

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**CLARA LUZ DE SOUZA SANTOS**

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS  
POLIOXIMETILENO - NANOPLAQUETAS DE GRAFENO COM APLICAÇÃO  
EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA NA BANDA X**

**RIO DE JANEIRO  
2021**

CLARA LUZ DE SOUZA SANTOS

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS  
POLIOXIMETILENO - NANOPLAQUETAS DE GRAFENO COM  
APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA NA BANDA X

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Marcelo Henrique Prado da Silva, D.Sc.  
Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

de Souza Santos, Clara Luz.

Estrutura e Propriedades de Nanocompósitos Polioximetileno - Nanoplaquetas de Grafeno com Aplicação em Blindagem Eletromagnética na Banda X / Clara Luz de Souza Santos. – Rio de Janeiro, 2021.  
200 f.

Orientador(es): Marcelo Henrique Prado da Silva e Marcos Lopes Dias.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

1. nanoplaquetas de grafeno. 2. polioximetileno. 3. nanocompósitos. 4. intercalação por fusão. 5. propriedades térmicas. 6. blindagem eletromagnética. 7. permissividade elétrica. 8. banda X. i. Prado da Silva, Marcelo Henrique (orient.) ii. Lopes Dias, Marcos (orient.) iii. Título

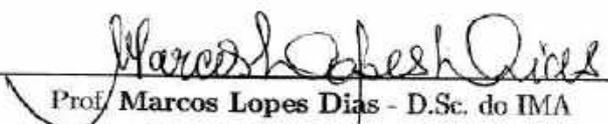
**CLARA LUZ DE SOUZA SANTOS**  
**Estrutura e Propriedades de Nanocompósitos**  
**Polioximetileno - Nanoplaquetas de Grafeno com**  
**Aplicação em Blindagem Eletromagnética na Banda X**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

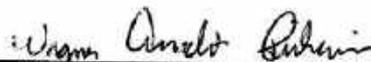
Orientador(es): Marcelo Henrique Prado da Silva e Marcos Lopes Dias.

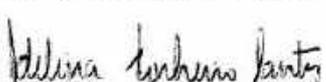
Aprovado em Rio de Janeiro, 23 de julho de 2021, pela seguinte banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva - D.Sc. do IME - Presidente

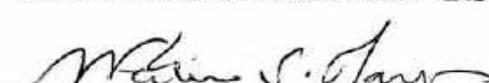
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Marcos Lopes Dias - D.Sc. do IMA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo - D.Sc. do IME

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Wagner Anacleto Pinheiro - TC - D.Sc. do IME

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Adelina Pinheiro Santos - D.Sc. do CDTN

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Roberto da Costa Lima - D.Sc. do IPqM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Maria de Fátima Vieira Marques - D.Sc. do IMA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Regina Célia Reis Nunes - D.Sc. do IMA

Rio de Janeiro  
2021

*Ao meu amado avô, que nos deixou cedo demais.  
Se estivesse aqui, estaria inventando marchinhas de alegria.*

## AGRADECIMENTOS

Ao lembrar da trajetória dos últimos anos que me levou até a conclusão deste estudo, penso que em cada etapa pude contar com o apoio de pessoas e instituições sem as quais absolutamente nada seria possível. Por todo o suporte e parceria, sou verdadeira e profundamente grata, gratidão que espero poder exprimir adequadamente nestas breves palavras.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família, meu alicerce, pelo incondicional apoio, incentivo e compreensão.

Gostaria de agradecer também ao Exército Brasileiro, à quem devo toda a minha formação e experiência profissional e à IMBEL/FMCE onde pude amadurecer como engenheira e fazer inúmeros amigos.

Ao meu orientador, Prof Marcelo Prado, que desde as primeiras etapas do processo seletivo me recebeu de braços abertos, sempre demonstrando respeito e confiança no meu trabalho, me apoiando e suportando em todas as minhas ideias (mesmo quando eu não tinha nenhuma).

Ao meu coorientador, Prof Marcos Lopes que, ao ser convidado para participar do projeto, aceitou primeiro e perguntou depois de qual assunto se tratava. Na ocasião, demorou cinco minutos, para resumir o que eu estava há um ano tentando propor, dando a primeira indicação de que iria elevar muito o nível do trabalho, como veio a fazer. Sempre com muita paciência, disponibilidade e humildade, é para mim um exemplo de pessoa e de profissional.

Ao meu tutor TC Wagner, que era coordenador de graduação quando eu estava na graduação (e sempre aguentava minhas críticas e reclamações) e de pós-graduação durante a minha pós-graduação, e que já durante a graduação e posteriormente em minhas visitas ao IME sempre me incentivava à retornar, me fazendo sentir muito bem vinda com sua gentileza e educação características.

A todos os professores das disciplinas do IME, alguns novos, outros velhos conhecidos que me ajudaram a vencer a dificuldade de cinco anos afastada da vida acadêmica, revisando os conceitos essenciais e introduzindo conceitos avançados com a maestria que apenas a experiência e dedicação de muitos anos pode trazer. Assim, muito obrigada professores Sérgio Neves, Marcelo Prado, Andersan, Carlos, Leila, Valdir, Maj Simone e Cel Sousa Lima. A todos os professores das disciplinas do IMA, que veio a se tornar minha segunda casa, professores Marcos Lopes, Maria Inês, Emerson, Paulo Picciani, Elisabeth Monteiro e Ana Lúcia.

Aos professores que não tive o prazer de ser aluna, mas que viabilizaram a execução das atividades práticas através da disponibilização de infraestrutura física laboratorial - professores Marcelo Eduardo (PUC), Cristina, Bluma, Regina Célia, Maria de Fátima, Renata Simão (COPPE) - minha sincera gratidão. Ao professor André Ben-Hur por suas colaborações nas bancas de proposta de dissertação, qualificação e seminários de acompanhamento.

Aos técnicos e colegas do IMA a quem devo os treinamentos em operação de equipamentos, ou a execução de análises: Jéssica, Elaine, Skarllet, Viviane, Alan, Bruno, Mariana, Victor, Lys, Julio, Lucas Tienne e especialmente a Juliana.

À IMBEL/FMCE (Maj Renault) a quem devo o fornecimento de matéria prima e o apoio em atividades de metrologia (Thiago), de usinagem (Palmeira, Péricles, Anderson, Correa, Juliana) e de impressão 3D (Maj Renault). Ao CBPF pela usinagem dos moldes (Elmo, Rodrigo Felix, Eduardo e Bruno). A Maria Clara, pelo apoio na aquisição do NC010 e à Anna Toledo das panelinhas para DSC.

Ao IPqM, nas figuras dos pesquisadores Roberto e Maurício, pelo apoio incondicional a quem devo o que considero ser a principal porção deste trabalho. À Talita, do IME, pelas infinitas análises de XRD. À professora Márcia Maru e meu amigo Igor, do INMETRO, pela parceria nas análises tribológicas.

Ao Projeto MGgrafeno, uma parceria entre CODEMGE, UFMG e CDTN, pelo fornecimento de amostras, caracterizações e outras informações referentes ao grafeno. Em especial, gostaria de agradecer a professora Adelina e demais colaboradores do projeto, Mariana e Matheus.

Ao João, meu amigo e companheiro, que inúmeras vezes deixou de lado seus próprios compromissos e horas de descanso para me apoiar na execução dos experimentos por horas e dias à fio.

Aos meus colegas da SE8, Maj Lucio, Maj Simone e TC Wagner pela compreensão e que muitas vezes, no período de tempo parcial, carregaram um piano mais pesado para que eu pudesse me dedicar à redação da tese.

A todas as pessoas citadas acima, além da colaboração profissional, gostaria de agradecer pela gentileza e educação com que fui tratada, o que tornou o convívio e as execução das atividades muito mais prazerosas e fluidas, e tomo a liberdade de considerar muitos como amigos.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os outros amigos que fiz nesse período e que espero manter para a vida, em especial Lucas Tienne, Igor, Talita, Ricardo, Suzana, Wendell, Camila Lopes, Emília, Gabriel Onofre, Lys, Fernanda e Jesus. E ao seu Wilson, por todos os sorrisos e cafezinhos no fim de semana!

*"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.  
O Saber se aprende com mestres e livros.  
A Sabedoria, com o corriqueiro, com a vida e com os humildes.  
O que importa na vida não é o ponto de partida, mas a caminhada.  
Caminhando e semeando, sempre se terá o que colher."  
(Cora Coralina)*

## RESUMO

Em razão da demanda crescente da indústria de defesa nacional em materiais poliméricos estruturais com propriedades de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI — *electromagnetic interference*) nas frequências de rádio e micro-ondas, nanocompósitos de polioximetileno (POM) e nanoplaquetas de grafeno (GNPs — *graphene nanoplatelets*) foram produzidos via intercalação por fusão. Foram incorporados quatro tipos de GNP em dois graus de POM, sendo um de cor natural e um contendo pequenas adições de negro de fumo (CB — *carbon black*). As GNPs utilizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM — *scanning electron microscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (TEM — *transmission electron microscopy*), difração de raios X (XRD — *X-ray diffraction*), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR — *Fourier transform infrared spectroscopy*), análise termogravimétrica (TGA — *thermogravimetric analysis*) e calorimetria de varredura diferencial (DSC — *differential scanning calorimetry*). A caracterização das GNPs evidenciou sua grande distinção morfológica, principalmente em termos de espessura, tamanho lateral das partículas, razão de aspecto e concentração de defeitos, o que impactou tanto o processamento por extrusão quanto as propriedades dos compósitos produzidos. A interação entre os componentes dos sistemas durante o processamento foi discutida em função da análise do torque de mistura. A morfologia superficial lateral e de fratura dos compósitos extrudados foi analisada por SEM e suas propriedades térmicas por TGA e DSC. A química superficial e a distribuição de tamanho das partículas parecem ser os principais fatores que governam a molhabilidade do polímero sobre a carga, levando a um efeito de nucleação heterogênea e de alteração da estabilidade térmica. Em função disso, alguns sistemas apresentaram aumento de estabilidade térmica, enquanto em outros, esta foi severamente reduzida. Após a injeção dos corpos de prova para avaliação das propriedades elétricas e de blindagem, os compósitos foram caracterizados por espectroscopia Raman, FTIR, XRD e SEM (fratura), o que evidenciou a construção de uma microestrutura cuja estruturação foi afetada pelo processo de nucleação heterogênea da fase cristalina do polímero e pelo direcionamento das cargas na direção do fluxo de injeção. A reflexão foi o mecanismo de blindagem principal para todos os sistemas, devido principalmente ao aumento da condutividade elétrica. No entanto, as partículas que foram agentes nucleantes mais eficientes tiveram menor efeito no aumento da efetividade de blindagem por reflexão, o que foi atribuído à maior resistência de contato da interface matriz-GNP. A absorção foi o mecanismo de blindagem secundário, tanto pelo próprio aumento da condutividade elétrica dos compósitos, quanto pela presença de defeitos advindos da própria carga ou da degradação termo-mecânica observada durante o processamento. Por fim, para vários dos sistemas estudados foi possível obter, simultaneamente, estabilidade térmica e efetividade de blindagem total superiores à respectiva matriz pura na Banda X.

**Palavras-chave:** nanoplaquetas de grafeno. polioximetileno. nanocompósitos. intercalação por fusão. propriedades térmicas. blindagem eletromagnética. permissividade elétrica. banda X.

## ABSTRACT

Motivated by the growing demand from the national defense industry for structural polymeric materials with shielding properties against electromagnetic interference (EMI) at radio and microwave frequencies, polyoxymethylene (POM) / graphene nanoplatelets (GNP) nanocomposites were produced by melt mixing. Four types of GNP were added in two grades of POM, one of natural color and one containing small additions of carbon black (CB — *carbon black*). The GNPs used were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The GNPs characterization showed substantial morphological and physicochemical distinction between them, in terms of thickness, lateral particle size, aspect ratio and defect concentration, which influenced both the extrusion processing and the properties of the composites produced. The interaction between the components of the systems during mixing process was discussed in terms of the analysis of the mixing torque. The extruded composites lateral and fracture surfaces morphology was analyzed by SEM and their thermal properties were evaluated by TGA and DSC. The main factors governing polymer wettability over charge seem to be their superficial chemistry and particle size distribution, leading to a heterogeneous nucleation effect and thermal stability change. As a result, some systems showed an increase in thermal stability, while in others it was severely reduced. After the specimens injection moulding to evaluate the electrical and shielding properties, the composites were characterized by Raman, FTIR, XRD and SEM (fracture) spectroscopy, which evidenced the construction of a microstructure similar to a network of microcapacitors, whose structure was affected by the heterogeneous nucleation process of the polymer's crystalline phase and by the direction of charges in the direction of the injection flow. Reflection was the main shielding mechanism for all systems, mainly due to the increase in electrical conductivity. However, particles that were more efficient nucleating agents had less effect in increasing the effectiveness of reflection shielding, which was attributed to the higher matrix—GNP interface contact resistance. Absorption was the secondary shielding mechanism, both because of the increase in the electrical conductivity of the composites, and because of the presence of defects arising from the load itself or from thermo-mechanical degradation observed during processing. Finally, it was possible to obtain composites with thermal stability and shielding effectiveness at X-band superiors than pure matrix for several of the studied systems.

**Keywords:** graphene nanoplatelets. polyoxymethylene. nanocomposites. melt mixing. thermal properties. electromagnetic interference shielding. electrical permittivity. x-band.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sistema COBRA IMBEL (reproduzida com autorização da IMBEL/FMCE).	27
Figura 2 – Combatente portando diversos equipamentos de uso militar simultaneamente. Sistema COBRA IMBEL (reproduzida com autorização da FMCE). . . . .	28
Figura 3 – Aplicações de polioximetileno da Dupont Delrin. . . . .	29
Figura 4 – Aplicações do polioximetileno na indústria defesa nacional. Baterias, carregadores de baterias, combinados de cabeça, etc. (Reproduzida com autorização da FMCE). . . . .	29
Figura 5 – Exemplos de corpos plásticos de equipamentos revestidos internamente com tintas condutoras. . . . .	30
Figura 6 – Representação esquemática de uma placa atuando como blindagem EMI.	33
Figura 7 – Representação esquemática de um <i>setup</i> de teste de EMI SE. . . . .	36
Figura 8 – Esquema de uma rota de produção de GNPs partindo do grafite. . . .	38
Figura 9 – Representação esquemática do limite de percolação em nanocompósitos poliméricos com grafeno. . . . .	39
Figura 10 – Parâmetros importantes para o reforço de polímeros com derivados do grafeno. <b>(a)</b> Representação esquemática de cargas aleatoriamente dispersas e aglomeradas. Aglomerações aumentam a propagação de fissuras; <b>(b)</b> Esquema de parâmetros adicionais significativos para o reforço efetivo de plásticos com nanocargas à base de grafeno: estrutura da carga, alinhamento e interação química com a matriz. . . . .	40
Figura 11 – Estrutura do homopolímero de acetal (POM-H). . . . .	44
Figura 12 – Monômeros e comonômeros do POM. . . . .	44
Figura 13 – Estrutura cristalina <b>(a)</b> POM ortorrômbico, hélice 2/1 <b>(b)</b> POM Hexagonal (trigonal), hélice 9/5 <b>(c)</b> comparação entre POM hexagonal e ortorrômbico. . . . .	46
Figura 14 – Evolução estrutural no processo de cristalização não isotérmico do POM: <b>(I)</b> Quando a massa amostra fundida é resfriada e atinge a temperatura de início de cristalização, lamelas de cadeia dobrada com longo período são formadas em uma faixa estreita de temperaturas. <b>(II)</b> Com o contínuo resfriamento, a espessura das lamelas é reduzida e estabilizada em torno de 14 nm. Em cerca de 140 °C, novas lamelas com período de 7 nm começam a aparecer entre as lamelas anteriormente existentes. <b>(III)</b> Com a temperatura próxima a 100 °C, há uma processo remanescente de organização dos cristais. . . . .	47

Figura 15 – Evolução estrutural do POM durante a cristalização isotérmica a <b>(a)</b> 130 °C e <b>(b)</b> 150 °C. A formação de <i>tie chains</i> de estrutura ECC não foram observadas a 150 °C, mas foram observadas a 130 °C. . . . .	47
Figura 16 – Processo de cristalização não isotérmica. As áreas de cor verde representam cristais FCC e as cor de rosa cristais ECC. Foram determinados três processos de cristalização. O primeiro é o estágio inicial de nucleação de cristal ou a formação de certas estruturas locais ordenadas no fundido. A formação do núcleo de cristal FCC (180 °C) é anterior a do cristal ECC (175 °C). O segundo é a temperatura de máxima cristalização do POM, em que a fase ECC cresce mais rapidamente. O último estágio corresponde ao aperfeiçoamentos dos cristais (mais rápido para o ECC) e a cristalização do POM cíclico de baixo peso molecular. . . . .	48
Figura 17 – Esquema da preparação do PEI-GO e KH550-GO e do processo de fusão com POM. . . . .	52
Figura 18 – Gráficos TGA de: (a) POM, POM/GO, POM/PEI-GO e POM/KH550-GO com 0,3% em massa; (b) POM e POM/KH550-GO com 0,3%; 0,5% ; 0,7% e 1,0% em massa de KH550-GO; (c) POM e POM/PEI-GO com 0,3%; 0,5% ; 0,7% e 1,0% em massa de PEI-GO. . . . .	53
Figura 19 – Propriedades mecânicas do POM puro e dos nanocompósitos POM/GO, POM/PEI-GO e POM/KH550-GO: <b>(a)</b> resistência à tração; <b>(b)</b> alongamento na ruptura; <b>(c)</b> módulo de Young; (d) resistência ao impacto. . . . .	53
Figura 20 – Visão esquemática do processo de construção dos nanocompósitos pelo método <i>spray layer-by-layer</i> . . . . .	54
Figura 21 – Etapas de fabricação dos compósitos. <b>(a)</b> Moagem do pellet. <b>(b)</b> Secagem do pellet/GNP. <b>(c)</b> Pré-mistura. <b>(d)</b> Extrusão. <b>(e)</b> Moagem dos compósitos extrudados <b>(f)</b> Secagem dos compósitos moídos. <b>(g)</b> Injeção do corpo de prova na dimensão final. <b>(h)</b> Ajuste dimensional do corpo de prova. . . . .	57
Figura 22 – Molde 0 fornecido pelo laboratório e Moldes de 1 a 5 fabricados nesse trabalho. Detalhamento de projeto e fabricação fornecido no Apêndice B. . . . .	58
Figura 23 – Perfil de temperatura utilizado nas análises de DSC dos polímeros e nanocompósitos. . . . .	63
Figura 24 – Macrografia das quatro partículas utilizadas: <b>(a)</b> G3, <b>(a)</b> G4, <b>(a)</b> TA, <b>(a)</b> TB. . . . .	67
Figura 25 – Micrografias (SEM) de G3 <b>(a, b, c)</b> , G4 <b>(d, e, f)</b> , TA <b>(g, h, i)</b> e TB <b>(j, k, l)</b> com aumentos de 2000, 25000 e 150000 X. . . . .	68
Figura 26 – Micrografias (TEM) do de G3 <b>(a, b)</b> , TA <b>(c, d)</b> e TB <b>(e, f)</b> . Barras de escala com 1 $\mu\text{m}$ e 200 nm. Micrografias cedidas pela MGrafeno. . . . .	69

Figura 27 – Micrografias (TEM) do G3. Barras de escala de 200nm <b>(a)</b> , 20 nm <b>(b, c)</b> e 10 nm <b>(d, e, f)</b> . TEM alta resolução, LaB <sub>6</sub> , Tecnai G2-20, campo claro, 200 kV, condensadora 3, spot 3. Micrografias cedidas MGgrafeno.	70
Figura 28 – Difratoogramas (Co $\kappa\alpha$ ) das GNPs G3, G4, TA e TB, após processo de secagem descrito no item 4.2. A fase 2H corresponde ao empilhamento ABAB de planos, enquanto a fase 3R corresponde ao empilhamento ABC.	72
Figura 29 – Curvas TG das partículas G3, G4, TA e TB, após processo de secagem descrito no item 4.2.	72
Figura 30 – Espectro Raman das GNPs G3, G4, TA e TB, normalizado pela intensidade da banda G. $\lambda_L=532$ nm, energia do LASER 2,33 eV. $I_D$ : Área integrada da banda D, $I_G$ : Área integrada da banda G, $L_a$ : tamanho médio de cristalito no plano basal (nm), $L_D$ : distância média entre defeitos pontuais (nm), $nD$ : densidade de defeitos pontuais ( $10^{10}$ cm <sup>-2</sup> ), N: Número de camadas. Parâmetros calculados pelo método desenvolvido pelo grupo MGgrafeno.	73
Figura 31 – Espectro FTIR das partículas G3, G4, TA e TB.	74
Figura 32 – Curvas DSC da partícula G3 antes (G3_CR) e após (G3_S) o processo de secagem descrito no item 4.2.	77
Figura 33 – Curvas DSC da partícula G4 antes (G4_CR) e após (G4_S) o processo de secagem descrito no item 4.2.	78
Figura 34 – Curvas DSC da partícula TA antes (TA_CR) e após (TA_S) o processo de secagem descrito no item 4.2.	79
Figura 35 – Curvas DSC da partícula TB antes e após processo de secagem descrito no item 4.2.	80
Figura 36 – Torque médio da mini extrusora em função do tempo de processamento dos compósitos BK-G3 e BK-G4 fabricados pelo processo 1 (P1).	82
Figura 37 – Grau de cristalinidade dos NCs BK-G3 e BK-G4 em função da fração de GNP, processo P1.	83
Figura 38 – Curvas de DSC, não isotérmico, 10°C/min. Segundo aquecimento <b>(a)</b> e resfriamento BK-G3 <b>(b)</b> . Segundo aquecimento <b>(c)</b> e resfriamento <b>(d)</b> BK-G4. Temperatura de fusão <b>(e)</b> e de cristalização <b>(f)</b> em função da fração de GNP.	85
Figura 39 – Curvas TG <b>(a)</b> e DTG <b>(b)</b> dos nanocompósitos BK-G3. Curvas TG <b>(c)</b> e DTG <b>(d)</b> dos nanocompósitos BK-G4. Temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ) <b>(e)</b> e temperatura de pico da DTG ( $T_{pico}$ ) <b>(f)</b> em função do teor de GNP.	88
Figura 40 – Pré-mistura e compósito extrudado. Matriz NC010 e adição de 0,125% de GNP: <b>(a)</b> G3, <b>(b)</b> G4, <b>(c)</b> TA, <b>(d)</b> TB.	90

Figura 41 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica e superfície lateral do compósito extrudado (a) NC-G3 0,125%. (b) BK-G3 0,125%. (c) NC-G3 0,25%. (d) BK-G3 0,25%. . . . .	91
Figura 42 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica e superfície lateral dos compósitos extrudados (a) NC-G4 0,125%. (b) BK-G4 0,125%. (c) NC-G4 2%. (d) BK-G4 2%. . . . .	92
Figura 43 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados (a-d) NC-TA. (e-h) BK-TA. . . . .	92
Figura 44 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados, aumentos de até 100X (a-d) NC-TB. (e-h) BK-TB. . . .	93
Figura 45 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados, aumentos de 4.000X e 8.000X (a) NC010. (b) BK602. (c) NC-G3 0,125%. (d) BK-G3 0,125%. (e) NC-G3 0,5%. (f) BK-G3 0,5%. . .	95
Figura 46 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados, aumentos de 4.000X e 16.000X (a) NC-G4 0,125%. (b) NC-G4 2%. (c) NC-TA 0,125%. (d) NC-TA 4%. (e) NC-TB 0,125%. (f) NC-TB 4%. . . . .	96
Figura 47 – Compilação do torque médio da mini extrusora em função do tempo de processamento dos compósitos <i>MATRIZ</i> - <i>GNP</i> fabricados pelo processo 3 (P3), onde <i>MATRIZ</i> $\in$ {NC, BK} e <i>GNP</i> $\in$ {G3, G4, TA, TB}. . . . .	99
Figura 48 – Matriz NC: linha pontilhada. Matriz BK: linha cheia. (a, b) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP G3. (c, d) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP G4. (e, f) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP TA. (g, h) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP TB. . . . .	100
Figura 49 – Grau de cristalinidade dos compósitos em função da fração de GNP. . . . .	101
Figura 50 – Temperatura de cristalização (onset) para os compósitos com matriz BK602 (a) e NC010 (b). Temperatura de cristalização (pico) para os compósitos com matriz BK602 (c) e NC010 (d). Temperatura de fusão (pico) para os compósitos com matriz BK602 (e) e NC010 (f). Super resfriamento para os compósitos com matriz BK602 (g) e NC010 (h). . . . .	102
Figura 51 – Micrografias (SEM), com aumento de 4000X, da superfície dos compósitos extrudados (a, c, e, g) NC-G3. (b, d, f, h) BK-G3. . . . .	105
Figura 52 – Micrografias (SEM), com aumento de 2000X, da superfície dos compósitos extrudados (a, c, e, g) NC-G4. (b, d, f, h) BK-G4. . . . .	106
Figura 53 – Micrografias (SEM), com aumento de 2000X, da superfície do compósito extrudado (a, c, e, f) NC-TA. (b, d, f, h) BK-TA. . . . .	107
Figura 54 – Micrografias (SEM), com aumento de 1000X, da superfície do compósito extrudado (a, c, e, f) NC-TB. (b, d, f, h) BK-TB. . . . .	108

Figura 55 – Micrografias (SEM) da superfície do compósito extrudado <b>(a)</b> NC-G3-0,5% (8.000X); <b>(b)</b> BK-G3-0,5% (8.000X); <b>(c)</b> NC-G3-0,5% (16.000X); <b>(d)</b> BK-G3-0,5% (16.000X); <b>(e)</b> NC-G3-1% (8.000X); <b>(f)</b> BK-G3-1% (8.000X). . . . .	109
Figura 56 – Micrografias (SEM) da superfície do compósito extrudado <b>(a)</b> BK-G4-4% (4.000X); <b>(b)</b> BK-G4-4% (8.000X); <b>(c)</b> NC-TA-2% (4.000X); <b>(d)</b> NC-TA-2% (4.000X); <b>(e)</b> NC-TA-4% (4.000X); <b>(f)</b> NC-TA-4% (16.000X).110	110
Figura 57 – Espectros dos nanocompósitos <b>(a)</b> ATR-FTIR, BK-G3. <b>(b)</b> Detalhe ATR-FTIR, BK-G3. <b>(c)</b> ATR-FTIR, BK-G4. <b>(d)</b> Detalhe ATR-FTIR, BK-G3 e BK-G4 0,125%. <b>(e)</b> Detalhe Raman BK-G3 e BK-G4 0,25%. <b>(f)</b> Raman BK-G3 0,125% e 0,25%. . . . .	112
Figura 58 – Difratoogramas do POM e dos nanocompósitos BK-G3 e BK-G4. Detalhe: representação esquemática das direções cristalográficas do POM hexagonal, modelo de hélice 9/5. . . . .	115
Figura 59 – Parte real e imaginária da permeabilidade magnética dos nanocompósitos BK/G3 <b>(a)</b> e BK/G4 <b>(b)</b> .Parte real e imaginária da permissividade elétrica dos nanocompósitos BK/G3 <b>(c)</b> e BK/G4 <b>(d)</b> . $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos nanocompósitos BK/G3 <b>(e)</b> e BK/G4 <b>(f)</b> . Processo P1. . . . .	116
Figura 60 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura dos compósitos NC-G3 injetados molde M1: <b>(a)</b> 0,125% (4000 X); <b>(b)</b> 0,125% (16000 X); <b>(c)</b> 0,25% (4000 X) e <b>(d)</b> 0,25% (16000 X). . . . .	118
Figura 61 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura dos compósitos NC injetados molde M1: <b>(a)</b> G4 2% (8000 X); <b>(b)</b> G4 2% (16000 X); <b>(c)</b> TA 4% (8000 X); <b>(d)</b> TA 4% (16000 X); <b>(e)</b> TB 4% (8000 X); <b>(f)</b> TB 4% (16000 X). 119	119
Figura 62 – Geometria e simulação de fluxo de injeção do guia de onda fabricado pelo molde 1 <b>(a)</b> e molde 2 <b>(b)</b> , indicando as direções de corte e da fratura criogênica. . . . .	120
Figura 63 – Micrografia (SEM) compósito BK-TB 4% M1 (4.000X) <b>(a)</b> e 8000X <b>(c)</b> . Micrografia (SEM) compósito BK-TB 4% M2 (4.000X) <b>(b)</b> e 8000X <b>(d)</b> .120	120
Figura 64 – Compilação dos difratogramas dos compósitos NC - GNP fabricados pelo processo 3 (P3): <b>(a)</b> NC-G3; <b>(b)</b> NC-G4; <b>(c)</b> NC-TA e <b>(d)</b> NC-TB. Ordenadas: escala raiz quadrada da intensidade normalizada. . . . .	122
Figura 65 – Compilação dos difratogramas dos compósitos BK - GNP fabricados pelo processo 3 (P3) <b>(a)</b> BK-G3; <b>(b)</b> BK-G4; <b>(c)</b> BK-TA e <b>(d)</b> BK-TB. Ordenadas: escala raiz quadrada da intensidade normalizada. . . . .	123

Figura 66 – Efeito do tipo e concentração da GNP na intensidade do pico principal ( $I_{(26,6)}$ ) <b>(a)</b> , no tamanho de cristalito calculado através da FWHM do pico principal ( $L_C$ POM) <b>(b)</b> , na intensidade relativa do pico da GNP ( $I_{(30,8)}/I_{(26,6)}$ ) <b>(c)</b> , no tamanho de cristalito calculado através do pico da GNP ( $L_C$ GNP) <b>(d)</b> , na intensidade relativa do pico secundário ( $I_{(40,2)}/I_{(26,6)}$ ) e na intensidade relativa do pico em $2\theta=47$ ( $I_{(47)}/I_{(26,6)}$ ).	126
Figura 67 – Parte real e imaginária da permeabilidade magnética complexa dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB.	129
Figura 68 – Parte real da permissividade elétrica complexa dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB.	130
Figura 69 – Parte imaginária da permissividade elétrica complexa dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB.	131
Figura 70 – Eficácia de blindagem pelo mecanismo de absorção ( $SE_A$ ) dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB. A $SE_A$ de cada sistema, de maneira isolada, pode ser encontrado no Apêndice D.	133
Figura 71 – Eficácia de blindagem pelo mecanismo de reflexão ( $SE_R$ ) dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB. A $SE_R$ de cada sistema, de maneira isolada, pode ser encontrado no Apêndice D.	134
Figura 72 – Eficácia de blindagem total ( $SE_T$ ) dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB. A $SE_T$ de cada sistema, de maneira isolada, pode ser encontrado no Apêndice D.	135
Figura 73 – Efeito da matriz e do tipo e concentração da GNP em $\epsilon'$ <b>(a,b)</b> , $\epsilon''$ <b>(c,d)</b> , $SEA$ <b>(e,f)</b> e $SER$ <b>(g,h)</b> na frequência de 8,5 GHz, molde M1.	137
Figura 74 – Efeito do direcionamento das GNPs $\epsilon'$ <b>(a,b)</b> , $\epsilon''$ <b>(c,d)</b> , $SEA$ <b>(e,f)</b> e $SER$ <b>(g,h)</b> na frequência de 8,5 GHz, moldes M1 e M2.	139
Figura 75 – Condições de processamento POM (Delrin 500) em comparação ao poliestireno que é predominantemente amorfo.	154
Figura 76 – Curvas TG <b>(a)</b> e DTG <b>(b)</b> dos NC POM/G3 em diferentes condições de processamento (P1 e P3).	156
Figura 77 – $T_{onset}$ dos NC POM/G3 em diferentes condições de processamento (P1, P2 e P3).	156
Figura 78 – Torque de processamento para os compósitos BK-G3 em diferentes condições de processamento: P1,P2 e P3.	157

- Figura 79 – Molde 0, fornecido por fabricante de equipamento, já disponível no laboratório. Cavidade com aproximadamente 12,5 x 62,5 x 3,3 mm. . . . . 159
- Figura 80 – (a) Processo de medição de molde original utilizando máquina de medição por coordenadas, de forma a extrair as cotas sensíveis a encaixe como conicidade externa e encaixe do bico de injeção. (b) Após desenvolvimento do projeto 3D do sistema, baseado em base genérica e inserto, foi impresso protótipo em 3D, material VeroWhitePlus, impressora Stratasys Objet24. (c) Usinagem dos moldes em alumínio. (d) Moldes finais usinados em alumínio. . . . . 160
- Figura 81 – Molde 1. (a) CP em forma de guia de onda retangular para avaliação de SE,  $\epsilon$  e  $\mu$  na banda X, com massa de 1,0 g. Simulação mostra pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Para a obtenção de geometria retangular final se faz necessária a remoção do galho e dos cantos arredondados, além de ajuste dimensional com lixa. Projeto de molde de guia de onda retangular: vista explodida (b) e montagem (c). 161
- Figura 82 – Molde 2. (a) CP em forma de guia de onda retangular ortogonal para avaliação de SE,  $\epsilon$  e  $\mu$  na banda X, com massa de 1,0 g. Simulações mostram pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Para a obtenção de geometria retangular final se faz necessária a remoção do galho e dos cantos arredondados, além de ajuste dimensional com lixa. (b) Vista explodida do projeto de molde de guia de onda retangular ortogonal. . . . . 162
- Figura 83 – Dispositivo desenvolvido para permitir o ajuste dimensional dos guias de onda (Figuras 81 e 82) após injeção, de forma a garantir o paralelismo de faces opostas e perpendicularismo das faces adjacentes. (a) O operador utiliza a base como guia para movimentar a peça sobre a lixa e ajustar a dimensão relativa às faces maiores (verificando a dimensão periodicamente com auxílio de um paquímetro digital, até atingir 10,16 mm de largura). (b) O operador pressiona a peça contra face vertical do bloco superior e desloca o conjunto sobre a lixa de forma a justar a dimensão relativa às faces menores (verificando a dimensão periodicamente com auxílio de um paquímetro digital, até atingir 22,86 mm de comprimento). . . . . 163

Figura 84 – Molde 3. (a) CP em forma de disco para avaliação de $\epsilon$ na faixa de 300 kHz a 1 GHz, com massa de 0,6 g. Simulações mostram pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Vistas explodidas dos projetos de moldes de guia de onda retangular ortogonal. Para a obtenção de geometria retangular circular final se faz necessária a remoção do galho e polimento. (b) Vista explodida do projeto de molde de disco. . . . .	164
Figura 85 – Molde 4. (a) CP toroidal para avaliação de SE, $\epsilon$ e $\mu$ de 300 kHz a 26 GHz, com massa de 0,7 g. Simulação mostra pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Projeto de molde para CP toroidal: vista explodida (b) e montagem (c). . . . .	165
Figura 86 – Molde 5. Projeto de molde para ensaio de tração: vista explodida (a) e montagem (b). . . . .	166
Figura 87 – Suporte para inserto das cavidades dos moldes. . . . .	167
Figura 88 – Molde 1, destinado a fabricação de guias de onda. . . . .	168
Figura 89 – Molde 2, destinado a fabricação de guias de onda. . . . .	169
Figura 90 – Molde 3, destinado a fabricação de discos. . . . .	170
Figura 91 – Molde 4, peça principal, destinado a fabricação de toroides. . . . .	171
Figura 92 – Molde 4, peça secundária, destinado a fabricação de toroides. . . . .	172
Figura 93 – Molde 4, eixo central a ser fixado em peça secundária, destinado a fabricação de toroides. . . . .	173
Figura 94 – Molde 5, destinado a fabricação de corpos de prova para ensaio de tração.	174
Figura 95 – <b>(a)</b> Curva típica de torque obtida em função do tempo cronometrado pelo equipamento após o início do ciclo pelo operador. São as fases de alimentação (até 2 min do tempo do cronometro) e de mistura (até completar 7 min). <b>(b)</b> Curva típica de torque obtida após o deslocamento da origem para o fim da alimentação (definida como o último pico de torque). A fase de alimentação passa a ser contabilizada até o tempo zero do sistema e a de mistura após o tempo zero. <b>(c)</b> Processo de filtragem de ruído utilizado para facilitar a avaliação da tendência geral dos dados de torque. . . . .	176
Figura 96 – Compilação do torque da mini extrusora em função do tempo do sistema dos compósitos <i>MATRIZ - GNP</i> fabricados pelo processo 3 (P3), onde $MATRIZ \in \{NC, BK\}$ e $GNP \in \{G3, G4, TA, TB\}$ . Observa-se que o sinal possui grande incidência de ruído, prejudicando sua avaliação. . . . .	177
Figura 97 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ das amostras de controle das matrizes NC010 e BK602.	179
Figura 98 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz NC010 e GNP G3. . . . .	180
Figura 99 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz NC010 e GNP G4. . . . .	181
Figura 100 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz NC010 e GNP TA. . . . .	182

Figura 101 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz NC010 e GNP TB. . . .	183
Figura 102 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz BK602 e GNP G3. . . .	184
Figura 103 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz BK602 e GNP G4. . . .	185
Figura 104 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz BK602 e GNP TA. . . .	186
Figura 105 – $SE_A$ , $SE_R$ e $SE_T$ dos compósitos com matriz BK602 e GNP TB. . . .	187
Figura 106 – Micrografias fornecidas pela Cheap Tubes (a) TEM flake isolado G3, barra de escala representa 500 nm. (b) SEM G3, aumento de aproximadamente 73 mil vezes, barra de escala representa 200 nm. . . . .	189
Figura 107 – Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) obtida para amostra Cheap Tubes G3, realizado pelo grupo MGgrafeno. . . . .	189
Figura 108 – Espectro Raman representativo medido em pontos diferentes da amostra Cheap Tubes G3 na forma de pó e parâmetros obtidos a partir do espectro Raman característico da amostra Cheap Tubes G3. Análise realizada pelo grupo MGgrafeno. . . . .	190
Figura 109 – Distribuição do diâmetro hidrodinâmico por intensidade para a amostra Cheap Tubes G3 dispersa em solvente orgânico. Análise realizada pelo grupo MGgrafeno. . . . .	191
Figura 110 – Fotografia digital da dispersão em solvente orgânico da amostra Cheap Tubes G3.(a) dispersão mãe produzida por ultrassonificação por 60 min em solvente orgânico e concentração inicial de sólido de 0,1 g /L;(b) Dispersão diluída 10 vezes a partir da dispersão mãe. . . . .	192
Figura 111 – Imagens de microscopia óptica obtidas a partir da deposição em substrato de sílica da dispersão diluída em solvente orgânico. (a) aumento de 50x. (b) aumento de 150x. Análise realizada pelo grupo MGgrafeno. . . . .	192
Figura 112 – Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) obtida para amostra Cheap Tubes G4. Rampa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 40°C a 1000 °C em fluxo de 100 mL de ar sintético (alta pureza). Análise realizada pelo grupo MGgrafeno. . . . .	195

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do grafeno. . . . .	37
Tabela 2 – Propriedades gerais das resinas de acetal (sem considerar <i>grades</i> especiais). . . . .	42
Tabela 3 – Principais propriedades do POM-H marca DuPont <i>grades</i> Delrin 500P BK602 e Delrin 500P NC010. . . . .	43
Tabela 4 – Condições de processamento por injeção do POM-H marca DuPont <i>grades</i> Delrin 500P BK602 e Delrin 500P NC010. . . . .	49
Tabela 5 – Nanocompósitos de polioximetileno com nanopartículas inorgânicas. . . . .	50
Tabela 6 – Nanocompósitos de polioximetileno com nanopartículas derivadas do carbono. . . . .	51
Tabela 7 – Principais resultados de nanocompósitos de POM com condutividade elétrica superior. . . . .	55
Tabela 8 – Nanoplaquetas de grafeno utilizadas na fabricação dos nanocompósitos . . . . .	56
Tabela 9 – Condições de processo. . . . .	59
Tabela 10 – Sistemas estudados e amostras fabricadas segundo o processo P1. . . . .	60
Tabela 11 – Sistemas estudados e amostras fabricadas segundo o processo P3. . . . .	61
Tabela 12 – Resumo caracterizações realizadas nas amostras fabricadas total ou parcialmente. . . . .	62
Tabela 13 – Ângulos de Bragg e correspondentes FWHM para o padrão LaB <sub>6</sub> , radiação Co. . . . .	65
Tabela 14 – Atribuição das bandas de FTIR das GNPs, G3, G4, TA e TB . . . . .	74
Tabela 15 – Dados da análise por DSC dos nanocompósitos como extrudados (215 °C) e amostras de controle. . . . .	84
Tabela 16 – Dados de estabilidade térmica dos compósitos BK-G3 e BK-G4, extrudados conforme processo P1. . . . .	86
Tabela 17 – Atribuição das bandas principais de FTIR e Raman do BK, BK/G3 e BK/G4. . . . .	113
Tabela 18 – Dados dos difratogramas (Co $\kappa_\alpha$ ) dos nanocompósitos após etapa de injeção e amostras de controle. . . . .	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BK	Delrin 500P BK602
BK602	Delrin 500P BK602
CB	Negro de Fumo ( <i>carbon black</i> )
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Cepel	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
CNT	Nanotubo de carbono ( <i>carbon nanotube</i> )
CODEMGE	Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
CP	Corpo de prova
DSC	Calorimetria de varredura diferencial ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
ECC	Cristal de cadeia estendida ( <i>extended-chain crystal</i> )
EM	Eletromagnética ( <i>electromagnetic</i> )
EMI	Interferência eletromagnética ( <i>electromagnetic interference</i> )
FCC	Cristal de cadeia dobrada ( <i>folded-chain crystal</i> )
FMCE	Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
FWHM	Largura à meia altura ( <i>Full width at half maximum</i> )
G	Grafeno ( <i>graphene</i> )
GNP	Nanoplaquetas de grafeno ( <i>graphene nanoplatelets</i> )
GO	Óxido de grafeno ( <i>graphene oxide</i> )
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

IMBEL	Indústria de Material Bélico do Brasil
IME	Instituto Militar de Engenharia
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
MWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas ( <i>multi-walled carbon nanotubes</i> )
NC	Delrin 500P NC010
NC010	Delrin 500P NC010
NCP	Nanocompósito
NMR	Ressonância magnética nuclear — RMN ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
P1	Processo 1 (Tabela 9)
P2	Processo 2 (Tabela 9)
P3	Processo 3 (Tabela 9)
POM-C	Copolímero de acetal
POM-H	Homopolímero de acetal
POM	Polioximetileno, poliacetal, poliformaldeído ( <i>polyoxymethylene</i> )
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
rGO	Óxido de grafeno reduzido ( <i>reduced graphene oxide</i> )
SAXS	Dispersão de raios X em baixo ângulo ( <i>small-angle X-ray scattering</i> )
SE	Eficácia de blindagem ( <i>shielding effectiveness</i> )
SEM	Microscopia eletrônica de varredura — MEV ( <i>scanning electron microscopy</i> )
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede única ( <i>single-walled carbon nanotube</i> )
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão — MET <i>transmission electron microscopy</i>
TGA	Análise termogravimétrica ( <i>thermogravimetric analysis</i> )
UFF	Universidade Federal Fluminense

UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
WAXS	Espalhamento de raios X a grandes ângulos ( <i>wide-angle X-ray scattering</i> )
XRD	Difração de raios X — DRX ( <i>X-ray diffraction</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon$	Permissividade elétrica complexa
$\epsilon'$	Parte real permissividade elétrica complexa (constante dielétrica)
$\epsilon''$	Parte imaginária permissividade elétrica complexa (módulo de perda)
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
$e$	número neperiano
$\delta$	<i>skin depth</i>
$\Delta H$	Variação de entalpia
$\Delta H_0$	Variação de entalpia teórica POM 100% cristalino
$\Delta H_c$	Variação de entalpia de cristalização
$\Delta H_m$	Variação de entalpia de fusão
$\mu$	Permeabilidade magnética complexa
$\mu'$	Parte real permeabilidade magnética complexa
$\mu''$	Parte imaginária permeabilidade magnética complexa
$\mu_0$	Permeabilidade magnética do vácuo
$\mu_r$	Permeabilidade magnética relativa
$\chi_c$	Grau de Cristalinidade
$\sigma$	Condutividade elétrica
$A$	Absorbância
$dB$	Decibéis
$E$	Componente do campo elétrico da radiação EM
$f$	Frequência
$F$	Farad
$g$	Gramas

$G3$	GNP CheapTubes Grau 3
$G4$	GNP CheapTubes Grau 4
$H$	Componente do campo magnético da radiação EM
$Hz$	Hertz
$I_D$	Intensidade da banda D, no espectro Raman
$I_G$	Intensidade da banda G, no espectro Raman
$m$	Metros
$P$	Potência
$R$	Reflectância
$s$	Segundos
$S$	Siemens
$SE_A$	Eficácia de blindagem por absorção
$SE_R$	Eficácia de blindagem por reflexão
$SE_M$	Eficácia de blindagem por múltiplas reflexões
$SE_T$	Eficácia de blindagem total
$t$	Espessura ( <i>thickness</i> )
$T$	Transmitância
TA	GNP MGgrafeno Tipo A
TB	GNP MGgrafeno Tipo B
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_g$	Temperatura de transição vítrea ( <i>glass transition temperature</i> )
$T_m$	Temperatura de fusão ( <i>melting temperature</i> )

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>33</b>
3.1	BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	33
3.2	GRAFENO E NANOPLAQUETAS DE GRAFENO	37
3.3	NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO	39
3.4	POLIOXIMETILENO	41
3.5	NANOCOMPÓSITOS DE POLIOXIMETILENO	50
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>56</b>
4.1	MATERIAIS	56
4.1.1	MATRIZ: POLIOXIMETILENO (POM)	56
4.1.2	NANOPARTÍCULA: NANOPLAQUETAS DE GRAFENO	56
4.2	MÉTODOS: PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POM/GNP	57
4.3	CARACTERIZAÇÃO	62
4.3.1	REOMETRIA DE TORQUE DE PROCESSAMENTO	62
4.3.2	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)	63
4.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	64
4.3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	64
4.3.5	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)	64
4.3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)	65
4.3.7	EFICÁCIA DE BLINDAGEM (SE)	66
4.3.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN	66
4.3.9	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	66
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>67</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS GNPS G3, G4, TA E TB	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS APÓS ETAPA DE EXTRUSÃO	81
5.2.1	EXTRUSÃO CONFORME PROCESSO 1	81
5.2.2	EXTRUSÃO CONFORME PROCESSO 3	89
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NCS APÓS ETAPA DE INJEÇÃO	111
5.3.1	INJEÇÃO CONFORME PROCESSO 1	111
5.3.2	INJEÇÃO CONFORME PROCESSO 3	117

<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>140</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>142</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>143</b>
	<b>APÊNDICE A – EVOLUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>	<b>153</b>
	<b>APÊNDICE B – PROJETO E FABRICAÇÃO MOLDES PARA IN- JEÇÃO . . . . .</b>	<b>158</b>
	<b>APÊNDICE C – PROCEDIMENTO DETALHADO PARA TRATA- MENTO DADOS TORQUE . . . . .</b>	<b>175</b>
	<b>APÊNDICE D – EFICÁCIA DE BLINDAGEM (SE) DOS COMPÓ- SITOS. . . . .</b>	<b>178</b>
	<b>ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS G3 . . . . .</b>	<b>188</b>
A.1	CHEAP TUBES . . . . .	188
A.2	ANÁLISES COMPLEMENTARES G3 REALIZADAS POR MGGRAFENO .	189
	<b>ANEXO B – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS G4 . . . . .</b>	<b>193</b>
B.1	CHEAP TUBES . . . . .	193
B.2	ANÁLISES COMPLEMENTARES G4 REALIZADAS POR MGGRAFENO .	195
	<b>ANEXO C – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS TA . . . . .</b>	<b>196</b>
	<b>ANEXO D – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS TB . . . . .</b>	<b>199</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Fontes elétricas que emitem radiação eletromagnética nas faixas de micro-ondas e frequências de rádio têm recebido considerável atenção nos últimos anos. Essa radiação pode causar interferência em dispositivos elétricos e eletrônicos, levando à sua degradação e falha. O aumento do número de fontes de radiação eletromagnética, como telefones celulares, computadores, linhas de energia e equipamentos de telecomunicações, leva a uma demanda crescente de materiais com propriedades de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI — *electromagnetic interference*) nos setores industrial, aeroespacial e militar (1). Tal demanda assume especial proporção no setor militar de comunicações táticas portáteis em que altas potências são utilizadas para maximização do alcance da comunicação sem a necessidade de instalação de infraestrutura prévia. A Figura 1 mostra um exemplo de sistema COBRA (Combatente Brasileiro) com componentes de fabricação nacional, da Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL), Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica (FMCE) em que diversos equipamentos de comunicação devem operar em conjunto sem interferência mútua.

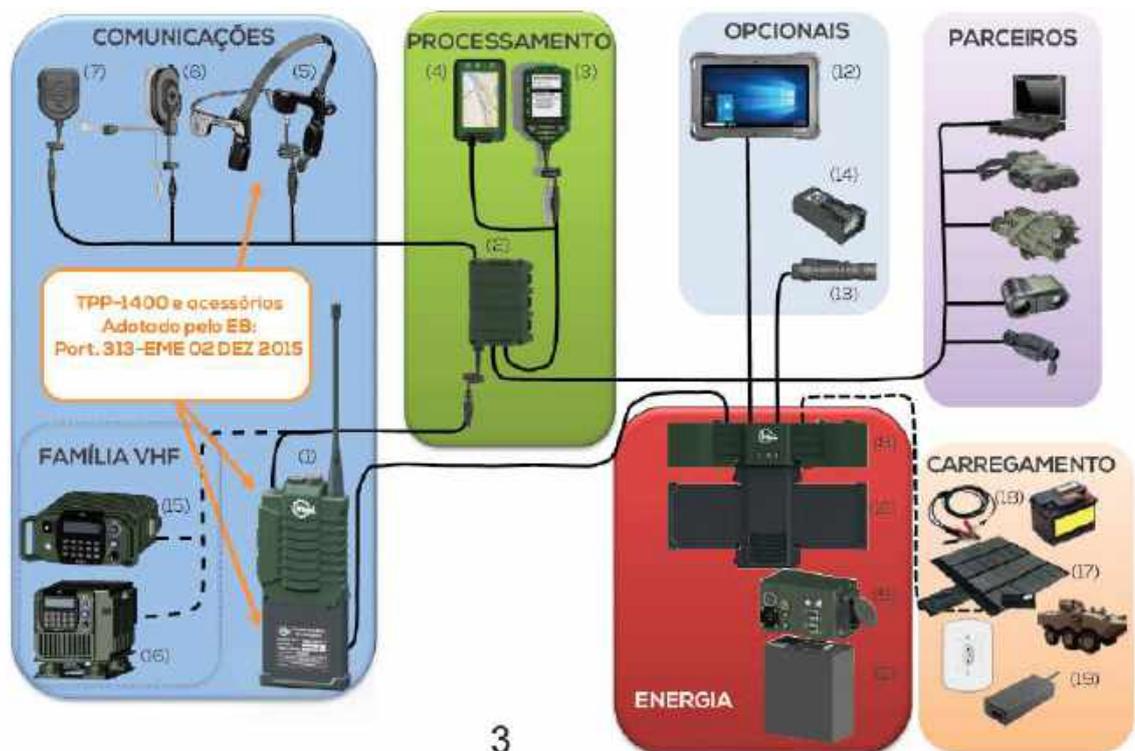


Figura 1 – Sistema COBRA IMBEL (reproduzida com autorização da IMBEL/FMCE).

A blindagem EMI de um material se refere à sua capacidade de refletir ou de absorver radiação eletromagnética, atuando como uma espécie de escudo contra a penetração da radiação. O escudo deve possuir portadores de carga móveis para fins de interação com o campo eletromagnético na radiação incidente (1), ou seja, deve ser um material eletricamente condutor. Tradicionalmente, na indústria de equipamentos de comunicação militar portátil, são utilizados materiais metálicos como cobre, alumínio, níquel e aço inoxidável. Porém, no contexto do combate moderno (Figura 2), em que a quantidade de material de emprego militar portado pelo soldado pode com facilidade extrapolar o limite do humanamente possível, a busca por dispositivos de peso reduzido se mantém constante e incentiva a substituição dos materiais metálicos por materiais poliméricos principalmente nas funções estruturais.



Figura 2 – Combatente portando diversos equipamentos de uso militar simultaneamente. Sistema COBRA IMBEL (reproduzida com autorização da FMCE).

O polioximetileno (POM), também conhecido como poliacetal ou poliformaldeído, é um polímero de engenharia de alta performance. Devido à sua particular combinação de propriedades como alta cristalinidade, rigidez, resiliência, tenacidade, estabilidade dimensional e resistência química, vem sendo amplamente utilizado como alternativa aos materiais metálicos na fabricação de peças técnicas em diversas indústrias como a automobilística, elétrica, eletrônica, fabricação de máquinas, médica (Figura 3) e militar (Figura 4) (2). Como a enorme maioria dos materiais poliméricos, o POM é isolante elétrico, o que limita sua utilização em aplicações em que a blindagem EMI é crítica.



Figura 3 – Aplicações de polioximetileno da Dupont Delrin (3).



Figura 4 – Aplicações do polioximetileno na indústria defesa nacional. Baterias, carregadores de baterias, combinados de cabeça, etc. (Reproduzida com autorização da FMCE).

Para viabilizar a utilização de materiais poliméricos em aplicações com requisitos de blindagem EMI, são comumente empregados revestimentos à base de materiais metálicos ou tintas condutoras (4) (Figura 5). No entanto, esses revestimentos possuem limitações como a relativa facilidade de delaminação e necessidade de operações secundárias de difícil execução e alto valor agregado. No caso específico do POM, a baixa polaridade e tensão superficial reduzida resultam em molhabilidade pobre tornando essas operações de acabamento ainda mais desafiadoras quando comparadas a outros polímeros de engenharia (2).

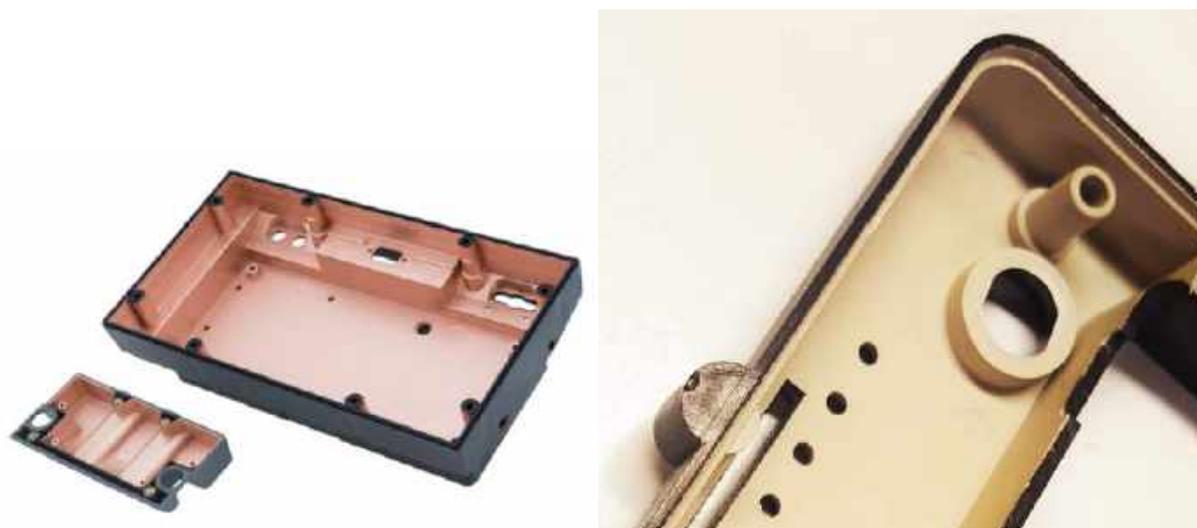


Figura 5 – Exemplos de corpos plásticos de equipamentos revestidos internamente com tintas condutoras (5).

A incorporação de nanopartículas derivadas do carbono em polímeros isolantes pode aumentar significativamente a sua eficácia de blindagem EMI (6) além de frequentemente levarem à melhora de propriedades mecânicas e térmicas (7). A utilização de nanopartículas como o grafeno (G — *graphene*), óxido de grafeno reduzido (rGO — *reduced graphene oxide*), nanotubos de carbono (CNTs — *carbon nanotubes*) e nanoplaquetas de grafeno (GNPs — *graphene nanoplatelets*) vem sendo amplamente reportada como alternativa para aumento da condutividade elétrica e da eficácia de blindagem EMI em sistemas poliméricos com as mais variadas matrizes a exemplo do polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(ácido láctico) (PLA), poli(tereftalato de etileno) (PET — *polyethylene terephthalate*), policarbonato (PC), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS), poliuretano termoplástico (TPU — *thermoplastic polyurethane*), poliuretano (PU), poliamida (PA-6), resina epoxídica, borracha de silicone, entre outros (8, 9, 10). No entanto, entre o grande número de publicações na área de nanocompósitos poliméricos, sistemas baseados em POM são representados por um número moderado de trabalhos que em geral não estudam a possibilidade de utilização desse material em aplicações estruturais que demandem propriedade de blindagem EMI.

O estudo de nanocompósitos de polioximetileno e nanoplaquetas de grafeno possibi-

lita o desenvolvimento de novos materiais, aplicáveis na indústria nacional de comunicações táticas portáteis, com propriedades térmicas e de blindagem mais atrativas do que aquelas do polímero puro. No presente trabalho, de forma inédita, nanocompósitos POM/GNP foram produzidos e caracterizados de forma a determinar sua morfologia e propriedades térmicas e de blindagem EMI.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral do estudo foi produzir compósitos POM-GNP com superior eficácia de blindagem (SE — *shielding effectiveness*) eletromagnética entre 8,2–12,4 GHz (Banda X) quando comparada à matriz pura, além de elucidar os mecanismos que conduziram ao comportamento observado.

Com base nisso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Realizar a caracterização microestrutural e físico-química das GNPs empregadas.
2. Produzir nanocompósitos de POM com diferentes tipos de GNP, com frações em massa de 0,125% a 4,00% em função do tipo de GNP empregado.
3. Avaliar as propriedades térmicas dos nanocompósitos por meio das técnicas DSC e TGA.
4. Realizar a caracterização microestrutural e físico-química dos nanocompósitos por meio da espectroscopia Raman, FTIR e XRD.
5. Caracterizar a morfologia superficial e de fratura dos nanocompósitos por meio da microscopia eletrônica de varredura (SEM).
6. Avaliar a SE dos nanocompósitos na Banda X.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo, a revisão de literatura dos principais temas relevantes ao trabalho é brevemente apresentada.

#### 3.1 Blindagem eletromagnética

A blindagem eletromagnética reside na interação da radiação eletromagnética (EM — *electromagnetic*) com a matéria que, através de fenômenos de reflexão e/ou absorção, age prevenindo ou minimizando a penetração de ondas EM danosas nos dispositivos eletrônicos, conforme representado esquematicamente na Figura 6. A ação conjunta desses mecanismos para fins de blindagem EMI pode ser quantificada pela eficácia de blindagem (SE) e é função das propriedades elétricas e magnéticas do material e da natureza das ondas EM incidentes.

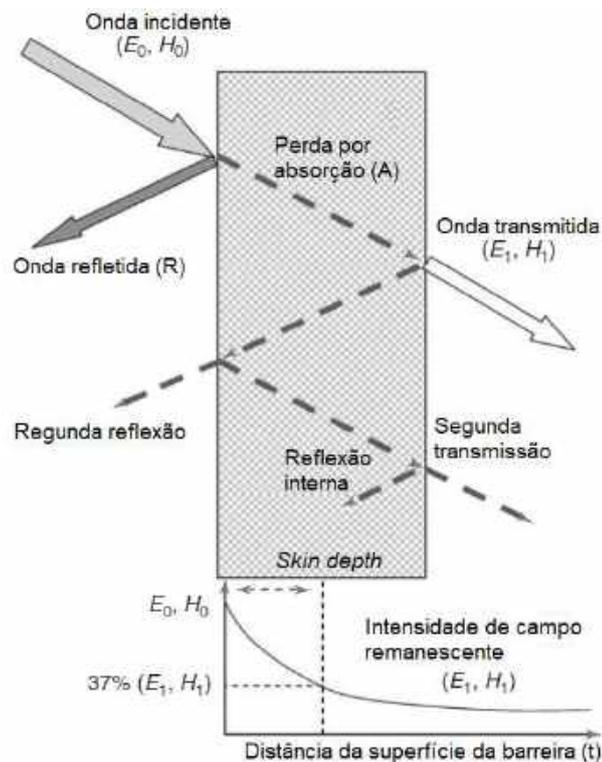


Figura 6 – Representação esquemática de uma placa atuando como blindagem EMI (adaptada de (11)).

O mecanismo fundamental associado à blindagem EMI é a reflexão. Para isso, o material deve ter portadores de cargas com mobilidade (elétrons e buracos) para interagir com o campo eletromagnético, ou seja, deve ser intrinsecamente condutor. Materiais

metálicos, que podem possuir condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da ordem de  $10^5$  S/cm, são, portanto, os materiais com maior SE por reflexão e os mais tradicionalmente utilizados. No entanto, para fins de blindagem EMI, altas condutividades não são impositivas, sendo um valor da ordem de 1 S/cm capaz de promover atenuação suficiente em muitas aplicações práticas (12).

O fenômeno de absorção é o segundo mecanismo mais relevante associado à blindagem EMI. O material, neste caso, é pressuposto obter dipolos elétricos ou magnéticos. Exemplos de materiais que podem prover respectivamente os dipolos elétricos e magnéticos necessários são o titanato de bário e as ferritas (13). Os dipolos atuam atenuando a componente de campo elétrico ou magnético da radiação incidente através de mecanismos de excitação e relaxação que convertem a energia em calor. A permissividade elétrica ( $\epsilon = \epsilon' - \epsilon''i = \epsilon_0\epsilon_r$ ) e a permeabilidade magnética ( $\mu = \mu' - \mu''i = \mu_0\mu_r$ ) do material quantificam esse comportamento, sendo a parte real ( $\epsilon'$  e  $\mu'$ ) correspondente à capacidade de polarização e a parte imaginária ( $\epsilon''$  e  $\mu''$ ) um fator de perda.  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m e  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m representam, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo, enquanto  $\epsilon_r$  e  $\mu_r$  representam as mesmas grandezas do material relativas ao vácuo.

A absorção também é fortemente influenciada pela espessura  $t$  da barreira, uma vez que a amplitude da onda EM decresce exponencialmente conforme se propaga através do material. Assim, as componentes do campo elétrico e magnético podem ser expressas respectivamente por  $E_1 = E_0 \cdot e^{-\frac{t}{\delta}}$  e  $H_1 = H_0 \cdot e^{-\frac{t}{\delta}}$ , em que 0 representa inicial e 1 remanescente. A uma certa distância, conhecida como *skin depth* ( $\delta = (\sqrt{\pi f \mu \sigma})^{-1}$ ), o campo elétrico é reduzido a uma fração igual a  $1/e$  da intensidade incidente, em que  $f$  é a frequência da radiação (14).

Outro mecanismo de blindagem, similar ao de reflexão e absorção, é o de múltiplas reflexões que ocorre em diferentes superfícies e interfaces do material. Para esse mecanismo, a blindagem requer grande área superficial, como no caso de espumas e outros materiais porosos, ou grande área interfacial, como observado em materiais compósitos. A atenuação por múltipla reflexão pode ser negligenciada quando a distância entre as interfaces é maior que  $\delta$  (14).

As perdas relativas à reflexão, absorção ou múltiplas reflexões são geralmente expressas em decibéis (dB). A eficácia de blindagem, em dB, é descrita pela relação entre as intensidades da radiação EM após e antes o processo de blindagem conforme equação 3.1 (8, 14), em que  $P_0$  e  $P_1$  representam respectivamente as potências incidente e transmitida.

$$SE = 20 \cdot \log_{10} \frac{|E_1|}{|E_0|} = 20 \cdot \log_{10} \frac{|H_1|}{|H_0|} = 10 \cdot \log_{10} \frac{|P_1|}{|P_0|} \quad (3.1)$$

A SE total ( $SE_T$ ) pode ser expressa pela equação 3.2 que é a soma das atenuações

obtidas pelos mecanismos de reflexão ( $SE_R$ ), absorção ( $SE_A$ ) e múltiplas reflexões ( $SE_M$ ) (14).

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad (3.2)$$

A parcela de reflexão,  $SE_R$ , está relacionada à diferença de impedância entre o meio de propagação e o material de blindagem, sendo expressa matematicamente pela equação 3.3. Já a parcela de absorção  $SE_A$  pode ser expressa pela equação 3.4, em que  $\mu_{r:Cu}$  e  $\sigma_{r:Cu}$  representam a permeabilidade e a condutividade com relação ao cobre. Por fim, a atenuação devido a múltiplas reflexões é dada pela equação 3.5 (15).

$$SE_R = -10 \cdot \log_{10} \left( \frac{\sigma}{16f\epsilon\mu_r} \right) \quad (3.3)$$

$$SE_A = 3,34t\sqrt{f\mu_{r:Cu}\sigma_{r:Cu}} = -20\left(\frac{t}{\delta}\right)\log_{10}e = -8,68t\sqrt{f\mu\sigma} \quad (3.4)$$

$$SE_M = 20\log_{10}(1 - e^{-\frac{2t}{\delta}}) = 20\log_{10}(1 - 10^{\frac{SE_A}{10}}) \quad (3.5)$$

$SE_M$  pode ser ignorado para blindagens espessas, o que, em geral, é realizado para valores de  $SE_A \geq 10$ dB. Para qualquer material de blindagem EMI, um valor de SE abaixo de 10 dB é dito oferecer pouco efeito de blindagem. Valores de SE entre 10–30 dB são considerados como a faixa de blindagem mínima eficaz, adequada para aplicações comerciais.  $SE \geq 30$  dB seria o mais eficaz para aplicações industriais e comerciais, pois tem a capacidade de atenuar 99,9% das ondas EM. No entanto, materiais com EMI  $SE \geq 20$ dB são aceitáveis para aplicações industriais e comerciais, uma vez que reduzem em 99% os sinais EM (16).

Os procedimentos padrão para medição do EMI SE de materiais condutores são especificados em detalhes na norma ASTM/D4935-18(17). Uma onda eletromagnética incide diretamente na amostra usando uma configuração de guia de onda. Um analisador de espectro vetorial de duas portas, equipado com um conjunto de teste de parâmetro de espalhamento (parâmetro S — *scattering*) e um guia de onda em 8,2–12,4 GHz são comumente usados para as medições EMI SE dos materiais, conforme mostrado na Figura 7 (11).

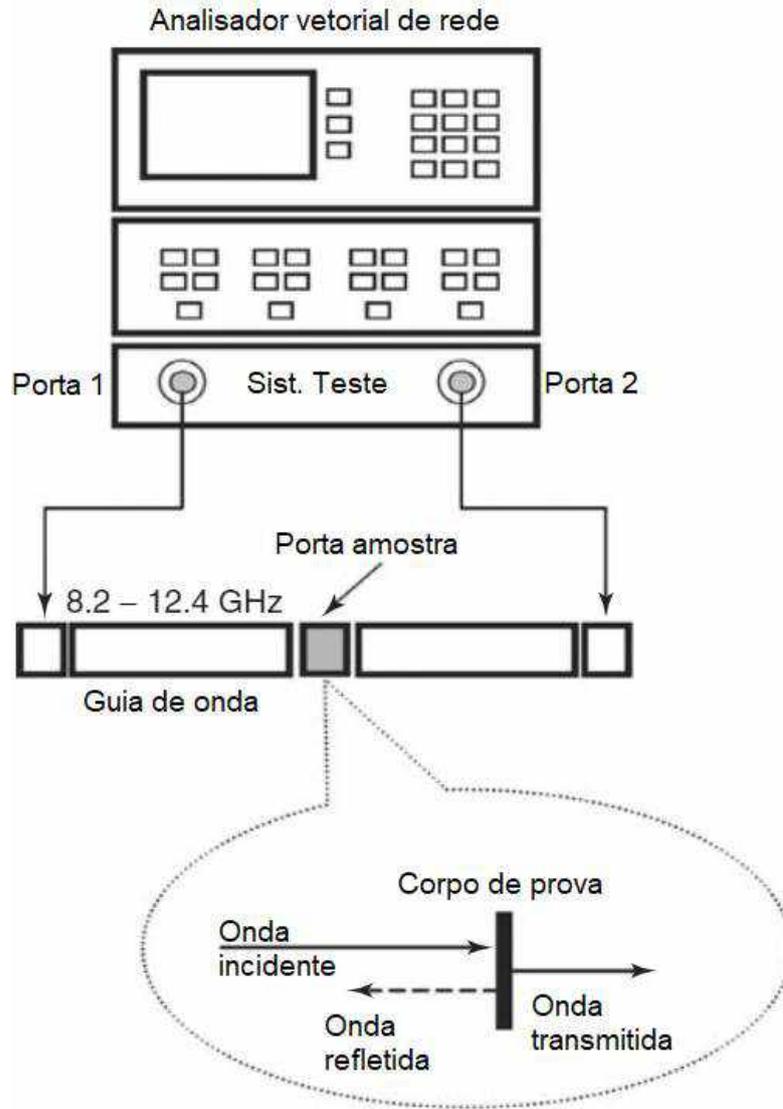


Figura 7 – Representação esquemática de um *setup* de teste de EMI SE (adaptada de (11)).

Os parâmetros S podem ser associados aos coeficientes dos mecanismos de blindagem, sendo a reflectância  $R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2$ , a transmitância  $T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2$  e a absorbância  $A = 1 - R - T$ . Assim, a EMI SE pode ser expressa em função dos parâmetros S conforme mostrado nas equações 3.6, 3.7 e 3.8.

$$SE_T = 10 \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = 10 \log_{10} \left( \frac{1}{|S_{21}|^2} \right) \quad (3.6)$$

$$SE_R = 10 \log_{10} \left( \frac{1}{1 - R} \right) = 10 \log_{10} \left( \frac{1}{1 - |S_{11}|^2} \right) \quad (3.7)$$

$$SE_A = 10 \log_{10} \left( \frac{1 - R}{T} \right) = 10 \log_{10} \left( \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{21}|^2} \right) \quad (3.8)$$

## 3.2 Grafeno e nanoplaquetas de grafeno

O grafeno é, por definição, uma monocamada de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  compactados em uma estrutura cristalina hexagonal densa de átomos, que pode ser vista como um plano atômico extraído do grafite ou como nanotubos de carbono de parede única desenrolados (18). Tendo a espessura de um átomo (0,34 nm), pode ter dimensões laterais bem maiores, da ordem de micrômetros, sendo considerado portanto um material bi-dimensional. Combina diversas propriedades físicas únicas (Tabela 1), destacando-se a excepcional condutividade elétrica e, como consequência, vem sendo intensamente estudado como nanocarga para a fabricação de materiais compósitos para as mais diversas aplicações científicas e tecnológicas (19, 7).

Tabela 1 – Propriedades físicas do grafeno (7).

Propriedade	Valor Aproximado
Módulo de Elasticidade	1 TPa
Mobilidade intrínseca	200.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$
Área superficial específica	2630 $m^2g^{-1}$
Condutividade térmica	5000 $Wm^{-1}K^{-1}$
Transparência óptica	97,7 %

Devido ao enorme potencial do grafeno, a comunidade científica tem despendido grande esforço no sentido de viabilizar a produção em massa do grafeno livre de defeitos, de forma a permitir a fabricação em larga escala de materiais com o mesmo conjunto atrativo de propriedades que vêm sendo obtidas em laboratório. Algumas abordagens, como a deposição de vapor químico (CVD — *chemical vapour deposition*), buscam a fabricação das folhas de grafeno de "baixo para cima" (*bottom-up*), com o crescimento dos filmes de grafeno ocorrendo sobre substratos metálicos a partir de precursores gasosos orgânicos. Outras abordagens, como a esfoliação em fase líquida do grafite, buscam obter as folhas de "cima para baixo" (*top-down*) separando mecanicamente as monocamadas de grafeno do grafite em solventes e na presença de agentes químicos adequados. Neste último método, as folhas de grafeno são isoladas apenas após etapas de centrifugação. No entanto, o alto custo do grafeno obtido através destas técnicas ainda é um importante limitador para a utilização desse material em muitas aplicações (20).

Neste contexto, um derivado do grafite conhecido como nanoplaquetas de grafeno (*graphene nanoplatelets*, GNPs ou GPs) combina produção em larga escala e baixos custos com propriedades físicas notáveis. É normalmente obtido após o procedimento de esfoliação em fase líquida sem etapas adicionais de centrifugação. Porém, outras técnicas de manufatura de GNPs vem sendo desenvolvidas. Essas técnicas de fabricação produzem uma grande variedade de pós em termos de espessura, tamanho lateral das partículas, razão de aspecto e concentrações de defeitos (21).

Os materiais baseados em grafeno podem ser classificados de acordo com o número de camadas (espessura), dimensões laterais e razão atômica C/O (22). Considerando sua morfologia, a família dos grafenos pode ser classificada como grafeno com uma, duas ou três camadas ou grafeno de poucas camadas (4 a 10 camadas), nano e micro-plaquetas de grafeno ou grafite (mais de 10 camadas) (23). Entre os derivados do grafeno se destacam também o óxido de grafeno reduzido (rGO — "*reduced graphene oxide*") e o óxido de grafeno (GO — "*graphene oxide*"). O GO é um material com alto teor de oxigênio, tipicamente caracterizado por uma razão atômica C/O de aproximadamente dois, dependendo do método de síntese, com estrutura formada predominantemente por carbonos  $sp^3$ . Já o rGO pode ser entendido como uma versão do GO com teor de oxigênio reduzido, onde parte das ligações  $sp^3$  irão retornar a configuração  $sp^2$  (23).

As GNPs disponíveis comercialmente, utilizadas no contexto deste trabalho, são uma mistura de grafeno, grafeno de poucas camadas e grafite nanoestruturado (pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm). Em outras palavras, a espessura das GNPs pode variar de 0,34 a 100 nm no mesmo lote de produção (21), conforme ilustrado na Figura 8. Diferentes teores de oxigênio são possíveis em função do nível de oxidação e tamanho das partículas que o compõem. As GNPs exibem propriedades promissoras, como baixa densidade, estrutura planar com alta razão de aspecto, alta condutividade elétrica e térmica, alta resistência mecânica e menor custo. Assim, eles se configuram como opções atrativas para substituir diferentes cargas nanoestruturadas na ciência dos materiais, tais como outros alótropos de carbono, nanopartículas metálicas e argila. Possuem alto potencial em nanocompósitos, uma vez que podem ser incluídos em matrizes poliméricas via intercalação por solvente ou fusão (19).



