

JOÃO VICTOR PASSOS NEVES GOMES

**Influência da arquitetura de compósitos laminados de fibras de vidro/PAEK/*buckypaper*
em suas propriedades térmica e elétrica**

João Victor Passos Neves Gomes

**Influência da arquitetura de compósitos laminados de fibras de vidro/PAEK/*buckypaper*
em suas propriedades térmica e elétrica.**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientador: Prof. Dr. Bruno Ribeiro

Guaratinguetá - SP
2022

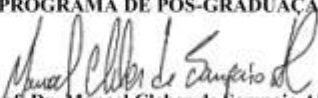
G633i	Gomes, João Victor Passos Neves Influência da arquitetura de compósitos laminados de fibras de vidro /PAEK/ buckypaper em suas propriedades térmica e elétrica / João Victor Passos Neves Gomes – Guaratinguetá, 2022. 116f: il. Bibliografia: f. 105-116 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2022. Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho Coorientador: Prof. Dr. Bruno Ribeiro 1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Materiais compostos. 3. Condutividade elétrica. 4. Nanotubos de carbono. I. Título.
-------	--

JOÃO VICTOR PASSOS NEVES GOMES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

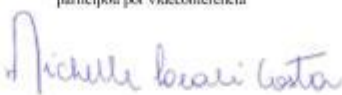
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador - UNESP
participou por videoconferência


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP
participou por videoconferência


Prof. Dr. DANIEL THOMAZINI
UNIFEI
participou por videoconferência

NOVEMBRO de 2022

DADOS CURRICULARES

JOÃO VICTOR PASSOS NEVES GOMES

NASCIMENTO	23.09.1996 – São José dos Campos / SP
FILIAÇÃO	Carlos Eduardo Neves Gomes Helen Roze Nascimento Passos Neves Gomes
2014/2020	Curso de graduação em Engenharia de Materiais Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) campus Itajubá-MG

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça, Jesus sacramentado, fonte da verdadeira Luz e da ciência. Agradeço a Santíssima Virgem Maria e ao meu Santo Anjo da guarda. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos. Como exclamava São Francisco: “Quem és Tu Senhor? Quem sou eu? Tu és meu Tudo, eu sou Teu nada!”;

ao meu orientador, *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho* que me incentivou desde o início me acolheu no grupo me dando a oportunidade de realizar esse trabalho, juntamente com *Prof. Dr. Luís Felipe de Paula Santos*, *Prof. Dr. Bruno Ribeiro*, *Profa Dra. Michelle Leali Costa* e *Prof. Dr. Daniel Thomazini* com tantos ensinamentos e ajuda nos momentos difíceis e nas inúmeras dúvidas. Sem a orientação, exemplo, dedicação e auxílio de vocês o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível. Sou muito grato a todos;

a minha querida esposa *Lívia*, sem seu suporte, incentivo e companheirismo não conseguiria;

aos meus pais *Carlos Eduardo* e *Helen Roze*, e minha irmã *Mariana* que sempre incentivaram meus estudos e me deram todo o suporte para conseguir realizar esse trabalho;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento, de modo especial aos funcionários da secretaria da pós-graduação pela presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

aos demais alunos e alunas da pós-graduação, de modo especial do nosso grupo de pesquisa, pelo apoio e pela companhia na caminhada durante esse período de pesquisa;

ao Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) por proporcionar as análises no equipamento de 4 pontas. A parceria com o laboratório do Grupo de Materiais Funcionais (GDMaF) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), agradeço todos os professores e técnicos que ajudaram a realizá-las;

a Nanografi Nano Technology pela doação dos nanotubos de carbono utilizados nesse trabalho e a Toray Advanced Composites pela doação do PAEK utilizado nesse trabalho;

a CAPES pelo suporte financeiro.

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

“Se enxerguei mais longe, foi porque me
apoiei em ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

A pesquisa e o desenvolvimento de compósitos poliméricos avançados são cada vez mais necessários nas atuais demandas de mercado, visto que o surgimento e a produção destes materiais revolucionaram a ciência dos materiais desde a geração de energia até equipamentos esportivos, promovendo alternativas e soluções nessa área de conhecimento. Além disso, a crescente utilização dos compósitos evidencia a necessidade de obtenção de materiais que apresentem não só a função estrutural, mas que conjuntamente sejam, por exemplo, condutores térmicos e elétricos. Portanto, a utilização de nanopartículas, em especial os nanotubos de carbono, vem ganhando cada vez mais visibilidade nos setores de pesquisa e desenvolvimento na obtenção dos chamados compósitos nanoestruturados multifuncionais. O presente trabalho visa avaliar a influência da adição de *buckypapers* (BP) de nanotubos de carbono nas propriedades térmicas e elétricas de compósitos de poli (aril éter cetona) (PAEK)/fibras de vidro (FV). Os BPs foram processados via filtração a vácuo e, após seu processamento, sua morfologia foi analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos laminados de PAEK/BP/FV foram obtidos a partir do processo de moldagem por compressão a quente e avaliados via ultrassom, microscopia óptica (MO) e análise termogravimétrica (TGA) para determinação de sua fração volumétrica. Vale ressaltar que foram processados 4 compósitos, sendo o compósito de referência (PAEK/FV) e três outros laminados com a adição de BPs em diferentes arquiteturas. O comportamento da degradação dos laminados foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA) e as propriedades viscoelásticas por análise dinâmico-mecânica (DMA). A condutividade térmica foi avaliada pelo método de pulso laser com resultados semelhantes ao material de referência. As propriedades elétricas das amostras foram obtidas por medição de resistividade por 4 pontas (no plano) onde apresentaram valores na faixa de semicondutores e avaliadas por espectroscopia de impedância (através do plano) onde demonstraram um comportamento dielétrico, revelando a anisotropia elétrica das amostras. Por fim, o material nanoestruturado pode ser classificado como multifuncional.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos termoplásticos. *Buckypaper*. Nanotubos de carbono. Condutividade elétrica. Condutividade térmica.

ABSTRACT

The research and development of advanced polymer composites are urgently necessary for the current market demands since the emergence and production of these materials have revolutionized the material science area, from energy generation to sports equipment, promoting alternatives and solutions in this area of knowledge. Besides, their high demand calls for materials that not only have structural performance but act as thermal and electrical conductors. Therefore, the use of carbon nanotubes has been gaining more and more visibility in the research and development sectors to obtain the so-called multifunctional composites. The present dissertation aims to evaluate the influence of the addition of buckypapers (BP) to carbon nanotubes on the thermal and electrical properties of poly (aryl ether ketone) (PAEK)/glass fibers (FV) composites. The BPs were processed via vacuum filtration and, after processing, their morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, laminated PAEK/BP/FV composites were obtained from the hot compression molding process and evaluated via ultrasound, optical microscopy (OM), SEM, and thermogravimetric analysis (TGA) to determine their volumetric fraction. It is worth mentioning that four composites were processed, the reference composite (PAEK/FV) and three other BP laminates with different architectures. The degradation behavior of the laminates was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), and the viscoelastic properties by dynamic mechanical analysis (DMA). The thermal conductivity was evaluated by the laser pulse method, revealing similar results to the base laminate. The electrical properties of the samples were obtained by using the four-point probe method (in-plane) showing semiconductor properties. Also, the impedance spectroscopy of the samples (through plane) revealed a dielectric behavior, which suggests an electrical anisotropy of the material. Finally, the nanostructured material can be classified as multifunctional.

KEYWORDS: Thermoplastic composites. Buckypaper. Carbon Nanotubes. Electric conductivity. Thermal conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas, processos e análises a serem realizadas no mestrado.....	18
Figura 2 - Desenho representativo do tecido tipo plano.....	21
Figura 3 - Estrutura do vidro 2D: (a) composto apenas de SiO_2 (b) composto de SiO_2 e Na_2O	22
Figura 4 - Termoplásticos divididos sendo sua performance de aplicação e sua estrutura.	24
Figura 5 - Estrutura química dos poli (arileno éteres).	25
Figura 6 - Estrutura química da poli (éter imida).	26
Figura 7 - Ilustração do processo e da formação de mantas eletrofiadas.	27
Figura 8 - Ilustração comparativa da escala de milímetros e nanômetros.	30
Figura 9 - Desenho exemplificando a estrutura dos nanotubos de carbono parede única (SWCNT) e os de paredes múltiplas (MWCNT).	31
Figura 10 - (a) desenho da folha de grafeno com a indicação dos vetores de rede (a_1 e a_2) e do vetor quiral Ch (b) Classificação do nanotubos formados de acordo com o vetor quiral formado.....	32
Figura 11 - Principais etapas do processo de moldagem por compressão a quente em termoplásticos.....	34
Figura 12 - Exemplos de danos na aeronave causado pelo raio e congelamento.....	36
Figura 13 – Diagrama exemplificando a formação das bandas de energia nos materiais.	38
Figura 14 - Diagrama explicativo da banda eletrônica presente nos sólidos.....	39
Figura 15 – Diagrama explicativo dos quatro tipos de bandas eletrônicas presentes nos sólidos.....	40
Figura 16 - Representação ilustrativa de um capacitor.....	42
Figura 17 - Representação gráfica da impedância.....	43
Figura 18 - Gráfico da condutividade elétrica em função da fração volumétrica das partículas condutoras.....	44
Figura 19 - Ilustração da ligação dupla entre carbonos.....	45
Figura 20 - Faixa de condutividade elétrica comparativa entre compósitos e polímeros condutores.....	45
Figura 21 - Ilustração da condução de calor por meio de colisões e vibrações dos átomos.....	48
Figura 22 - Faixa de valores de condutividade térmica para diversas classes de materiais.	49
Figura 23 - Representação ilustrativa da condutividade térmica na interface de materiais compósitos.....	51
Figura 24 - Fluxograma de atividades do projeto de pesquisa.	55

Figura 25 - Dispositivo de eletrofiação de polímeros.	57
Figura 26 - Ilustração das etapas do processo de obtenção de buckypapers por filtração a vácuo.....	58
Figura 27 - <i>Buckypaper</i> sendo filtrado no molde de alumínio.	59
Figura 28 - Ilustração da disposição dos materiais no processo de filtração a vácuo.	60
Figura 29 - Ilustração da sequência de empilhamento das 4 amostras consolidadas.	61
Figura 30 - Imagem ilustrativa do esquema de materiais para prensagem e foto da prensa.	63
Figura 31 - Foto do preparo do compósito PAEK/FV antes do processamento.....	64
Figura 32 – Ilustração da medição da resistência de folha por 4 pontas e imagem do equipamento.	68
Figura 33 - Ilustração da medição de resistência pelo método de 4 pontas (no plano) e imagem do equipamento com amostra.	69
Figura 34 - Ilustração da medida de espectroscopia de impedância e imagem do equipamento com amostra.....	69
Figura 35 - Imagens de MEV da manta de PEI obtidas por eletrofiação em diferentes ampliações.	71
Figura 36 - Imagens de MEV para os BPs: (a) (b) amostra 1BT; (c) amostra 2NG; e (d) amostra 3NG.....	72
Figura 37 - Imagens obtidas pelo equipamento de ultrassom para os compósitos de PAEK/FV, amostras A1, A2, A3 e A4.	74
Figura 38 - Imagens de ultrassom com ganhos específicos para amostras A1 e A2.	75
Figura 39 - Imagem de ultrassom com ganhos específicos para amostras A1BP e A2BP das duas superfícies.	76
Figura 40 - Imagens de ultrassom da amostra A1 e imagens de microscopia de cada área selecionada.....	77
Figura 41 - Imagens de ultrassom da amostra A2 e imagens de microscopia de cada área selecionada.....	78
Figura 42 - Imagens de A1 com ampliações de 2,5, 5 e 10 vezes.	79
Figura 43 - Imagens de A2 com ampliações de 2,5, 5 e 10 vezes.	80
Figura 44 - Imagens de (a) A1BP, (b) A2BP e (c) A3BP com ampliações de 5 e 10 vezes.	81
Figura 45 - Curvas de TGA do compósito PAEK/FV e dos seus constituintes separadamente.	84
Figura 46 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras A1, A1BP, A2BP e A3BP.....	86
Figura 47 - Curvas do módulo de armazenamento (a) e tangente de perda (b) obtidas por	

DMA das amostras A1, A1BP, A2BP e A3BP.	89
Figura 48 - Gráfico da condutividade elétrica em função das espessuras de cada um dos 9 <i>buckypapers</i>	91
Figura 49 - Gráfico da condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras A1BP, A2BP e A3BP.....	92
Figura 50 - Gráfico da constante dielétrica em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro.	94
Figura 51 - Gráfico de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro.	95
Figura 52 - Gráfico de impedância elétrica em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro através do plano (a) e no plano (b).	97
Figura 53 - Gráfico de resistência elétrica AC em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro através do plano (a) e no plano (b).	100
Figura 54 - Gráfico com resumo dos principais resultados obtidos no trabalho.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos (%m/m). 22	22
Tabela 2 - Propriedades típicas da fibra de vidro, carbono, boro e aramida.....23	23
Tabela 3 - Nomenclatura dos diferentes poli (arileno éteres) e propriedades da estrutura.....25	25
Tabela 4 - Propriedades do Poli (éter imida).26	26
Tabela 5 - Densidade e condutividade elétrica de metais e nanomateriais de carbono.41	41
Tabela 6 - Valores da constante dielétrica para alguns materiais.....43	43
Tabela 7 - Revisão bibliográfica da condutividade elétrica em MWCNT e compósitos.....54	54
Tabela 8 - Identificação das amostras com parâmetros utilizados para produção dos BPs.....58	58
Tabela 9 - Identificação das amostras com parâmetros utilizados para produção dos compósitos.63	63
Tabela 10 - Resultados obtidos por picnometria de hélio para as 5 amostras analisadas.82	82
Tabela 11 - Valores da porcentagem de fibra, matriz e vazios em volume para A1.84	84
Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos no TGA.85	85
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos no DMA.89	89
Tabela 14 - Valores de resistividade, espessura e condutividade elétrica dos 9 buckypapers produzidos.90	90
Tabela 15 - Valores de constantes dielétricas para as amostras em 100kHz.94	94
Tabela 16 - Valores da perda dielétrica para as amostras e materiais em 100kHz.96	96
Tabela 17 - Valores da impedância elétrica medida para as amostras em 100kHz.....98	98
Tabela 18 - Valores das propriedades térmicas para as amostras e materiais.100	100

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2	MOTIVAÇÃO.....	17
1.3	OBJETIVO	17
1.4	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	19
2.1.1	Reforços (fibras).....	20
2.1.1.1	Fibra de vidro	21
2.1.2	Matrizes	23
2.1.2.1	Poli (aril éter cetona) - PAEK	24
2.1.2.2	Poli (éter imida) - PEI	26
2.1.3	Interface	27
2.1.4	Laminados, arquiteturas e compósitos híbridos	29
2.1.5	Nanocompósitos.....	30
2.1.6	Nanotubos de carbono	31
2.1.7	Processamento de compósitos e nanocompósitos	33
2.1.7.1	Moldagem por compressão a quente.....	33
2.1.7.2	Processamento de nanocompósitos.....	34
2.1.8	Aplicações de compósitos e nanocompósitos multifuncionais.....	35
2.2	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS.....	36
2.2.1	Princípios e aspectos gerais da condutividade elétrica	36
2.2.2	Condutividade elétrica em compósitos e nanocompósitos	43
2.2.3	Aspectos que influenciam na condutividade elétrica	46
2.3	CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM MATERIAIS	46
2.3.1	Princípios e aspectos gerais da condutividade térmica	46
2.3.2	Condutividade térmica em compósitos.	49
2.3.3	Aspectos que influenciam na condutividade térmica	51
2.4	AVALIAÇÕES DAS CONDUTIVIDADES ELÉTRICA E TÉRMICA EM NANOCOMPÓSITOS.	52
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	55

3.2	PROCESSAMENTO DA MANTA ELETROFIADA DE PEI.....	56
3.3	PROCESSAMENTO DE BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	57
3.3.1	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da manta eletrofiada de PEI e do buckypaper de nanotubos de carbono.....	60
3.4	PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO PAEK/FV E PAEK/FV/BP	60
3.4.1	Avaliação do processamento do compósito	64
3.4.2	Análise por ultrassom	64
3.4.3	Microscopia óptica	65
3.4.4	Medição da densidade aparente - piquinômetro de hélio.....	65
3.4.5	Análise da fração volumétrica: Carbonização da matriz.....	65
3.5	AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO (TGA)	67
3.6	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS (DMA).....	67
3.7	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (4 PONTAS – MEDIÇÃO VOLUMÉTRICA).....	67
3.8	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (4 PONTAS – MEDIÇÃO NO PLANO)	68
3.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (MEDIÇÃO ATRAVÉS DO PLANO).....	69
3.10	CONDUTIVIDADE TÉRMICA (MÉTODO DE PULSO LASER)	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA (MEV) - CARACTERIZAÇÃO DA MANTA ELETROFIADA DE PEI E DOS BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO	70
4.2	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO	72
4.2.1	Análise por ultrassom	73
4.2.2	Microscopia óptica	77
4.2.3	Medição da densidade das amostras - picnômetro de hélio	82
4.2.4	Análise da fração volumétrica: Carbonização da matriz.....	83
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	89
4.5.1	Resistividade por 4 pontas - medição volumétrica.....	89
4.5.2	Resistência por 4 pontas - medição no plano	92
4.5.3	Espectroscopia de impedância - medição através do plano	93
4.6	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	98
5.	CONCLUSÕES	102
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
	REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os materiais compósitos estruturais têm, de fato, revolucionado vários setores da indústria, sendo cada vez mais utilizados em diferentes mercados, uma vez que apresentam elevada resistência mecânica aliada a um valor relativamente baixo de massa específica, bem como melhor processabilidade quando comparado aos outros tipos de materiais, implicando, muitas das vezes, em um melhor custo benefício (KWON *et al.*, 2017).

