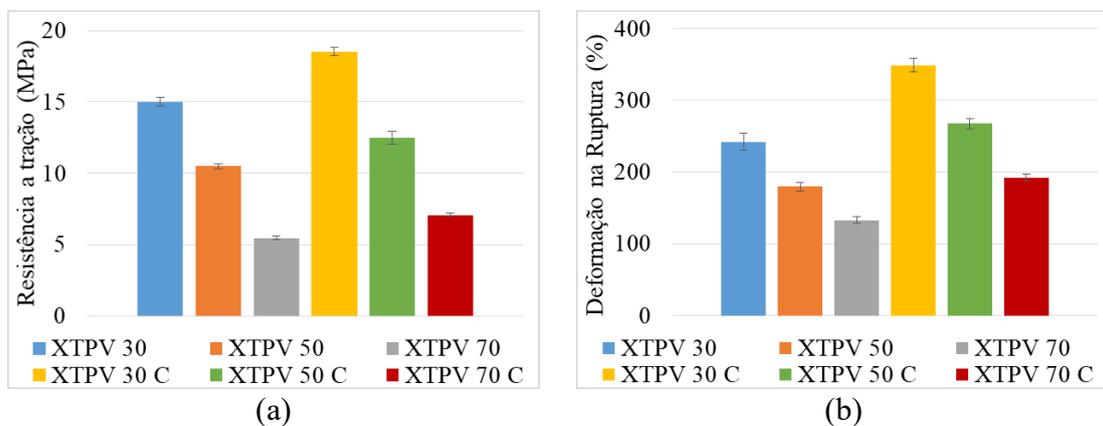


Figura 46 – Efeito da compatibilização nas propriedades mecânicas de XTPV. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura

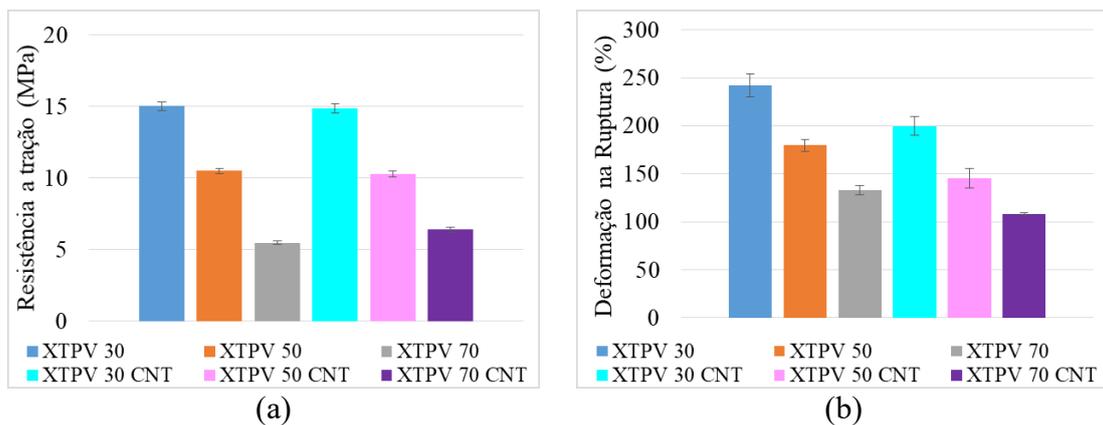


Figura 47 – Efeito da presença de CNT nas propriedades mecânicas de XTPV não compatibilizado. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura

O efeito de CNT na resistência mecânica de XTPV é apresentado na *Figura 47*. O aspecto mais notável é o fato de CNT praticamente não ter influenciado na resistência a tração. Pelo contrário, XTPV 70 CNT apresentou um aumento (não muito significativo em termos práticos) desse parâmetro, comparado a XTPV 70, mas que revela o possível

efeito de reforço já observado na literatura [25], de CNT no TPV com maior quantidade de borracha. A deformação na ruptura, conforme esperado, sofreu redução na presença de CNT, já que a adição de partículas rígidas confere maior rigidez ao material, resultando em menor deformação.

Na *Figura 48* é apresentado o efeito de CNT nas propriedades mecânicas das amostras de XTPV compatibilizadas. Diferente do observado nas amostras não compatibilizadas, CNT causou redução da resistência a tração de XTPV C, novamente, com exceção de XTPV 70 C, o que mostra que as amostras com maior quantidade de borracha têm propriedades mecânicas menos suscetíveis a influência de CNT. Isso se deve ao aumento da quantidade de NBR e consequente aumento do tamanho de seu domínio, associado ao fato de CNT se encontrar na interface e em PP, mitigando o efeito da adição da carga nas propriedades mecânicas do TPV, por ela se encontrar mais “confinada” na morfologia do compósito. A redução da deformação na ruptura com a adição de CNT também é observada nas amostras compatibilizadas.

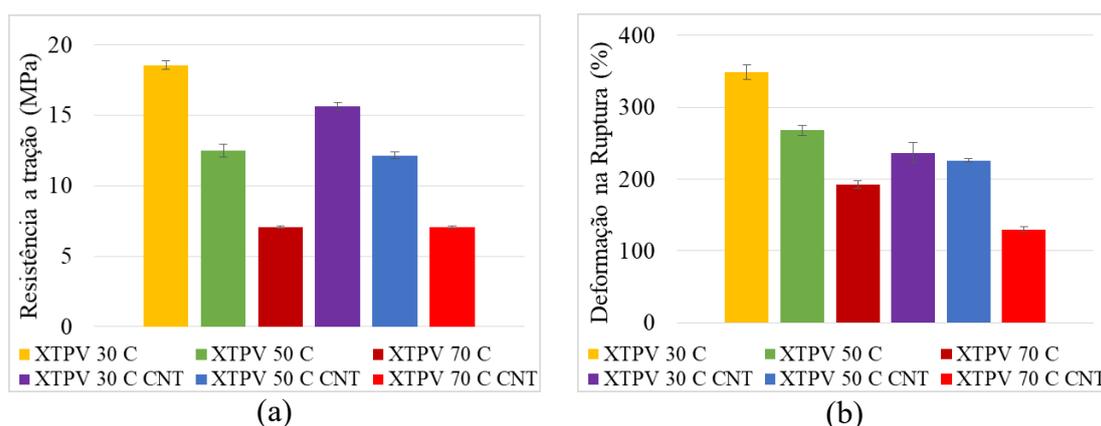


Figura 48 - Efeito da presença de CNT nas propriedades mecânicas de XTPV compatibilizado. (a) Resistência a tração; (b) Deformação na ruptura