Figura 8 – Esquema de uma rota de produção de GNPs partindo do grafite (adaptada de (21)).

### 3.3 Nanocompósitos de grafeno

A aplicação de nanopartículas derivadas do carbono, em especial o grafeno, estende amplamente vantagens tradicionais dos materiais poliméricos como baixa densidade, boa relação custo-benefício e facilidade de conformação para novas funcionalidades que incluem condutividade térmica e elétrica, blindagem e absorção eletromagnética, memória de forma, dentre outros. Portanto, uma série de nanocompósitos poliméricos multifuncionais é relatada (24). Com as utilidades cada vez maiores de compósitos poliméricos multifuncionais aplicáveis às indústrias eletrônica, de sensores, energia, automotiva e espacial, as propriedades elétricas e mecânicas estão entre os dois parâmetros mais importantes para determinar o desempenho dos nanocompósitos poliméricos.

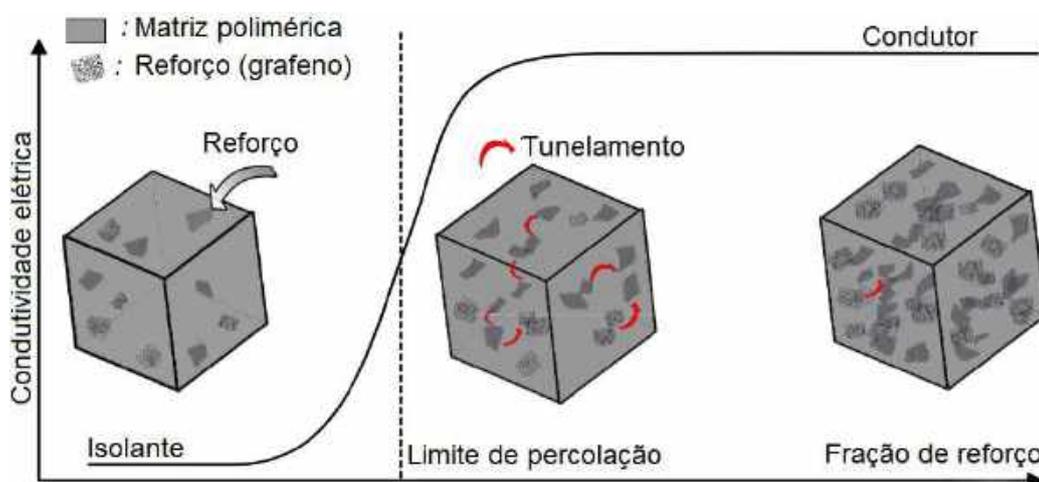


Figura 9 – Representação esquemática do limite de percolação em nanocompósitos poliméricos com grafeno (adaptada de (25)).

Obter nanocompósitos poliméricos com propriedades elétricas e mecânicas otimizadas requer uma concepção meticulosa de três fatores: construção de uma rede da nanocarga eletricamente condutora, seleção de matriz polimérica apropriada e boa interface entre os dois componentes. A conjugação destes fatores determina um teor mínimo de reforço necessário para a construção da rede condutora, chamado de limite de percolação (*percolation threshold*), a partir do qual o sistema polimérico se converte de isolante para condutor (25, 26), conforme esquematizado na Figura 9. A razão de aspecto e condutividade intrínseca da carga, assim como a obtenção de uma boa dispersão e homogeneidade na sua distribuição (Figura 10) é essencial para que se possa construir a rede condutora e atingir o limite de percolação com quantidades cada vez menores de aditivo (27).

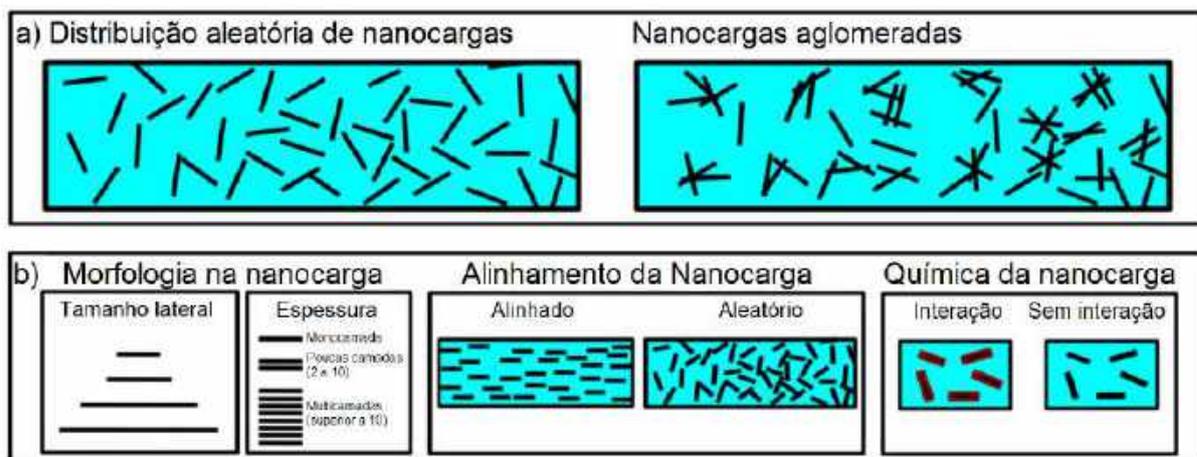


Figura 10 – Parâmetros importantes para o reforço de polímeros com derivados do grafeno. (a) Representação esquemática de cargas aleatoriamente dispersas e aglomeradas. Aglomerações aumentam a propagação de fissuras; (b) Esquema de parâmetros adicionais significativos para o reforço efetivo de plásticos com nanocargas à base de grafeno: estrutura da carga, alinhamento e interação química com a matriz (21).

A interface entre a nanopartícula e a matriz polimérica é também um fator crítico a ser considerado na obtenção de nanocompósitos multifuncionais. Modificações de superfície podem ser divididas em técnicas covalentes (geração de ligações químicas) e não covalentes (utilização de surfactantes). As técnicas covalentes tendem a fornecer excelentes propriedades mecânicas mas as propriedades elétricas podem ser prejudicadas devido ao ataque por vezes severo das superfícies das nanopartículas. A técnica não covalente, por outro lado, pode preservar a integridade e a propriedade elétrica do aditivo puro, enquanto as propriedades mecânicas variam em função da eficiência e compatibilidade do surfactante utilizado, tipos de matriz polimérica e método de fabricação (28).

Os métodos mais utilizados na fabricação de nanocompósitos são a polimerização *in situ*, a intercalação por solução e a intercalação por fusão. Os dois primeiros dependem da utilização de solventes, o que limita a sua escalabilidade a nível industrial. No entanto, a nível laboratorial, tendem a gerar melhor distribuição e dispersão das cargas que o método de fusão (29). Também é comum a utilização de métodos mistos em que um concentrado (*masterbatch*) é fabricado por solução ou polimerização *in situ* seguido de diluição pelo método de fusão.

Existe um número enorme de publicações envolvendo o estudo de propriedades elétricas e mecânicas de nanocompósitos reforçados com grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanoplaquetas de grafeno nas mais variadas matrizes poliméricas e métodos de fabricação (30, 9, 29, 21). Muitas delas estudam o efeito da adição de grafeno nas propriedades de blindagem eletromagnética do material em diferentes faixas de frequência (16, 15, 31, 32) podendo ser conjugado a outras partículas carbonosas ou polímeros para a obtenção de

um efeito de sinergia entre aditivos (33, 34, 35).

### 3.4 Polioximetileno

O polioximetileno (POM), também conhecido como poliacetal ou poliformaldeído, é um polímero de engenharia de alta performance. Devido à sua particular combinação de propriedades (Tabela 2), vem sendo amplamente utilizado como alternativa aos materiais metálicos na fabricação de peças técnicas em diversas indústrias como a automobilística, elétrica, eletrônica, fabricação de máquinas, médica e militar (2).

A Tabela 2 mostra as principais vantagens e desvantagens do poliacetal de um modo geral, sem considerar a ocorrência de *grades* especiais. Esses podem ser obtidos pelos mais diversos processos de aditivação que visam conferir ao polímero-base propriedades como maior resistência à degradação UV, coloração, maior resistência ao impacto, melhores propriedades tribológicas, etc.

Neste trabalho, foram utilizados como bases os homopolímeros de acetal de uso geral, sem aditivos especiais, do fabricante DuPont *grades* Delrin 500P BK602 (BK) e Delrin 500P NC010 (NC). O *grade* Delrin 500P BK602 é fornecido na cor preta devido à adição de pequena quantidade de negro de fumo em sua composição, sendo utilizado na indústria militar devido a requisitos de camuflagem. O Delrin 500P NC010 não possui negro de fumo e apresenta, portanto, cor natural, superior resistência ao impacto, maior ductilidade e menor rigidez quando comparado ao Delrin 500P BK602, apesar das demais propriedades mecânicas, térmicas e reológicas serem semelhantes (Tabela 3). É interessante notar que a coloração preta é tradicionalmente obtida através da adição de componentes que podem interferir nas propriedades mecânicas do polímero. A substituição do negro de fumo por partículas nanoestruturadas como o grafeno e a GNP pode ser uma alternativa para conferir a coloração preta sem sacrifício das propriedades mecânicas.

Tabela 2 – Propriedades gerais das resinas de acetal (sem considerar *grades* especiais) (adaptada de (2)).

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Excelentes propriedades mecânicas como resistência à tração, rigidez e tenacidade.	Estabilidade térmica pobre na ausência de estabilizadores para POM-H.
Excelentes resistência à fadiga e à fluência	Resistência química pobre frente ao ataque de ácidos e bases fortes, agentes oxidantes e certos íons metálicos.
Boas propriedades elétricas e mecânicas em temperaturas até 140 °C (curta exposição) e até 90 °C (longa exposição).	Resistência reduzida à água quente (principalmente na presença de cloro).
Excelente resistência química à ação de produtos químicos, solventes orgânicos e combustíveis a temperatura ambiente	Inflamável sem retardantes de chama devido ao alto teor de oxigênio na cadeia polimérica.
Não suscetível a <i>Environmental Stress Cracking</i> . Excelente estabilidade dimensional.	Liberação de gases tóxicos (formaldeído) quando submetido a altas temperaturas ou combustão.
Baixa permeabilidade a muitos produtos químicos, combustíveis e gases. Baixa absorção de umidade.	Difícil de adesivar ou decorar sem preparação da superfície devido a baixa energia superficial e polaridade.
Excelentes propriedades tribológicas como baixo coeficiente de atrito estático e dinâmico e alta resistência a abrasão.	Sensível ao ataque de radiação UV, quando não estabilizado.
Alta dureza quando comparado com outros termoplásticos. Bom acabamento de peças moldadas (superfície suave e brilhante).	<i>Grades</i> especiais se fazem necessários para aplicações nas indústrias médica e de alimentos.
Pode ser processado por todos os processos padrão utilizados para termoplásticos.	

Tabela 3 – Principais propriedades do POM-H marca DuPont *grades* Delrin 500P BK602 e Delrin 500P NC010 (36).

<b>Prop. Reológicas</b>	<b>BK602</b>	<b>NC010</b>		<b>Norma Ensaio</b>
MFI	15	=	g/10 min	ISO 1133
MFI, Temperatura	190	=	°C	ISO 1133
MFI, Carga	2,16	=	kg	ISO 1133
Contração Moldagem (  )	2,0	2,1	%	ISO 294-4, 2577
Contração Moldagem (⊥)	1,8	2,0	%	ISO 294-4, 2577
<b>Prop. Mecânicas</b>	<b>BK602</b>	<b>NC010</b>		<b>Norma Ensaio</b>
Resistência a Tração	3100	3200	MPa	ISO 527-1/-2
Tensão de Escoamento	71	=	MPa	ISO 527-1/-2
Deformação de Escoamento	14	17	%	ISO 527-1/-2
Deformação de Fratura	25	30	%	ISO 527-1/-2
Módulo de Flexão	3000	2900	MPa	ISO 178
Resist. Impacto (Charpy)				ISO 179/1eU
73°F (23°C)	200	320	<i>kJ/m<sup>2</sup></i>	
-22°F (-30°C)	160	280	<i>kJ/m<sup>2</sup></i>	
Resist. Impacto (Charpy, entalhe)				ISO 179/1eA
73°F (23°C)	8	9	<i>kJ/m<sup>2</sup></i>	
-22°F (-30°C)	7	8	<i>kJ/m<sup>2</sup></i>	
Resist. Impacto (Izod, entalhe)				ISO 180/1A
73°F (23°C)	8	9	<i>kJ/m<sup>2</sup></i>	
-22°F (-30°C)	8	9	<i>kJ/m<sup>2</sup></i>	
<b>Prop. Térmicas</b>	<b>BK602</b>	<b>NC010</b>		<b>Norma Ensaio</b>
Temp. de Fusão 18 °F/min	178	=	°C	ISO 11357-1/-3
Temp. de deflexão sob tensão				ISO 75-1/-2
260 psi (1,80 MPa)	96	95	°C	
65 psi (0,45 MPa)	162	160	°C	
Coef. de Expansão Térmica				ISO 11359-1/-2
Normal	100	=	10 <sup>-6</sup> /K	
Normal, -40 a 23°C	90	=	10 <sup>-6</sup> /K	
Parallel, -40 a 23°C	90	=	10 <sup>-6</sup> /K	
<b>Outras Propr.</b>	<b>BK602</b>	<b>NC010</b>		<b>Norma Ensaio</b>
Densidade	1420	=	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Absorção umidade, 80 mil	0,4	0,2	%	Sim. ISO 62
Absorção água, 80 mil	1,3	1,3	%	Sim. ISO 62
Cor	Preta	Natural		

= igual

O homopolímero de acetal (POM-H) possui a estrutura básica representada na Figura 11, sendo composto basicamente pela polimerização do formaldeído ou do trioxano. No entanto, podem ser utilizados diversos éteres cíclicos como comonômeros (Figura 12), dando origem aos copolímeros de acetal (POM-C).

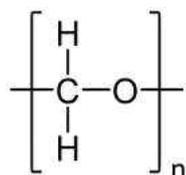


Figura 11 – Estrutura do homopolímero de acetal (POM-H).

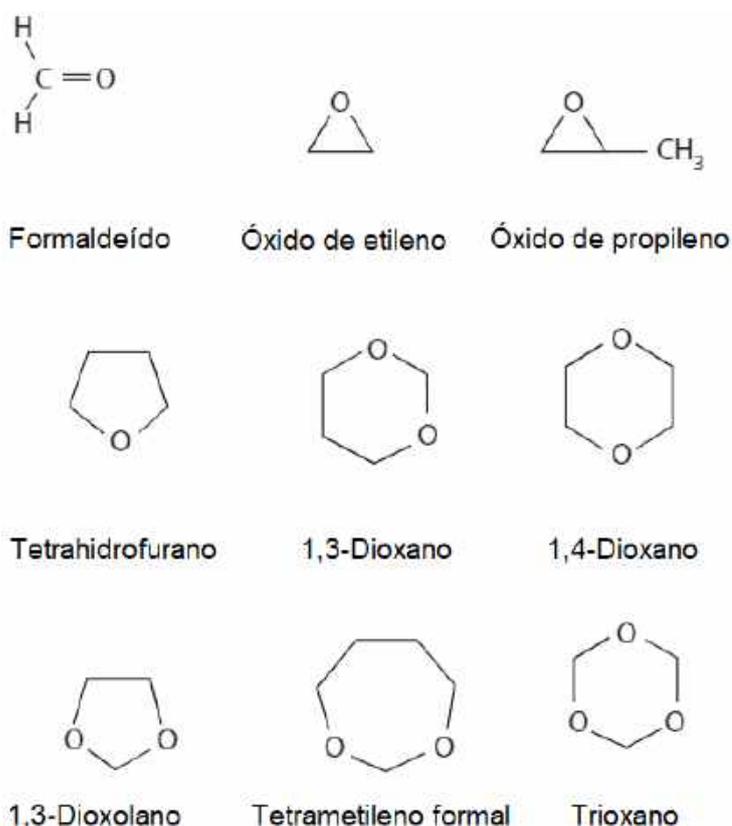


Figura 12 – Monômeros e comonômeros do POM (adaptada de (2)).

O POM-H é formado basicamente por ligações  $-CH_2-O-$  que formam cadeias lineares, de alta mobilidade e flexibilidade, sem grupos laterais volumosos, o que leva a um material de alto grau de cristalinidade. Esse comportamento se traduz em propriedades como alta rigidez, densidade, resiliência, tenacidade, estabilidade dimensional, resistência à fluência, dentre outros (37). O comonômero age quebrando a regularidade estrutural, o que desfavorece a formação e a perfeição dos cristais; diminui o grau de cristalinidade e afeta algumas das propriedades mecânicas de interesse. No entanto, sua utilização se justifica pela sua atuação como uma espécie de pino que minimiza a propagação de mecanismos de decomposição das cadeias poliméricas (38). Esses mecanismos incluem

a ação da temperatura, contato com ácidos e bases fortes, oxidação, abrasão, enzimas ou radiação (39) e são os maiores limitadores da aplicabilidade das resinas de acetal. Tanto os homopolímeros quanto os copolímeros são amplamente empregados, sendo as resinas POM-H em geral mais utilizadas em aplicações com maior ênfase nas propriedades mecânicas e as resinas POM-C nas aplicações que demandem maior estabilidade térmica.

O polioximetileno, em especial o homopolímero (POM-H), é um material que dificilmente é dissolvido por solventes a temperaturas abaixo de seu ponto de fusão, tendo uma alta resistência a muitos produtos químicos orgânicos e inorgânicos. Alsup, Punderson e Leverett(40) estudaram a solubilização do POM-H em 406 diferentes compostos, não sendo possível encontrar uma opção para solubilização à temperatura ambiente para o polímero com massa molar superior a 40.000 g/mol. No entanto, algumas substâncias químicas fortemente polares podem dissolver o POM perto de sua temperatura de fusão. Esses solventes cobrem álcool benzílico, dimetilformamida, gama-butirolactona e N-metil-pirrolidona (2). Se necessário, o POM pode ser dissolvido em cerca de 40 °C em 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) ou em hexafluoro-acetona sesqui-hidratado (41).

O POM-H possui duas formas alotrópicas podendo se cristalizar segundo uma rede hexagonal ou ortorrômbica (Figura 13). A fase hexagonal é termodinamicamente estável em condições ambientes, podendo ser constituída por cristais de cadeia dobrada (FCC — *folded chain crystal*), cristais de cadeia estendida (ECC — *extended chain crystal*) ou por uma mistura dos dois. Já a ortorrômbica é metaestável, sendo formada em condições especiais de polimerização (2, 42) e é constituída basicamente por cristais de cadeia estendida. A fase metaestável (ortorrômbica) tende a se converter em hexagonal a uma temperatura de aproximadamente 69 °C. Já a fase estável (hexagonal) possui temperatura de fusão dependente da morfologia dos cristais ( $T_m(\text{FCC})$  de aproximadamente 175 °C e  $T_m(\text{ECC})$  de aproximadamente 187 °C) (2). A morfologia dos cristais formados mostra-se altamente dependente tanto das condições de cristalização ou polimerização quanto da história térmica e mecânica: polimerização catiônica do trióxano (ECC), evaporação por solvente HFIP (FCC), solidificação a partir do fundido (ECC e/ou FCC), etc (43).

A presença dessas fases, curiosamente, não pode ser facilmente identificada por XRD devido à proximidade dos picos (100) e (105) da fase hexagonal com os picos (110) e (111) da fase ortorrômbica (2), sendo necessário utilizar recursos mais sofisticados como a radiação síncrotron (42). Assim, a elucidação das fases presentes foi historicamente realizada por espectroscopia Raman (44),  $\text{C}^{13}$  NMR (estado sólido) (45) e por FTIR (43, 46, 44, 47). Os diversos estudos utilizando o FTIR levaram à interessante conclusão de que o espectro do POM é altamente sensível a variações estruturais decorrentes do processamento e não somente à presença de grupos funcionais na macromolécula. Shimomura, Iguchi e Kobayashi(48) descobriram grandes diferenças entre os espectros FTIR dos cristais FCC e ECC, com a existência de uma banda intensa em cerca de 900  $\text{cm}^{-1}$  apenas para a

estrutura ECC e banda de intensidade média, podendo aparecer como um ombro, em torno de  $1140\text{ cm}^{-1}$  apenas para a estrutura FCC. Kobayashi e Sakashita(47) interpretaram esse fenômeno com base nas interações dipolo-dipolo das fases cristalinas, fenômeno também observado no polioxi-etileno e poli (tetrafluoroetileno) (PTFE) (49).

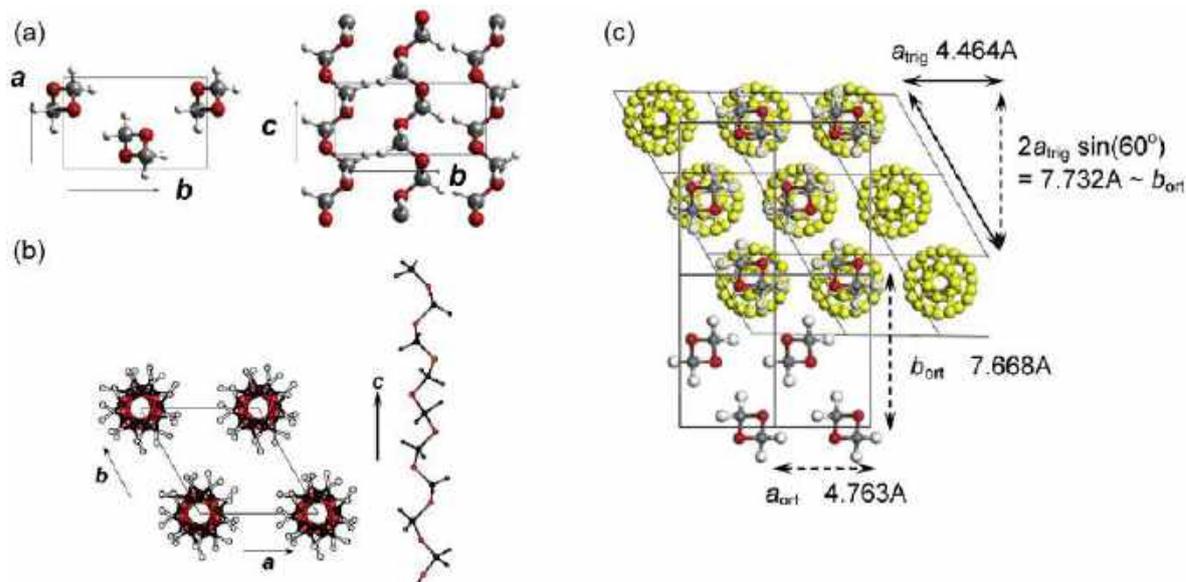


Figura 13 – Estrutura cristalina (a) POM ortorrômbico, hélice 2/1 (b) POM Hexagonal (trigonal), hélice 9/5 (c) comparação entre POM hexagonal e ortorrômbico (42).

Valendo-se dessa propriedade dos espectros FTIR do POM, Hama e Tashiro(43) estudaram seu processo de cristalização não isotérmica e mostraram que as fases formadas a partir do resfriamento do polímero fundido constituem uma mistura complexa de componentes ECC e FCC dentro de uma mesma estrutura hexagonal. Neste trabalho, combinando os resultados de FTIR, SAXS e WAXS, também foi proposto um modelo de formação lamelar dos cristais de POM em que a fase ECC se desenvolve através de feixes que atravessam lamelas adjacentes de esferulitos formados por cristais ECC, o que foi chamado de *tie chain* (Figura 14). O mesmo grupo demonstrou que mecanismo semelhante ocorre também na cristalização isotérmica (50) (Figura 15). Por fim, Li et al.(46) refinaram o modelo proposto por Hama e Tashiro(43), mostrando que a nucleação das fases ECC e FCC ocorre em temperaturas bem superiores a temperatura de pico da cristalização e que a cristalização de macrociclos de menor massa molar ocorre em baixas temperaturas (Figura 16).

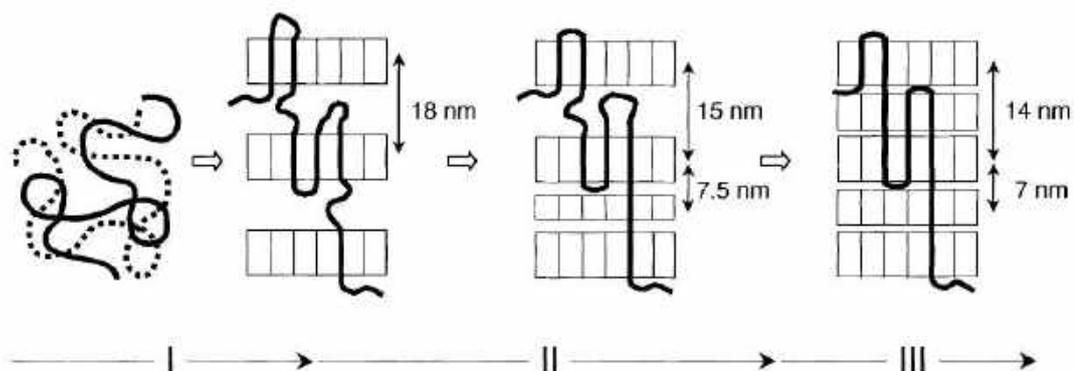


Figura 14 – Evolução estrutural no processo de cristalização não isotérmico do POM: (I) Quando a massa amostra fundida é resfriada e atinge a temperatura de início de cristalização, lamelas de cadeia dobrada com longo período são formadas em uma faixa estreita de temperaturas. (II) Com o contínuo resfriamento, a espessura das lamelas é reduzida e estabilizada em torno de 14 nm. Em cerca de 140 °C, novas lamelas com período de 7 nm começam a aparecer entre as lamelas anteriormente existentes. (III) Com a temperatura próxima a 100 °C, há uma processo remanescente de organização dos cristais (43).

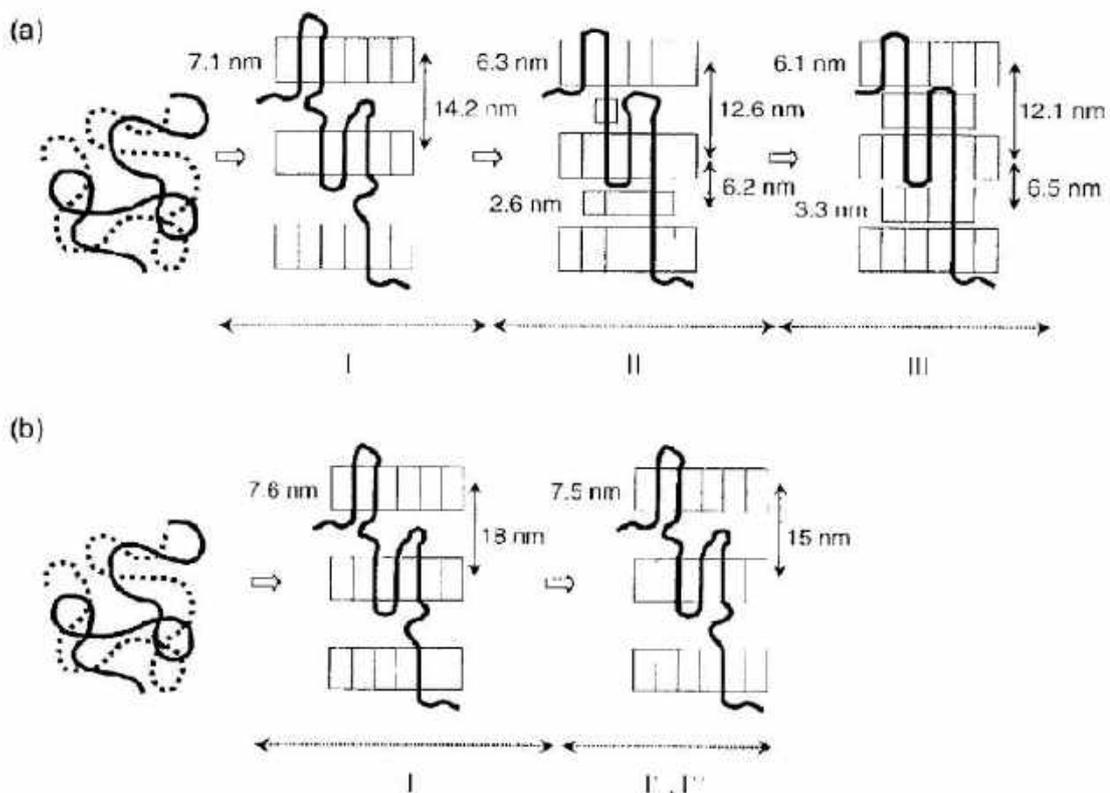


Figura 15 – Evolução estrutural do POM durante a cristalização isotérmica a (a) 130 °C e (b) 150 °C. A formação de *tie chains* de estrutura ECC não foram observadas a 150 °C, mas foram observadas a 130 °C (50).

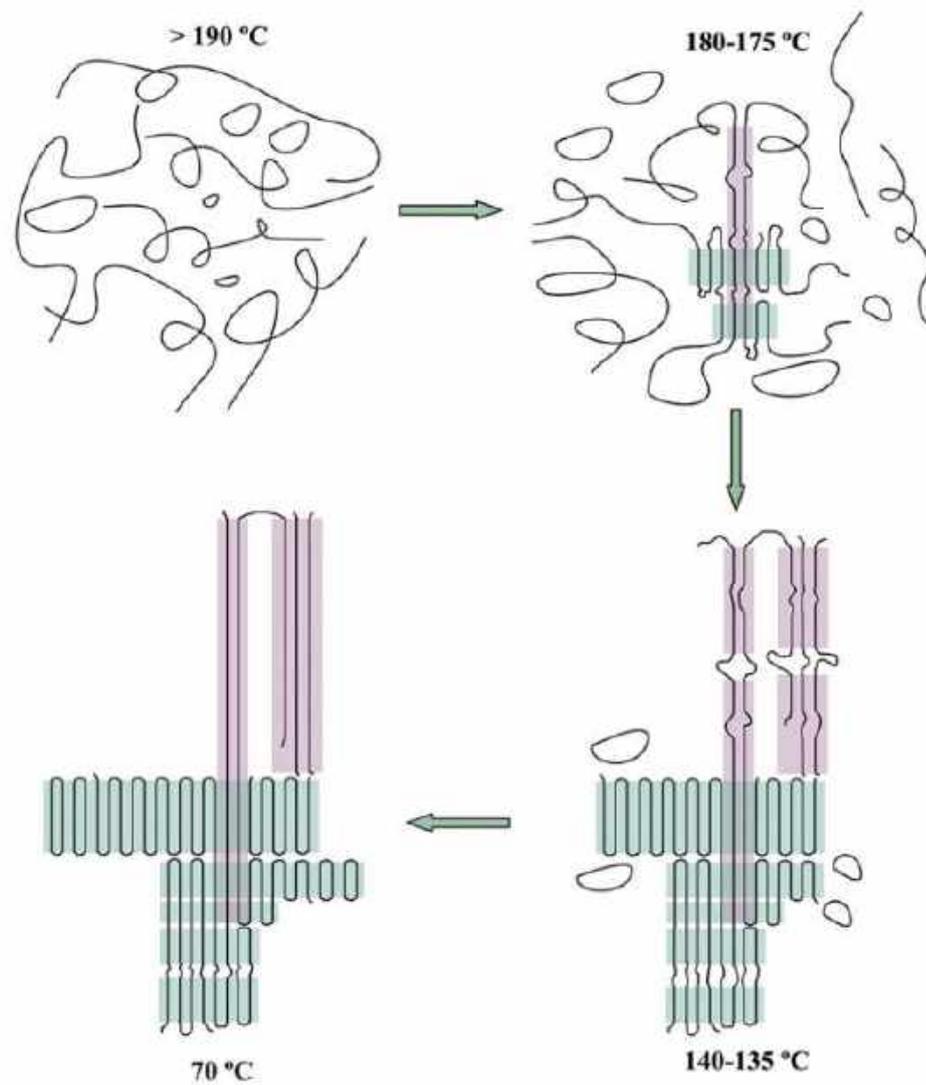


Figura 16 – Processo de cristalização não isotérmica proposto por Li et al.(46). As áreas de cor verde representam cristais FCC e as cor de rosa cristais ECC. Foram determinados três processos de cristalização. O primeiro é o estágio inicial de nucleação de cristal ou a formação de certas estruturas locais ordenadas no fundido. A formação do núcleo de cristal FCC ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é anterior a do cristal ECC ( $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O segundo é a temperatura de máxima cristalização do POM, em que a fase ECC cresce mais rapidamente. O último estágio corresponde ao aperfeiçoamentos dos cristais (mais rápido para o ECC) e a cristalização do POM cíclico de baixo peso molecular.

As propriedades de produtos baseados em POM são altamente dependentes das condições de processamento que regem sua morfologia ao nível micrométrico e não somente de sua composição e grau de cristalinidade. Essa característica faz com que o POM seja considerado um material relativamente difícil de ser processado. Por ser um polímero termoplástico, o POM pode ser moldado pelos métodos tradicionais, sendo a injeção e extrusão os mais comumente empregados. Quando processado por injeção, faz-se imperativo que o sistema permita que a peça obtida possua o grau de cristalinidade que confere às peças fabricadas em POM suas propriedades ótimas, o que significa que o material fundido deve ser capaz de fluir pelo canal durante todo o processo de cristalização (51). Caso essas características não sejam respeitadas, podem ser formados vazios e compactação pobre que afetarão drasticamente as propriedades finais da peça (2). A Tabela 4 mostra as principais características do sistema de moldagem de peças em POM.

Tabela 4 – Condições de processamento por injeção do POM-H marca DuPont *grades* Delrin 500P BK602 e Delrin 500P NC010 (36, 51).

<b>Parâmetro Injeção</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Temperatura de secagem	$\geq 80$	°C
Tempo de secagem	2 - 4	h
Teor de umidade	$\leq 0,2$	%
Temperatura ótima fundido	215	°C
Mín. temperatura fundido	210	°C
Máx. temperatura fundido	220	°C
Ótima temperatura molde	90	°C
Mín. temperatura molde	80	°C
Máx. temperatura molde	100	°C
Pressão de recalque	80 - 100	MPa
Tempo de recalque	8	s/mm
Tempo de recozimento (opcional)	30	min/mm
Temperatura de recozimento	160	°C
Espessura do canal	50 - 60	% da espessura da peça
Comprimento do canal	$\leq 0,8$	mm
Largura do canal	igual ou superior	espessura do canal

### 3.5 Nanocompósitos de polioximetileno

Resultados recentes de pesquisas na área de materiais nanoestruturados baseados em POM são brevemente revisados neste capítulo. O aprimoramento de diferentes propriedades, como resistência mecânica, propriedades tribológicas, biocompatibilidade, estabilidade térmica e condutividade elétrica são relatados para esses novos materiais à base de POM, que indicam seu alto potencial em aplicações estruturais e funcionais. Em comparação aos seus compósitos convencionais, nanocompósitos baseados em POM e diferentes tipos de nanopartículas revelam propriedades superiores com quantidades inferiores de aditivo.

No entanto, características inerentes à própria matriz agem como complicadores na obtenção de nanomateriais à base de POM. Sua alta cristalinidade é um fator que dificulta significativamente a dispersão homogênea das nanopartículas. Além disso, a sensibilidade intrínseca do POM aos compostos ácidos é uma causa para a deterioração da estabilidade térmica de alguns sistemas, de forma que se requer uma seleção cuidadosa da nanopartícula e/ou uma modificação apropriada dos sistemas (2). Por fim, sua inerente resistência à ação de solventes faz com que a principal técnica utilizada para a fabricação de nanocompósitos de POM seja a intercalação por fusão. Equipamentos de processamento convencionais como extrusoras de dupla rosca, misturadores internos e reômetros rotacionais são aplicados. O método de fusão possui a vantagem de ser o potencialmente mais viável de ser aplicado na indústria. Porém, costuma ser menos eficiente do que os métodos de intercalação por solução ou polimerização *in-situ* na obtenção de uma distribuição dispersa e homogênea de cargas (52). Apesar destes complicadores, diversas nanocargas inorgânicas e derivadas do carbono vem sendo estudadas na modificação de sistemas à base de polioximetileno.

Nanocargas inorgânicas são aplicadas essencialmente na busca pela melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, dielétricas e tribológicas a exemplo da hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) (53, 54), argilas (55, 56, 57), dióxido de titânio (58), sílica (59), óxido de zircônio (60), óxido de zinco (61, 62, 63, 64, 65) e óxido de alumínio (66), tanto em POM puro quanto em blendas poliméricas baseadas em POM, conforme resumido na Tabela 5.

Tabela 5 – Nanocompósitos de polioximetileno com nanopartículas inorgânicas.

Nanopartícula	Propriedade Estudada	Referências
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Térmicas, mecânicas e tribológicas	(53)
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ g-PEG*	Térmicas	(54)
Argilas	Térmicas, mecânicas e tribológicas	(55, 56, 57)
$TiO_2$	Térmicas, mecânicas e tribológicas	(58)
$SiO_2$	Térmicas, mecânicas e dielétricas	(59)
$ZrO_2$	Térmicas, mecânicas e tribológicas	(60)
$ZnO$	Térmicas e mecânicas	(61, 62, 63, 65)
$Al_2O_3$	Térmicas e mecânicas	(66)

\*polietilenoglicol

A utilização de nanopartículas derivadas do carbono também tem sido realizadas essencialmente na busca pela melhoria das propriedades mecânicas, térmicas, dielétricas e tribológicas dos nanocompósitos baseados em POM, como mostrado na Tabela 6. Porém, em alguns sistemas, tem-se buscado também o aumento das condutividades elétrica e térmica.

Tabela 6 – Nanocompósitos de polioximetileno com nanopartículas derivadas do carbono.

Nanopartícula	Propriedade Estudada	Referências
GO, PEI*-GO e KH550**-GO	Térmicas e mecânicas	(67)
Grafeno	Mecânicas	(68)
CNT***	Mecânicas	(69, 70, 71, 72)
CNT***	Condutividade elétrica	(73)
CNT***	Condutividade térmica	(71, 72)
CNT***	Resistência à abrasão	(74, 75)
CNT***	Estabilidade térmica	(76)

\*polietilenimina \*\*3-aminopropiltriétoxissilano \*\*\*nanotubo de carbono

Meng et al.(67) fabricaram nanocompósitos com 0,1 a 1,0 % em massa de óxido de grafeno (GO), GO modificado com 3-aminopropiltriétoxissilano (KH550-GO) e GO modificado com polietilenimina (PEI-GO), conforme ilustrado na Figura 17.

A Figura 18 mostra as curvas de TGA dos compósitos produzidos em comparação a do polímero puro. Observa-se na Figura 18(a) que a adição de 0,3% em massa de GO comprometeu severamente a estabilidade térmica do sistema, enquanto iguais adições das cargas funcionalizadas levou a um aumento dessa estabilidade. Esse efeito foi atribuído a reatividade dos grupos funcionais do GO frente às cadeias de POM. Assim, uma vez realizada a funcionalização com a substituição dos referidos grupos funcionais o efeito na estabilidade térmica foi invertido. As Figuras 18(b) e 18(c) mostram que para todas as composições houve aumento da estabilidade térmica, com exceção do compósito com 1,0% PEI-GO devido ao efeito de aglomeração das cargas.

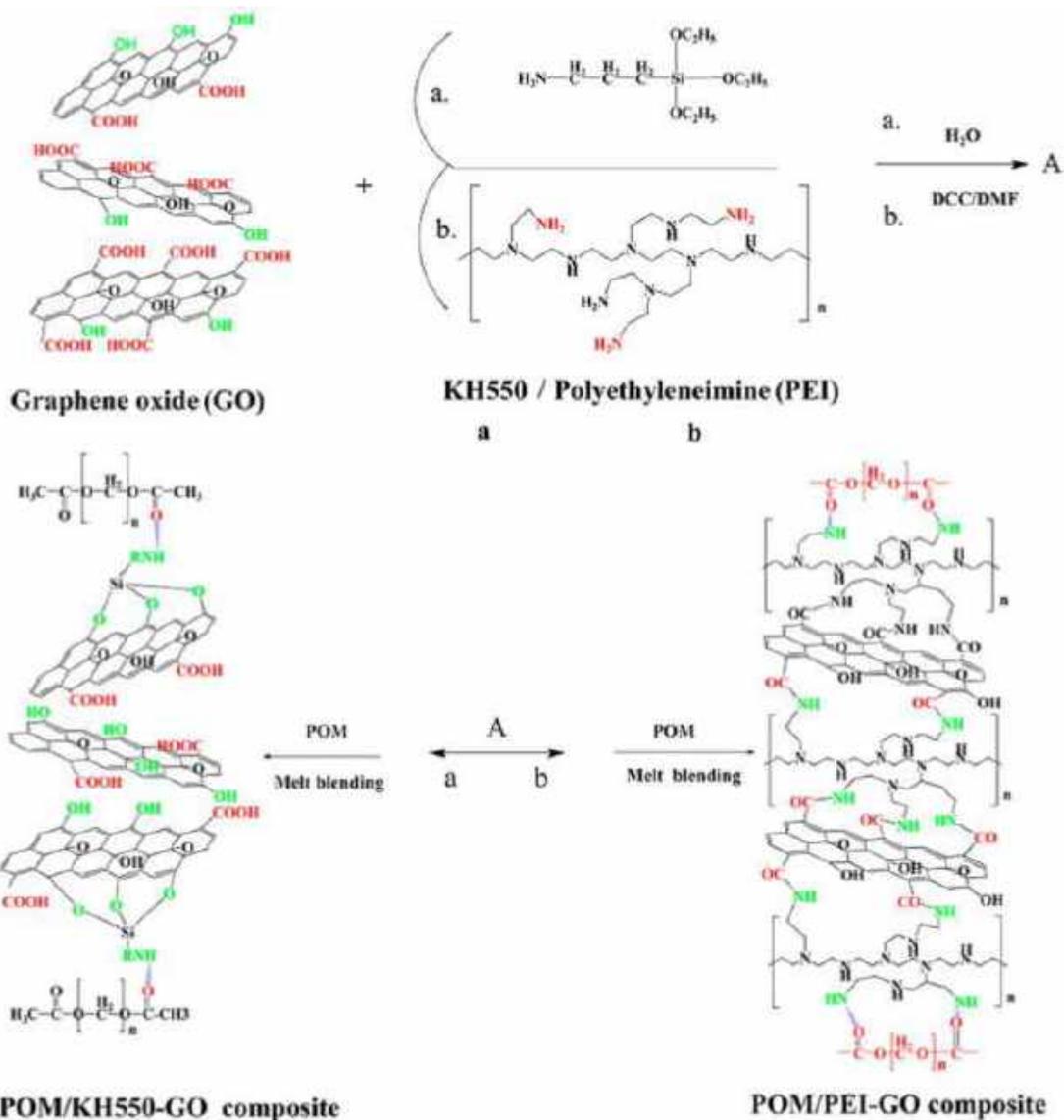


Figura 17 – Esquema da preparação do PEI-GO e KH550-GO e do processo de fusão com POM (67).

A Figura 19 mostra que os aditivos funcionalizados foram mais eficientes no aumento da resistência à tração e da rigidez que o GO não funcionalizado. Porém o aumento de resistência foi acompanhado pela redução da ductilidade e, em alguns casos, redução da resistência ao impacto.

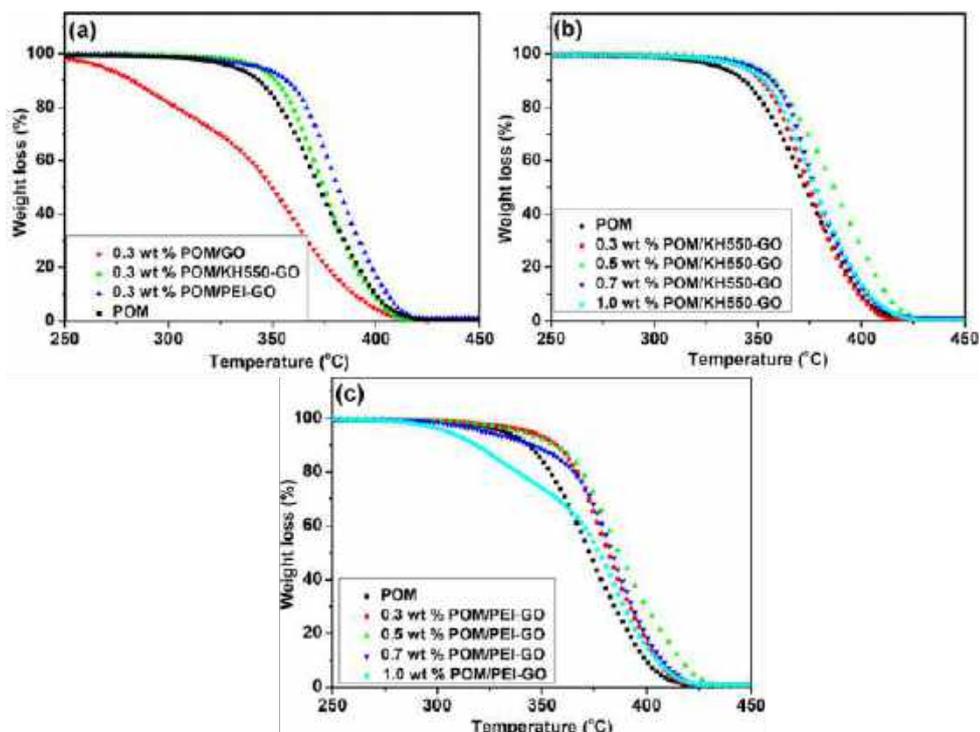


Figura 18 – Gráficos TGA de: (a) POM, POM/GO, POM/PEI-GO e POM/KH550-GO com 0,3% em massa; (b) POM e POM/KH550-GO com 0,3%; 0,5% ; 0,7% e 1,0% em massa de KH550-GO; (c) POM e POM/PEI-GO com 0,3%; 0,5% ; 0,7% e 1,0% em massa de PEI-GO (67).

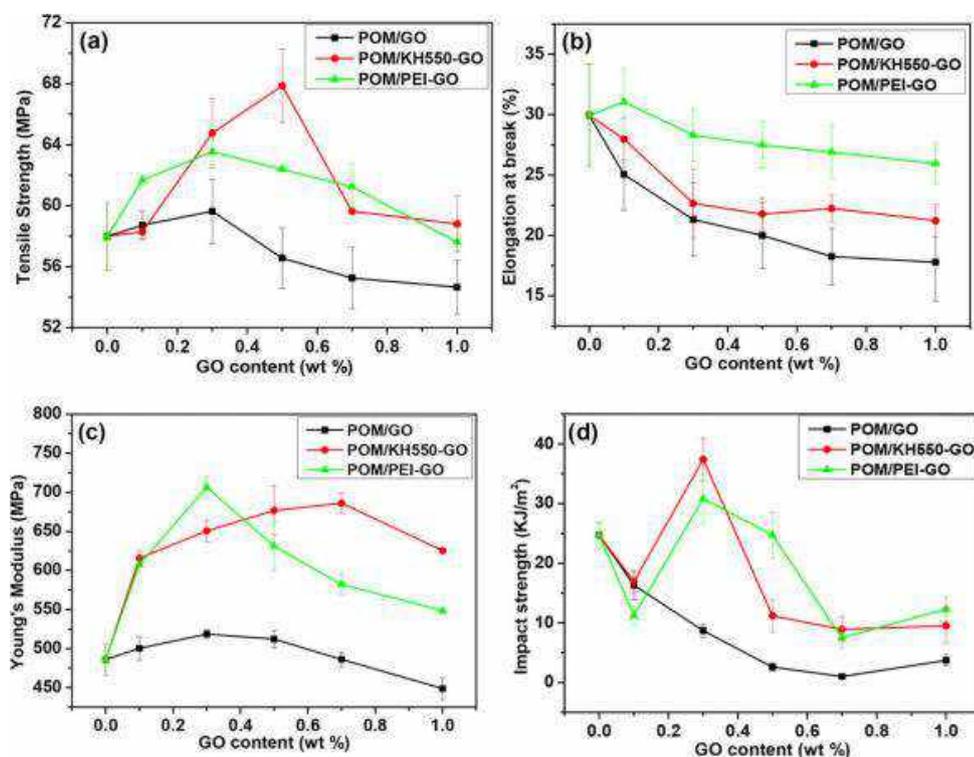


Figura 19 – Propriedades mecânicas do POM puro e dos nanocompósitos POM/GO, POM/PEI-GO e POM/KH550-GO: (a) resistência à tração; (b) alongamento na ruptura; (c) módulo de Young; (d) resistência ao impacto (67).

Asadollahi-yazdi et al.(68) fabricaram nanocompósitos de POM/grafeno pelo método de deposição camada sobre camada por spray (*spray layer-by-layer*), conforme ilustrado na Figura 20. Diferente do método tradicional de fabricação por fusão, o autor utilizou pressão e aquecimento controlados para fabricação de um compósito em camadas. A adição de 2,4% em massa de grafeno aumentou a resistência à tração em 64% e o módulo de elasticidade em 103%.

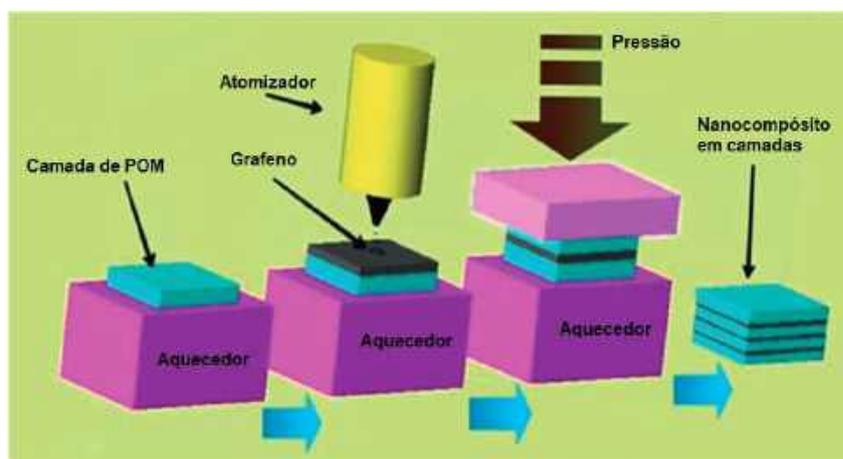


Figura 20 – Visão esquemática do processo de construção dos nanocompósitos pelo método *spray layer-by-layer* (adaptada de (68)).

A adição de CNTs vem sendo estudada como alternativa para a otimização das propriedades mecânicas (69, 70, 71, 72), aumento da condutividade elétrica (73), aumento da condutividade térmica (71, 72), aumento da resistência à abrasão (74, 75) e da estabilidade térmica (76) do POM. Diferentes mecanismos de compatibilização dos CNTs com a matriz são utilizados, o que desempenha papel crucial na sua atuação como agentes nucleantes e reforços mecânicos. A melhoria das propriedades térmicas, mecânicas e de abrasão se mostra altamente influenciada pela presença de interação forte entre o POM e os CNTs modificados. No entanto, a fraca molhabilidade em alguns sistemas foi considerada como um aspecto positivo para conferir maior condutividade elétrica e térmica, mesmo em sistemas com quantidades reduzidas de aditivo.

Sistemas com condutividade elétrica e resistência à tração superiores também foram obtidos por meio da construção de sistemas híbridos de POM / polipirrol (PPY) / grafeno (77) e/ou polianilina (PANI) / grafeno (78). A Tabela 7 resume os principais resultados obtidos na busca por nanocompósitos de POM com condutividade elétrica superior.

Tabela 7 – Principais resultados de nanocompósitos de POM com condutividade elétrica superior.

<b>Matriz</b>	<b>Carga</b>	$\sigma$	<b>Referência</b>
POM-H (Delrin 390PM)	2% g-MWCNT	0,01 S.cm <sup>-1</sup>	(73)
POM-C (Celcon)	3% G/2,5%PPY	0,95 S.cm <sup>-1</sup>	(77)
POM-C (Celcon)	3% G/5,0%PPY	0,85 S.cm <sup>-1</sup>	(78)
POM-C (Celcon)	3% G/5,0%PANI	0,45 S.cm <sup>-1</sup>	(78)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais empregados, os métodos de processamento e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Matriz: polioximetileno (POM)

Como matriz para os nanocompósitos, foram utilizados polioximetilenos do fabricante DuPont, *grades* Delrin 500P NC010 (cor natural) e Delrin 500P BK602 (cor preta, cedido pela Indústria de Material Bélico do Brasil — IMBEL / Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica — FMCE). Nos capítulos que se seguem, os dois materiais serão referidos por NC010 e BK602, respectivamente, ou simplesmente como NC e BK. As propriedades físicas e de processamento dos dois *grades* de POM são descritas no item 3.4.

#### 4.1.2 Nanopartícula: nanoplaquetas de grafeno

Como partículas na fabricação dos compósitos, foram utilizadas dois graus de nanoplaquetas de grafeno (GNPs) importadas do fabricante Cheap Tubes. Foram utilizados também outros dois produtos nacionais cedidos pelo grupo MGgrafeno (UFMG, CODEMGE, CDTN). O resumo das especificações técnicas fornecidas pelos fabricantes dos materiais é fornecido na Tabela 8.

Os Anexos A, B, C e D reproduzem as informações fornecidas por ambos os fabricantes na íntegra, além de análises complementares gentilmente realizadas pelo grupo MGgrafeno das partículas fabricadas pela Cheap Tubes.

Tabela 8 – Nanoplaquetas de grafeno utilizadas na fabricação dos nanocompósitos

	<b>Grau 3</b>	<b>Grau 4 (HD Plas<sup>TM</sup>)</b>	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo B</b>
Denominação	G3	G4	TA	TB
Fabricante	Cheap Tubes	Cheap Tubes	MGgrafeno	MGgrafeno
Pureza	97 wt%	≥ 99 wt%	**	**
Diâmetro	2 μm	1-2 μm	120 nm	**
Área específica	600-750 m <sup>2</sup> /g	≥700 m <sup>2</sup> /g	**	**
Método Fabricação	Químico**	Esfoliação à plasma**	Químico*	Químico*
Quantidade de camadas	**	**	até 5	até 10
Surfactante/funcionalização	**	**	sim*	resíduo*

\* Informação confidencial \*\* Não informado/detalhado pelo fabricante

## 4.2 Métodos: produção dos nanocompósitos POM/GNP

As etapas de produção dos nanocompósitos são resumidas a seguir, detalhadas na Tabela 9 e ilustradas na Figura 21.



Figura 21 – Etapas de fabricação dos compósitos. (a) Moagem do pellet. (b) Secagem do pellet/GNP. (c) Pré-mistura. (d) Extrusão. (e) Moagem dos compósitos extrudados (f) Secagem dos compósitos moídos. (g) Injeção do corpo de prova na dimensão final. (h) Ajuste dimensional do corpo de prova.

1. Moagem dos *pellets* de POM (Figura 21(a));
2. Secagem do POM moído e das GNPs G3, G4, TA e TB (Figura 21(b));
3. Mistura dos pós de POM e GNPs a seco, nas proporções em massa de GNPs de 0,125%, 0,25%; 0,50%; 1,00%; 2,00% e/ou 4,00% (Figura 21(c)).
4. Fabricação dos nanocompósitos pelo método de fusão, em mini extrusora dupla rosca (Figura 21(d));
5. Moagem dos nanocompósitos extrudados (Figura 21(e));
6. Secagem dos nanocompósitos moídos (Figura 21(f));
7. Injeção dos corpos de prova (Figura 21(g)), utilizando os Moldes 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 (Figura 22); os Moldes 1 a 5 foram desenvolvidos nesse trabalho e o detalhamento de seu projeto, fabricação assim como desenhos técnicos são fornecidos no Apêndice B;
8. Ajuste da geometria dos corpos de prova, nas dimensões necessárias para os diferentes ensaios (Figura 21(h)). Dispositivo de ajuste dimensional de guias de onda (moldes 1 e 2) detalhado no Apêndice B.

Durante o desenvolvimento do trabalho, foi necessário otimizar as condições de processamento de forma a minimizar a degradação do sistema e viabilizar a fabricação dos corpos de prova finais. O processo de otimização foi descrito no Apêndice A em que se definem três processos distintos denominados Processo 1 (P1), Processo 2 (P2) e Processo 3 (P3). As variáveis de cada processo são detalhadas na Tabela 9.

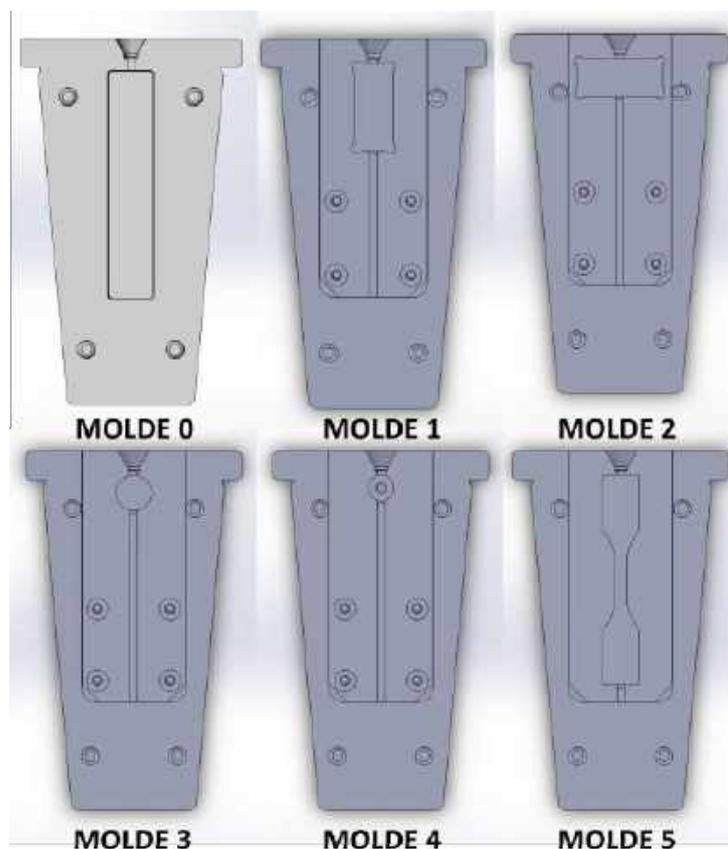


Figura 22 – Molde 0 fornecido pelo laboratório e Moldes de 1 a 5 fabricados nesse trabalho. Detalhamento de projeto e fabricação fornecido no Apêndice B.

Com as otimizações de processo implementadas, foi possível viabilizar a fabricação de corpos de prova finais com até 4,000% de GNP através do processo final (P3) enquanto que o processo inicial (P1) permitiu a injeção de compósitos com no máximo 1,000% de G4 e 0,25% de G3. Frações superiores a 4% GNP não foram testadas e acredita-se que podem ser viáveis para a partícula TB. Assim, as Tabelas 10 e 11 resumem os sistemas estudados e amostras fabricadas pelos processos P1 e P3, respectivamente. As amostras extrudadas pelo processo P2 foram utilizadas apenas para estudo e definição das variáveis de processo e por isso não passaram pelo processo de injeção e caracterização completos.

Tabela 9 – Condições de processo.

<b>MOAGEM</b>			
	<b>Processo 1</b>	<b>Processo 2</b>	<b>Processo 3</b>
<b>Pellets</b>	Moinho de facas (Marconi, LAPTEC 1, IMA)		
<b>Compósitos após extrusão</b>	Peletização manual (alicate de corte)	Moinho de facas (IKA Werke MF-10, LAPTEC 1, 3000-3500 rpm, peneira 3 mm).	
<b>SECAGEM</b>			
	<b>Processo 1</b>	<b>Processo 2</b>	<b>Processo 3</b>
<b>Matriz NC e BK</b>	N/A	Estufa a vácuo, 3h, 80°C	
<b>G3</b>	Estufa, 12h, 120°C	TT*, estufa a vácuo, 3h, 80°C	
<b>G4, TA e TB</b>	Estufa, 12h, 120°C	Estufa a vácuo, 3h, 80°C	
<b>EXTRUSÃO</b>			
	<b>Processo 1</b>	<b>Processo 2</b>	<b>Processo 3</b>
<b>Equipamento</b>	Mini extrusora dupla rosca HAAKE, LAPTEC 1, IMA		
<b>Temperatura</b>	215 °C	190 °C	
<b>Atmosfera</b>	Oxidante (Ar)		Inerte (N <sub>2</sub> ; 5,0 Bar)
<b>Rotação</b>	100 rpm, contra-rotante (73, 79, 80, 81)		
<b>Tempo</b>	alimentação em até 2 min, total 7 min		
<b>Alimentação</b>	em três etapas, cada etapa após a queda do torque		
<b>INJEÇÃO</b>			
	<b>Processo 1</b>	<b>Processo 2</b>	<b>Processo 3</b>
<b>Equipamento</b>	Injetora de bancada HAAKE MiniJet, Lab. J126, IMA		
<b>Molde</b>	Molde 0	Não se aplica	Moldes 1 a 5
<b>Massa ciclo</b>	8 g	Moldes M1 a M4: 2 g. Molde M5: 2,8 g	
<b>Molde</b>	90 °C		
<b>Câmara</b>	215 °C		
<b>Tempo fusão</b>	4 min	3 min	
<b>Pressão</b>	600 bar	350 bar	
<b>Ciclo</b>	24 segundos		
<b>ACABAMENTO</b>			
<b>Geometria CP</b>	<b>Desbaste</b>	<b>Ajuste dimensão</b>	<b>Polimento</b>
<b>Molde 0</b>	Fresadora (FMCE)	Lixa 3M 1200	Lixa 3M 2000
<b>Molde 1</b>	D***, Lixa 600	D***, Lixa 3M 1200	Não se aplica
<b>Molde 2</b>	D***, Lixa 600	D***, Lixa M 1200	Não se aplica
<b>Molde 3</b>	Não se aplica	Não se aplica	Lixa 3M 2000 e 3000, pano de polimento sem abrasivo
<b>Molde 5</b>	Não se aplica.		

\*\*Tratamento térmico (TT): Aquecimento em estufa a vácuo até 200°C a 10 °C/min, mantendo por 20 minutos em 200 °C. Resfriado em vácuo por 20 min e armazenado em dessecador.

\*\*\*Dispositivo (D) para garantia de paralelismo e perpendicularismo entre as faces dos guias de onda. Detalhado no Apêndice B.

Tabela 10 – Sistemas estudados e amostras fabricadas segundo o processo P1.

<b>PROCESSO 1</b>			
<b>GNP</b>	<b>Matriz</b>	<b>% GNP (extrusão)</b>	<b>Molde/Geometria (injeção)</b>
CONTROLE	BK602	0%	0
G3	BK602	0,125%	0
		0,25%	0
		0,50%	injeção impossível
		1,00%	injeção impossível
		2,00%	injeção impossível
G4	BK602	0,125%	0
		0,25%	0
		0,50%	0
		1,00%	0
		2,00%	injeção impossível

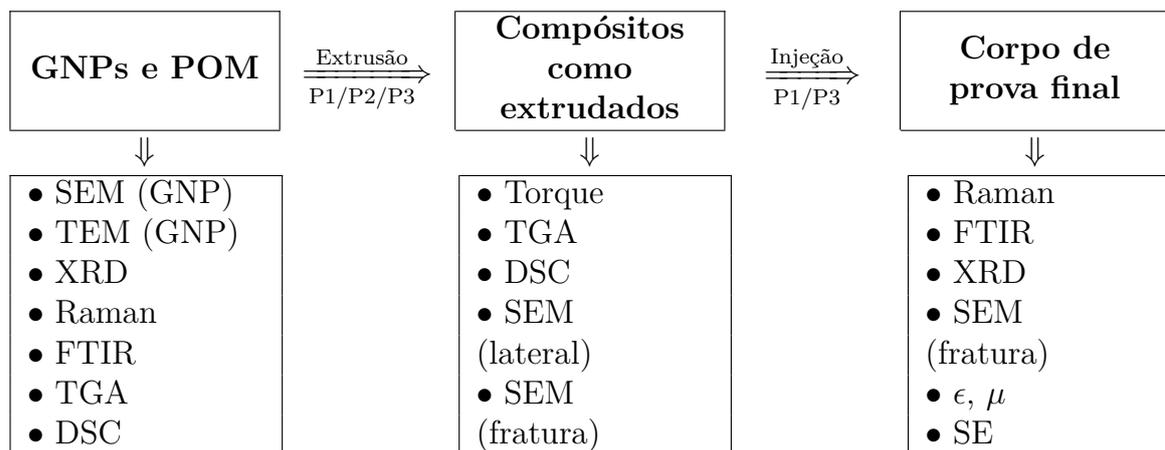
Tabela 11 – Sistemas estudados e amostras fabricadas segundo o processo P3.

<b>PROCESSO 3</b>			
<b>GNP</b>	<b>Matriz</b>	<b>% GNP (extrusão)</b>	<b>Molde/Geometria (injeção)</b>
CONTROLE	NC010	0%	1,2,3
	BK602	0%	1,2,3
G3	NC010	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	injeção impossível
	BK602	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	possível apenas com 3
		1,00%	injeção impossível
G4	NC010	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	1,2,3
		2,00%	1,2,3
		4,00%	possível apenas com 3
	BK602	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	1,2,3
		2,00%	1,2,3
		4,00%	possível apenas com 3
TA*	NC010	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	1,2,3
		2,00%	1,2,3
		4,00%	1,2,3
	BK602	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	1,2,3
		2,00%	1,2,3
		4,00%	1,2,3
TB*	NC010	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	1,2,3
		2,00%	1,2,3
		4,00%	1,2,3
	BK602	0,125%	1,2,3
		0,25%	1,2,3
		0,50%	1,2,3
		1,00%	1,2,3
		2,00%	1,2,3
		4,00%	1,2,3

### 4.3 Caracterização

As técnicas utilizadas na caracterização das GNPs e compósitos são resumidas na Tabela 12 e detalhadas nos itens subsequentes.

Tabela 12 – Resumo caracterizações realizadas nas amostras fabricadas total ou parcialmente.



#### 4.3.1 Reometria de Torque de Processamento

O comportamento dos compósitos e POM puro durante o processamento por extrusão foi investigado através do registro do torque em função do tempo, sendo possível obter informações sobre o comportamento do fluxo, alterações estruturais durante o processamento, degradação e qualidade da mistura.

Conforme descrito no item 4.2, o pó sólido de POM foi pré-misturado com cada pó de GNP, sendo a massa total do sistema igual a 8,000 g. A intercalação de fusão foi então realizada usando mini extrusora HAAKE pré-aquecida a temperatura constante. A rotação do parafuso duplo foi ajustada para 100 rpm, em modo contra-rotante. A amostra pré-misturada de POM/GNP foi dividida em três frações de volume equivalente para conduzir o processo de alimentação em etapas e evitar pico de torque muito alto durante a fusão ou fluxo de massa ruim. O processo de alimentação durou até 2,0 min e o tempo total de extrusão foi limitado a 7,0 min, quando o material foi purgado da extrusora e resfriado ao ar.

Os parâmetros do processo de intercalação e o teor de umidade da resina foram variados para definir três abordagens diferentes denominadas Processo 1 (P1), Processo 2 (P2) e Processo 3 (P3), conforme detalhado na Tabela 9 e no Apêndice A. Os dados obtidos foram tratados conforme procedimento descrito no Apêndice C.

### 4.3.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

O comportamento das GNPs, POM puro e nanocompósitos frente ao aquecimento e resfriamento foi investigado por calorimetria de varredura diferencial. Assim foi possível observar a temperatura e calor latente de fusão, temperatura e calor de cristalização. Foi possível estimar e comparar o grau de cristalinidade das amostras além de observar variações da temperatura de cristalização. Essas observações podem fornecer indicadores sobre a ação da nanocarga como um agente nucleante.

O ensaio foi realizado em calorímetro diferencial de varredura DSC Q-1000, TA Instruments, disponível no IMA. Foram realizadas três varreduras, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, temperaturas de de -80 até 200 °C, conforme mostrado na Figura 23.

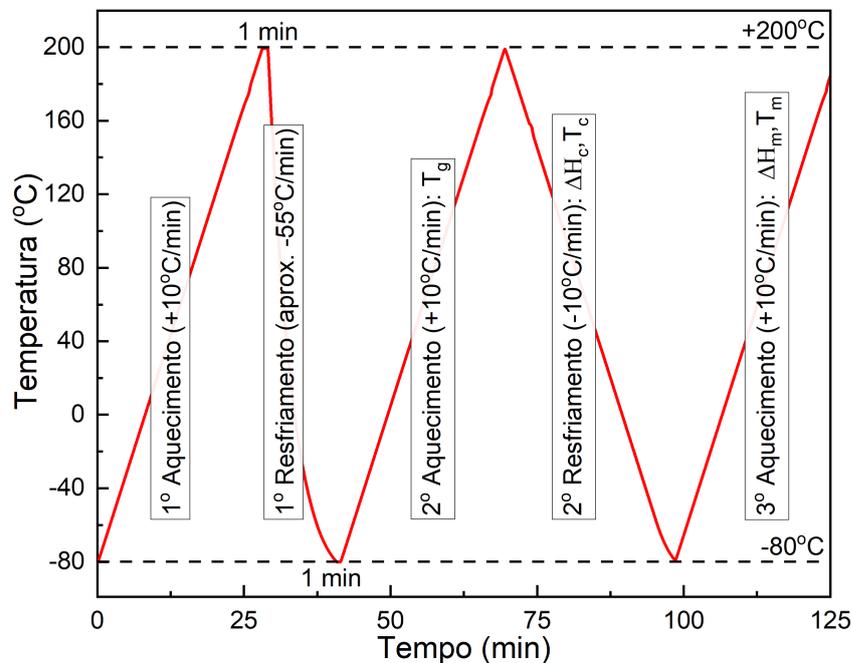


Figura 23 – Perfil de temperatura utilizado nas análises de DSC dos polímeros e nanocompósitos.

O grau de cristalinidade foi estimado através do pico endotérmico da terceira varredura, de acordo com a Equação 4.1 (82), em que  $x_c$  representa a fração em massa de GNP,  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_0$  representam as entalpias de fusão para a amostra e o polímero 100% cristalino, respectivamente, sendo o  $\Delta H_0$  para o POM-H 100% cristalino é igual a 326 J/g (2).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - x_c) \cdot \Delta H_0} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

### 4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica das GNPs, POM puro e nanocompósitos foi estudada por análise termogravimétrica. A observação dos comportamentos dos nanocompósitos quando comparados ao da matriz pura permite inferir se o processo de fabricação das amostras e as cargas utilizadas aumentaram ou não a resistência do polímero à degradação térmica, que é uma questão de grande relevância no caso do POM. Além disso, a existência de umidade e outras impurezas voláteis pode ser observada, salvas as proporções relativas a sensibilidade do equipamento.

As análises foram realizadas em analisador termogravimétrico TGA Q-500, TA Instruments, disponível no IMA. Foram utilizados cadinhos de platina, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura variando da ambiente até 700 °C.

### 4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das amostras de GNP foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os experimentos foram realizados utilizando microscópio QUANTA FEG 250 disponível no Instituto Militar de Engenharia com tensão de 15 kV, *work distance* 10 mm, *spot size* 3. Também pôde ser utilizado microscópio Quanta FEG 450 disponível no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

A fratura frágil das amostras poliméricas foi realizada após imersão em nitrogênio líquido por 10 minutos. A superfície de fratura foi metalizada com ouro e observada com o detector de elétrons secundários a fim de identificar possíveis aglomerações da carga, dispersão das partículas, morfologia da superfície de fratura, possíveis microvazios oriundos da decomposição do polímero, etc.

A metalização das amostras não condutoras foi realizada em sistema *sputtering* Denton Vacuum Desk II disponível no IMA, sob corrente de 20 mA durante 30 segundos.

### 4.3.5 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

A identificação semi-quantitativa dos elementos químicos das GNPs na forma de pó foi executada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX; Evo 40 com Sonda Oxford; Zeiss) disponível no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel), voltagem de aceleração de 20 kV em pelo menos quatro regiões diferentes da amostra e com aumentos de 200, 1000 e 3500 X.

### 4.3.6 Difração de raios X (XRD)

A análise de difração de raios X permite a investigação das fases presentes na amostra, a determinação dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, etc. No caso dos nanocompósitos de GNPs, pode ser possível observar também o nível de intercalação das cadeias poliméricas nas camadas de grafeno e grafite, levando a um aumento da distância interplanar e conseqüente deslocamento dos picos da nanocarga para ângulos menores. No caso extremo de esfoliação total dos planos do grafite, os picos das nanopartículas podem não chegar a ser observados. É possível, também, calcular o grau de cristalinidade das amostras através da relação da intensidade dos picos cristalinos ( $I_{CR}$ ) do polímero pela intensidade total do difratograma após a realização do ajuste de baseline, que considera também a intensidade do halo amorfo ( $I_{AM}$ ). Cabe ressaltar que não é esperado que o grau de cristalinidade calculado por XRD (Equação 4.2) seja comparável àquele calculado por DSC (Equação 4.1) por se tratarem de técnicas e amostras muito distintas. Assim, nesse trabalho, apenas foram comparados os valores de grau de cristalinidade avaliados pela mesma técnica de caracterização.

$$\chi_c = \frac{I_{CR}}{I_{CR} + I_{AM}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

O tamanho de cristalito aparente de uma dada fase, utilizado para fins de comparação, foi estimado através da Equação de Scherrer (Equação 4.3), em que  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda em nanômetros do raio X incidente na amostra,  $B_{ap}$  é a largura à meia altura (FWHM — *Full width at half maximum*), em raios, do pico utilizado para o cálculo corrigido pelo FWHM  $B_0$  referente ao instrumento (Padrão LaB<sub>6</sub>, Tabela 13). Para o POM, o fator  $K$  de proporcionalidade considerado foi igual a  $K=0,9$  e  $B_{ap} = B - B_0$  (83). Para as amostras de GNP, foi considerado  $K=1,84$  e  $B_{ap} = \sqrt{B^2 - B_0^2}$  (84).

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{(B_{ap}) \cdot \cos\theta} \quad (4.3)$$

Tabela 13 – Ângulos de Bragg e correspondentes FWHM para o padrão LaB<sub>6</sub>, radiação Co.

$2\theta$ (°)	24,83	35,4	43,7	57,51
$B_0$ (°)	0,149	0,154	0,162	0,180

O experimentos foram realizados em difratômetro X'PERT PRO MRD do fabricante PANalytical disponível no IME, operando com fonte de Cobalto ( $\kappa\alpha_1=1,789010\text{Å}$ ;  $\kappa\alpha_2=1,782900\text{Å}$ ;  $\frac{\kappa\alpha_2}{\kappa\alpha_1}=0,5$ ), corrente de 40 mA e tensão de 40 kV, varredura com  $2\theta$  variando de 5 a 70°, passo de coleta de 0,0295°.