A busca por otimizações é constante no ambiente industrial, de modo que a multifuncionalidade dos materiais tem sido cada vez mais almejada, ou seja, unir propriedades que sejam interessantes para determinadas aplicações, como por exemplo, aliar as propriedades estruturais com as características térmicas, elétricas, etc (FERREIRA *et al.*, 2016).

Os nanotubos de carbono (CNT) têm sido estudados massivamente por pesquisadores de todo o mundo. Estes nanomateriais apresentam valores de condutividade elétrica e térmica relevantes para determinadas aplicações. Como fator negativo tem-se o fato da aglomeração de suas partículas, dificultando sua distribuição/dispersão homogênea em uma matriz, limitando seu uso a baixas concentrações (máximo de 5% em volume). Com o intuito de solucionar a dificuldade de obtenção de compósitos nanoestruturados sem a presença de aglomerados, pesquisadores propõem a utilização do *buckypaper* (BP), material que consiste basicamente em uma folha composta por nanotubos de carbono obtidos por meio do processo de filtração a vácuo de uma suspensão de água deionizada, nanotubos de carbono e surfactante. Vale ressaltar que a rede de nanotubos de carbono é coesivamente ligada pelas forças de Van der Waals que atuam entre os tubos. O BP pode ser utilizado como reforço em diversas variações de compósitos, uma vez que permite a utilização de nanotubos de carbono em concentrações acima de 20% em volume (XIA *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2017; ROY; SENGUPTA; BHOWMICK, 2012).

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a influência da mudança da arquitetura de *buckypapers* em compósitos termoplásticos constituídos por PAEK/fibras de vidro/BP em suas propriedades elétricas e térmicas. Devido a constante atualização tecnológica exigida no setor aeroespacial, buscando uma melhor performance das aeronaves, segurança, multifuncionalidade e menor custo, o projeto proposto possui o intuito de contribuir com o domínio nacional na obtenção de estruturas aeronáuticas em nanocompósitos.

1.2 MOTIVAÇÃO

Tendo em vista a crescente busca por materiais multifuncionais, a adição de nanotubos de carbono em compósitos termoplásticos e as diversas aplicações térmicas e elétricas para os compósitos, diversos questionamentos podem ser levantados referente aos temas apresentados. Logo, os fatores que motivaram a execução desta dissertação estão contidos nas respostas aos seguintes questionamentos:

- Qual a influência dos *buckypapers* de nanotubos de carbono nas propriedades térmica e elétrica de um compósito termoplástico isolante (fibra de vidro/PAEK)?
- Qual a influência da sequência de empilhamento (arquitetura) do compósito fibra de vidro/PAEK/BP nas propriedades elétrica e térmica destes compósitos?
- Quais impactos da presença dos *buckypapers* na estabilidade térmica e nas propriedades viscoelásticas do compósito?

1.3 OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo avaliar a influência da disposição dos *buckypapers* de nanotubos de carbono em diferentes arquiteturas (sequências de empilhamento) em função das propriedades térmica e elétrica dos compósitos termoplásticos. Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Processar e caracterizar *buckypapers* de nanotubos de carbono a partir da técnica de filtração a vácuo;
- Processamento e caracterização de compósitos termoplásticos de PAEK/BP/FV via moldagem por compressão a quente;
- Avaliação da estabilidade térmica, condutividade térmica/elétrica e propriedades viscoelásticas por meio das análises de termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, resistividade elétrica e análise dinâmico-mecânica.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O projeto foi dividido em três principais etapas conforme apresentadas na Figura 1, bem como os processos e análises a serem realizadas em cada uma delas.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura com temas diretamente relacionados ao projeto, além de alguns pontos básicos para compreensão de materiais compósitos. Portanto, são apresentados conceitos sobre compósitos, nanocompósitos, matrizes termoplásticas e condutividade térmica e elétrica em materiais e métodos de medição.

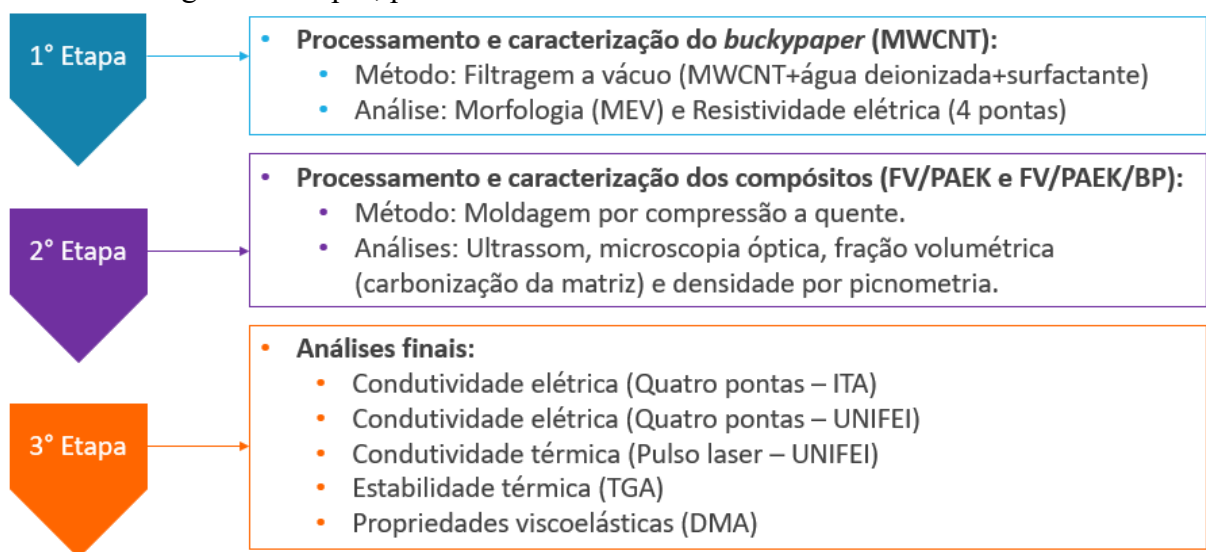
O capítulo 3 expõe os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento das etapas

apresentadas no projeto, processamento dos *buckypapers*, processamento dos compósitos termoplásticos, procedimentos para análises morfológicas, propriedades viscoelásticas, além das análises de medição de condutividade elétrica e térmica.

O capítulo 4 expõe os resultados e discussões obtidos com o cumprimento das etapas do projeto.

Por fim, no capítulo 5 constam as considerações finais, conclusões e propostas para as etapas futuras, bem como a produção técnico-científica gerada ao longo deste trabalho.

Figura 1 - Etapas, processos e análises a serem realizadas no mestrado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos estão presentes em nosso dia a dia nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia, tais como engenharia, medicina, geração de energia, entre outras. A madeira, por exemplo, é um tipo de compósito natural formado por fibras de celulose em uma matriz de lignina. Já os pneus utilizados em veículos e o concreto armado aplicado na construção civil são exemplos de compósitos sintéticos. Como característica comum, os materiais citados apresentam pelo menos duas fases constituintes que são ligadas entre si e separadas por uma interface, apresentando propriedades específicas e não usuais que só existem devido a ação conjunta entre seus componentes constituintes (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

Os materiais compósitos podem ser definidos como a união química e/ou física de dois ou mais materiais distintos (cerâmicos, poliméricos ou metálicos) formando um material heterogêneo a nível macroscópico. O material é composto por duas principais fases chamadas de reforço e matriz e por uma interface entre ambos. O reforço é responsável por resistir aos esforços no qual são submetidos o material, ao passo que a matriz tem a função de transmitir os esforços e unir o reforço. A interface é a região que caracteriza o modo no qual os materiais se mantêm unidos garantindo, assim, propriedades únicas em relação aos dois ou mais materiais que foram incorporados (NETO; PARDINI, 2016).

Ao analisar a importância relativa e o crescimento na área das classes de materiais, fica claro que os compósitos têm evoluído continuamente com o passar dos anos, visando sempre a obtenção de estruturas inovadoras nas mais diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento. Vale ressaltar que os compósitos não necessariamente estão relacionados a materiais de alto conteúdo tecnológico, uma vez que a união de argila com fibras de madeira ou bambu para confecções de paredes de moradias são considerados como materiais compósitos (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Outro fator a ser destacado é a diminuição abrupta da importância dos compósitos no início do século 20 e sua retomada de crescimento expressiva a partir dos anos 60 impulsionada pelas novas descobertas tecnológicas e maior produtividade dos materiais poliméricos. O avanço tecnológico possibilitou a confecção de materiais com baixa massa específica e de alto desempenho o que atraiu diversos setores tanto da indústria quanto da academia, substituindo dessa forma algumas classes de materiais que já estavam consolidados no mercado (ALEMOUR *et al.*, 2019).

Os plásticos reforçados com fibras revolucionaram o mercado de compósitos

poliméricos uma vez que sua elevada resistência específica impulsionou aplicações nas indústrias aeroespacial e automotiva, setores até então dominados por materiais metálicos. Por meio destes têm-se hoje os compósitos poliméricos avançados, que são considerados como estruturas de engenharia voltadas para aplicações de elevado desempenho. As principais propriedades relacionadas a essa classe de materiais são a boa resistência à corrosão e à fadiga, expansão térmica controlada, além de possibilitar a modelagem de peças em formatos complexos e orientações de fibras desejadas.

Os compósitos podem ser classificados de acordo com o tipo de matriz e/ou reforço empregados, morfologia e disposição do reforço ou ainda como materiais naturais ou sintéticos.

2.1.1 Reforços (fibras)

O reforço geralmente representa a maior fração volumétrica em um compósito de modo que para aplicações estruturais constitui por volta de 60% em volume da estrutura. Além disso, é o componente responsável pelo comportamento mecânico do compósito, uma vez que seu desempenho depende da maneira na qual está distribuído ao longo da matriz (partículas grandes ou pequenas, mantas, fibras contínuas ou descontínuas, unidirecionais, tecidos, entre outros) (PAUL; DAI, 2018).

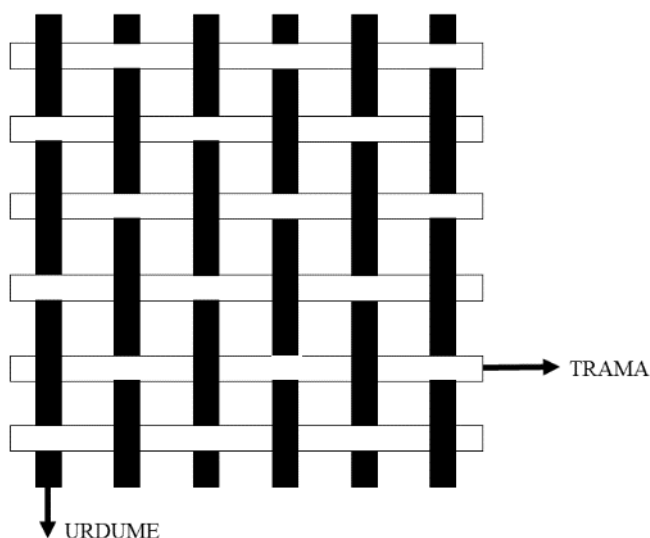
As fibras podem ser contínuas ou descontínuas e normalmente apresentam um formato cilíndrico com um comprimento (L) muito maior que o seu diâmetro da seção transversal (D), obtendo, portanto, uma elevada relação L/D , denominada razão de aspecto. Materiais de elevada razão de aspecto, geralmente entre 20 a 150, são consideradas fibras contínuas e favorecem a otimização da interface reforço/matriz em um compósito, o que possibilita a obtenção de laminados de excelente performance estrutural (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021; NETO; PARDINI, 2016).

Dentre os diversos tipos de fibras disponíveis no mercado, a fibra de carbono é um dos materiais de reforço mais utilizados em compósitos poliméricos estruturais. Já a fibra de vidro apresenta um custo bem mais acessível quando comparada a fibra de carbono, apresenta boas propriedades mecânicas e é amplamente empregada quando se necessita de transparência eletromagnética. Entre os demais tipos de fibras e reforços utilizados em laminados de alto desempenho podem-se citar as fibras de carvão de sílico, aramida e boro (CHAWLA, 2019). Para aplicações estruturais as fibras contínuas são as mais adequadas para atuarem como reforço em compósitos, de modo que os tecidos de fibras de carbono, vidro e aramida são amplamente utilizados para esse fim.

O processo de tecelagem consiste, em suas versões mais simples, em entrelaçar o urdume

(fios na direção do comprimento do tecido) com as tramas (fios na direção transversal ao urdume). Apesar de ser um processo relativamente simples, os tecidos obtidos podem apresentar configurações bastante complexas. Desse modo, existem três padrões de tela ou tecido principais (plano, cetim e diagonal) que podem variar conforme a necessidade e complexidade de cada projeto (RANA; FANGUEIRO, 2016). A Figura 2 apresenta um esquema do tecido tipo plano (*plain*), o mais comum entre as configurações, onde os fios se entrelaçam seguindo o padrão alternado do urdume (fios pretos) e da trama (fios brancos). Para classificação e especificação do tecido é necessário a obtenção de características como o material da fibra, sua gramatura, título do fio, número de fios por cabo e por centímetro e tipo/configuração da tela (NETO; PARDINI, 2016).

Figura 2 - Desenho representativo do tecido tipo plano.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.1.1.1 Fibra de vidro

Dentre os reforços contínuos disponíveis no mercado, a fibra de vidro é a mais utilizada em compósitos poliméricos. O material pode ser classificado de acordo com suas propriedades e voltados para atender uma variedade grande de aplicações inseridas nas indústrias aeroespacial, automotiva, transporte, construção entre outras. Vale ressaltar que a fibra de vidro é constituída basicamente por sílica (50% a 65% em massa da fibra) e uma combinação de óxidos, conforme apresentado na Tabela 1. Dentre as variações obtidas para o reforço, a fibra do tipo “E” possui propriedade elétrica isolante, a do tipo “C” possui maior resistência a corrosão e a do tipo “S” uma maior resistência a altas temperaturas (LAPA *et al.*, 2020).

Tabela 1 - Composição de fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos (%m/m).

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Vidro E	55,2	8,0-14,8	7,3	3,3-4,6	18,7	0,3	0,2
Vidro C	65,0	4,0	5,0	3,0	14,0	8,5	-
Vidro S	65,0	25,0	-	10,0	-	0,3	-

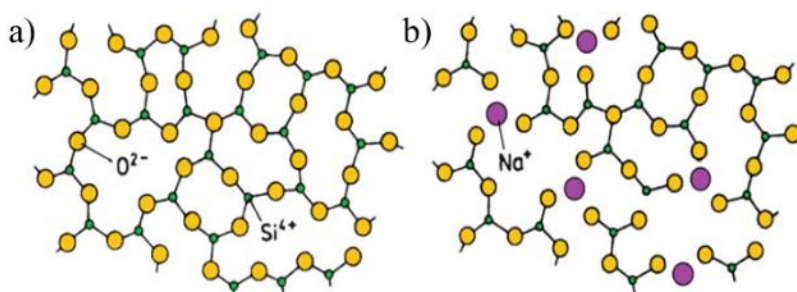
Fonte: Adaptado de Chawla (2019) e Neto; Pardini (2016).

De maneira geral existem 3 métodos para a fabricação de reforços utilizados na forma de fibras: a fiação a seco, fiação a úmido e fiação por fusão. As fibras de vidro são produzidas pelo último método citado. A fundição do material ocorre em altas temperaturas (1130°C), de modo que a massa fundida é passada em sequência por uma fiação, uma matriz, e por fim resfriada, estirada e enrolada. As fibras de vidro podem ser utilizadas nas formas contínuas ou curtas e dispostas aleatoriamente depois do processo (CHAWLA, 2019).

A técnica “sol-gel” é um método alternativo para a obtenção das fibras de vidro que ocorre por meio da mistura da suspensão coloidal de precursores, por exemplo o tetraetoxissilano – TEOS, com uma solução ácida ou básica, ocasionando reações de condensação e hidrólise que formam a estrutura do vidro. Durante o processo a viscosidade do sistema aumenta, de modo que o material produzido se comporte quase como um sólido. Após aquecimento apenas o vidro permanece sendo este solidificado na forma de fibras (ZHANG; CRESSWELL, 2016).