Tabela 20 – Propriedades mecânicas comparadas da parte 1 e parte 2

Amostra	Resistência a tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
TPV 50	6,53	91,9
XTPV 50	10,49 (+60,6%* ¹)	179,6 (+95,4%* ¹)
XTPV 50 C	12,5 (+91,4%* ¹)	267,7 (+191,3%* ¹)
TPV CNT	5,54	21,3
XTPV 50 CNT	10,25 (+85%* ²)	145,3 (+582,2%* ²)
XTPV 50 C CNT	12,13 (+119%* ²)	226,0 (+961%* ²)

*¹ Porcentagem de aumento comparado à amostra TPV 50

*² Porcentagem de aumento comparado à amostra TPV CNT

A *Tabela 20* compara resultados mecânicos das amostras de XTPV com amostras análogas da Parte 1. XTPV 50 e XTPV 50 C podem ser comparados com TPV 50, já que

apresentam a mesma proporção NBR/PP e a mesma quantidade de CNT. O uso do BMI (em XTPV 50) foi o suficiente para promover um aumento de 60% na resistência a tração e praticamente dobrar a deformação na ruptura (95,4% de aumento). Além da ação de BMI na vulcanização, deixando-a mais eficiente, ele também é capaz de promover algum grau de compatibilização entre PP e NBR [30]. Já a compatibilização com XNBR e PP-MA (em XTPV 50 C) quase dobrou a resistência a tração (aumento de 91,4%) e proporcionou um aumento de 191,3% (quase o triplo) na deformação na ruptura.

As amostras XTPV 50 CNT e XTPV 50 C CNT podem ser comparadas diretamente à amostra TPV CNT, da Parte 1. Para a amostra não compatibilizada da Parte 2, a adição de CNT não causou grande redução das propriedades mecânicas, diferente do observado na amostra da Parte 1. Isso leva à equivocada impressão de que BMI teve um efeito mais pronunciado nas propriedades mecânicas da amostra com CNT (XTPV 50 CNT) que na amostra sem (XTPV 50), quando na verdade sua influência foi semelhante nas amostras de XTPV com e sem CNT. Já a compatibilização (XTPV 50 C CNT) apresentou aumento de 119% na resistência a tração e de incríveis 961% na deformação na ruptura.

5.2.2. Reologia

Da mesma forma que os resultados mecânicos, a *Figura 49* divide as amostras de XTPV em subgrupos, e compara a reologia das amostras fundidas. Logicamente, as maiores viscosidades são das amostras XTPV 70, seguidas por XTPV 50 e por último, XTPV 30, afinal NBR é o componente mais viscoso da mistura. A compatibilização da blenda (*Figura 49.a*) provocou uma redução da viscosidade das amostras, o que pode ser atribuído a um efeito lubrificante do PP-MA. NAKASON *et al.* (2006) [99] observaram comportamento semelhante (de redução da viscosidade com a adição de PP-MA) em blendas 60/40 NR:PP. Os autores identificaram que essa redução na viscosidade se dava em concentrações de PP-MA acima de 5 wt%. Nas misturas preparadas, XTPV 30 C, 50 C e 70 C, as quantidades de PP-MA foram de 7 phr, 5 phr e 3 phr, respectivamente. Portanto, é altamente provável que o efeito lubrificante do polipropileno modificado esteja se manifestando.

A adição de CNT (*Figura 49.b e c*), por outro lado, promoveu aumento da viscosidade, sendo este aumento mais intenso em XTPV 70, seguido por XTPV 50. CNT promove redução da tensão interfacial entre os polímeros da blenda [21, 23, 30], além apresentar forte tendência de aglomeração [33, 61], e ambos os fatores contribuem para

o aumento da viscosidade do compósito. O fato de CNT ter causado aumento mais intenso de viscosidade, à medida que a quantidade de NBR aumentava, se deve ao fato da carga se localizar na interface e em PP. Dessa forma, a redução da quantidade de PP limita o espaço que pode ser ocupado por CNT, resultando em maior interação entre suas partículas.

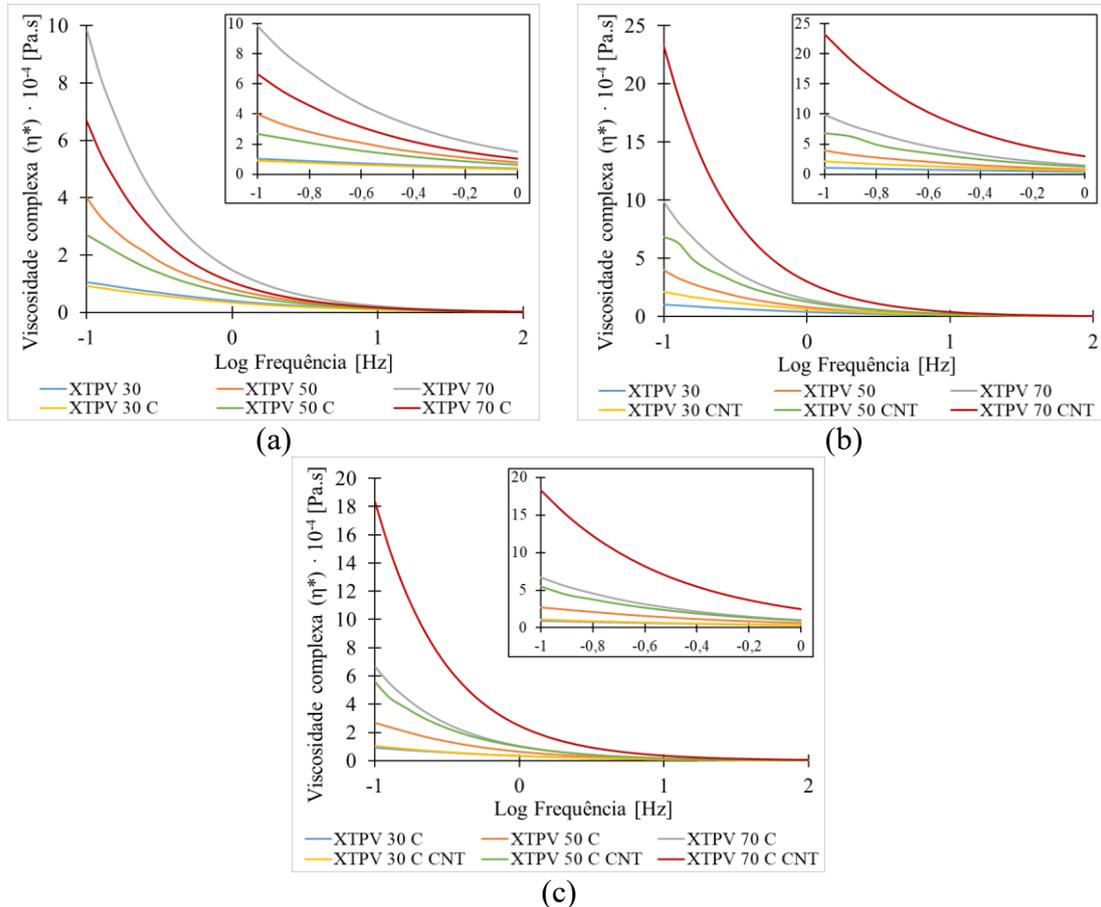


Figura 49 – Reologia das amostras de XTPV fundidas. (a) XTPV e XTPV C; (b) XTPV e XTPV CNT; (c) XTPV C e XTPV C CNT