As amostras das GNPs foram analisadas na forma de pó e o polímero puro e nanocompósitos na forma dos guias de onda preparados conforme descrito nos itens 4.2 e 4.3.7.

#### 4.3.7 Eficácia de blindagem (SE)

Conforme descrito no item 3.1, o ensaio de eficácia de blindagem eletromagnética consiste na determinação da SE em função dos parâmetros de espalhamento (parâmetros S). Através dos parâmetros S, também foi possível calcular a permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) e a permeabilidade magnética ( $\mu$ ) complexas dos compósitos através da aplicação do algoritmo de Nicholson-Ross-Weir (NRW) por software disponível no próprio equipamento.

Os experimentos foram realizados utilizando um analisador vetorial de rede N5232A PNA-L *Network Analyser* 300KHz a 20GHz, duas portas, na faixa de 8,2 a 12,4 GHz (banda X), potência 5 dBm, IFBW=100 Hz disponível nas instalações do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM). Para tanto, foram preparadas amostras (guias de onda) retangulares com dimensões de 10,16 mm por 22,86 mm e espessura de aproximadamente 3,3 mm.

#### 4.3.8 Espectroscopia Raman

A quantidade de camadas de grafeno, a presença de subprodutos indesejados, defeitos estruturais e grupos funcionais foram estudados por Espectroscopia Raman.

As análises foram realizadas pelo grupo MGgrafeno, espectroscopia Raman Witec Alpha 300 RA, comprimento de onda de laser de 532nm, potência 0,5mW, 5 acumulações de 120 segundos cada e objetiva de 50x.

#### 4.3.9 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A identificação de grupos funcionais das GNPs foram realizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em espectrômetro Varian FTIR 3100 Excalibur disponível no IMA. As análises foram realizadas na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , através de amostras diluídas em KBr na proporção de 500 KBr:1 GNP. As GNPs foram previamente secas em estufa a vácuo durante 1 h e 60°C, sendo resfriadas em dessecador e as análises realizadas no mesmo dia da secagem.

As amostras de polímero puro e nanocompósitos, após moldagem por injeção e polimento da superfície, tiveram seus modos vibracionais analisados em espectrômetro Nicolet iS10 por reflectância total atenuada (ATR-FTIR), com cristal de Germânio, na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans disponível no IPqM.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir é descrita a caracterização das partículas, dos polímeros puros e dos compósitos em diferentes etapas do processamento.

### 5.1 Caracterização das GNPs G3, G4, TA e TB

A seguir são discutidos os resultados da caracterização das partículas G3, G4, TA e TB (Figura 24). As especificações técnicas e análises fornecidas pelos fabricantes das partículas, assim como análises adicionais conduzidas pelo grupo MGgrafeno são fornecidas nos Anexos A, B, C e D.

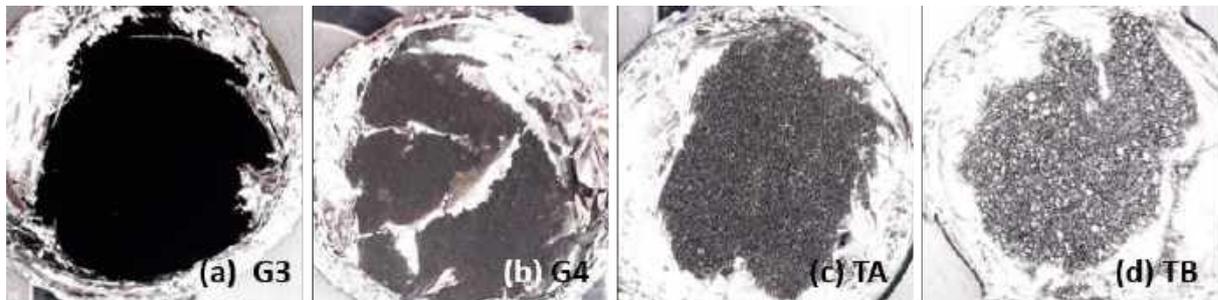


Figura 24 – Macrografia das quatro partículas utilizadas: (a) G3, (a) G4, (a) TA, (a) TB.

Os resultados da caracterização das GNPs obtidos por SEM (Figura 25), TEM (Figuras 26 e 27), difratometria de raios X (Figura 28) e TGA (Figura 29) evidenciaram grande distinção microestrutural e morfológica entre as quatro partículas.

A GNP G3 apresenta uma distribuição de tamanho de partículas irregular com ocorrência de agregados, além de uma superfície mais rugosa indicando caráter mais amorfo, conforme evidenciado na Figura 25 (a,b,c). Já a amostra de GNP G4 (Figura 25 (d,e,f)), possui distribuição de tamanho de partículas mais uniforme, na forma de placas bem definidas e aspecto de material cristalino.

As GNPs TA (Figura 25 (g,h,i)) e TB (Figura 25 (j,k,l)) apresentam morfologia similar à do G4, na forma de placas bem definidas. Seu tamanho lateral médio aparenta ser máximo para TB e mínimo para TA, com G4 ocupando uma posição intermediária. Sua espessura apresenta variação perceptível, como é esperado para amostras de GNP. Além disso, as micrografias em SEM com aumento de 2000 X evidenciam que TA e TB possuem agregados com dimensões muitas ordens de grandeza superiores às das GNPs G3 e G4, o que já havia sido evidenciado também pela inspeção visual das amostras (Figura

24). Esses agregados são mais irregulares e de formato aleatório na amostra de TA do que na das demais partículas.

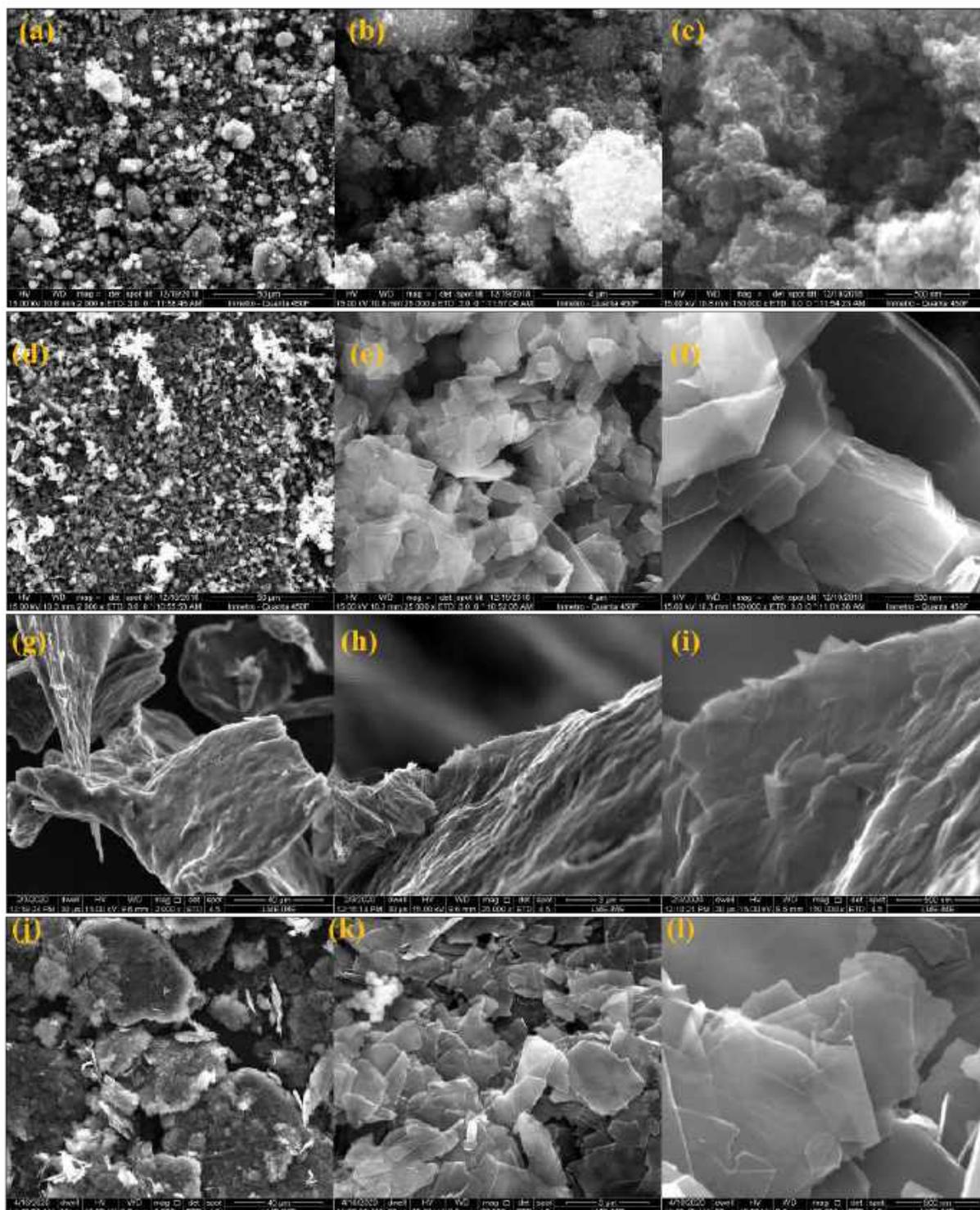


Figura 25 – Micrografias (SEM) de G3 (a, b, c) , G4 (d, e, f) , TA (g, h, i) e TB (j, k, l) com aumentos de 2000, 25000 e 150000 X.

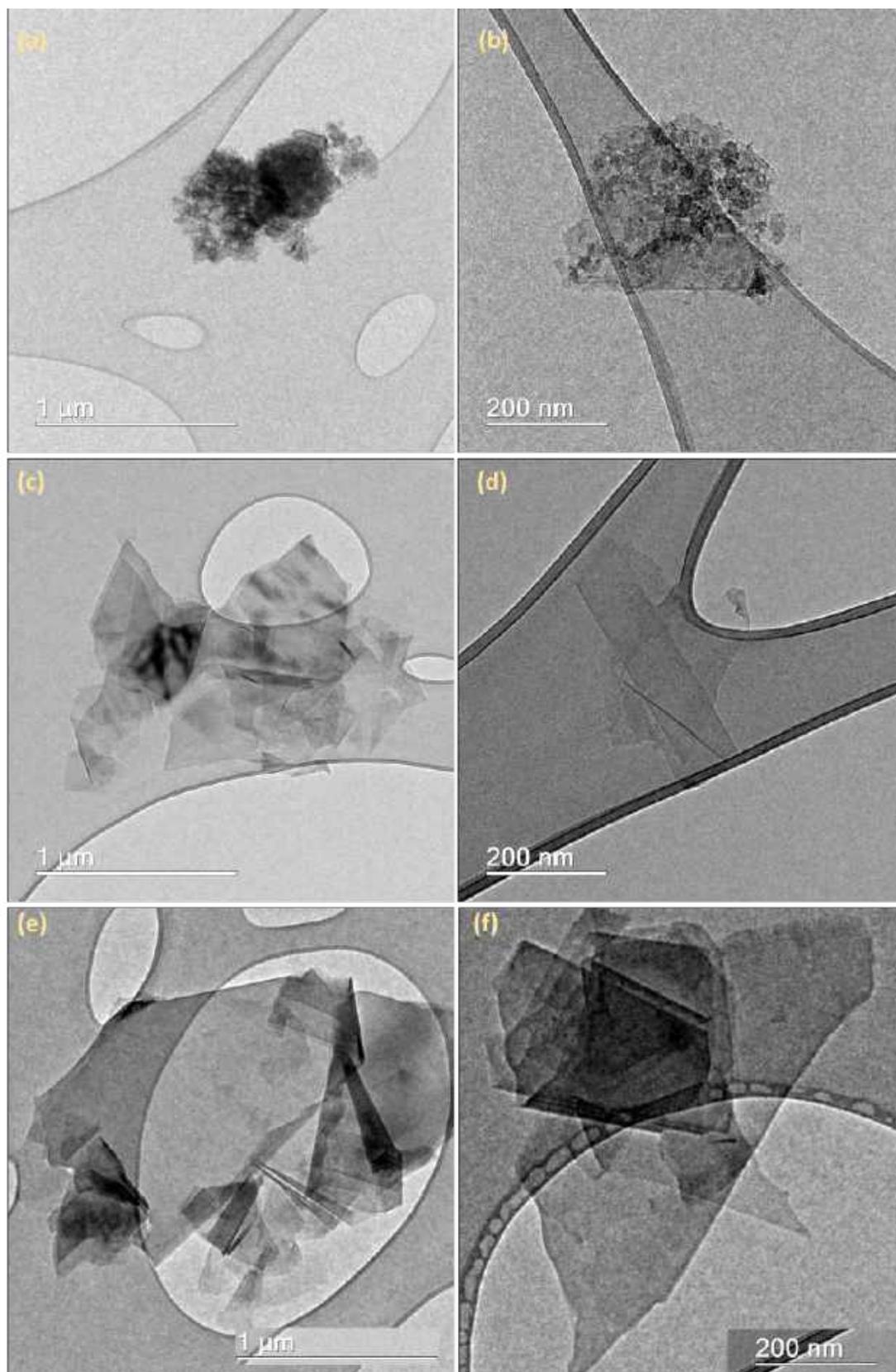


Figura 26 – Micrografias (TEM) do de G3 (a, b), TA (c, d) e TB (e, f). Barras de escala com 1  $\mu\text{m}$  e 200 nm. Micrografias cedidas pela MGgrafeno.

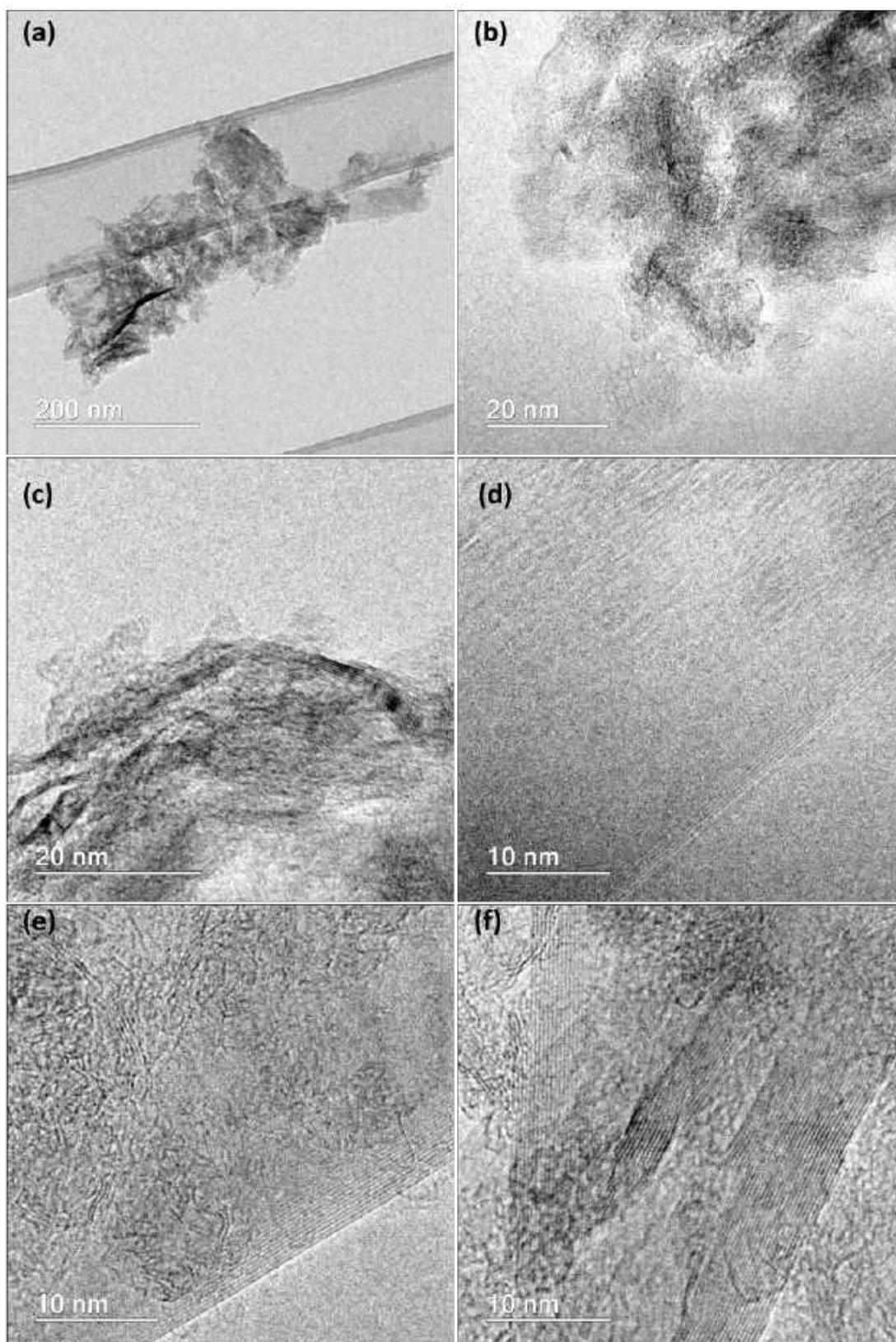


Figura 27 – Micrografias (TEM) do G3. Barras de escala de 200nm (a), 20 nm (b, c) e 10 nm (d, e, f). TEM alta resolução, LaB<sub>6</sub>, Tecnai G2-20, campo claro, 200 kV, condensadora 3, spot 3. Micrografias cedidas MGgrafeno.

A caracterização da GNP G3 obtida por TEM (Figura 26 (a,b)) evidencia que a mesma é formado por emaranhados de *flakes* de tamanho lateral muito inferior aos *flakes* do GNP TA (Figura 26 (c,d)) que, por sua vez, aparentam tamanho lateral inferior ao do GNP TB (Figura 26 (e,f)). A morfologia dos GNP G3 é detalhada na Figura 27 onde observa-se a presença de domínios de grafeno de poucas camadas e grafite nanoestrurado (mais de 10 camadas, porém com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm) por vezes envoltos por carbono amorfo.

O difratograma da GNP G3 (Figura 28) confirmou a estrutura constituída por domínios de grafeno e grafite com poucas camadas envoltos por carbono amorfo sugerida pelas análises por SEM e TEM, com a ocorrência de um pico largo e de fraca intensidade em aproximadamente  $2\theta = 30,7^\circ$  (correspondente ao plano 2H (002) do grafite quando utilizada um alvo de Cobalto). Já os difratogramas das GNPs G4, TA e TB (Figura 28) mostraram grande cristalinidade, com a ocorrência de picos intensos em valores de  $2\theta$  esperadas para o grafite (85, 86), estando de acordo com a microestrutura predominantemente planar observada por SEM. A largura a meia altura (FWHM - *Full width at half maximum*) do pico principal 2H (002) pode ser relacionada ao tamanho de cristalito na direção perpendicular ao plano basal da fase gráfitica residual de cada amostra. Assim, observa-se que a GNP TB deve possuir placas de grafite de maior tamanho de cristalito, seguidas pelas GNPs G4 e TA, respectivamente. A FWHM da GNP G3 é muito superior aos demais, indicando que este deve possuir fase gráfitica com tamanho de cristalito muito inferior. Já a FWHM correspondente aos planos 2H (101)/3R (101) pode ser correlacionada ao tamanho lateral das partículas e segue a mesma tendência observada para o tamanho de cristalito vertical.

As curvas TG das partículas (Figura 29) mostraram maior perda de massa na faixa de temperatura estudada (cerca de 15%) para a GNP G3 quando comparadas às da GNP G4, sugerindo maior quantidade de defeitos, menor tamanho de *flakes* e maior quantidades de voláteis adsorvidos. Já as curvas TG das partículas TA e TB mostram uma transição bem definida com perda de 27% e 4,5% de massa, respectivamente, correspondente à liberação do surfactante.

Os espectros Raman das GNPs (Figura 30) apresentaram relação entre as intensidades das bandas D e G é bem superior para a GNP G3 quando comparado às das demais, confirmando que este possui maior densidade de defeitos em sua estrutura. A GNP TA apresenta uma densidade de defeitos cerca de 67% inferior que à da GNP G3, enquanto as GNPs G4 e TB apresentaram uma distância média entre defeitos pontuais alta (praticamente infinita, considerando os limites da técnica) e conseqüentemente uma densidade de defeitos pontuais muito baixa (praticamente nula, considerando os limites da técnica). Esses defeitos podem estar relacionados tanto com tamanho de partícula, que é bem inferior na G3 levando conseqüentemente à maior quantidade de defeitos de

borda, quanto a possíveis oxidações na superfície dos *flakes*. A tendência de tamanho médio de cristalito no plano basal já sugerida pelas demais técnicas também foi confirmada ( $L_a(G3) < L_a(TA) < L_a(G4) < L_a(TB)$ ), conforme mostrado na Figura 30).

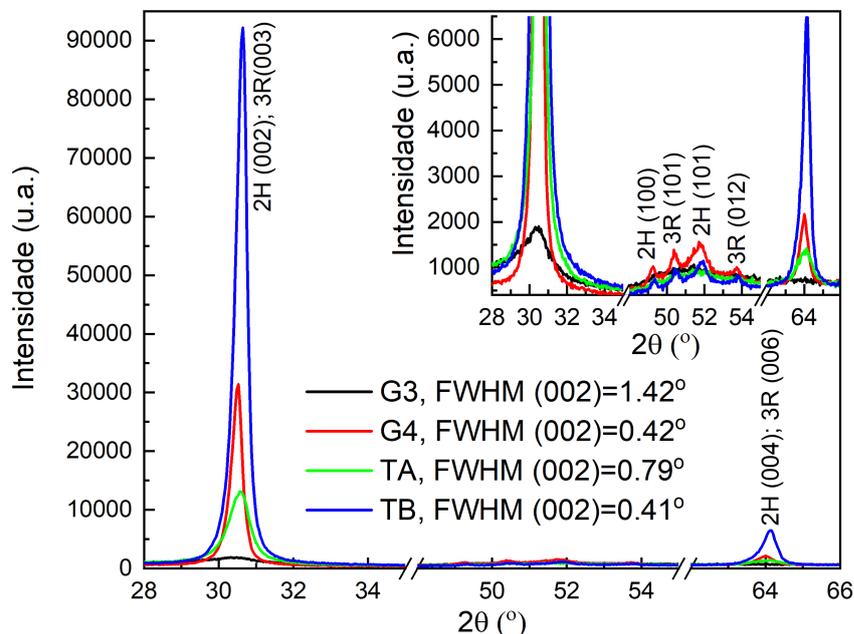


Figura 28 – Difratomogramas ( $\text{Co } \kappa\alpha$ ) das GNPs G3, G4, TA e TB, após processo de secagem descrito no item 4.2. A fase 2H corresponde ao empilhamento ABAB de planos, enquanto a fase 3R corresponde ao empilhamento ABC.

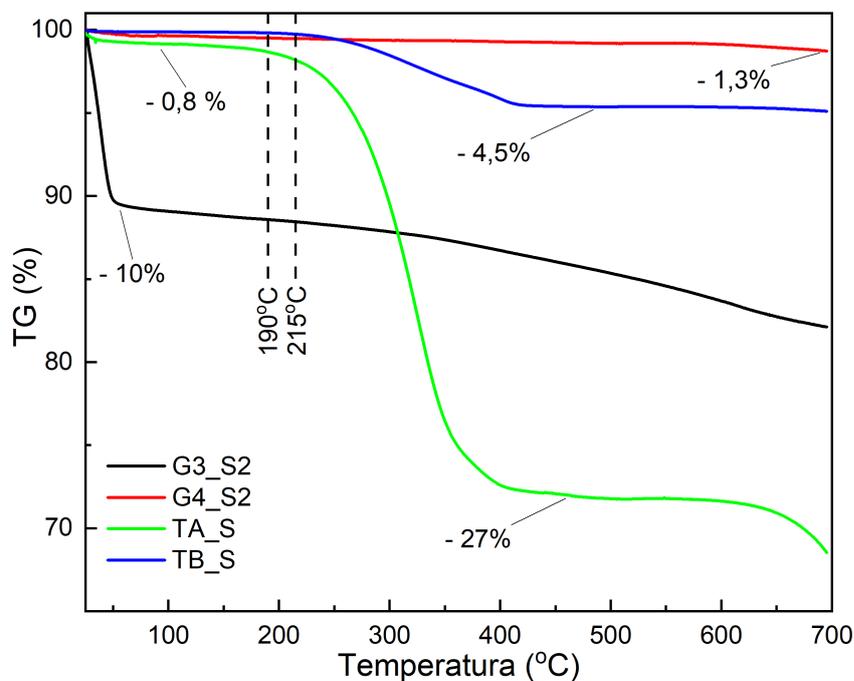


Figura 29 – Curvas TG das partículas G3, G4, TA e TB, após processo de secagem descrito no item 4.2.

Os espectros de EDS mostraram que a GNP G3 possui em média 9,14% de oxigênio em sua composição, enquanto a G4 possui aproximadamente 4,76%, o que sugere uma tendência de que os defeitos observados no espectro Raman advém da oxidação parcial das amostras (no interior dos *flakes* ou em suas bordas). Os espectros FTIR (Figura 31 e Tabela 14) das duas amostras de GNP mostraram bandas características de grupos funcionais oxigenados como hidroxila e carbonila, com maior intensidade para a GNP G3. Já os espectros FTIR das GNPs TA e TB mostraram basicamente bandas relacionadas aos modos vibracionais do surfactante, com maior intensidade na GNP TA, que possui maior fração de surfactante como mostrado pela curva TG.

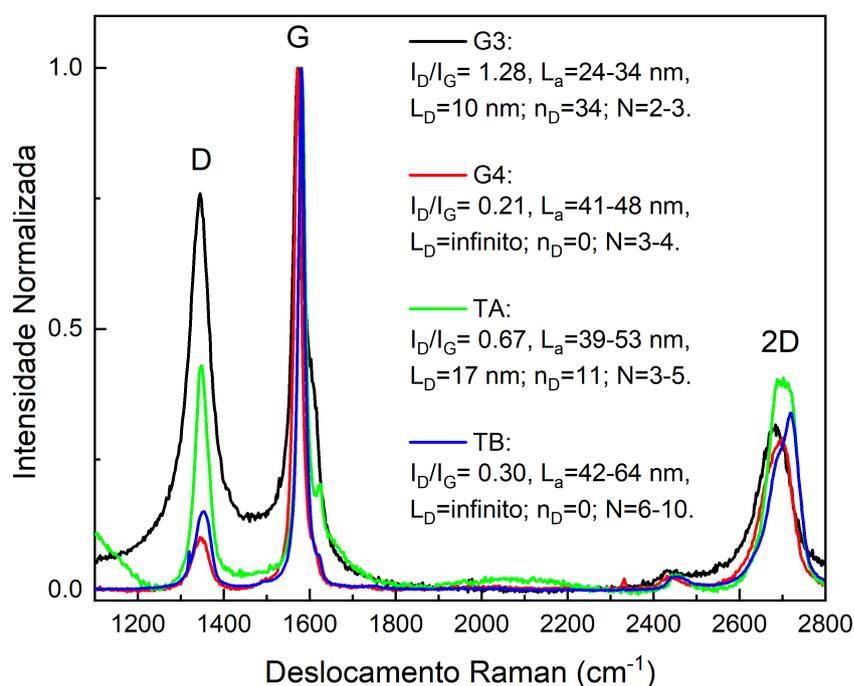


Figura 30 – Espectro Raman das GNPs G3, G4, TA e TB, normalizado pela intensidade da banda G.  $\lambda_L=532$  nm, energia do LASER 2,33 eV.  $I_D$ : Área integrada da banda D,  $I_G$ : Área integrada da banda G,  $L_a$ : tamanho médio de cristalito no plano basal (nm),  $L_D$ : distância média entre defeitos pontuais (nm),  $n_D$ : densidade de defeitos pontuais ( $10^{10}$  cm $^{-2}$ ), N: Número de camadas. Parâmetros calculados pelo método desenvolvido pelo grupo MGgrafeno (87, 88, 89).

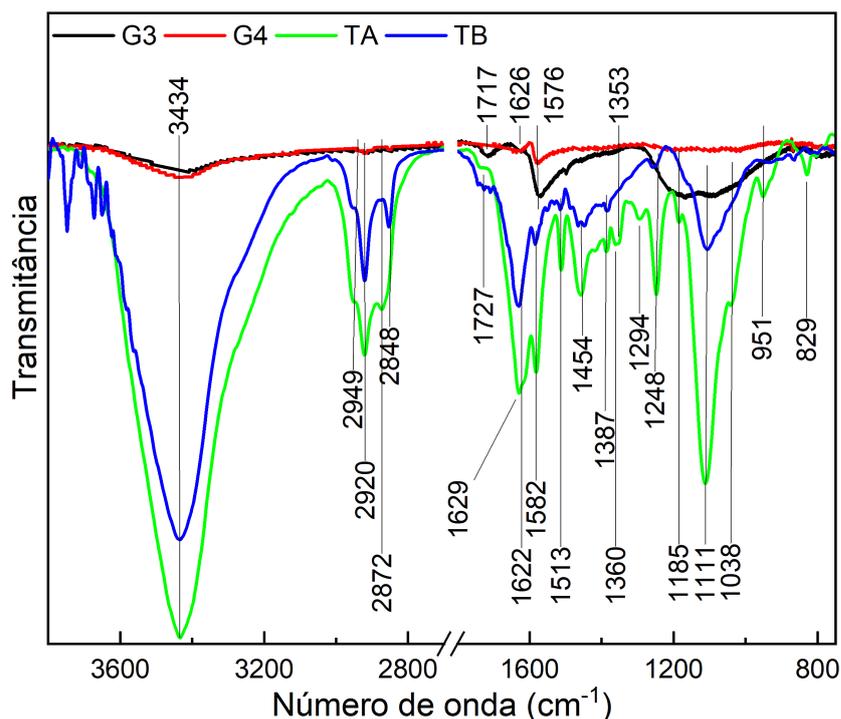


Figura 31 – Espectro FTIR das partículas G3, G4, TA e TB.

Tabela 14 – Atribuição das bandas de FTIR das GNPs, G3, G4, TA e TB

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
G3 e G4		
3430	estiramento -OH de -COOH, H <sub>2</sub> O (adsorvida) ou C-OH	(90)(91)(92)
2849	estiramento C-H de -CH <sub>2</sub>	(91)
2920	estiramento C-H de -CH <sub>3</sub>	(91)
1717	estiramento C=O	(91)(92)
1626	vibração esquelética C=C de grafite não oxidado	(91)(92)
1576	vibração esquelética C=C de grafeno	(91)
1465	-OH de C-OH	(91)(92)
1167	estiramento C-O-C	(90)
1085	estiramento C-O	(91)(92)
1026	estiramento C-O	(92)
TA e TB		
3434	estiramento O-H	(93)(94)
2949	estiramento assimétrico C-H de -CH <sub>2</sub> surfactante	(93)(94)
2920	estiramento assimétrico C-H da superfície da GNP	(95)
2872	estiramento simétrico C-H de -CH <sub>2</sub> surfactante	(93)(94)
2848	estiramento C-H	(95)
1727	estiramento C=O das bordas	(93)(91)
1629	banda característica de sistema aromático	(93)
1622	banda característica de sistema aromático	(93)(94)
1582	banda característica de sistema aromático	(93)
1513	banda característica de sistema aromático	(93)(94)
1454	compatível com banda do surfactante, estiramento das ligações C-H	(93)
1387	I.D.	(93)
1360	I.D., estiramento das ligações C-H	(93)
1353	I.D.	(93)
1294	I.D., estiramento das ligações C-O	(93)
1248	I.D., estiramento assimétrico das ligações C-O de éter aromático	(93)(94)
1185	I.D., C-H no plano do grupo aromático	(96)
1111	I.D., estiramento das ligações C-O de éter aromático	(93)(94)(96)
951	I.D.	(93)(95)(96)
829	I.D.	(93)(95)(96)

I.D.: compatível com impressão digital do surfactante.

As Figuras 32 e 33 mostram respectivamente as curvas obtidas por DSC das amostras de GNP G3 e G4 antes (G3 e G4 como recebido, G3\_CR e G4\_CR) e após (G3 e G4 seco, G3\_S e G4\_S) o processo de secagem. Observa-se que o GNP G3\_CR possui um halo endotérmico em torno de 125 °C que aparece apenas no primeiro aquecimento, o que sugere que ocorreu a liberação de impureza volátil podendo ser água adsorvida. Esse comportamento também é observado para a GNP G4\_CR, porém com halo no primeiro aquecimento bem menos intenso em com temperatura de pico inferior a 100 °C. Já a amostra seca do GNP G3\_CR, apresentou o mesmo comportamento com o halo de perda de umidade deslocado para uma temperatura menor (cerca de 117 °C), sugerindo que esta se apresenta mais superficialmente aderida do que aquela da amostra recebida. Isso indica, também, uma tendência da GNP G3 adsorver a umidade do ar com mais facilidade (visto que a amostra seca foi armazenada em ambiente seco sendo exposta ao ar apenas por ocasião da execução da análise). Por fim, não foi possível detectar diferenças significativas entre as curvas da GNP G4\_S e G4\_CR o que indica que ele é mais hidrofóbico que G3, provavelmente devido a sua menor quantidade de grupos polares em sua superfície.

As curvas obtidas por DSC das amostras de TA antes (TA como recebido, TA\_CR) e após (TA seco, TA\_S) o processo de secagem são mostradas na Figura 34. Nos três aquecimentos, observa-se uma transformação em aproximadamente -60 °C compatível com a transição vítrea do surfactante (97). Observa-se ainda um halo endotérmico que aparece apenas no primeiro aquecimento em torno de 126 °C para o TA\_CR e em torno de 105°C para o TA\_S o que sugere que ocorreu a liberação de impureza volátil, provavelmente água adsorvida devido à natureza hidrofílica da terminação do surfactante não ligada à estrutura gráfitica. Essa umidade se apresenta de forma mais superficial na amostra seca quando comparada com a como recebida, uma vez que se desprende a uma temperatura menor. As amostras não apresentam transições no resfriamento, porém, no aquecimento, demonstram passar por um processo de cristalização a frio seguido de fusão demonstrando que as taxas de resfriamento utilizadas foram suficientes para gerar um estado vítreo no surfactante. A variação da temperatura de cristalização entre os aquecimentos pode ser explicada pelas diferentes taxas de resfriamento utilizadas antes de cada ciclo (Figura 23), o que também é um comportamento esperado para o surfactante (97).

De forma análoga, a Figura 35 mostra as curvas obtidas por DSC das amostras de TB antes (TB como recebido, TB\_CR) e após (TB seco, TB\_S) o processo de secagem. A transformação em aproximadamente -60 °C não é observada provavelmente devido à baixa concentração do surfactante quando comparado com TA. Além disso, não é observado halo endotérmico de perda de umidade no primeiro aquecimento, o que sugere que a amostra possui comportamento mais hidrofóbico que TA, provavelmente pelo resíduo de surfactante estar mais interno na amostra e portanto não estar em contato com a atmosfera. Diferente das amostras TA\_CR e TA\_S, foram observadas pequenas transições de cristalização no resfriamento e, no aquecimento, não foi observado processo de cristalização a frio e sim

dois picos de fusão separados por aproximadamente 20 °C. Essa observação corrobora a interpretação de que o resíduo do surfactante encontra-se interno na amostra de TB, o que faz com que o fluxo de calor e consequentemente as taxas de aquecimento e resfriamento sejam sentidas por ele de forma mais lenta. Esse resultado está de acordo com a literatura, que relata que menores taxas de resfriamento levam a maiores temperaturas de cristalização e que quando submetido a baixas taxas de resfriamento o surfactante não forma o estado vítreo citado (97). O fato de serem observados dois picos de fusão sugere que existem inhomogeneidades na distribuição do surfactante no interior da amostra com pelo menos dois domínios predominantes.

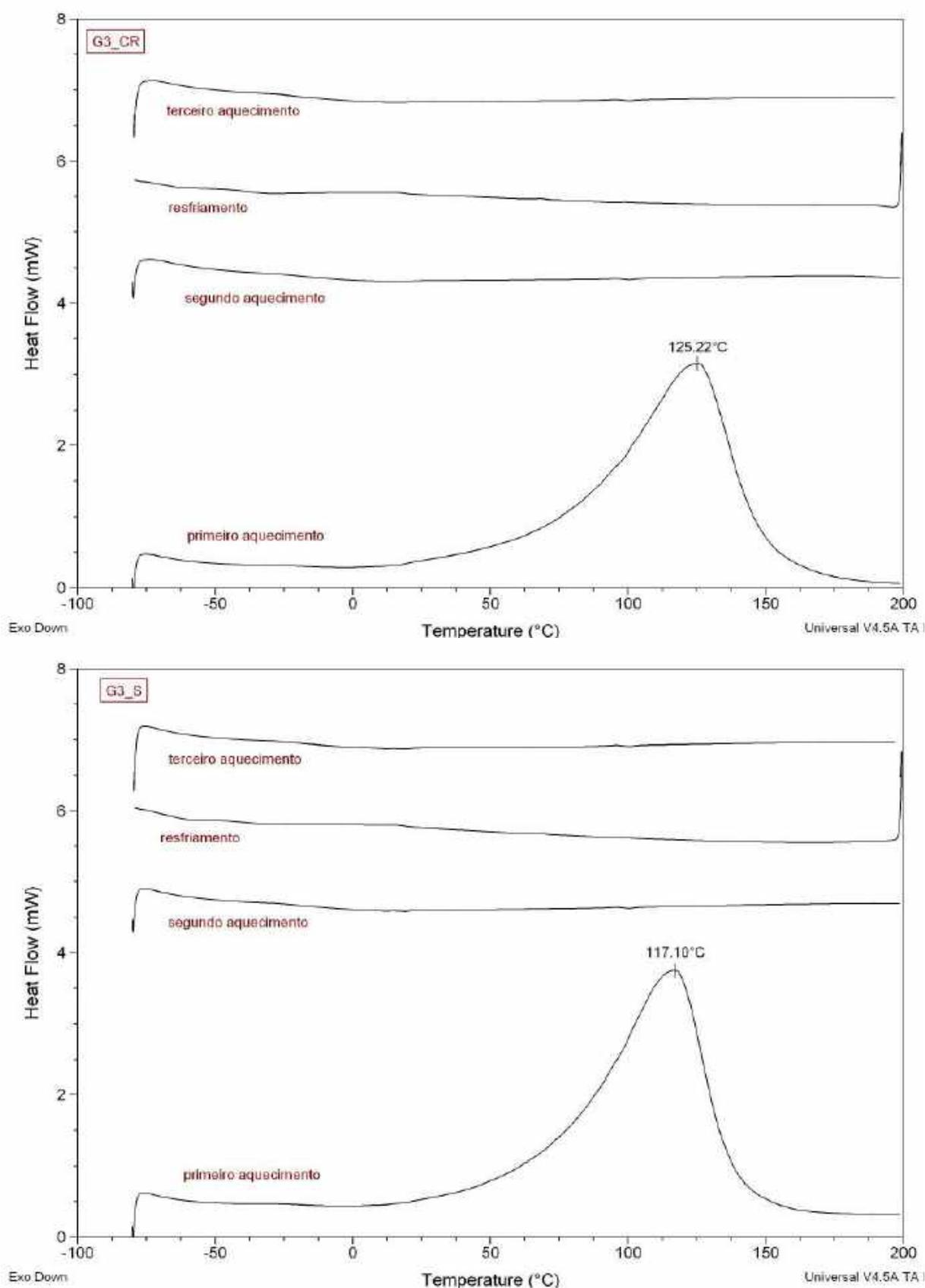


Figura 32 – Curvas DSC da partícula G3 antes (G3\_CR) e após (G3\_S) o processo de secagem descrito no item 4.2.

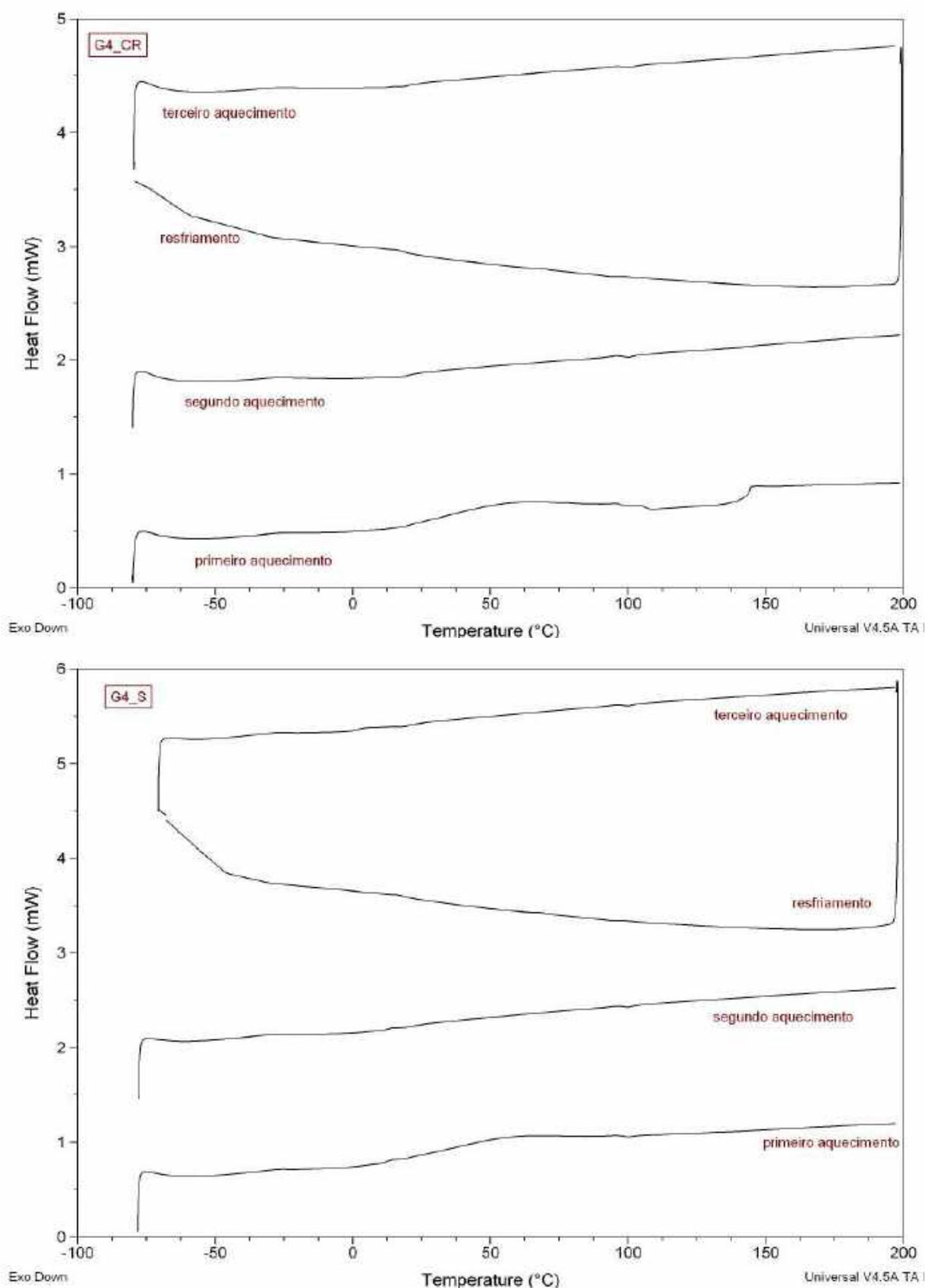


Figura 33 – Curvas DSC da partícula G4 antes (G4\_CR) e após (G4\_S) o processo de secagem descrito no item 4.2.

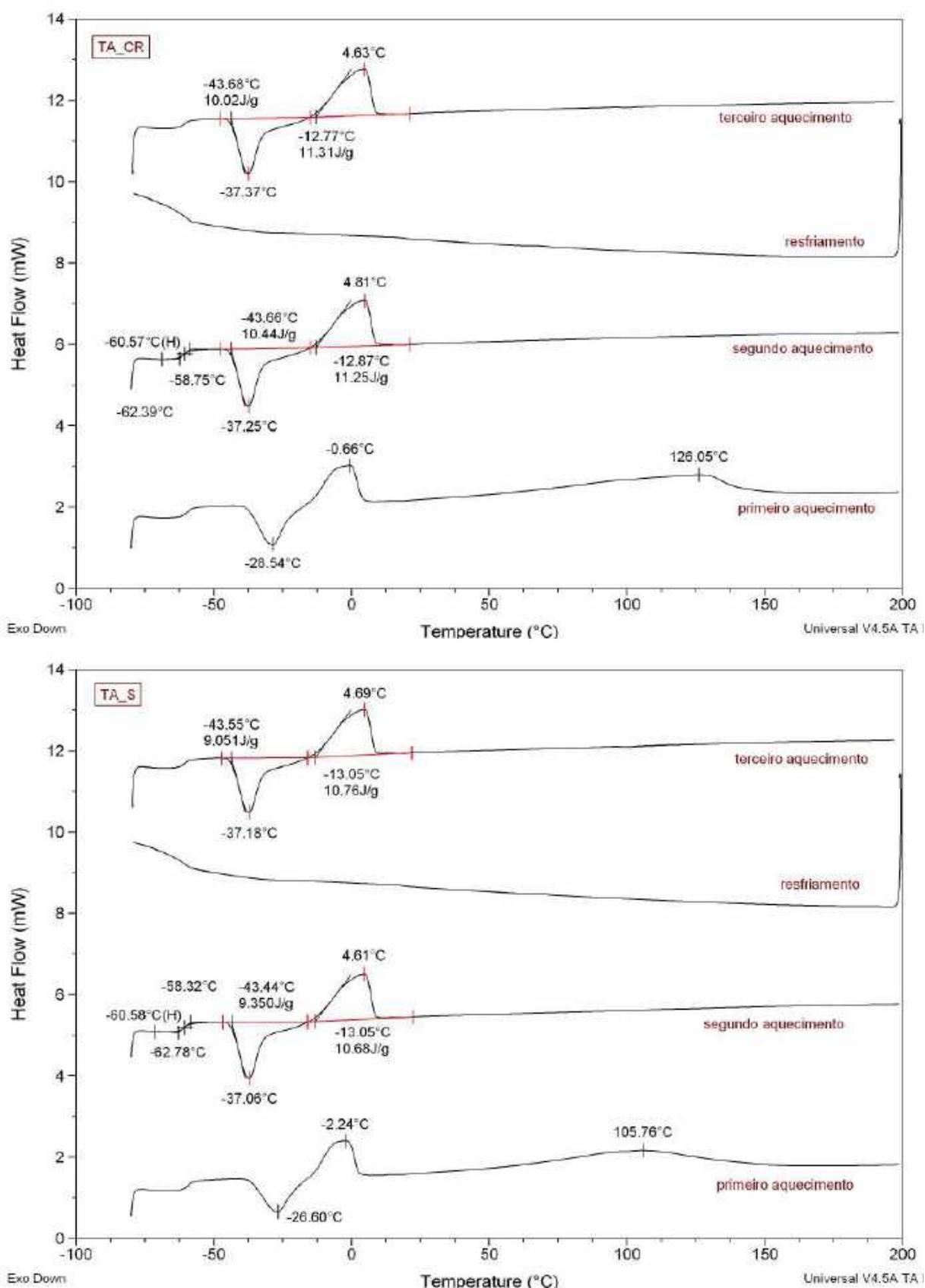


Figura 34 – Curvas DSC da partícula TA antes (TA\_CR) e após (TA\_S) o processo de secagem descrito no item 4.2.

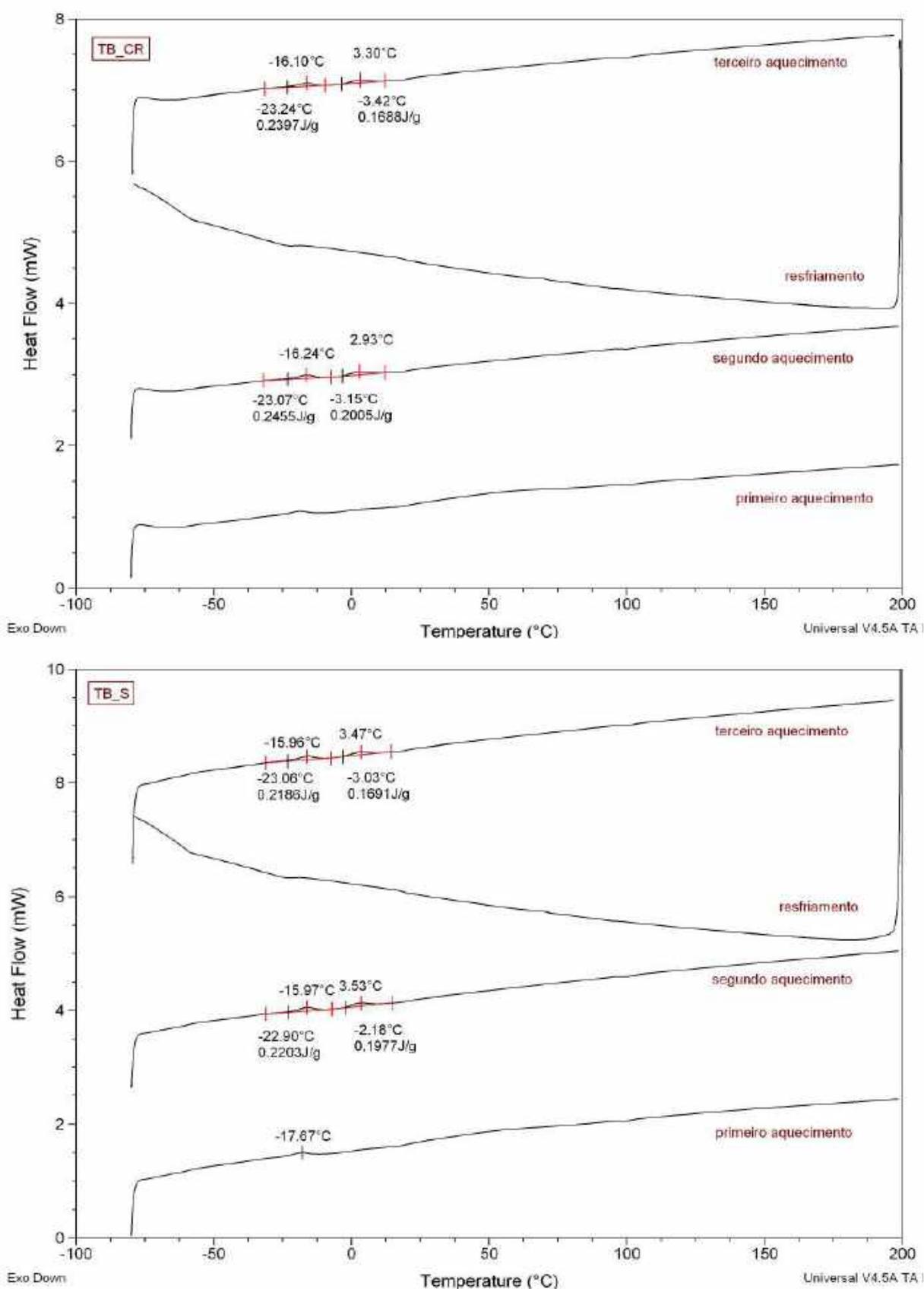


Figura 35 – Curvas DSC da partícula TB antes e após processo de secagem descrito no item 4.2.

## 5.2 Caracterização dos nanocompósitos após etapa de extrusão

As caracterizações dos compósitos após a etapa de extrusão serão descritas a seguir, enquanto que aquelas realizadas nos compósitos já injetados no formato final serão descritas no item 5.3.

### 5.2.1 Extrusão conforme Processo 1

O torque registrado na etapa de extrusão dos compósitos BK-G3 e BK-G4 (Processo 1, Tabela 9), assim como os resultados das análises térmicas (DSC e TGA), se mostrou altamente dependente do tipo de partícula e de sua concentração.

Como pode ser visualizado na Figura 36, o torque apresentou queda proporcional ao aumento da concentração para ambas as GNPs, sendo essa queda mais pronunciada para a GNP G3. Esse efeito foi atribuído à ocorrência de degradação das cadeias durante o processamento, gerando redução da massa molar e da viscosidade do fundido (98, 99). Outros indícios experimentais de degradação foram observados durante a extrusão dos compósitos em maior ou menor grau, a exemplo de geração de odor característico de formaldeído, porosidade do extrudado decorrente da formação de bolhas, redução da formação de fibras por ocasião da abertura da extrusora e a não viabilidade de novo processamento por fusão (injeção) para as composições que apresentaram torque de mistura muito baixo.

Nas análises de DSC dos compósitos, as curvas relativas ao primeiro aquecimento das amostras não demonstraram picos em temperaturas próximas a 69°C, que seriam correspondentes à transição da fase ortorrômbica para hexagonal da matriz, o que confirma que a fase hexagonal foi formada pelo processo de solidificação como previsto pela literatura. Os dados das análises de DSC dos nanocompósitos foram resumidos na Tabela 15 e nas Figuras 38 e 37 onde o grau de cristalinidade foi calculado através das entalpias de fusão segundo a Equação 4.1.

Quando comparado com a amostra de controle (BK602 puro extrudado), observa-se uma tendência de aumento na temperatura de fusão dos compósitos (Figura 38(a,c,e)). Para a GNP G3, a  $T_m$  atinge seu valor máximo para uma fração de 0,25%. Esse comportamento sugere que a adição das cargas aumentou a perfeição dos cristais ou a espessura das lamelas. No entanto, para adições superiores a 0,5% a temperatura de fusão passa a cair com o aumento da carga, sugerindo que o excesso de aditivo passa a prejudicar a compactação das cadeias e conseqüentemente a perfeição dos cristais.

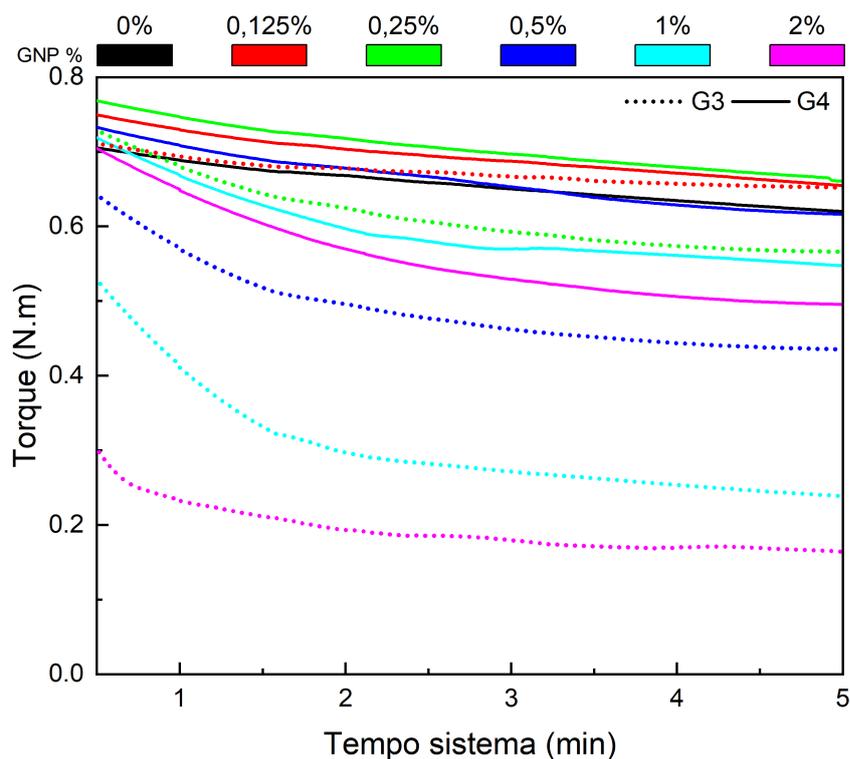


Figura 36 – Torque médio da mini extrusora em função do tempo de processamento dos compósitos BK-G3 e BK-G4 fabricados pelo processo 1 (P1).

A mesma tendência, de aumento seguido de queda, é observada para a evolução do grau de cristalinidade (Figura 37), o que também pode ser explicado pelo estereoidimpedimento que os *flakes* de GNP conferem ao crescimento dos cristais (67)(100). Esse comportamento difere do esperado para muitos sistemas poliméricos semicristalinos onde o efeito de nucleação gera, como consequência, maior grau de cristalinidade. No entanto, cabe ressaltar que o efeito do agente nucleante está relacionado ao aumento do número de núcleos cristalinos na matriz no estado fundido, o que leva necessariamente a um refino da microestrutura devido a redução do diâmetro dos esferulitos. O grau de cristalinidade, no entanto, está mais relacionado a etapa de crescimento dos cristais. A constante correlação direta do aumento do grau de cristalinidade à etapa de nucleação é natural visto que tradicionalmente se tratam de efeitos correlatos. No entanto, a correlação inversa já foi observada no campo dos nanocompósitos de polioxi-etileno, polietileno, poli(fluoreto de vinilideno), poliamida-6 e polipropileno com silicatos bidimensionais (2D), de acordo com Corcione e Frigione(101).

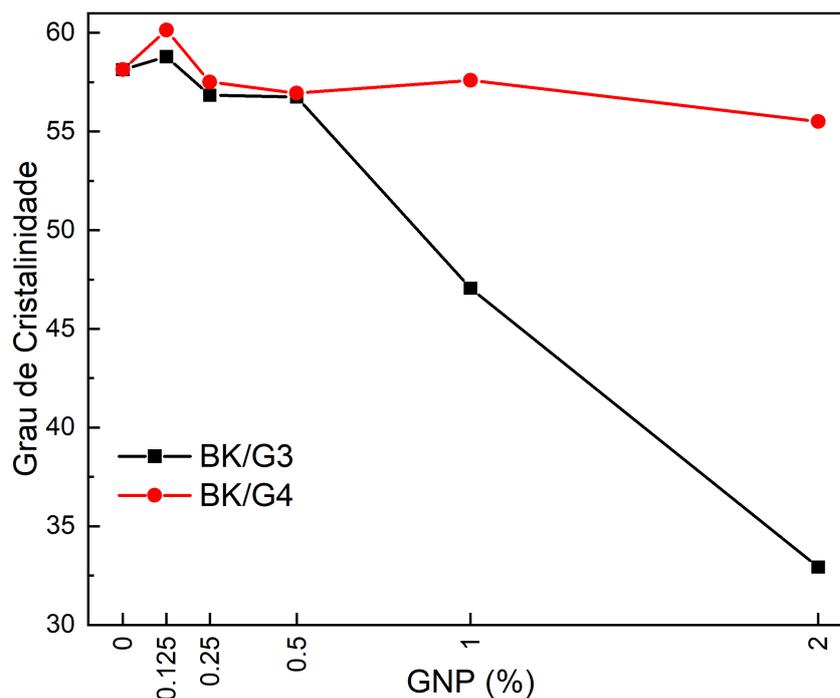


Figura 37 – Grau de cristalinidade dos NCs BK-G3 e BK-G4 em função da fração de GNP, processo P1.

No caso específico do POM, de acordo com os modelos de cristalização propostos por Hama e Tashiro(43) e Li et al.(46), essa hipótese se mostra ainda mais plausível visto que a nucleação ocorre fora da faixa de detecção do DSC. Esta se relaciona, basicamente, ao rápido crescimento dos esferulitos compostos por lamelas FCC de maior período, que são em seguida intercalados por lamelas de menor período e por *tie chains* formadas a partir da fase amorfa confinada entre elas. Assim, a presença de uma partícula estranha, confinada entre lamelas de maior período e coexistindo com a fase amorfa pode vir a prejudicar as etapas descritas.

Além disso, para as amostras de resina pura (POM *pellet* e POM moído), o grau de cristalinidade foi da ordem de 55%, que é cerca de 25% inferior do que o esperado para o POM-H (2). Isso sugere que o DSC pode não ser sensível à troca de calor correspondente a todas as etapas formadoras de cristais durante o resfriamento. Teoricamente, uma vez que a  $T_g$  do POM é inferior a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , mesmo em temperatura ambiente as cadeias ainda teriam mobilidade suficiente para gerar cristalização adicional. De fato, Li et al.(46) estudaram detalhadamente o processo de cristalização não isotérmica do POM e observaram que em temperaturas entre  $56$  e  $114\text{ }^\circ\text{C}$ , bem distantes da faixa de detecção do pico de cristalização no DSC, ainda ocorrem processos de cristalização capazes de alterar o espectro FTIR do polímero, em geral relacionadas ao aperfeiçoamento e crescimento dos cristais ECC e cristalização de macrociclos de baixa massa molar. Isso não significa que a técnica de DSC não possa ser utilizada para o estudo de nanocompósitos de POM, e sim que ela fornece observação de uma janela reduzida do processo global.

Observa-se, também, um claro aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) com a fração de reforço para os dois tipos de GNPs utilizados (Figura 38(b,d)). Esse resultado sugere que ambas as nanopartículas atuam como agentes nucleantes para a fase cristalina do polímero fundido, o que é um indicativo de sua boa interação com as cadeias e dispersão na matriz.

A presença da GNP G3 elevou a  $T_c$  em até 7 °C, enquanto que o efeito máximo da GNP G4 foi de aproximadamente 5°C (Figura 38(f)). Ambos os resultados podem ser considerados expressivos uma vez que, por possuir uma cinética de cristalização favorável, o efeito de agentes nucleantes na  $T_c$  do POM tende a ser relativamente baixo quando comparado com outros polímeros semicristalinos, como o PP por exemplo. Aumentos da ordem de 1 a 3 °C na  $T_c$  foram reportados quando agentes nucleantes como o PVDF, poliamida 12 e argilas foram adicionados em uma matriz de POM (2). Variações notadamente diferentes, e comparáveis aquelas encontradas no presente trabalho (da ordem de 6 °C), foram observados com adição de 5% de MWCNTs (2, 102, 72). No entanto, CNTs que passaram por um processo de grafitação para remoção de defeitos superficiais, não tiveram influência na cristalização do polímero (73). O GO também se mostrou um agente nucleante eficiente para o POM (67). Assim, as interações do POM com derivados do grafeno parece estar intimamente relacionada com o grau de grafitação de sua superfície. Na presença de certo nível de oxidação das partículas, a química superficial é alterada, havendo um aumento da energia de superfície (73) e conseqüentemente uma maior molhabilidade do polímero sobre a partícula. Assim, a maior eficiência da GNP G3 no processo de nucleação pode ser explicada pelo seu menor tamanho de partícula (gerando maior área para a nucleação heterogênea) e por sua maior energia de superfície, como consequência da presença de carbono amorfo envolvendo os flakes, dos maiores níveis de oxidação e densidade de defeitos superficiais e de borda (item 5.1).

Tabela 15 – Dados da análise por DSC dos nanocompósitos como extrudados (215 °C) e amostras de controle.

Amostra	Resfriamento			Aquecimento	
	$T_c$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
BK EXTRU	149,9	151,6	181,1	175,0	185,8
BK-G4 0,125%	151,1	154,3	187,4	176,9	192,9
BK-G4 0,25%	151,7	154,1	177,7	178,2	183,8
BK-G4 0,50%	151,9	154,0	177,4	176,8	181,6
BK-G4 1,00%	154,4	156,6	183,3	177,4	182,0
BK-G4 2,00%	155,5	157,1	171,9	177,8	172,3
BK-G3 0,125%	153,8	155,7	181,4	178,0	187,5
BK-G3 0,25%	155,3	156,9	169,3	178,5	180,9
BK-G3 0,50%	156,4	157,4	169,6	176,9	181,2
BK-G3 1,00%	157,2	158,2	172,9	175,6	150,3
BK-G3 2,00%	156,9	158,3	110,3	174,6	108,7

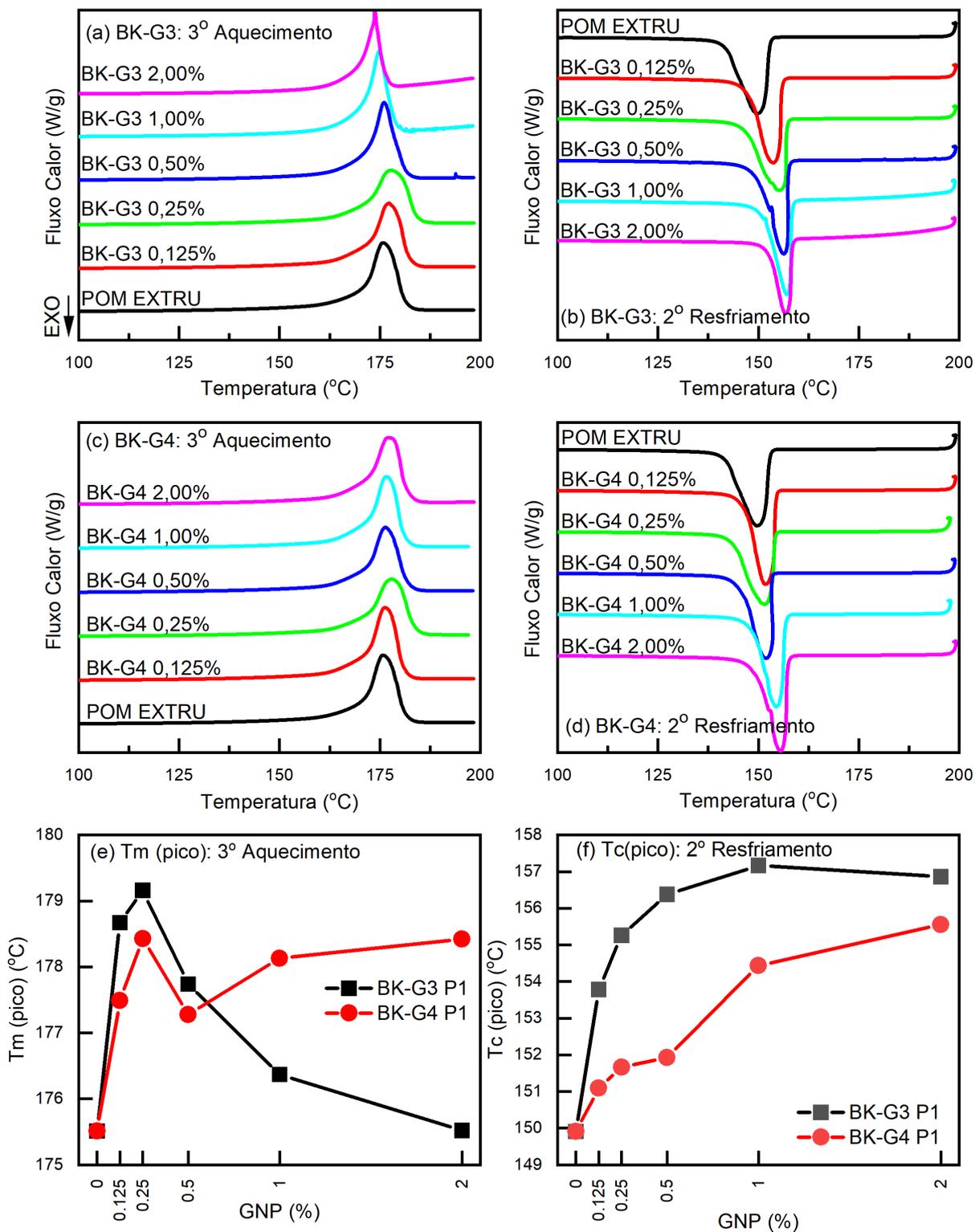


Figura 38 – Curvas de DSC, não isotérmico, 10°C/min. Segundo aquecimento (a) e resfriamento BK-G3 (b). Segundo aquecimento (c) e resfriamento (d) BK-G4. Temperatura de fusão (e) e de cristalização (f) em função da fração de GNP.

A Tabela 16 mostra as temperaturas de início de decomposição ( $T_{onset}$ ) calculadas das curvas TG (Figura 39). Pode-se concluir que o processo de extrusão utilizado reduziu o  $T_{onset}$  do polímero puro em cerca de 20 °C. Este efeito foi atribuído ao processo de absorção de umidade, que pode ter sido acelerado pela etapa de moagem devido ao aumento da superfície de contato com a atmosfera. O teor de umidade de amostra de POM moído foi determinado por meio da diferença de massa antes e depois de processo de secagem (conduzido em estufa a vácuo por 3h a 80 °C) sendo da ordem de 0,6% em massa o que é cerca de três vezes superior ao mínimo recomendado pelo fabricante para o processamento (Tabela 4).

Tabela 16 – Dados de estabilidade térmica dos compósitos BK-G3 e BK-G4, extrudados conforme processo P1.

<b>Amostra</b>	$T_{onset}$ (°C)	$T_{1\%}$ (°C)	$T_{3\%}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
BK PELLET	332	261	295	307	323	337	352
BK EXTRU	311	251	273	282	295	311	342
BK-G3 0,125%	325	231	269	281	299	318	348
BK-G3 0,25%	322	222	259	273	291	312	344
BK-G3 0,5%	272	190	220	235	257	279	315
BK-G3 1%	209	170	185	194	210	228	262
BK-G3 2%	208	156	174	182	197	215	242
BK-G4 0,125%	330	250	276	288	304	321	351
BK-G4 0,25%	323	255	283	294	309	324	349
BK-G4 0,5%	286	228	262	276	293	310	346
BK-G4 1%	284	205	247	264	282	301	335
BK-G4 2%	257	209	237	249	266	286	331

A Figura 39 (a,c,e) mostra as curvas TG dos compósitos BK-G3, BK-G4 além das temperaturas de início de decomposição ( $T_{onset}$ , Tabela 16). Observa-se que adições de até 0,25% das GNPs G3 e G4 aumentaram a estabilidade térmica do sistema, quando comparadas com o material extrudado puro. Essa observação pode ser explicada pelo efeito de confinamento das cadeias poliméricas entre os *flakes* de GNP dispersos na matriz que atuam como uma barreira para subprodutos gasosos de decomposição gerando aumento da estabilidade térmica (67, 100). No entanto, com o aumento da concentração de GNP, a estabilidade é severamente reduzida para as duas cargas, sendo o efeito muito mais pronunciado para a GNP G3. Acredita-se que a maior oxidação da GNP G3 (item 5.1), aliada a sua maior dispersão na matriz, faça com que a reatividade das cadeias de POM frente aos grupos funcionais da superfície dos *flakes* seja superior (67, 100, 101), desencadeando o processo de *unzipping* característico da degradação do POM cujo o principal subproduto é o formaldeído (2). Comportamentos semelhantes foram observados no estudo de compósitos POM/GO (67) e POM/CNT (81). No primeiro estudo, a adição de 0,3% de GO afetou severamente a estabilidade térmica do sistema, enquanto igual quantidade de GO funcionalizado levou ao seu aumento. No segundo, CNTs com grupos

funcionais oxigenados superficiais, como carboxilas, induziram degradação ao POM, porém, após a realização de tratamento superficial de grafitação para a remoção desses grupos funcionais, a estabilidade térmica e processabilidade apresentou melhora.

A Figura 39(b,d,e) mostra as curvas DTG e a temperatura de pico principal ( $T_{pico}$ ) dos nanocompósitos BK-G3 e BK-G4 e BK602 puro extrudado. Embora as curvas TG (Figura 39(a,c,)) tenham a aparência de um "S" invertido simples, o DTG apresenta uma assimetria devida a pelo menos dois picos sobrepostos. Para composições que geraram aumento na estabilidade térmica (0,125% e 0,25%), a assimetria é menor, com predominância do pico em uma temperatura mais elevada. À medida que a fração de GNP aumenta, os picos são resolvidos e deslocados para temperaturas mais baixas. Além disso, o pico de temperatura mais baixa tem sua área gradativamente aumentada, chegando a aparecer isolado para a composição de 2,00% G3. Isso indica que existem pelo menos dois mecanismos de decomposição predominantes no processo de degradação incentivados pela presença da GNP.

Assim, pode-se concluir que grupos funcionais superficiais, oriundos da oxidação de partículas derivadas do grafeno, são responsáveis por aumentar a energia de superfície e a molhabilidade do POM fundido, facilitando a nucleação da fase cristalina durante o processo de solidificação, ao mesmo tempo que possuem o potencial de iniciar e acelerar o processo de degradação do POM quando presentes em maiores concentrações. Este efeito, confirmado pelas análises térmicas, já pôde ser previsto durante o processamento através de observações experimentais e da análise do torque de mistura.

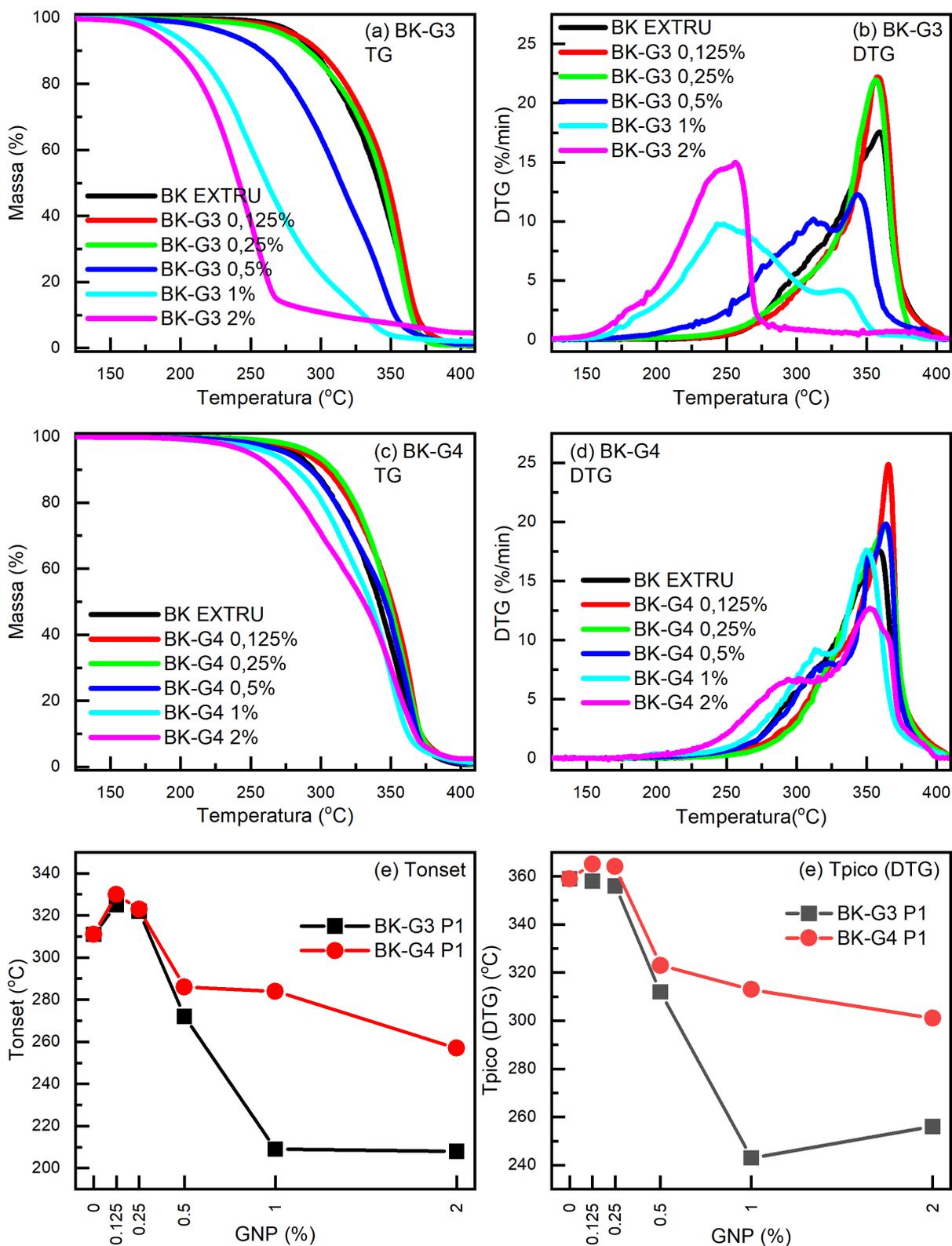


Figura 39 – Curvas TG (a) e DTG (b) dos nanocompósitos BK-G3. Curvas TG (c) e DTG (d) dos nanocompósitos BK-G4. Temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ) (e) e temperatura de pico da DTG ( $T_{pico}$ ) (f) em função do teor de GNP.