A estrutura do vidro é não-cristalina e consiste na mistura de diversos óxidos, principalmente o óxido de silício, conforme já mencionado nesta dissertação. A Figura 3 (a) e (b) apresenta suas convencionais estruturas em 2D.

Figura 3 - Estrutura do vidro 2D: (a) composto apenas de SiO₂ (b) composto de SiO₂ e Na₂O.



Fonte: Adaptado de Chawla (2019).

Algumas características importantes sobre as fibras de vidro podem ser associadas à sua estrutura isotrópica, ao seu comportamento frágil e sua densidade relativamente elevada quando

comparada as demais fibras disponíveis no mercado. Vale ressaltar que a fibra de vidro apresenta baixa densidade ($2,54 \text{ g/cm}^3$) quando comparada aos materiais metálicos em geral, em especial aos aços ($6,60\text{-}7,86 \text{ g/cm}^3$) e ao titânio ($4,50 \text{ g/cm}^3$). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades gerais de fibras que podem ser utilizadas como reforços em compósitos, tais como massa específica, módulo de elasticidade, resistência à tração, coeficiente de expansão térmica e o custo do tecido envolvido.

Tabela 2 - Propriedades típicas da fibra de vidro, carbono, boro e aramida.

Tipos de fibras	Densidade (g/cm^3)	Resistência à tração (GPa)	Preço (US\$/kg tecido)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coeficiente de expansão térmica (K^{-1})
Vidro tipo E	2,54-2,55	1,75-2,40	10-20	70	$4,7 \times 10^{-6}$
Carbono (PAN)	1,78	2,5-3,0	100-200	250	$0,1\text{-}0,5 \times 10^{-6}$
Boro (Tungstênio)	2,65	3,5-3,8	-	380-420	$8,3 \times 10^{-6}$
Aramida (Kevlar49)	1,47	2,8-3,5	-	125	$2\text{-}5 \times 10^{-6}$

Fonte: Adaptado de Chawla (2019) e Neto; Pardini (2016).

A região interface reforço/matriz desempenha um papel central no desempenho estrutural do compósito produzido. Portanto, a melhoria na interface do laminado envolve o tratamento das fibras a partir do uso de componentes orgânicos e inorgânicos, promovendo uma melhor compatibilidade entre o vidro (inorgânico) e o material polimérico (orgânico). Tal procedimento, denominado *sizing*, consiste em uma camada de proteção aplicada sobre a superfície das fibras, conferindo uma melhor interação entre a matriz e a fibra. Dentre os agentes de acoplamento utilizados nas fibras de vidro podem-se citar os silanos (GUO *et al.*, 2018).

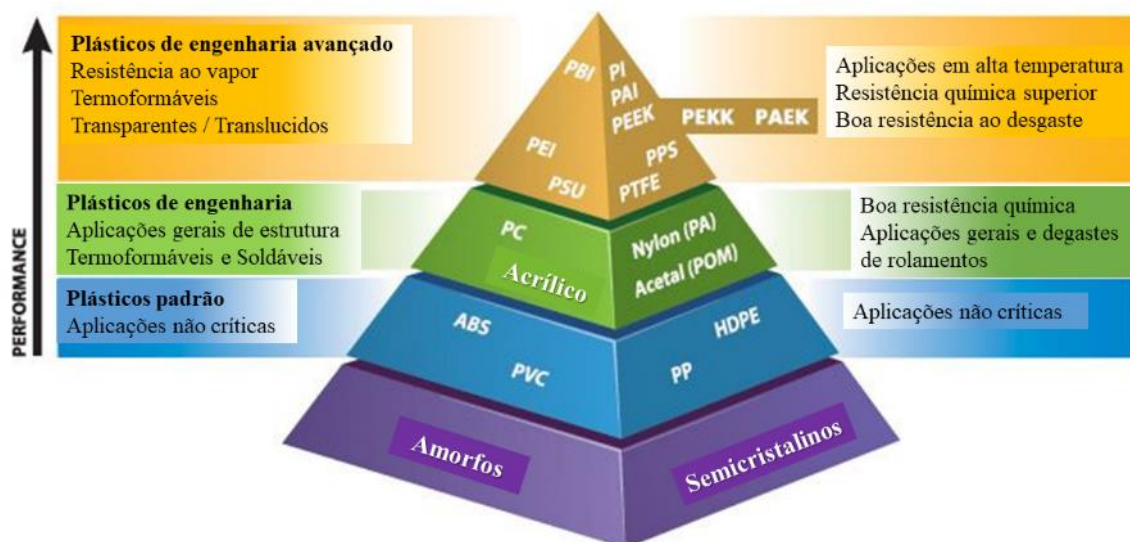
2.1.2 Matrizes

A matriz tem como uma de suas funções agregar e proteger a superfície das fibras de reforço, atenuando os efeitos adversos e conferindo boas propriedades físicas aos laminados. Dentre as matrizes poliméricas comumente utilizadas em compósitos pode-se citar dois grandes grupos, divididos de acordo com sua natureza polimérica, os termorrígidos e os termoplásticos.

Os termorrígidos possuem estrutura amorfa, ligações cruzadas, não podem ser fundidos e o seu contínuo aquecimento causa a sua degradação. Dentre essa classe de polímeros pode-se citar as resinas epóxi, fenólicas, as bismaleimidas, a benzoxazina, entre outras. Por outro lado, os termoplásticos são polímeros capazes de fundir e solidificar, possuem estruturas com

ligações secundárias entre as cadeias poliméricas e sua estrutura pode ser amorfa ou parcialmente cristalina (semicristalino). Dentre esses se destacam os de alto desempenho, tais como o poli (éter éter cetona) PEEK, poli (aril éter cetona) PAEK, poli (éter imida) PEI, poli sulfonas PPS, poliimidas PI, poliamidas PA, entre outros. Os termoplásticos possuem maior resistência ao impacto quando comparados aos termorrígidos, elevadas temperaturas de serviço, menor absorção de água, menor custo de processamento em grande escala, menor custo de transporte e estocagem, maior facilidade na execução de reparos, possibilidade de integração e reciclagem (BARBOSA et al., 2018; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). A Figura 4 apresenta alguns exemplos de polímeros termoplásticos quanto a performance e tipo de aplicação de cada matriz.

Figura 4 - Termoplásticos divididos sendo sua performance de aplicação e sua estrutura.



Fonte: Adaptado de Gardiner (2018).

2.1.2.1 Poli (aril éter cetona) - PAEK

Os poli (arileno éter cetonas) ou poli (aril éter cetonas), PAEK, são normalmente referidos a uma família de polímeros termoplásticos semicristalinos que tem sido utilizada cada vez mais na indústria como materiais de alta performance devido as suas elevadas propriedades mecânicas. Os polímeros mais conhecidos desse grupo são: o poli (éter éter cetona) denominado como PEEK e o poli (éter cetona cetona) denominado como PEKK. De forma geral, este grupo apresenta anéis benzênicos em sua cadeia principal, grupos funcionais éter (oxigênio na cadeia principal como heteroátomo) e o grupo cetona (carbonila, CO). A Figura 5 ilustra a estrutura química dos poli (arileno éteres) e a Tabela 3 apresenta a nomenclatura química de cada polímero formado. De acordo com os grupos funcionais substituídos na estrutura formam-se

diferentes polímeros, dentre estes o PAEK.

Figura 5 - Estrutura química dos poli (arileno éteres).



Fonte: Adaptado de Braun *et al.* (2013).

Tabela 3 - Nomenclatura dos diferentes poli (arileno éteres) e propriedades da estrutura.

X	Y	Nome químico	Propriedades
-O-	-O-	Poli(arileno éter)	amorfo
-S-	-S-	Poli(arileno sulfureto)	cristalino
-O-	-SO ₂ -	Poli(arileno éter sulfona)	amorfo
-O-	-CO-	Poli(arileno éter cetona)	cristalino
-O-	Imida	Poli(arileno éter imida)	amorfo

Fonte: Adaptado de Braun *et al.* (2013).

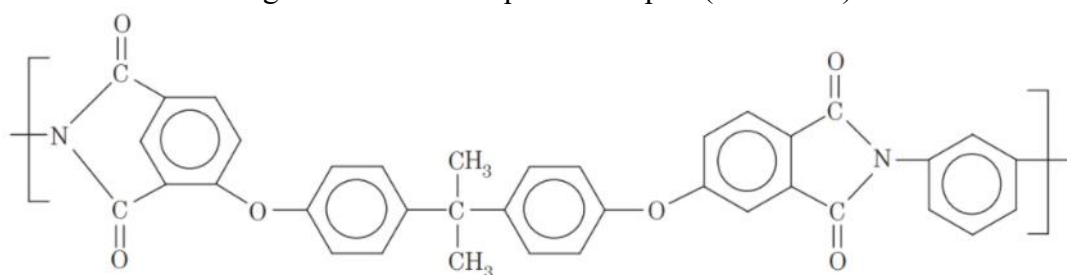
Alguns artigos na literatura se referem ao PAEK como um polímero de estrutura química específica (PROSOFKY DE ARAUJO *et al.*, 2021; DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2012). Segundo Gardiner (2018) o mercado dos termoplásticos de alta performance também considera o PAEK como um polímero específico que atrai grande visibilidade devido as suas boas propriedades estruturais. Vale pontuar que o PAEK pode ser fundido a temperaturas inferiores quando comparados aos PEKK e PEEK, conferindo ao material vantagens relacionadas ao seu processamento.

Independente da abordagem sobre a nomenclatura do polímero, algumas propriedades gerais podem ser atribuídas ao PAEK. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre entre 120 e 190°C, com temperaturas de fusão (T_m) da ordem de 270°C a 400°C, essa variação expressiva ocorre, pois, depende da estrutura molecular de cada fabricante, sendo ela segredo industrial. Os materiais são normalmente pouco solúveis, a não ser em alguns solventes orgânicos com altas temperaturas de ebulição, ou ácido sulfúrico concentrado, o que caracteriza uma ótima resistência química. Além do mais, o PAEK possui uma excelente estabilidade térmica, não é inflamável e pode ser processado por métodos convencionais. Esses polímeros são comumente utilizados na indústria automobilística, aeronáutica, elétrica e eletrônica (MASASI *et al.*, 2021; BRAUN *et al.*, 2013).

2.1.2.2 Poli (éter imida) - PEI

O polímero poli (éter imida) - PEI é um termoplástico amorfo que apresenta coloração âmbar e pode ser classificado como um material de alto desempenho. A Figura 6 ilustra o monômero do polímero PEI.

Figura 6 - Estrutura química da poli (éter imida).



Fonte: Adaptado de Neto; Pardini (2016).

Os grupos imidas garantem um certo enrijecimento da cadeia polimérica, o que confere resistência a altas temperaturas, rigidez ao impacto e a fluência, boa resistência à chama e as radiações UV e gama. Por outro lado, os grupos éteres dão maior mobilidade às cadeias, o que facilita o seu processamento. As principais propriedades do PEI são apresentadas na Tabela 4 (PITCHAN et al., 2017; SÔNEGO, 2016).

Tabela 4 - Propriedades do Poli (éter imida).

Resistividade elétrica	$10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$
Rigidez dielétrica	24 kV/mm
Módulo de elasticidade	3,2 GPa
Temperatura de transição vítrea (T_g)	215 - 220°C
Alongamento na ruptura	60%
Estabilidade térmica	Alta (> 450°C)
Resistência a chama	Índice O_2 - 47
Resistência a tração	105 MPa

Fonte: Adaptado de Sônego (2016) e Santos *et al.* (2021).

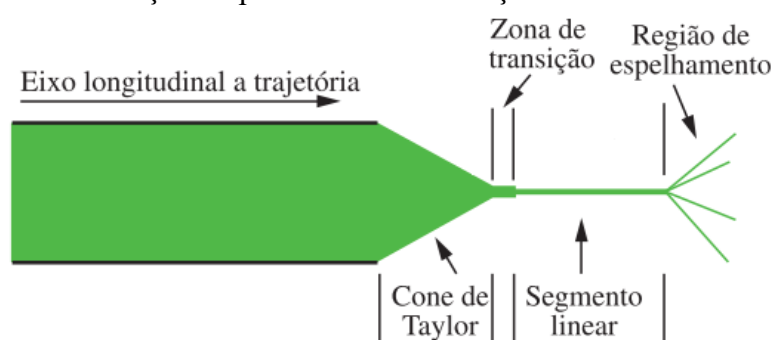
Outra característica muito importante é que o PEI possui excelente resistência química e é solúvel apenas em alguns solventes, como líquidos alifáticos parcialmente halogenados (cloreto de metileno e clorofórmio) ou solventes dipolares apróticos (dimetilacetamida – DMAC e N-metilpirrolidona – NMP) (SÔNEGO, 2016).

A solubilidade amplia a possibilidade de processamento, uma vez que sua dissolução

permite a incorporação de partículas, a produção de filmes e mantas e a manufatura de compósitos. A produção de mantas poliméricas de dimensões micro ou nanométricas pode ser obtida pelo processo de eletrofiação, que ocorre por meio da utilização de polímeros solubilizados e são cada vez mais utilizadas em aplicações envolvendo compósitos poliméricos nanoestruturados (SATO *et al.*, 2018).

A eletrofiação é um processo que consiste em estirar um polímero solubilizado por meio de um potencial elétrico visando a obtenção de fios e mantas. A Figura 7 ilustra as regiões que se formam na solução durante o processo. A gota do polímero solubilizado se forma na ponta da agulha e adquire um formato cônico, região denominada como cone de Taylor. Devido a tensão elétrica a solução é estirada passando de um formato cônico para uma região de segmento linear, onde há uma redução significativa no diâmetro do filamento. A elevada taxa de deformação da solução gera uma redistribuição das cargas, o que implica na formação de uma região de instabilidade que, posteriormente, dá origem a região de espalhamento, formando assim as mantas eletrofiadas (AIJAZ *et al.*, 2019).

Figura 7 - Ilustração do processo e da formação de mantas eletrofiadas.



Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2012).

2.1.3 Interface

A interface reforço/matriz tem um papel essencial para a obtenção de compósitos com boas propriedades mecânicas, de modo que a tensão de cisalhamento, as propriedades fora do plano, a tenacidade e comportamento de falha são ferramentas que buscam avaliar a interação entre os constituintes de um laminado (SHI *et al.*, 2022; SHAO *et al.*, 2016). A interface pode ser definida como a superfície limite entre os componentes do laminado em um plano de espessura infinitesimal que atinge seu pleno desempenho quando é avaliada em toda a extensão da superfície das fibras para uma transferência de cargas mais eficiente. Em alguns casos ocorre a formação de uma interfase, uma região tridimensional entre os constituintes que apresenta espessura definida começando na interface e se prolongando até a matriz (CAMPOS *et al.*,

2016).

O recurso de *sizing* utilizado nas fibras de reforço para melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica fortalece a interface no material compósito e, conseqüentemente, melhora a performance mecânica do material. Vale ressaltar que os compósitos termoplásticos costumam utilizar outros meios visando aumentar a interação entre os constituintes, uma vez que o tratamento pode reduzir o desempenho mecânico do laminado pois não há a interação por meio de ligações químicas com termoplásticos, como PI e PEEK (REZENDE *et al.*, 2011).

A interface entre o reforço e a matriz pode ocorrer por meio de três mecanismos diferentes: o mecânico, o químico ou o físico, podendo haver mais de um tipo presente na mesma interface. O mecanismo mecânico ocorre por meio da ancoragem mecânica, normalmente por tratamento superficial visando o aumento da área superficial do reforço, favorecendo a interação reforço/matriz. Além disso, pode ocorrer por meio do entrelaçamento molecular, ou seja, a interpenetração de um material em outro, como é o caso das blendas poliméricas. O mecanismo químico ocorre quando há uma ligação química que envolve a matriz e o reforço, caracterizado por uma ótima interação entre as partes. Por fim, o mecanismo físico ocorre devido à natureza das moléculas que ligam e interagem entre si por meio da formação de dipolos, forças de Van der Waals, interação de grupos catiônicos e até mesmo atração eletrostática (CAMPOS *et al.*, 2016).

Outros conceitos essenciais para compreender a interface entre materiais são o de energia superficial, trabalho de adesão e molhabilidade. A energia superficial livre pode ser definida como a variação da energia do sistema em relação a variação da área envolvida. A manifestação da energia superficial e da tensão superficial ocorre devido a resultante de forças coesivas que não existem na superfície, direcionando-as internamente para o material (NETO; PARDINI, 2016). Diante disso, no sistema em análise existe uma energia superficial entre sólido e líquido, entre líquido e vapor e entre sólido e vapor. A energia superficial livre do reforço deve ser maior que a da matriz para ocorrer molhabilidade apropriada. O ângulo de contato é um meio utilizado para observar se a molhabilidade é adequada no laminado (NETO; PARDINI, 2016).

Usualmente a interface em compósitos é estudada e analisada para investigar situações de falhas. As falhas coesiva e adesiva são conceitos importantes para avaliar o material e a origem do dano. A Falha coesiva é definida como uma falha que ocorre nas ligações coesivas do material, ou seja, dentro das principais fases (reforço ou matriz) e não na interface. Já a falha adesiva é definida como a falha que ocorre na interface, no local de adesão entre as fases que constituem o material (JESSON; WATTS, 2012).