5.2.3. Propriedades elétricas

A impedância em função da frequência das amostras de XTPV CNT é apresentada na *Figura 50*. A única amostra a atingir ângulo de fase nulo foi XTPV 70, que também apresentou comportamento puramente resistivo em praticamente toda a faixa de frequência analisada. XTPV 70 C comprovou o particular efeito negativo da compatibilização de PP/NBR na formação da rede condutora devido à redução do tamanho das partículas de NBR, aumentando a área superficial que deve ser coberta por CNT [15]. Por outro lado, as duas amostras de XTPV 30 (*Figura 50.a e b*) apresentaram comportamento puramente capacitivo nesta faixa de frequência. É possível observar

também que as amostras de XTPV 50 (*Figura 50.c e d*) apresentaram comportamento intermediário entre XTPV 30 e XTPV 70. LE *et al.* (2006) [15] já haviam observado que o aumento da quantidade de NBR no TPV de PP/NBR contribui para a formação da rede condutora, devido ao fato de a carga se localizar preferencialmente na interface. Quanto mais elastômero, mais facilitada é a formação de sua rede de partículas, facilitando também a formação da rede de partículas de carga.

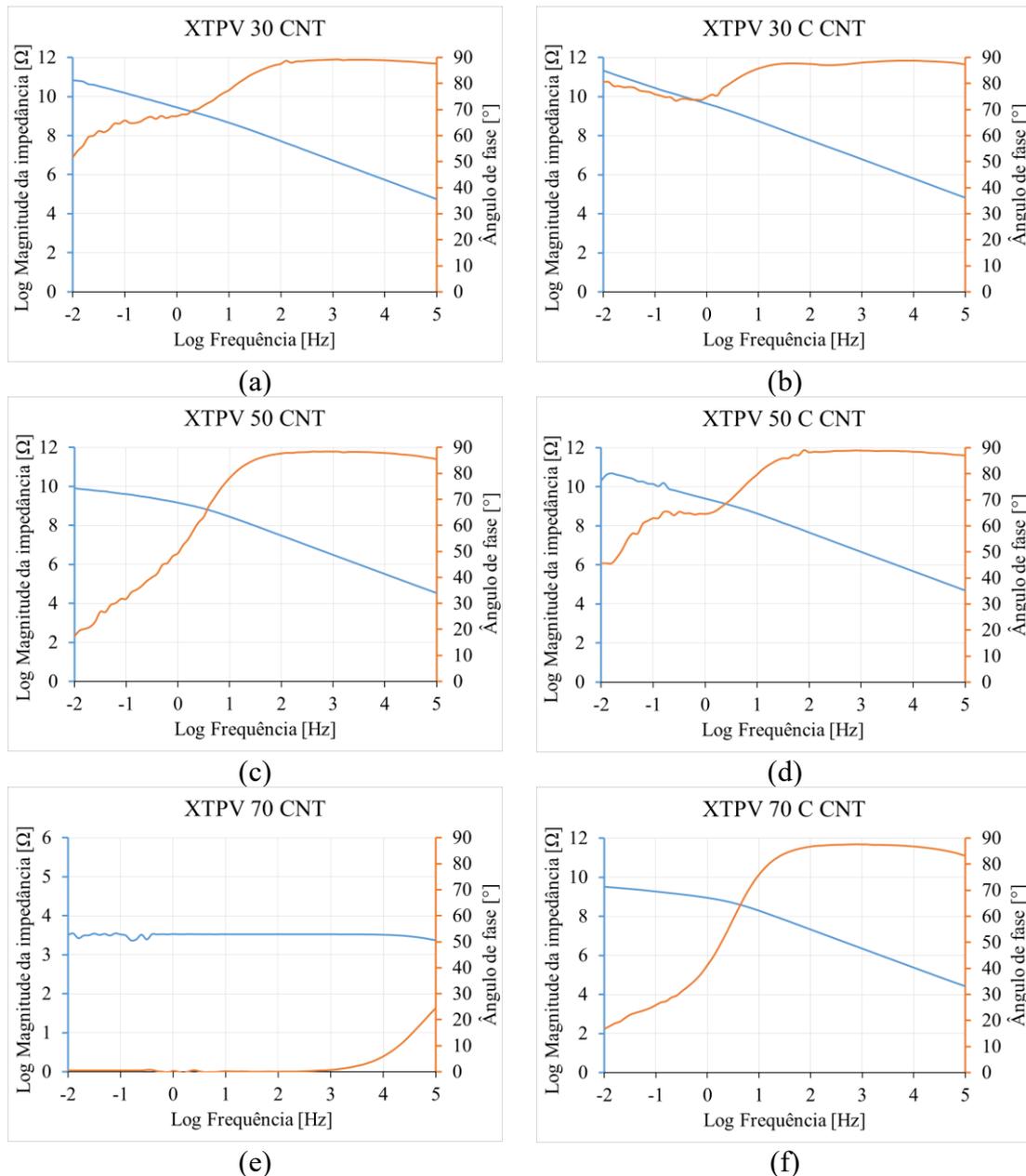


Figura 50 – Diagrama de Bode das amostras de XTPV CNT. (a) 30; (b) 30 C; (c) 50; (d) 50 C; (e) 70; (f) 70 C

Como praticamente todas as amostras não atingiram um patamar de impedância, a *Tabela 21* apresenta a condutividade AC de XTPV a 10 mHz. Conforme já previsto pela

Figura 50, a única amostra considerada semicondutora foi XTPV 70, cuja condutividade se encontra na mesma ordem de grandeza que a de TPE MB, da Parte 1. É interessante ressaltar que em XTPV foram utilizados BMI, que proporciona certo grau de compatibilização [30], e um sistema híbrido de proteção, cujos componentes também se tornam partículas dispersas na matriz polimérica, podendo atrapalhar a formação da rede condutora. No entanto, o aumento da quantidade de borracha compensou a adição de componentes que foram claramente prejudiciais à condutividade do compósito, dado que a condutividade de XTPV 50 CNT foi insignificante comparada a de TPV CNT (Parte 1), mesmo ambas as amostras apresentando a mesma proporção PP/NBR e a mesma quantidade de CNT.