### 5.2.2 Extrusão conforme Processo 3

Conforme mostrado no item 5.2.1, as condições de processamento inicialmente utilizadas (Processo 1), combinadas com a adição das GNPs G3 e G4 ao POM BK602 levaram a uma redução severa na estabilidade térmica do sistema, tornando o processamento inviável para certas composições. Esse fenômeno motivou a alteração das condições de processamento e a utilização de novas partículas, como detalhado no Apêndice A. Assim, através do processo definitivo (Processo 3), foram fabricados os sistemas descritos na Tabela 11, onde quantidades de até 4,00% das GNPs G3, G4, TA e TB foram incorporadas em dois tipos de matriz polimérica: NC010 (sem negro de fumo) e BK602 (com negro de fumo).

Assim como no processo P1, o comportamento de todos os sistemas fabricados conforme processo P3 (Tabela 11) se mostraram altamente dependentes do tipo de partícula e de sua concentração, além da presença ou não do CB anteriormente disperso na matriz. Cabe ressaltar que, diferente das partículas G3 e G4, as partículas TA e TB possuem em sua composição diferentes frações de surfactante. A partícula TA possui seis vezes mais surfactante que a partícula TB, que possui apenas um resíduo do mesmo, provavelmente retido no interior da amostra, como discutido no item 5.1.

A grande diferença de nível de agregação entre as quatro GNPs (Figuras 24 e 25) afeta diretamente a homogeneidade da pré-mistura GNPs/POM moído, como evidenciado na Figura 40, que mostra as misturas do NC010 em pó com 0,125% de cada tipo de GNP. Enquanto as misturas correspondentes as GNPs G3 e G4 adquirem uma coloração acinzentada devido a adsorção das partículas de GNP na superfície do polímero moído, aquelas referentes às GNPs TA e TB permanecem com aspecto esbranquiçado, sendo possível identificar até mesmo agregados maiores de TA e TB não aderidos ao polímero no fundo do recipiente. Cabe ressaltar que, no processo da mistura dos pós, os agregados de GNPs menores tendem a ficar aderidos preferencialmente nas partículas de polímero moído também menores. Isso faz com que a granulometria inicial do pó de GNP, somado a presença de partículas menores do polímero, possuam um papel importante no carregamento de toda a carga para o interior da extrusora e conseqüentemente no controle da composição.

Apesar da grande diferença de homogeneidade da pré-mistura, todos os compósitos após a extrusão apresentaram coloração escura e homogênea mesmo com apenas 0,125% de GNP (Figura 40). Assim, em uma escala macroscópica, o processo de mistura utilizado parece ser eficiente na obtenção de uma distribuição homogênea e dispersa de cargas. Para avaliação da morfologia dos compósitos a nível micrométrico, a superfície lateral e/ou de fratura (criogênica, seção transversal, perpendicular à direção da extrusão) dos produtos extrudados foram analisadas por SEM em diferentes aumentos.

As Figuras 41, 42, 43 e 44 mostram algumas micrografias em SEM com baixo

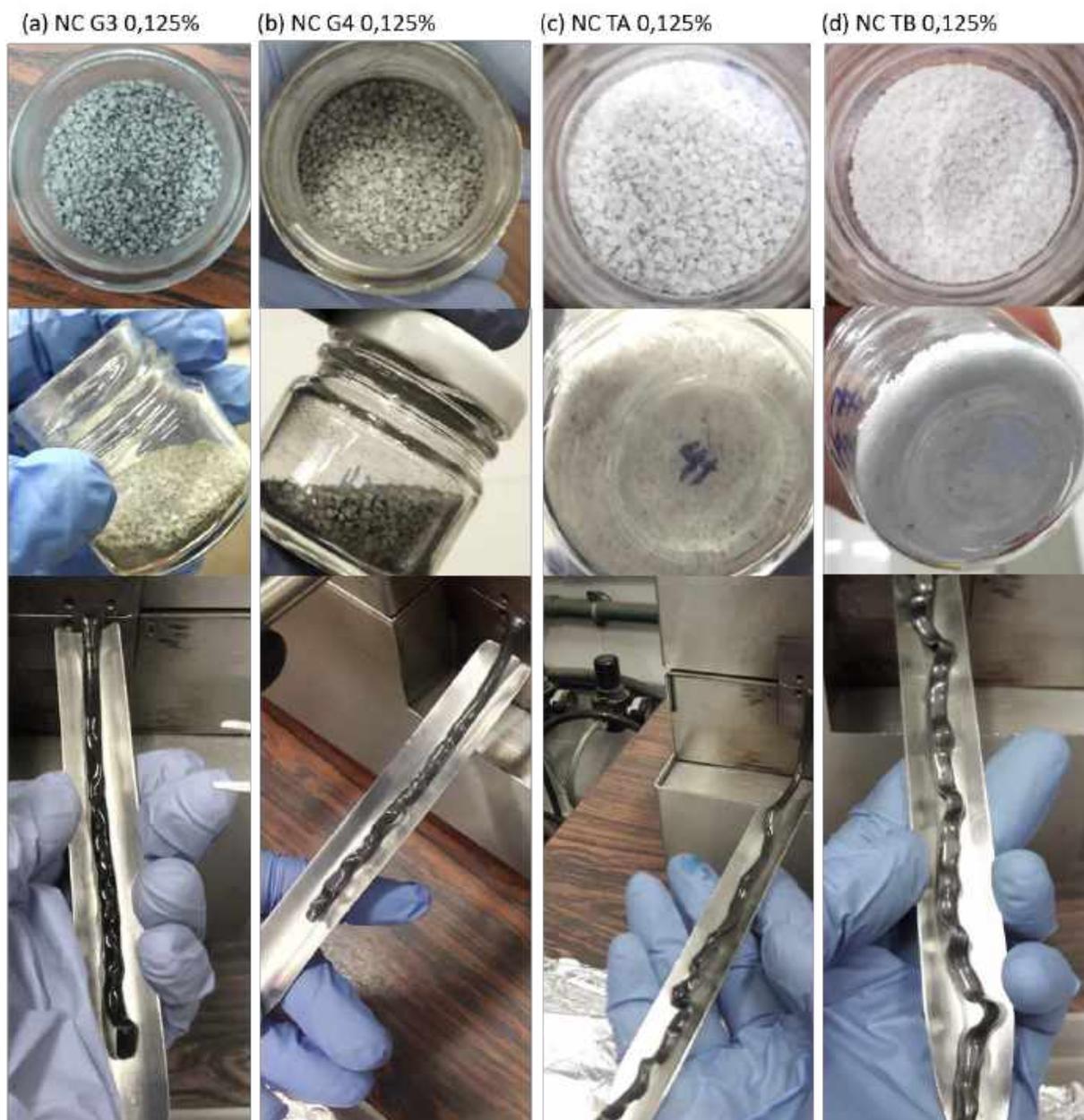


Figura 40 – Pré-mistura e compósito extrudado. Matriz NC010 e adição de 0,125% de GNP: (a) G3, (b) G4, (c) TA, (d) TB.

aumento (até 100X) dos compósitos fabricados respectivamente com as GNPs G3, G4, TA e TB. Observa-se que algumas amostras apresentam, em maior ou menor grau, certa porosidade advinda da geração de produtos gasosos durante o processamento. Para os compósitos com as partículas G3 e G4, acredita-se que o principal produto gasoso formado foi o formaldeído, principalmente pelo seu odor característico. Já para os compósitos com a partícula TA, tanto o odor quanto o aspecto distintos dos demais compósitos levam a crer que a porosidade se deve a um mecanismo diferente de degradação, provavelmente advinda da decomposição termomecânica do surfactante de forma principal, acompanhada por certa degradação do polímero de forma secundária. Por fim, os compósitos com a

partícula TB apresentaram baixo nível de porosidade, equivalentes ou inferiores ao da matriz pura o que condiz com a ausência de sinais perceptíveis de degradação durante o processamento. Além disso, qualitativamente, a quantidade de bolhas parece ser superior nos sistemas com as partículas G3 e G4 cuja matriz é o BK602, quando comparados aos sistemas equivalentes que a matriz é o NC010. No entanto, apenas para o sistema com a partícula TA, observa-se o efeito oposto sendo a porosidade menor nos sistemas cuja matriz possui CB, indicando que sua presença reduz a formação de produtos gasosos.

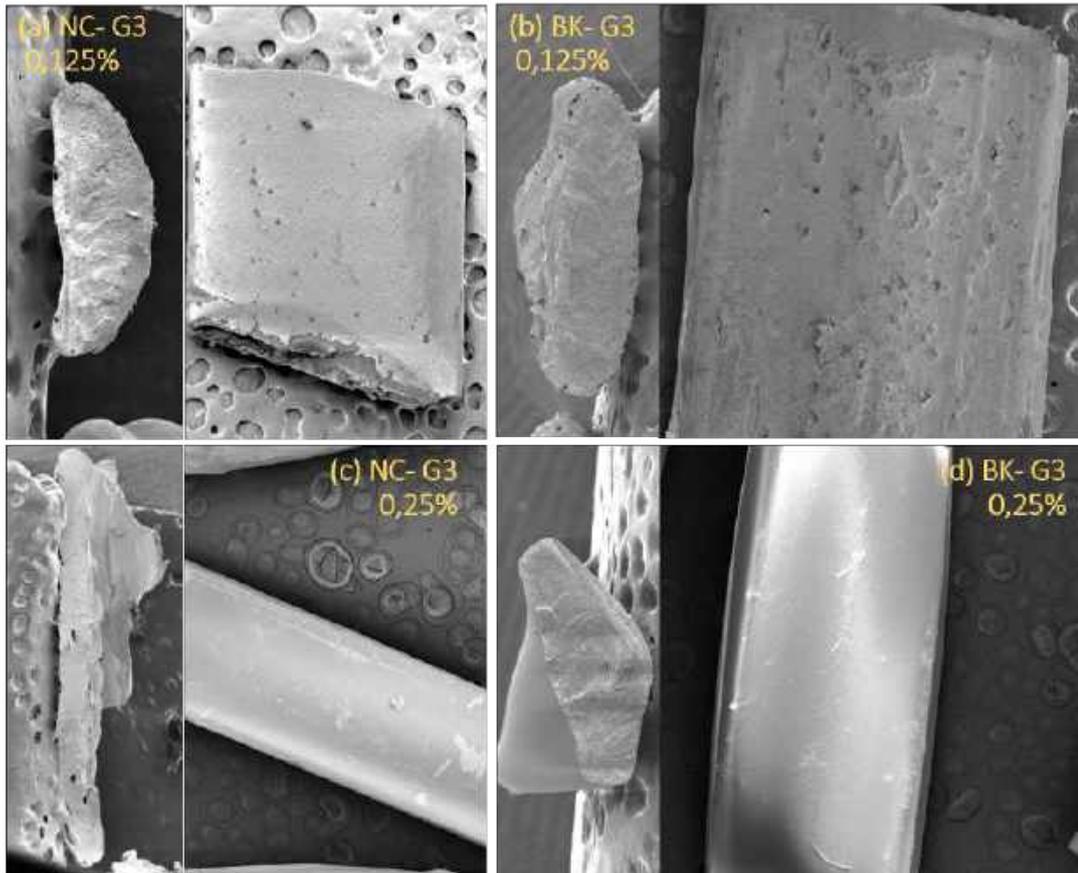


Figura 41 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica e superfície lateral do compósito extrudado (a) NC-G3 0,125%. (b) BK-G3 0,125%. (c) NC-G3 0,25%. (d) BK-G3 0,25%.

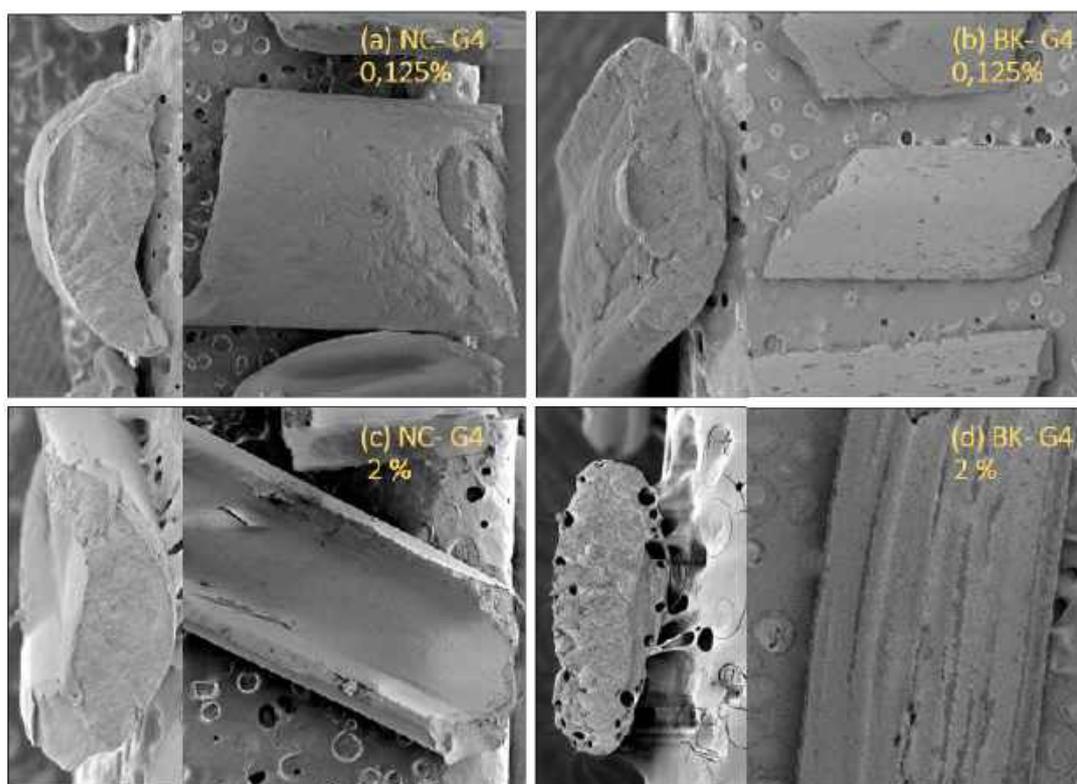


Figura 42 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica e superfície lateral dos compósitos extrudados (a) NC-G4 0,125%. (b) BK-G4 0,125%. (c) NC-G4 2%. (d) BK-G4 2%.

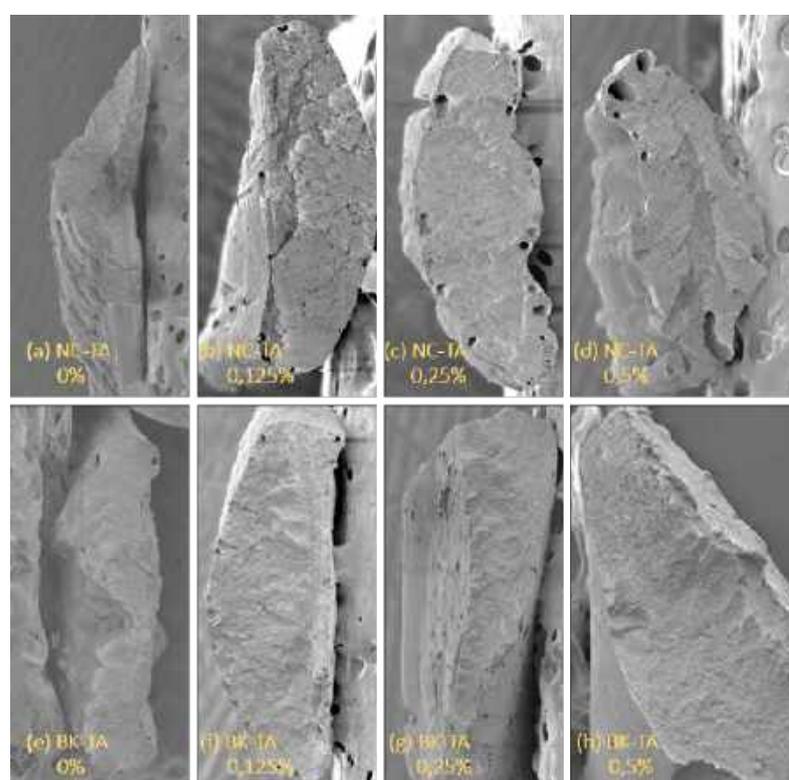


Figura 43 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados (a-d) NC-TA. (e-h) BK-TA.

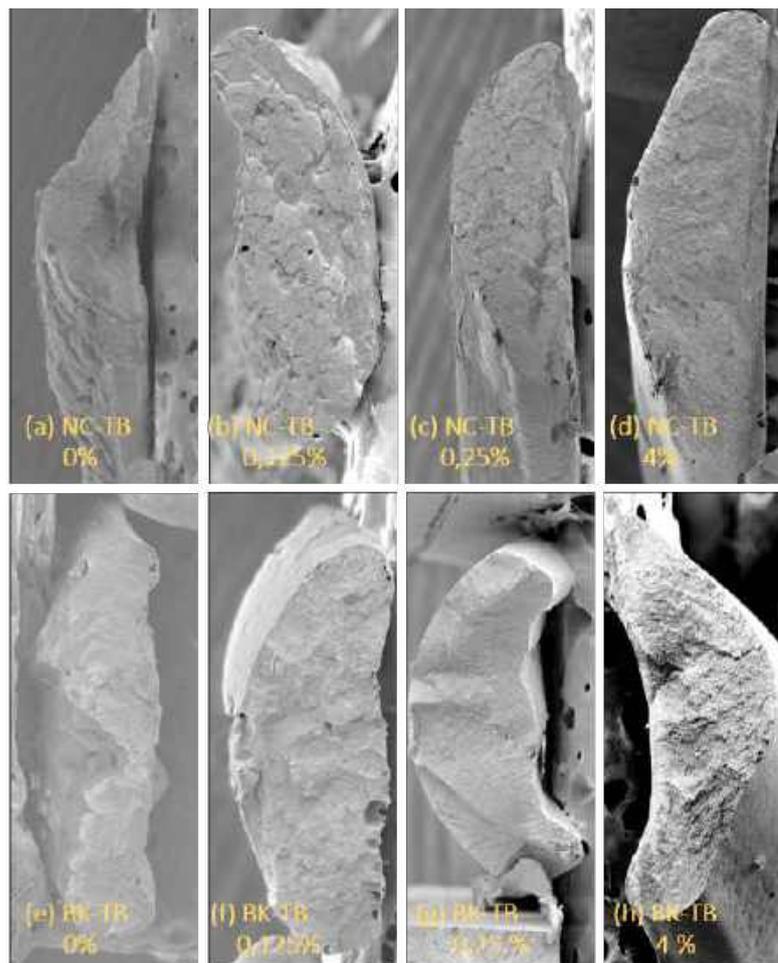


Figura 44 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados, aumentos de até 100X (a-d) NC-TB. (e-h) BK-TB.

As Figuras 45 e 46 mostram algumas micrografias em SEM com maiores aumentos (de 4.000 a 16.000X) da superfície de fratura dos compósitos com altos e baixos teores de carga fabricados respectivamente com os GNPs G3 e G4, TA e TB. Observa-se uma morfologia esferulítica, com fibrilas formadas por cristais lamelares com alta razão de aspecto emergindo de um ponto ou linha central. A observação das fibrilas foi possível graças à decomposição preferencial de regiões amorfas (mais reativas) do polímero que, quando expostas à ação do feixe de elétrons, geram produtos gasosos que são removidos pelo sistema de vácuo da coluna do microscópio eletrônico. Assim, nas amostras onde a camada de ouro superficial é fina o suficiente, os gases gerados são capazes de romper a camada de metalização, gerando uma erosão localizada em um processo de *etching* induzido pelos próprios elétrons da análise.

Diferente dos compósitos das GNPs G4, TA e TB (Figura 46), nos compósitos da GNP G3 (Figura 45) não foi possível identificar segunda fase com morfologia de placas bem definidas, o que é uma consequência direta de sua morfologia muito distinta das demais GNPs. Conforme discutido nos itens 3.2, 5.1 e anexo C, amostras de GNP possuem

uma heterogeneidade inerente à presença simultânea de diferentes frações volumétricas de grafeno e grafite com diferentes espessuras, tamanho lateral de partículas, razão de aspecto e concentração de defeitos. Todas essas características influenciam na natureza das interações entre carga e polímero, assim como na sua dispersão. Entende-se que as placas observadas correspondam à fase grafítica presente originalmente na GNP, cuja espessura supera a capacidade do processo em separá-las na forma de *flakes* de grafeno com poucas camadas. Assim, acredita-se que os compósitos obtidos com as partículas G4, TA e TB possam ser entendidos como uma matriz formada por um nanocompósito oriundo da dispersão das partículas nanométricas no polímero e uma segunda fase dispersa formada por placas de grafite de tamanho lateral micrométrico. No entanto, essas placas foram dispersadas no interior dos esferulitos de forma aparentemente homogênea com algumas placas ocupando a posição central no esferulito (talvez por efeito de nucleação) e outras ocupando tanto posições paralelas quanto ortogonais ao crescimento dos cristalitos, não havendo uma segregação preferencial das partículas em regiões amorfas do polímero. Observa-se, também, que as partículas de grafite estão direcionadas preferencialmente na direção ortogonal ao plano de fratura, indicando sua orientação preferencial na direção da extrusão.

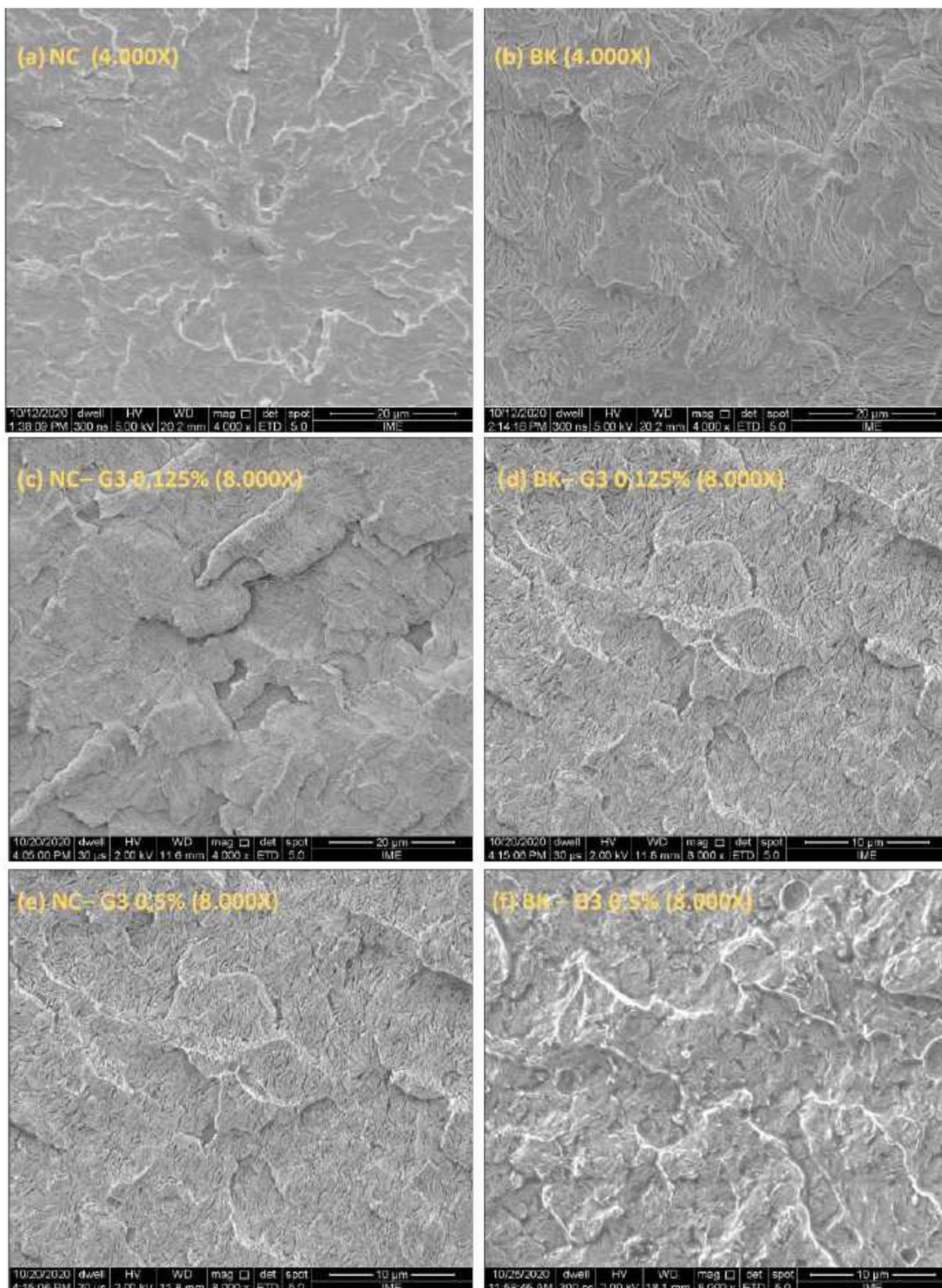


Figura 45 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compósitos extrudados, aumentos de 4.000X e 8.000X (a) NC010. (b) BK602.(c) NC-G3 0,125%.(d) BK-G3 0,125%.(e) NC-G3 0,5%.(f) BK-G3 0,5%.

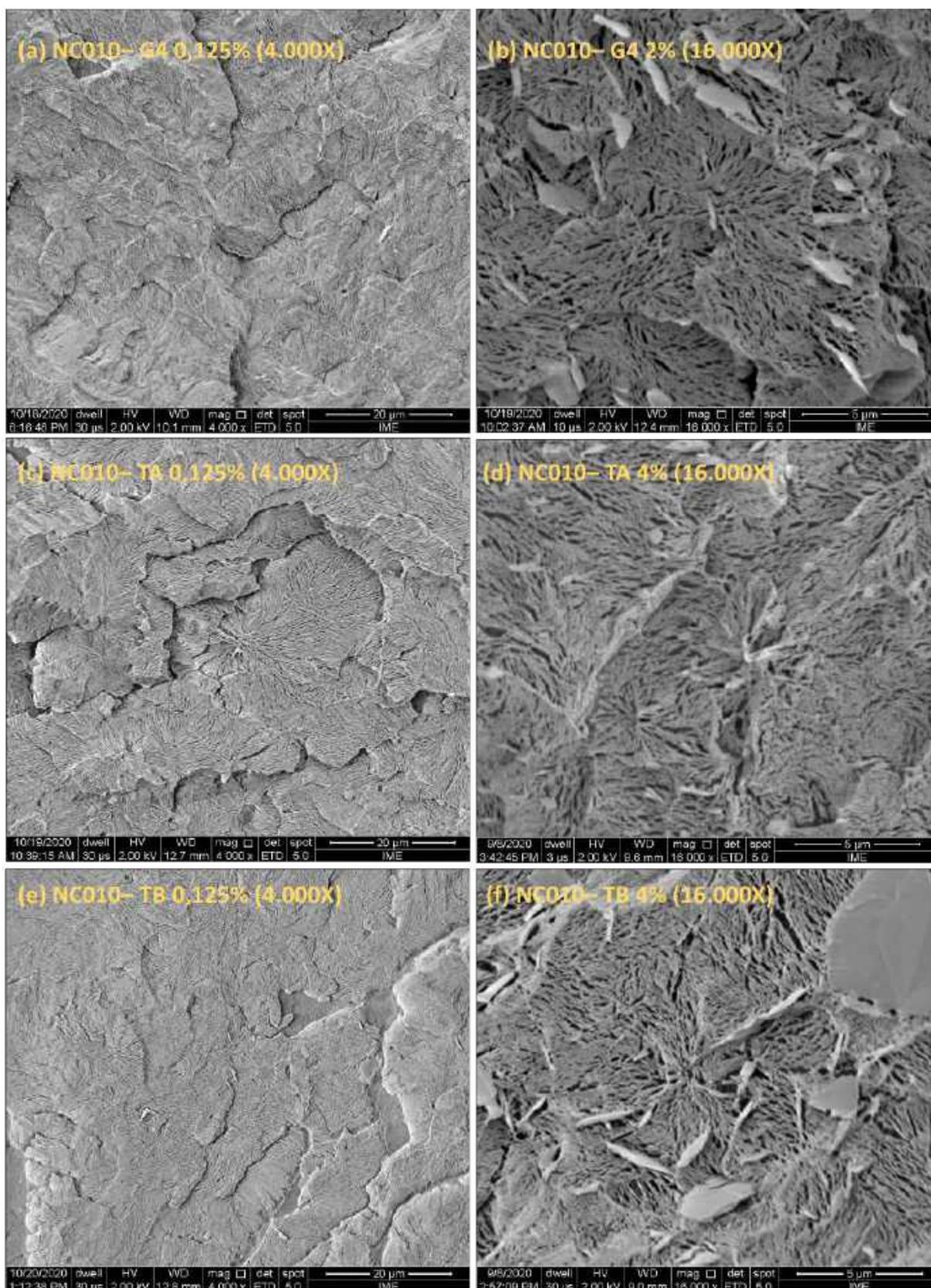


Figura 46 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura criogênica dos compostos extrudados, aumentos de 4.000X e 16.000X.(a) NC-G4 0,125%. (b) NC-G4 2%. (c) NC-TA 0,125%. (d) NC-TA 4%. (e) NC-TB 0,125%. (f) NC-TB 4%.

A Figura 47 mostra o torque médio dos sistemas, conforme tratamento detalhado no Apêndice C. Inicialmente o torque é reduzido a uma taxa mais elevada devido principalmente ao processo de fusão do polímero. Em seguida, o sistema tende a um torque de equilíbrio, se não houver degradação termo mecânica expressiva induzida pelo processamento associado à presença da GNP, como já discutido para o processo P1. A adição de uma carga incompressível tende a elevar o torque de equilíbrio proporcionalmente ao teor de aditivo, devido à redução da mobilidade das cadeias poliméricas. No entanto, pode ocorrer o efeito oposto devido à um efeito de lubrificação.

Para os sistemas NC-G3, NC-G4, NC-TA e NC-TB, que não apresentaram degradação substancial, foi observada elevação do torque proporcionalmente ao teor de aditivo. Entende-se que tiveram redução de torque devido à redução da massa molar os compósitos: NC-G3-0,5% e 1%, NC-G4-4%, NC-TA-0,5% a 4% indo de encontro com demais observações experimentais conforme discutido na análise das superfícies de fratura dos extrudados a baixos aumentos (Figuras 41, 42, 43 e 44).

Para os sistemas BK-G3 e BK-G4, a presença no negro de fumo parece acelerar o processo de redução de torque devido à degradação das cadeias quando comparado ao sistema equivalente sem negro de fumo. Esse comportamento fica evidente para os compósitos BK-G3-0,5%, BK-G3-1% e BK-G4-1% a 4%. Para os sistemas BK-TA e BK-TB acredita-se que a interação do surfactante com o negro de fumo da matriz levou a uma redução de torque por efeito de lubrificação. Como o teor de CB na matriz é fixo, observa-se uma redução maior para a composição de 0,125% e, conforme a quantidade de TA e TB é elevada, o torque é aumentado proporcionalmente tendendo a um comportamento similar ao sistema sem CB. Conforme já observado por ocasião da análise da fratura do extrudado (Figura 43), a presença do CB parece frear o mecanismo de decomposição do surfactante. O efeito de queda constante dos valores de torque que já eram observados a partir de 0,5% TA quando a matriz era NC010, são observados apenas a partir de 2% quando a matriz é BK602. Acredita-se que a decomposição do surfactante acaba afetando as cadeias do polímero tanto pela presença de produtos de degradação com alta reatividade, quanto pela própria exposição da superfície do TA, que devido ao seu menor tamanho de partícula, possui mais defeitos de borda que podem levar a decomposição do POM.

Por fim, alguns trabalhos associam diretamente a redução do torque a uma melhora da processabilidade do material (103, 104). No entanto, para os sistemas estudados nesse trabalho, apenas pequenas alterações do torque a maior ou menor foram observadas em sistemas sem quantidades apreciáveis de degradação. Em todos os sistemas em que houve uma redução contínua severa do torque, um novo processamento que dependa de fusão do material, como injeção, ficou totalmente inviabilizada pela quantidade severa de produtos gasosos gerados durante a refusão. Esse comportamento geral também faz com que os dados de torque possuam uma excelente correlação com os dados gerados pelas análises

termogravimétricas dos compósitos (Figura 48), uma vez que os mesmos mecanismos que levam ao ataque das cadeias poliméricas durante o processamento tendem a ocorrer durante a análise também. Além disso, os sistemas que já sofreram redução da massa molar durante o processamento tendem a ter menor estabilidade térmica.

A Figura 48 mostra as curvas TG e DTG dos compósitos. Os sistemas NC-G3 e NC-G4 tiveram estabilidade térmica ligeiramente superior ao correspondente com matriz BK para a maioria dos sistemas, como esperado pelos demais resultados já apresentados. De forma equivalente ao observado no processo P1, pelos mesmos motivos já discutidos, observa-se que adições de 0,5% e 1,0% de G3 e 4% de G4 levam a uma redução drástica na estabilidade térmica do compósito. Já os compósitos NC-TB e BK-TB apresentaram comportamento semelhante, com os compósitos com matriz NC apresentando estabilidade ligeiramente superior ao correspondente com matriz BK, sendo ambos superiores a da matriz pura. Isso pode ser explicado pela baixa densidade de defeitos de TB aliado ao seu maior tamanho de partícula (largura e espessura de placas).

No entanto, os compósitos BK-TA apresentaram estabilidade superior ao seu equivalente com matriz NC, inferior ao do polímero puro, diferindo do observado para as demais partículas, como já discutido anteriormente.

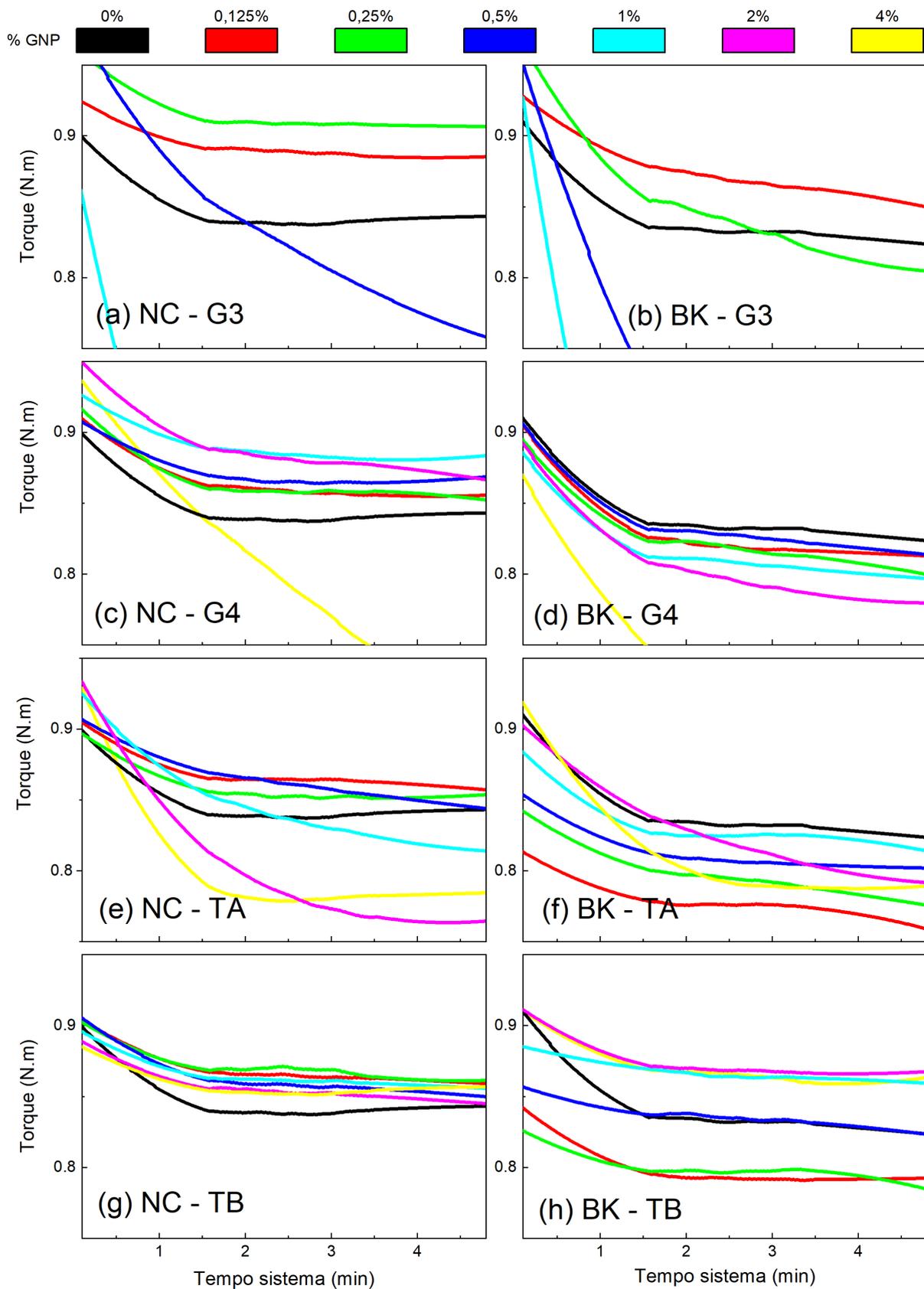


Figura 47 – Compilação do torque médio da mini extrusora em função do tempo de processamento dos compósitos *MATRIZ - GNP* fabricados pelo processo 3 (P3), onde *MATRIZ*  $\in$  {NC, BK} e *GNP*  $\in$  {G3, G4, TA, TB}.

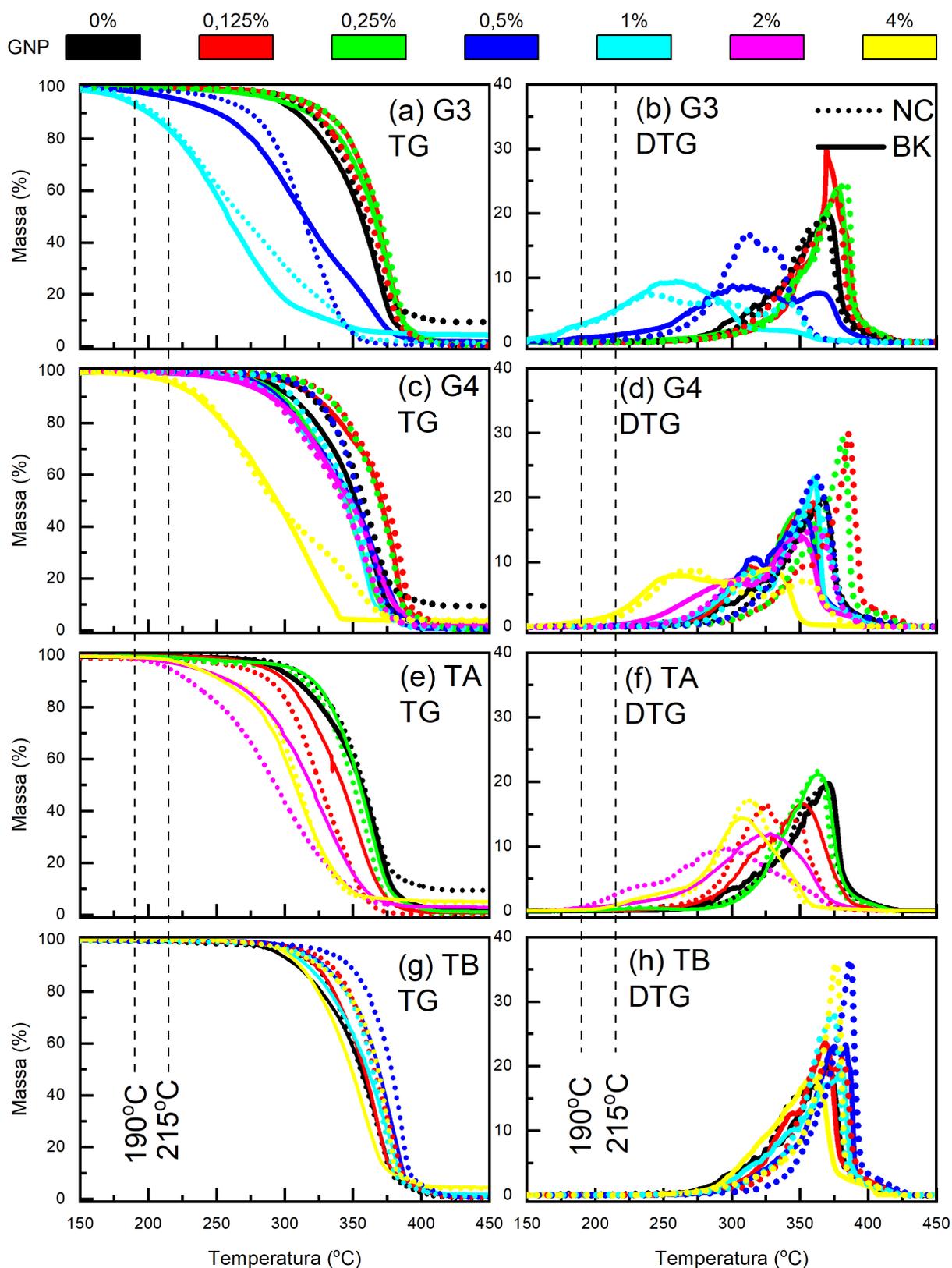


Figura 48 – Matriz NC: linha pontilhada. Matriz BK: linha cheia. (a, b) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP G3. (c, d) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP G4. (e, f) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP TA. (g, h) Curvas TG e DTG dos compósitos com GNP TB.

Nas análises de DSC dos compósitos, as curvas relativas ao primeiro aquecimento das amostras não demonstraram picos em temperaturas próximas a 69°C, que seriam correspondentes à transição da fase ortorrômbica para hexagonal da matriz, o que confirma que a fase hexagonal foi formada pelo processo de solidificação como previsto pela literatura e pelos resultados obtidos no processo P1. A Figura 49 mostra o grau de cristalinidade dos compósitos, calculados através das entalpias de fusão segundo a Equação 4.1. A Figura 50 mostra a temperatura de cristalização (*onset* e pico), assim como a temperatura de fusão e o super resfriamento, definido como a diferença entre o pico de fusão do terceiro aquecimento e o pico de cristalização para todos os sistemas estudados.

Para os compósitos da GNP G3, tanto a evolução do grau de cristalinidade quanto da temperatura de fusão ocorreram como já discutido para o processo P1. Para os demais compósitos, pequenas alterações no grau de cristalinidade e temperatura de fusão médios foram observados. No entanto, a sua relação com o teor de GNP foi inconclusiva devido à dispersão dos dados. Pode-se concluir que todos os compósitos tiveram grau de cristalinidade com mesma ordem de grandeza que a matriz pura, o que é relevante no caso de sistemas baseados em POM visto que muitas de suas propriedades de interesse advêm de sua alta cristalinidade.

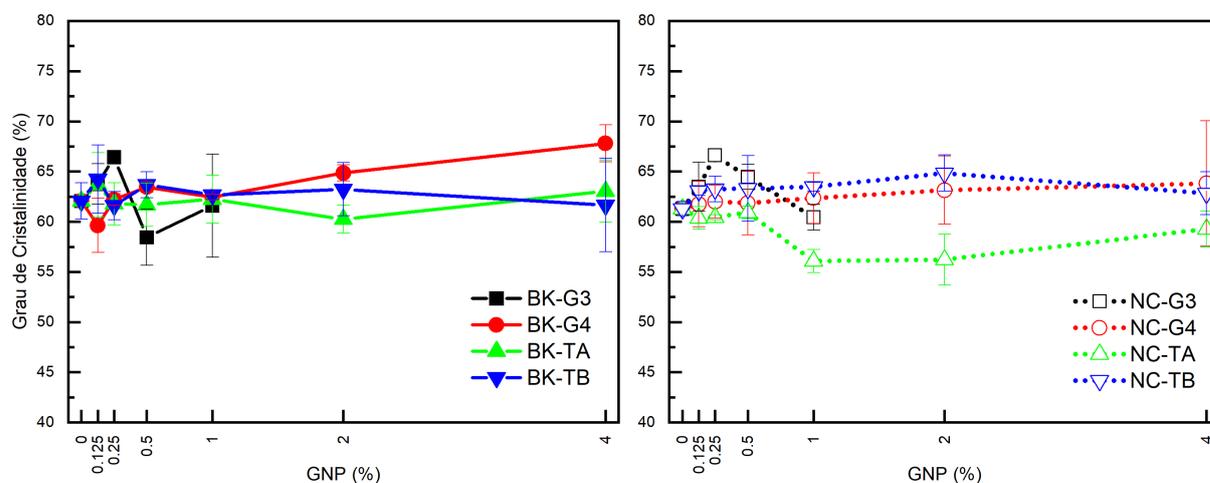


Figura 49 – Grau de cristalinidade dos compósitos em função da fração de GNP.

Como esperado pelos motivos já discutidos para o Processo P1, as quatro partículas parecem atuar como agentes nucleantes para a fase cristalina do polímero, sendo esse efeito muito mais pronunciado para a GNP G3, TA e TB parecem exercer efeito semelhante entre si e inferior a G4, provavelmente devido a maior grafitização de sua superfície e conseqüentemente menor molhabilidade do polímero. Os sistemas com CB parecem ter um efeito de nucleação ligeiramente superior que aqueles correspondentes sem CB, principalmente para as partículas G4, TA e TB o que indica que a presença do CB pode afetar no processo de dispersão das cargas.

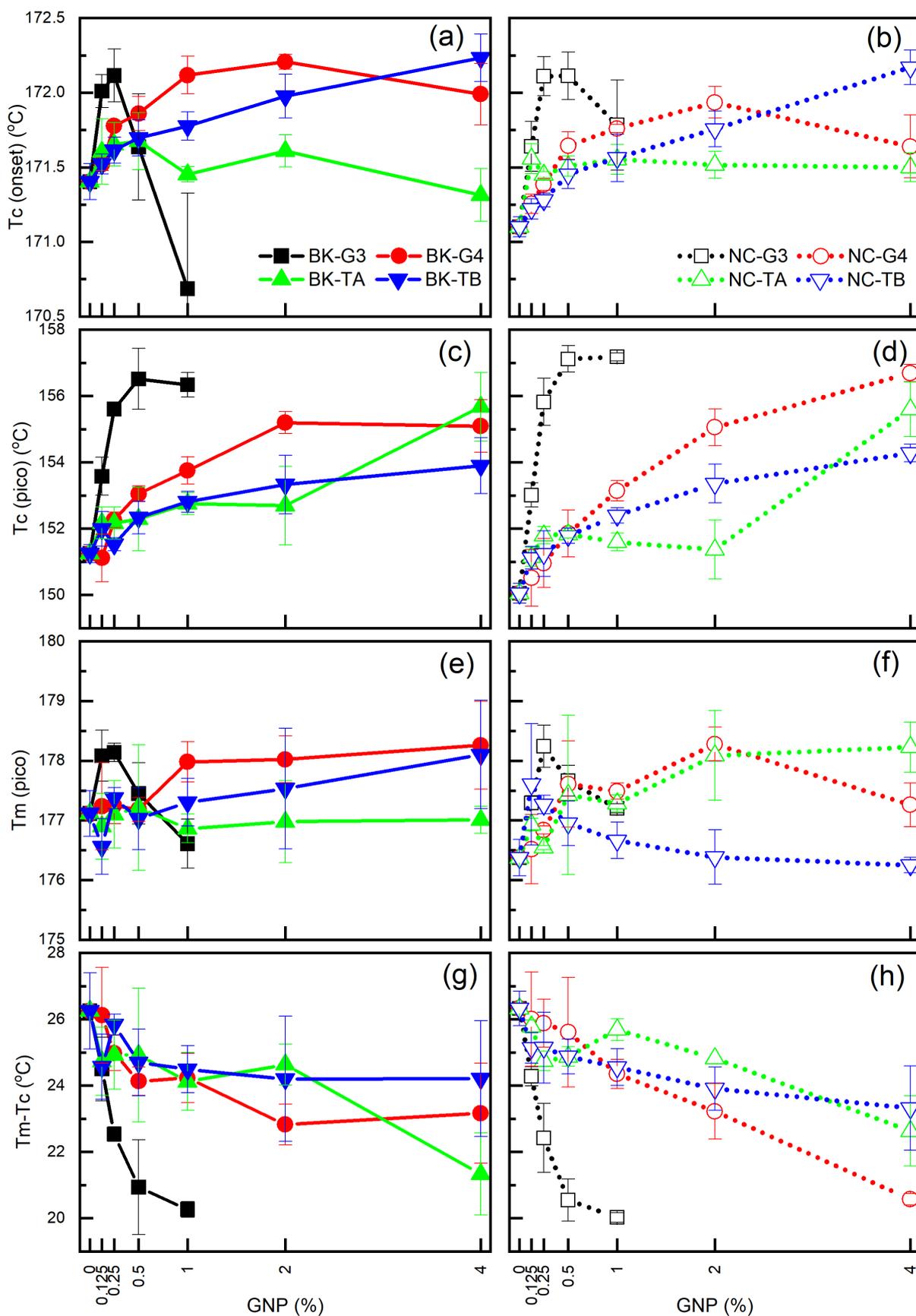


Figura 50 – Temperatura de cristalização (onset) para os compósitos com matriz BK602 (a) e NC010 (b). Temperatura de cristalização (pico) para os compósitos com matriz BK602 (c) e NC010 (d). Temperatura de fusão (pico) para os compósitos com matriz BK602 (e) e NC010 (f). Super resfriamento para os compósitos com matriz BK602 (g) e NC010 (h).

A presença de agentes nucleantes leva a uma redução do tamanho do cristalito o que é, em geral, estudado por microscopia óptica de transmissão com luz polarizada. Nesta técnica, a solidificação de um filme de polímero fundido prensado entre duas lamínulas de vidro é acompanhada e, conforme a fase cristalina é nucleada e passa a crescer, a luz transmitida é desviada gerando regiões com coloração distinta. A utilização dessa técnica para avaliação do processo de nucleação e crescimento de cristais poliméricos depende, portanto, da possibilidade de reprodução em laboratório das condições reais de solidificação, o que nem sempre é possível. Além disso, impurezas no substrato de vidro, ou defeitos como riscos, podem gerar centros de nucleação heterogênea e inserir artefatos na análise (105, 83). No caso específico dos sistemas estudados, a tendência de geração de gases durante a refusão de algumas composições é um complicador a mais para a utilização da técnica. Assim, a observação dos esferulitos formados na superfície das amostras foi realizada simplesmente pela diferença de densidade entre as regiões cristalina e amorfa que gera relevo nos contornos entre as fases. Esse relevo somente é observado uma vez que a solidificação do extrudado é realizada ao ar, sem que mais material seja provido para compensar a contração de solidificação, como ocorre no processo de injeção durante a aplicação de uma pressão de recalque. Em alguns pontos, esse processo leva até mesmo à geração de uma porosidade entre esferulitos vizinhos. Além disso, como esse relevo é em geral muito sutil, é necessário ajustar a espessura da camada de metalização para a mais fina possível para que a superfície não seja observada planificada.

Com isso, as Figuras 51, 52, 53 e 54 mostram algumas micrografias em SEM da superfície lateral dos compósitos fabricados respectivamente com as GNPs G3, G4, TA e TB. Assim como observado nas micrografias em SEM do interior da amostra, observa-se uma morfologia cristalina formada por esferulitos. Em todos os sistemas estudados observa-se, claramente, uma tendência de redução do diâmetro do esferulito com o aumento do teor de aditivo sendo essa redução especialmente expressiva para os compósitos da GNP G3. Isso confirma que as GNPs e o próprio CB atuam como agentes nucleantes para a fase cristalina do polímero, assim como já previsto em função dos resultados obtidos no processo P1 e pelos resultados da análise de DSC.

No entanto, os sistemas NC-G3-0,5% (Figura 51(g)), NC-G3-1%, BK-G3-0,5% (Figura 51(h)), BK-G3-1%, BK-G4-4% (Figura 52(h)), NC-TA-1% (Figura 53(e)) a NC-TA-4% (Figura 53(g)) apresentam uma morfologia distinta, interpretada como o resultado de um efeito mais severo de redução de tamanho de esferulito, gerando sua interpenetração e conseqüente indefinição de seus contornos. Em alguns sistemas são observados também uma formação característica não esferulítica minoritária, que aparenta ser formada pelo empilhamento de lamelas. Para esses sistemas acredita-se que, além do efeito de nucleação, a intensa degradação observada durante o processamento, conforme já discutido para as demais caracterizações, possa estar influenciando a morfologia dos cristais. Para os demais sistemas, a presença do CB parece gerar um efeito de nucleação ligeiramente

superior quando comparado com o sistema equivalente sem o CB, principalmente para as partículas G4, TA e TB. Isso pode significar um efeito aditivo, uma vez que o CB também é um agente nucleante, ou que a interação do CB com as GNPs facilita sua dispersão na matriz. As Figuras 55 e 56 permitem a visualização dessa morfologia distinta com maiores ampliações.

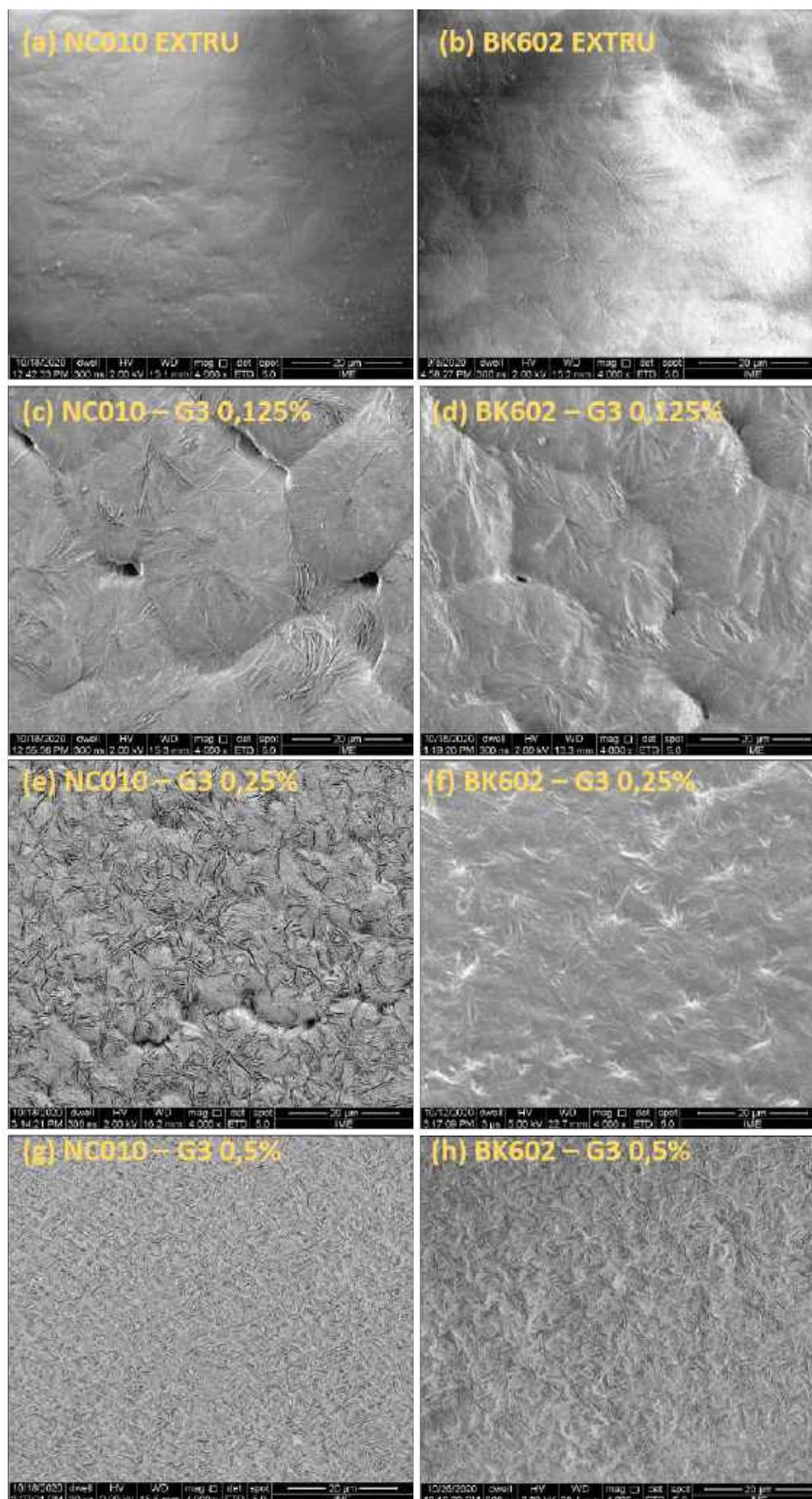


Figura 51 – Micrografias (SEM), com aumento de 4000X, da superfície dos compósitos extrudados (a, c, e, g) NC-G3. (b, d, f, h) BK-G3.

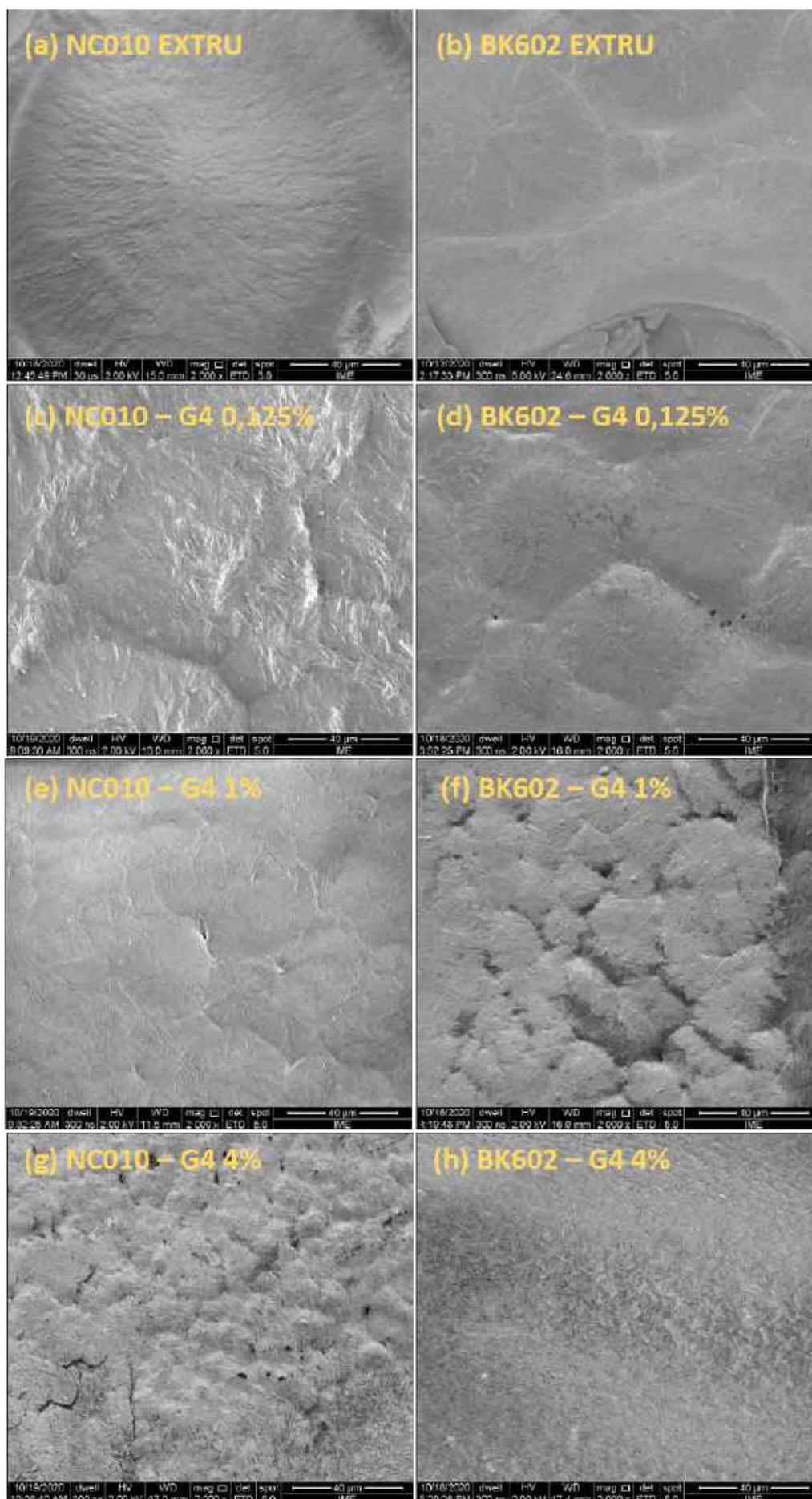


Figura 52 – Micrografias (SEM), com aumento de 2000X, da superfície dos compósitos extrudados (a, c, e, g) NC-G4. (b, d, f, h) BK-G4.

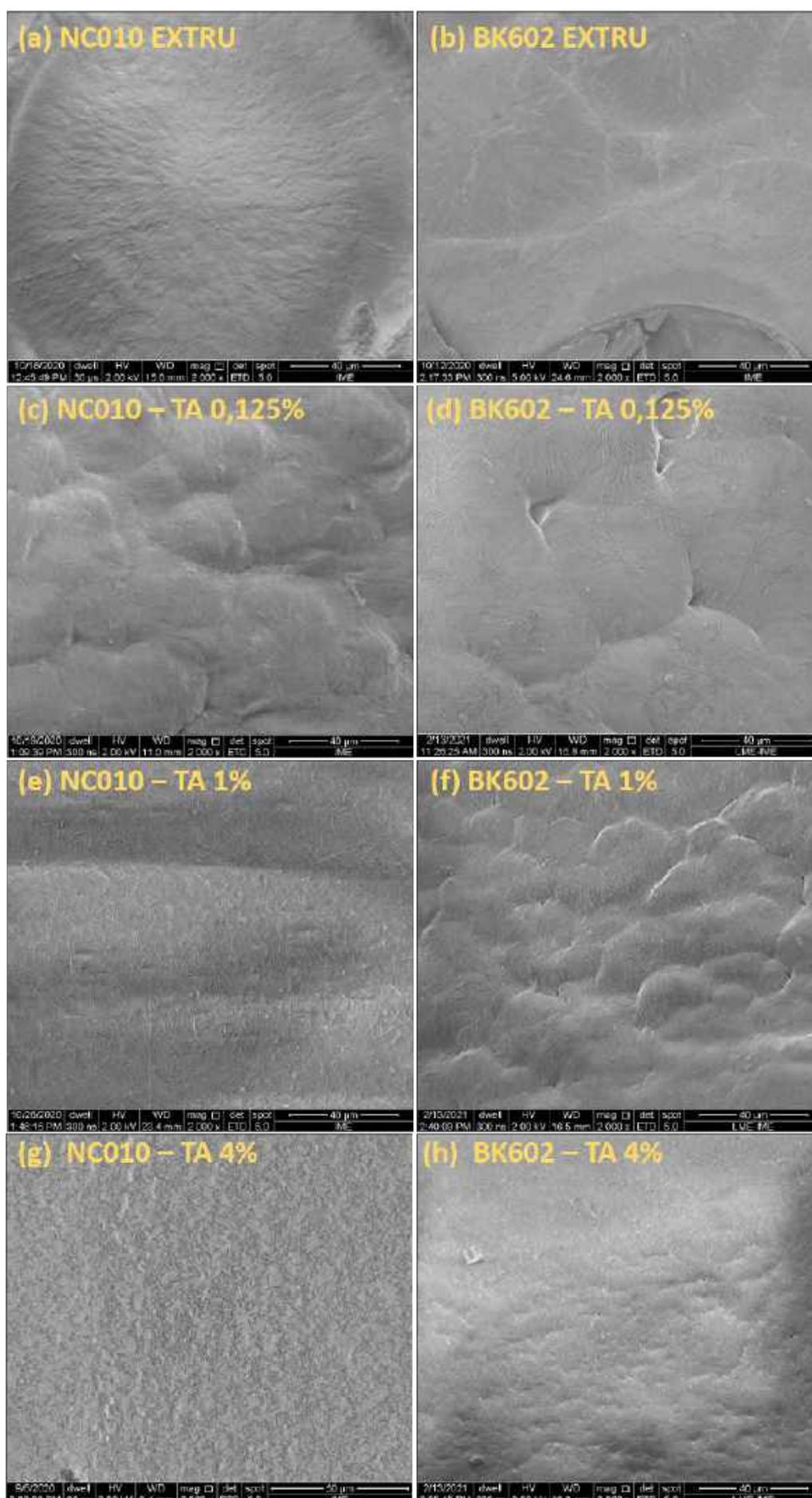


Figura 53 – Micrografias (SEM), com aumento de 2000X, da superfície do compósito extrudado (a, c, e, f) NC-TA. (b, d, f, h) BK-TA.

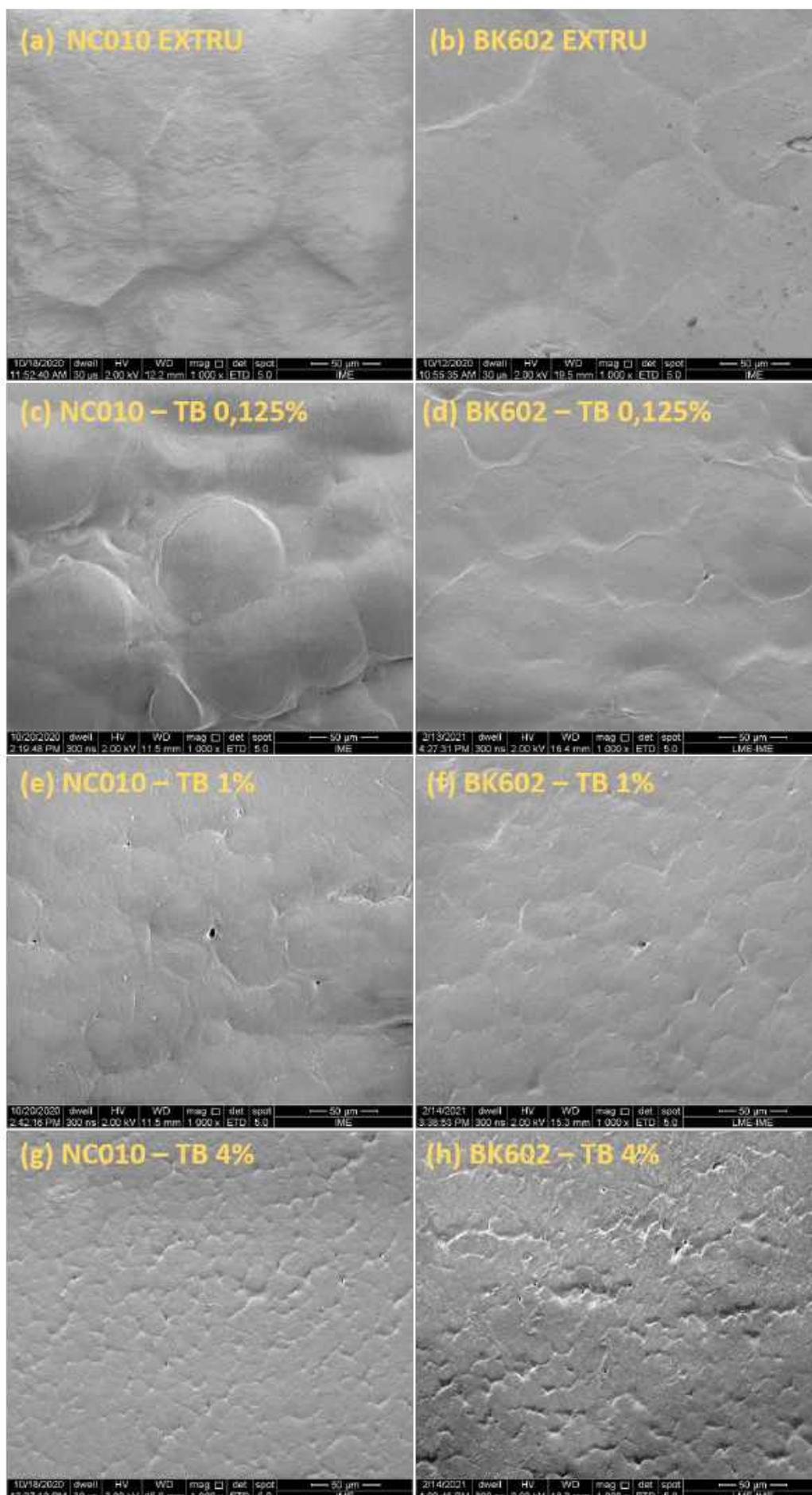


Figura 54 – Micrografias (SEM), com aumento de 1000X, da superfície do compósito extrudado (a, c, e, f) NC-TB. (b, d, f, h) BK-TB.

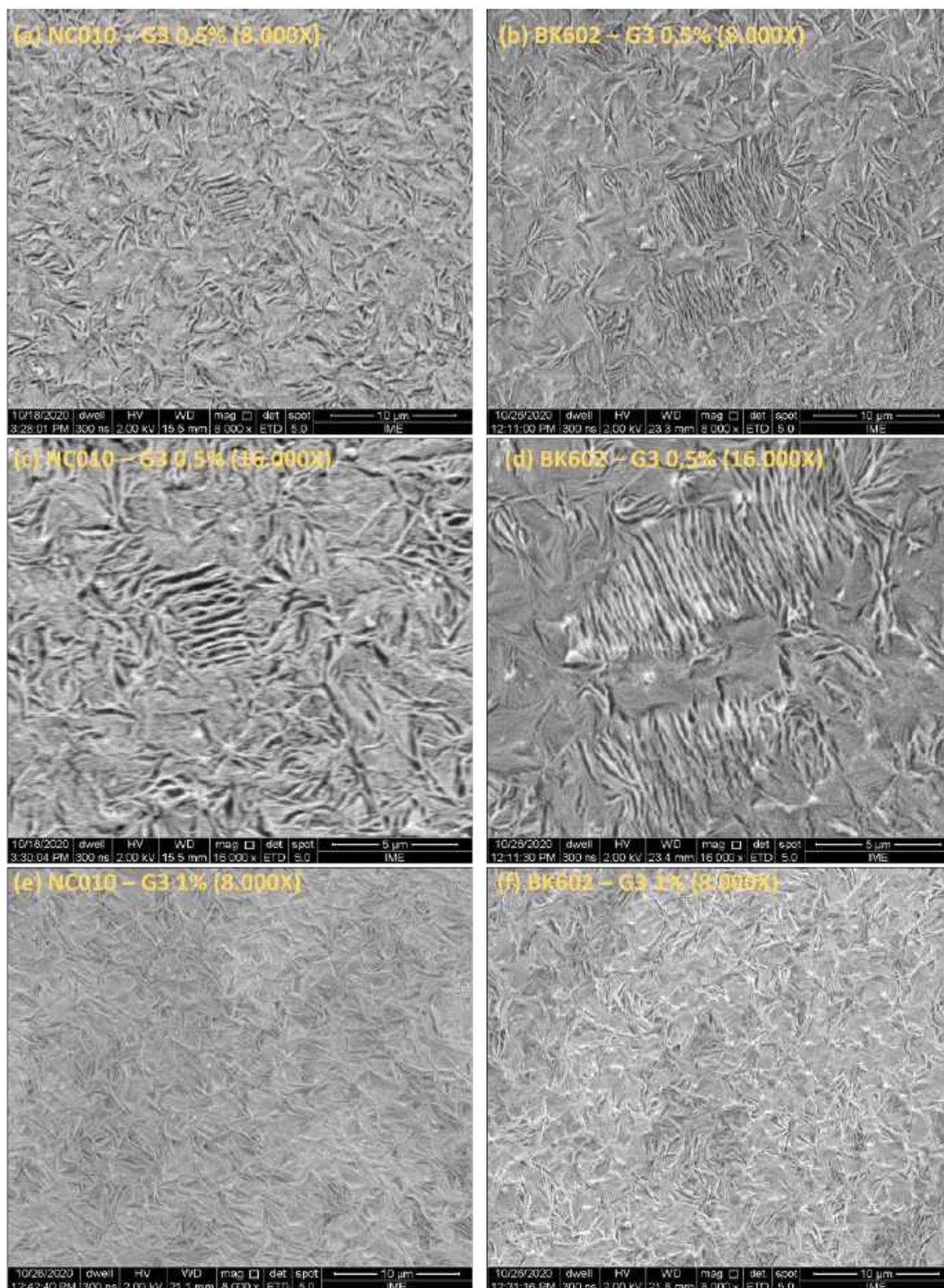


Figura 55 – Micrografias (SEM) da superfície do compósito extrudado (a) NC-G3-0,5% (8.000X); (b) BK-G3-0,5% (8.000X); (c) NC-G3-0,5% (16.000X); (d) BK-G3-0,5% (16.000X); (e) NC-G3-1% (8.000X); (f) BK-G3-1% (8.000X).