2.1.4 Laminados, arquiteturas e compósitos híbridos

Os compósitos poliméricos estruturais são desenvolvidos visando materiais com alto desempenho mecânico e baixa densidade, sendo extensivamente aplicados no setor aeroespacial. Tais materiais também são conhecidos como laminados e consistem no empilhamento de camadas ou lâminas bidimensionais. Normalmente cada uma dessas camadas possui uma direção preferencial do reforço com alta resistência, como é o caso dos compósitos com reforço de fibras contínuas. Além disso, os laminados podem ser classificados como unidirecionais, cruzados, com camadas em ângulo e multidirecionais a depender do tipo do reforço, da sequência e direção de empilhamento (ZACHARIAH; DAYANANDA PAI; SATISH SHENOY, 2021).

A sequência de empilhamento e o tipo de reforço utilizado depende da aplicação e das propriedades que se desejam atingir com a estrutura. A delaminação é o defeito mais comum associado aos laminados compósitos e podem ser atribuídos a diversos fatores, dentre estes: a resistência da interface (fibra-matriz), a tenacidade da matriz polimérica, orientação das fibras nas camadas, sequência de empilhamento, entre outros. Além disso, as tensões interlaminares costumam estar presentes na estrutura dos materiais devido a diferença do coeficiente de Poisson entre as camadas vizinhas (REZENDE *et al.*, 2011).

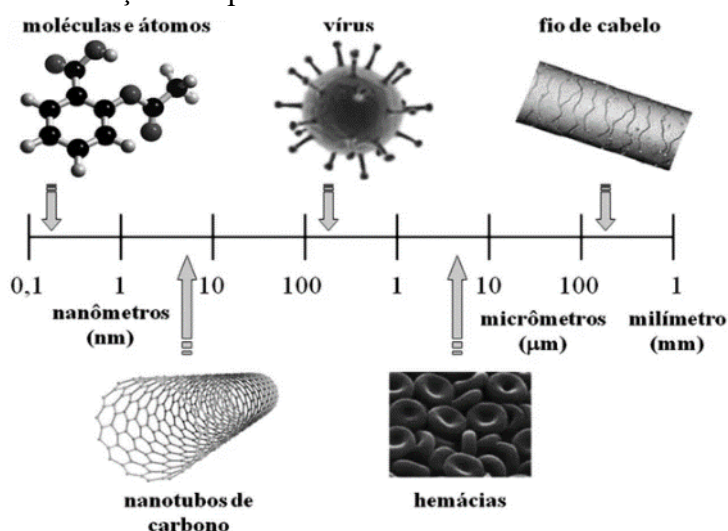
O conceito de estruturas laminadas abre novos horizontes pois permite a utilização de materiais distintos entre as camadas e mantendo a característica estrutural do compósito. Exemplos como fibras de materiais diferentes no mesmo tecido, camadas de tecidos distintos, nanomateriais distribuídos na matriz em conjunto com um reforço no formato de fibra, entre outros, formam os chamados compósitos híbridos. Além disso, é possível contemplar diversas possibilidades de integração entre cerâmicas, polímeros e metais, como é o caso dos compósitos laminados de vidro epóxi e alumínio (*glass laminate aluminum reinforced epoxy* – GLARE), laminados de fibra de aramida com alumínio (*aramid fiber-reinforced aluminum laminate* – ARALL) e os laminados de fibra de carbono com alumínio (*carbon fiber-reinforced aluminum laminate* – CARALL) (MARIAM *et al.*, 2019; ZAREEI; GERANMAYEH; ESLAMI-FARSANI, 2019; ZAKARIA *et al.*, 2019). Tendo em vista esses conceitos, não é difícil imaginar que a sequência de empilhamento nos laminados e os materiais selecionados são fatores essenciais para determinação das propriedades finais do compósito. A literatura é repleta de trabalhos que avaliam a influência desses dois parâmetros relacionados às propriedades mecânicas como resistência a tração, fadiga, impacto, entre outros (SRIVATHSAN *et al.*, 2017; KUMAR; RANI; ZAFAR, 2021; SANDEEP *et al.*, 2021). Nessa abordagem de sequência de empilhamento pouco é investigado a respeito das propriedades elétricas. As propriedades

térmicas, por sua vez, quase sempre são avaliadas em conjunto com as propriedades mecânicas, como é o caso da análise dinâmico-mecânica (DMA), ou até mesmo a estabilidade térmica por meio da análise termogravimétrica (TGA) (POOMARIMUTHUKUMAR; SIVA, 2020).

2.1.5 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais nos quais um de seus componentes possui pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (nm). De um modo geral, as nanopartículas são adicionadas a uma matriz polimérica, porém é possível que estes componentes estejam presentes em fibras, metais ou cerâmicas. A Figura 8 apresenta a escala de dimensões que varia de milímetros a nanômetros (CHAWLA, 2019; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

Figura 8 - Ilustração comparativa da escala de milímetros e nanômetros.



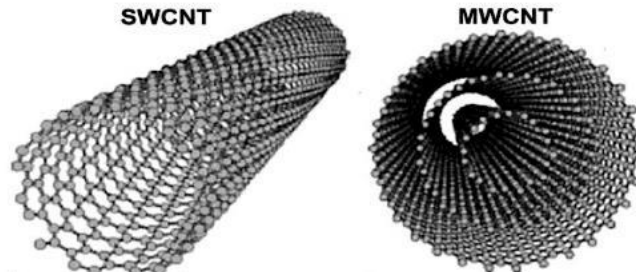
Fonte: Ferreira *et al.* (2015).

Dentre os materiais utilizados como nanopartículas/nanocargas na obtenção de compósitos poliméricos nanoestruturados destacam-se os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* - CNT), o grafeno, os nanotubos de óxido de titânio, entre outros. Os materiais a base de carbono despertam interesse devido a suas propriedades de elevada resistência mecânica, excelentes condutividades elétrica e térmica em conjunto com um baixo peso específico (CHAWLA, 2019; FERREIRA *et al.*, 2015; ZAKARIA *et al.*, 2019). Dentre as inúmeras aplicações possíveis, os nanocompósitos destacam-se como materiais de dissipação eletrostática (ARIGBABOWO; TATE, 2021); aprimoramento da resistência mecânica (LU *et al.*, 2020); restaurações dentárias (HUANG; LI, 2017); revestimento retardante de chamas (FENG *et al.*, 2017); armazenamento de energia (WU *et al.*, 2019); revestimento de barreira contra gases (ADAK *et al.*, 2019).

2.1.6 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991) e desde então ganharam grande destaque por parte da comunidade científica. Desta forma, diversos estudos vêm sendo realizados em torno de suas propriedades e da união destes com matrizes poliméricas, potencializando diversas propriedades com a obtenção de materiais multifuncionais (SANTOS et al., 2021; CHUNG, 2019; MARIAM et al., 2019). Os nanotubos de carbono são definidos como uma ou mais folhas de grafeno enroladas formando cilindros perfeitos, ou seja, átomos de carbono ligados entre si a partir de ligações simples e duplas (σ e π) em formato hexagonal. Dessa forma, pode-se observar a formação de nanotubos de carbono de uma ou de múltiplas paredes. No entanto, a classificação mais comum é referida aos nanotubos de parede única, *single walled carbon nanotubes* (SWCNT) e aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, *multi walled carbon nanotubes* (MWCNT). A Figura 9 apresenta a estrutura dos SWCNT e MWCNT.

Figura 9 - Desenho exemplificando a estrutura dos nanotubos de carbono parede única (SWCNT) e os de paredes múltiplas (MWCNT).



Fonte: Adaptado de Martins-Júnior *et al.* (2013).

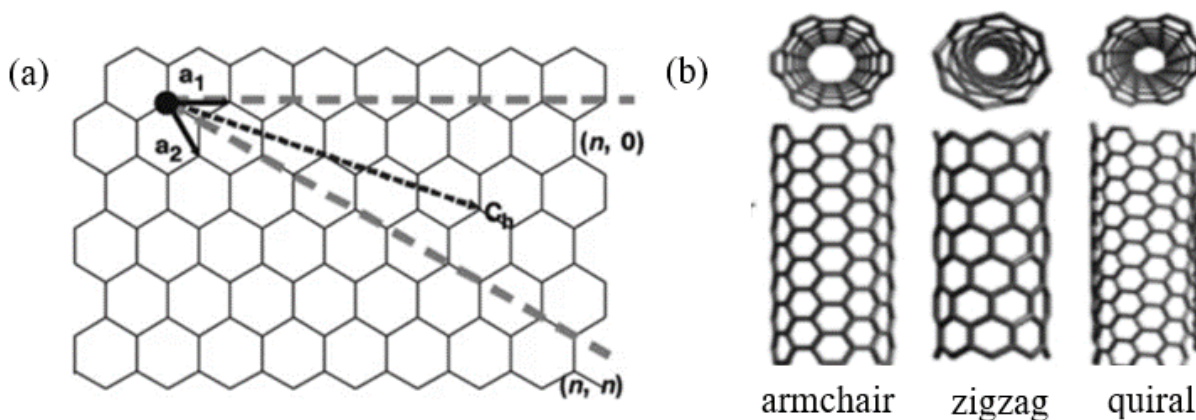
Além das características sobre a quantidade de paredes, os nanotubos podem ser classificados de acordo com o ângulo que as folhas de grafeno são enroladas ao formarem cilindros. A Figura 10 (a) apresenta uma folha de grafeno com as direções de rede a_1 e a_2 identificadas como as direções de enrolamento e podem ser previstas por meio do vetor quiral (C_h), definido pela equação (1) (FERREIRA *et al.*, 2015).

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (1)$$

Sendo n e m números inteiros, a_1 e a_2 os vetores da rede do grafeno.

Dessa forma, tem-se a classificação dos nanotubos como *armchair*, quando $n = m$; *zigzag*, quando $m = 0$; e *chiral*, ou quiral, quando $n \neq m \neq 0$. A Figura 10 (b) apresenta os diferentes nanotubos formados de acordo com o enrolamento da folha de grafeno.

Figura 10 - (a) desenho da folha de grafeno com a indicação dos vetores de rede (a_1 e a_2) e do vetor quiral C_h (b) Classificação do nanotubos formados de acordo com o vetor quiral formado.



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

As características dos nanotubos, independentemente do número de paredes ou da classificação quanto ao vetor quiral, chamam a atenção tanto no desempenho teórico quanto nas performances elétrica e térmica. De acordo com a literatura, os MWCNTs apresentam valores de módulo de elasticidade na faixa de 0,27 a 0,95 TPa e resistência a tração entre 11 e 63 GPa. Já a condutividade elétrica para os MWCNT encontra-se na faixa entre 10^3 e 10^5 S/cm e sua condutividade térmica é da ordem de 2000 - 4000 W/m.K, valor este bastante superior ao cobre (401 W/m.K) (RIBEIRO *et al.*, 2017; YU; LIU; FAN, 2021).

Embora apresente propriedades físicas bastante atrativas para as mais diversas aplicações, os nanotubos de carbono apresentam-se comumente na forma de aglomerados, o que limita seu uso como nanoreforço em matrizes poliméricas (RIBEIRO *et al.*, 2017). Diante dessa limitação, existem vários meios de melhorar a sua dispersão em matrizes poliméricas (SANTOS *et al.*, 2021). O processo de funcionalização dos nanotubos é uma das soluções para esse desafio e pode ser dividido em covalente ou não covalente. A funcionalização covalente consiste em inserir grupos funcionais na cadeia principal dos nanotubos por meio de reações químicas. Já a funcionalização não covalente pode ser realizada com auxílio de um surfactante ou a partir do “embrulhamento” do nanotubo por um polímero (*polymer wrapping*). Dentre os surfactantes mais utilizados destacam-se o poli (oxi etileno octil fenil éter) e o 2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi]etanol (Triton X -100), que permitem resultados satisfatórios na dispersão dos MWCNT (ROJAS *et al.*, 2019; YEH, 2004).

O processo de dispersão dos nanotubos em matrizes poliméricas é uma etapa sensível durante o processamento de compósitos poliméricos nanoestruturados, uma vez que as forças de Van der Waals favorecem a aglomeração das partículas, o que é prejudicial para as

propriedades finais do material. Além disso, vale pontuar que a inclusão de elevadas concentrações de CNTs na matriz polimérica alvo (concentrações superiores a 2,0% em massa) aumenta, de maneira significativa, a viscosidade do sistema afetando ainda mais a dispersão da nanocarga e, conseqüentemente, as propriedades finais do material. Diante desse desafio, os *buckypapers* de nanotubos de carbono (BP), um filme fino composto de CNTs aleatoriamente conectados, podem garantir um melhor aproveitamento das propriedades dos CNTs quando incorporados em matrizes poliméricas, garantindo assim características multifuncionais aos compósitos poliméricos nanoestruturados reforçados com nanotubos de carbono (RIBEIRO *et al.*, 2017).

2.1.7 Processamento de compósitos e nanocompósitos

O processamento de nanocompósitos poliméricos é uma etapa essencial para fabricação de produtos. Essa etapa consiste na manipulação do material por meio de aquecimento, pressão, cisalhamento, e aplicação de tensões com a finalidade de obtenção de um material que atenda alguma aplicação previamente planejada e/ou especificada. Os pontos essenciais para escolha do tipo de processamento são se o material atenderá as propriedades para sua aplicação, o formato planejado e se o processo escolhido possui o menor custo possível. Diante desse desafio, várias propriedades da matriz e do reforço devem ser avaliadas para escolha da melhor técnica de processamento, como por exemplo a temperatura de fusão, as propriedades reológicas, a necessidade e influência de aditivos, entre outros (PETERS, 1998).

Para compósitos de matriz polimérica termorrígida os processos de fabricação mais comuns são *hand-layup*, que consiste no empilhamento manual de tecidos de fibras e aplicação da resina antes da cura completa, a moldagem por transferência de resina, *resin transfer molding* (RTM), até métodos mais tecnológicos como o *fiber placement* e *filament winding* (GARDINER, 2021; FRANCIS, 2019). Já para os compósitos de matriz polimérica termoplástica os mais comuns são os processos de injeção, extrusão de filmes e perfis, termoformagem e moldagem por compressão a quente (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

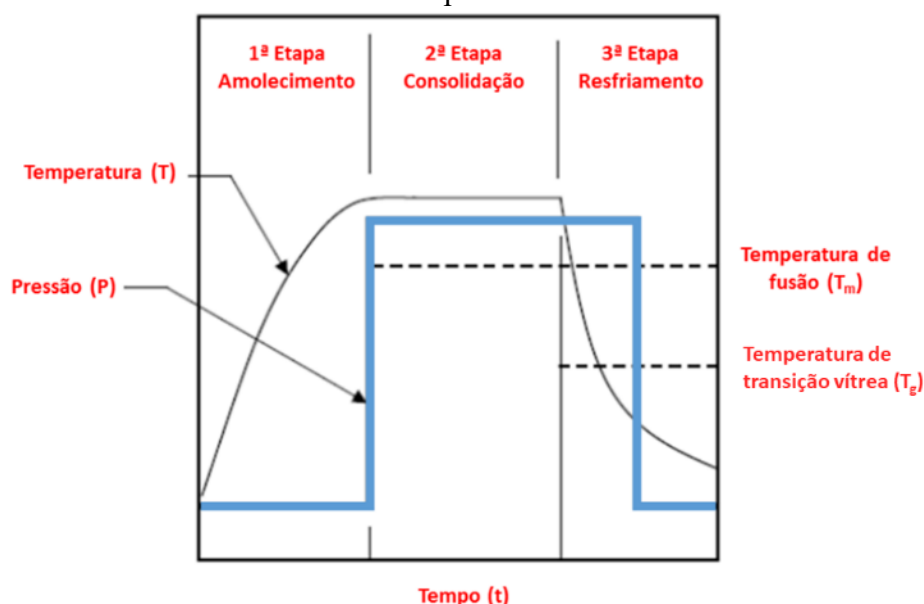
2.1.7.1 Moldagem por compressão a quente

A moldagem por compressão em compósitos pode ser utilizada tanto para compósitos de matriz termorrígida quanto de matriz termoplástica. Para os termoplásticos o processo consiste em empilhar camadas alternadas de reforço (usualmente na forma de fibras contínuas ou tecidos) e matriz polimérica na forma de pó ou *pellets*. O conjunto com configuração de empilhamento pré-definida e levado a uma prensa com um molde adequado e submetido a pressão e

aquecimento controlados até a completa consolidação do material (NETO; PARDINI, 2016).