Tabela 21 – Condutividade elétrica das amostras de XTPV CNT (10 mHz, 1 phr CNT)

XTPV	Condutividade AC (S/m)
30	$2,03 \cdot 10^{-11}$
50	$2,63 \cdot 10^{-10}$
70	$7,06 \cdot 10^{-4}$
30 C	$1,91 \cdot 10^{-12}$
50 C	$7,69 \cdot 10^{-11}$
70 C	$6,16 \cdot 10^{-10}$

5.2.4. Propriedades eletromagnéticas

A varredura na banda X dos parâmetros eletromagnéticos ϵ' e ϵ'' das amostras de XTPV CNT estão apresentados na Figura 51.

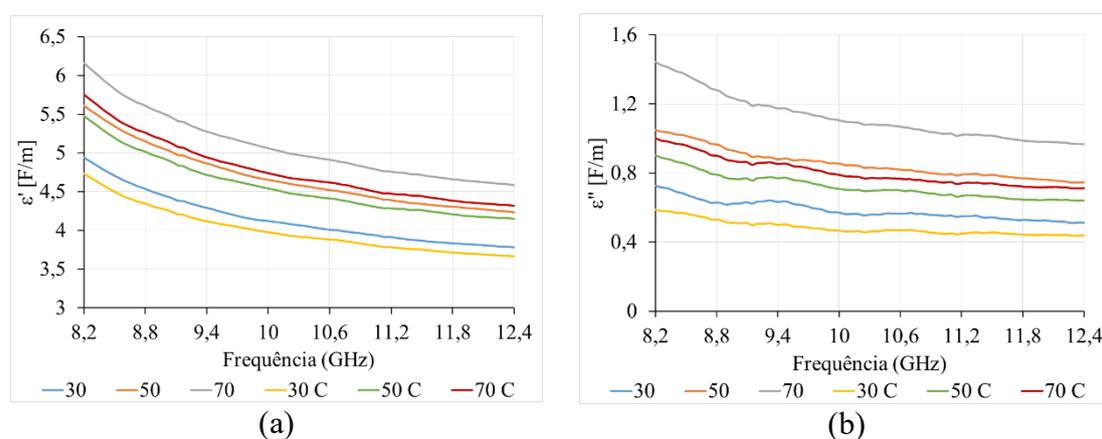


Figura 51 – Permissividade das amostras de XTPV CNT. (a) Permissividade real; (b) Permissividade imaginária

A permissividade real (ϵ') se encontra entre 3,66 e 6,16; a complexa (ϵ''), entre 0,44 e 1,44. Novamente, a permissividade também apresentou valores elevados devido à alta

condutividade do CNT e todas as amostras apresentaram redução de ϵ com o aumento da frequência, devido ao desfazimento das polarizações (iônica, eletrônica e interfacial) [83, 97]. A amostra XTPV 70 CNT se destacou das outras, tanto em relação à constante dielétrica quanto em relação à perda dielétrica, sendo mais pronunciada nesta última. De fato, conforme observado nos resultados de condutividade, esta amostra é a única que possui uma rede tridimensional de partículas de carga, o que contribui para os dois parâmetros de permissividade. Além disso, ϵ'' é diretamente proporcional a σ_{AC} (Equação 3.14), o que justifica uma perda dielétrica de XTPV 70 CNT bastante acima das outras amostras.

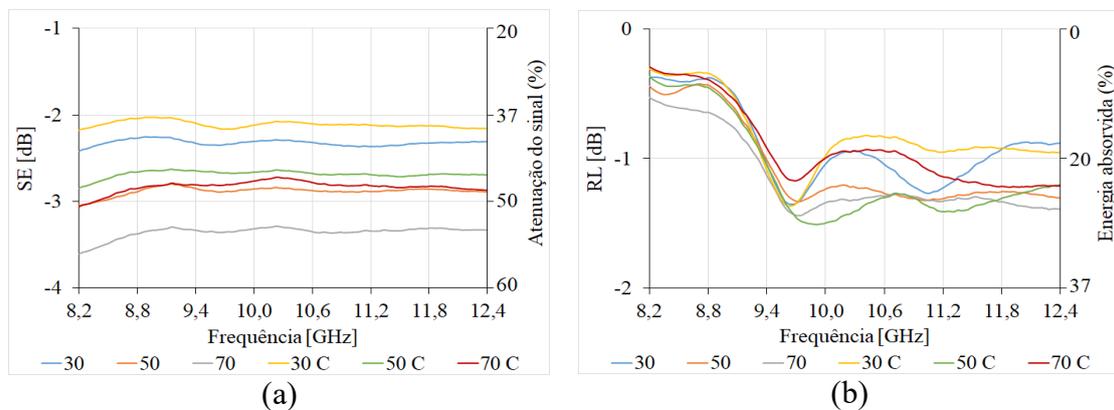


Figura 52 - Propriedades eletromagnéticas de XTPV CNT. (a) SE; (b) RL

SE e RL para as amostras de XTPV estão apresentadas na *Figura 52*. Por ser a amostra de maior permissividade, o que indica maior capacidade de armazenar e/ou dissipar energia elétrica, XTPV 70 CNT apresentou o menor valor de SE. Todas as outras amostras se encontram abaixo de 50% de atenuação. A *Tabela 22* revela a influência das propriedades de cada amostra nos fenômenos de interação com a OEM. Naturalmente, a reflexão foi diretamente proporcional à condutividade, já que quanto maior a condutividade, maior a quantidade de cargas livres no material, aumentando sua capacidade de reflexão. No caso da absorção, destacou-se novamente XTPV 70 CNT, porém, as amostras com 30 phr e 50 phr apresentaram valores de absorção bastante próximos àquelas com 70 phr. Como no TPV de PP/NBR o CNT se localiza na interface e na matriz termoplástica, a redução da quantidade de borracha resulta em maior volume que pode ser ocupado pela carga, conseqüentemente, sua dispersão no compósito é melhor. Como já foi dito anteriormente, uma melhor dispersão da carga favorece a absorção.