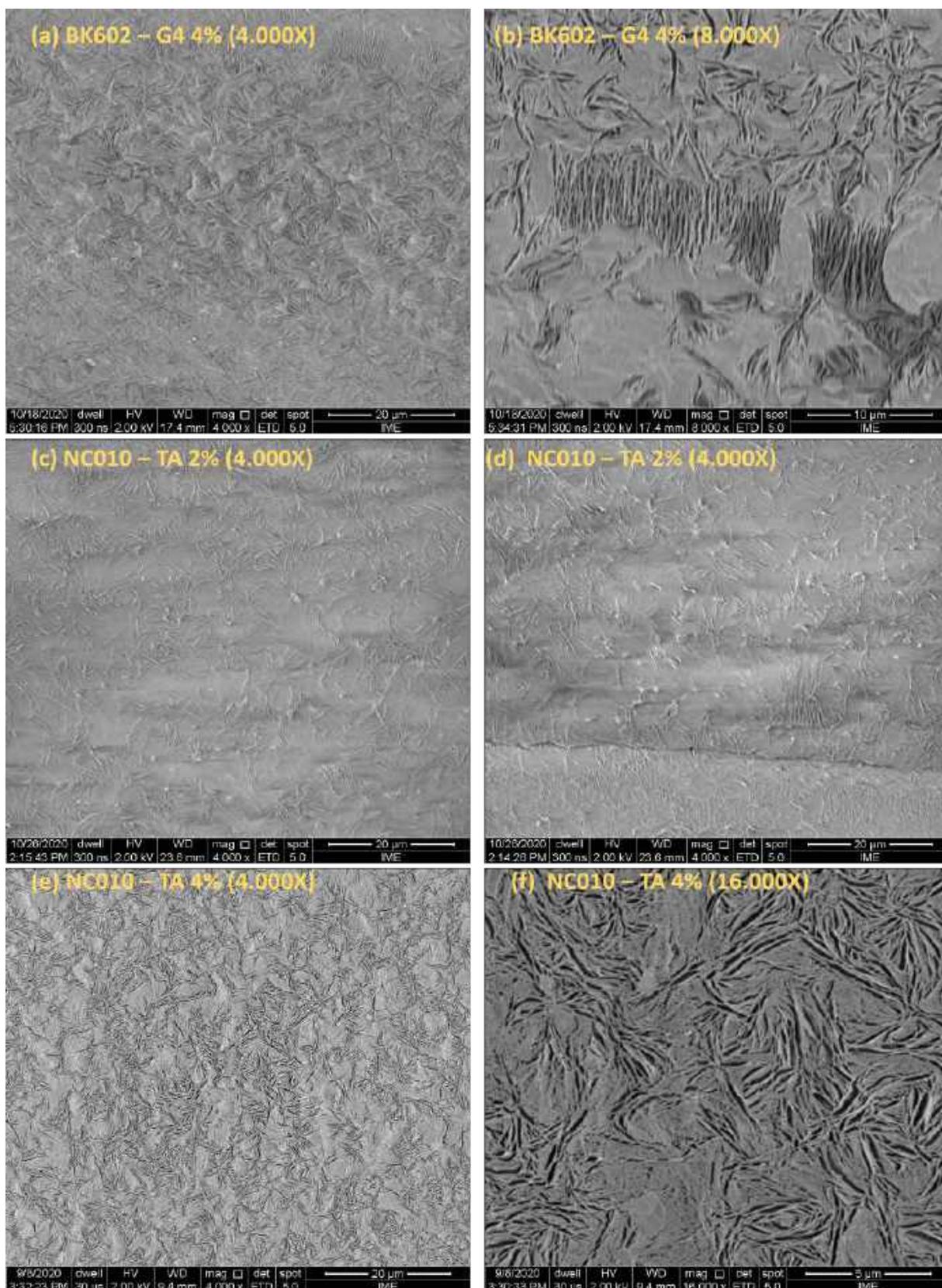


Figura 56 – Micrografias (SEM) da superfície do compósito extrudado (a) BK-G4-4% (4.000X); (b) BK-G4-4% (8.000X); (c) NC-TA-2% (4.000X); (d) NC-TA-2% (4.000X); (e) NC-TA-4% (4.000X); (f) NC-TA-4% (16.000X).

## 5.3 Caracterização dos NCs após etapa de injeção

As caracterizações dos compósitos já injetados no formato final serão descritas a seguir.

### 5.3.1 Injeção conforme Processo 1

Conforme resumido na Tabela 10, através do processo preliminar P1, apenas foram fabricadas amostras utilizando a matriz BK602 (com negro de fumo) e as partículas G3 e G4. As extrusões foram realizadas com até 2,00% de cada GNP. Porém, devido ao intenso processo de degradação observado durante o processamento, a injeção só foi possível para compósitos com no máximo 1,000% de G4 e 0,25% de G3.

Os espectros Raman e ATR FTIR do polímero e compósitos mostrados na Figura 57 tiveram suas bandas identificadas conforme Tabela 17. Apesar de os espectros Raman das fases ortorrômbica e hexagonal serem distintos, os para os componentes ECC e FCC na rede hexagonal são idênticos na faixa entre 200 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ , diferindo apenas por uma banda da forma ECC de fraca intensidade e difícil detecção que ocorre em torno de 140  $\text{cm}^{-1}$  (106). Assim, por meio da espectroscopia Raman não foi possível detalhar se as amostras possuem estrutura predominantemente ECC ou FCC, mas foi possível confirmar que o polímero e compósitos possuem estrutura hexagonal. Além disso, foram identificadas nos compósitos as bandas D, G e 2D com crescentes intensidades devido à incorporação das GNPs na matriz. As bandas D (sobreposta às bandas 1343 e 1397), G e 2D se mostraram mais intensas para a GNP G3 quando comparadas a iguais teores da GNP G4 o que indica mais uma vez sua melhor dispersão.

Os espectros ATR FTIR (Figura 57) mostraram uma banda intensa em aproximadamente 900  $\text{cm}^{-1}$ , que foi atribuída a presença de cristais de cadeia estendida na superfície da amostra. No entanto, a banda em torno de 1140  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à estrutura FCC, também é observada, mostrando que a morfologia FCC também se encontrava presente na amostra. Observou-se que a banda característica do ECC em 900  $\text{cm}^{-1}$  sofreu redução de intensidade e alargamento para menores números de onda conforme é adicionado a GNP, sendo possível observar em alguns casos a divisão em duas bandas. Esse efeito foi novamente mais pronunciado para a GNP G3 do que para a GNP G4. Meng et al.(67) observaram efeito semelhante em compósitos POM/GO e POM/GO-funcionalizado e o atribuíram à presença de ligações de hidrogênio entre carga e matriz. No entanto, conforme discutido no item 3.4, a morfologia e fração dos cristais ECC e FCC em uma amostra de POM são altamente dependentes da história térmica e mecânica, além das condições de cristalização do polímero, sendo necessário ter cautela ao atribuir esse efeito à presença de interações entre carga e matriz.

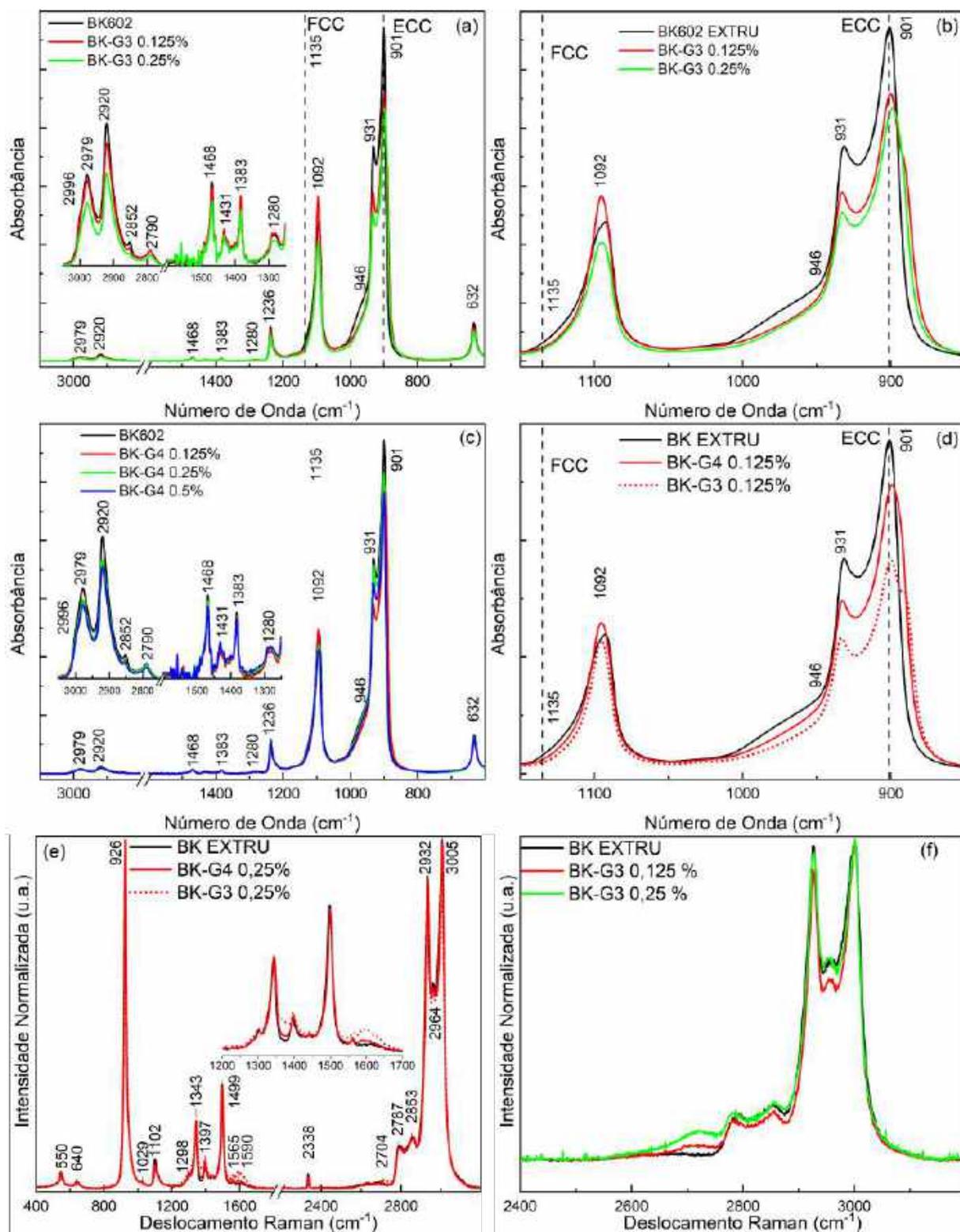


Figura 57 – Espectros dos nanocompósitos (a) ATR-FTIR, BK-G3. (b) Detalhe ATR-FTIR, BK-G3. (c) ATR-FTIR, BK-G4. (d) Detalhe ATR-FTIR, BK-G3 e BK-G4 0,125%. (e) Detalhe Raman BK-G3 e BK-G4 0,25%. (f) Raman BK-G3 0,125% e 0,25%.

Tabela 17 – Atribuição das bandas principais de FTIR e Raman do BK, BK/G3 e BK/G4.

FTIR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
2996 sh	3004 s	$\nu_s(\text{CH}_2)$	(106)
2979 m	b.	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	(44)(106)
b.	2964 m	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	(106)
2920 m	2931 s	$\nu_s(\text{CH}_2)$	(44)(106)
2852 vw	2852 w	-	(106)
2790 vw	2789 w	-	(106)
b.	2700	Banda 2D GNP G3 e G4	
b.	1590	Banda G GNP G3 e G4	
b.	1499s	$\delta(\text{CH}_2)$	(2)(44)(106)
1468 w	b.	$\delta(\text{CH}_2)$	(44) (2)
1431 vw	1440 vw	$\omega(\text{CH}_2)$	(44)(106)
1383 vw	1397 w	$\omega(\text{CH}_2)$	(2)(106)
c.	1342 m	$\tau(\text{CH}_2)$	(2)(106)
1280 vw	1301 vw	$\tau(\text{CH}_2)$	(44)(106)
1236 m (ECC/FCC)	b.	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{COC}) + \nu_s(\text{COC})$	(44)(106)(46)
<b>1135 w sh (FCC)</b>	b.	$\rho(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{COC})$	(106)(46)
1092 vs (ECC/FCC)	1102 w	$\nu_{as}(\text{COC}) + \delta(\text{OCO})$	(44)(106)(46)
b.	1029 vw		(106)
(946 m sh)	b.	$\nu_s(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2)$	(43)(46)
b.	926 vs	$\nu_{as}(\text{COC}) + \delta(\text{CH}_2)$	(106)
931 s (ECC/FCC)	b.	$\nu_a(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2)$	(43)
<b>901 vs (ECC)</b>	b.	$\nu_{as}(\text{COC}) + \rho(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH})$	(43)(46)
632 m (ECC/FCC)	640 w	$\delta(\text{OCO})$	(46)(44)(106)
a.	550 w	$\delta(\text{OCO}) + \delta(\text{COC})$	(2)(44)(106)

a. Não medido por limitação do equipamento/técnica; b. proibida; c. não observada (ECC) Forma de cristal de cadeia estendida (FCC) Forma de cristal de cadeia dobrada.  
vs: muito forte (*very strong*); s: forte (*strong*); m: média (*medium*);  
w: fraca (*weak*); vw: muito fraca (*very weak*); sh: ombro (*shoulder*);  
 $\nu_s$ : estiramento simétrico;  $\nu_{as}$ : estiramento assimétrico;  $\rho$ : rotação (*rock*);  $\tau$ : torção (*twist*);  
 $\delta$ : dobramento angular ou tesoura (*bend* ou *scissoring*);  $\omega$ : balanço (*wagg*).

A Figura 58 mostra os difratogramas dos nanocompósitos em comparação com o do polímero puro e a Tabela 18 resume o grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), largura a meia altura (FWHM) dos picos (100) e (105) e as intensidades relativas dos picos das direções (105) e (111) com relação do pico (100) da matriz (mais intenso). Todas as amostras apresentaram visualmente grande orientação preferencial do plano (100) e pequena fração de fase amorfa correspondente a um discreto halo sobreposto ao pico principal, o que corresponde a um grau de cristalinidade calculado da ordem de 75% para todos os compósitos. Fisicamente, segundo (83), uma vez que o plano (100) é paralelo ao eixo c do cristal (detalhe Figura 58), que também é o eixo das cadeias, a reflexão (100) fornece informação da orientação das cadeias. Além disso, a FWHM do pico (100) está relacionada ao tamanho do cristalito na direção perpendicular ao eixo das moléculas. O pico em  $2\theta=40,2^\circ$  corresponde à difração dos planos (105) da estrutura cristalina. A direção perpendicular a esse conjunto de planos está inclinada em  $41,8^\circ$  com relação ao eixo das moléculas e, conseqüentemente, a FWHM

do pico (105) está relacionada ao tamanho do cristalito na direção paralela ao eixo das moléculas (83). O pico principal (100) sofreu um alargamento crescente com o aumento do teor de aditivo, indicando uma redução do tamanho de cristalito decorrente do efeito de agente nucleante da GNP, conforme constatado nas análises de DSC. O segundo pico mais intenso, relativo ao plano (105), foi o que sofreu maior aumento de intensidade relativa acompanhada de um leve estreitamento indicando que esse plano foi privilegiado com a presença da carga, gerando domínios cristalinos maiores ou em maior quantidade.

Não foi possível observar o pico (002) da GNP G3 em seus nanocompósitos o que é mais um indício de sua boa dispersão na matriz. No entanto, os picos podem não ter sido resolvidos devido à pequena fração de GNP G3 utilizada. Já nos nanocompósitos da GNP G4 foi possível distinguir claramente o pico correspondente aos planos (002) da GNP G4 para todas as composições, o que indica que parte da carga não sofreu esfoliação e permaneceu na forma de plaquetas espessas o suficiente para exibirem regularidade cristalina.

A Figura 59 mostra as partes reais e imaginárias de  $\epsilon$  e  $\mu$ ,  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  para os nanocompósitos BK/G3 e BK/G4. Observa-se que a  $\mu'$  foi praticamente igual a um enquanto  $\mu''$  foi nula para todos os compósitos, indicando que os mesmos não são magnéticos. Assim, os efeitos observados advém da alteração apenas de  $\epsilon$ , que apresenta tendência de crescimento com a adição de ambas as cargas. Observa-se que  $\epsilon'$  é muito mais afetada que  $\epsilon''$ , que permanece muito próximo de zero. Além disso, observa-se que as duas cargas possuem a capacidade de elevar a capacidade de blindagem contra EMI, principalmente pelo mecanismo de reflexão, uma vez que o aumento da SE foi maior para maiores concentrações de reforço, ainda que de forma discreta.

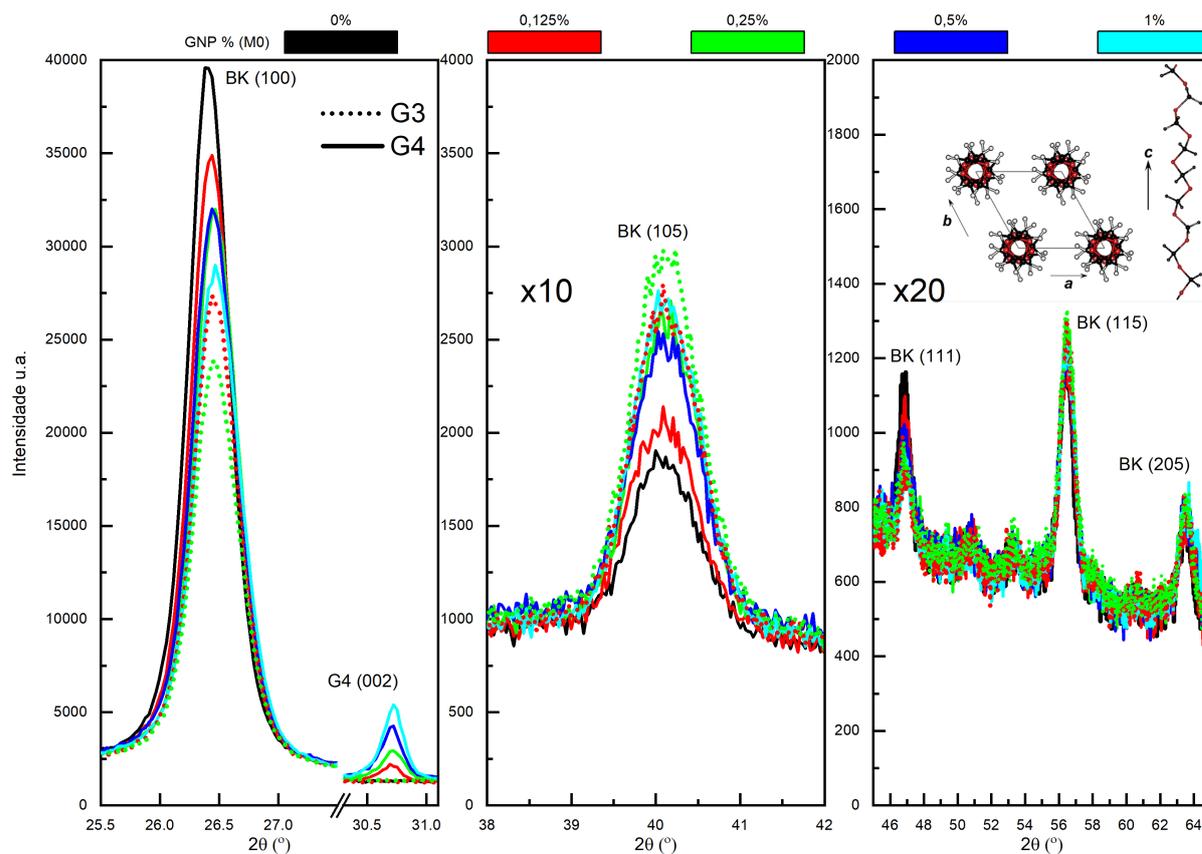


Figura 58 – Difratoogramas do POM e dos nanocompósitos BK-G3 e BK-G4. Detalhe: representação esquemática das direções cristalográficas do POM hexagonal, modelo de hélice 9/5 (42).

Tabela 18 – Dados dos difratogramas ( $\text{Co } \kappa_\alpha$ ) dos nanocompósitos após etapa de injeção e amostras de controle.

$2\theta$		(100) $\approx$ 26,6	(105) $\approx$ 40,2	(111) $\approx$ 47	(115) $\approx$ 56,8	
	$\chi_c$ (%)	FWHM ( $^\circ$ )	FWHM ( $^\circ$ )	$\frac{I}{I_0}$ (%)	$\frac{I}{I_0}$ (%)	
BK602	76.05	0.438	1,01	5.668	1.607	3.550
BK-G3 0,125%	76.10	0.476	0.99	15.003	1.183	5.018
BK-G3 0,25%	77.73	0.486	0.97	18.690	0.931	6.436
BK-G4 0,125%	76.90	0.462	1.00	7.804	1.204	3.978
BK-G4 0,250%	74.69	0.458	0.91	11.153	0.962	4.709
BK-G4 0,5%	75.24	0.470	0.96	10.563	1.707	4.559
BK-G4 1%	73.63	0.483	0.98	13.934	0.860	4.796

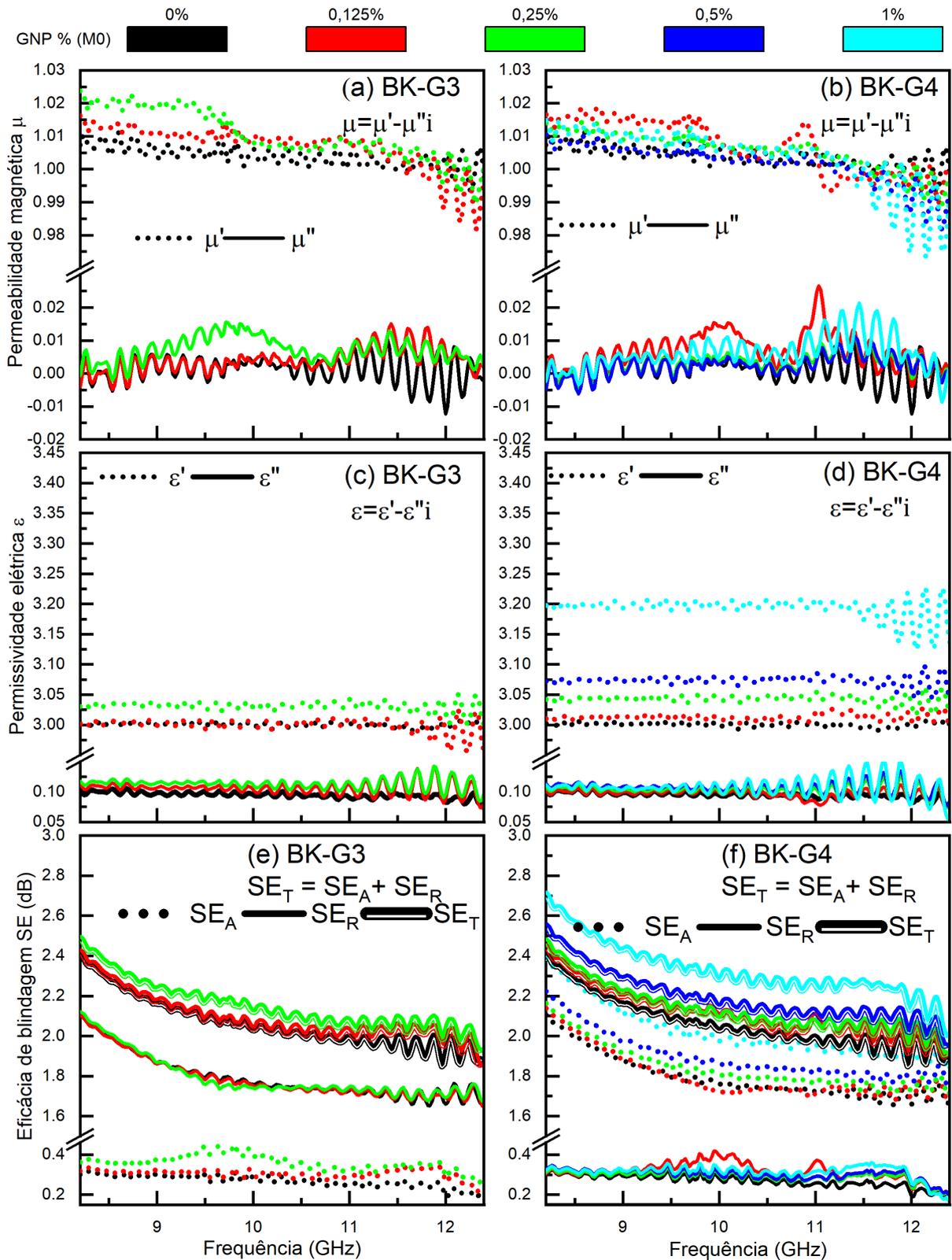


Figura 59 – Parte real e imaginária da permeabilidade magnética dos nanocompósitos BK/G3 (a) e BK/G4 (b). Parte real e imaginária da permissividade elétrica dos nanocompósitos BK/G3 (c) e BK/G4 (d).  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos nanocompósitos BK/G3 (e) e BK/G4 (f). Processo P1.

### 5.3.2 Injeção conforme Processo 3

Através do processo definitivo (Processo 3, Tabela 11) foram fabricadas amostras utilizando as matrizes NC010 (sem negro de fumo) e BK602 (com negro de fumo) e as partículas G3, G4, TA e TB. As extrusões foram realizadas com até 1,00% de G3 e 4% de G4, TA e TB. Porém, devido ao intenso processo de degradação observado durante o processamento de alguns sistemas, a injeção só foi possível para compósitos com no máximo 0,25% de G3 com matriz BK602, 0,5% G3 com matriz NC010 e 2,0% de G4.

Conforme explicitado no item 5.3.1, apenas pequenas variações nas propriedades elétricas e de blindagem foram obtidas nos sistemas fabricados pelo processo P1 devido principalmente à pequena quantidade de carga incorporada. O processo definitivo P3 levou a uma variação substancial nas propriedades elétricas e de blindagem avaliadas, o que é uma consequência direta da microestrutura dos compósitos, propriedades intrínsecas das cargas e mecanismos de interação entre as GNPs e o POM. Muitos desses aspectos foram discutidos nos itens 5.2.1 e 5.2.2 e são complementados a seguir.

As Figuras 60 e 61 mostram a superfície de fratura de algumas amostras respectivamente da GNP G3 e das GNPs G4, TA e TB. Observa-se que a morfologia dos compósitos, após a etapa de injeção, se mostrou muito similar a dos extrudados (item 5.2.2), onde foi observado um claro efeito de redução de tamanho de esferulito para todas as partículas e proporcional ao teor de carga, além da presença de uma segunda fase grafitica com morfologia planar em função do tipo e quantidade de GNP. Acredita-se que esse processo levou também a uma redução do tamanho dos cristalitos, não somente pelo efeito de nucleação que reduz o esferulito como um todo, mas também pelo eventual posicionamento de partículas rígidas, que não participaram do processo de nucleação, perpendicularmente a direção de crescimento das lamelas, bloqueando assim sua evolução. Esse efeito parece ser mais relevante nos compósitos da GNP TB (Figura 61(e,f)) quando comparados com os compósitos das GNPs G4 (Figura 61(a,b)) e TA (Figura 61(c,d)) o que está relacionado tanto com seu maior tamanho de partícula quanto com a seu menor efeito de nucleação, o que faz com que menos partículas fiquem retidas e isoladas no centro dos esferulitos. Pode se observar também que as partículas de TA e TB possuem maior tendência de alinhamento na direção do fluxo de injeção do que as partículas de G4.

A Figura 62 mostra as direções de corte e fratura realizadas nos guias de onda fabricados utilizando respectivamente os moldes 1 e 2. As simulações de fluxo nos diferentes guias de onda, ainda com o galho e cantos arredondados, mostra o campo de pressão e o vetor velocidade (maiores detalhamentos Apêndice B). Como pode ser visualizado na Figura 63, para os dois tipos de molde, houve um alinhamento claro das partículas de TB na direção dos vetores de velocidade do fluxo de injeção simulado. Além disso, a morfologia das partículas de TB aparentam ser muito similares à da GNP TB em pó (Figura 25), o que indica que o processo provavelmente não levou à redução de tamanho lateral (fratura)

ou agregação das placas de forma visível, apenas promoveu a sua dispersão na matriz.

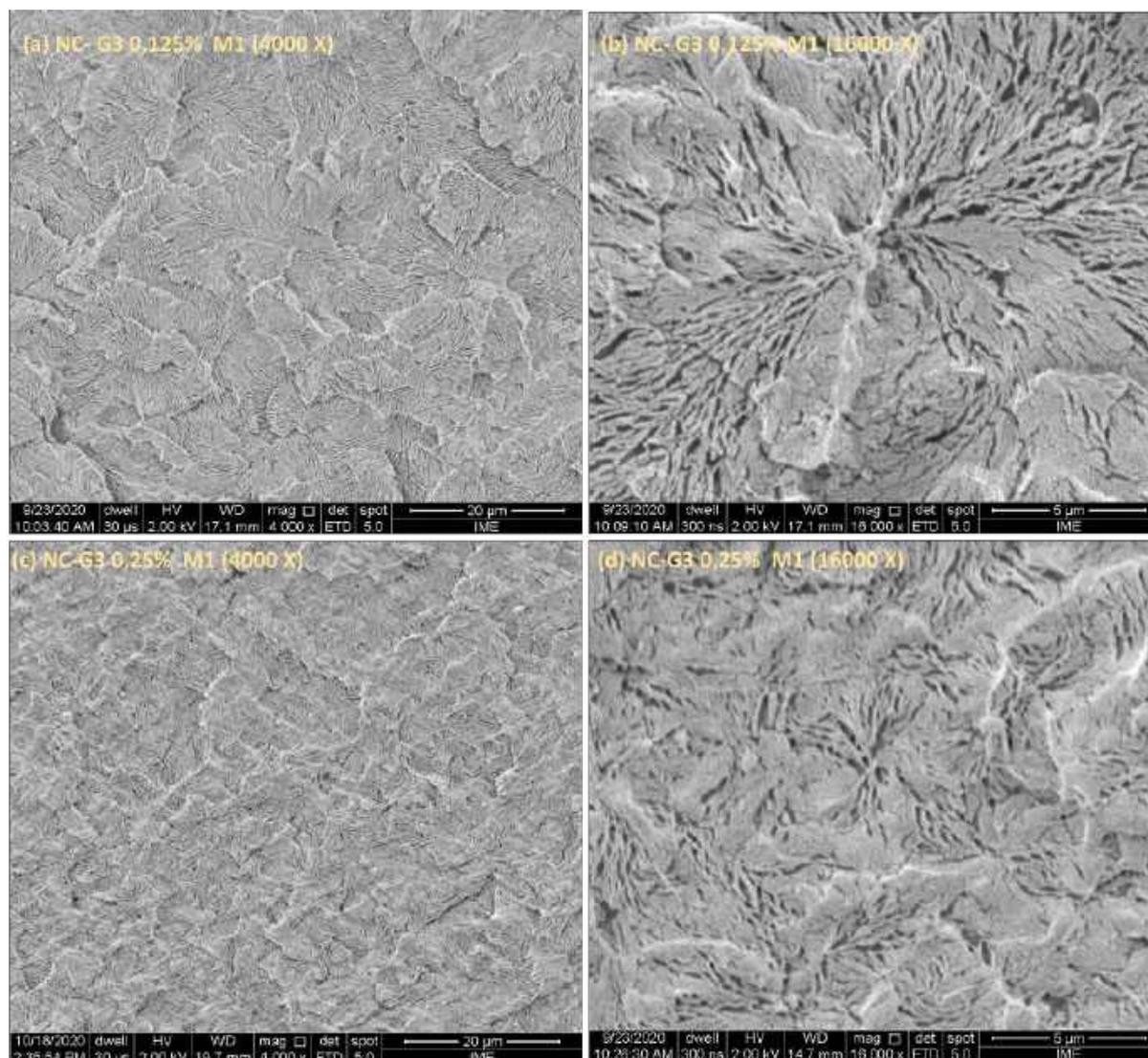


Figura 60 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura dos compósitos NC-G3 injetados molde M1: **(a)** 0,125% (4000 X); **(b)** 0,125% (16000 X); **(c)** 0,25% (4000 X) e **(d)** 0,25% (16000 X).

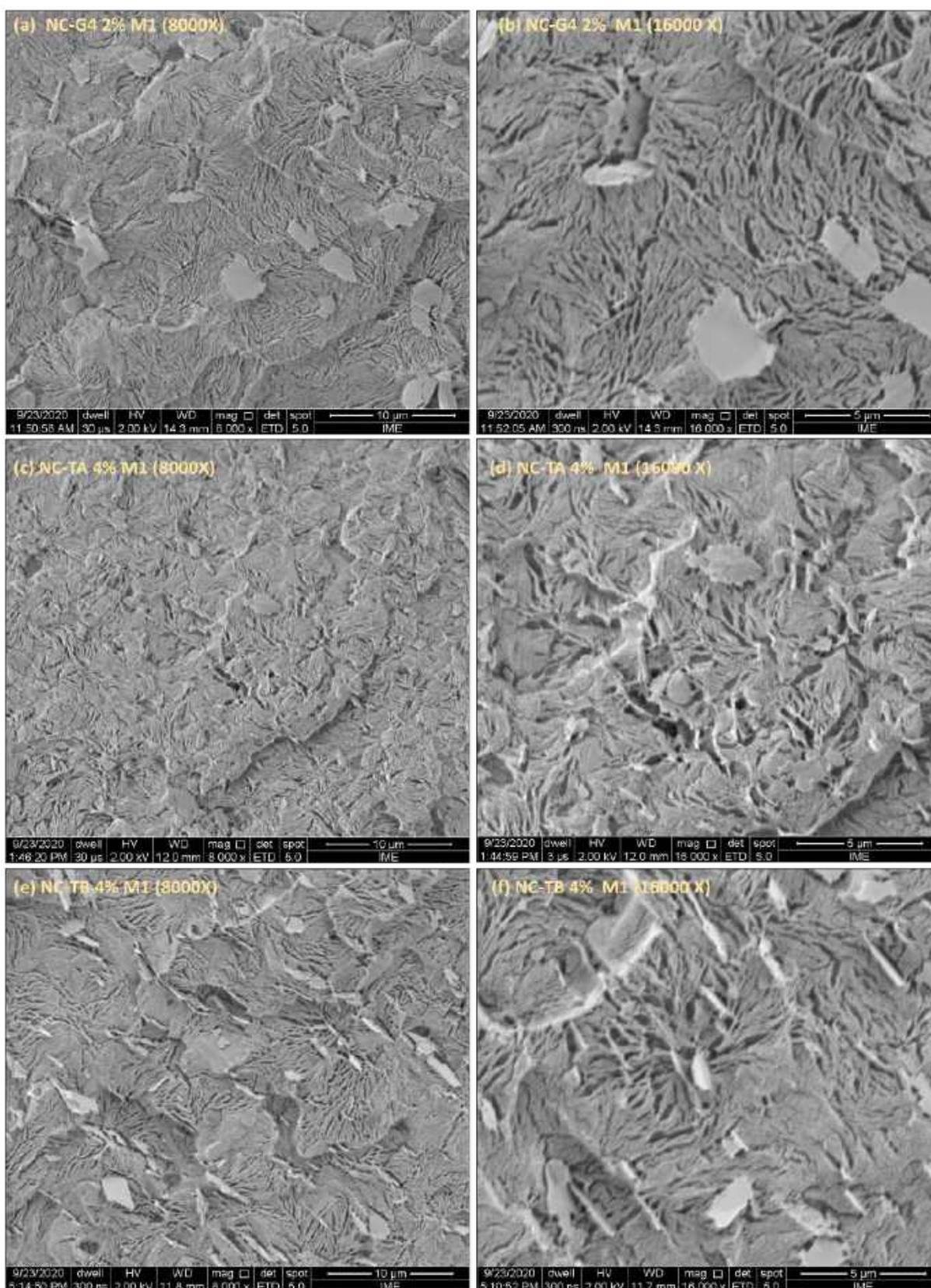


Figura 61 – Micrografia (SEM) da superfície de fratura dos compósitos NC injetados molde M1: (a) G4 2% (8000 X); (b) G4 2% (16000 X); (c) TA 4% (8000 X); (d) TA 4% (16000 X); (e) TB 4% (8000 X); (f) TB 4% (16000 X).

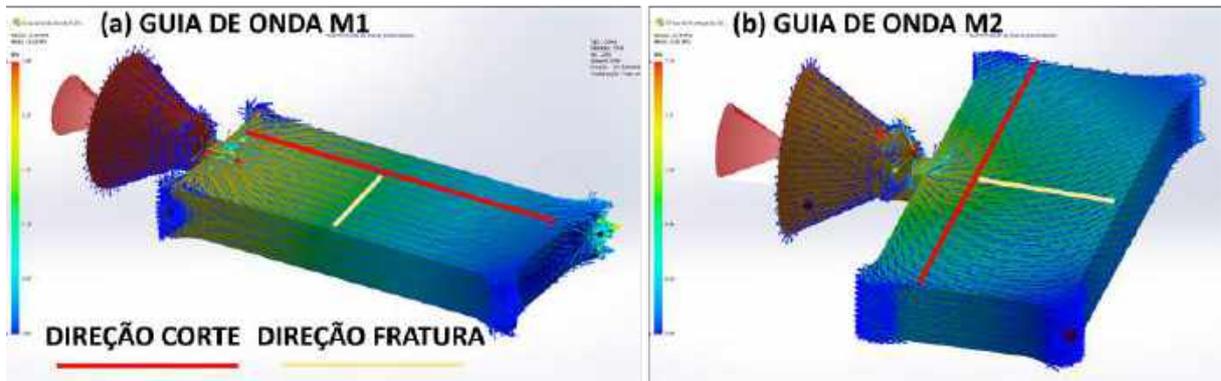


Figura 62 – Geometria e simulação de fluxo de injeção do guia de onda fabricado pelo molde 1 (a) e molde 2 (b), indicando as direções de corte e da fratura criogênica.

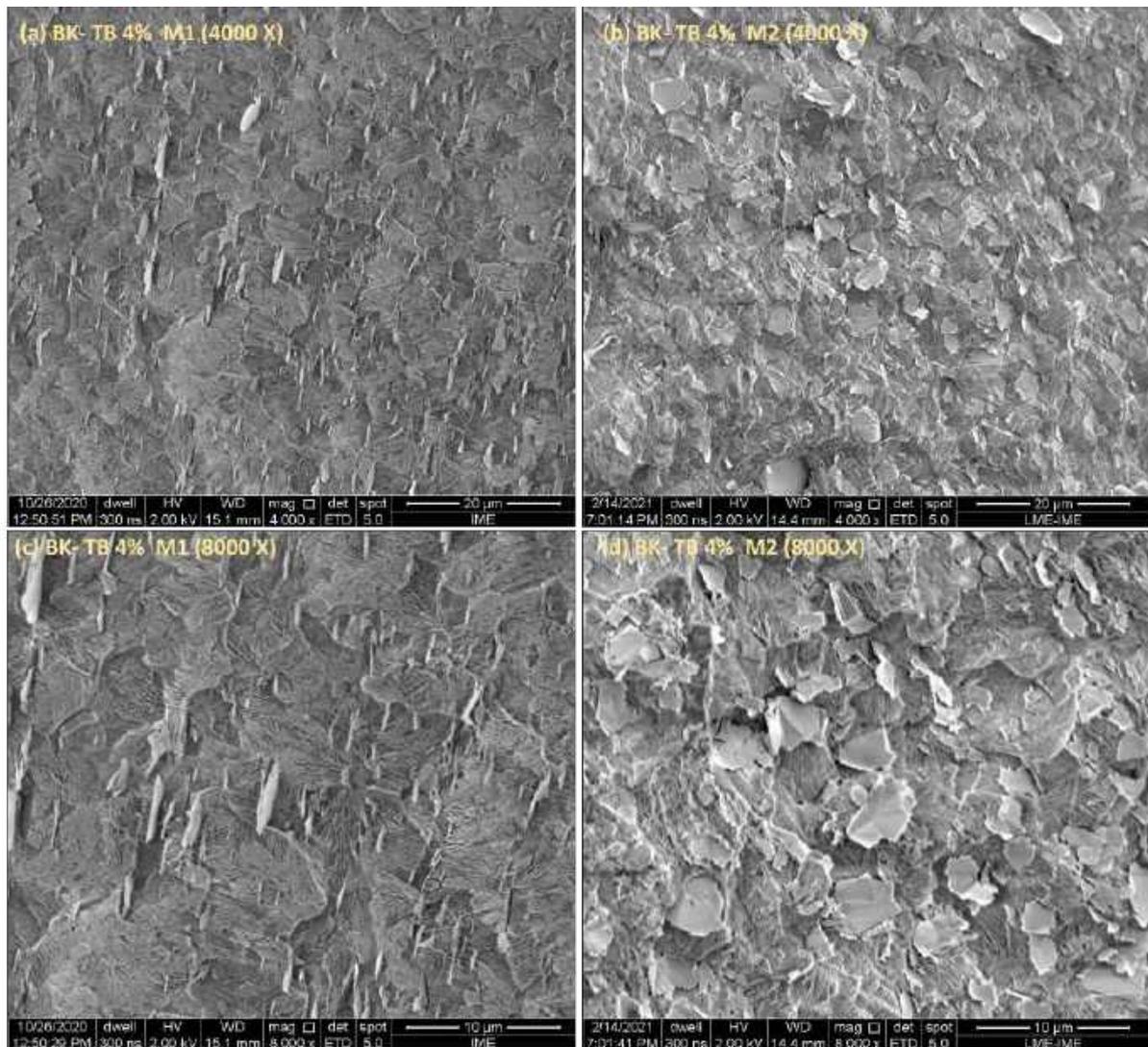


Figura 63 – Micrografia (SEM) compósito BK-TB 4% M1 (4.000X) (a) e 8000X (c). Micrografia (SEM) compósito BK-TB 4% M2 (4.000X) (b) e 8000X (d).

As análises realizadas nos compósitos extrudados (item 5.2.2) e as micrografias (SEM) dos compósitos injetados sugerem que tanto o efeito de nucleação quanto o efeito do direcionamento das cargas na direção do fluxo afetam o processo de cristalização do polímero e, conseqüentemente, sua textura avaliada por XRD (técnica  $\theta$ - $2\theta$  acoplado). As Figuras 64 e 65 mostram, respectivamente, os difratogramas dos compósitos com matriz NC010 e BK602 normalizados pelo pico mais intenso. Enquanto a posição dos picos depende da estrutura cristalina, sua intensidade depende principalmente da ordem e direção da cristalização, ou seja, da textura do material. Para avaliação da textura, em geral, são utilizadas as intensidades dos picos normalizadas pela intensidade do pico mais intenso uma vez que a intensidade absoluta é sensível a variações de área iluminada e, conseqüentemente, de quantidade de material analisado. No entanto, para o presente trabalho, as dimensões laterais e espessura das amostras eram equivalentes (por terem sido injetadas em um mesmo molde) e não foram observadas variações relevantes de massa total das amostras. Além disso, por ocasião da análise, a orientação da direção de injeção com relação a incidência do feixe de raios X foi padronizada de forma a minimizar qualquer fonte de variação nas intensidades avaliadas.

Observa-se que todos os compósitos apresentaram picos em posições equivalentes referentes aos planos indexados nas Figuras 64 e 65. Conforme já discutido no processo P1, as fases hexagonal e ortorrômbica possuem difratogramas semelhantes e a elucidação estrutural deve ser complementada por outras análises como ATR FTIR. O resultado das análises de FTIR dos compósitos fabricados pelo processo P3 apresentaram as mesmas bandas características daqueles fabricados pelo processo P1, confirmando a formação de uma estrutura hexagonal híbrida de cristais FCC e ECC a partir do fundido. Além disso, não foram observadas variações relevantes no discreto halo sobreposto ao pico principal (100) dos difratogramas o que faz com que alterações no grau de cristalinidade se devam basicamente às alterações de intensidade das direções principais (100), (105) e (111). Assim, o grau de cristalinidade calculado para todos os compósitos variou entre 73 e 78%. As principais variações observadas nos difratogramas dos compósitos com relação a da respectiva matriz pura foram: alteração a maior ou a menor da intensidade do pico principal; alteração da FWHM do pico principal; aumento da intensidade das direções (105), (115) e (205); redução da intensidade do pico (111); não observação do pico correspondente ao plano (002) da GNP G3 e observação do mesmo pico das GNPs G4, TA e TB. Para melhorar a visualização dessas variações, os principais efeitos foram plotados em função do teor de GNP e mostrados na Figura 66.

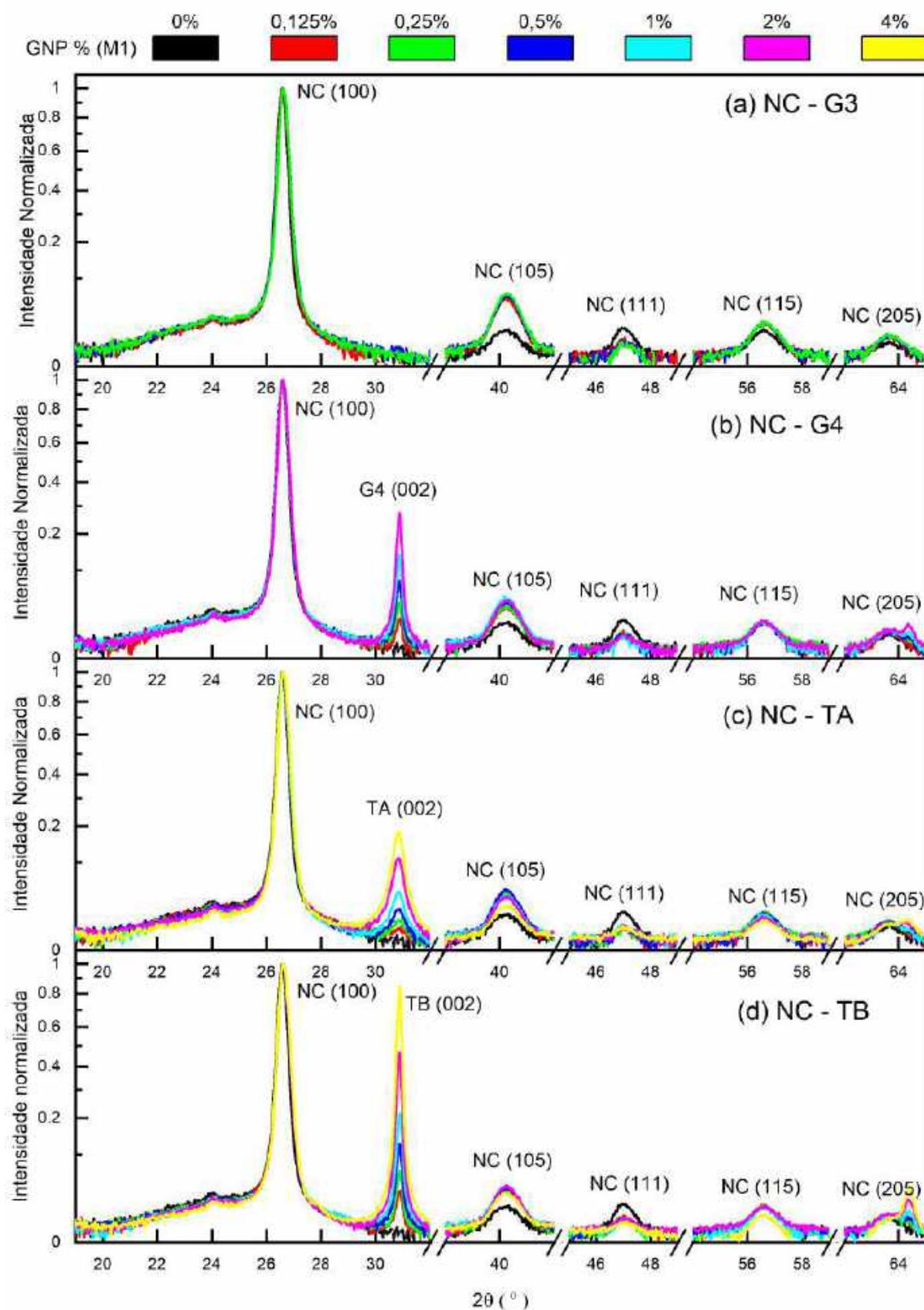


Figura 64 – Compilação dos difratogramas dos compósitos NC - GNP fabricados pelo processo 3 (P3): (a) NC-G3; (b) NC-G4; (c) NC-TA e (d) NC-TB. Ordenadas: escala raiz quadrada da intensidade normalizada.

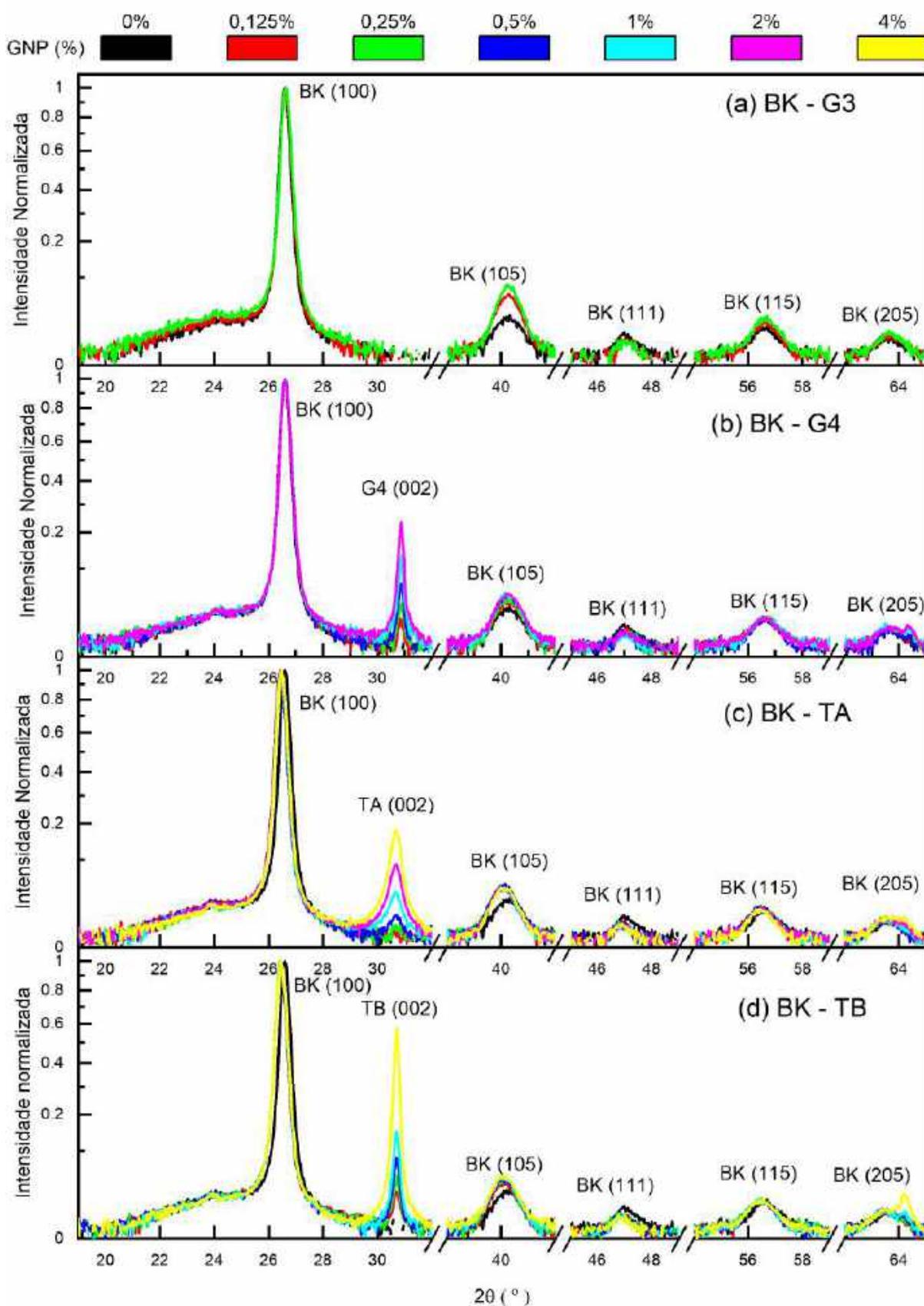


Figura 65 – Compilação dos difratogramas dos compósitos BK - GNP fabricados pelo processo 3 (P3) (a) BK-G3; (b) BK-G4; (c) BK-TA e (d) BK-TB. Ordenadas: escala raiz quadrada da intensidade normalizada.

A Figura 66(a) mostra a intensidade absoluta do pico mais intenso do difratograma correspondente ao  $2\theta=26,6^\circ$  referente à difração dos planos (100) da matriz polimérica ( $I_{26,6}(100)$ ). Observa-se que existe um padrão onde os compósitos com negro de fumo possuem  $I_{26,6}(100)$  bem inferior que o correspondente sem negro de fumo. Além disso, enquanto os compósitos das GNPs G4, TA e TB tendem a ter  $I_{26,6}(100)$  iguais ou superiores a da respectiva matriz pura, os compósitos de G3 tendem a levar à sua redução. Entende-se que partículas nanométricas — como CB, G3 e fração das demais partículas — são menos suscetíveis à orientação na direção do fluxo o que leva a um efeito de nucleação e crescimento dos cristais de maneira mais aleatória. Já partículas planas, rígidas e com maior área — como fração das partículas encontradas em G4, TA e TB — possuem maior tendência de alinhamento da direção de injeção o que também induz o crescimento preferencial do polímero e eleva  $I_{26,6}(100)$  naquela direção.

Conforme discutido para o processo P1, o plano (100) é paralelo ao eixo  $c$  da rede hexagonal que também é o eixo das cadeias. Portanto, a sua FWHM está relacionada ao tamanho de cristalito na direção perpendicular ao eixo das cadeias ( $L_C$ ), ou seja, o comprimento/largura das lamelas. A Figura 66(b) mostra o tamanho de cristalito aparente calculado pela fórmula de Scherrer (83) em função da FWHM do pico (100), o que deve ser considerado apenas para uma base de comparação. Observa-se, uma clara tendência de redução do tamanho de cristalito com o aumento do teor de GNP, sendo o efeito mais pronunciado para a GNP G3. Além disso, os compósitos cuja matriz possui CB parecem possuir tamanhos de cristalito inferiores ao correspondente sem CB. Isso mostra que, nos sistemas estudados, parece haver uma correlação entre a redução do tamanho de esferulito devido ao efeito de nucleação e a redução dos cristalitos que formam esses esferulitos, como já sugerido pelas análises das superfícies de fratura dos compósitos. A intensidade do efeito de redução da GNP G3 é seguida pelas GNPs TB, TA e G4. Como o G4 é um agente nucleante superior a TA e TB, isso indica que outros fatores estão influenciando a redução dos cristalitos além do efeito de nucleação. Acredita-se que as placas de GNP que não geraram efeito de nucleação podem funcionar como barreiras para o crescimento das lamelas e contribuir para a redução do tamanho de cristalito, como observado nas micrografias (SEM). Isso explicaria por que TA e TB, apesar de serem agentes nucleantes menos eficientes que G4, terem maior efeito na redução do tamanho das lamelas. Além disso, dentro dessa hipótese, placas maiores seriam barreiras mais eficientes, o que justifica TB ser mais eficiente que TA em frear o crescimento dos cristais.

A Figura 66(c) mostra a intensidade do pico  $2\theta=30,8^\circ$  relativo aos planos (002) das GNPs com relação ao pico mais intenso. Assim como observado para o processo P1, a GNP G3 provavelmente encontra-se melhor dispersa na matriz, quando comparado às GNPs G4, TA e TB, uma vez que não se observa pico (002). As demais GNPs, como já esperado em função de sua microestrutura de fratura, apresentam pico correspondente ao plano (002) do grafite com intensidade crescente com o teor de carga. Observa-se que,

para todas as composições, o compósito com matriz NC possui maior intensidade do que o correspondente com matriz BK. Isso poderia estar relacionado com a melhor esfoliação das GNPs quando da presença do negro de fumo ou simplesmente pela sua menor orientação preferencial como já discutido. Além disso, a FWHM do pico (002) está relacionada ao tamanho do cristalito na direção perpendicular ao plano basal e, conseqüentemente, à espessura das placas de grafite dispersas nos compósitos. A Figura 66(d) mostra o tamanho de cristalito correspondente ao plano (002) calculado pela fórmula de Scherrer (84) tanto para as GNPs puras em pó, quanto para a GNP incorporada nos compósitos, o que também deve ser considerado apenas para uma base de comparação. Para cada GNP, o tamanho de cristalito é praticamente constante para todas as composições e independente do tipo de matriz, porém superior ao tamanho médio da amostra da GNP em pó. Isso confirma que o sistema de mistura possui uma capacidade limitada em separar as placas mais espessas presentes inicialmente na amostra. Além disso, apesar do tamanho de cristalito médio inicial de G4 ser ligeiramente inferior ao de TB, após o processo de mistura permanecem cristalitos maiores o que evidencia que G4 é mais heterogêneo na dispersão de espessuras de partícula.

Por fim, as Figuras 66(e) e (f) mostram respectivamente o efeito do teor de GNP na intensidade relativa dos planos (105) e (111). Observa-se que no processo de alteração das intensidades relativas já discutido o plano (105) foi privilegiado e o plano (111) não. O processo de nucleação induzido principalmente pelo CB e por G3 parece, ao mesmo tempo que reduz a intensidade do pico (100), aumentar a intensidade do pico secundário (105) como consequência da menor direcionalidade na direção de injeção. No entanto, devido à baixa intensidade do pico (105) o cálculo da FWHM que estaria correlacionado com a espessura das lamelas foi inconclusivo não sendo possível afirmar se estas sofreram um aumento ou uma redução em função do tipo e teor de GNP.

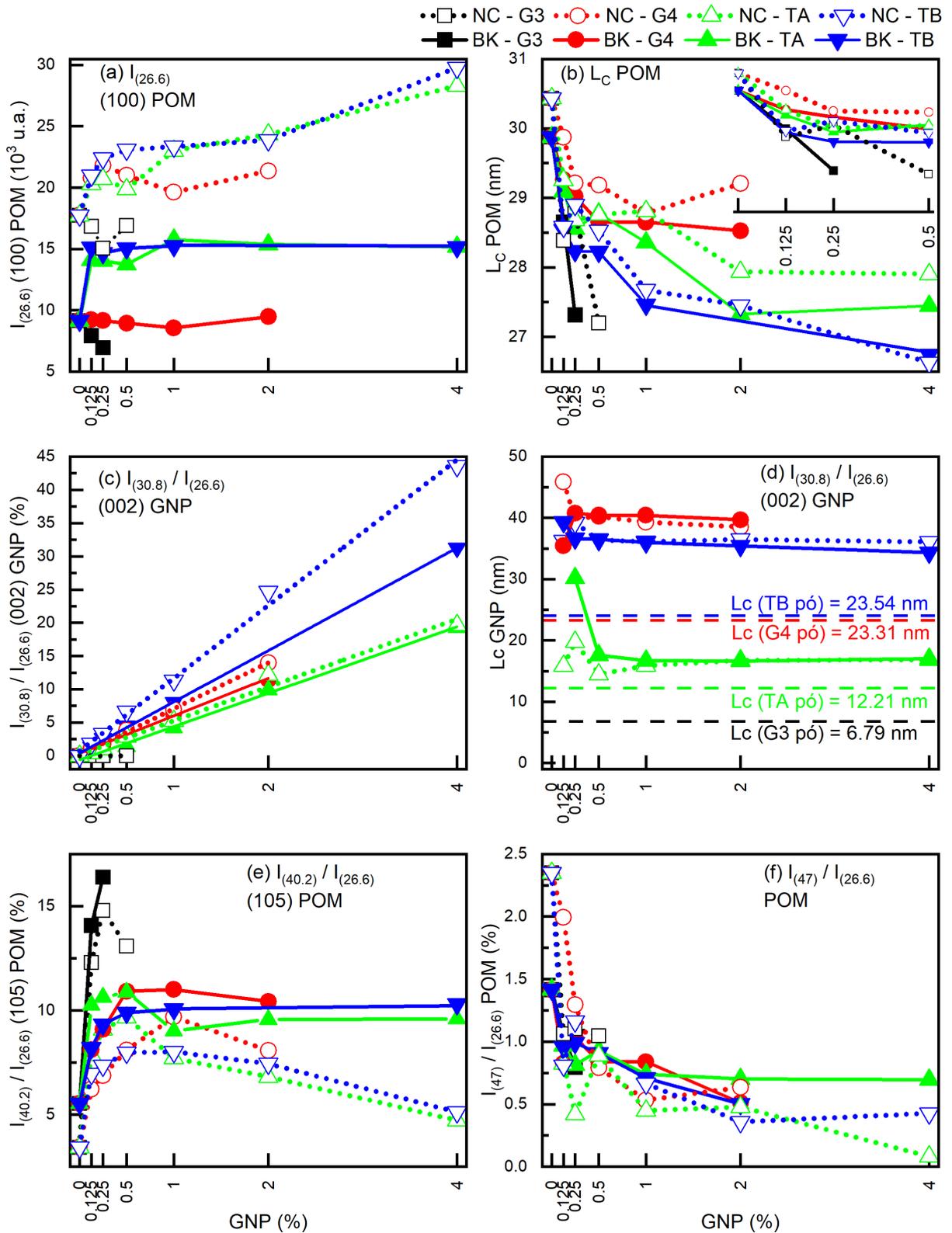


Figura 66 – Efeito do tipo e concentração da GNP na intensidade do pico principal ( $I_{(26,6)}$ ) (a), no tamanho de cristalito calculado através da FWHM do pico principal ( $L_c$  POM) (b), na intensidade relativa do pico da GNP ( $I_{(30,8)}/I_{(26,6)}$ ) (c), no tamanho de cristalito calculado através do pico da GNP ( $L_c$  GNP) (d), na intensidade relativa do pico secundário ( $I_{(40,2)}/I_{(26,6)}$ ) e na intensidade relativa do pico em  $2\theta=47$  ( $I_{(47)}/I_{(26,6)}$ ).

A análise da morfologia dos compósitos realizada por SEM sugere que, do ponto de vista do comportamento elétrico, os compósitos podem ser entendidos como uma associação tridimensional de microcapacitores, onde a GNP funciona como o eletrodo e o polímero como o isolante. Esses microcapacitores se organizam no volume do material em função dos efeitos de nucleação e crescimento dos cristais, assim como pelo direcionamento ou não das cargas na direção do fluxo, como discutido nas análises de XRD. Assim, os fatores discutidos devem impactar diretamente as propriedades elétricas e de blindagem eletromagnética dos compósitos, como discutido a seguir.

A Figura 67 mostra a parte real e imaginária da permeabilidade magnética ( $\mu'$  e  $\mu''$ ) dos compósitos (fabricados utilizando-se os moldes M1 e M2) em função da frequência na banda X. Observa-se que, para todos os compósitos,  $\mu'$  permanece praticamente igual a um e  $\mu''$  igual a zero o que evidencia que os fenômenos observados são devidos principalmente às variações na frequência e permissividade elétrica complexa.

A Figura 68 mostra a parte real (constante dielétrica,  $\epsilon'$ ) da permissividade elétrica dos compósitos (fabricados utilizando-se os moldes M1 e M2) em função da frequência na Banda X. A constante dielétrica é uma medida direta da capacidade de polarização do material, assim como de armazenamento de carga, e está relacionada com a quantidade de microcapacitores no interior do material. Com isso, observa-se  $\epsilon'$  aumenta proporcionalmente com o teor de GNP, chegando ao valor de aproximadamente 5,5 (em 8,5 GHz) para o sistema NC-TB 4% M1 o que significa um aumento de aproximadamente 90% com relação a matriz pura. Esse e outros compósitos atingiram valores de  $\epsilon'$  superiores à 3,9, que corresponde à constante dielétrica do dióxido de silício, podendo ser classificados como materiais *high-k* (107). Observa-se também que os valores de  $\epsilon'$  de cada sistema não variam com a frequência, o que é uma característica de sistemas que não atingiram a percolação elétrica (108). Essa condição já era pressuposta pelas análises da morfologia de fratura, uma vez que o aprisionamento das cargas no centro do esferulito ou seu direcionamento prejudica a construção de uma rede tridimensional condutora. No entanto, cabe ressaltar, que o direcionamento das cargas pode ser reduzido em aplicações práticas com alterações simples na geometria da peça, do próprio molde e na localização do canal de injeção. No entanto, para o sistema NC-TB 2% e NC-TB 4% são observadas algumas transições na forma de patamares no comportamento de  $\epsilon'$  que correspondem a picos em  $\epsilon''$ , indicando que mudanças nos mecanismos de polarização estão ocorrendo e que a percolação pode estar próxima. Aumentos bruscos no  $\epsilon'$  podem ser conseguidos em materiais próximos à percolação elétrica, o que é estudado por muitos trabalhos que buscam materiais com capacidade excepcional para armazenamento de carga e energia (107). Além disso, observa-se que principalmente para maiores teores de carga, os valores de  $\epsilon'$  para as amostras fabricadas em M1 tendem a divergir daquelas fabricadas em M2. Esse efeito pode ser entendido como uma consequência direta do direcionamento das placas de GNP, que levam a uma interação distinta com o campo elétrico no interior do guia de onda uma vez que

esse não é uniforme nas duas direções (109).

A Figura 69 mostra a parte imaginária (módulo de perda,  $\epsilon''$ ) da permissividade elétrica dos compósitos (fabricados utilizando-se os moldes M1 e M2) em função da frequência na Banda X. De maneira menos pronunciada do que o observado para  $\epsilon'$ , observa-se que  $\epsilon''$  também aumenta proporcionalmente com o teor de GNP. Esse efeito está correlacionado ao aumento da condutividade elétrica das amostras com o teor de GNP, mesmo sem que a percolação tenha sido atingida. Cargas se acumulam nas interfaces matriz-GNP, devido à sua diferença intrínseca de condutividade elétrica, e as correntes interfaciais geradas nesse processo de polarização geram perdas ôhmicas devido a resistência de contato entre os dois materiais. Assim, quanto maior a molhabilidade do polímero sobre a carga, maior a perda por esse mecanismo (73). Além disso, defeitos e grupos funcionais podem gerar centros de polarização com momentos dipolares resultantes que ocasionam perdas devido à histerese do processo de polarização (107).

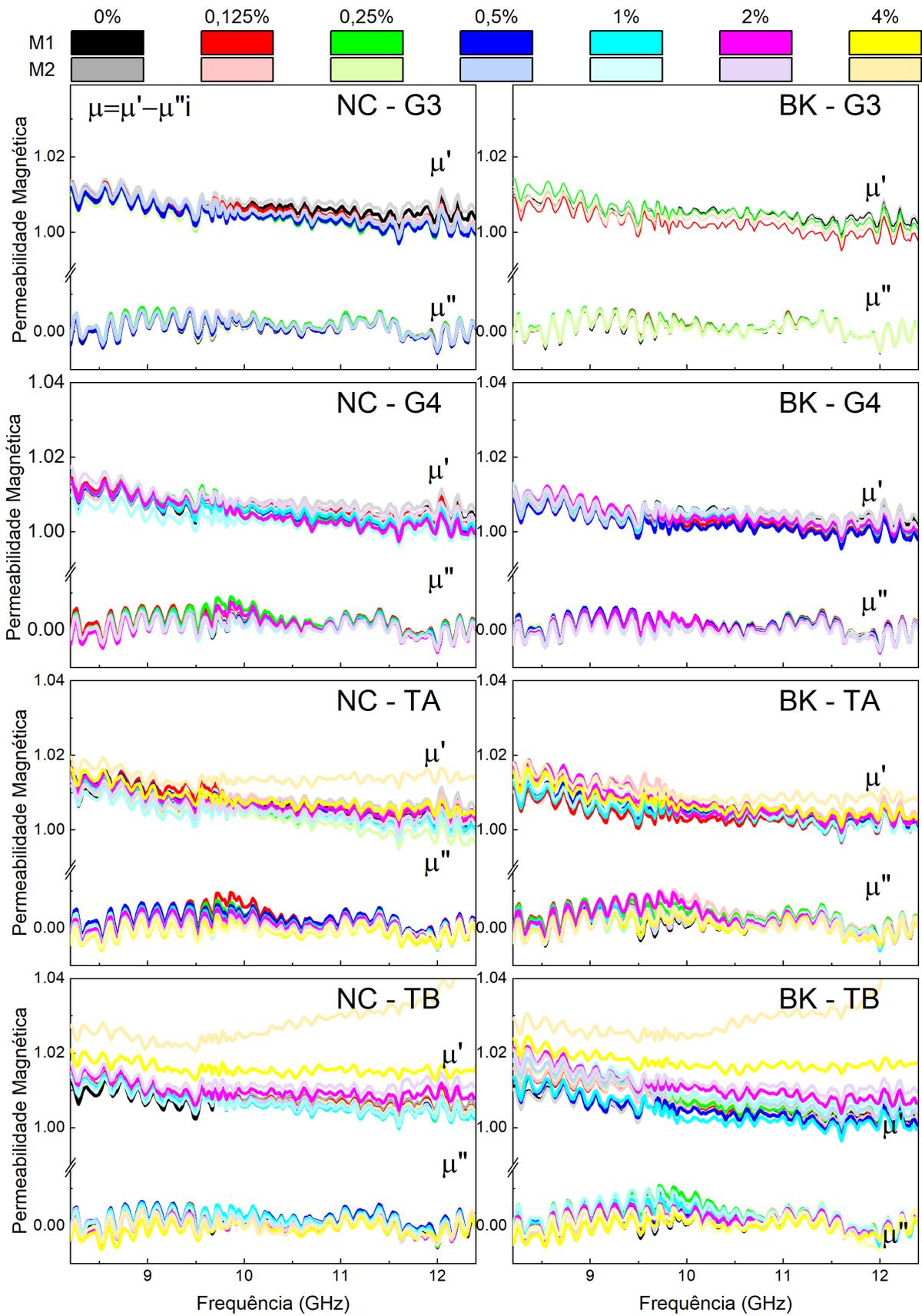


Figura 67 – Parte real e imaginária da permeabilidade magnética complexa dos compostos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB.

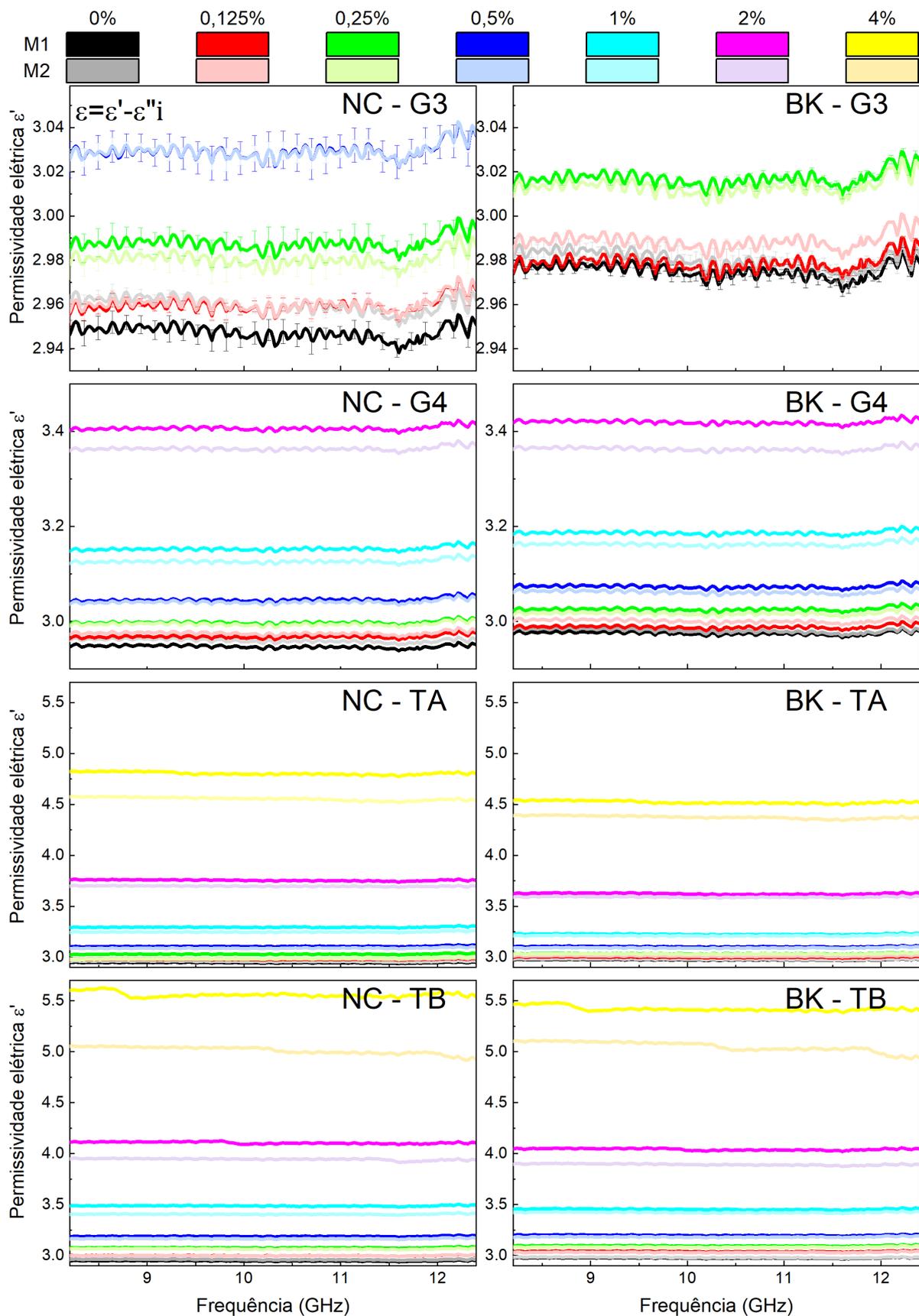


Figura 68 – Parte real da permissividade elétrica complexa dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB.