O processo de moldagem por compressão a quente consiste em três principais etapas: a etapa de amolecimento; a de consolidação; e a de resfriamento, conforme apresentado na Figura 11. A primeira etapa consiste no aquecimento até uma temperatura pouco acima da temperatura de fusão (T_m) do material ou da T_g (temperatura de transição vítrea) quando o polímero é amorfo, onde aplica-se nenhuma ou uma baixa pressão (0,2 MPa). A segunda etapa consiste na manutenção da temperatura e aplicação da pressão sobre o material, de modo que um patamar é formado para que ocorra a consolidação das camadas. Vale ressaltar que a necessidade de temperatura e pressão está no fato de conferir maior mobilidade às cadeias poliméricas, de modo que o polímero com baixa viscosidade percole entre as fibras do reforço, evitando, assim, vazios, bolhas e outros defeitos inerentes do processamento. Por fim, na terceira etapa ocorre o resfriamento do laminado e a posterior remoção da peça do molde. No caso dos polímeros semicristalinos, essa etapa é fundamental uma vez que um resfriamento não controlado pode acarretar variações nas propriedades mecânicas do material final devido a variações que podem ocorrer na porção cristalina da matriz (SANTOS, 2018).

Figura 11 - Principais etapas do processo de moldagem por compressão a quente em termoplásticos.



Fonte: Adaptado de Santos (2018).

2.1.7.2 Processamento de nanocompósitos

Para nanocompósitos outros métodos ou variações dos processos já conhecidos vêm sendo utilizados. Os principais processos para manipulação e inserção de nanomateriais em

polímeros são:

- Mistura em solução (*solution mixing*): A técnica possui três etapas principais, tais como a dispersão dos CNT em um solvente com o auxílio de agitadores mecânicos, magnéticos ou por ultrassom, a mistura com o polímero selecionado, de modo que o solvente seja capaz de solubilizar o polímero, facilitando o processo de mistura e dispersão e por fim, a evaporação do solvente e posterior formação do nanocompósito na forma de filme.
- Mistura em fusão (*Melt mixing*): Este método é bastante comum na produção de nanocompósitos de matriz termoplástica e consiste basicamente na inserção e dispersão mecânica dos CNTs em um polímero fundido, pelo auxílio de elevadas forças de cisalhamento. Essa técnica já é muito utilizada para inserção de aditivos em polímeros termoplásticos na indústria.
- Polimerização *in-situ* (*In-situ polymerization*): Processo normalmente utilizado em termorrígidos e em escala laboratorial. Consiste na dispersão do polímero em um monômero e posterior polimerização, o que gera uma forte interação entre a matriz polimérica e as nanocargas (SAHOO et al., 2010; MA et al., 2010; DONATELLA et al., 2016).

2.1.8 Aplicações de compósitos e nanocompósitos multifuncionais

A utilização e implementação de materiais multifuncionais nos mais variados mercados envolve fatores como custo, desempenho, processabilidade, disponibilidade etc. As aplicações se estendem às áreas comercial, militar e espacial, distribuídas em segmentos como de materiais elétricos e eletrônicos, materiais de construção, transportes em geral, esportes e recreação (GAY et al., 2003).

Levando em consideração as aplicações do setor aeroespacial, há a exigência de que os materiais sejam requisitados no limite de suas propriedades. Os compósitos poliméricos estruturais, além de serem atrativos para o mercado devido a sua elevada performance mecânica, são capazes de serem produzidos em geometrias complexas. Além disso, existe a possibilidade de adição de nanopartículas durante o processamento desses laminados, resultando em um material multifuncional que pode ser utilizado na solução de desafios de engenharia (REZENDE et al., 2011).

Outras aplicações relacionadas a inserção de nanopartículas em compósitos evidenciam ainda mais a importância da pesquisa e desenvolvimento desses materiais, principalmente associado as aplicações elétricas e térmicas. Por mais que as propriedades estruturais sejam de grande valia e aplicabilidade, os compósitos poliméricos são em sua maioria pobres condutores de calor e eletricidade.

Algumas condições as quais as aeronaves são submetidas requerem propriedades que os materiais compósitos tradicionais não possuem, o que pode acarretar falhas e acidentes graves. A alta descarga elétrica, quando um raio atinge uma aeronave, pode causar incêndios e danos na estrutura. Outro problema enfrentado é o acúmulo de gelo na superfície da aeronave, principalmente nas asas, diminuindo a performance do avião e necessitando de mais combustível devido ao aumento da força de arraste (ALEMOUR *et al.*, 2019). A Figura 12 expõe os danos causados pelos problemas citados acima.

Figura 12 - Exemplos de danos na aeronave causado pelo raio e congelamento



Fonte: Adaptado de Goraj (2004) e Cao *et al.* (2015).

Atualmente para solução dos desafios citados anteriormente, malhas metálicas de alumínio ou cobre são usualmente utilizadas, o que torna a fuselagem mais pesada e introduz o problema de corrosão entre os materiais utilizados. Para estes casos, a utilização de um compósito condutor seria adequada, um material multifuncional que além de atender as especificações mecânicas, também seja capaz de conduzir eletricidade e energia térmica satisfatoriamente para outras aplicações. Para a descarga elétrica o compósito funcionaria como um escudo de dissipação eletrostático (*electrostatic dissipation and shielding* - EDS) (ZHAO *et al.*, 2019) e no caso do congelamento, o laminado atuaria como um elemento resistivo de aquecimento (CHU *et al.*, 2014).

2.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS

2.2.1 Princípios e aspectos gerais da condutividade elétrica

Para melhor compreensão do tema de condutividade elétrica em materiais, algumas noções sobre sua definição e as características dos átomos devem ser esclarecidas. O ponto inicial é esclarecer o que é condução elétrica, partindo da definição da Lei de Ohm, equação

(2), que mostra a relação entre a diferença de potencial aplicada em um material, a resistência deste e a corrente elétrica que o atravessa.

$$V = I \cdot R \quad (2)$$

Sendo V a tensão elétrica dada em Volt (V), I a corrente elétrica dada em Ampere (A) e R a resistência da amostra dada em Ohm (Ω).

A resistência depende da geometria da amostra que pode ser calculada pela equação (3).

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (3)$$

Onde ρ é a resistividade do material dada em Ohm metro ($\Omega \cdot m$), l é o comprimento da amostra dado em metro (m) e A é a área da secção transversal da amostra dada em metros quadrados (m^2).

A partir das equações (2) e (3) e por meio da resistividade do material (ρ) é possível determinar a condutividade elétrica que é exatamente o inverso da resistividade, conforme apresenta a equação (4). Dessa forma, a condutividade pode ser definida como a facilidade pela qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica.

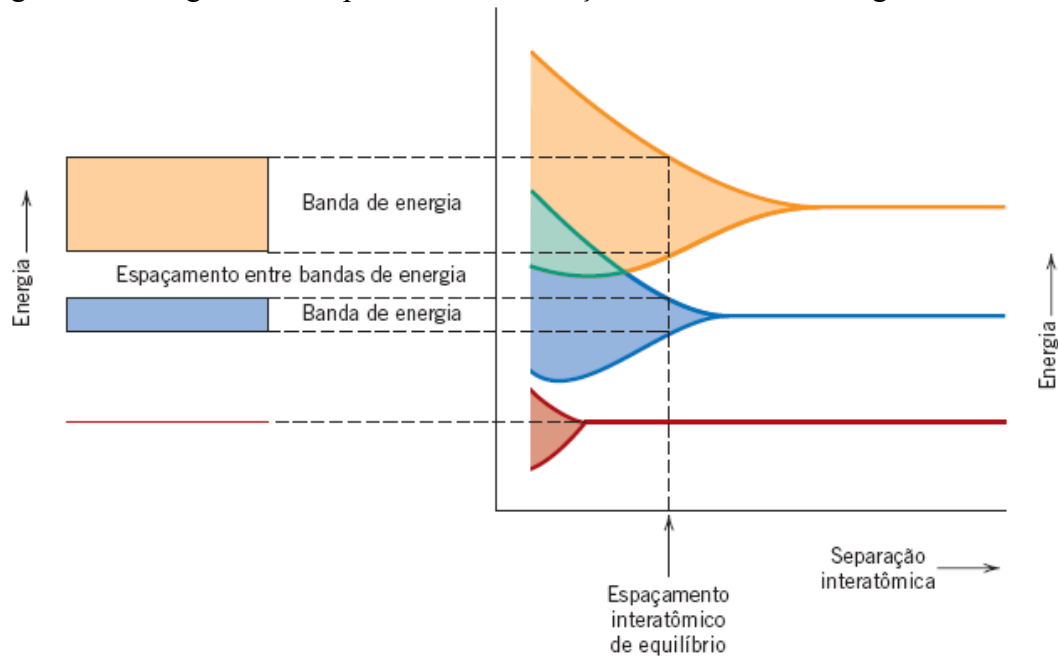
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Onde σ é a condutividade elétrica dada em inverso de Ohm metro ($1/\Omega \cdot m$) ou em Siemens por metro (S/m).

A condução elétrica ocorre por meio de partículas eletricamente carregadas que se movimentam de modo ordenado. Considerando o elétron como partícula, há dois tipos de condução: a eletrônica, por meio dos elétrons, e a iônica, por meio de íons (JILES, 2001).

As bandas eletrônicas dos sólidos são essenciais para explicação dos fenômenos elétricos de um material. A banda de energia é formada devido as interações entre os níveis e subníveis de energia dos elétrons dos átomos. Conforme os átomos se aproximam na solidificação, os níveis de energia, antes estabelecidos em um patamar específico, interagem e passam a adquirir o aspecto de bandas com os possíveis posicionamentos dos elétrons por meio da proximidade entre os átomos conforme mostra a Figura 13. As camadas mais externas, de mais elevada energia, são as mais afetadas pela interação (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

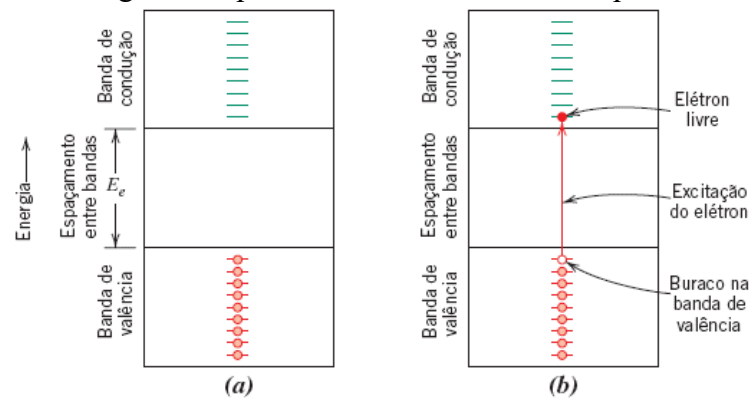
Figura 13 – Diagrama exemplificando a formação das bandas de energia nos materiais.



Fonte: Callister Jr; Rethwisch (2021).

Para que haja condução a carga elétrica precisa estar “livre” para se movimentar e exibir um movimento ordenado. Para que isso ocorra os elétrons precisam ser excitados acima do nível de energia denominado como energia de Fermi (E_F). A Figura 14 exemplifica como o elétron, por meio da excitação, ou seja, quando recebe certa quantidade de energia através do calor, luz ou diferença de potencial, sai da banda de valência e vai para banda de condução, tornando-se um elétron livre (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021). Diante do que foi explicado anteriormente, existem basicamente quatro tipos de estruturas de bandas eletrônicas dos sólidos no zero absoluto (zero Kelvin), representados aqui pela Figura 15Figura 14. De acordo com as características dos átomos e das ligações prevalentes no material há a formação de espaçamento entre bandas maiores ou menores, dificultando ou facilitando a condutividade do material.

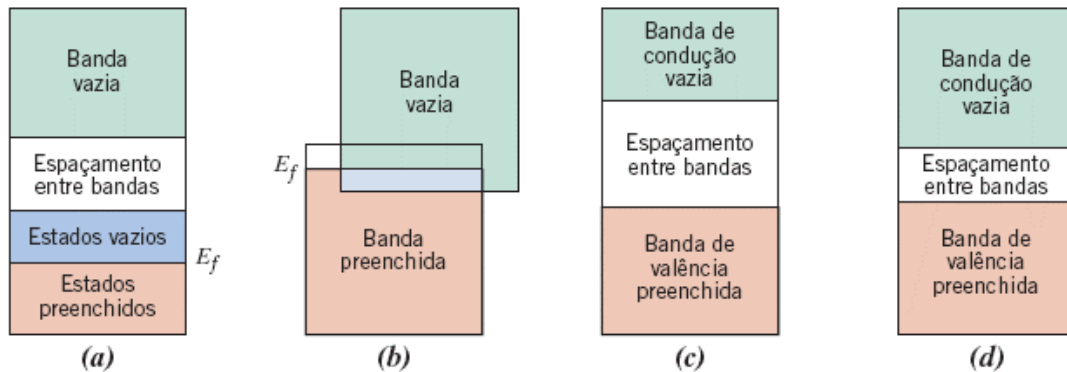
Figura 14 - Diagrama explicativo da banda eletrônica presente nos sólidos.



Fonte: Callister Jr; Rethwisch (2021).

A Figura 15 (a) representa de forma geral os metais condutores. Como pode ser observado, os elétrons dentro da banda de valência não preenchem todos os níveis de energia e dessa forma a energia de Fermi encontra-se logo acima do último nível de energia preenchido quando o elétron de alguma forma é excitado para os níveis de estados vazios, ficando livre para se movimentar e conduzir eletricidade no material. Figura 15 (b) também representa condutores, onde há uma superposição das bandas preenchidas e vazias facilitando a condução. A Figura 15 (c) representa as bandas características de materiais isolantes, onde a energia de Fermi se encontra no espaçamento entre as bandas de valência e as bandas de condução. Esse espaçamento é muitas vezes denominado de GAP, que para esses materiais é maior que 2 eV. Por fim, a Figura 15 (d) representa as bandas dos materiais semicondutores que possuem espaçamento entre as bandas relativamente pequeno (< 2 eV), dessa forma, quando alguma energia é fornecida, alguns portadores tornam-se disponíveis para condução, porém apresentam menor condutividade que os materiais condutores (JILES, 2001).

Figura 15 – Diagrama explicativo dos quatro tipos de bandas eletrônicas presentes nos sólidos.



Fonte: Callister Jr; Rethwisch (2021).

O elétron ao ser conduzido possui certa mobilidade, por mais que seu movimento seja em uma direção específica, este não é livre de eventos de espalhamento. Diante disso, a condutividade elétrica também pode ser expressa pela equação (5).

$$\sigma = n \cdot |e| \cdot \mu_e \quad (5)$$

Sendo n o número de portadores de carga disponíveis para condução, $|e|$ é o módulo da carga do elétron e μ_e a mobilidade do elétron.

De forma geral, alguns fatores influenciam diretamente na condutividade dos materiais: a temperatura pode afetar a condução até certo ponto, quando pelo calor fornece energia aos elétrons para elevarem de estado e se tornarem livres para condução. Por outro lado, podem causar mais espalhamento diminuindo a sua mobilidade e, consequentemente, sua condutividade. Outros fatores como cristalinidade, imperfeições na estrutura, impurezas e deformações plásticas podem influenciar diretamente na condutividade (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

A Tabela 5 mostra um breve comparativo entre os materiais, sua densidade e condutividade elétrica. Como já citado anteriormente, é evidente o motivo pelo qual os nanomateriais tem ganhado visibilidade, aliando excelentes propriedades físicas e baixos valores de densidade. Tal característica faz das nanocargas de carbono substitutos promissores aos metais quando associados a aplicações estruturais e multifuncionais.

Tabela 5 - Densidade e condutividade elétrica de metais e nanomateriais de carbono.

Material	Densidade (g/cm ³)	Condutividade elétrica (S/m) x 10 ⁶
Alumínio	2,69	38,2
Cobre	8,93	59,8
Níquel	8,9	14,6
Prata	10,49	68
Nanotubo de carbono (MWCNT e SWCNT)	1,4 – 2,0	3,33
Grafeno	0,3	100

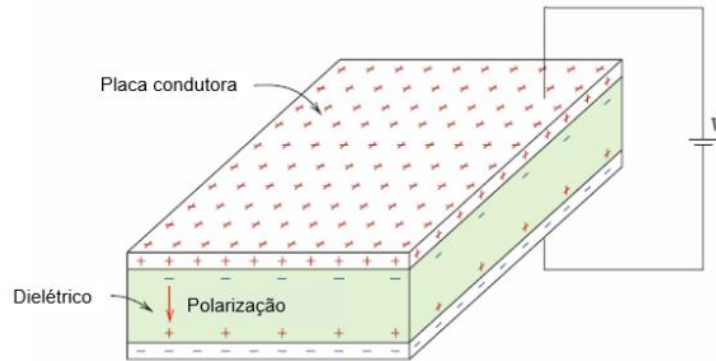
Fonte: Adaptado de Alemour; Badran; Hassan (2019).

Dentre os materiais isolantes, os denominados dielétricos contêm, ou podem conter de forma induzida, dipolos elétricos (separação de cargas positivas e negativas) em sua estrutura e são capazes de serem polarizados quando submetidos a um campo elétrico. Essa característica chama a atenção para aplicações eletrônicas em capacitores, pois conseguem armazenar energia (CARTER; NORTON, 2007)

A polarização de um material consiste em ordenar os dipolos de forma que fiquem alinhados quando um campo elétrico é aplicado. A natureza desse fenômeno pode ser distinta: por deslocamento de íons (polarização iônica); por deslocamento de elétrons no núcleo (polarização eletrônica); por orientação de dipolos permanentes já presentes no material (polarização de orientação molecular ou dipolar), por deslocamento de cargas localizadas na interface do material ou contornos de grão (polarização interfacial). A soma de cada uma das naturezas presentes no material resulta no valor total de sua polarização. Além disso, existe um tempo mínimo de orientação em cada um dos mecanismos de polarização que é o inverso da chamada frequência de relaxação, limite onde determinado mecanismo atua (CARTER; NORTON, 2007).