Tabela 22 – Distribuição percentual dos fenômenos resultantes da incidência da OEM em XTPV CNT (10 GHz)

Amostra	30	50	70	30 C	50 C	70 C
E_r (%)	24,7	29,8	32,0	22,1	28,8	31,3
E_t (%)	58,8	51,8	46,6	61,4	54,2	52,9
E_a (%)	16,5	18,4	21,4	16,6	17,0	15,9

Por último, cabe ressaltar que as amostras da Parte 2 apresentaram baixa capacidade de absorção, corroborado pelo resultado de RL (*Figura 52.b*). A compatibilização, gerada não somente por XNBR e PP-MA, mas também pelo BMI, provoca redução do tamanho das partículas de borracha e limita sua capacidade de formar uma rede de partículas, já que a tensão interfacial entre os polímeros é diminuída. Muito provavelmente, isso se deu nas amostras de XTPV C, dessa forma, as partículas de NBR dispersas na matriz de PP atrapalharam a interação das partículas de CNT, reduzindo a capacidade de absorção do compósito.

6. CONCLUSÃO

A avaliação dos efeitos da vulcanização dinâmica, da compatibilização e da variação da quantidade de NBR nos compósitos condutores à base de TPV de PP/NBR, carregado com CNT permite algumas conclusões:

- A vulcanização dinâmica proporciona ao compósito uma morfologia que facilita a estruturação de uma rede de partículas de carga condutora. Graças a isso, TPV apresentou uma condutividade de 0,04 S/m, nunca antes reportada na literatura para esse sistema;

- A adição de carga condutora prejudica as propriedades mecânicas, uma vez que a tensão interfacial entre a carga e os polímeros é alta, gerando pontos concentradores de tensão. Quanto maior a quantidade de borracha, menor o efeito de CNT nas propriedades mecânicas, já que a carga se localiza na interface e em PP;

- A compatibilização promove expressiva melhora das propriedades mecânicas, porém é prejudicial às propriedades elétricas e eletromagnéticas já que reduz o tamanho das partículas de NBR, atrapalhando a interação das partículas de carga condutora entre si;

- Quanto melhor a dispersão da carga, melhor capacidade de absorção eletromagnética do compósito. Quanto maior a condutividade, maior a capacidade de reflexão EM;

- Cargas carbonáceas apresentam permeabilidade inexpressiva, por isso a permissividade é vital para a interação eletromagnética. Boa condutividade e boa dispersão da carga condutora são a chave para boas propriedades dielétricas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Repetição da análise eletromagnética variando a espessura das amostras, já que tais propriedades (permissividade, permeabilidade, eficiência de blindagem e perda na reflexão) são função da espessura do material [100];
- ✓ Utilização de líquidos iônicos, especialmente nas amostras compatibilizadas, para tentar melhorar a dispersão da carga condutora;
- ✓ Variação da carga condutora, como sugestão o grafeno, devido à sua estrutura em placas. Ou ainda, utilização de um sistema híbrido de cargas, com nanotubos de carbono e grafeno;
- ✓ Inclusão de uma carga com propriedades magnéticas, como as ferritas;
- ✓ Variação da matriz polimérica. A blenda de PP/EPDM é compatível e as cargas condutoras se dispersão na matriz polimérica, o que beneficiaria as propriedades eletromagnéticas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOARES, B. G., 2018, "Ionic liquid: A smart approach for developing conducting polymer composites", *Journal of Molecular Liquids*, v. 262, pp. 8-18.
- [2] KUESTER, S., 2013, *Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-B-etileno-RAN-butileno-B-estireno) com grafite expandido: Estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor*. Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- [3] DAVER, F., BAEZ, E., SHANKS, R. A., BRANDT, M., 2016, "Conductive polyolefin-rubber nanocomposites with carbon nanotubes", *Composites: Part A*, v. 80, pp. 13-20.
- [4] ZHANG, Q., ZHANG, B., GUO, Z., YU, J., 2017, "Comparison between the efficiencies of two conductive networks formed in carbon black-filled ternary polymer blends by different hierarchical structures", *Polymer Testing*, v. 63, pp. 141-149.
- [5] MALHOFER, A., ROTHER, M., ZAKHARKO, Y., GRAF, A., SCHIESSL, S. P., ZAUMSEIL, J., 2017, "Direct visualization of percolation paths in carbon nanotube/polymer composites", *Organic Electronics*, v. 45, pp. 151-158.
- [6] CEN-PUC, M., OLIVA-AVILÉS, A. I., AVILÉS, F., 2018, "Thermoresistive mechanisms of carbon nanotube/polymer composites", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 95, pp. 41-50.
- [7] DROBNY, J. G., 2014, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2 ed. San Diego, Elsevier.
- [8] NING, N., LI, S., WU, H., TIAN, H., YAO, P., HU, G.-H., TIAN, M., ZHANG, L., 2018, "Preparation, microstructure, and microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): A review", *Progress in Polymer Science*, v. 79, pp. 61-97.
- [9] CHATTERJEE, T., BASU, D., DAS, A., WIESSNER, S., NASKAR, K., HEINRICH, G., 2016, "Super thermoplastic vulcanizates based on carboxylated acrylonitrile butadiene rubber (XNBR) and polyamide (PA12)", *European Polymer Journal*, v. 78, pp. 235-252.
- [10] LI, S., LV, Y., SHENG, J., TIAN, H., NING, N., ZHANG, L., WU, H., TIAN, M., 2017, "Morphology development of POE/PP thermoplastic vulcanizates (TPVs) during dynamic vulcanization", *European Polymer Journal*, v. 93, pp. 590-601.
- [11] MONDAL, M., GOHS, U., WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G., 2013, "Additive free thermoplastic vulcanizates based on natural rubber", *Materials Chemistry and Physics*, v. 143, pp. 360-366.
- [12] TAKSAPATTANAKUL, K., TULYAPITAK, T., PHINYOCHEEP, P., RUAMCHAROEN, P., RUAMCHAROEN, J., LAGARDE, F., EDELY, M., DANIEL, P., 2017, "Raman investigation of thermoplastic vulcanizates based on hydrogenated natural rubber/polypropylene blends", *Polymer Testing*, v. 57, pp. 107-114.
- [13] YUAN, D., DING, J., MOU, W., WANG, Y., CHEN, Y., 2017, "Bio-based polylactide/epoxidized natural rubber thermoplastic vulcanizates with a co-continuous phase structure", *Polymer Testing*, v. 64, pp. 200-206.