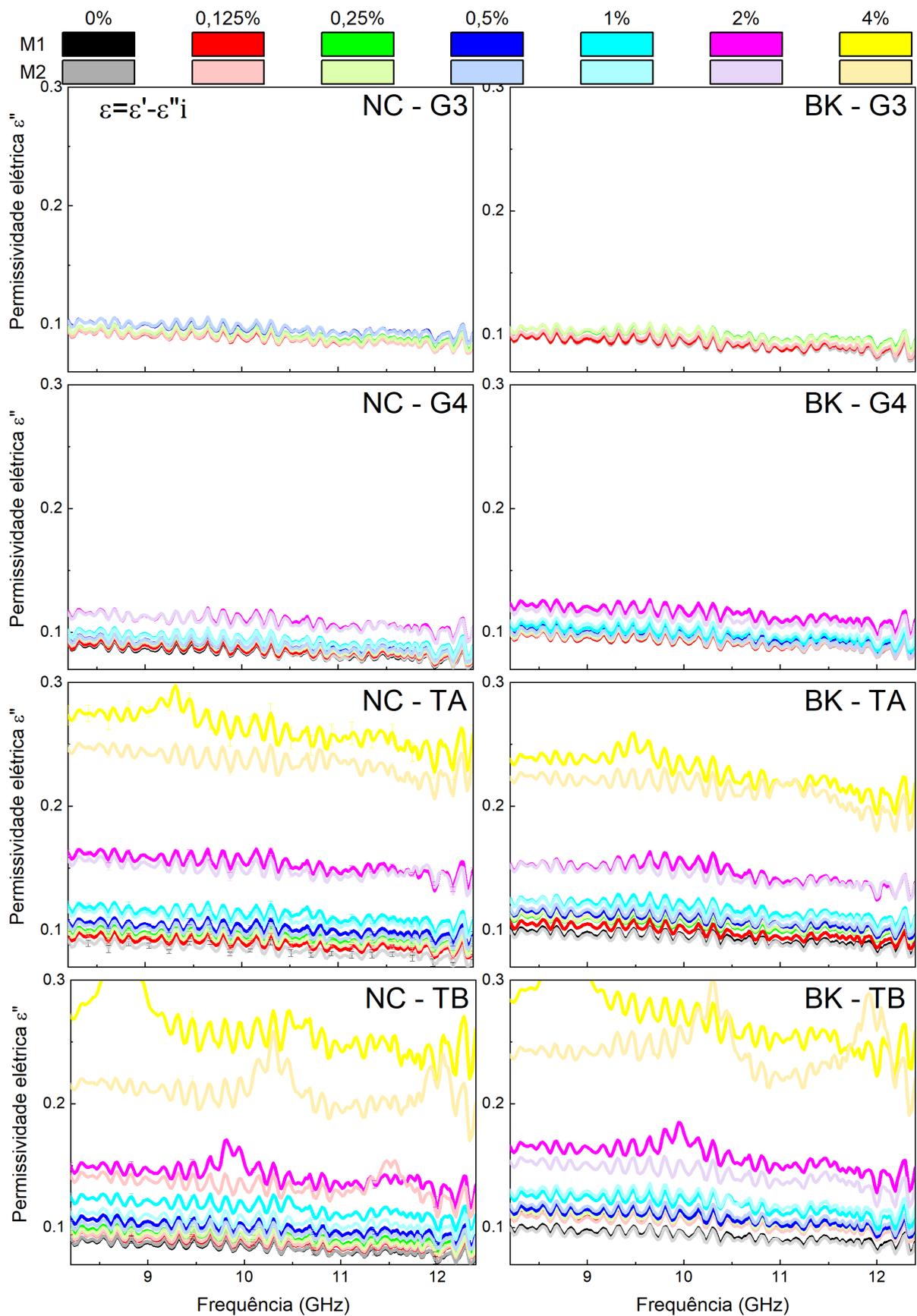


Figura 69 – Parte imaginária da permissividade elétrica complexa dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB.

Como consequência direta dos fatores discutidos acima, observa-se o comportamento da efetividade de blindagem nas Figuras 70 e 71 que mostram, respectivamente, a efetividade de blindagem de absorção e reflexão dos compósitos em função da frequência na banda X e do molde utilizado.

A Figura 72 mostra a efetividade de blindagem total que nada mais é que a soma da parcela de absorção e reflexão representadas nas Figuras 70 e 71. Observa-se, claramente, que o mecanismo de blindagem principal foi a reflexão, que advém da presença de portadores de carga móveis na amostra. Assim, o aumento de  $SE_R$  com o teor de GNP está diretamente relacionado com o aumento da condutividade elétrica da amostra. Conforme já discutido acima, isso leva também a um aumento dos mecanismos de perda, e consequentemente do valor de  $SE_A$  com o teor de GNP.

Além disso, observa-se que  $SE_R$ , e consequentemente  $SE_T$ , são reduzidos com o aumento da frequência de acordo com o previsto pela Equação 3.3. Essa dependência com a frequência é muito interessante no sentido que a frequência da Banda X (8,2 a 12,4 GHz) é muito superior às frequências de rádio UHF utilizadas em comunicações táticas portáteis (da ordem de 300MHz a 3GHz), ou seja, a capacidade de blindagem tende a ser superior nas frequências de interesse.

Quantitativamente, os sistema NC e BK-TB 4% atingiram uma  $SE_T$  máxima de aproximadamente 5,75dB o que corresponde a uma atenuação de 73,4% da potência incidente. O polímero puro gera um atenuação de no máximo 2,5dB, o que corresponde a uma atenuação de 43,7%, o que leva a um aumento de aproximadamente 30% na propriedade de blindagem total. No entanto, caso a linha de tendência se mantenha, o valor de  $SE_T$  seria igual a 10 dB, o que corresponde a uma atenuação de 90% da radiação incidente, em uma frequência de aproximadamente 5,1 GHz. Dentro do mesmo raciocínio, o valor de  $SE_T$  seria igual a 20 dB, o que corresponde a uma atenuação de 99% da radiação incidente, em uma frequência de aproximadamente 4,3 GHz, que ainda é 1,3 GHz superior ao limite superior da frequências de rádio UHF de interesse.

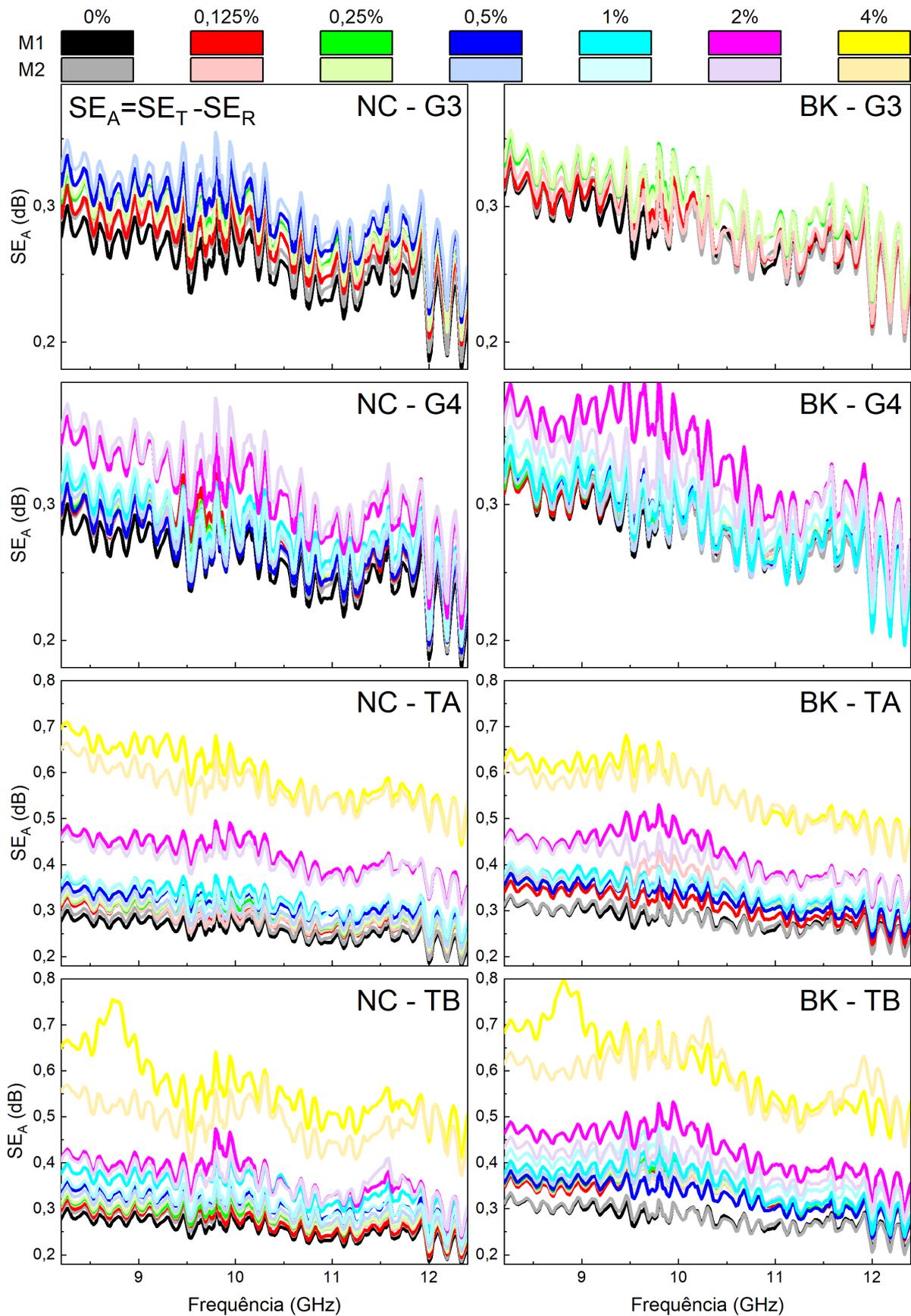


Figura 70 – Eficácia de blindagem pelo mecanismo de absorção ( $SE_A$ ) dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB. A  $SE_A$  de cada sistema, de maneira isolada, pode ser encontrado no Apêndice D.

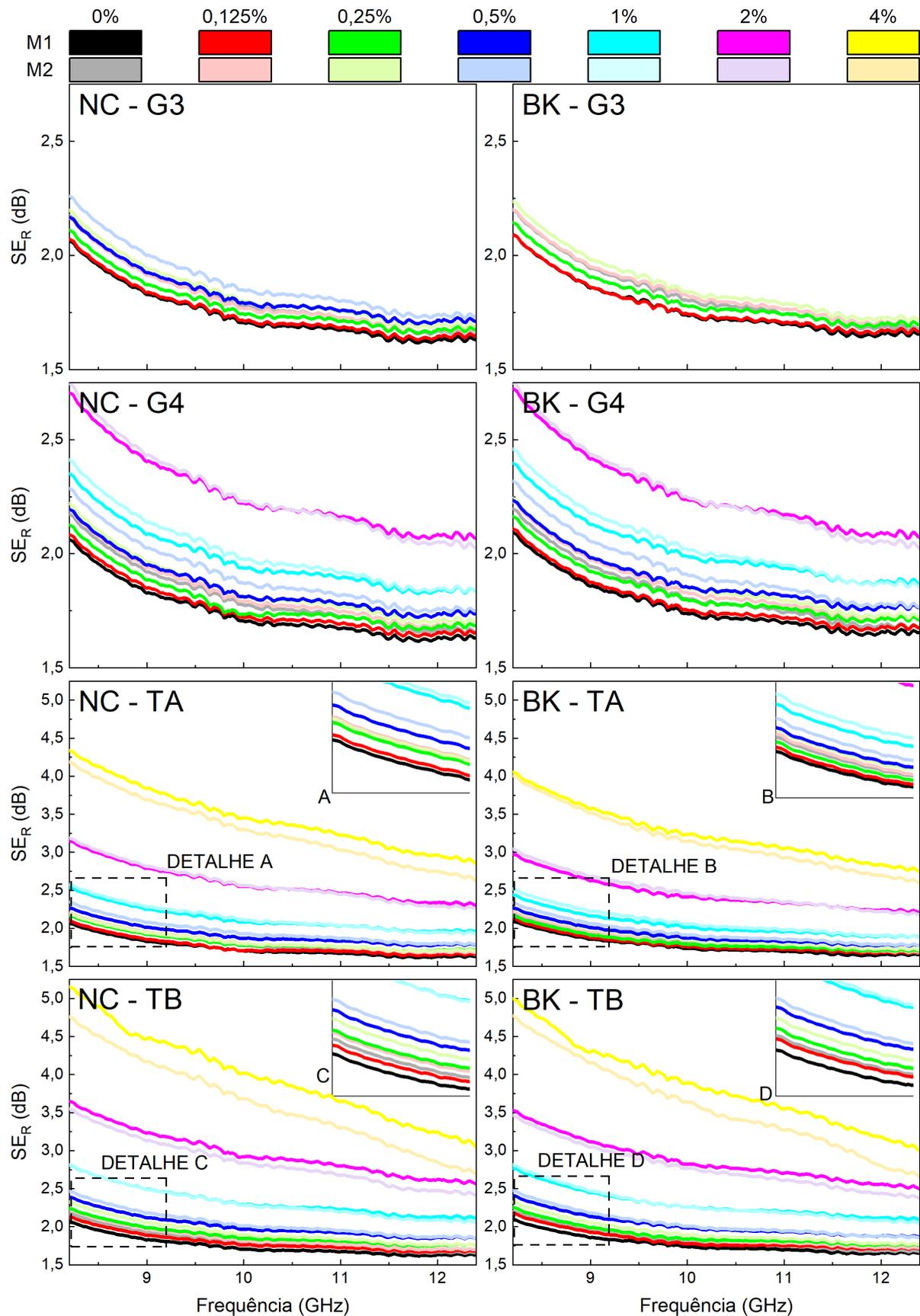


Figura 71 – Eficácia de blindagem pelo mecanismo de reflexão ( $SE_R$ ) dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB. A  $SE_R$  de cada sistema, de maneira isolada, pode ser encontrado no Apêndice D.

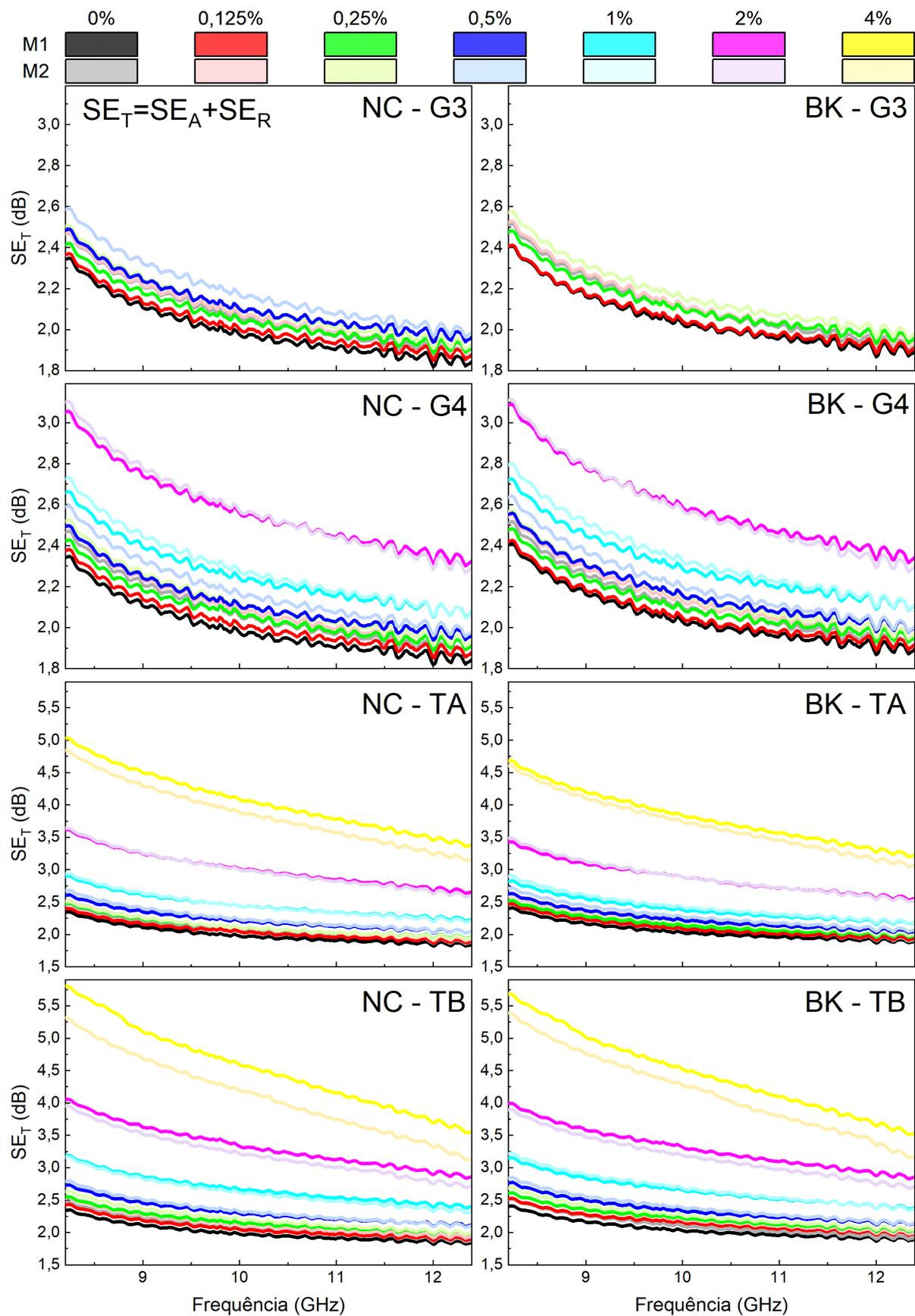


Figura 72 – Eficácia de blindagem total ( $SE_T$ ) dos compósitos fabricados pelo Processo 3 (P3), tanto com a matriz NC010 (NC) quanto com a matriz BK602 (BK) e as GNPs G3, G4, TA, TB. A  $SE_T$  de cada sistema, de maneira isolada, pode ser encontrado no Apêndice D.

Uma vez que  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  variaram pouco com a frequência e as curvas obtidas para  $SE_A$  e  $SE_R$  foram praticamente paralelas, para facilitar a visualização do efeito do tipo da GNP e matriz, essas propriedades foram plotadas em função do teor de GNP para a frequência de 8,5 GHz (Figura 73). Observa-se que o comportamento de  $\epsilon'$  com o teor e tipo de GNP é o mesmo observado para  $SE_R$  enquanto que o comportamento de  $\epsilon''$  com o teor e tipo de GNP é o mesmo observado para  $SE_A$ , uma vez que as grandezas estão fisicamente relacionadas (devido também ao material não apresentar variação na permeabilidade magnética). Observa-se que TB é a partícula mais eficiente em aumentar o  $\epsilon'$ , a  $SE_R$  e conseqüentemente a condutividade elétrica do material. TB é seguido por TA, G4 e G3 em uma tendência inversa muito similar ao observado no efeito de nucleação, uma vez que a molhabilidade que leva a um efeito de nucleação também eleva a resistência de contato entre matriz e polímero. Apesar de TA e TB apresentarem efeito de nucleação similar, TB se mostra mais eficiente no aumento de  $SE_R$  o que pode ser explicado pelo seu maior tamanho lateral de partícula. A presença do CB reduz os valores de  $\epsilon'$  e  $SE_R$  quando as partículas são TA e TB, sendo esse efeito mais pronunciado para TA, o que pode ser explicado pela interação do CB e partículas na presença do surfactante. Já para as GNPs G3 e G4, que não possuem surfactante, observa-se um efeito aditivo do CB com a GNP com as curvas para cada tipo de matriz se mantendo muito próximas e praticamente paralelas, com os valores correspondentes a matriz com CB sendo ligeiramente superiores.

Com relação ao tipo de GNP, os valores de  $\epsilon''$  e  $SE_A$  seguiram uma tendência muito parecida àquela demonstrada por  $\epsilon'$  e  $SE_R$ , a menos dos compósitos com GNP G3 que apresentaram maior módulo de perda que os com GNP G4. Isso pode ser explicado pelo fato de que, além da condutividade elétrica, o módulo de perda também é afetado pela densidade de defeitos superficiais, que é conhecidamente superior em G3 que em G4. Isso também explica por que compósitos com CB apresentaram maior módulo de perda que os correspondentes sem CB quando as partículas são G3, G4 e TB, uma vez que as próprias interfaces CB-matriz podem ser consideradas defeitos. Já para a GNP TA observa-se um comportamento distinto dos demais GNPs. Os compósitos NC-TA inicialmente possuem  $\epsilon''$  inferior aos compósitos BK-TA, mas o comportamento se inverte para adições superiores a 2%. Isso pode ser explicado pelo efeito de degradação de parte do surfactante que ocorreu nos sistemas NC-TA sendo esse processo menos intenso quando da presença do CB, conforme discutido no item 5.2.2, o que aumenta a quantidade de defeitos no material quando a matriz é NC.

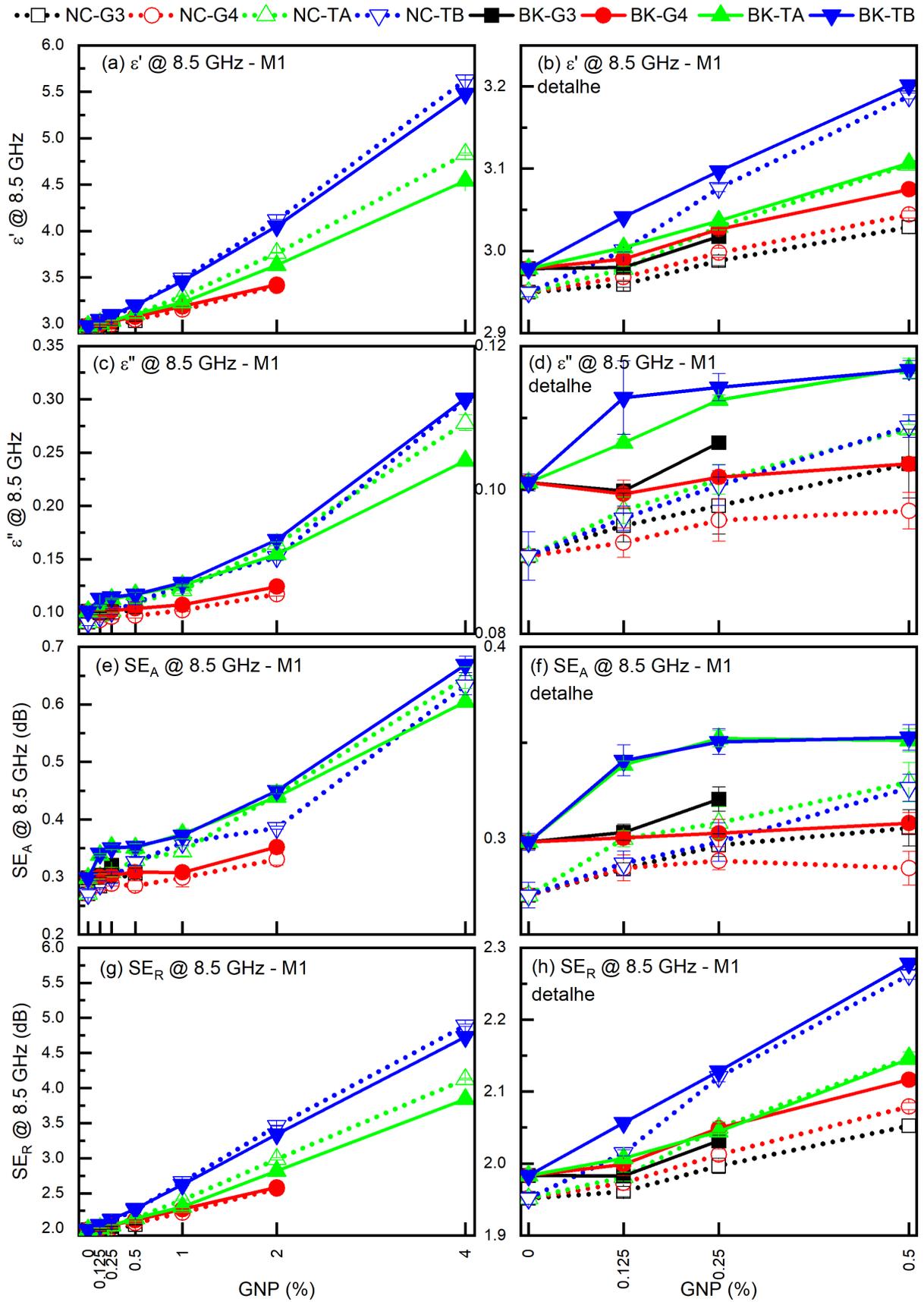


Figura 73 – Efeito da matriz e do tipo e concentração da GNP em  $\epsilon'$  (a,b),  $\epsilon''$  (c,d),  $SE_A$  (e,f) e  $SE_R$  (g,h) na frequência de 8,5 GHz, molde M1.

Para melhor visualização do efeito do direcionamento das cargas,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $SE_A$  e  $SE_R$  foram plotados em função do teor de GNP para a frequência de 8,5 GHz, para cada molde utilizado, conforme mostrado na Figura 74. Observa-se que há uma divergência entre os valores, principalmente de  $\epsilon'$ , em função do tipo de molde utilizado sendo o valor para M1, superior ao valor para M2. Essa divergência tende a ser maior para a GNP TB seguida por TA, G4 e G3 o que confirma sua maior tendência de direcionamento na direção do fluxo de injeção, como discutido anteriormente. Além disso, os sistemas com CB apresentaram menor divergência entre direções que os sistemas correspondentes sem CB, o que confirma sua maior aleatoriedade em termos de organização das cargas e cristais.

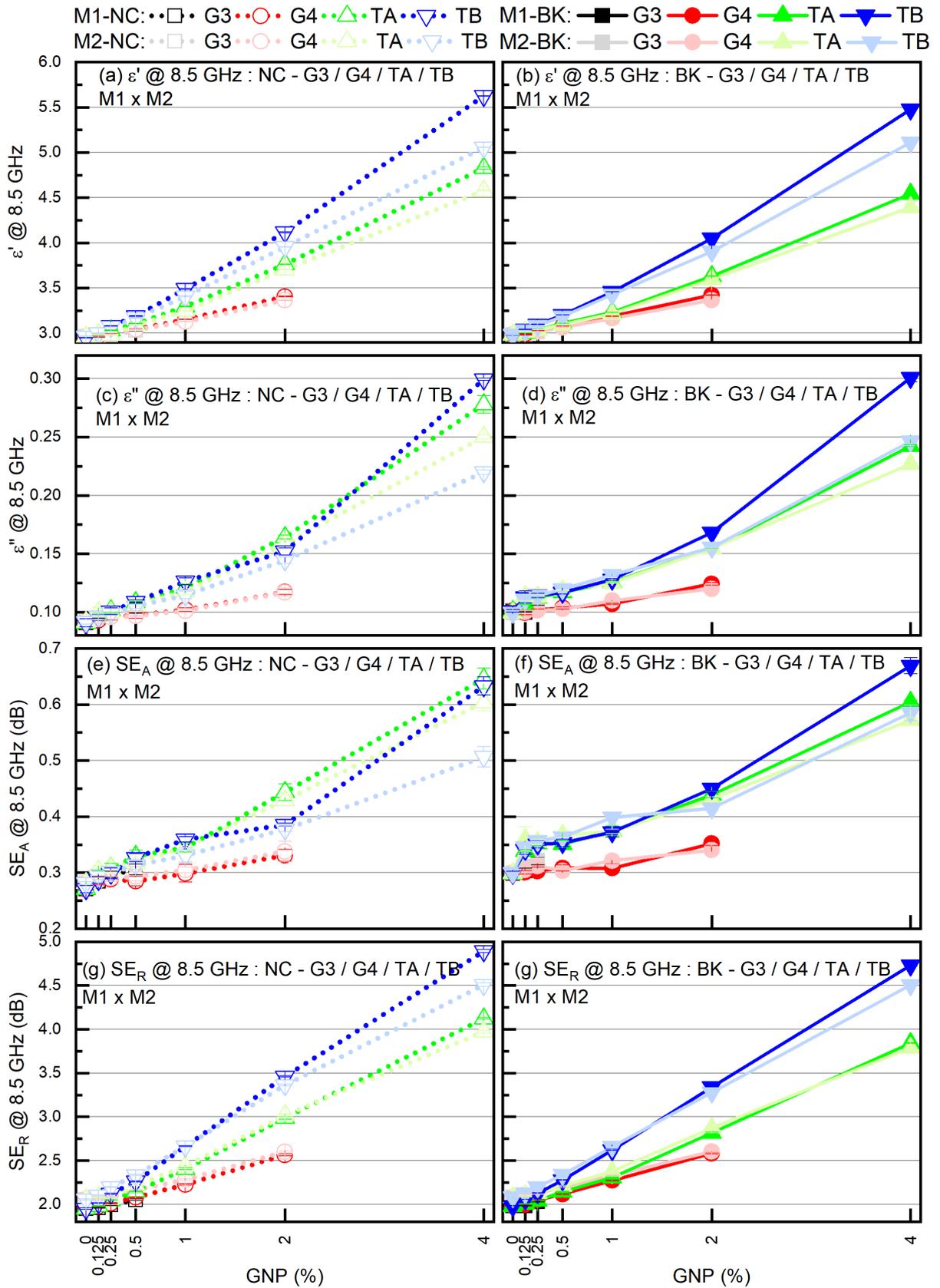


Figura 74 – Efeito do direcionamento das GNPs  $\epsilon'$  (a,b),  $\epsilon''$  (c,d),  $SE_A$  (e,f) e  $SE_R$  (g,h) na frequência de 8,5 GHz, moldes M1 e M2.

## 6 CONCLUSÕES

No presente estudo, foram produzidos compósitos POM-GNP com superior SE na Banda X que a respectiva matriz pura, e os mecanismos que conduziram ao comportamento observado foram investigados através da análise criteriosa das matérias primas empregadas e dos compósitos produzidos nas diferentes etapas de processamento.

As quatro GNPs utilizadas foram caracterizadas por diversas técnicas, o que evidenciou sua grande distinção morfológica, principalmente em termos de espessura, tamanho lateral das partículas, razão de aspecto e concentração de defeitos. A GNP G3 parece ser formada por um emaranhado de *flakes* de grafeno de poucas camadas e grafite nanoestruturado muitas vezes envolto por carbono amorfo, possuindo densidade de defeitos e nível de oxidação muito superior às demais. As demais GNPs apresentam marcadamente fase grafítica de espessura e tamanho lateral variável, podendo atingir a escala micrométrica. As GNPs G3 e G4 não apresentam surfactante em sua composição, mas a maior densidade de defeitos e grau de amorfização da GNP G3 faz com que a mesma tenha uma tensão superficial superior ao GNP G4 e uma maior hidroflicidade. Já a GNP TA possui cerca de seis vezes mais surfactante que a GNP TB, o que o torna mais hidrofílico.

As características das GNPs descritas, aliada à presença ou não do CB disperso na matriz, impactaram tanto o processamento por extrusão quanto as propriedades térmicas dos compósitos produzidos. Grupos funcionais superficiais, oriundos da oxidação de partículas derivadas do grafeno, são responsáveis por aumentar a energia de superfície e a molhabilidade do POM fundido, facilitando a nucleação da fase cristalina durante o processo de solidificação, ao mesmo tempo que possuem o potencial de iniciar e acelerar o processo de degradação do POM quando presentes em maiores concentrações. Apesar de ser observado um efeito de degradação em alguns sistemas, para diversos compósitos foi possível obter estabilidade térmica superior ao do polímero puro. Isto é bastante relevante no caso de sistemas baseados em POM, uma vez que a baixa estabilidade térmica é um dos principais fatores que limitam a sua aplicabilidade. Além disso, as análises de DSC e a observação da superfície dos esferulitos mostrou que o efeito de nucleação é muito mais intenso para o GNP G3, seguido de G4 e TA. O GNP TB também atuou como agente nucleante de forma menos pronunciada que as demais partículas.

Para as partículas G3 e G4, destacam-se as composições com até 0,25% de aditivo que, além de aumentarem a estabilidade térmica do sistema, também são eficazes em conferir coloração preta ao compósito. Além disso, uma adição de apenas 0,125% de G3 ou G4 já gera um refino microestrutural através do efeito de nucleação superior aquele observado para o CB. Isso significa que estas partículas são fortes candidatos para

substituição do CB como corante. No entanto, dentre todas as partículas estudadas, aquela que parece ser mais interessante para conferir estabilidade térmica ao compósito é a GNP TB uma vez que, diferente das demais partículas, esta praticamente não variou com o aumento do teor de aditivo. Além disso, o torque das misturas com TB tenderam a um valor não muito superior ao torque do polímero puro, o que significa que a processabilidade do compósito permanece satisfatória com a adição da partícula. Assim, para o caso de TB, é muito provável que maiores teores de aditivo possam ser incorporados levando a excepcionais propriedades elétricas e de blindagem, sem perda de estabilidade térmica ou processabilidade.

Após a injeção dos corpos de prova para avaliação das propriedades elétricas e de blindagem, os compósitos foram caracterizados por espectroscopia Raman, FTIR, XRD e SEM (fratura) o que evidenciou a construção de uma microestrutura similar a uma rede tridimensional de microcapacitores, cuja estruturação foi afetada pelo processo de nucleação heterogênea da fase cristalina do polímero e pelo direcionamento das cargas na direção do fluxo de injeção.

A reflexão foi o mecanismo de blindagem principal para todos os sistemas, devido principalmente ao aumento da condutividade elétrica. No entanto, as partículas G3 e G4 que foram agentes nucleantes mais eficientes tiveram menor efeito no aumento da efetividade de blindagem por reflexão que as partículas TA e TB, o que foi atribuído à maior resistência de contato da interface matriz-GNP. A absorção foi o mecanismo de blindagem secundário, tanto pelo próprio aumento da condutividade elétrica dos compósitos, quanto pela presença de defeitos advindos da própria carga ou da degradação termo-mecânica observada durante o processamento.

Por fim, todos os sistemas estudados apresentaram efetividade de blindagem total superiores à da respectiva matriz pura na Banda X. Como esse processo foi proporcional ao teor e dependente da natureza do aditivo, destacou-se o sistema fabricado com a máxima quantidade de GNP, que foi de 4%, e a partícula TB pelo motivos discutidos acima. Quantitativamente, os sistema NC e BK-TB 4% atingiram uma  $SE_T$  máxima de aproximadamente 5,75dB o que corresponde a uma atenuação de 73,4% da potência incidente. O polímero puro gera um atenuação de no máximo 2,5dB, o que corresponde a uma atenuação de 43,7%, o que leva a um aumento de aproximadamente 30% na propriedade de blindagem total para essas composições. No entanto, caso a linha de tendência se mantenha, o valor de  $SE_T$  seria igual a 10 dB, o que corresponde a uma atenuação de 90% da radiação incidente, em uma frequência de aproximadamente 5,1 GHz. Dentro do mesmo raciocínio, o valor de  $SE_T$  seria igual a 20 dB, o que corresponde a uma atenuação de 99% da radiação incidente, em uma frequência de aproximadamente 4,3 GHz, o que indica o potencial de utilização destes materiais em uma larga faixa de frequências.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são fornecidas algumas sugestões de trabalhos que poderiam ser realizados, em continuidade ao presente:

- Verificar a escalabilidade do processo de fabricação dos compósitos para composições selecionadas e realizar a injeção de peças reais nos materiais desenvolvidos.
- Finalizar os ensaios de tração dos materiais fabricados em especial os que tiveram melhor propriedade de blindagem.
- Fabricar compósitos com composição próxima a 4% TB e observar se haverá um incremento pronunciado na constante dielétrica.
- Avaliar o calor específico dos compósitos.
- Avaliar a condutividade térmica dos compósitos.
- Avaliar as propriedades de atrito e desgaste dos compósitos.
- Avaliar a dispersão dos compósitos por TEM.
- Utilizar o método de Williamson-Hall para análise de tamanho de cristalito e deformação.
- Calcular os coeficientes de textura dos compósitos para avaliar o grau de orientação preferencial, após a obtenção de difratograma de uma amostra padrão de POM (pó) recozido.
- Determinar o teor de CB no POM Delrin 500P BK602.

## REFERÊNCIAS

- 1 WILSON, R.; GEORGE, G.; JOSEPH, K. Chapter 1 - an introduction to materials for potential emi shielding applications: Status and future. In: JOSEPH, K.; WILSON, R.; GEORGE, G. (Ed.). *Materials for Potential EMI Shielding Applications*. Elsevier, 2020. p. 1–8. ISBN 978-0-12-817590-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128175903000014>>. 27, 28
- 2 LüFTL, S.; P.M., V.; CHANDRAN, S. *Polyoxymethylene Handbook*. Wiley Online Library, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781118914458>>. 28, 30, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 63, 83, 84, 86, 113, 154
- 3 DUPONT. *Delrin Acetal Resin Design Information*. [S.l.], 2021. 29
- 4 PANDEY, R.; TEKUMALLA, S.; GUPTA, M. Chapter 21 - emi shielding of metals, alloys, and composites. In: JOSEPH, K.; WILSON, R.; GEORGE, G. (Ed.). *Materials for Potential EMI Shielding Applications*. Elsevier, 2020. p. 341–355. ISBN 978-0-12-817590-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012817590300021X>>. 30
- 5 PRODUCTS, M. *Conductive Coatings for Plastic Hardened Enclosures: Getting the Job Done Quickly and Cost Effectively*. 2021. 27 jun. de 2021. Disponível em: <<https://www.majr.com/conductive-coatings-for-plastic-hardened-enclosures/>>. 30
- 6 SUCHEA, M.; TUDOSE, I. V.; PASCARIU, P.; KOUDOUMAS, E. Chapter 12 - carbon-based nanocomposites for emi shielding: Recent advances. In: JOSEPH, K.; WILSON, R.; GEORGE, G. (Ed.). *Materials for Potential EMI Shielding Applications*. Elsevier, 2020. p. 201–211. ISBN 978-0-12-817590-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128175903000129>>. 30
- 7 SUN, X.; HUANG, C.; WANG, L.; LIANG, L.; CHENG, Y.; FEI, W.; LI, Y. Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. *Advanced Materials*, v. 33, n. 6, p. 2001105, 2021. ISSN 0935-9648. 30, 37
- 8 KUMAR, K. S.; RENGARAJ, R.; VENKATAKRISHNAN, G.; CHANDRAMOHAN, A. Polymeric materials for electromagnetic shielding - A review. *Materials Today: Proceedings*, 2021. ISSN 2214-7853. 30, 34
- 9 LI, Y.; HUANG, X.; ZENG, L.; LI, R.; TIAN, H.; FU, X.; WANG, Y.; ZHONG, W.-H. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 2, p. 1036–1076, 1 2019. ISSN 0022-2461. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3006-9>>. 30, 40
- 10 YAO, Y.; JIN, S.; ZOU, H.; LI, L.; MA, X.; LV, G.; GAO, F.; LV, X.; SHU, Q. Polymer-based lightweight materials for electromagnetic interference shielding: a review. *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 11, p. 6549–6580, 2021. ISSN 0022-2461. 30
- 11 TJONG, S. C. *Polymer Composites with Carbonaceous Nanofillers, Properties and Applications-Polymer Nanocomposites for Electromagnetic Interference (EMI) Shielding*. Wiley Online Library, 2012. 331–350 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9783527648726.ch8>>. 33, 35, 36

- 12 HUANG, X.; ZHI, C. *Polymer Nanocomposites, Electrical and Thermal Properties*. Springer, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-319-28238-1>>. 34
- 13 ALTIN, Y.; BEDELOGLU, A. Chapter 11 - nanomaterials with potential emi shielding properties. In: JOSEPH, K.; WILSON, R.; GEORGE, G. (Ed.). *Materials for Potential EMI Shielding Applications*. Elsevier, 2020. p. 179–199. ISBN 978-0-12-817590-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128175903000117>>. 34
- 14 KONDAWAR, S. B.; MODAK, P. R. Chapter 2 - theory of emi shielding. In: JOSEPH, K.; WILSON, R.; GEORGE, G. (Ed.). *Materials for Potential EMI Shielding Applications*. Elsevier, 2020. p. 9–25. ISBN 978-0-12-817590-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128175903000026>>. 34, 35
- 15 GANGULY, S.; BHAWAL, P.; RAVINDREN, R.; DAS, N. C. Polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding: A review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, n. 11, p. 7641–7669, 2018. ISSN 1533-4880. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2018/00000018/00000011/art00055>>. 35, 40
- 16 SANKARAN, S.; DESHMUKH, K.; AHAMED, M. B.; PASHA, S. K. 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*, 8 2018. ISSN 1359-835X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.006>>. 35, 40
- 17 ASTM/D4935-18. *Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials*. West Conshohocken, PA, 2021. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4935-18>>. 35
- 18 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197, 11 2005. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature04233>>. 37
- 19 NG, L. W. T.; HU, G.; HOWE, R. C. T.; ZHU, X.; YANG, Z.; JONES, C. G.; HASAN, T. *Printing of Graphene and Related 2D Materials, Technology, Formulation and Applications*. Springer, 2019. ISBN 978-3-319-91571-5. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-319-91572-2>>. 37, 38
- 20 SAFIAN, M. T.-u.; UMAR, K.; IBRAHIM, M. N. M. Synthesis and scalability of graphene and its derivatives: A journey towards sustainable and commercial material. *Journal of Cleaner Production*, v. 318, p. 128603, 2021. ISSN 0959-6526. 37
- 21 CATALDI, P.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Graphene nanoplatelets-based advanced materials and recent progress in sustainable applications. *Applied Sciences*, v. 8, n. 9, p. 1438, 8 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app8091438>>. 37, 38, 40
- 22 WICK, P.; LOUW-GAUME, A. E.; KUCKI, M.; KRUG, H. F.; KOSTARELOS, K.; FADEEL, B.; DAWSON, K. A.; SALVATI, A.; Vázquez, E.; BALLERINI, L.; TRETACH, M.; BENFENATI, F.; FLAHAUT, E.; GAUTHIER, L.; PRATO, M.; BIANCO, A. Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 7 2014. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201403335>>. 38

- 23 ISO/TS-80004-13:2017. *Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials*. West Conshohocken, PA, 2017. Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-13:ed-1:v1:en>>. 38
- 24 FRIEDRICH, U. B. K. *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions*. [S.l.]: William Andrew, 2015. ISBN 0323264344,9780323264341. 39
- 25 MARSDEN, A. J.; PAPAGEORGIOU, D. G.; VALLÉS, C.; LISCIO, A.; PALERMO, V.; BISSETT, M. A.; YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A. Electrical percolation in graphene–polymer composites. *2D Materials*, v. 5, p. 032003, 2018. ISSN 2053-1583. 39
- 26 WANG, Y.; SHAN, J. W.; WENG, G. J. Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling. *Journal of Applied Physics*, v. 118, p. 065101, 2015. ISSN 0021-8979. 39
- 27 RAHAMAN, M.; ALDALBAHI, A.; GOVINDASAMI, P.; KHANAM, N.; BHANDARI, S.; FENG, P.; ALTALHI, T. A New Insight in Determining the Percolation Threshold of Electrical Conductivity for Extrinsicly Conducting Polymer Composites through Different Sigmoidal Models. *Polymers*, v. 9, p. 527, 2017. 39
- 28 LAYEK, R. K.; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer*, v. 54, p. 5087–5103, 2013. ISSN 0032-3861. 40
- 29 CHEN, W.; WEIMIN, H.; LI, D.; CHEN, S.; DAI, Z. A critical review on the development and performance of polymer/graphene nanocomposites. *Science and Engineering of Composite Materials*, v. 25, n. 6, p. 1059–1073, 11 2018. ISSN 0792-1233. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/secm-2017-0199>>. 40
- 30 MOHAN, V. B.; LAU, K.-t.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, v. 142, 6 2018. ISSN 1359-8368. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>>. 40
- 31 CAO, M.-S.; WANG, X.-X.; CAO, W.-Q.; YUAN, J. Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, p. 6589–6599, 2015. ISSN 2050-7526. 40
- 32 GEETHA, S.; KUMAR, K. K. S.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M.; TRIVEDI, D. C. EMI shielding: Methods and materials—A review. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, p. 2073–2086, 2009. ISSN 1097-4628. 40
- 33 CAO, M.; HAN, C.; WANG, X.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; SHU, J.; YANG, H.; FANG, X.; YUAN, J. Graphene nanohybrids: excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves. *Journal of Materials Chemistry C*, 3 2018. ISSN 2050-7526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7TC05869A>>. 41
- 34 ZHOU, E.; XI, J.; GUO, Y.; LIU, Y.; XU, Z.; PENG, L.; GAO, W.; YING, J.; CHEN, Z.; GAO, C. Synergistic effect of graphene and carbon nanotube for high-performance electromagnetic interference shielding films. *Carbon*, v. 133, 7 2018. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.023>>. 41

- 35 KIM, M.; YAN, J.; JOO, K.; PANDEY, J. K.; KANG, Y.; AHN, S. Synergistic effects of carbon nanotubes and exfoliated graphite nanoplatelets for electromagnetic interference shielding and soundproofing. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 130, n. 6, p. 3947–3951, 12 2013. ISSN 1097-4628. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.39605>>. 41
- 36 DUPONT. *Delrin Acetal Resin 500P BK602 Product Information*. [S.l.], 2021. 43, 49
- 37 MASAMOTO, J. Modern polyacetals. *Progress in Polymer Science*, v. 18, n. 1, p. 1–84, 12 1993. ISSN 0079-6700. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(93\)90003-U](https://doi.org/10.1016/0079-6700(93)90003-U)>. 44
- 38 LORTHIOIR, C.; LAUPRÊTRE, F.; SHARAVANAN, K.; LANGE, R. F. M.; DESBOIS, P.; MOREAU, M.; VAIRON, J.-P. Solid-state organization and morphological partitioning in polyoxymethylene-based copolymers: A solid-state nmr and waxes study. *Macromolecules*, v. 40, n. 14, p. 5001–5013, 7 2007. ISSN 0024-9297. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma062507l>>. 44
- 39 KUSY, R. P.; WHITLEY, J. Q. Degradation of plastic polyoxymethylene brackets and the subsequent release of toxic formaldehyde. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, v. 127, n. 4, p. 420–427, 4 2005. ISSN 0889-5406. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2004.01.023>>. 45
- 40 ALSUP, R. G.; PUNDERSON, J. O.; LEVERETT, G. F. The effect of solvents on high molecular weight, stable acetal resins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 1, n. 2, p. 185–191, 1959. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1959.070010209>>. 45
- 41 WILEY-VCH. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2011. ISBN 3527329439,9783527329434. 45
- 42 TASHIRO, K.; YAMAMOTO, H.; SUGIMOTO, K. Study of phase transition and ultimate mechanical properties of orthorhombic polyoxymethylene based on the refined crystal structure. *Polymer*, v. 153, n. Z. Phys. Chem. A126 1927, p. 474–484, 9 2018. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.028>>. 45, 46, 115
- 43 HAMA, H.; TASHIRO, K. Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. [i] detection of infrared bands characteristic of folded and extended chain crystal morphologies and extraction of a lamellar stacking model. *Polymer*, v. 44, n. 10, p. 3107–3116, 5 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00207-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00207-6)>. 45, 46, 47, 83, 113
- 44 ZERBI, G.; HENDRA, P. Laser-excited raman spectra of polymers: Hexagonal and orthorhombic polyoxymethylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 27, n. 1-4, p. 17–26, 9 1968. ISSN 0022-2852. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(68\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(68)90016-7)>. 45, 113
- 45 KUROSU, H.; KOMOTO, T.; ANDO, I. <sup>13</sup>C nmr chemical shift and crystal structure of polyoxymethylene in the solid state. *Journal of Molecular Structure*, v. 176, p. 279 – 283, 1988. ISSN 0022-2860. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286088802473>>. 45

- 46 LI, Y.; ZHOU, T.; CHEN, Z.; HUI, J.; LI, L.; ZHANG, A. Non-isothermal crystallization process of polyoxymethylene studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Polymer*, v. 52, n. 9, p. 2059–2069, 4 2011. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.007>>. 45, 46, 48, 83, 113
- 47 KOBAYASHI, M.; SAKASHITA, M. Morphology dependent anomalous frequency shifts of infrared absorption bands of polymer crystals: Interpretation in terms of transition dipole–dipole coupling theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 1, p. 748–760, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.462460>>. 45, 46
- 48 SHIMOMURA, M.; IGUCHI, M.; KOBAYASHI, M. Vibrational spectroscopic study on trigonal polyoxymethylene and polyoxymethylene-d2 crystals. *Polymer*, v. 29, n. 2, p. 351–357, 2 1988. ISSN 0032-3861. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90346-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90346-1)>. 45
- 49 KOBAYASHI, M.; SAKASHITA, M.; ADACHI, T.; KOBAYASHI, M. Morphology-dependent anomalous frequency shifts of infrared absorption bands: Poly(tetrafluoroethylene) and its linear oligomers perfluoroeicosane and perfluorotetracosane. *Macromolecules*, v. 28, n. 1, p. 316–324, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma00105a044>>. 46
- 50 TASHIRO, K.; HAMA, H. Structural changes in isothermal crystallization processes of synthetic polymers studied by time-resolved measurements of synchrotron-sourced x-ray scatterings and vibrational spectra. *Macromolecular Research*, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2 2004. ISSN 1598-5032. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF03218988>>. 46, 47
- 51 DUPONT. *Delrin Acetal Resin Moulding Manual*. [S.l.], 2021. 49, 154
- 52 KIM, H.; MIURA, Y.; MACOSKO, C. W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 3441–3450, 2010. ISSN 0897-4756. 50
- 53 PIELICHOWSKA, K.; BIELIŃSKI, D.; DWORAK, M.; KILIAN, E.; MACHERYŃSKA, B.; BŁAŻEWICZ, S. The influence of nanohydroxyapatite on the thermal, mechanical, and tribological properties of polyoxymethylene nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, v. 2017, 1 2017. ISSN 1687-9422. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2017/9051914>>. 50
- 54 PIELICHOWSKA, K.; KRÓL, K.; MAJKA, T. M. Polyoxymethylene-copolymer based composites with peg-grafted hydroxyapatite with improved thermal stability. *Thermochimica Acta*, v. 633, p. 98–107, 6 2016. ISSN 0040-6031. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.021>>. 50
- 55 DAS, A. K.; SUIN, S.; SHRIVASTAVA, N. K.; MAITI, S.; MISHRA, J.; KHATUA, B. Effect of nanoclay on the morphology and properties of acrylonitrile butadiene styrene toughened polyoxymethylene (POM)/clay nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 35, p. 273–282, 2014. ISSN 1548-0569. 50
- 56 WACHARAWICHANANT, S.; SAHAPAIBOUNKIT, P.; SAEUENG, U. Effect of Clay on the Properties of Polyoxymethylene/Clay Nanocomposites. *Advanced Materials Research*, v. 488-489, p. 82–86, 2012. ISSN 1022-6680. 50

- 57 JOSE, A. J.; ALAGAR, M. Development and characterization of organoclay-filled polyoxymethylene nanocomposites for high performance applications. *Polymer Composites*, v. 32, p. 1315–1324, 2011. ISSN 1548-0569. 50
- 58 WACHARAWICHANANT, S.; SANGKHAPHAN, A.; SA-NGUANWONG, N.; KHAMNONWAT, V.; THONGYAI, S.; PRASERTHDAM, P. Effects of particle type on thermal and mechanical properties of polyoxymethylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, p. 3217–3224, 2012. ISSN 1097-4628. 50
- 59 HOANG, T. T. M. N. T. C. . R. B. . N. T. T. T. V. V. T. D. T. T. L. . D. Q. M. . T. Tensile, thermal, dielectric and morphological properties of polyoxymethylene/silica nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, n. 7, p. 4963–4970, 7 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15352>>. 50
- 60 WANG, J.; HU, X. G.; TIAN, M.; STENGLER, R. Study on Mechanical and Tribological Property of Nanometer ZrO<sub>2</sub>-filled Polyoxymethylene Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 46, p. 469–473, 2007. ISSN 0360-2559. 50
- 61 MERI, R. M.; ZICANS, J.; ĀBELE, A.; IVANOVA, T.; KALNIŅŠ, M.; KUNDZIŅŠ, K. Modification of polyoxymethylene for increased thermal resistance. *Polymer Engineering & Science*, v. 57, p. 772–778, 2017. ISSN 1548-2634. 50
- 62 MERI, R. M.; ZICANS, J.; ABELE, A.; IVANOVA, T.; KALNINS, M. Characterization of thermal destruction behavior of hybrid composites based on polyoxymethylene, ethylene-octene copolymer impact modifier and ZnO nanofiller. *AIP Conference Proceedings*, p. 020141, 2016. ISSN 0094-243X. 50
- 63 GRIGALOVICA, A.; MERI, R. M.; ZICANS, J.; GRABIS, J.; ANISKEVICH, A. Aging of Nanosized ZnO Modified Polyoxymethylene Blends with Ethylene-octene Copolymer. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 54, p. 1201–1206, 2015. ISSN 0360-2559. 50
- 64 GRIGALOVICA, A.; MERI, R. M.; ZICANS, J.; IVANOVA, T.; GRABIS, J. Thermal stability of polyacetal/ethylene-octene copolymer/zinc oxide nanocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 49, p. 012004, 2013. ISSN 1757-899X. 50
- 65 WACHARAWICHANANT, S.; THONGYAI, S.; PHUTTHAPHAN, A.; EIAMSAM-ANG, C. Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 27, p. 971–976, 2008. ISSN 0142-9418. 50
- 66 WACHARAWICHANANT, S.; SAHAPAIBOUNKIT, P.; SAEUENG, U.; THONGYAI, S. Mechanical and Thermal Properties of Polyoxymethylene Nanocomposites Filled with Different Nanofillers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 53, p. 181–188, 2014. ISSN 0360-2559. 50
- 67 MENG, X.; WANG, M.; YANG, L.; YE, H.; CONG, C.; DONG, Y.; ZHOU, Q. Effects of amino-functionalized graphene oxide on the mechanical and thermal properties of polyoxymethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 51, p. 15038–15048, 12 2017. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02698>>. 51, 52, 53, 82, 84, 86, 111

- 68 ASADOLLAHI-YAZDI, H.; SHARIATI, M.; IMAM, A.; GHATEE, M. Investigating the mechanical properties of layered graphene/polyoxymethylene nanocomposites prepared by the spray method. *Journal of Composite Materials*, v. 51, n. 21, p. 3053–3064, 9 2017. ISSN 0021-9983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0021998316681188>>. 51, 54
- 69 CHUNZHENG, P.; CHILAN, C.; HAOBIN, T.; JIANGUO, Z. Mechanical enhancement and crystallization kinetics of polyoxymethylene-based composite film with carbon nanotube. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 30, p. 599–607, 2017. ISSN 0892-7057. 51, 54
- 70 YOUSEF, S.; VISCO, A.; GALTIERI, G.; NJUGUNA, J. Flexural, impact, rheological and physical characterizations of POM reinforced by carbon nanotubes and paraffin oil. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 27, p. 1338–1344, 2016. ISSN 1099-1581. 51, 54
- 71 ZHAO, X.; YE, L. Preparation, structure, and property of polyoxymethylene/carbon nanotubes thermal conductive composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 48, p. 905–912, 2010. ISSN 1099-0488. 51, 54
- 72 ZHAO, X.; YE, L. Structure and mechanical properties of polyoxymethylene/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 42, p. 926–933, 2011. ISSN 1359-8368. 51, 54, 84
- 73 ZENG, Y.; LIU, P.; DU, J.; ZHAO, L.; AJAYAN, P. M.; CHENG, H.-M. Increasing the electrical conductivity of carbon nanotube/polymer composites by using weak nanotube–polymer interactions. *CARBON* 48, 2010. 51, 54, 55, 59, 84, 128
- 74 YOUSEF, S.; ALI, S.; ABDELNABY, M. A.; CHRISTOVA, D.; HASSAN, Y.; SAMIR, D.; KAMEL, B. Synthesis and characterization of CNTs/POM nanocomposite acetabular hip cup. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2017. ISSN 0091-4037. 51, 54
- 75 YOUSEF, S.; VISCO, A. M.; GALTIERI, G.; NJUGUNA, J. Wear Characterizations of Polyoxymethylene (POM) Reinforced with Carbon Nanotubes (POM/CNTs) Using the Paraffin Oil Dispersion Technique. *JOM*, v. 68, p. 288–299, 2016. ISSN 1047-4838. 51, 54
- 76 WANG, F.; WU, J. K.; XIA, H. S.; WANG, Q. Polyoxymethylene/carbon nanotubes composites prepared by solid state mechanochemical approach. *Plastics, Rubber and Composites*, Taylor and Francis, v. 36, n. 7-8, p. 297–303, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/174328907X237511>>. 51, 54
- 77 MOHAN, V. B.; BROWN, R.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Optimization of hybridisation effect in graphene reinforced polymer nanocomposites. *Advanced Composite Materials*, Taylor and Francis, v. 27, n. 4, p. 349–365, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09243046.2017.1384143>>. 54, 55
- 78 MOHAN, V. B.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Hybridization of graphene-reinforced two polymer nanocomposites. *International Journal of Smart and Nano Materials*, v. 7, n. 3, p. 179–201, 10 2016. ISSN 1947-5411. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19475411.2016.1237389>>. 54, 55
- 79 DITTA, A.; LAURANDEL, H.; BREYNAERT, F.; TRAVERT, A.; PLUART, L. L. Effect of organoclays on the degradation of polyoxymethylene homopolymer during melt processing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 131, p. 122–131, 2016. ISSN 0141-3910.

Mecanismos de degradação do POM em função nos grupos funcionais das nanopartículas; 59

80 GORIPARTHI, B. K.; NAVEEN, P. N. E.; SANKAR, H. R.; GHOSH, S. Effect of functionalization and concentration of carbon nanotubes on mechanical, wear and fatigue behaviours of polyoxymethylene/carbon nanotube nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*, v. 42, n. 3, p. 98, 2019. ISSN 0250-4707. #NC\_POM #POM #CNT Métodos de funcionalização. 59

81 ZENG, Y.; YING, Z.; DU, J.; CHENG, H.-M. Effects of Carbon Nanotubes on Processing Stability of Polyoxymethylene in Melt-Mixing Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 37, p. 13945–13950, 2007. ISSN 1932-7447. 59, 86

82 XIANG, D.; WANG, L.; TANG, Y.; ZHAO, C.; HARKIN-JONES, E.; LI, Y. Effect of phase transitions on the electrical properties of polymer/carbon nanotube and polymer/graphene nanoplatelet composites with different conductive network structures. *Polymer International*, Wiley Online Library, v. 67, n. 2, p. 227–235, 2 2018. ISSN 1097-0126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pi.5502>>. 63

83 HAMMER, C. F.; KOCH, T. A.; WHITNEY, J. F. Fine structure of acetal resins and its effect on mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 1, n. 2, p. 169–178, 1959. ISSN 1097-4628. 65, 103, 113, 114, 124

84 CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A. General equation for the determination of the crystallite size  $l_a$  of nanographite by raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 16, p. 163106, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2196057>>. 65, 125

85 SEEHRA, M. S.; GEDDAM, U. K.; SCHWEGLER-BERRY, D.; STEFANIAK, A. B. Detection and quantification of 2h and 3r phases in commercial graphene-based materials. *Carbon*, v. 95, p. 818–823, 12 2015. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.109>>. 71

86 KUN, P.; WÉBER, F.; BALÁZSI, C. Preparation and examination of multilayer graphene nanosheets by exfoliation of graphite in high efficient attritor mill. *Central European Journal of Chemistry*, v. 9, n. 1, p. 47–51, 2 2011. ISSN 1895-1066. Disponível em: <<https://doi.org/10.2478/s11532-010-0137-5>>. 71

87 MGGRAFENO. *Graphene characterization tools*. 2021. 07 ago. de 2021. Disponível em: <<https://www.mggrafeno.com.br/characterization/raman>>. 73

88 FERNANDES, T. F. D.; MIQUITA, D. R.; SOARES, E. M.; SANTOS, A. P.; CANADO, L. G.; NEVES, B. R. A. A semi-automated general statistical treatment of graphene systems. *2D Materials*, v. 7, n. 2, p. 025045, 2020. 73

89 SILVA, D. L.; CAMPOS, J. L. E.; FERNANDES, T. F.; ROCHA, J. N.; MACHADO, L. R.; SOARES, E. M.; MIQUITA, D. R.; MIRANDA, H.; RABELO, C.; NETO, O. P. V.; JORIO, A.; CANÇADO, L. G. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes. *Carbon*, v. 161, p. 181–189, 2020. ISSN 0008-6223. 73

- 90 LAYEK, R. K.; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer*, v. 54, n. 19, p. 5087–5103, 8 2013. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.027>>. 74
- 91 DREWNIAK, S.; MUZYKA, R.; STOLARCZYK, A.; PUSTELNY, T.; KOTYCZKA-MORAŃSKA, M.; SETKIEWICZ, M. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors*, v. 16, n. 1, p. 103, 1 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s16010103>>. 74
- 92 AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, Y.; MANSOUR, S.; ATIEH, M. Xps and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 4 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>>. 74
- 93 SIDDIQUI, N.; BHARDWAJ, A.; SHAIKH, A.; JAIN, A.; VERMA, S. Effect of silver loading on optical and antibacterial behavior of Poly(methyl methacrylate). *Oriental Journal of Chemistry*, v. 30, n. 4, p. 1777–1783, 2014. ISSN 0970-020X. 74
- 94 YANG, L.; ZHU, J.; XIAO, D. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of ZnSe and Fe-doped ZnSe quantum dots with different luminescence characteristics. *RSC Advances*, v. 2, n. 21, p. 8179–8188, 2012. ISSN 2046-2069. 74
- 95 ROJAS, J.; ARDILA-RODRÍGUEZ, L.; DINIZ, M.; GONÇALVES, M.; RIBEIRO, B.; REZENDE, M. Optimization of Triton X-100 removal and ultrasound probe parameters in the preparation of multiwalled carbon nanotube buckypaper. *Materials & Design*, v. 166, p. 107612, 2019. ISSN 0264-1275. 74
- 96 KIMURA, N.; UMEMURA, J.; HAYASHI, S. Polarized FT-IR Spectra of Water in the Middle Phase of Triton X100-Water System. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 182, n. 2, p. 356–364, 1996. ISSN 0021-9797. 74
- 97 MERINO, E. G.; RODRIGUES, C.; VICIOSA, M. T.; MELO, C.; SOTOMAYOR, J.; DIONÍSIO, M.; CORREIA, N. T. Phase Transformations Undergone by Triton X-100 Probed by Differential Scanning Calorimetry and Dielectric Relaxation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 43, p. 12336–12347, 2011. ISSN 1520-6106. 75, 76
- 98 XIE, D.; ZHAO, Y.; LI, Y.; LACHANCE, A. M.; LAI, J.; SUN, L.; CHEN, J. Rheological, Thermal, and Degradation Properties of PLA/PPG Blends. *Materials*, v. 12, n. 21, p. 3519, 2019. ISSN 1996-1944. 81
- 99 COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). inline testing in a laboratory internal mixer. *Polymer Testing*, v. 42, p. 115 – 121, 2015. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941815000112>>. 81
- 100 RAHMANI, F.; MAHDAVI, M.; NOURANIAN, S.; AL-OSTAZ, A. Confinement effects on the thermal stability of poly(ethylene oxide)/graphene nanocomposites: A reactive molecular dynamics simulation study. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 55, p. 1026–1035, 2017. ISSN 1099-0488. 82, 86

- 101 CORCIONE, C.; FRIGIONE, M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials*, v. 5, n. 12, p. 2960–2980, 12 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma5122960>>. 82, 86
- 102 YU, N.; HE, L.; REN, Y.; XU, Q. High-crystallization polyoxymethylene modification on carbon nanotubes with assistance of supercritical carbon dioxide: Molecular interactions and their thermal stability. *Polymer*, v. 52, p. 472–480, 2011. ISSN 0032-3861. 84
- 103 NGUYEN, C. T.; THAI, H.; TRAN, M. T. Effect of some additives on processability, mechanical properties and morphology of polyoxymethylene/silica nanocomposites. *Vietnam Journal of Science and Technology*, v. 56, n. 3B, p. 159, 2018. ISSN 2525-2518. 97
- 104 RAGUNATHAN, S.; ISMAIL, H.; KAMARUDIN, H. The Effect of Silane Treatment on Processing Characteristic and Swelling Behavior of Polypropylene/Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber/Rice Husk Powder Composites. *Key Engineering Materials*, v. 471-472, p. 478–483, 2011. 97
- 105 REICHELTL, R. Polymer microscopy Linda C. Sawyer and David T. Grubb, 2nd edn., Chapman & Hall, London, 1996. Hardback, xiii + 399 pp; ISBN 0 412 60490 6. *Journal of Membrane Science*, v. 125, n. 2, p. 351, 1997. ISSN 0376-7388. 103
- 106 SCHMIDT, P.; SCHNEIDER, B.; TERLEMEZYAN, L.; MIHAILOV, M. Vibrational spectra of hexagonal crystalline polyoxymethylene. *European Polymer Journal*, v. 18, n. 1, p. 25–28, 12 1982. ISSN 0014-3057. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(82\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(82)90127-6)>. 111, 113
- 107 HUANG, X.; ZHI, C. *Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties*. [S.l.]: Springer, 2016. 127, 128
- 108 KRUŽELÁK, J.; KVASNIČÁKOVÁ, A.; HLOŽEKOVÁ, K.; HUDEC, I. Progress in polymers and polymer composites used as efficient materials for EMI shielding. *Nanoscale Advances*, v. 3, n. 1, p. 123–172, 2020. 127
- 109 WHITTUM, D. H. Techniques and Concepts of High Energy Physics X. p. 387–486, 1999. 128

## APÊNDICE A – EVOLUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO

Conforme demonstrado no item 5.2.1, as condições de processamento inicialmente utilizadas (P1) aliadas à adição de GNPs à matriz BK602 levaram a uma severa redução da estabilidade térmica do sistema, chegando a inviabilizar o processamento por injeção para determinadas composições. Esse fenômeno foi o maior limitador para a adição de maiores frações de GNP, o que é necessário na busca pelo limite de percolação de cada sistema e aumento da efetividade de blindagem.

Assim, foram empregadas duas abordagens com foco no aumento da estabilidade térmica do sistema. A primeira consiste em otimizar condições de processamento como o projeto do molde para injeção, a temperatura de extrusão, o teor de umidade nas resinas durante as etapas de processamento e o controle de atmosfera na etapa de extrusão. A segunda consiste em otimizar a nanopartícula em si, através da realização de etapas de tratamento térmico ou busca por novas partículas com composição e morfologia mais adequadas.

As amostras de compósitos BK-G3 e BK-G4, cuja caracterização foi descrita no item 5.2.1, foram fabricadas utilizando a metodologia descrita no item 4.2. Ou seja, foi utilizado molde para injeção disponível no laboratório (Molde 0), com dimensões de cavidade (aproximadamente iguais a 12,5 de largura por 62,5 mm de comprimento), bem superiores às do guia de onda (10,16 mm por 22,86 mm), sendo o guia de onda obtido por usinagem da peça injetada.

Para realizar a injeção da peça nessas dimensões, no entanto, é necessário utilizar toda a massa de uma batelada de extrusão (aproximadamente 8 g de material compósito) que também preenche a câmara da injetora em sua totalidade. Assim, caso haja qualquer falha no processo de injeção toda a etapa de extrusão é perdida e precisa ser refeita. Além disso, a necessidade de fusão de uma quantidade maior de polímero pode levar a início de degradação em partes da amostra. Isto ocorre uma vez que o material gerado na extrusora possui granulometria naturalmente irregular. Por fim, a necessidade de usinagem para obtenção do corpo de prova final faz com que grande parte do material produzido seja perdido na forma de cavaco.

Com o intuito de minimizar esses problemas práticos, foram propostos novos modelos de moldes para injeção com cavidades de dimensões bem próximas das dimensões do guia de onda (Figura 81 e 82 detalhado no Apêndice B). Com a redução da massa fundida, além de minimizar o efeito da degradação, torna-se possível realizar a injeção de outros corpos de prova (Figuras 84 e 85 detalhado no Apêndice B) com o mesma batelada

de extrusão, permitindo a análise em faixas de frequência distintas.

Conforme descrito no item 4.2, a extrusão dos compósitos foi realizada a temperatura de 215 °C e sob atmosfera normal. Como os mecanismos de degradação são termicamente ativados, buscou-se a máxima redução da temperatura de extrusão. Conforme mostrado na Figura 75, uma vez que o POM é um polímero semicristalino, sua viscosidade apresenta uma queda abrupta devido ao processo de fusão que ocorre em cerca de 178 °C porém, uma vez fundido, a queda não é tão pronunciada quando para polímeros amorfos. Isso permite a utilização de temperaturas de extrusão próximas a temperatura de fusão sem que a viscosidade do fundido seja muito elevada. Assim, a temperatura de 190 °C foi definida como sendo a ideal para o processamento na etapa de extrusão. Além disso, a extrusão foi realizada sob atmosfera normal que é oxidante devido a presença de oxigênio do ar. Conforme descrito em Lüftl, P.M. e Chandran(2), o oxigênio participa dos processos de decomposição térmica do POM tanto pela oxidação do formaldeído a ácido fórmico quanto pela geração de peróxidos instáveis. Assim, para minimizar esse efeito, foi implementado fluxo de N<sub>2</sub> durante a extrusão dos compósitos.

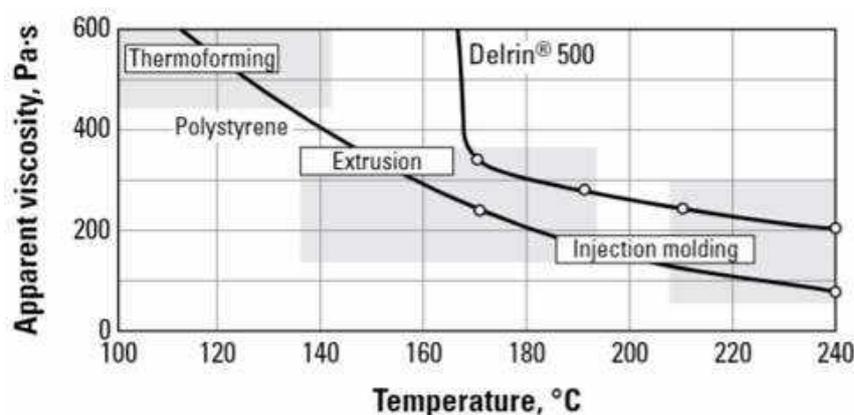


Figura 75 – Condições de processamento POM (Delrin 500) em comparação ao poliestireno que é predominantemente amorfo (51).

Outro fator relevante para o controle da decomposição das cadeias é o controle de umidade. O fabricante do POM determina que o teor máximo de umidade permitido para seu processamento é de 0,2% e informa o tempo médio que os *pellets* demoram para atingir esse teor quando expostos a atmosfera normal. No entanto, a etapa de moagem aumenta a superfície de contato com o ar, e acelera o processo de absorção de umidade pela resina. Dessa forma, foi estabelecido um procedimento de secagem em estufa a vácuo a 80 °C por 3 horas que se mostrou eficiente na retirada da umidade absorvida.

Conforme mostrado na Tabela 2, é conhecido que o POM possui sensibilidade a impurezas ou grupos funcionais da nanopartícula de natureza ácida. Conforme demonstrado no item 5.1, a GNP G3 demonstra ter impurezas voláteis. De forma a verificar se estas impurezas poderiam gerar maior degradação no polímero, o G3 foi submetido a tratamento

térmico de forma a eliminar esse fator. Foi realizada secagem em estufa a vácuo, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 200 °C, mantendo a 200°C por 20 minutos.

As Figuras 76 e 77 mostram, respectivamente, as curvas TG/DTG e o  $T_{onset}$  dos compósitos BK-G3 processados sob diferentes condições de temperatura, atmosfera, teor de umidade e tratamento térmico da carga. Observa-se que para menores adições de carga foi possível aumentar a estabilidade térmica dos sistemas aliando esses fatores, obtendo-se inclusive estabilidade térmica superior ao *pellet* como recebido, o que comprova que é possível aumentar a estabilidade térmica do POM utilizando GNPs. Porém, para teores acima de 0,5% o fator natureza da carga se torna dominante e todos os sistemas se comportam de forma equivalente. Pode-se concluir que todos os fatores estudados são atuantes na redução da estabilidade térmica do POM, porém, a natureza da nanocarga é o fator preponderante.

A Figura 78 mostra a curva de torque médio nas diferentes condições de processamento da resina pura e dos compósitos BK-G3. O nível do torque é proporcional a viscosidade do fundido que, por sua vez, é sensível a variações de temperatura, interação entre matriz e carga, interação entre cargas, peso molecular das cadeias causadas por degradação etc. O processo P1 é conduzido a 215°C e o processo P2 e P3 a 190 °C. Assim, espera-se que os níveis de torque de P2 e P3 sejam superiores aos de P1, como foi observado para todas as composições. Além disso, em P1, as curvas de torque apresentaram uma queda com inclinação constante, sugerindo que as cadeias estão sofrendo degradação devido ao processamento (o que é confirmado pela liberação de produtos gasosos com odor característico de formaldeído durante a extrusão). Ao secar o POM mantendo a atmosfera oxidante (processo P2), o torque para a resina pura é aumentado de aproximadamente 0,7 N.m para aproximadamente 0,85 N.m porém a redução do torque ocorre com inclinação ligeiramente inferior. Por fim, mantendo o processo de secagem da resina e a temperatura de 190 °C, porém adicionando a atmosfera inerte (processo P3), o valor de torque inicial permanece em aproximadamente 0,85 N.m mas a queda de torque durante o processo é bastante reduzida e este permanece praticamente constante durante todo o processamento. Isso mostra que a inclinação da queda dos valores de torque pode fornecer informações valiosas sobre a tendência de degradação em sistemas POM/GNP durante o processamento. Os dados de torque apresentaram boa correspondência com os resultados da análise termogravimétrica dos compósitos, onde os sistemas que apresentaram valores de torque superiores ao polímero puro apresentaram aumento de estabilidade térmica e os sistemas com redução significativa de estabilidade térmica também apresentaram redução significativa nos níveis de torque sendo essa redução proporcional a quantidade de carga.

Observa-se também que para frações de aditivo superiores a 0,5% a degradação do material já se inicia tanto na temperatura de extrusão (190°C) quanto na de injeção (215°C) o que explica a impossibilidade de processamento desses materiais nessas temperaturas.

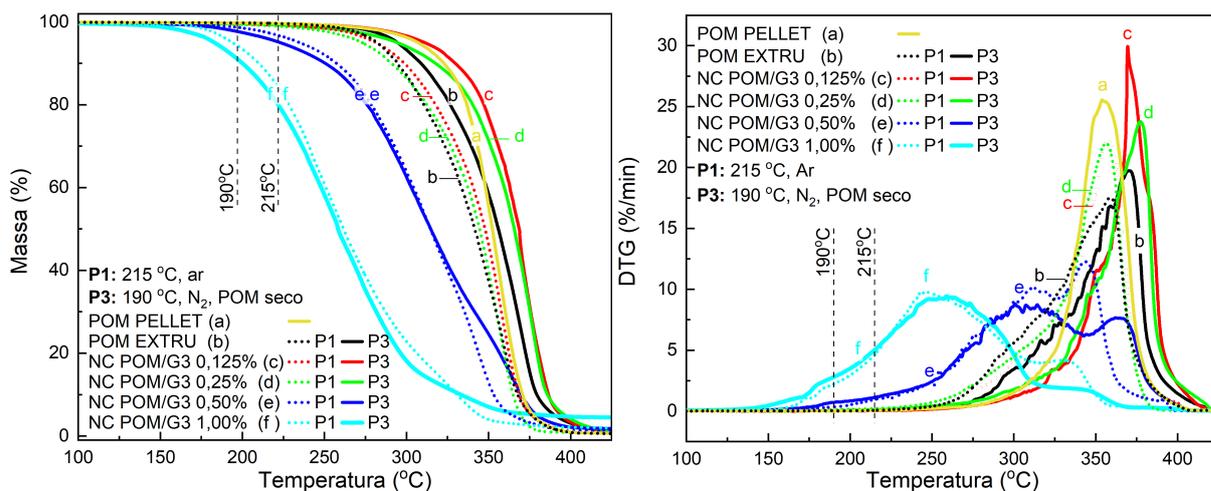


Figura 76 – Curvas TG (a) e DTG (b) dos NC POM/G3 em diferentes condições de processamento (P1 e P3).