A Figura 16 mostra um exemplo de um capacitor de placas paralelas. Nesta, pode ser observada as cargas presentes nas placas condutoras e também os dipolos ordenados no material dielétrico entre elas.

Figura 16 - Representação ilustrativa de um capacitor.



Fonte: Callister Jr; Rethwisch (2021).

A capacitância está relacionada com a quantidade de carga armazenada na superfície de uma placa quando submetida a uma tensão elétrica e pode ser calculada pela equação (6) (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon \cdot \frac{A}{l} \quad (6)$$

Sendo, V a tensão elétrica dada em Volt (V), Q a carga elétrica armazenada dada em Coulumb (C), C a capacitância dada em Faraday (F), A a área da placa (m^2), l a distância entre as placas (m) e ε a permissividade do material (F/m).

A permissividade está relacionada a capacidade do material criar dipolos e se polarizar. Quando o material está sendo submetido a uma tensão alternada, a permissividade pode ser retratada, de forma complexa, como a soma de uma componente real (ε'), que representa a habilidade de se polarizar, e a componente imaginária (ε''), que representa a energia utilizada para a polarização que é considerada uma perda, vide equação (7). Por sua vez, a constante dielétrica (k), também chamada de permissividade relativa do material, é calculada pela equação (8) e é obtida pela razão entre a permissividade material (ε) e a permissividade do vácuo (ε_0). Outro conceito importante, que avalia a perda de energia de um material dielétrico, é o fenômeno de perda dielétrica ($\tan \delta$), dada pela razão entre as componentes real e imaginária, observada na equação (9), que seria a tangente do ângulo formado da resultante da permissividade e o eixo real. Deste modo, quanto menor o valor $\tan \delta$ menor a perda e melhor a performance do material como dielétrico (CARTER; NORTON, 2007).

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (7)$$

$$k = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (8)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (9)$$

Alguns valores de constante dielétrica estão contidos na Tabela 6.

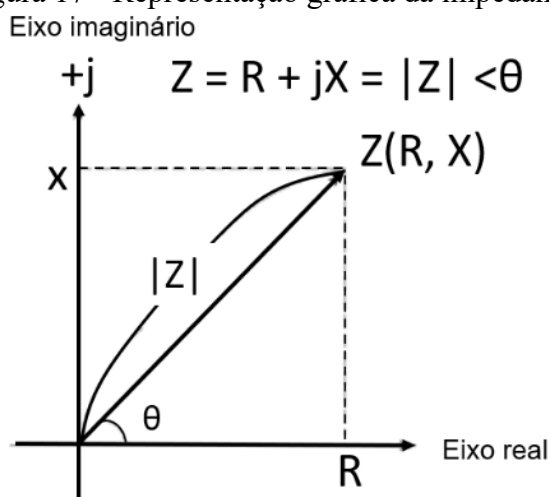
Tabela 6 - Valores da constante dielétrica para alguns materiais.

Material	Constante dielétrica (60Hz)
Vidro soda-cal	6,9
Polietileno	2,3
Poliestireno	2,6
Poliamida 6,6	4,0

Fonte: Adaptado de Callister Jr; Rethwisch (2021).

O comportamento complexo dos capacitores e materiais dielétricos ocorre devido não possuírem um comportamento ôhmico, ou seja, não apresentam uma relação tensão/corrente de forma linear, presente nos condutores ôhmicos. Com isso, sua resposta a passagem de corrente elétrica geram as componentes real e imaginária, cuja resultante é denominada de impedância (Z). A Figura 17 é uma representação gráfica da impedância com as componentes real (R), chamada resistência elétrica, já explicada anteriormente, e imaginária (X), chamada reatância (AGILENT TECHNOLOGIES, 2013).

Figura 17 - Representação gráfica da impedância.



Fonte: Adaptado de Agilent Technologies (2013).

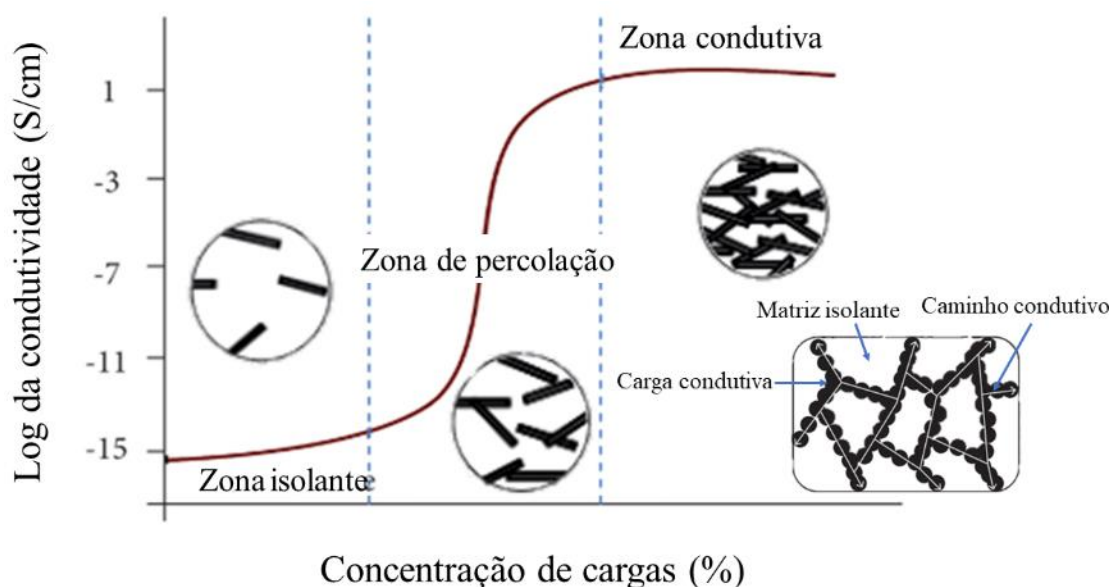
2.2.2 Condutividade elétrica em compósitos e nanocompósitos

Para compósitos poliméricos condutores os conceitos e princípios mais básicos necessitam de mais considerações, já que se trata de um material multifásico com propriedades

e interações distintas, o que torna a abordagem mais complexa e com muitos fatores a serem avaliados.

Os compósitos que adquirem elevados valores de condutividade elétrica, denominados compósitos condutores, são produzidos por meio da inserção de materiais condutores em uma matriz não condutora, de modo que a faixa de valores de condutividade elétrica obtida é bastante ampla, seja pelo tipo de carga, seja pelo método de inserção (SU; MIAO, 2014). A Figura 18 apresenta um gráfico que ilustra o comportamento padrão da relação entre a fração volumétrica de partículas condutoras e a condutividade final do material. Observa-se que quanto maior a concentração maior a condutividade final do material. Além disso, pode-se verificar que existe uma zona de crescimento abrupto de condutividade denominada zona de percolação. O nível para se atingir uma maior estabilidade do valor máximo de condutividade é chamado nível de percolação das partículas, teoria que evidencia a porcentagem necessária para que os materiais condutores formem “caminhos” no interior da matriz isolante (DU *et al.*, 2011).

Figura 18 - Gráfico da condutividade elétrica em função da fração volumétrica das partículas condutoras.

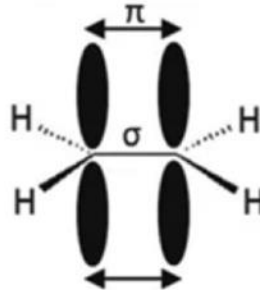


Fonte: Adaptado de Alemour; Bsdan; Hassan (2019).

Os polímeros, ainda que normalmente sejam considerados isolantes, apresentam algumas ligações covalentes, como é o caso da hibridização do orbital sp^2 , nas ligações duplas de carbono-carbono (π), o que pode favorecer a condutividade nesses materiais (FERREIRA *et al.*, 2015). Conforme mostra a Figura 19, os elétrons da ligação π podem estar livres mais facilmente e conceder um caráter mais condutor ao polímero, ou no caso dos nanotubos de

carbono, que também possuem em abundância essa ligação em sua estrutura, apresentam um valor elevadíssimo da condutividade elétrica (KHAN, Z. U. *et al.*, 2016).

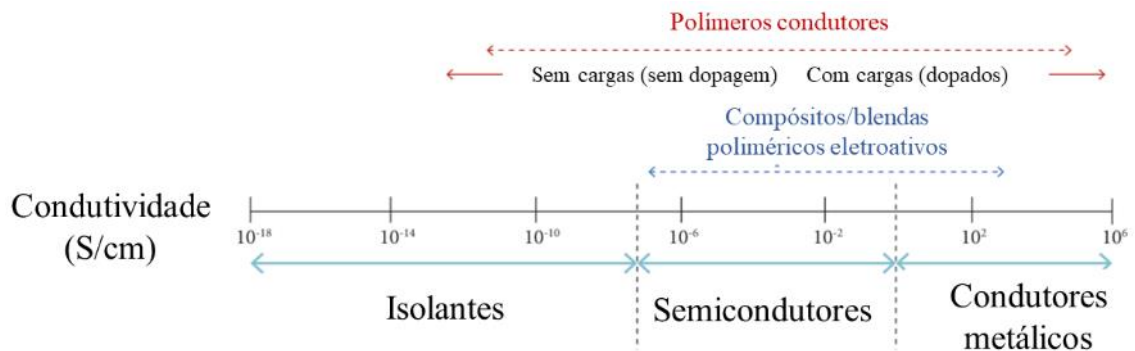
Figura 19 - Ilustração da ligação dupla entre carbonos.



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

A Figura 20 mostra uma faixa de valores de condutividade e a divisão entre isolantes, semicondutores e condutores de acordo com seus valores. Ainda que não sejam capazes de obter valores tão elevados de condutividade como os metais, os nanocompósitos podem ser utilizados em aplicações as quais requerem valores de condutividade na faixa de semicondutores (KUMAR *et al.*, 2019).

Figura 20 - Faixa de condutividade elétrica comparativa entre compósitos e polímeros condutores.



Fonte: Adaptado de Campbell (2010) e Ruschau; Yoshikawa; Newnham (1992).

Os materiais poliméricos são normalmente isolantes e apresentam valores de condutividade na faixa de 10^{-17} a 10^{-14} S/cm (MARSDEN *et al.*, 2018). As fibras de carbono apresentam valores próximos de 10^4 S/cm (CAMPBELL, 2010). É possível relacionar diversas aplicações com diferentes faixas de valores de condutividade. Aplicações envolvendo ESD, estão na faixa de 10^{-8} a 10^{-6} S/cm (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2011) e pinturas eletrostáticas apresentam condutividade da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} S/cm (WANG *et al.*, 2015). Por fim, a

utilização desses compósitos voltados para blindagem eletromagnética encontra valores na faixa de 10^{-3} a 10^{-1} S/cm (JAN *et al.*, 2017).

2.2.3 Aspectos que influenciam na condutividade elétrica

Além dos fatores já citados anteriormente como temperatura e defeitos na estrutura, os autores Alemour, Badran e Hassan (2019) afirmam que vários fatores podem influenciar fortemente na condutividade em compósitos. Os principais pontos apresentados na literatura são:

- Tipo do reforço ou nanoreforço;
- Morfologia do reforço;
- Alinhamento do reforço (possibilitando gerar propriedades anisotrópicas);
- Processamento do compósito;
- Energia livre de superfície do reforço e do polímero. Quanto menor a diferença entre elas, melhor a interface e normalmente favorece uma melhor condutividade no material.

Confirmando os fatores que podem influenciar a condutividade elétrica em compósitos os autores Radzuan, Sulong e Sahari (2017) também acrescentaram que a distribuição da carga na matriz influencia na condutividade, fator que está diretamente relacionado com o método de processamento e inserção de partículas no polímero. Além disso, a razão de aspecto do reforço é um parâmetro importante na condutividade de compósitos poliméricos condutores. Quanto maior essa propriedade mais fácil será a formação dos caminhos condutores na matriz polimérica. Outro aspecto importante são os modelos matemáticos abordados por diversos autores (RADZUAN; SULONG; SAHARI, 2017; KASSIM *et al.*, 2014; KEITH; KING; BARTON, 2006), de modo que existem inúmeros meios para prever o comportamento condutor dos compósitos.

2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM MATERIAIS

2.3.1 Princípios e aspectos gerais da condutividade térmica

A condutividade térmica de um material descreve o transporte de energia na forma de calor como resultado de um gradiente de temperatura. A energia térmica pode ser definida como as vibrações nas quais os átomos são submetidos de modo que a temperatura auxilia na forma de quantificar essas vibrações. A temperatura dita o quanto os átomos estão vibrando e o calor avalia o quanto dessa energia é transferida, quão rápida e em qual direção atua (BURGER *et al.*, 2016).

A capacidade calorífica é uma propriedade essencial para compreensão do material sobre efeito da energia térmica e pode ser definida como a quantidade de energia necessária para produzir um aumento unitário na temperatura em um mol ou um quilograma de material. A capacidade calorífica é definida matematicamente pela equação (10) (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021):

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (10)$$

Sendo dQ a energia necessária para produzir a variação na temperatura dada em Joule por mol (J/mol), dT a variação da temperatura dada em Kelvin (K) e C a capacidade calorífica (J/mol.K).

Outra forma de expressar essa propriedade do material é o capacidade calorífica específica (ou calor específico), que representa a capacidade calorífica (C) por unidade de massa (J/kg.K). Além disso, o calor específico é uma propriedade que se altera de acordo com as variáveis de pressão, volume e temperatura do sistema no qual o material é analisado. No caso de pressão constante, pode-se denominar c_p e caso o sistema apresente volume constante é definido o c_v (DEHOFF, 2006).

A condução de energia térmica nos sólidos pode ocorrer de duas formas: a vibração dos átomos e o espalhamento de elétrons livres. A vibração dos átomos se apresenta em todos os materiais e é um processo constante a temperatura ambiente. Vale ressaltar que em um sólido, as vibrações ocorrem de maneira conjunta, coordenada e se propagam pela estrutura e arranjos atômicos dos materiais. A energia térmica vibracional para um material consiste em uma série de ondas elásticas, como uma faixa de distribuições e frequências. Por meio de uma abordagem quântica, na qual a energia é quantizada, ou seja, dividida em pequenas “frações”, um único *quantum* de energia vibracional é definido como fônon e, com isso, pode-se dizer que a condutividade térmica no material se dá majoritariamente por fônons. O espalhamento de elétrons, por sua vez, possui influência relevante na condutividade térmica apenas para os materiais condutores, que é o caso dos metais, sendo muitas vezes não aplicável para compostos poliméricos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021).

A condutividade térmica é o fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura e caracteriza-se pela habilidade do material em transferir o calor. O fluxo de calor pode ser definido a partir da equação (11) (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2021):

$$q = -k \cdot \frac{dT}{dx} \quad (11)$$

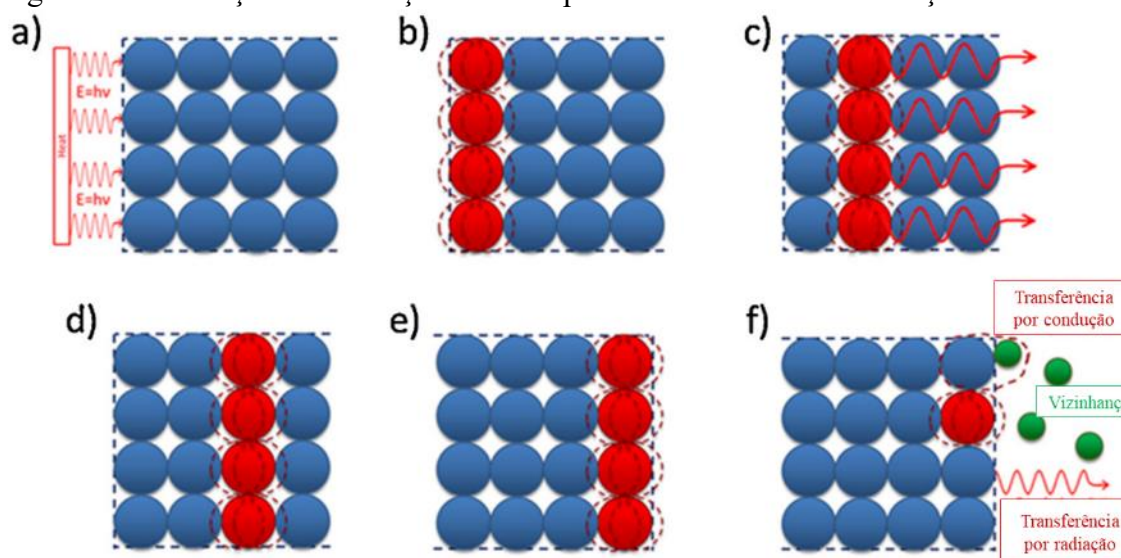
Sendo, q o fluxo de calor (W/m²), k a condutividade térmica (W/m.K) e dT/dx é o gradiente de

temperatura através do meio de condução.