- [14] MA, L., BAO, R., LIU, Z., YANG, W., YANG, M., 2016, "Effect of cross-linking degree of EPDM phase on the electrical properties and formation of dual networks of thermoplastic vulcanizate composites based on isotactic polypropylene (iPP)/ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blends", *RSC Advances*, v. 6, pp. 74567.
- [15] LE, H. H., TIWARI, M., ILISCH, S., RADUSCH, H.-J., 2006, "Elastomeric and electrically conductive materials on basis of thermoplastic elastomers and their controlled manufacturing", *Plastics, Rubber and Composites*, v. 35, pp. 410.
- [16] MA, L., BAO, R., HUANG, S., LIU, Z., YANG, W., XIE, B., YANG, M., 2013, "Electrical properties and morphology of carbon black filled PP/EPDM blends: Effect of selective distribution of fillers induced by dynamic vulcanization", *Journal of Material Science*, v. 48, pp. 4942-4951.
- [17] MA, L., BAO, R., DOU, R., LIU, Z., YANG, W., XIE, B., YANG, M., FU, Q., 2014, "A high-performance temperature sensitive TPV/CB elastomeric composite with balanced electrical and mechanical properties via PF-induced dynamic vulcanization", *Journal of Material Chemistry A*, v. 2, pp. 16989.
- [18] LE, H. H., HEIDENREICH, D., KOLESOV, I. S., ILISCH, S., RADUSCH, H., 2010, "Effect of carbon black addition and its phase selective distribution on the stress relaxation behavior of filled thermoplastic vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, pp. 2622-2634.
- [19] TIAN, H., TIAN, M., ZOU, H., DANG, Z., ZHANG, L., 2010, "Special electrical conductivity of carbon black-filled two-phased thermoplastic vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, pp. 691-699.
- [20] WU, H., YAO, P., NING, N., ZHANG, L., TIAN, H., WU, Y., TIAN, M., 2016, "A novel dielectric elastomer by constructing dual-network structure of carbon nanotubes and rubber nanoparticles in dynamically vulcanized thermoplastic elastomer", *RSC Advances*, v. 6, pp. 32932.
- [21] DEY, P., NASKAR, K., DASH, B., NAIR, S., UNNIKRIISHNAN, G., NANDO, G., 2015, "Selective dispersion of carbon fillers into dynamically vulcanized rubber/plastic blends: A thermodynamic approach to evaluate polymer reinforcement and conductivity enhancement", *RSC Advances*, v. 5, pp. 31886.
- [22] WANG, H., ZHANG, X., ZHU, Y., SONG, Z., QIAO, J., 2012, "One-step process to make electrically conductive thermoplastic vulcanizates filled with MWCNTs", *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 30, pp. 138-142.
- [23] KAZEMI, Y., KAKROODI, A. R., AMELI, A., FILLETER, T., PARK, C. B., 2018, "Highly stretchable conductive thermoplastic vulcanizate/carbon nanotube nanocomposites with segregated structure, low percolation threshold and improved cyclic electromechanical performance", *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, pp. 350-359.
- [24] FRÖHLICH, J., NIEDERMEIER, W., LUGINSLAND, H. -D., 2005, "The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement", *Composites: Part A*, v. 36, pp. 449-460.
- [25] ZHU, Y., ZHANG, X., SONG, Z., QI, G., WANG, X., LI, B., WANG, H., QIAO, J., 2013, "The effect of selective location of carbon nanotubes on electrical properties of thermoplastic vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, pp. 3885-3890.

- [26] MIN, K., KIM, G., 2011, "Uncross-linked polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene (EPDM)/multi walled carbon nanotube (MWCNT) and dynamically vulcanized PP/EPDM/MWCNT nanocomposites", *Polymer for Advanced Technology*, v. 22, pp. 2273-2278.
- [27] RANJBAR, B., MIRZAZADEH, H., KATBAB, A., HRYMAK, A. N., 2012, "In situ dynamic vulcanization process in preparation of electrically conductive PP/EPDM thermoplastic vulcanizate/expanded graphite nanocomposites: Effects of state of cure", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, pp. 32-40.
- [28] MA, L., BAO, R., DOU, R., ZHENG, S., LIU, Z., ZHANG, R., YANG, M., YANG, W., 2016, "Conductive thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blend: From strain sensor to highly stretchable conductor", *Composites Science and Technology*, v. 128, pp. 176-184.
- [29] LI, C., ZHA, J., LI, Z., ZHANG, D., WANG, S., DANG, Z., 2018, "Towards balanced mechanical and electrical properties of thermoplastic vulcanizates composites via unique synergic effects of single-walled carbon nanotubes and graphene", *Composites Science and Technology*, v. 157, pp. 134-143.
- [30] SOARES, B. G., OLIVEIRA, M., MEIRELES, D., SIRQUEIRA, A. S., MAULER, R. S., 2008, "Dynamically vulcanized polypropylene/nitrile rubber blends: The effect of peroxide/bis-maleimide curing system and different compatibilizing systems", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, pp. 3566-3573.
- [31] CARVALHO, A. P. A., SOARES, K. P., SANTOS, D. F., SOARES, B. G., SIRQUEIRA, A. S., 2018, "Effects of rotor speed on peroxide/bismaleimide cured polypropylene/nitrile rubber thermoplastic vulcanizates (TPVs)", *Materials Research*, v. 21, pp. 1-10.
- [32] SOUSA JR., F. G., ALMEIDA, M., SOARES, B. G., PINTO, J. C., 2007, "Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline", *Polymer Testing*, v. 26, pp. 692-697.
- [33] MATCHAWET, S., KAESAMAN, A., VENNEMANN, N., KUMMERLÖWE, C., NAKASON, C., 2017, "Optimization of electrical conductivity, dielectric properties, and stress relaxation behavior of conductive thermoplastic vulcanizates based on ENR/COPA blends by adjusting mixing method and ionic liquid loading", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, pp. 3629-3639.
- [34] FILHO, Y. F., 2009, *Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe(II) e Fe(III)*. Dissertação de M. Sc., UFES, Vitória, ES, Brasil.
- [35] NAVEEN, M. H., GURUDATT, N. G., SHIM, Y., 2017, "Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review", *Applied Materials Today*, v. 9, pp. 419-433.
- [36] TRIPATHY, A. M., MORIN, J. E., WILLIAMS, D. E., EYLES, S. J., FARRIS, R. J., 2002, "A novel approach to improving the mechanical properties in recycled vulcanized natural rubber and its mechanism", *Macromolecules*, v. 35, pp. 4616-4627.
- [37] BOURBIGOT, S., SARAZIN, J., BENSABATH, T., SAMYN, F., JIMENEZ, M., 2019, "Intumescent polypropylene: Reaction to fire and mechanistic aspects", *Fire Safety Journal*, v. 105, pp. 261-269.