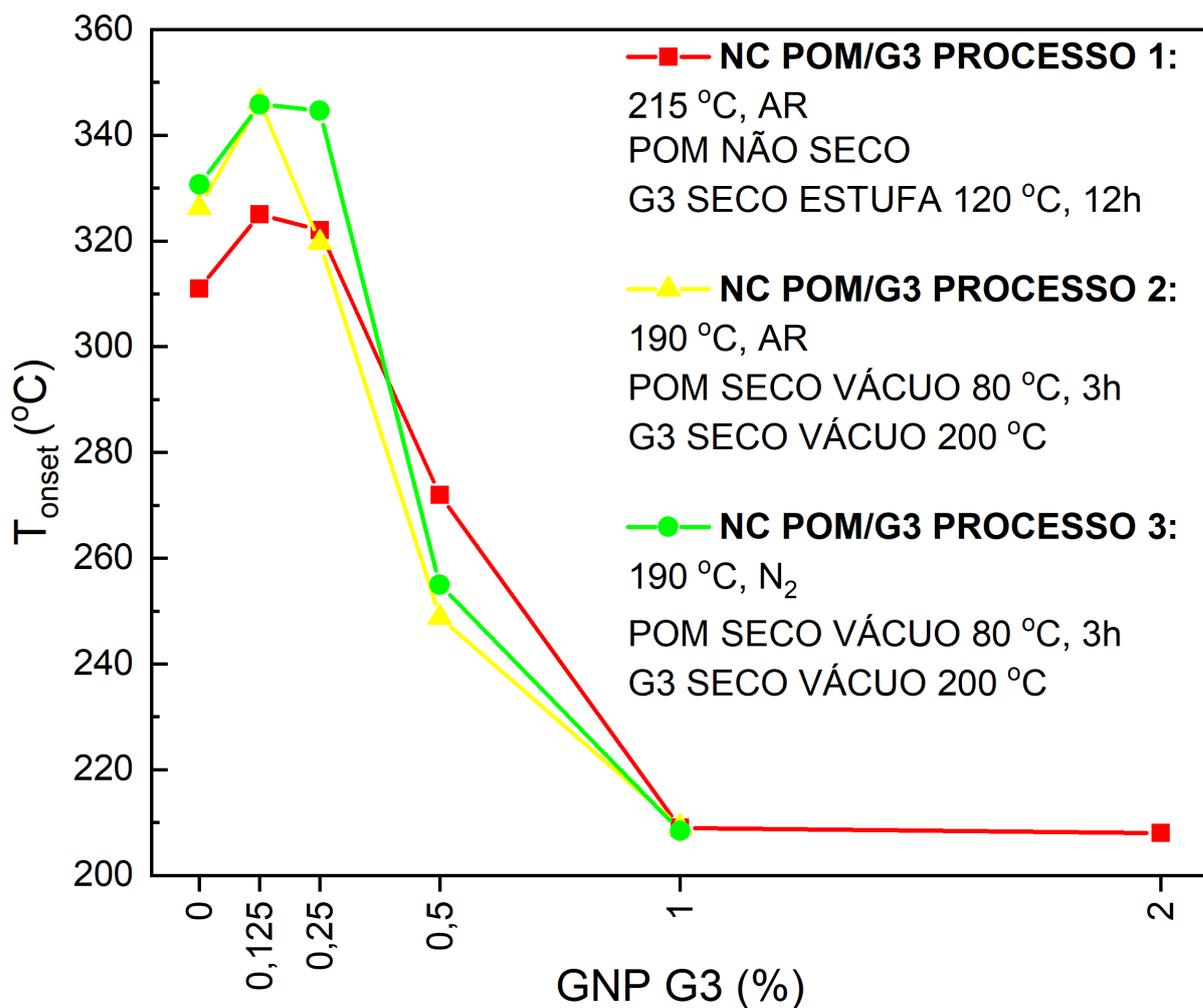


Figura 77 –  $T_{onset}$  dos NC POM/G3 em diferentes condições de processamento (P1, P2 e P3).

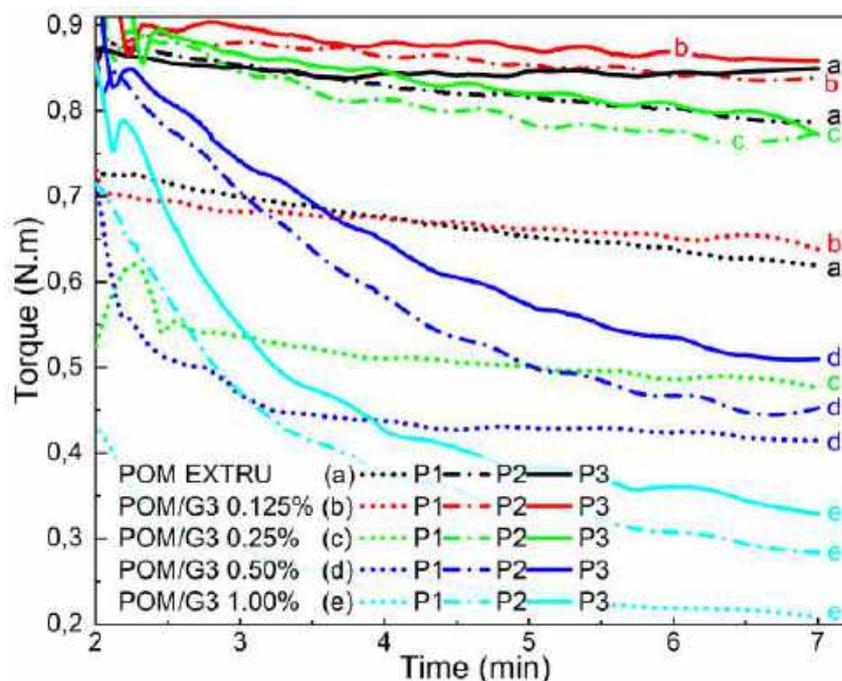


Figura 78 – Torque de processamento para os compósitos BK-G3 em diferentes condições de processamento: P1,P2 e P3.

Para otimização da nanocarga para a aplicação específica em sistemas com matriz de POM-H, é fundamental possuir amplo conhecimento sobre sua natureza, composição e morfologia dado o seu potencial de afetar a estabilidade térmica do POM. No entanto, a oferta pobre de informações dessa espécie junto ao fabricante CheapTubes (Anexos A e B) dificulta a modificação das nanopartículas G3 e G4 para aplicação específica no sistema em estudo. Além disso, conforme detalhado no item 5.1, as partículas não são funcionalizadas para aumentar a interação com o POM, encontram-se parcialmente oxidadas e a distribuição de tamanho lateral e espessura de *flake* não é conhecida. Nesse contexto, a utilização de partículas do fabricante nacional MGgrafeno (Anexos C e D) apresenta vantagens como a possibilidade de conhecer detalhes do processo de fabricação das partículas e modifica-lo para uso específico com POM. Além disso, TA e TB não possuem níveis significativos de oxidação e de impurezas ácidas, além do TA ser funcionalizado com surfactante com provável boa interação com o POM.

Finalmente, com base nas evidências acima os materiais e métodos descritos no Capítulo 4 foram definidos e utilizados.

## APÊNDICE B – PROJETO E FABRICAÇÃO MOLDES PARA INJEÇÃO

O processo de injeção é em geral escolhido quando se tem a necessidade de uma alta produtividade de uma mesma peça, de forma que a alta produção dilui o alto custo do ferramental necessário. Essa não costuma ser a realidade de projetos de pesquisa ou até mesmo de pequenas produções industriais, o que dificulta a utilização de peças injetadas com dimensão customizada. No caso de projetos de pesquisa, um limitador adicional é a quantidade de matéria prima necessária e a dificuldade de limpeza do equipamento quando é executada a troca do material.

Para superar o problema da quantidade de matéria prima, alguns laboratórios contam com injetoras de bancada (geralmente a pistão) que são capazes de transferir poucos gramas de material por ciclo, além de serem de fácil limpeza, minimizando contaminações. Em geral, moldes com encaixe compatível com a injetora são fornecidos pelo seu fabricante para corpos de prova com medidas padronizadas, muitas vezes a um alto custo.

Esse custo (tanto para o projeto quando para a fabricação por usinagem) muitas vezes impede que o processo de injeção seja utilizado em atividades de pesquisa, uma vez que existe um grande número de análises que requerem geometrias específicas e, frequentemente, o molde necessário para um determinado CP não está disponível no laboratório.

Para desviar desse problema, uma das alternativas é utilizar a prensagem a quente para a fabricação dos corpos de prova. Nesse caso, os moldes são constituídos basicamente por camadas de chapas metálicas cortadas, muitas vezes sem necessidade de grande precisão, e fabricadas por usinagem convencional a um custo baixo. No entanto, corpos de prova prensados possuem a desvantagem de serem mais propensos a defeitos como bolhas e variações de espessura, o que pode aumentar substancialmente a perda de material e a dispersão dos resultados. No caso específico do POM, a sua tendência de degradação com formação de gás (formaldeído), a alta fluidez dos *grades* utilizados e a elevada contração de solidificação não permitiram a produção de corpos de prova prensados com qualidade aceitável.

Uma vez que o laboratório não possuía os moldes para injeção de guias de onda, foi necessário providencia-los. A aquisição direta com o fabricante da injetora foi orçado em aproximadamente 4600 euros ex-works por molde, o que ultrapassa facilmente a marca dos 30 mil reais. Assim, a única solução viável foi o seu desenvolvimento e fabricação. O custo do projeto foi nulo, visto que foi executado pelo autor. Já o custo de fabricação foi baixo, uma vez que foi utilizado liga de alumínio 5083 (ao custo de aproximadamente

R\$ 400,00) e a usinagem foi realizada sem custo pela IMBEL/FMCE e CBPF, sendo necessária apenas a aquisição de algumas ferramentas de corte não disponíveis nas oficinas (ao custo de aproximadamente R\$ 800).

Como os moldes compatíveis com a injetora Haake possuem formato cônico característico, de usinagem mais criteriosa, o sistema foi idealizado de forma a ser formado por uma espécie de porta molde cônico que pudesse ser acoplado a diferentes cavidades, na forma de inserto. Esses insertos, por serem retangulares, podem ser mais facilmente usinados em centros de usinagem CNC ou até mesmo em fresadoras convencionais. Já a peça cônica, mais complexa, só precisa ser usinada uma única vez.

As dimensões sensíveis para o encaixe do sistema foram obtidas a partir de molde original (Figura 79, com a utilização de paquímetro digital e máquina de medição por coordenadas (Figura 80 (a)) disponível na IMBEL/FMCE, Divisão de Controle e Garantia da Qualidade. Após obtidas as dimensões externas, sensíveis ao encaixe, os sólidos do porta molde e insertos foram projetados utilizando a ferramenta CAD SolidWorks e impressos em 3D, em prototipadora Stratasys Objet24, material VeroWhite Plus (Figura 80 (b)) disponível no Laboratório de Prototipagem da IMBEL/FMCE. Uma vez testados os encaixe mecânicos, os primeiros protótipos foram usinados no material final em centro de usinagem CNC disponível na IMBEL/FMCE Divisão de Produção e CBPF (Figura 80 (c)). Os protótipos foram testados e re-usinados até que as características de fechamento, extração, contração e acabamento superficial fossem satisfatórias (Figura 80 (d)).



Figura 79 – Molde 0, fornecido por fabricante de equipamento, já disponível no laboratório. Cavidade com aproximadamente 12,5 x 62,5 x 3,3 mm.

De forma a viabilizar a usinagem nas oficinas da IMBEL e CBPF, que não possuem equipamentos de eletroerosão ideais para a fabricação de matrizes com cavidades com cantos vivos e ângulos de saída, os projetos foram simplificados com ângulo reto nas cavidades e excesso de massa nos cantos, de forma que a extração seja feita manualmente com pequeno esforço por parte do operador (o que se mostrou viável devido a contração das

peças). A obtenção das dimensões finais exatas foi obtida por operação de lixamento. Para facilitar essa etapa, no caso dos guias de onda, e garantir o paralelismo e ortogonalidade de faces opostas e adjacentes, foi desenvolvido o dispositivo mostrado na Figura 83. Para garantir que o molde possa ser utilizado para diferentes materiais, a contração utilizada para projeto foi de 3%, o que é um valor alto para materiais poliméricos, e deve garantir que a peça bruta tenha sempre dimensões superiores a dimensão final necessária.



Figura 80 – (a) Processo de medição de molde original utilizando máquina de medição por coordenadas, de forma a extrair as cotas sensíveis a encaixe como conicidade externa e encaixe do bico de injeção. (b) Após desenvolvimento do projeto 3D do sistema, baseado em base genérica e inserto, foi impresso protótipo em 3D, material VeroWhitePlus, impressora Stratasys Objet24. (c) Usinagem dos moldes em alumínio. (d) Moldes finais usinados em alumínio.

As Figuras 81, 82, 84, 85 e 86 mostram a montagem de cada inserto no porta molde e as simulações de fluxo nos diferentes corpos de prova na sua geometria bruta, ainda com o galho. A simulação mostra o campo de pressão, vetor velocidade e posição de bolhas (onde foram colocadas saídas de ar). As dimensões do canal de alimentação foram projetadas de forma a permitir o fluxo de material durante toda a aplicação da pressão de recalque, procedimento importante para a injeção de polímeros semicristalinos, de acordo com as recomendações do guia de moldagem para resinas Delrin da Dupont (Tabela 4).

Finalmente, os desenhos técnicos de todas as peças são fornecidos nas Figuras 87, 88, 89, 90, 91, 92 e 93. Os desenhos fornecem todas as informações necessárias para a reprodução e adaptação de moldes semelhantes.

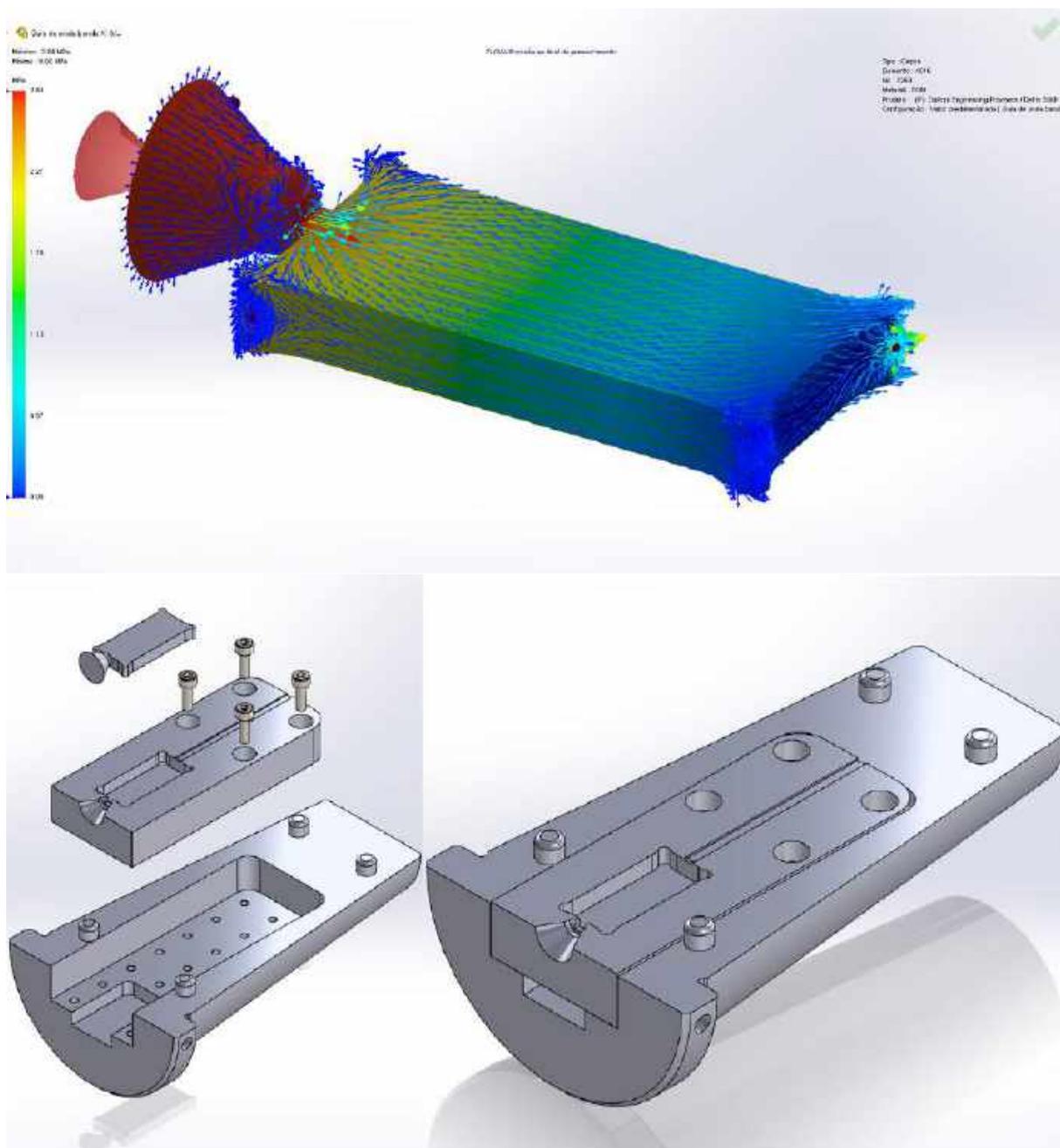


Figura 81 – Molde 1. (a) CP em forma de guia de onda retangular para avaliação de SE,  $\epsilon$  e  $\mu$  na banda X, com massa de 1,0 g. Simulação mostra pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Para a obtenção de geometria retangular final se faz necessária a remoção do galho e dos cantos arredondados, além de ajuste dimensional com lixa. Projeto de molde de guia de onda retangular: vista explodida (b) e montagem (c).

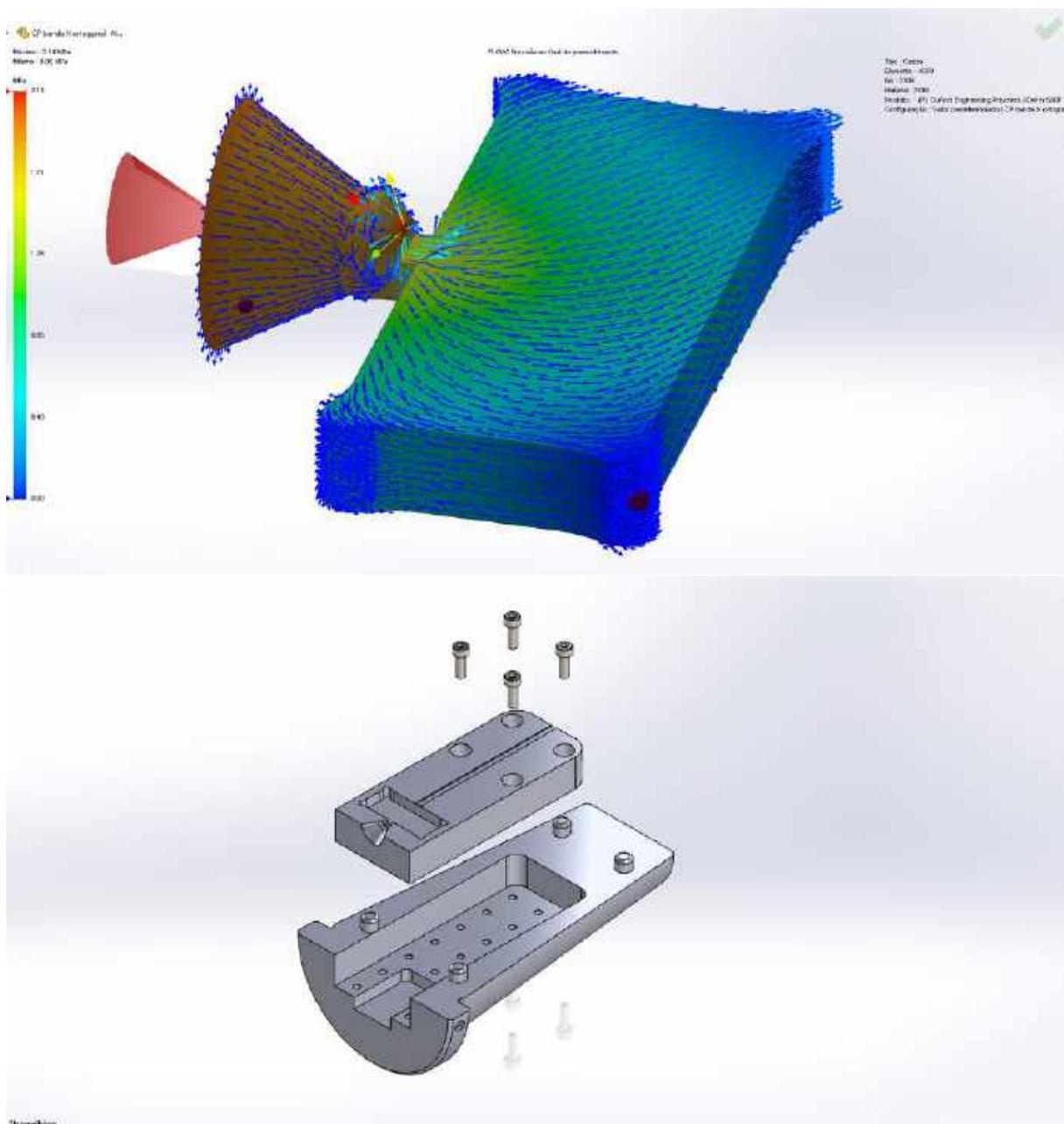


Figura 82 – Molde 2. (a) CP em forma de guia de onda retangular ortogonal para avaliação de SE,  $\epsilon$  e  $\mu$  na banda X, com massa de 1,0 g. Simulações mostram pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Para a obtenção de geometria retangular final se faz necessária a remoção do galho e dos cantos arredondados, além de ajuste dimensional com lixa. (b) Vista explodida do projeto de molde de guia de onda retangular ortogonal.

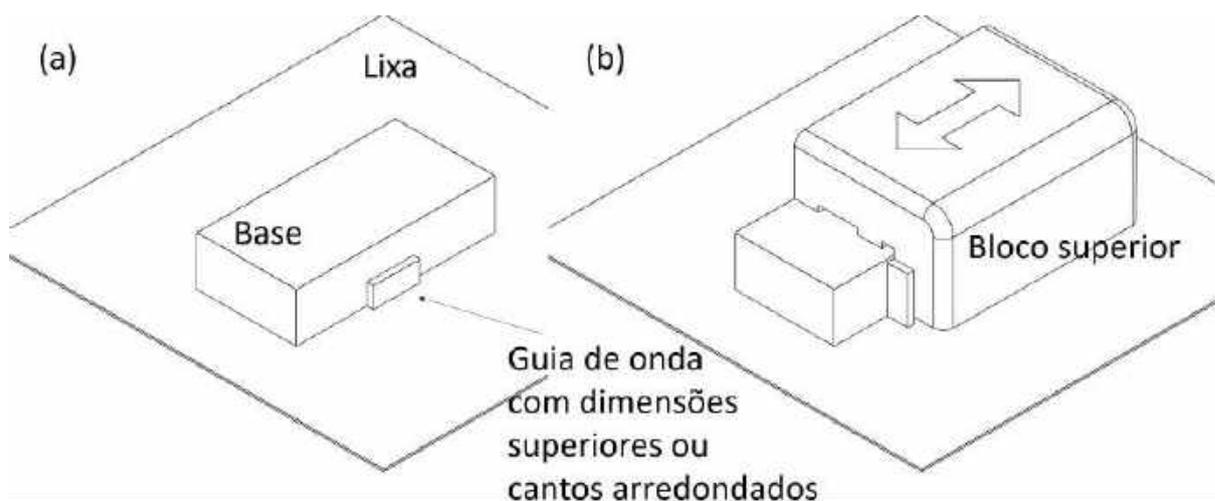


Figura 83 – Dispositivo desenvolvido para permitir o ajuste dimensional dos guias de onda (Figuras 81 e 82) após injeção, de forma a garantir o paralelismo de faces opostas e perpendicularismo das faces adjacentes. (a) O operador utiliza a base como guia para movimentar a peça sobre a lixa e ajustar a dimensão relativa às faces maiores (verificando a dimensão periodicamente com auxílio de um paquímetro digital, até atingir 10,16 mm de largura). (b) O operador pressiona a peça contra face vertical do bloco superior e desloca o conjunto sobre a lixa de forma a justar a dimensão relativa às faces menores (verificando a dimensão periodicamente com auxílio de um paquímetro digital, até atingir 22,86 mm de comprimento).

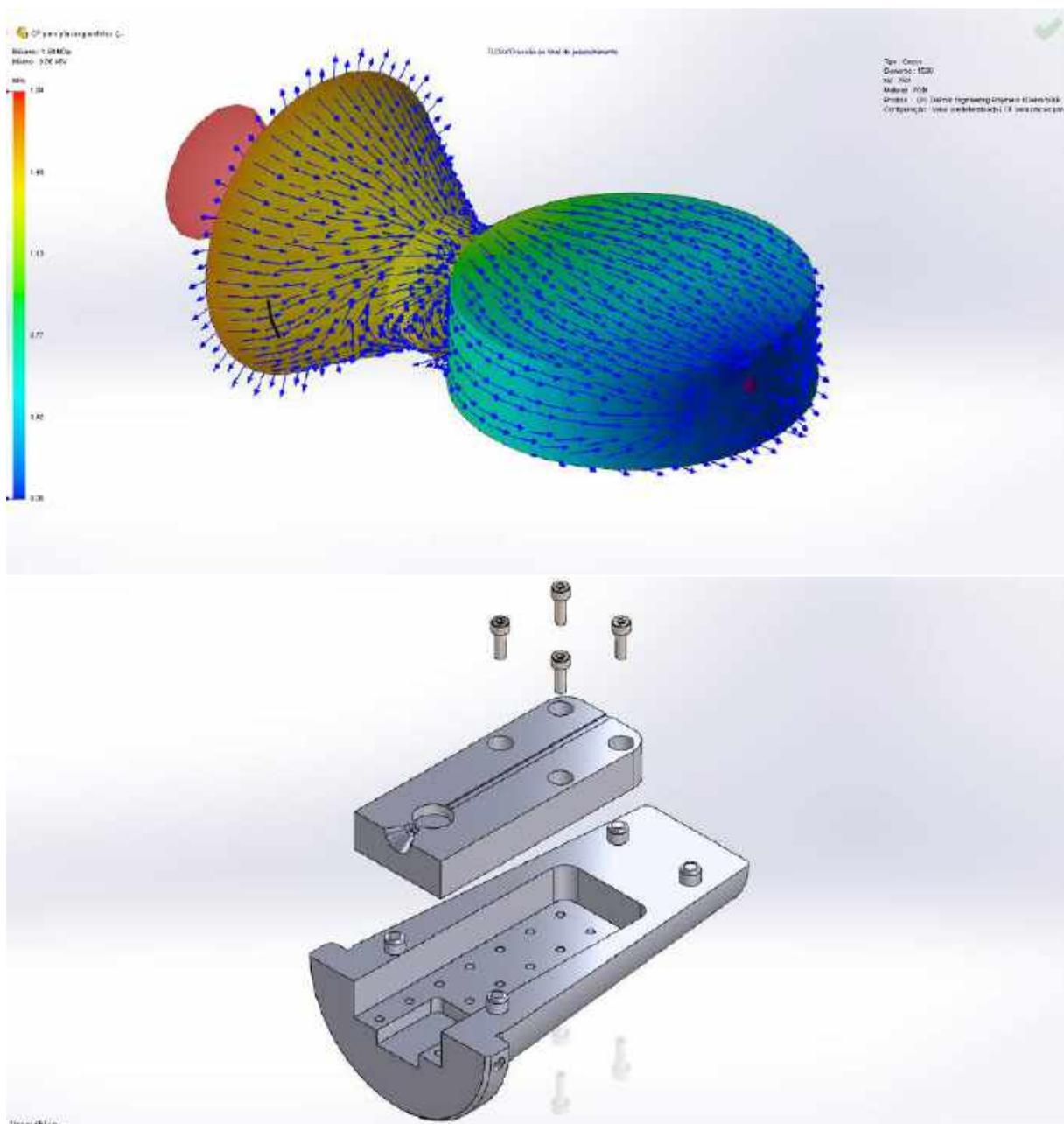


Figura 84 – Molde 3. (a) CP em forma de disco para avaliação de  $\epsilon$  na faixa de 300 kHz a 1 GHz, com massa de 0,6 g. Simulações mostram pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Vistas explodidas dos projetos de moldes de guia de onda retangular ortogonal. Para a obtenção de geometria retangular circular final se faz necessária a remoção do galho e polimento. (b) Vista explodida do projeto de molde de disco.

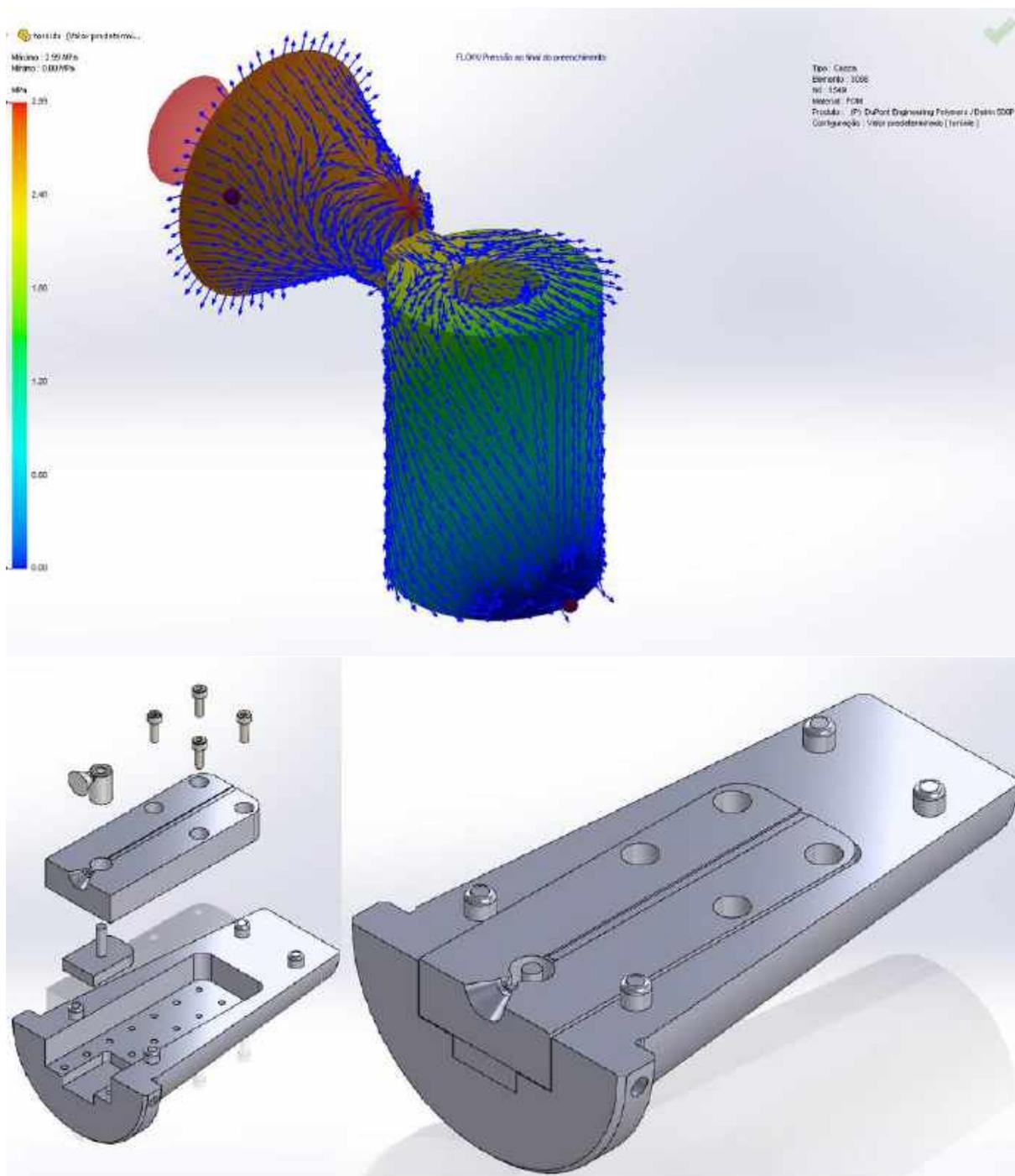


Figura 85 – Molde 4. (a) CP toroidal para avaliação de SE,  $\epsilon$  e  $\mu$  de 300 kHz a 26 GHz, com massa de 0,7 g. Simulação mostra pressão de injeção, vetores velocidade e posições de bolhas. Projeto de molde para CP toroidal: vista explodida (b) e montagem (c).

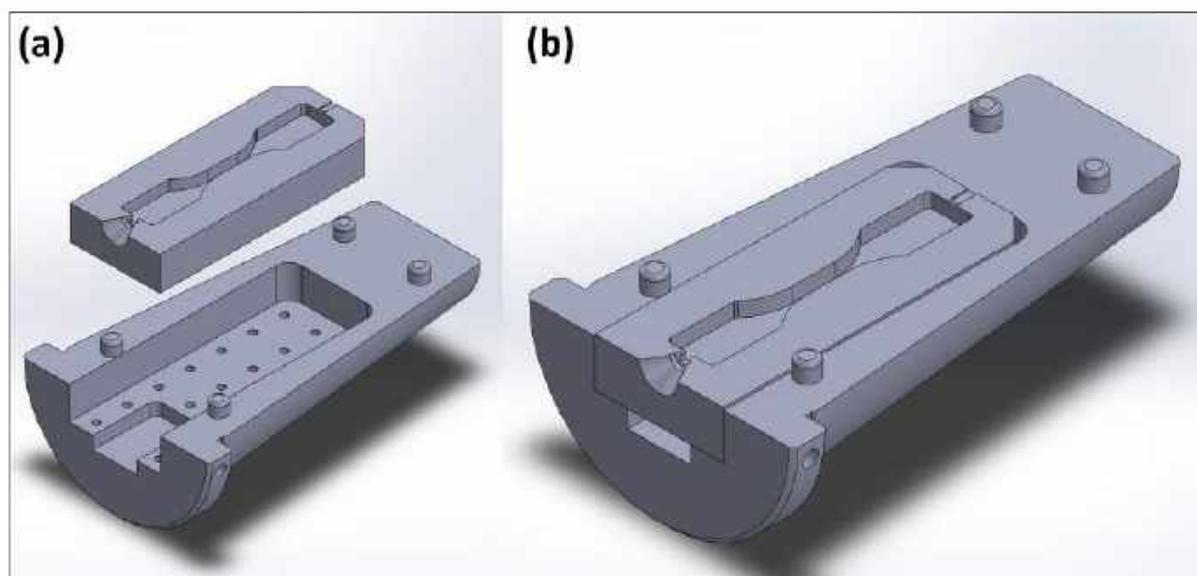


Figura 86 – Molde 5. Projeto de molde para ensaio de tração: vista explodida (a) e montagem (b).

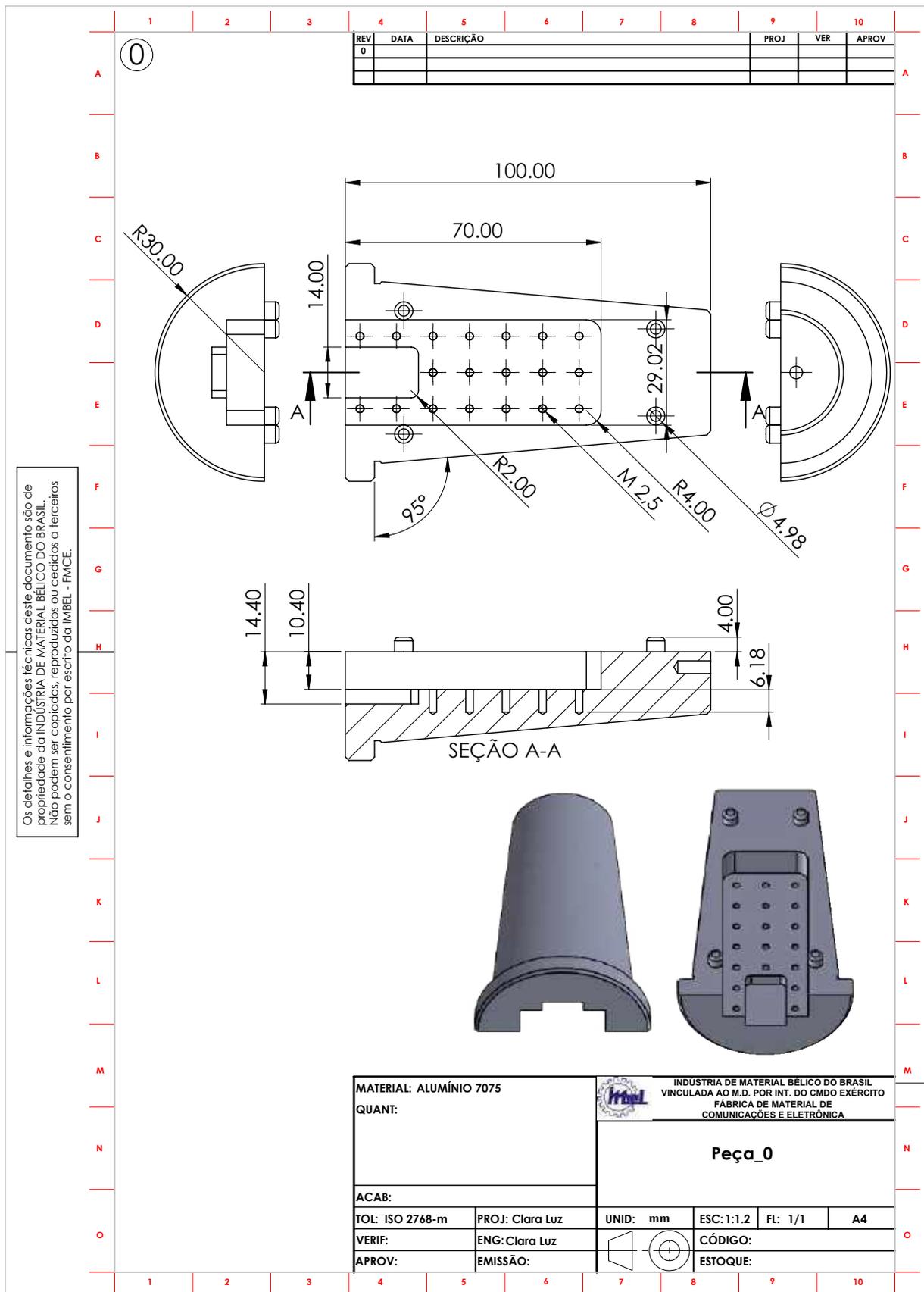


Figura 87 – Suporte para inserto das cavidades dos moldes.

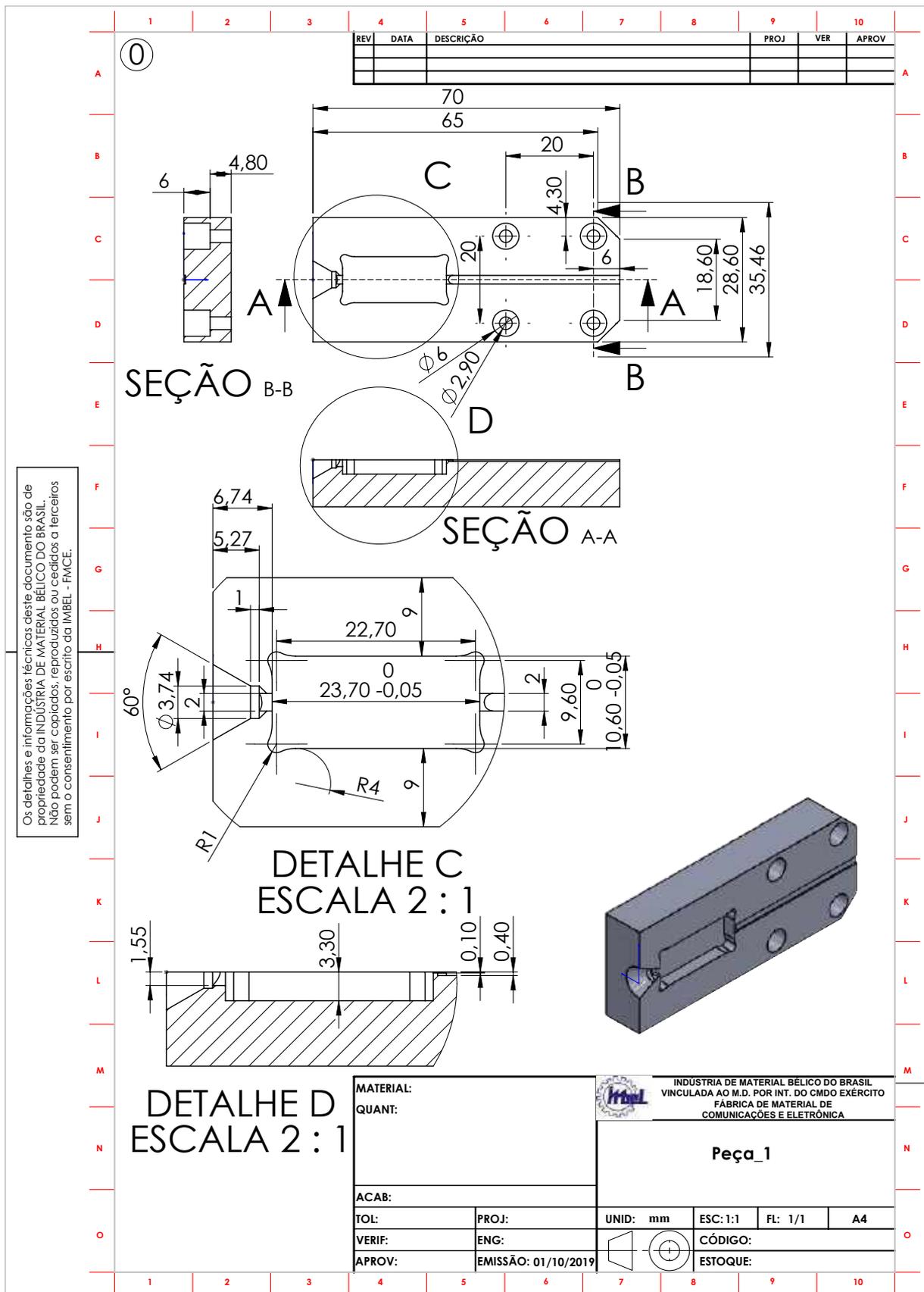


Figura 88 – Molde 1, destinado a fabricação de guias de onda.

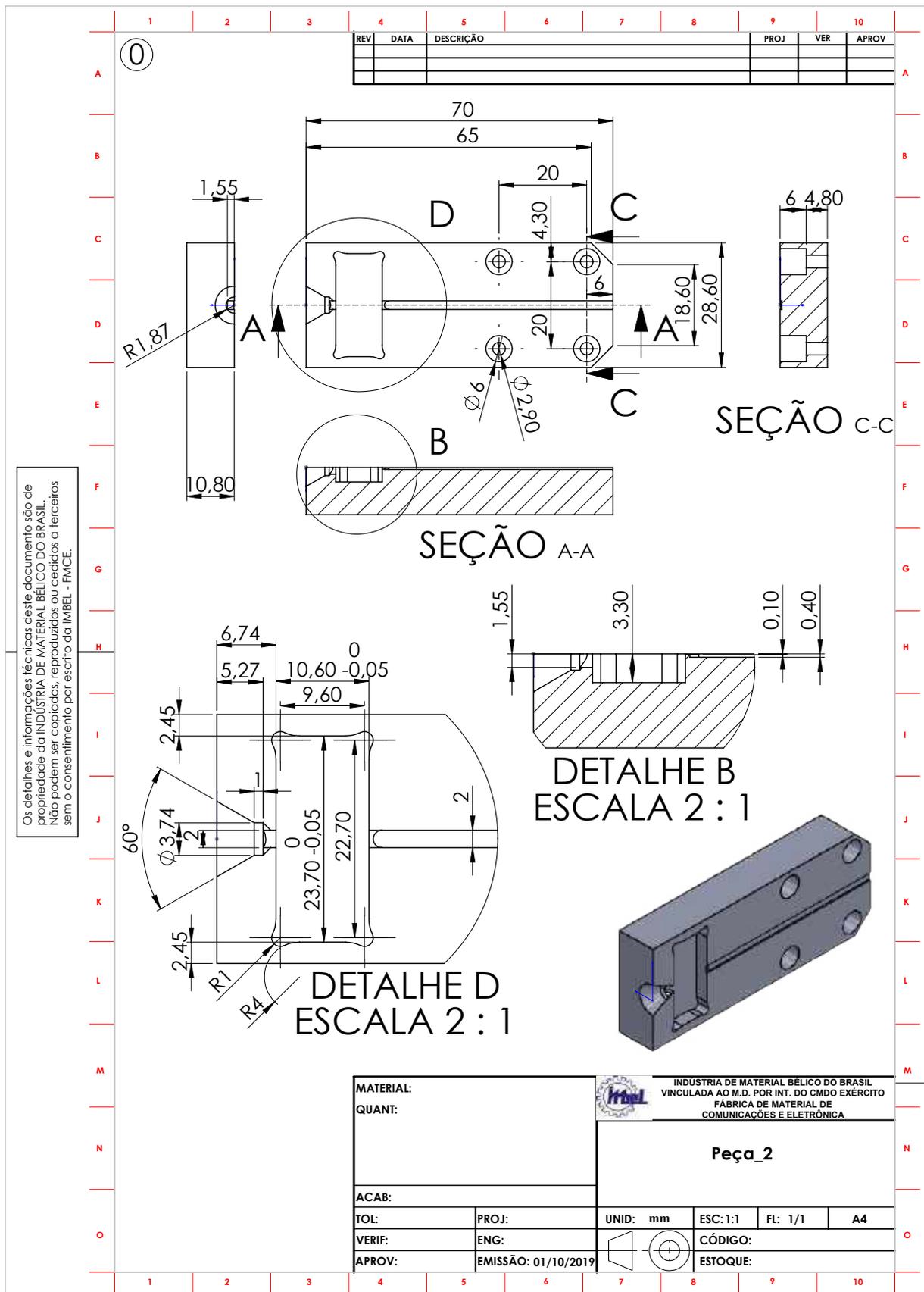


Figura 89 – Molde 2, destinado a fabricação de guias de onda.

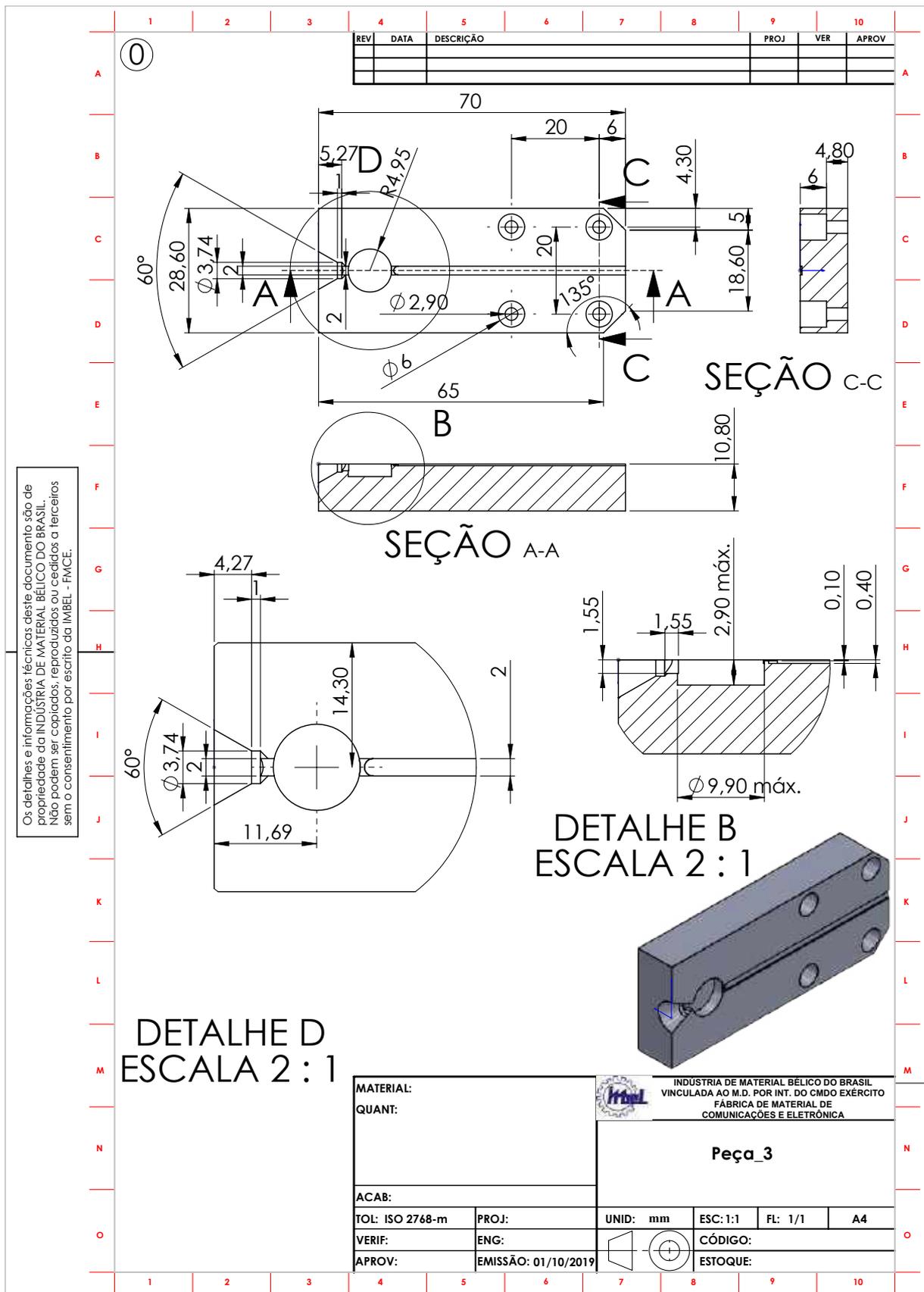


Figura 90 – Molde 3, destinado a fabricação de discos.

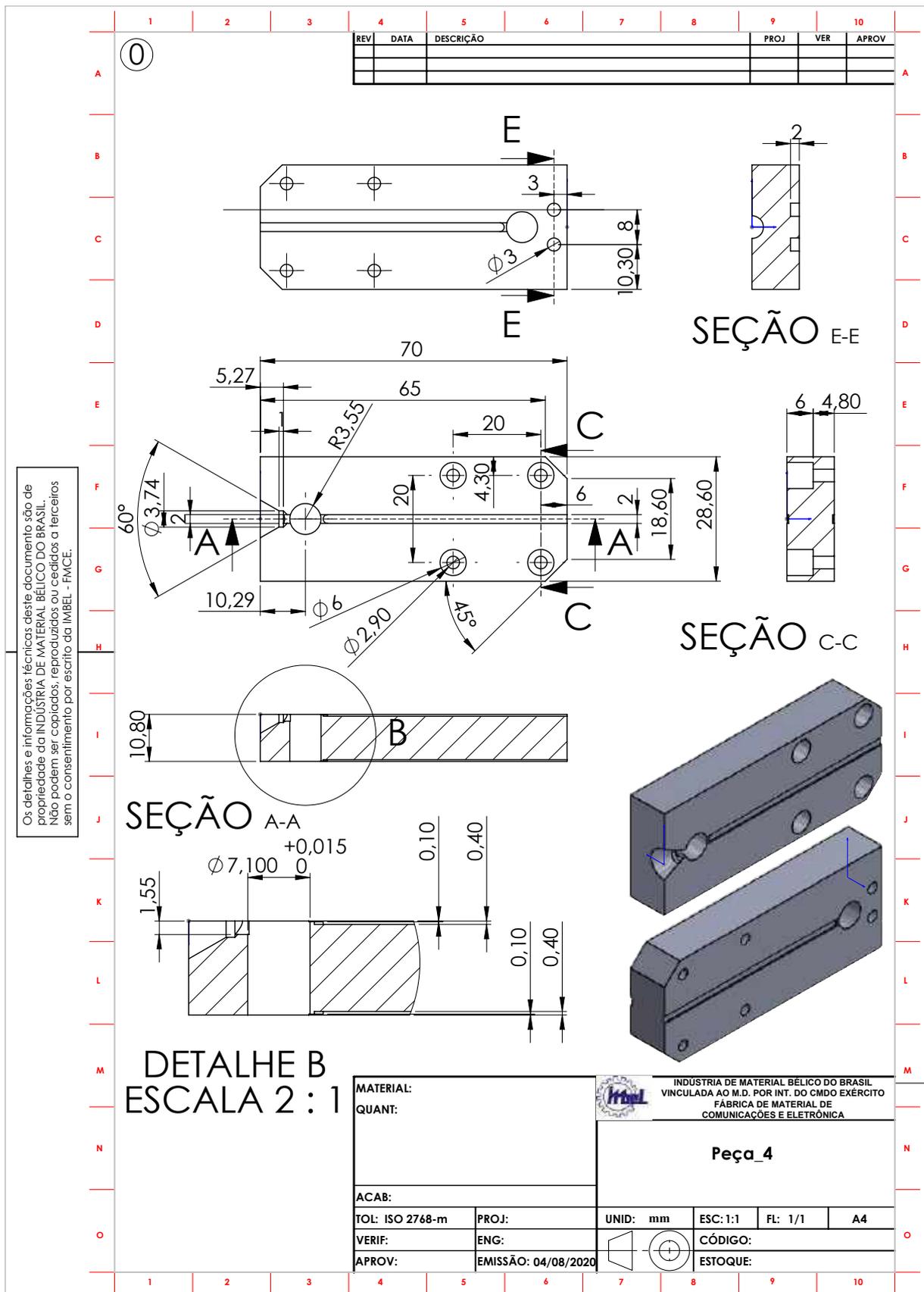


Figura 91 – Molde 4, peça principal, destinado a fabricação de toroides.

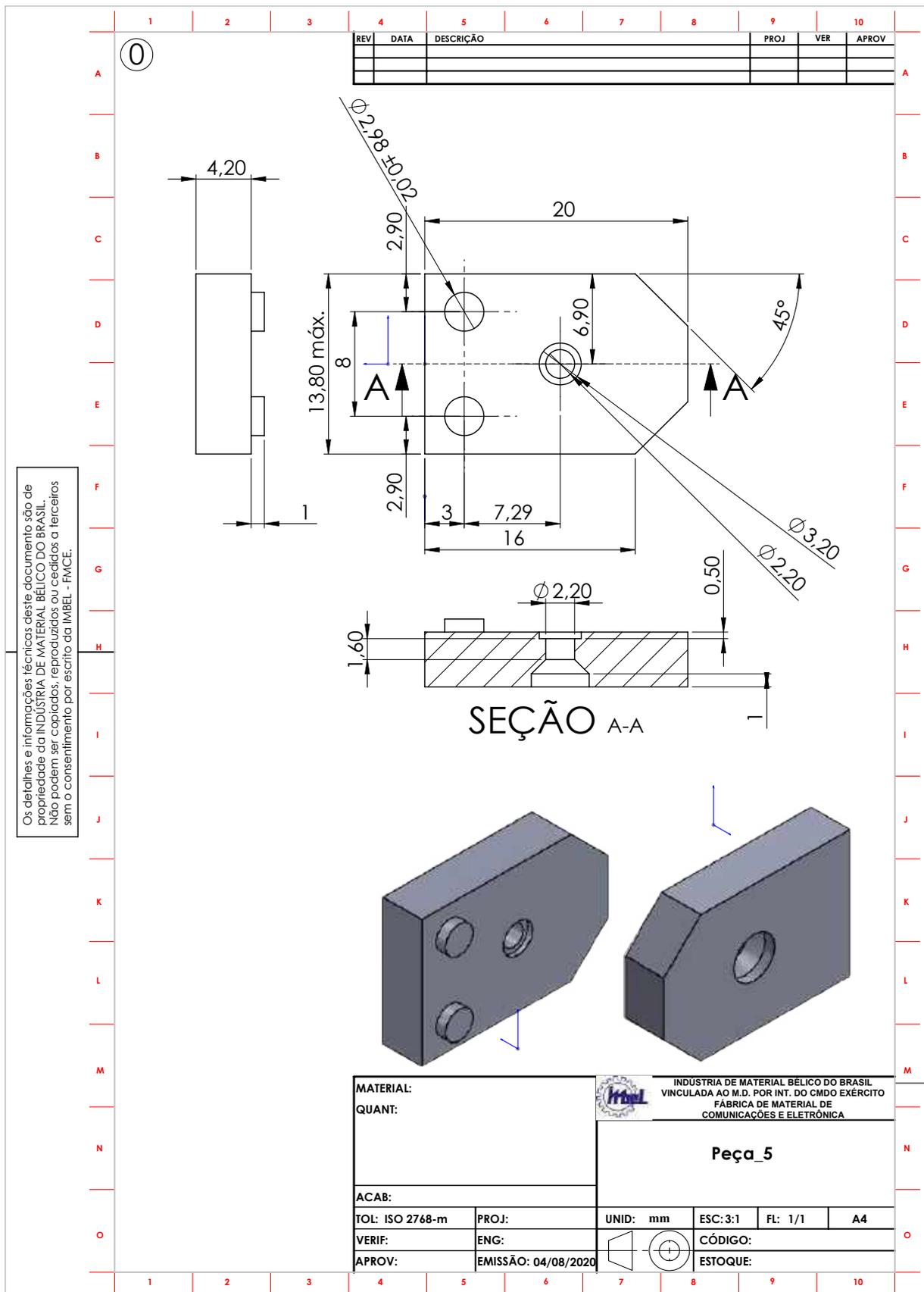


Figura 92 – Molde 4, peça secundária, destinado a fabricação de toroides.

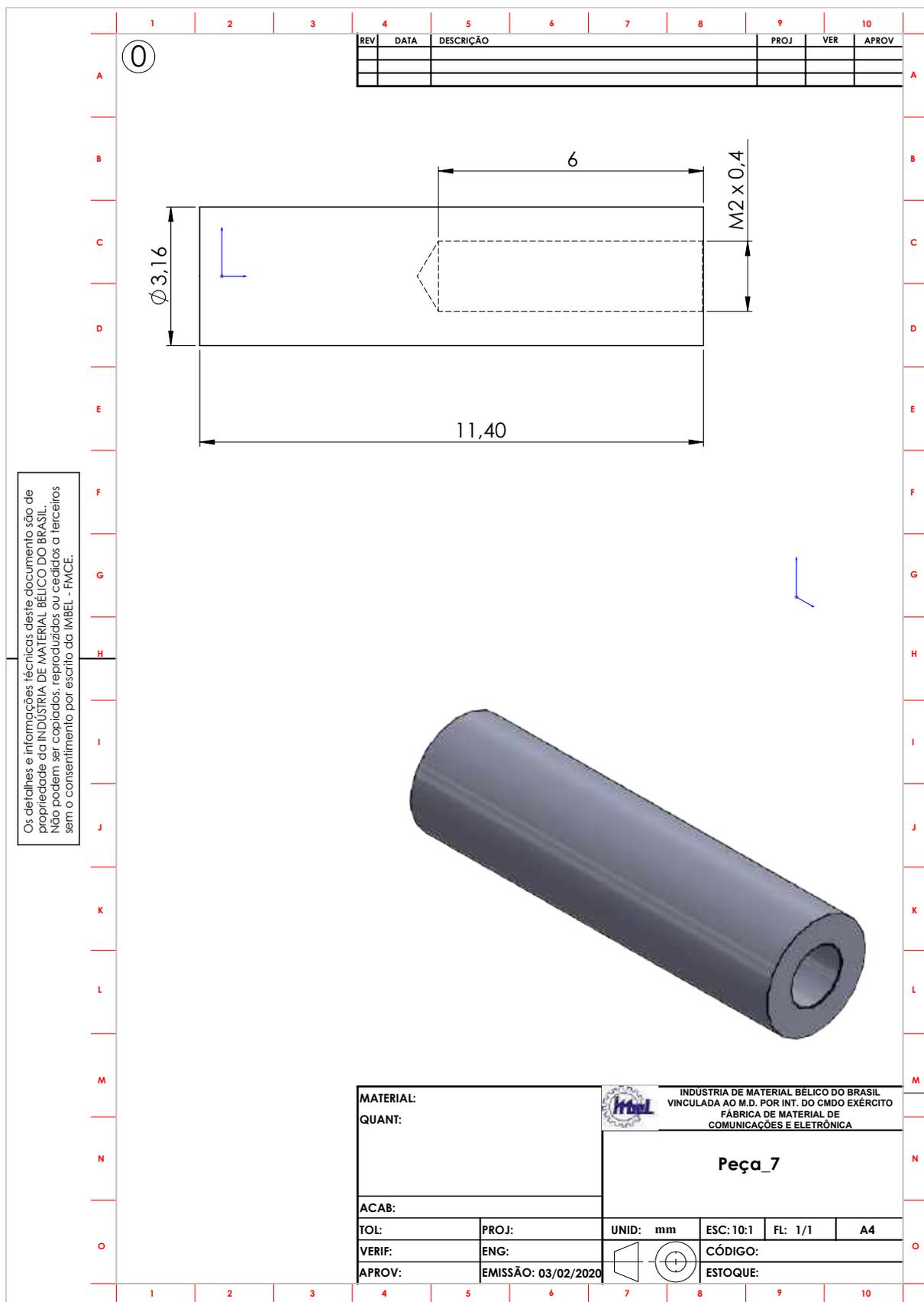


Figura 93 – Molde 4, eixo central a ser fixado em peça secundária, destinado a fabricação de toroides.

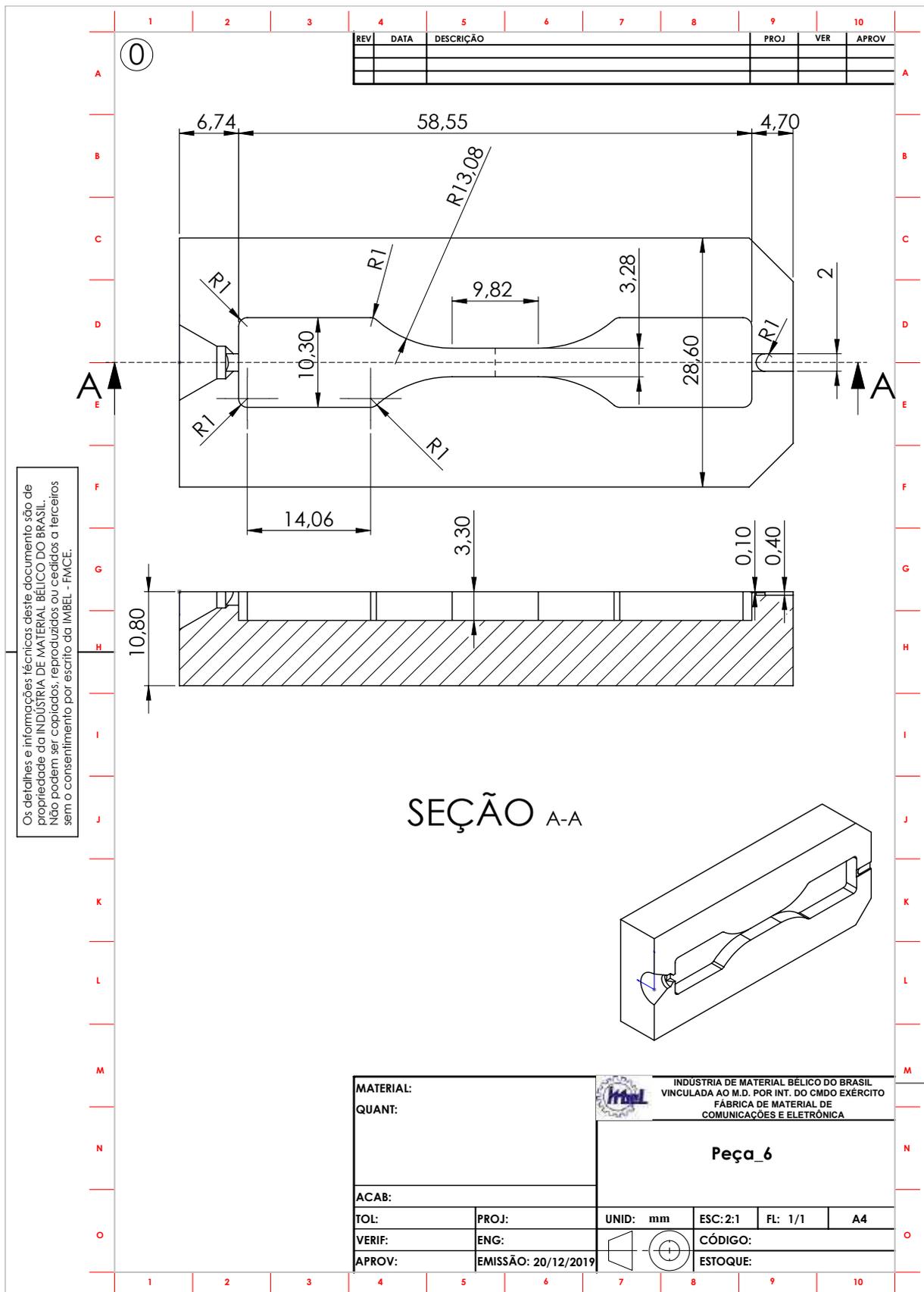


Figura 94 – Molde 5, destinado a fabricação de corpos de prova para ensaio de tração.

## APÊNDICE C – PROCEDIMENTO DETALHADO PARA TRATAMENTO DADOS TORQUE

A Figura 95 (a) mostra exemplos de curvas típicas de dois sistemas estudados. Observa-se três picos principais correspondentes ao fechamento do pistão em cada alimentação (que em alguns sistemas pode ser visto como um pico de intensidade reduzida). Apesar da alimentação ter sido sempre realizada em um tempo inferior a dois minutos, pequenas variações podem ocorrer, o que prejudica a comparação entre os sistemas se for considerado apenas o tempo registrado pelo equipamento. Para mitigar essa questão, a origem de todos os sistemas foi deslocada para o fim da alimentação (Figura 95 (b)), definida pelo último pico de torque, de forma que fase de mistura sempre seja avaliada no tempo zero do sistema. A Figura 96 mostra a compilação dos resultados obtidos para os sistemas estudados após o procedimento de conversão de tempo do equipamento para tempo do sistema descrito. Observa-se claramente que existe um padrão de comportamento que difere entre os sistemas. No entanto, devido ao nível de ruído em alguns casos esse comportamento se torna de difícil avaliação. Assim, foi realizada a filtragem do ruído, conforme mostrado na Figura 95 (c).

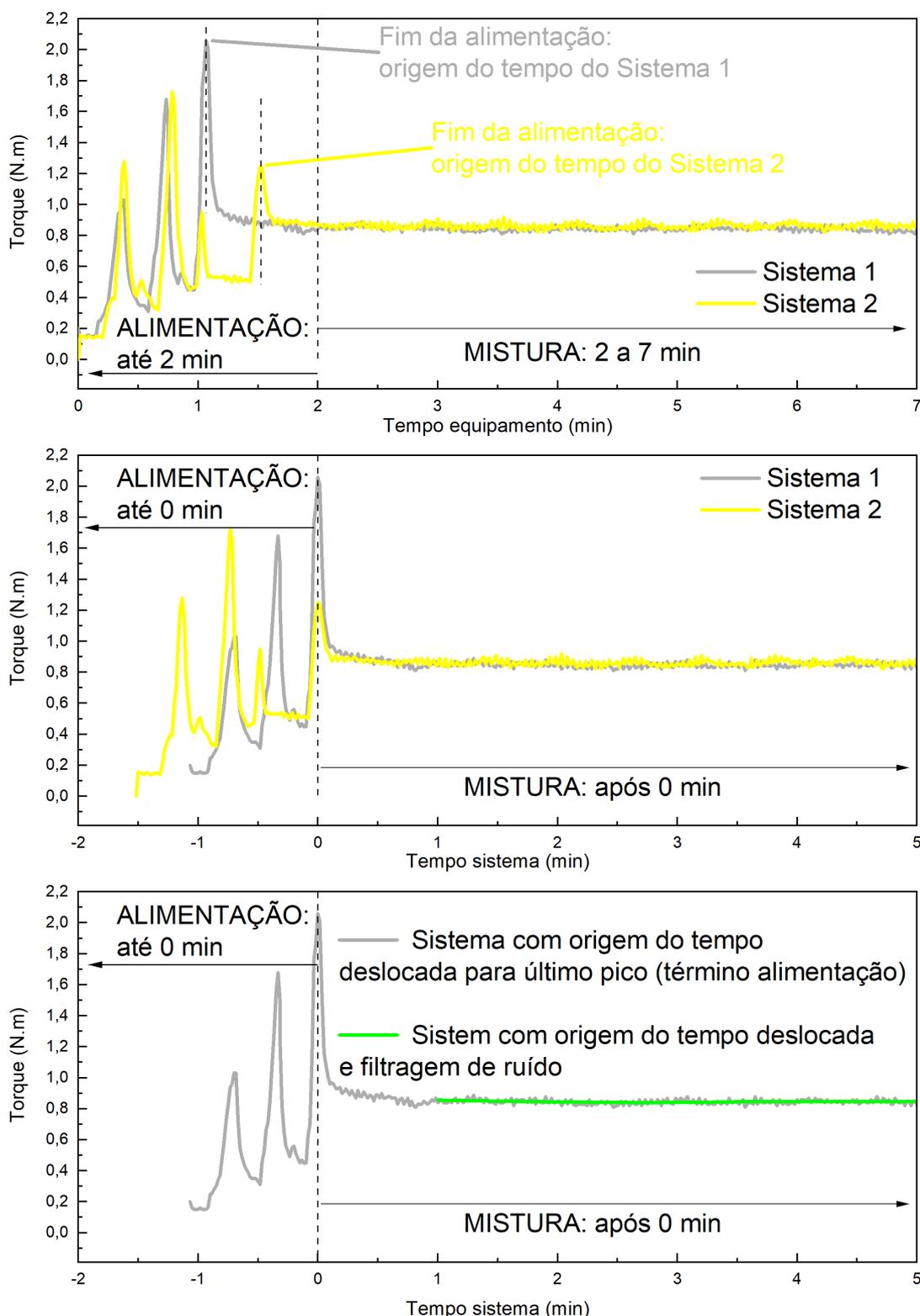


Figura 95 – (a) Curva típica de torque obtida em função do tempo cronometrado pelo equipamento após o início do ciclo pelo operador. São as fases de alimentação (até 2 min do tempo do cronometro) e de mistura (até completar 7 min). (b) Curva típica de torque obtida após o deslocamento da origem para o fim da alimentação (definida como o último pico de torque). A fase de alimentação passa a ser contabilizada até o tempo zero do sistema e a de mistura após o tempo zero. (c) Processo de filtragem de ruído utilizado para facilitar a avaliação da tendência geral dos dados de torque.

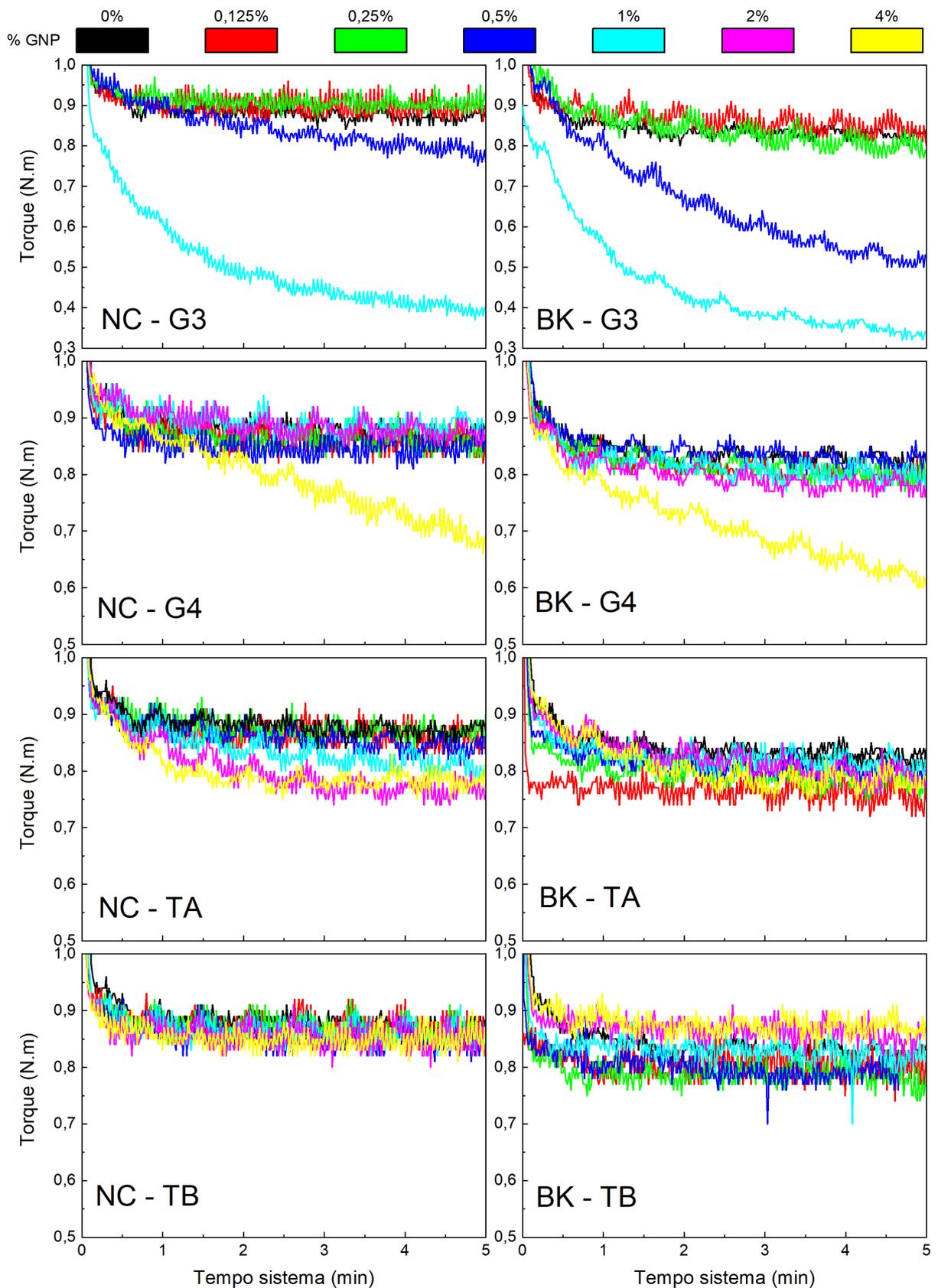


Figura 96 – Compilação do torque da mini extrusora em função do tempo do sistema dos compósitos *MATRIZ - GNP* fabricados pelo processo 3 (P3), onde *MATRIZ*  $\in$  {NC, BK} e *GNP*  $\in$  {G3, G4, TA, TB}. Observa-se que o sinal possui grande incidência de ruído, prejudicando sua avaliação.