A transferência de calor pode ocorrer por radiação, convecção ou condução, sendo esta última a mais comum em materiais sólidos. Como pode ser observado na Figura 20, a condução corresponde a uma transferência de energia vibracional entre as partículas, sem movimentação da matéria e apenas por colisões (LI *et al.*, 2017). Imaginando um material cristalino pode-se observar o mecanismo clássico de condução térmica, de acordo com os seguintes eventos:

- Primeiramente a energia térmica é transmitida para os átomos da superfície do material, conforme visualizado na Figura 21 (a) e (b);
- Os átomos ganham energia vibracional e transferem aos átomos adjacentes em sequência na mesma velocidade. Dessa forma a energia térmica é difundida no material, conforme visualizado na Figura 21 (c) e (d);
- A energia térmica é difundida de modo vibracional (fônons) em todo cristal. Quando atinge a superfície oposta a energia é transmitida a vizinhança por condução e radiação, conforme visualizado na Figura 21 (e) e (f).

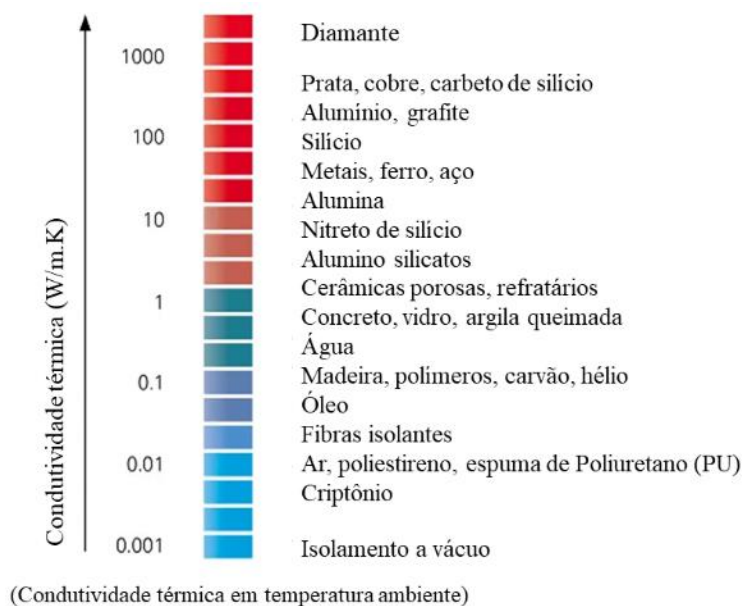
Figura 21 - Ilustração da condução de calor por meio de colisões e vibrações dos átomos.



Fonte: Adaptado de Li; Zhang; Zhang (2017).

A Figura 22 apresenta uma faixa de valores de condutividade térmica para diversos materiais. Para os compósitos poliméricos, a condutividade dependerá dos seus constituintes e da fração volumétrica de cada um deles. No entanto, vale ressaltar que os valores são próximos quando comparados aos materiais poliméricos puros, ou seja, apresentam um comportamento isolante (YU *et al.*, 2021).

Figura 22 - Faixa de valores de condutividade térmica para diversas classes de materiais.



Fonte: Adaptado de Netzsch (s.d.).

2.3.2 Condutividade térmica em compósitos.

O comportamento da condutividade térmica em compósitos pode ser analisado de maneira análoga a condutividade elétrica no que se diz respeito a percolação e fração volumétrica de cargas condutoras. Burger *et al.* (2016) analisou a condutividade térmica de compósitos poliméricos a partir de diversos experimentos variando a porcentagem, distribuição e tamanho de cargas. Observou-se que para um aumento significativo de condutividade térmica seria necessário um acréscimo muito maior do que o nível de percolação analisado na condutividade elétrica. Diante disso, os autores chegaram à conclusão e comprovação de que os mecanismos de condução entre as duas propriedades são distintos, o que justificaria os resultados obtidos em seus estudos. Park *et al.* (2012) apresentou resultados análogos comprovando, mais uma vez, que os mecanismos de condução entre as propriedades elétrica e térmica são diversos. Como discutido no trabalho citado, para que a resina epóxi (0,2 W/m.K) atingisse valores de condutividade térmica de 20 W/m.K seria necessário o acréscimo de 60% em massa de MWCNTs na matriz termorrígida.

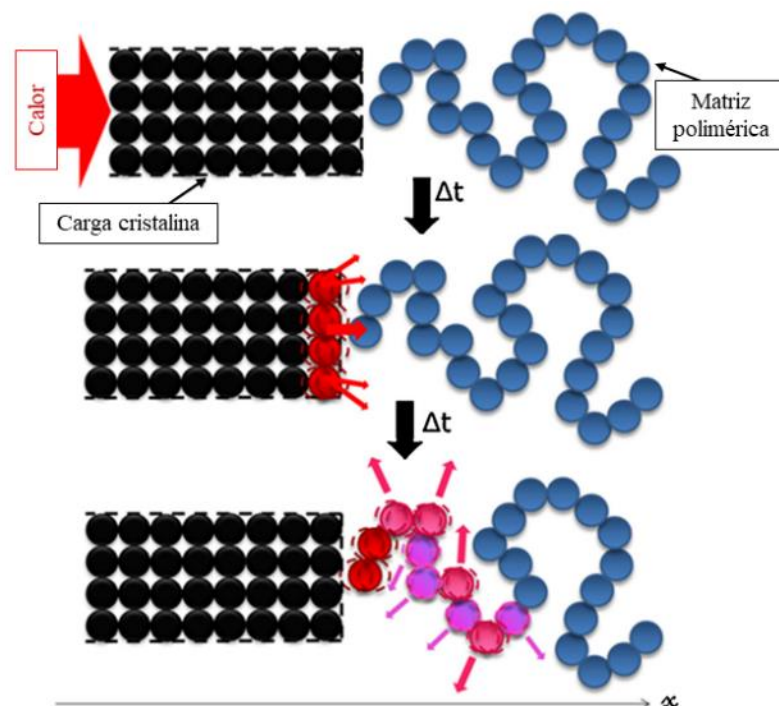
Os polímeros normalmente são isolantes térmicos devido à natureza das suas ligações, os graus de liberdade dos átomos e a mobilidade das cadeias, juntamente com a desorganização da estrutura que ao menos é parcialmente amorfa (HUSSAIN *et al.*, 2017). A energia térmica transferida a essa classe de materiais é facilmente dissipada e de difícil transmissão. Vale ressaltar que a cristalinidade influencia diretamente os valores de condutividade térmica dos

materiais poliméricos. Conforme estudo publicado por Haggenmueller et al., (2007), o polietileno de alta densidade (78% - 0,5 W/m.K) apresenta maior condutividade térmica que o polietileno de baixa densidade (33% - 0,26 W/m.K). Por outro lado, os nanotubos de carbono, material alvo desta dissertação, apresentam valores teóricos de condutividade térmica na faixa de 3000W/m.K. No entanto, o valor real medido experimentalmente é bem inferior (50W/m.K). Isso ocorre devido a formação de aglomerados, contatos entre os nanotubos, defeitos, descontinuidades e desalinhamentos na estrutura dos nanotubos (ALIEV *et al.*, 2010).

Os autores Kwon *et al.* (2013) realizaram experimentos com compósitos de poli(dimetilsiloxano) reforçados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT/PDMS) variando a porcentagem volumétrica da nanocarga de 0% a 2%. Com o auxílio da norma ASTM C177, GHP (*guarded hot plate*) (ASTM, 2009) foi observado que na fração volumétrica de 1,4% obteve-se um aumento de condutividade térmica quase 4 vezes o valor do polímero puro. Além disso, a condutividade avaliada na faixa de temperaturas de 20°C a 70°C revelou uma tendência de aumento da propriedade em função da temperatura.

A Figura 23 ilustra a condutividade térmica em um compósito na interface entre reforço (cristalino) e uma matriz polimérica (semicristalina ou amorfa). Fica claro que a fase cristalina, devido sua estrutura, conduz de maneira muito mais eficiente o calor. Por outro lado, a matriz dissipa a energia térmica, de diversas formas já citadas, resultando numa baixa condução, impelindo em uma diminuição da condutividade térmica do material final. Além disso, a figura evidência a diferença dos mecanismos de propagação entre os dois materiais (BURGER *et al.*, 2016).

Figura 23 - Representação ilustrativa da condutividade térmica na interface de materiais compósitos.



Fonte: Adaptado de BURGER et al., 2016.

2.3.3 Aspectos que influenciam na condutividade térmica

De maneira geral, os principais fatores que influenciam na condutividade térmica dos materiais compósitos são a cristalinidade, o tamanho de grão (para os semicristalinos), os defeitos e imperfeições cristalinas, as porosidades e as impurezas (YU *et al.*, 2021).

Segundo Burger *et al.* (2016) existem diversos fatores que influenciam diretamente na condutividade térmica dos compósitos poliméricos, alguns com mais intensidade que outros. Os principais pontos são destacados a seguir:

- Grau de cristalinidade do reforço e da matriz;
- Ligações interatômicas do material;
- Interface entre reforço e matriz;
- Formato, razão de aspecto e dispersão das nanopartículas.

Devido a heterogeneidade dos compósitos, a diferença de comportamento entre os materiais geraria o que é descrito como “resistência térmica interfacial” ou “resistência Kapitza”. Tal comportamento ocorre devido a diferença dos espectros de estados quânticos dos portadores de calor (elétrons, fônons), ou seja, devido a diferença dos mecanismos de transmissão de calor predominantes de cada um dos constituintes do material, isso acarreta em um espalhamento de fônons na interface entre matriz e reforço, gerando uma descontinuidade

de temperatura (CHEN *et al.*, 2016). Além disso, todos os defeitos encontrados como poros e vazios, são pontos de espalhamento de fônons o que acarreta na diminuição da condutividade térmica. Três espalhamentos podem ser destacados para compósitos: o espalhamento causado por defeitos na estrutura cristalina das nanopartículas, os causados pela interface e o espalhamento a partir da presença dos próprios fônons (BURGER *et al.*, 2016).

Para compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono, quanto menos interface com polímero maior deverá ser sua condutividade térmica. As técnicas de funcionalização covalente diminuem as propriedades de condução térmica dos nanotubos, uma vez que o tratamento reduz a razão de aspecto das cargas, dificultando a formação de um caminho condutor de calor (BURGER *et al.*, 2016; LI; ZHANG; ZHANG, 2017).

2.4 AVALIAÇÕES DAS CONDUTIVIDADES ELÉTRICA E TÉRMICA EM NANOCOMPÓSITOS.

Diversos autores, como os citados na Tabela 7, pesquisaram sobre a propriedade de condutividade elétrica em compósitos poliméricos (termorrígidos e termoplásticos). Como já citado anteriormente a quantidade de cargas, o método de mistura, e o tipo de medição são definitivos para os valores obtidos, o que justifica a obtenção de uma variação muito grande de valores.

Os autores Bouchard *et al.* (2013) realizaram uma análise com MWCNTs e as matrizes poliméricas poli (éter sulfona) PES e a resina fenóxi, poli (hidroxi éteres) PKHH confeccionados por meio de mistura em fusão, variando as concentrações dos nanotubos entre 0% e 10% em massa. Neste trabalho, a condutividade elétrica foi medida com o auxílio de um amperímetro com eletrodos distanciados em 5 cm e a amostra pintada com tinta de prata para que não houvesse perda no contato elétrico. A condutividade térmica foi obtida com a técnica de hot-disk. A partir da análise de resultados, concluiu-se que o limiar de percolação elétrica para o sistema em estudo foi de 0,53% em massa para resina fenóxi e 0,89% em massa para PES, aumentando a condutividade em 8 ordens de magnitude. Por outro lado, a condutividade térmica dobrou de valor em comparação ao polímero puro, porém, o material continuou com a característica predominante de isolante térmico.

De acordo com Chiu e Kao (2012) o acréscimo de MWCNTs na Poliamida 46, com porcentagem de 0,25 a 3% em massa por meio de mistura em solução, resultou na elevação da condutividade elétrica em aproximadamente 5 ordens de magnitude, de 10^{-12} para 10^{-7} S/cm.

Díez-Pascual *et al.* (2011) avaliaram as propriedades mecânica, elétrica e térmica de compósitos PEEK/fibra de vidro e SWCNT, com acréscimo de 0,5% e 1,0% em massa do

nanoconstituente. Um ponto interessante foi a medição da condutividade elétrica através e no plano, utilizando uma fonte com medidores e cobrindo as superfícies com tinta condutora para que não houvesse perda no contato. A condutividade térmica foi também avaliada por meio da obtenção da difusividade térmica pelo uso do método de pulso laser. Como relatado pelos autores, o acréscimo dos nanotubos provocaram uma transição de comportamento no material, variando de isolante (10^{-13} S/cm) a semicondutor (10^{-5} S/cm). Além disso, as condutividades no plano foram maiores em uma ordem de magnitude quando comparadas com as obtidas através do plano, diferença essa atribuída possivelmente ao alinhamento das partículas. Por fim, a condutividade térmica dos compósitos apresentou um aumento de até 90%, com valores da ordem de 0,5W/m.K.

De acordo Bauhofer e Kovacs (2009), o limiar de percolação elétrica, com um bom método de dispersão das nanocargas, pode ser atingido para concentrações de 0,1% em massa para quase todos os sistemas CNT/polímero. Vale ressaltar que essa concentração pode variar dependendo do método de dispersão utilizado e dos polímeros e cargas empregadas.

Tabela 7 - Revisão bibliográfica da condutividade elétrica em MWCNT e compósitos.

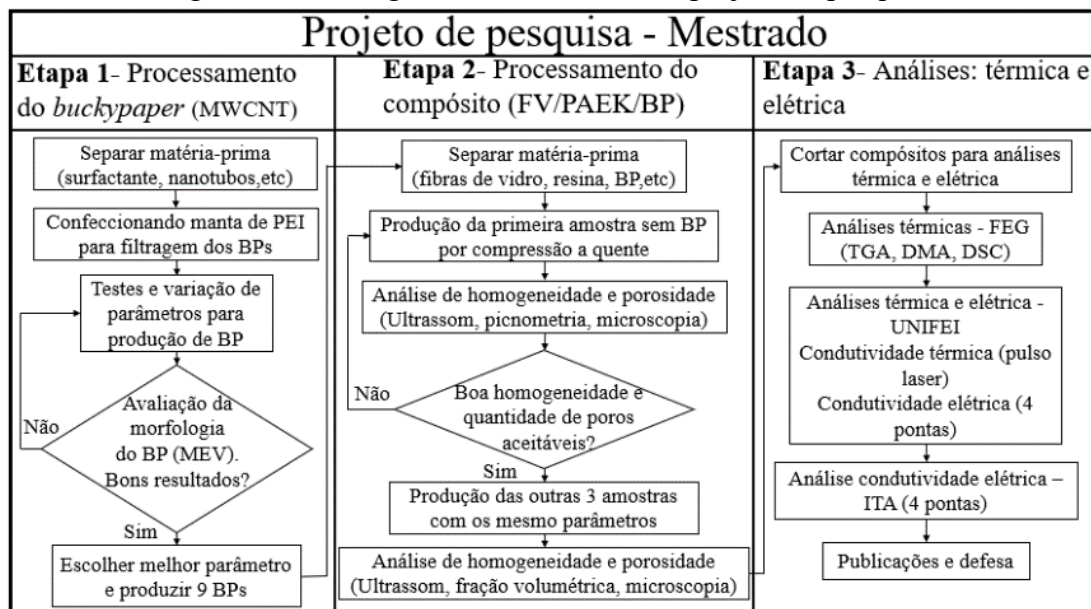
Autor	Material estudado	Método de inserção das cargas condutoras	Quantidade de cargas (%m/m ou %v/v)	Método de medição da condutividade	Condutividade elétrica (S/cm)
(KUMAR <i>et al.</i> , 2019)	Fibra de carbono epoxi/MWCNT BP (espessura de 0,15mm)	Compressão a quente.	1 BP 1,3%v/v 4 BP 5,1%v/v	4 pontas usando um medidor LCR	(1BP) – 0,1 (4BP) – 0,2 Só BP – 25 a 35
(SU; MIAO, 2014)	MWCNT e MWCNT com prata	Filtragem vácuo	-	2 pontas superfície do material	BP – 2,33 BP com prata – de 6,0 a 30,0
(DU <i>et al.</i> , 2011)	MWCNT com HDPE	Dispersão em álcool e compressão a quente	0 a 4 %v/v	2 pontas com multímetro	Após percolação de 1×10^{-3} a 1×10^{-2}
(CHANG <i>et al.</i> , 2013)	MWCNT BP com polímero Parmax®	Compressão a quente	1,13 a 6,23 %m/m	4 pontas multímetro e fonte de tensão/corrente	(1,13%) – 13,14 (6,23%) – 100,23
(KHAN, F. <i>et al.</i> , 2016)	MWCNT com PVC e PEG	Filtragem a vácuo	0,01g até 0,08g	4 pontas	(0,01g) – $3,33 \cdot 10^{-3}$ (0,08g) – $9,88 \cdot 10^{-1}$
(LI <i>et al.</i> , 2016)	MWCNT BP com polímero Parmax®	Compressão a quente	55 %m/m BP alinhados e aleatórios	2 pontas	BP aleatório – $5,81 \cdot 10^{-2}$ S/m BP alinhado – $4,26 \cdot 10^4$ S/m
(HAN <i>et al.</i> , 2015)	Adesivos de MWCNT e epóxi	Mistura durante a cura	1 %m/m	-	0,4 S/m
(LIU <i>et al.</i> , 2016)	MWCNT BP	-	-	-	30,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma de atividades desta dissertação pode ser observado na Figura 24, onde constam as três etapas e as principais atividades desenvolvidas.