- [38] CARVALHO, G. M. X., MANSUR, H. S., VASCONCELOS, W. L., ORÉFICE, R. L., 2007, “Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 98-103.
- [39] NIU, W., GONSALES, S. A., KUBO, T., BENTZ, K. C., PAL, D., SAVIN, D. A., SUMERLIN, B. S., VEIGE, A. S., 2019, “Polypropylene: Now available without chain ends”, *Chem*, v. 5, pp. 1-8.
- [40] KARIAN, H. G., 2003, *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. 2 ed. Michigan, Marcel Dekker.
- [41] KUTZ, M., 2017, *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2 ed. Pensilvânia, Elsevier.
- [42] AWAD, S. A., KHALAF, E. M., 2019, “Investigation of improvement of properties of polypropylene modified by nano silica composites”, *Composites Communications*, v. 12, pp. 59-63.
- [43] MISTRETTA, M. C., BOTTA, L., VINCI, A. D., CERAULO, M., LA MANTIA, F. P., 2019, “Photo-oxidation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 160, pp. 35-43.
- [44] WYPYCH, G., 2016, *Handbook of Polymers*. 2 ed. Toronto, ChemTec Publishing.
- [45] GRISON, E. C., 2010, *Borrachas e seus Aditivos*. 1 ed. Porto Alegre, Suliani.
- [46] LIU, J., LI, X., XU, L., ZHANG, P., 2016, “Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment”, *Polymer Testing*, v. 54, pp. 59-66.
- [47] SHEN, M., PENG, X., MENG, X., ZHENG, J., ZHU, M., 2016, “Fretting wear behavior of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) for mechanical seal applications”, *Tribology International*, v. 93, pp. 419-428.
- [48] YANG, S., ZHOU, Y., ZHANG, P., CAI, Z., LI, Y., FAN, H., 2017, “Preparation of high performance NBR/HNTs nanocomposites using an electron transferring interaction method”, *Applied Surface Science*, v. 425, pp. 758-764.
- [49] PAN, J., HU, H., HUANG, Z., DUAN, Y., 2001, “The influence of compatibilizers on nitrile-butadiene rubber and polypropylene (NBR/PP) blends”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 40, pp. 593-604.
- [50] SEREDA, L., LOPES, L., NUNES, R. C. R., VISCONTE, L. L. Y., 2001, “Effect of CNSL resin on the crystallinity of polypropylene in PP/NBR mixtures”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 40, pp. 265-273.
- [51] *NBR – Butadiene Nitrile Rubber*: Polymer Properties Database. Disponível em: <http://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR>. Acesso em: 28 fev. 2019, 13:32:40.
- [52] ISMAIL, H., GALPAYA, D., AHMAD, Z., 2009, “The compatibilizing effect of epoxy resin (EP) on polypropylene (PP)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends”, *Polymer Testing*, v. 28, pp. 363-370.
- [53] ISMAIL, H., GALPAYA, D., AHMAD, Z., 2009, “Comparison of properties of polypropylene (PP)/virgin acrylonitrile butadiene rubber (NBRv) and polypropylene (PP)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 48, pp. 440-445.

- [54] ISMAIL, H., GALPAYA, D., AHMAD, Z., 2009, “Effects of dynamic vulcanization on tensile properties, morphology and natural weathering of polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber (PP/NBRr) blends”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 49, pp. 110-119.
- [55] TIAN, M., HAN, J., ZOU, H., TIAN, H., WU, H., SHE, Q., CHEN, W., ZHANG, L., 2012, “Dramatic influence of compatibility on crystallization behavior and morphology of polypropylene in NBR/PP thermoplastic vulcanizates”, *Journal of Polymer Research*, v. 19, pp. 9745.
- [56] SANTIAGOO, R., AFFANDI, R. D., NORAISHAH, S., ISMAIL, H., HUSSIN, K., 2016, “The compatibilizing effect of polypropylene maleic anhydride (PPMAH) on polypropylene (PP)/acrylonitrile butadiene rubber (NBR)/palm kernel shell (PKS) composites”, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 11, pp. 1666-1672.
- [57] NADERI, G., NOURI, M. R., MEHRABZADEH, M., BAKHSHANDEH, G. R., 1999, “Studies on dynamic vulcanization of PP/NBR thermoplastic elastomer blends”, *Iranian Polymer Journal*, v. 8, pp. 37-42.
- [58] HERNÁNDEZ, M., GONZÁLEZ, J., ALBANO, C., ICHAZO, M., LOVERA, D., 2003, “Effects of composition and dynamic vulcanization on the rheological properties of PP/NBR blends”, *Polymer Bulletin*, v. 50, pp. 205-212.
- [59] SOARES, B. G., ALMEIDA, M. S. M., RANGANATHAIAH, C., DEEPA URS, M. V., SIDDARAMAIAH., 2007, “The characterization of PP/NBR blends by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS): The effect of composition and dynamic vulcanization”, *Polymer Testing*, v. 26, pp. 88-94.
- [60] OLABISI, O., 1997, *Handbook of Thermoplastics*. 1 ed. Carolina do Sul, Marcel Dekker.
- [61] QIN, F., BROSSEAU, C., 2012, “A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles”, *Journal of Applied Physics*, v. 111, pp. 061301-1 - 061301-24.
- [62] SILVA, A. A., STEIN, R., CAMPOS, D., INDRUSIAK, T., SOARES, B. G., BARRA, G. M. O., 2019, “Conducting materials based on epoxy/graphene nanoplatelet composites with microwave absorbing properties: Effect of the processing conditions and ionic liquid”, *Frontiers in Materials*, v. 6, pp. 156.
- [63] YOUNG, H. D., FREEDMAN, R. A., 2009, *Física III – Eletromagnetismo*. 12 ed. São Paulo, Pearson.
- [64] HITACHI, *Properties of Semiconductors*. Disponível em: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/device/semiconductor/properties.html>. Acesso em: 10 set. 2019, 13:32:40.
- [65] GROSSI, M., RICCÒ, B., 2017, “Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review”, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, v. 6, pp. 303-325.
- [66] LASIA, A., 1999, “Eletrochemical impedance spectroscopy and its applications”, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, v. 32, pp. 143-248.
- [67] BARSOUKOV, E., MACDONALD, R., 2018, *Impedance spectroscopy*. 3 ed. Carolina do Norte, Wiley.