## APÊNDICE D – EFICÁCIA DE BLINDAGEM (SE) DOS COMPÓSITOS.

A seguir são fornecidos os valores de  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  para todos os sistemas estudados:

- Amostras de controle matriz NC010 e BK602: Figura 97.
- Compósitos matriz NC010, partícula G3: Figura 98.
- Compósitos matriz NC010, partícula G4: Figura 99.
- Compósitos matriz NC010, partícula TA: Figura 100.
- Compósitos matriz NC010, partícula TB: Figura 101.
- Compósitos matriz BK602, partícula G3: Figura 102.
- Compósitos matriz BK602, partícula G4: Figura 103.
- Compósitos matriz BK602, partícula TA: Figura 104.
- Compósitos matriz BK602, partícula TB: Figura 105.



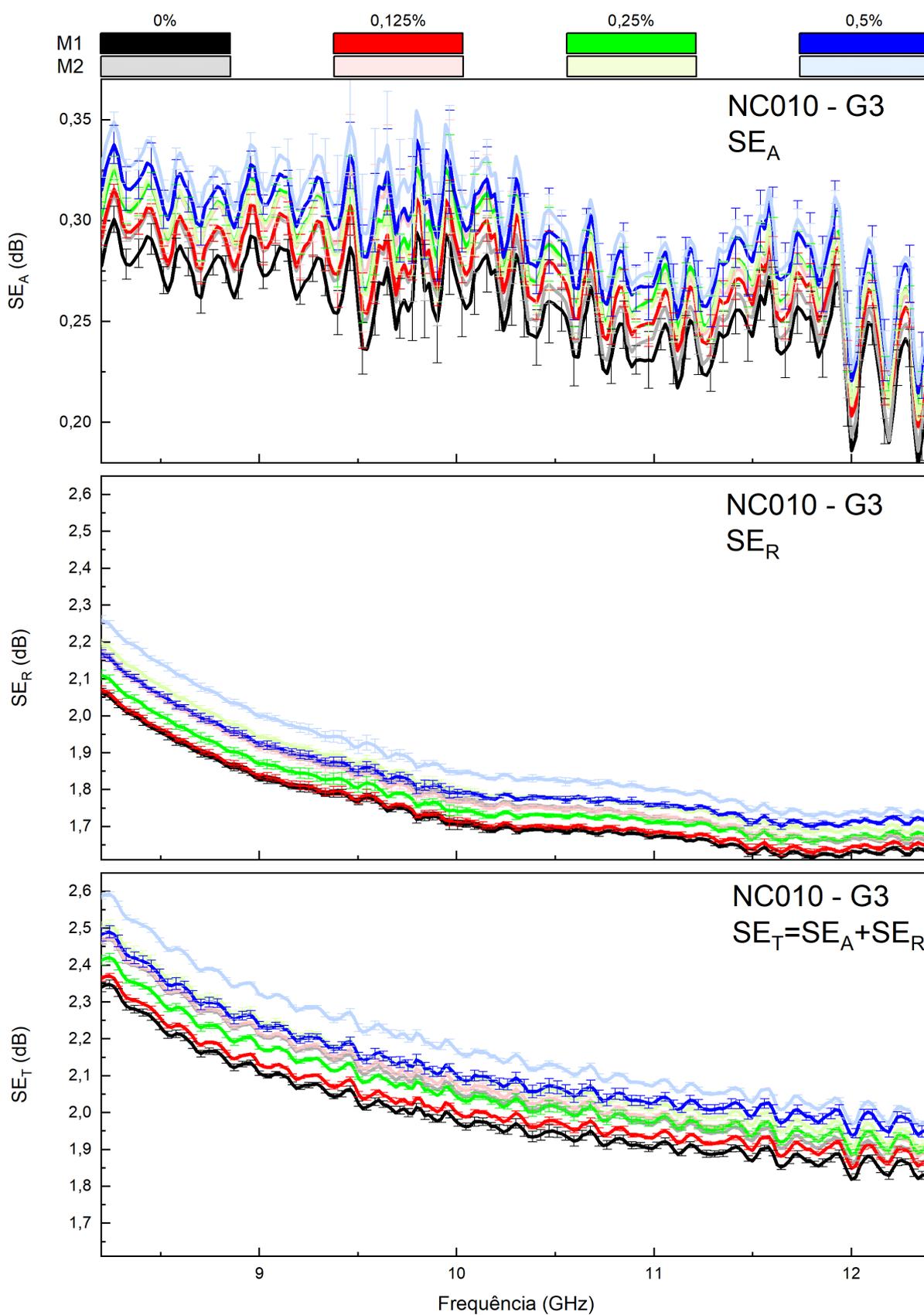


Figura 98 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz NC010 e GNP G3.

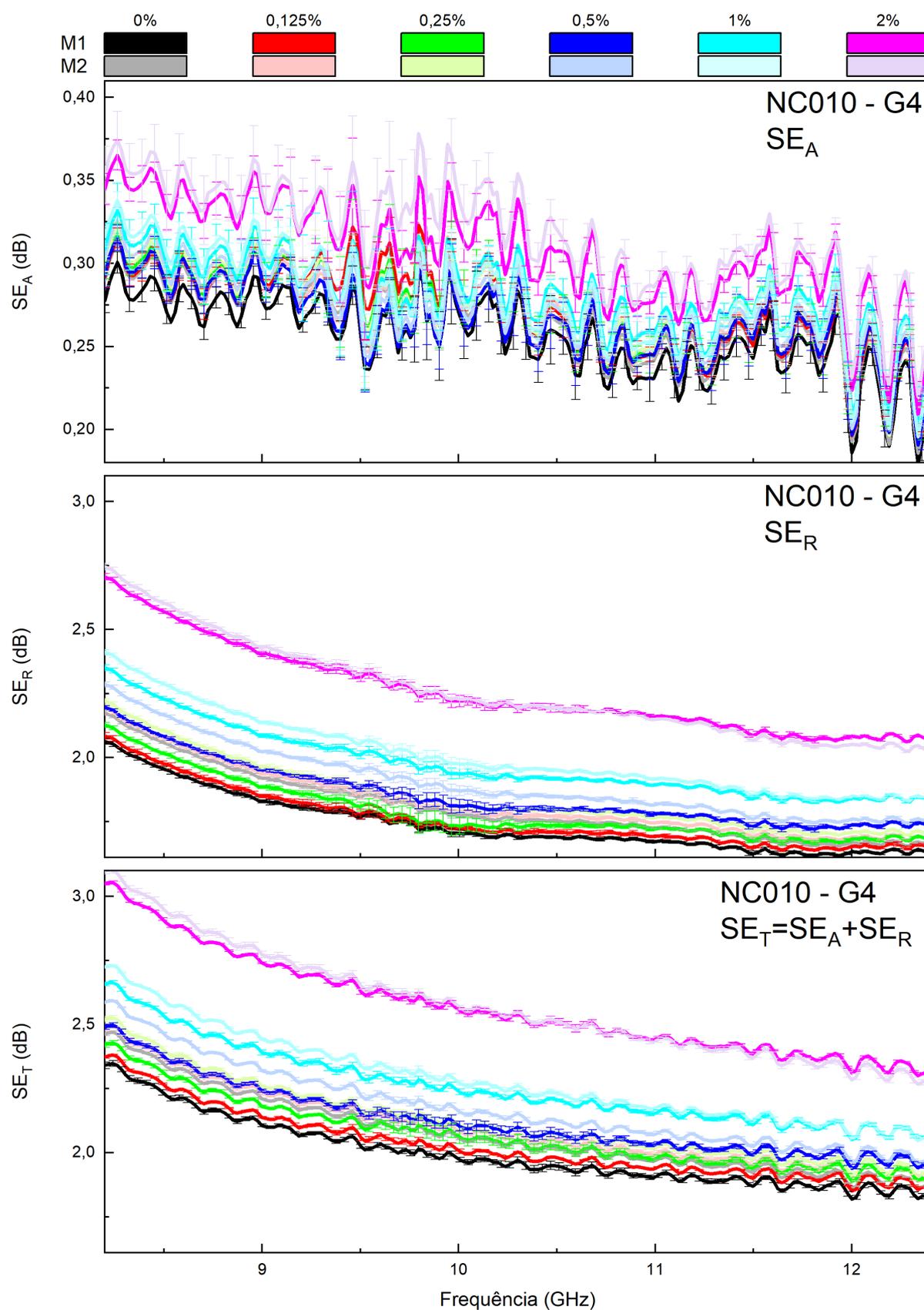


Figura 99 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz NC010 e GNP G4.

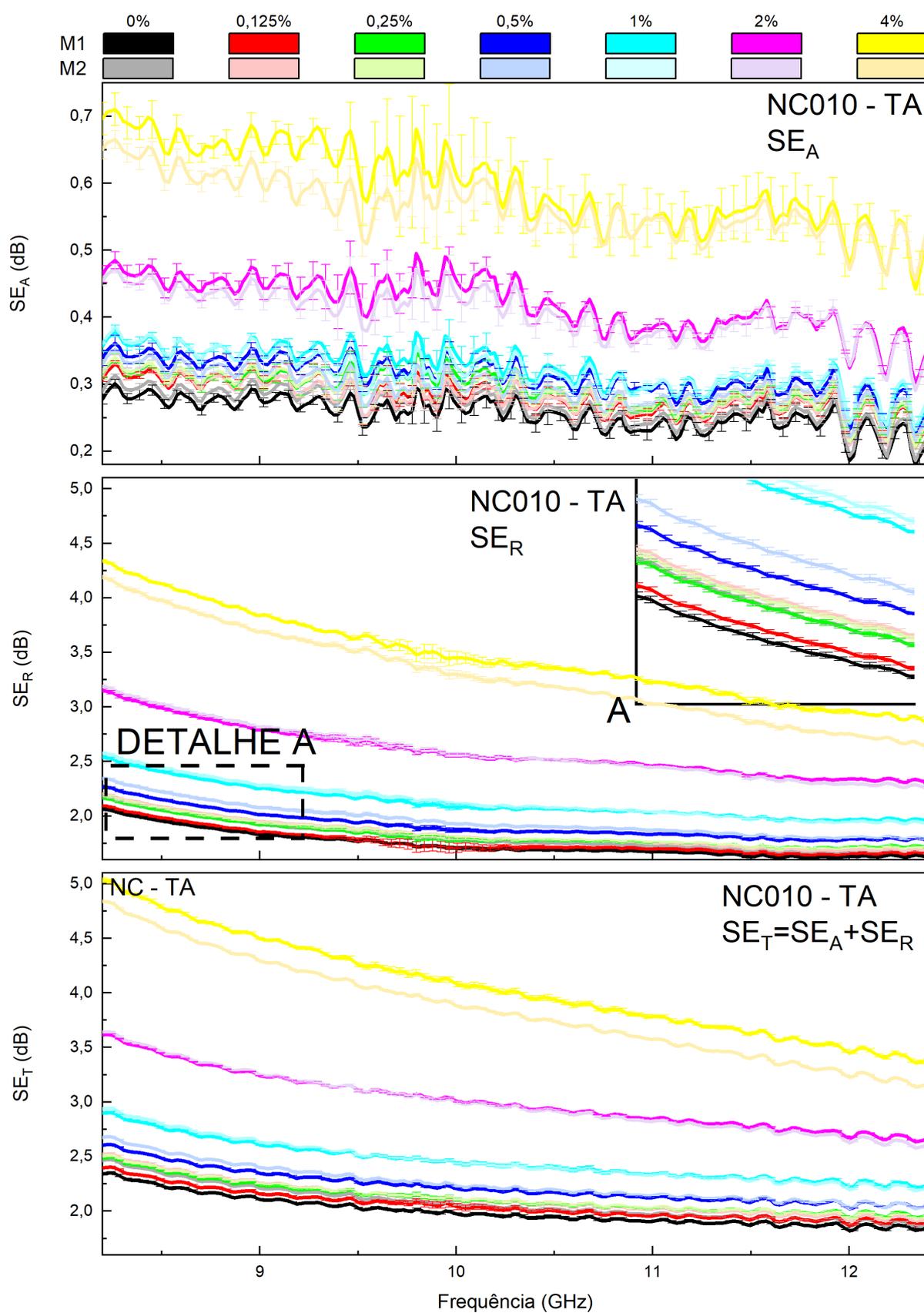


Figura 100 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz NC010 e GNP TA.

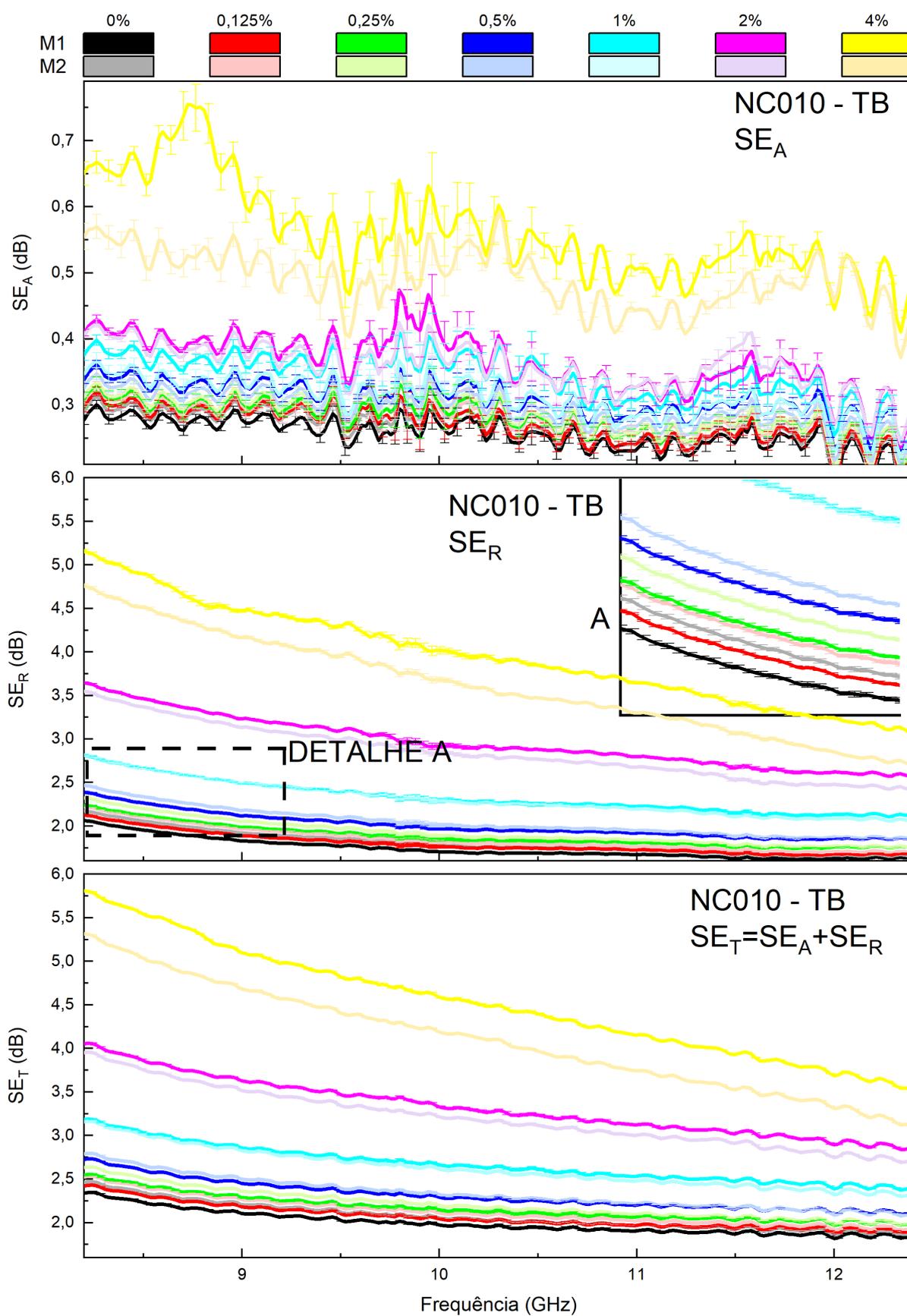


Figura 101 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz NC010 e GNP TB.

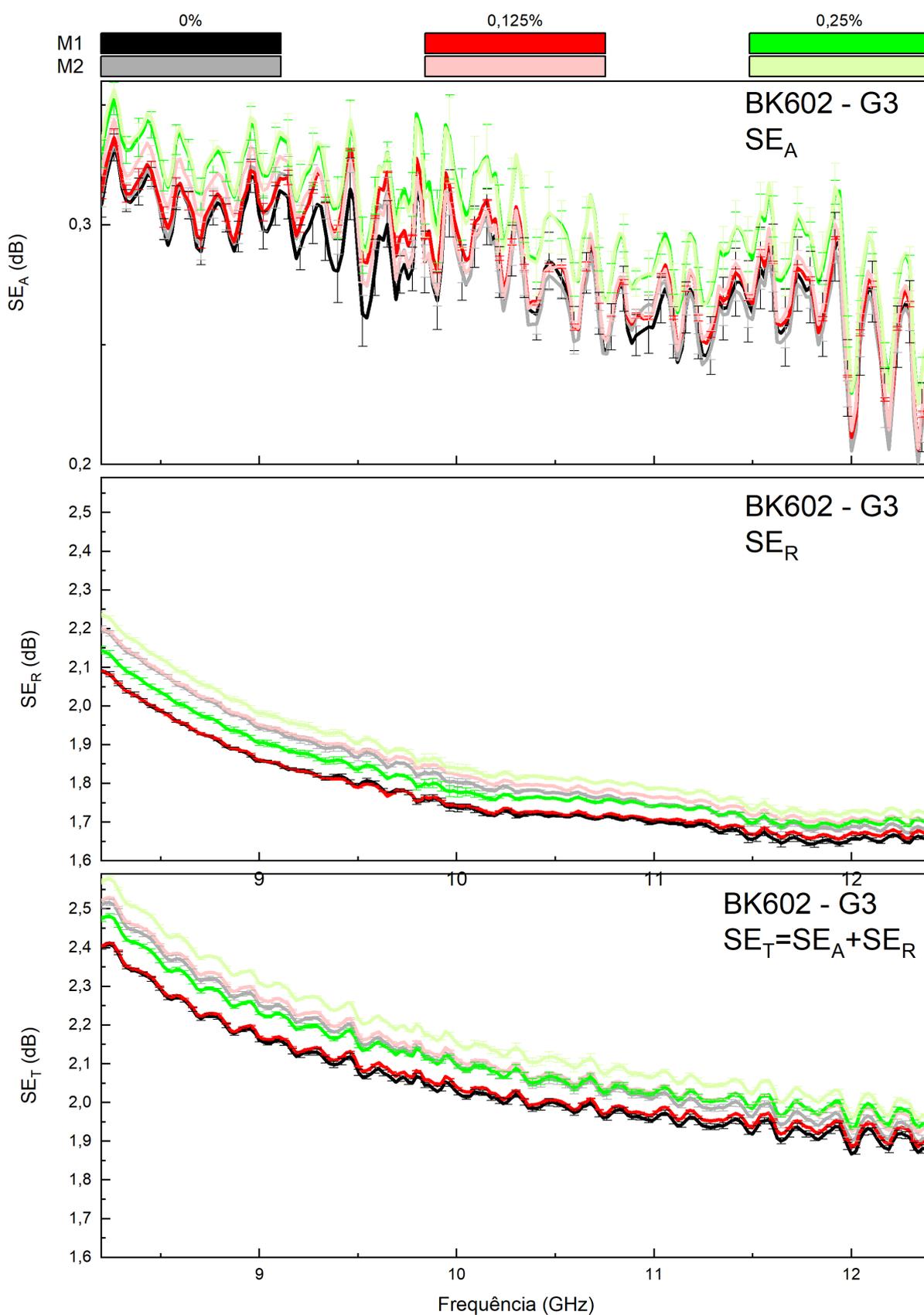


Figura 102 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz BK602 e GNP G3.

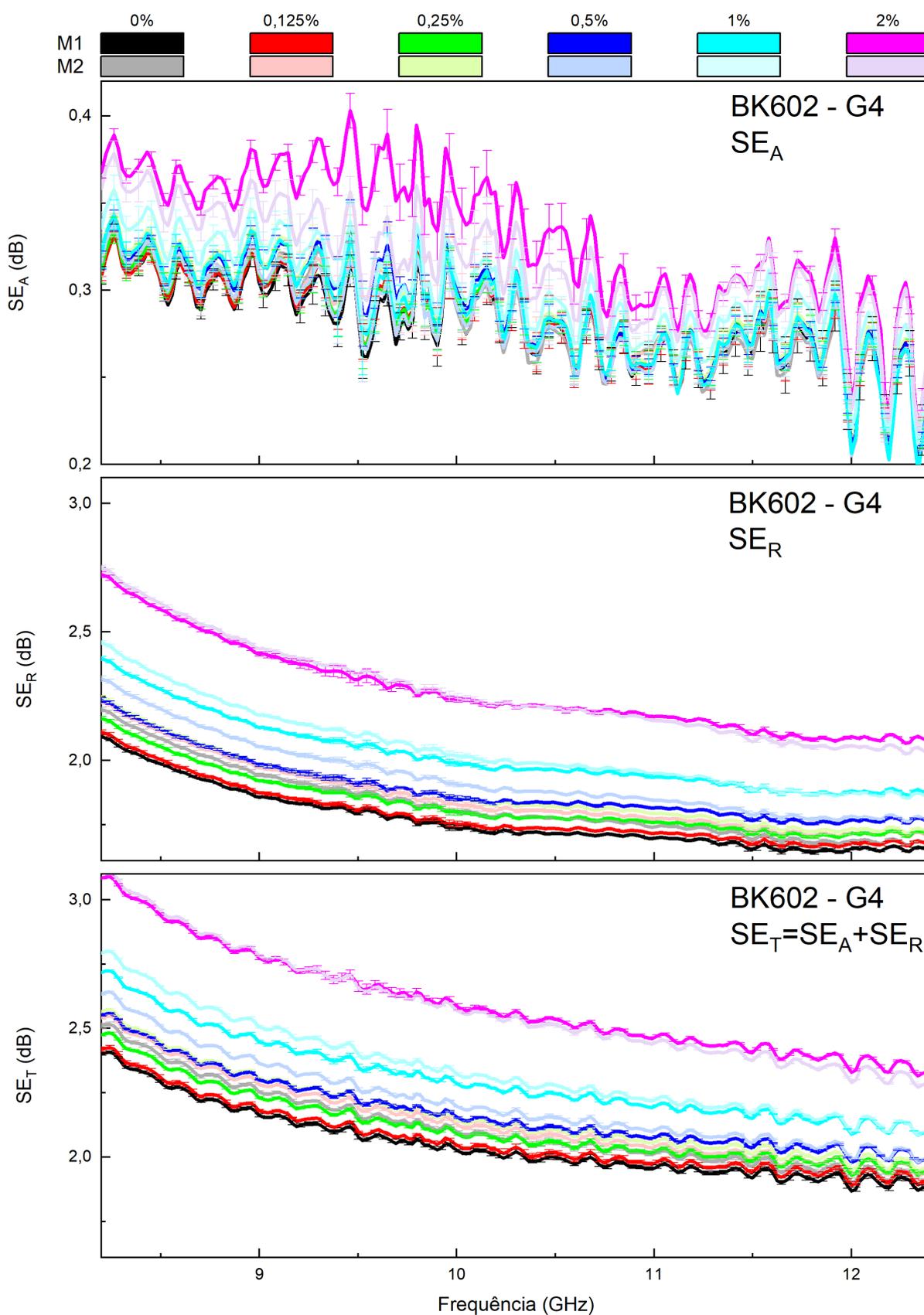


Figura 103 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz BK602 e GNP G4.

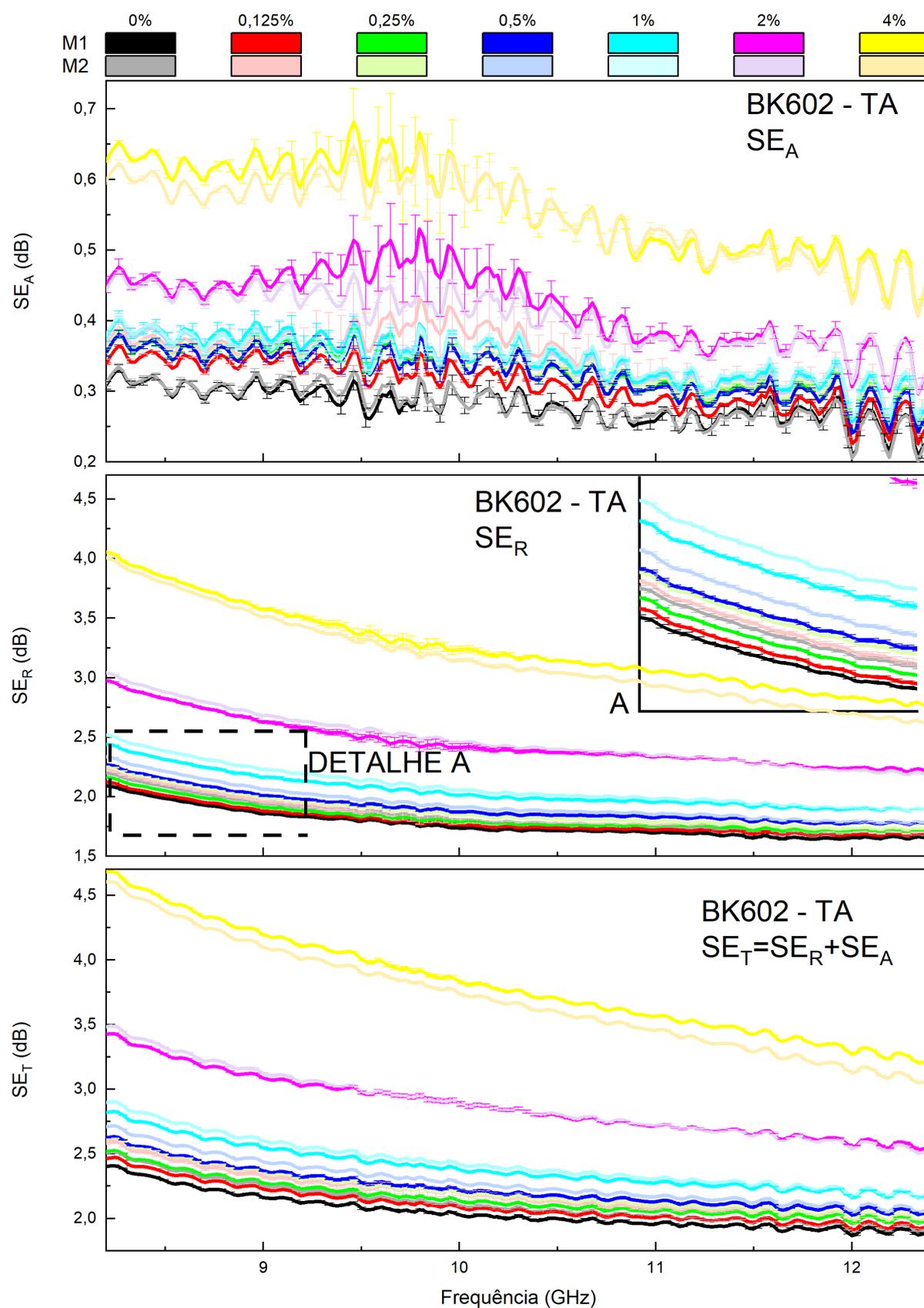


Figura 104 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  E  $SE_T$  dos compósitos com matriz BK602 e GNP TA.

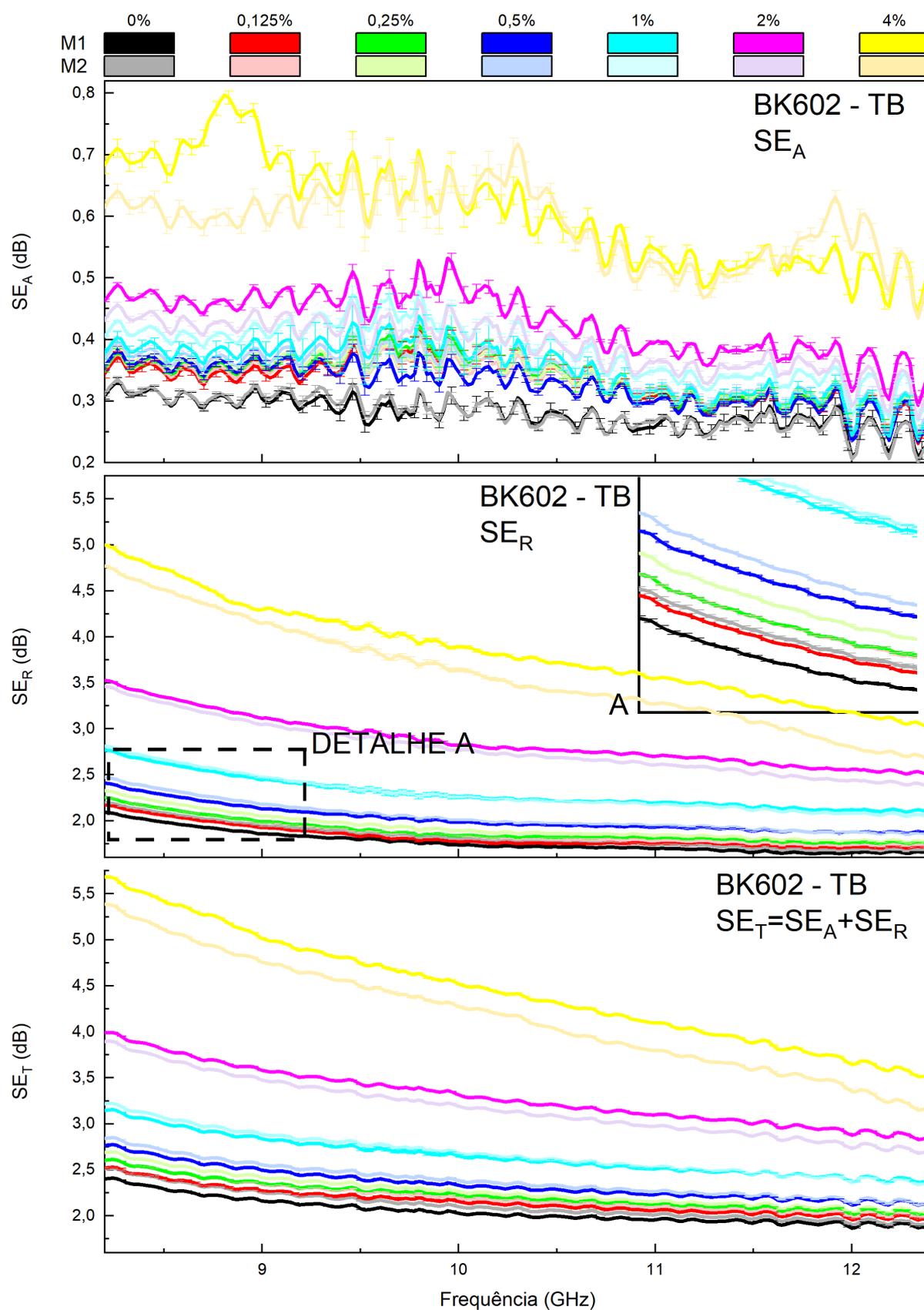


Figura 105 –  $SE_A$ ,  $SE_R$  e  $SE_T$  dos compósitos com matriz BK602 e GNP TB.

## ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS G3

A seguir são reproduzidas integralmente folhas de dados e demais especificações técnicas fornecidas pela Cheap Tubes para o *Produto Graphene Nano Platelets Grade 3* (G3). São fornecidas também os resultados das análises complementares do G3 realizadas pelo grupo MGgrafeno em colaboração com este trabalho.

### A.1 Cheap Tubes

# Cheap Tubes

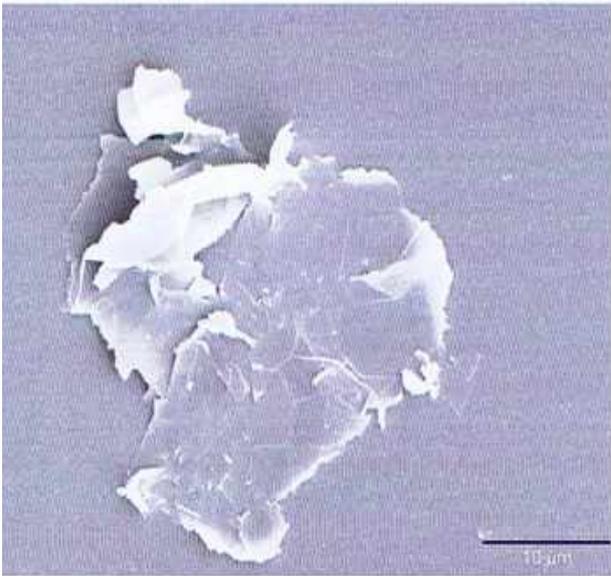
---

## Product Data Sheet

### Graphene Nano Platelets Grade 3

### GNPs Grade 3- 2um Diameter

---



Graphene Nano Platelets Grade 3	
Diameter	2um
Average Thickness	8-15nm
# of Layers	10-12 Layers
Purity	>97wt%
Method	Chemical
Surface Area	600-750 m2.g
Applications	High capacitance, Platelet shape not dominant

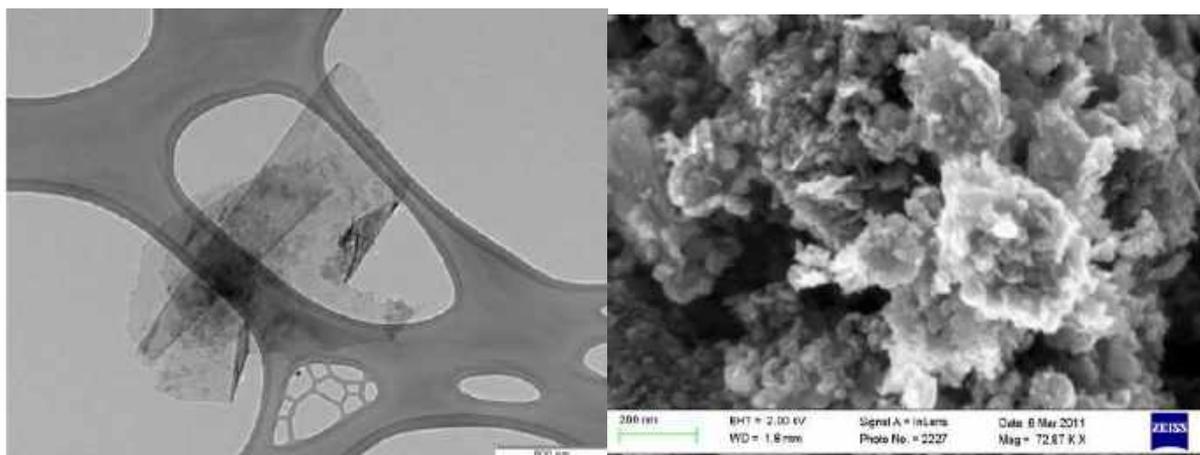


Figura 106 – Micrografias fornecidas pela Cheap Tubes (a) TEM flake isolado G3, barra de escala representa 500 nm. (b) SEM G3, aumento de aproximadamente 73 mil vezes, barra de escala representa 200 nm.

## A.2 Análises complementares G3 realizadas por MGgrafeno

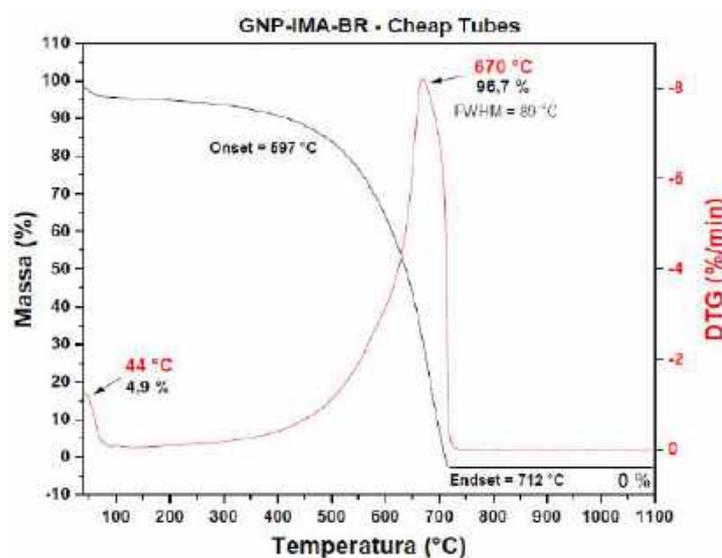
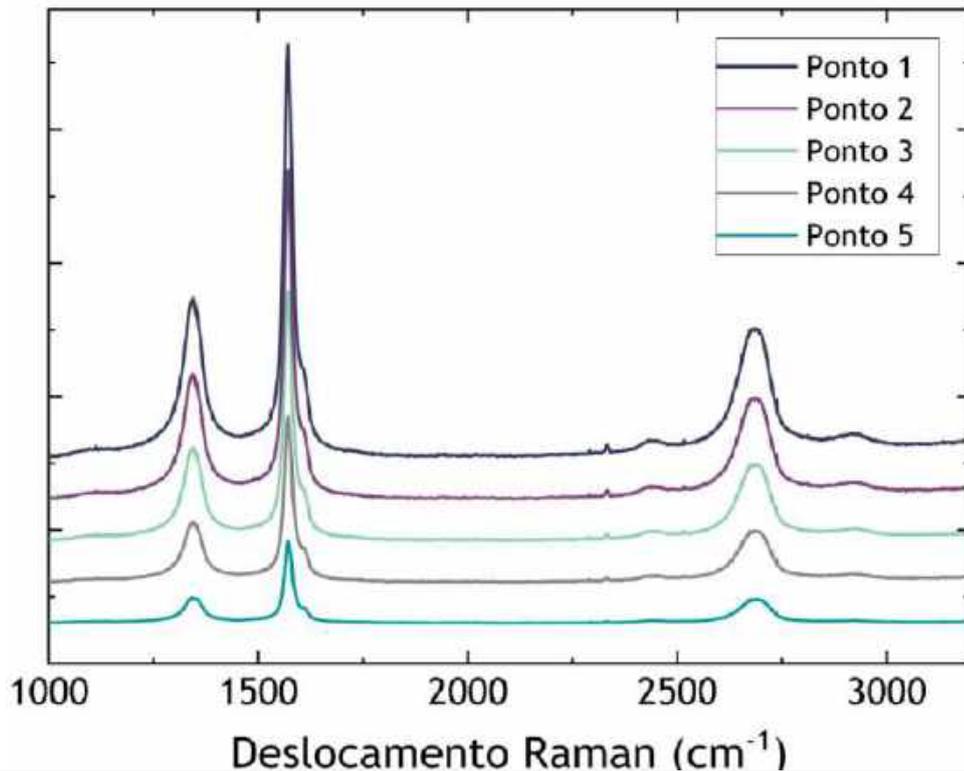


Figura 107 – Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) obtida para amostra Cheap Tubes G3. Analisador térmico simultâneo (TGA/DTA-DSC) modelo SDT 650 da marca TA Instruments, rampa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 40°C a 1100 °C em fluxo de 100 mL de ar sintético (alta pureza). **Fase grafitica da amostra: temperatura de queima de 670 °C (máximo na DTG), com perda de massa de 96,7% ocorrendo em uma faixa de temperatura entre o 597 e 712 °C. O perfil da curva TG com baixa temperatura inicial de queima (aprox. 300 °C) indica que o material possui carbono amorfo e/ou carbonos com grupos funcionais em sua composição. Nenhum resíduo de material inorgânico é observado em 1000 °C.**



$\omega_G$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_D/A_G$	$\Gamma_G$ (cm <sup>-1</sup> )	$L_a$ (nm)	$L_D$ (nm)	$nD$ (10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> )
1571	0,78	23	37	16	13

$\omega_G$ : frequência da Banda G

$\Gamma_G$ : largura a meia-altura da banda G

$A_D$ : Área integrada da banda D

$A_G$ : Área integrada da banda G

$L_a$ : tamanho médio de cristalito (no plano basal)

$L_D$ : distância média entre defeitos pontuais

$nD$ : densidade de defeitos pontuais

Figura 108 – Espectro Raman representativo medido em pontos diferentes da amostra Cheap Tubes G3 na forma de pó e parâmetros obtidos a partir do espectro Raman característico da amostra Cheap Tubes G3.  $nD = \frac{10^{14}}{(\pi L_D^2)}$ . Espectroscopia Raman Witec Alpha 300 RA; Laser 532nm, potência 0,5mW, 5 acumulações de 120 segundos cada, objetiva de 50x. **Foram analisados espectros Raman em distintos pontos da amostra, sem encontrar diferenças na medida, o que indica a homogeneidade da amostra. Pela razão  $A_D/A_G$  (razão entre as áreas integradas), calculou se uma distância entre defeitos de 16 nm e tamanho médio do cristalito de 37 nm. A amostra apresentou sensibilidade às condições de potência de laser normalmente utilizadas. Devido a isto, a potência de medida foi diminuída e o tempo de integração aumentado. A sensibilidade ao laser e a largura da banda 2D indicam que a amostra possui carbono amorfo ou carbonos funcionalizados em sua composição, corroborando com os resultados de SEM, TEM e TG.**

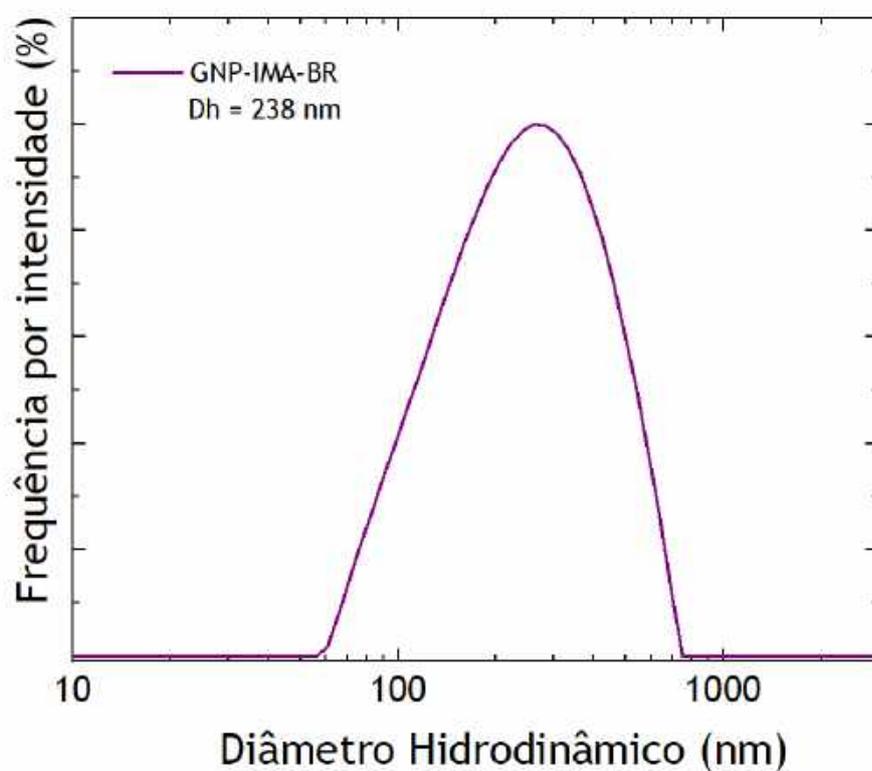


Figura 109 – Distribuição do diâmetro hidrodinâmico por intensidade para a amostra Cheap Tubes G3 dispersa em solvente orgânico. Equipamento Anton Paar modelo Litesizer 500, dispersão produzida a partir da sonificação por 60 min e concentração de sólido inicial de 0,1 g/L. **A amostra apresenta tamanho hidrodinâmico médio de 238 nm com uma distribuição larga com valores de D 10 em 116 nm e D 90 em 419. Este resultado sugere que a amostra é heterogênea com relação à distribuição do diâmetro hidrodinâmico.**



Figura 110 – Fotografia digital da dispersão em solvente orgânico da amostra Cheap Tubes G3. (a) dispersão mãe produzida por ultrassonificação por 60 min em solvente orgânico e concentração inicial de sólido de 0,1 g /L; (b) Dispersão diluída 10 vezes a partir da dispersão mãe.

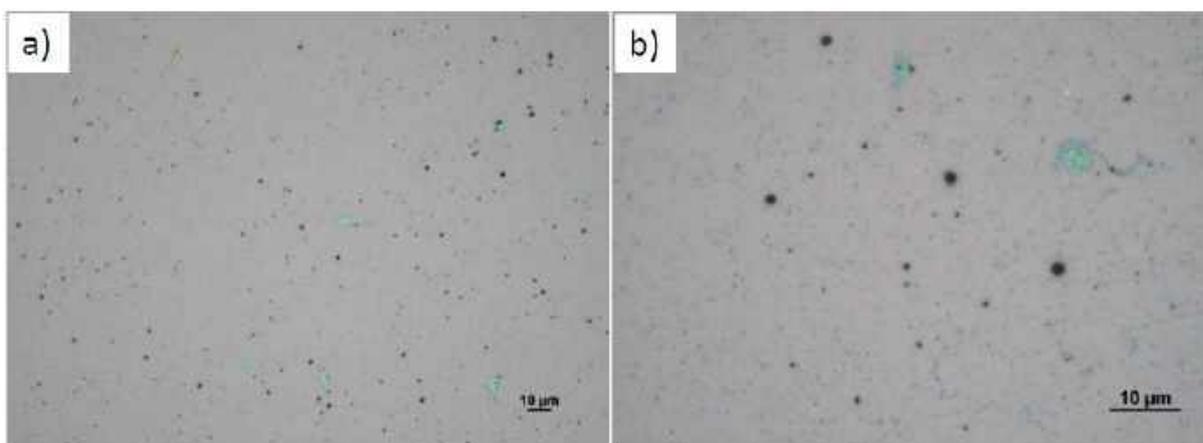


Figura 111 – Imagens de microscopia óptica obtidas a partir da deposição em substrato de sílica da dispersão diluída em solvente orgânico. (a) aumento de 50x. (b) aumento de 150x. **As imagens de microscopia óptica da amostra apresenta regiões de cor preta que podem ser formados de material aglomerado (grafeno) ou carbono amorfo. A espessura média das partículas obtida através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) corresponde a 7,5 nm. Este valor é bastante próximo do valor informado pelo fabricante, na faixa de 8-15 nm.**

## ANEXO B – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS G4

A seguir são reproduzidas integralmente folhas de dados e demais especificações técnicas fornecidas pela Cheap Tubes para o *Produto Graphene Nano Platelets Grade 4* (G4). São fornecidas também os resultados das análises complementares do G4 realizadas pelo grupo MGgrafeno em colaboração com este trabalho.

### B.1 Cheap Tubes

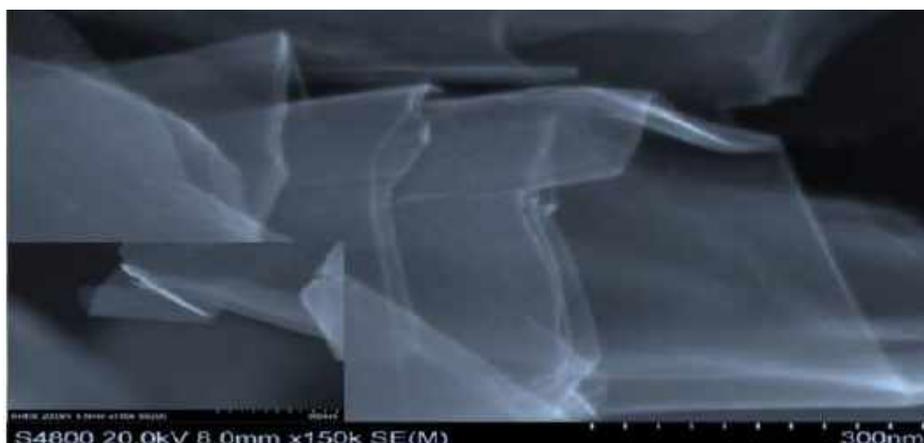


*Enabling Innovation since 2005.*

#### Technical Specifications

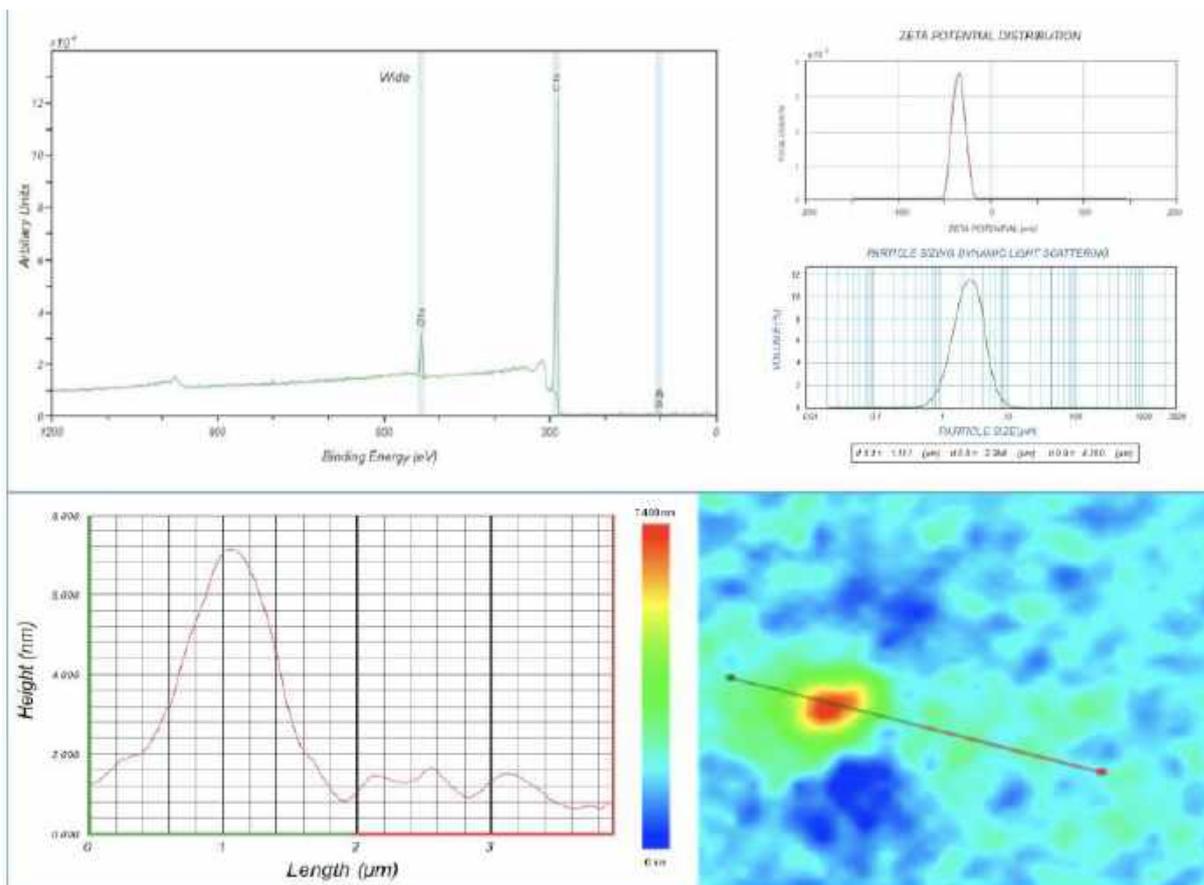
Production method - top-down dielectric barrier discharge plasma exfoliation of mined graphite employed to produce friable functionalized doped and decorated stacks of graphene also referred to as graphene nano platelets (GNPs). Typical morphology: friable, easily dispersible, net negatively charged three layer graphenes substructure with a space of approx. 15nm with further stacking of graphenes.

C-purity	~94-99.99%
Type of functionality	COOH, NH <sub>2</sub> , O <sup>+</sup> , Ar, F, & N <sub>2</sub> available
Bulk density	~200 Kg/m <sup>3</sup>
Specific Surface Area	~80 m <sup>2</sup> /g ( stacked)
Specific Surface Area	<700 m <sup>2</sup> /g ( dispersed after shear mixing)
Zeta Potential	-40.2 mV
Color	Grayish Black
Amorphous carbon	Not Detectable
Analysis technique	XPS, EDX, BET, LD, Visual, SEM,TEM





Enabling Innovation since 2005.



Cheap Tubes Inc

3992 Rte 121 E #3, Ington, VT 05146

802-869-5553ph, 802-869-5554 fax

## B.2 Análises complementares G4 realizadas por MGgrafeno

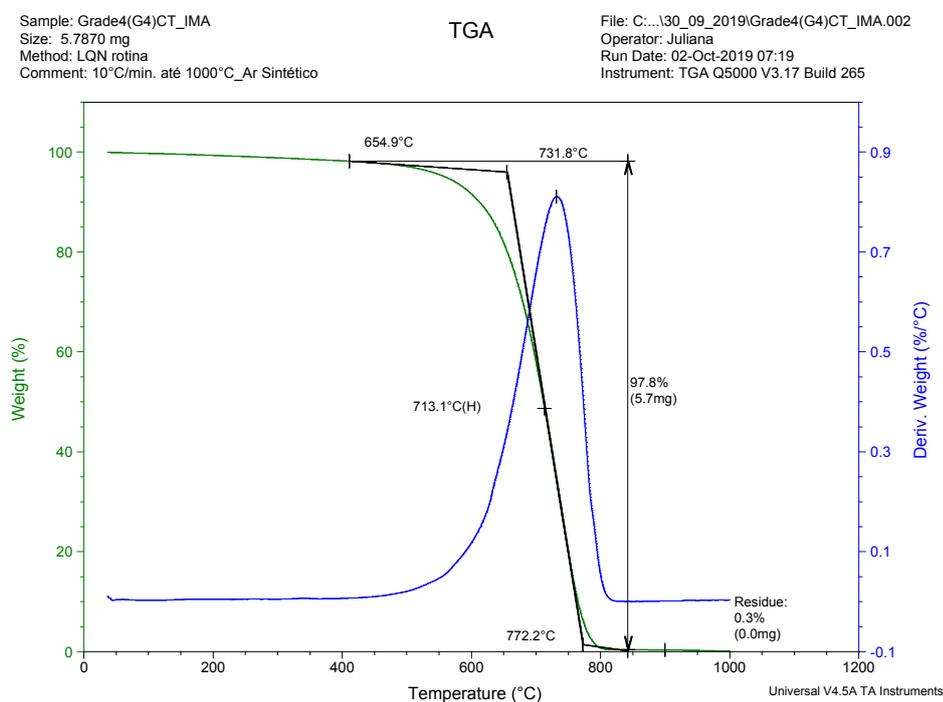


Figura 112 – Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) obtida para amostra Cheap Tubes G4. Rampa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 40°C a 1000 °C em fluxo de 100 mL de ar sintético (alta pureza). **Fase grafitica da amostra: temperatura de queima de 732 °C (máximo na DTG), com perda de massa de 97,8% ocorrendo em uma faixa de temperatura entre o 655 e 772 °C. Diferente do G3, o perfil da curva TG não apresenta temperatura inicial de queima baixa indicando que o material não possui fração relevante de carbono amorfo e/ou carbonos com grupos funcionais em sua composição. Nenhum resíduo de material inorgânico é observado em 1000 °C.**

## ANEXO C – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS TA

A seguir é reproduzida integralmente a folha de dados fornecida pelo Grupo MGgrafeno para o produto *Grafeno A seco* (TA).

Técnica	Parâmetro	Definição	Resultados
Espectroscopia Raman*	N	Número de camadas	3-5
	$L_a$ [nm]	Tamanho de cristalito no plano	$47 \pm 6$
	$n_D$ [ $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ]	Densidade superficial de defeitos pontuais	Não detectável
Microscopia de Força Atômica - AFM**	N	Número de camadas	6
	L [nm]	Tamanho lateral médio	105
Espalhamento dinâmico de luz - DLS***	$D_H$ [nm]	Diâmetro hidrodinâmico	$335 \pm 10$
			D10 = 205
			D90 = 453
Termogravimetria -TGA	Carbono [%]	Percentual de carbono	67,5
	T [°C]	Temperatura de combustão	662
	FWHM [°C]	Largura à meia altura	67

\* Valor médio do número de camadas. \*\* Valor médio do número de camadas e tamanho lateral. \*\*\* Valor médio do diâmetro hidrodinâmico.

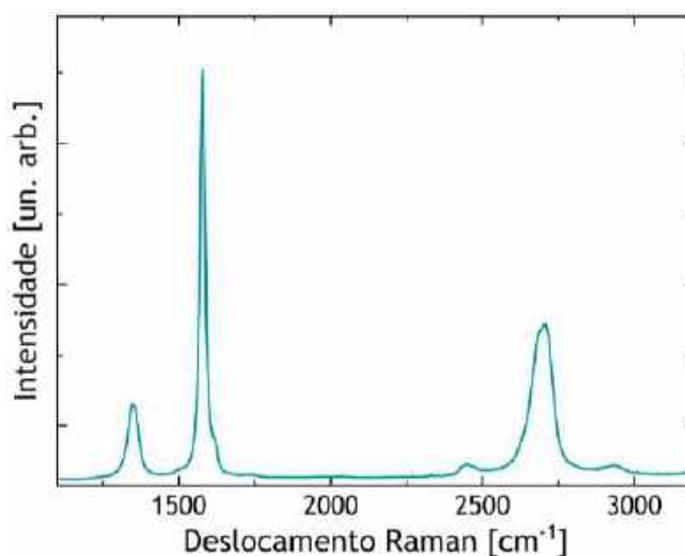


Figura 1 - Espectro Raman característico medido em 5 pontos diferentes. Medida realizada com laser de comprimento de onda de 532 nm em pó.

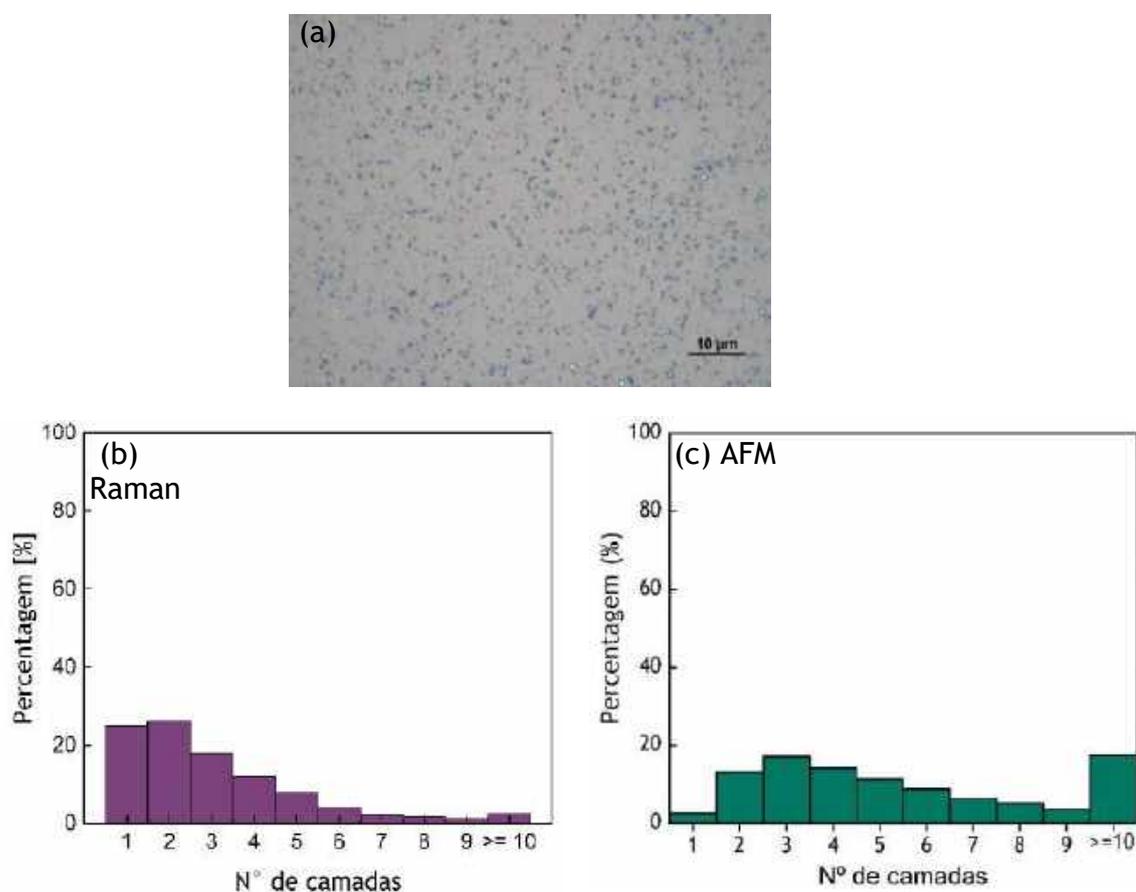
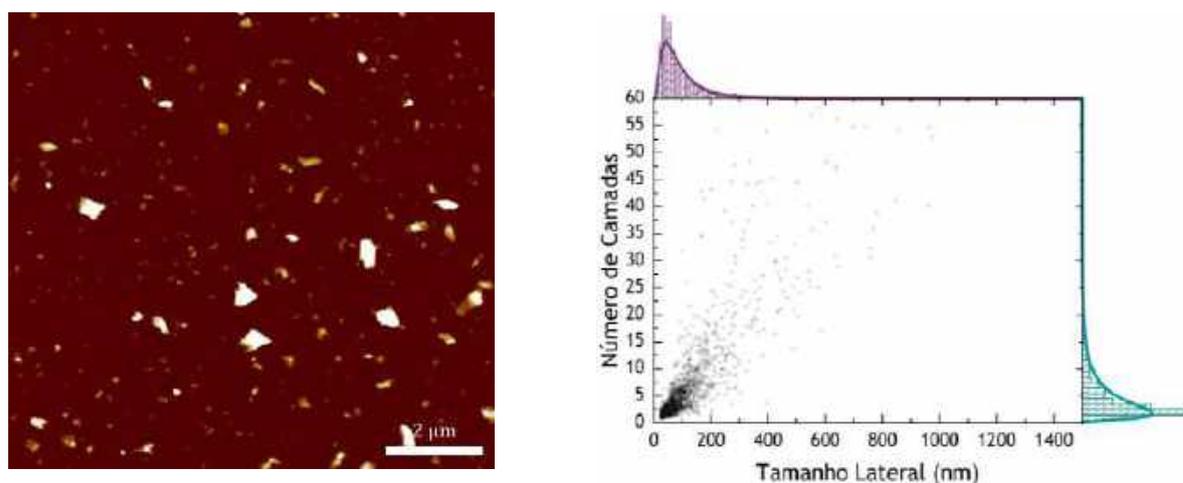


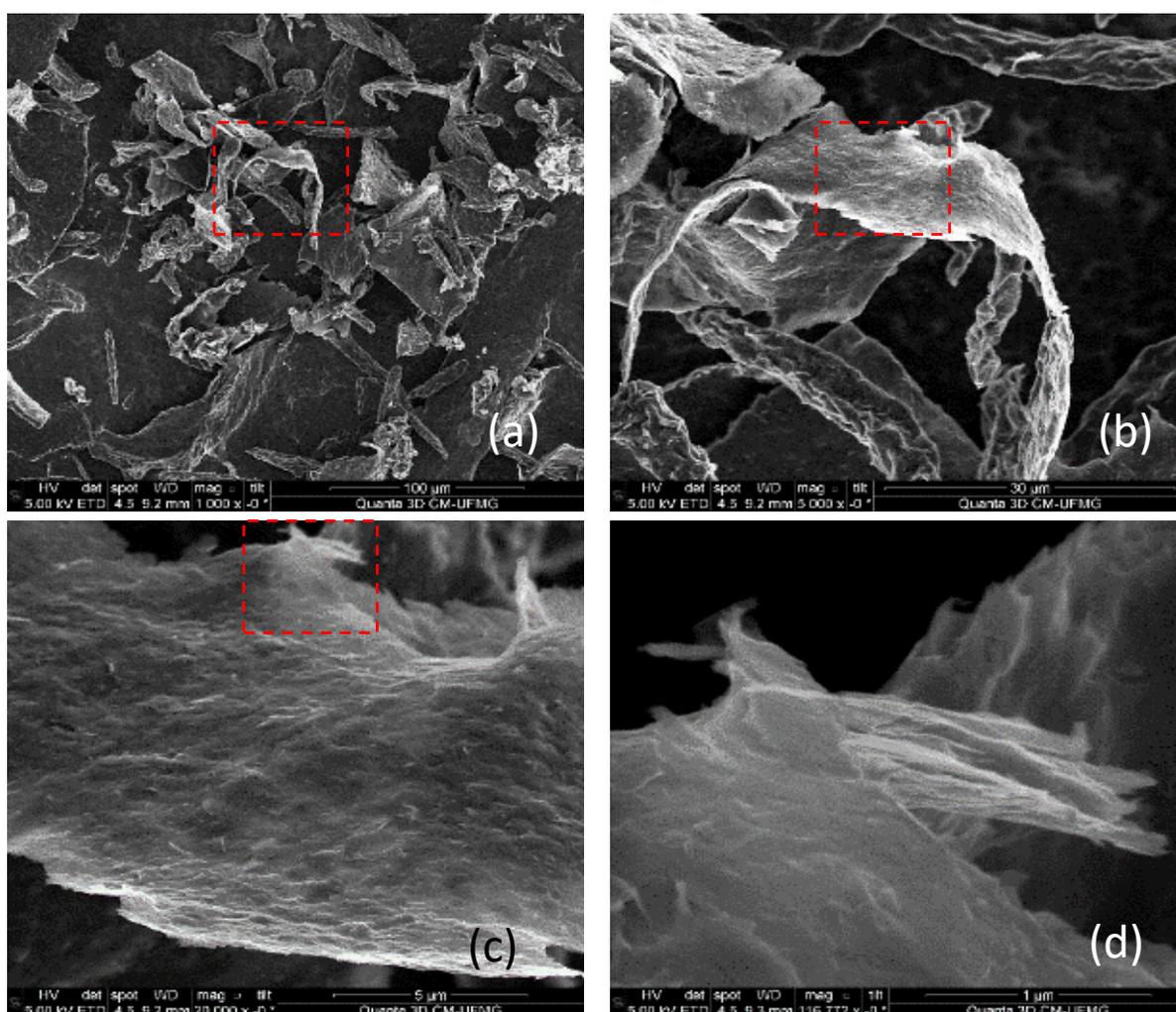
Figura 2- (a) Imagem ótica (150x) do grafeno depositado em suporte de sílica. (b) e (c) Distribuição de número de camadas determinada pelo método de varredura de espectros Raman e AFM, respectivamente.

Tipo de estatística	1-5 camadas (%)	6-10 camadas (%)	11-20 camadas (%)	>20 camadas (%)
Nº partículas	69.62	15,77	8.93	5.71
Área	12.98	13.92	19.98	53.13
Volume	1.91	4.51	12.22	81.35

Tabela 1 - Percentagem de número, área e volume das partículas de grafeno obtidas por AFM em função do número de camadas.



**Figura 3** - Imagem e distribuição bivariada do tamanho lateral e número de camadas das partículas de grafeno determinadas por microscopia de força atômica. Número de flocos medidos: 1681; Valor médio do número de camadas: 6; Tamanho lateral médio: 105 nm.



**Figura 4** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma região característica do lote. A imagem mostrada em (b) apresenta uma ampliação da região destacada em (a), a imagem em (c) apresenta uma ampliação da região destacada em (b) e a imagem mostrada em (d) apresenta uma ampliação da região destacada em (c).

## ANEXO D – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS TB

A seguir é reproduzida integralmente a folha de dados fornecida pelo Grupo MGgrafeno para o produto *Grafeno B* (TB).

Técnica	Parâmetro	Definição	Resultados
Espectroscopia Raman	N	Número de camadas	6 - 10
	$L_a$ [nm]	Tamanho de cristalito no plano	$52 \pm 6$
	$n_D$ [ $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ]	Densidade superficial de defeitos pontuais	Não detectável
Termogravimetria -TGA	Carbono [%]	Percentual de carbono	98
	T [°C]	Temperatura de combustão	760
	FWHM [°C]	Largura à meia altura	115
Granulometria por difração a laser da	Tamanho [ $\mu\text{m}$ ]	Moda do primeiro componente da distribuição	0,8
	Tamanho [ $\mu\text{m}$ ]	Moda do segundo componente da distribuição	6,4
Difração de Raios X	$L_c$ [nm]	Espessura de grão	52
	C [nm]	Parâmetro de rede fora do plano	0,671
	$L_a$ [nm]	Largura de grão	439
	$a$ [nm]	Parâmetro de rede no plano	0,246

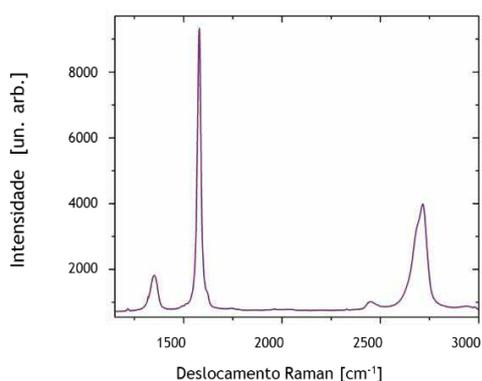


Figura 1 - Espectro Raman característico. Medida realizada com laser de comprimento de onda de 532 nm

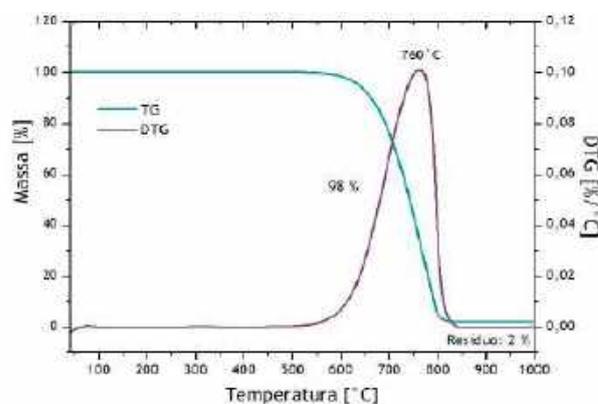


Figura 2 - Curva termogravimétrica. Análise realizada em atmosfera de ar sintético de alta pureza, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

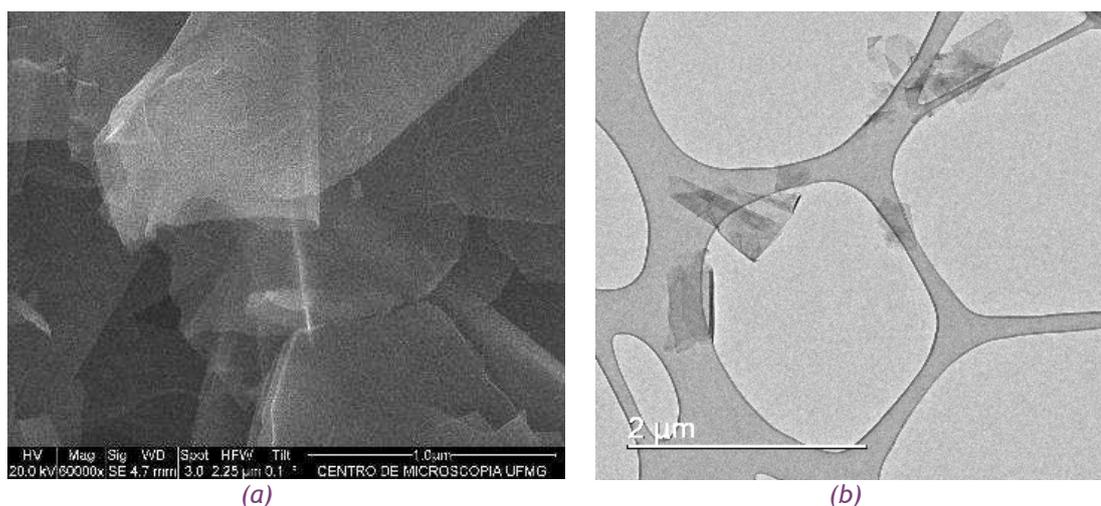


Figura 4 - Imagens de microscopia eletrônica de estruturas representativas do lote. (a) imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície de algumas folhas e (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um conjunto de flocos representativos do lote

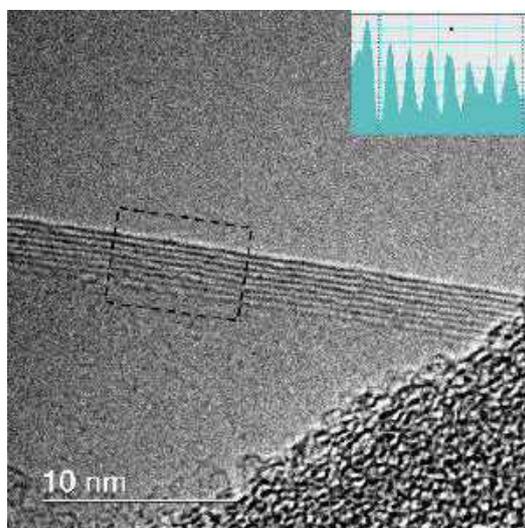


Figura 5 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução tomada na lateral de um dos flocos, permitindo a visualização do número de folhas que forma o floco, no “inset” da figura um perfil de intensidades tomado ao longo da área destacada, auxiliando na contagem do número de folhas.