- [68] MARINS, J. A., SOARES, B. G., 2012, “A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline-clay composite nanofibers”, *Synthetic Materials*, v. 162, pp. 2087-2094.
- [69] DAMOS, F. S., MENDES, R. K., KUBOTA, L. T., 2004, “Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores”, *Química nova*, v. 27, pp. 970-979.
- [70] SANTOS, A. R., 2007, *Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)*. Tese de D. Sc., IPEN, São Paulo, SP, Brasil.
- [71] GIROTTO, E. M., PAOLI, M. A., 1999, “Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos”, *Química Nova*, v. 22, pp. 358-368.
- [72] PEREIRA, J. J., 2007, *Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de micro-ondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X*. Dissertação de M. Sc., UNITAU, Taubaté, SP, Brasil.
- [73] ROH, J. S., CHI, Y. S., KANG, T. J., NAM, S. W., 2008, “Electromagnetic shielding effectiveness of multifunctional metal composite fabrics”, *Textile Research Journal*, v. 78, pp. 825-835.
- [74] SANKARAN, S., DESHMUKH, K., AHAMED, M. B., PASHA, S. K. K., 2018, “Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 114, pp. 49-71.
- [75] GEETHA, S., KUMAR, K. K. S., RAO, C. R. K., VIJAYAN, M., TRIVEDI, D. C., 2009, “EMI shielding: Methods and materials – A review”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, pp.2073-2086.
- [76] *Aula 16 – Ondas eletromagnéticas*. Disponível em: <http://professorbiriba.com.br/boilerplate/html/colégio/terceiroano/aula16terceiroano.htm>. Acesso em: 14 set. 2019, 15:12:40.
- [77] WU, Y., WANG, Z., LIU, X., SHENG, X., ZHENG, Q., XUE, Q., KIM, J. K., 2017, “Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, pp. 9059-9069.
- [78] GAMA, A. M., 2009, *Comportamento da permissividade e permeabilidade complexas, de 8 a 18 GHz, de absorvedores de micro-ondas à base de ferro carbonila e ferrita de MnZn*. Tese de D. Sc., ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.
- [79] DIAS, J. C., 2000, *Obtenção de revestimentos absorvedores de radiação eletromagnética (2-18 GHz) aplicados no setor aeronáutico*. Tese de D. Sc., ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.
- [80] HANDOKO, E., SUGIHARTONO, I., BUDI, S., RANDA, M., JALIL, Z., ALAYDRUS, M., 2012, “The effect of thickness on microwave absorbing properties of barium ferrite powder”, *Journal of Physics*, v. 1080, pp. 1-6.

- [81] OTERO-NAVAS, I., ARJMAND, M., SUNDARARAJ, U., 2017, "Carbon nanotube induced double percolation in polymer blends: Morphology, rheology and broadband dielectric properties", *Polymer*, v. 114, pp. 122-134.
- [82] LV, H., GUO, Y., YANG, Z., CHENG, Y., WANG, L. P., ZHANG, B., ZHAO, Y., XU, Z. J., JI, G., 2017, "A brief introduction on the fabrications and synthesis of graphene based composites for the realization of electromagnetic absorbing materials", *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, pp.491-512.
- [83] NI, Q. Q., MELVIN, G. J. H., NATSUKI, T., 2015, "Double-layer electromagnetic wave absorber based on barium titanate/carbon nanotube nanocomposites", *Ceramics International*, v. 41, pp. 9885-9892.
- [84] MICHELI, D., APOLLO, C., PASTORE, R., MARCHETTI, M., 2010, "X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation", *Composites Science and Technology*, v. 70, pp. 400-409.
- [85] CALHEIROS, L. F., SOARES, B. G., BARRA, G. M. O., 2017, "DBSA-CTAB mixture as the surfactant system for the one step inverse emulsion polymerization of aniline: Characterization and blend with epoxy resin", *Synthetic Metals*, v. 226, pp. 139-147.
- [86] LIPERT, K., RITSCHER, M., LEONHARDT, A., KRUPSKAYA, Y., BÜCHNER, B., KLINGELER, R., 2010, "Magnetic properties of carbon nanotubes with and without catalyst", *Journal of Physics: Conference Series*, v. 200, pp. 072061.
- [87] ZHAO, S., GAO, Z., CHEN, C., WANG, G., ZHANG, B., CHEN, Y., ZHANG, J., LI, X., QIN, Y., 2016, "Alternate nonmagnetic and magnetic multilayer nanofilms deposited on carbon nanocoils by atomic layer deposition to tune microwave absorption property", *Carbon*, v. 98, pp. 196-203.
- [88] SINGH, A. P., GANG, P., ALAM, F., SINGH, K., MATHUR, R. B., TANDON, R. P., CHANDRA, A., DHAWAN, S. K., 2012, "Phenolic resin-based composite sheets filled with mixtures of reduced graphene oxide, γ -Fe₂O₃ and carbon fibers for excellent electromagnetic interference shielding in the X-band", *Carbon*, v. 50, pp. 3868-3875.
- [89] SINGH, K., OHLAN, A., PHAM, V. H., BALASURBRAMANIYAN, R., VARSHNEY, S., JANG, J., HUR, S. H., CHOI, W. M., KUMAR, M., DHAWAN, S. K., KONG, B. S., CHUNG, J. S., 2013, "Nanostructured graphene/Fe₃O₄ incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution", *Nanoscale*, v. 5, pp. 2411-2420.
- [90] GUAN, H., LIU, S., DUAN, Y., CHENG, J., 2006, "Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials", *Cement and Concrete Composites*, v. 28, pp. 468-474.
- [91] YUSOFF, A. N., ABDULLAH, M. H., AHMAD, S. H., JUSOH, S. F., MANSOR, A. A., HAMID, A. A., 2002, "Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers", *Journal of Applied Physics*, v. 92, pp. 876-882.
- [92] CAO, W. Q., WANG, X. X., YUAN, J., WANG, W. Z., CAO, M. S., 2015, "Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites", *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, pp. 10017-10022.

- [93] ASTM D4935 (2018) - *Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials*.
- [94] HUO, J., WANG, L., YU, H., 2009, "Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption", *Journal of Materials Science*, v. 44, pp. 3917-3927.
- [95] SOARES, B. G., TOUCHALEAUME, F., CALHEIROS, L. F., BARRA, G. M. O., 2016, "Effect of double percolation on the electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-black-loaded polystyrene/ethylene vinyl acetate copolymer blends", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, pp. 43013.
- [96] SILVA, A. B., ARJMAND, M., SUNDARARAJ, U., BRETAS, R. E. S., 2014, "Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties", *Polymer*, v. 55, pp. 226-234.
- [97] MELVIN, G. J. H., NI, Q. Q., NATSUKI, T., 2014, "Electromagnetic wave absorption properties of barium titanate/carbon nanotube hybrid nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, pp. 84-90.
- [98] SOUTO, L. F. C., COSSA, M. M., SOARES, B. G., SIQUEIRA, A. S., 2017, "Estudo das propriedades reológicas, mecânicas e de blindagem eletromagnética de misturas elastoméricas envolvendo borracha nitrílica (NBR) e borracha nitrílica carboxilada (XNBR)", *Polímeros*, v. 27, pp. 14-19.
- [99] NAKASON, C., SAIWARI, S., KAESAMAN, A., 2006, "Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers", *Polymer Testing*, v. 25, pp. 413-423.
- [100] SILVA, T. I., 2019, *Desenvolvimento de estruturas nanocompósitas absorvedoras de micro-ondas*. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.