Figura 24 - Fluxograma de atividades do projeto de pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a confecção das amostras foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – *multi-walled carbono nanotubes*) fornecidos pela empresa Nanografi *nanotechnology*, nome do produto NG01MW0314, número CAS 308068-56-6, pureza de >92% em massa, diâmetro externo (OD) de 8-10nm, diâmetro interno (ID) de 5-15nm, comprimento de 1-3µm, densidade de 2,4 g/cm³, condutividade elétrica de 98 S/cm, cor preta e funcionalizados com grupo carboxila (COOH). Além disso, os MWCNT fornecidos pela empresa Bayer, denominados Baytubes C 150 P, também foram utilizados apenas para análises prévias. Estes possuem pureza ≥95% em massa, densidade aparente 0,12 - 0,17 g/cm³, tamanho de aglomerados da ordem de 0,1 - 1 mm, cor preta e funcionalizados com grupo carboxila (COOH) pelo grupo de pesquisa.

A fibra de vidro foi fornecida pela empresa Texiglass, produto denominado Roving de fibra de vidro E, arranjo *plain weave*, gramatura de 280 g/m², espessura de (0,26 ± 0,04) mm, carga de ruptura teórica do urdume e da trama nominal de 70 kgf/cm (TEXIGLASS, 2006).

O polímero utilizado como matriz das amostras foi o poli (aril éter cetona) PAEK, AE 250 da empresa Victrex em pó. Dados do fornecedor apontam para densidade de 1,30 g/cm³, temperatura de transição vítrea (T_g) de 147°C, temperatura de fusão (T_m) de 305°C e

temperatura de cristalização (T_c) de 263°C (TORAY, 2020).

O polímero utilizado para confecção das mantas eletrofiadas para auxílio e manuseio dos BPs foi o poli (éter imida) PEI, fornecido pelo fabricante Sabic na forma de *pellets* e nome comercial ULTEM 1000. De acordo com o *datasheet* fornecido pelo fabricante, o material apresenta valores de densidade de 1,27 g/cm³ (ISO1183), temperatura de transição vítrea (T_g) de 217°C, condutividade térmica de 0,22 W/m.°C (ASTM C177), resistividade volumétrica 10¹⁷ Ω.cm (ASTM D257) e resistividade de superfície (ROA) >10¹⁵ Ω (IEC 60093) (SABIC, 2015).

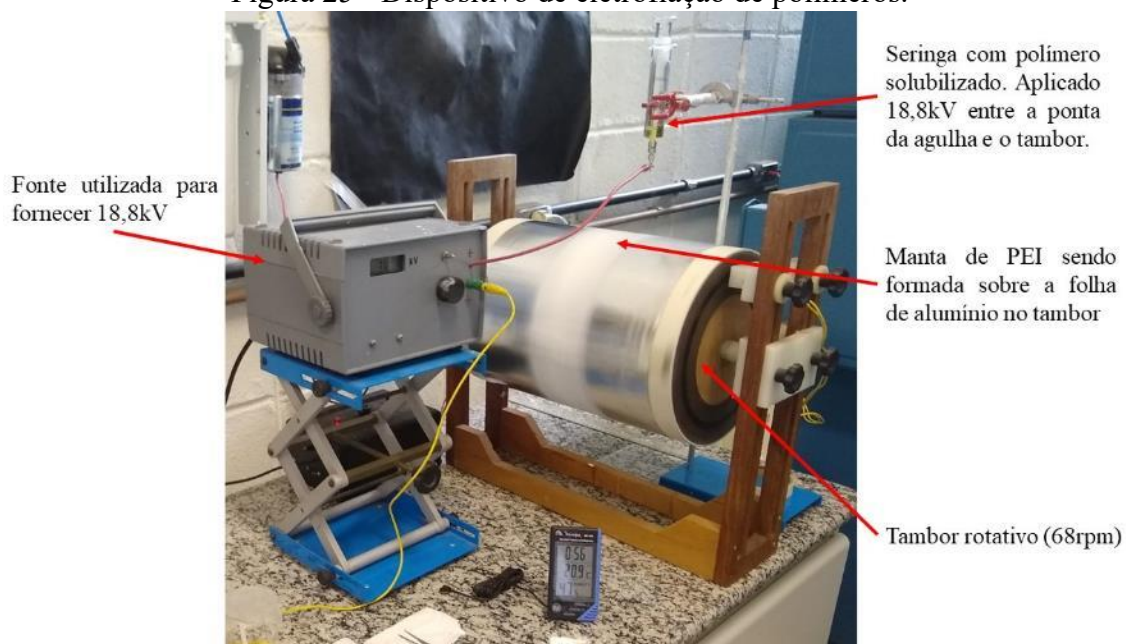
3.2 PROCESSAMENTO DA MANTA ELETROFIADA DE PEI.

Antes da produção dos *buckypapers* de nanotubos de carbono foi necessário a confecção de mantas eletrofiadas de PEI. Estas foram inseridas sobre a membrana filtrante, de modo que o BP foi formado sobre as mesmas com o intuito de facilitar o manuseio dos filmes e sua inserção nas amostras de compósito a serem produzidas.

Para a solubilização do polímero foi obtida uma solução com 15% em massa de PEI a partir dos solventes n-metil pirrolidona (NMP) e dimetil acetamida (DMAC) na proporção de 7:3 em volume, respectivamente. A mistura foi colocada em um agitador magnético e mantida a temperatura de 60°C por aproximadamente 7 horas.

Posteriormente, a solução foi alocada em uma seringa de vidro a uma distância de 8 cm da ponta da agulha até a superfície de deposição. Para a deposição das mantas eletrofiadas, uma tensão elétrica DC (18,8 kV) foi aplicada entre a ponta da agulha e a folha de alumínio disposta no tambor, onde a velocidade de rotação foi ajustada para aproximadamente 68 rpm. A Figura 25 mostra o dispositivo utilizado para eletrofiação que se encontra no laboratório de condicionamento ambiental da FEG-Unesp.

Figura 25 - Dispositivo de eletrofição de polímeros.

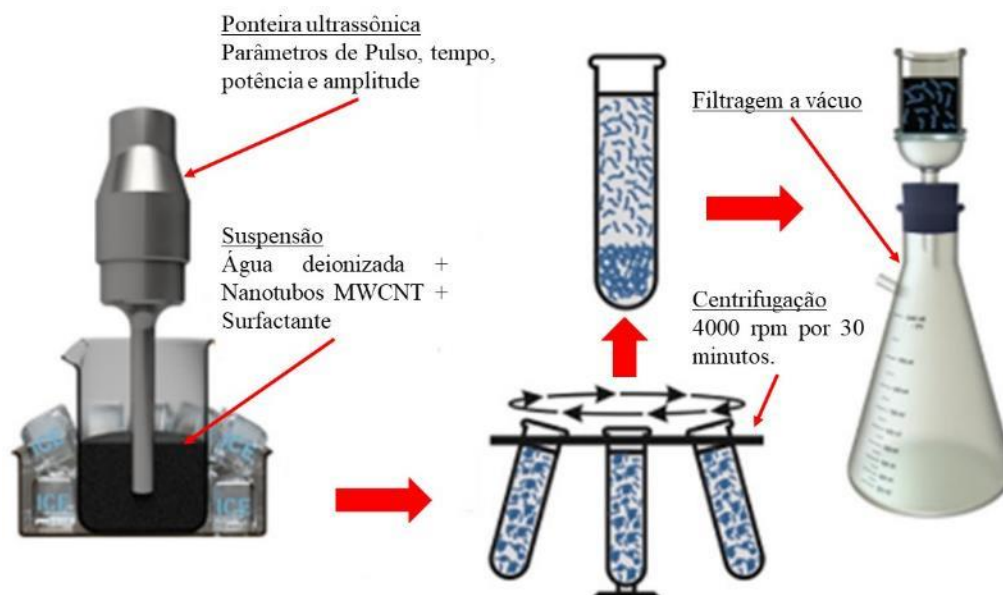


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 PROCESSAMENTO DE BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO.

O processamento dos BPs por filtração a vácuo possui três principais etapas, conforme descritas a seguir: a primeira consiste na dispersão dos nanotubos em água deionizada com auxílio de uma ponteira ultrassônica (vale ressaltar que o surfactante Triton x-100 foi utilizado para auxiliar na estabilização das nanopartículas após o tratamento com a ponta de ultrassom); a segunda etapa é a centrifugação da suspensão obtida por 30 min e 4000 rpm com o intuito de separar os agregados de maior tamanho; e a terceira etapa consiste na filtração a vácuo do sobrenadante sobre o conjunto mantas de PEI eletrofiadas/membrana de filtração de nylon com porosidade de 0,45 μm . A Figura 26 apresenta uma ilustração explicativa deste processo.

Figura 26 - Ilustração das etapas do processo de obtenção de buckypapers por filtragem a vácuo.



Fonte: Adaptado de Rojas *et al.* (2019).

Com o intuito de estudar e avaliar os melhores parâmetros de processamento dos *buckypapers*, análises prévias foram realizadas com a obtenção de filmes circulares de 47 mm de diâmetro, variando o fabricante de nanotubos, a amplitude e o tempo de tratamento na ponteira. A Tabela 8 identifica as amostras e os parâmetros utilizadas em cada uma delas.

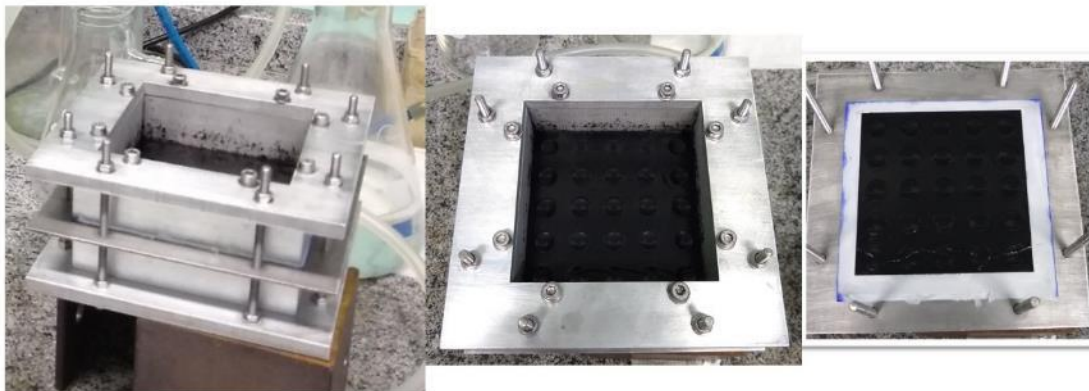
Tabela 8 - Identificação das amostras com parâmetros utilizados para produção dos BPs.

Amostras	Fabricante/Fornecedor	Amplitude da ponteira ultrassônica	Tempo de permanência na ponteira
Amostra 1 (1BT)	Baytubes C 150P	30%	45 minutos
Amostra 2 (2NG)	Nanografi NG01MW0314	30%	45 minutos
Amostra 3 (3NG)	Nanografi NG01MW0314	40%	40 minutos

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez analisado e definindo o melhor parâmetro e fabricante, o procedimento foi replicado para a produção de *buckypapers* de dimensões (100 x 100) mm² que foram utilizados para confecção dos compósitos. Os procedimentos utilizados foram os mesmos das amostras menores, com exceção das vidrarias que deram lugar ao molde de alumínio para filtragem nas dimensões citadas, conforme apresentado na Figura 27.

Figura 27 - *Buckypaper* sendo filtrado no molde de alumínio.



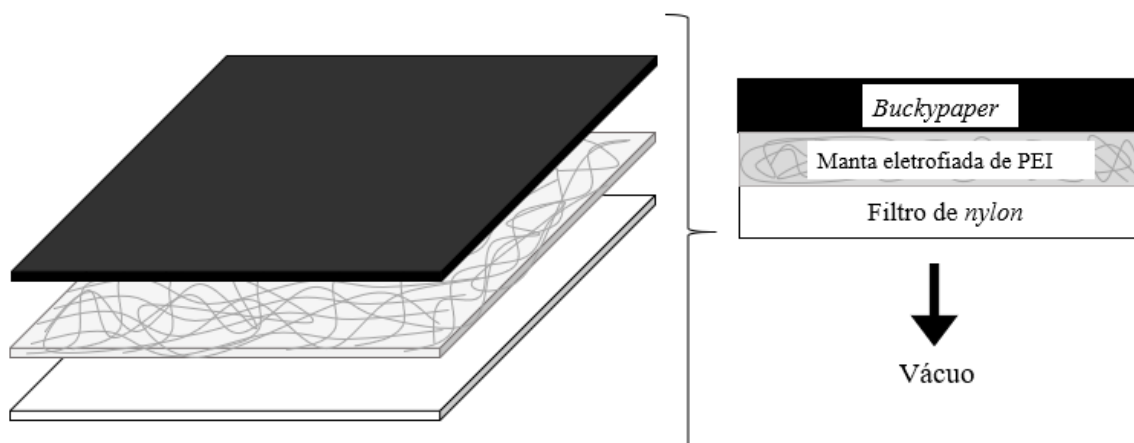
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para cada BP foi preparada uma suspensão contendo 600 mL de água deionizada e 400 mg de MWCNT (Nanografi), mantendo a proporção de 3:2 em massa de água e nanotubos, respectivamente. Além disso, foi acrescentado 6g do surfactante Triton-X100 (1 g para cada 100 mL de água). Os parâmetros os quais a suspensão foi submetida na ponteira ultrassônica (Hielscher, modelo UP400St (400W, 24kHz)) foram amplitude de 40%, potência de 100%, pulso de 50% e tempo de 40 minutos. Posteriormente, com o auxílio de tubos falcon de 50 mL, a suspensão foi dividida e levada à centrifuga (Kasvi, K14-4000) a velocidade de rotação de 4000 rpm por 30 minutos.

Após o preparo do molde de alumínio, juntamente com todo o sistema de filtragem, a membrana de nylon e as mantas eletrofiadas de PEI foram devidamente posicionadas para a filtragem. A suspensão preparada foi filtrada a vácuo visando a formação de filmes finos de nanotubos de carbono, a disposição dos materiais está representada na Figura 28.

Uma vez que toda suspensão foi filtrada, o filme formado foi lavado com uma mistura de álcool etílico e acetona 34% em volume, com intuito de remover o surfactante da estrutura de nanotubos. Por fim, o molde foi desmontado e o filme formado levado para secagem em estufa a 80°C por aproximadamente 15 horas. Ao todo foram processados nove *buckypapers* com o procedimento descrito nesta dissertação.

Figura 28 - Ilustração da disposição dos materiais no processo de filtragem a vácuo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da manta eletrofiada de PEI e do buckypaper de nanotubos de carbono.

A caracterização microestrutural da manta de PEI e dos *buckypapers* foi realizada utilizando o MEV. Para análise de morfologia das mantas de PEI utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (Zeiss modelo EVO LS-15) com filamento de tungstênio, imagens da superfície das amostras utilizando o detector de elétrons secundários em ampliações de 500 a 2000 vezes. Para as amostras de *buckypapers* de nanotubos de carbono foi utilizado o MEV Zeiss modelo EVO MA15, também obtendo imagens da superfície utilizando o detector de elétrons secundários e ampliações de 500 a 10000 vezes. Em ambas as análises as amostras foram cuidadosamente posicionadas sobre uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro por meio do equipamento de *sputtering* durante 45 segundos.

3.4 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO PAEK/FV E PAEK/FV/BP

O processamento dos compósitos utilizados neste trabalho foi realizado em algumas etapas descritas a seguir:

Primeiramente foi definida a sequência de empilhamento, a quantidade de camadas de FV e de PAEK das amostras, a quantidade de BPs e as posições destes distribuídos nos compósitos. Tendo em vista as dimensões e características do reforço, a fim de obter amostras entre 2,5 e 3,5 mm de espessura, foi definido consolidar os compósitos com 12 camadas de fibras de vidro. A definição da quantidade de PAEK foi baseada em um compósito de fração volumétrica 60/40 de reforço e matriz, respectivamente. Diante disso, a massa de matriz polimérica a ser utilizada em relação a quantidade de fibras de vidro foi pesada com base na

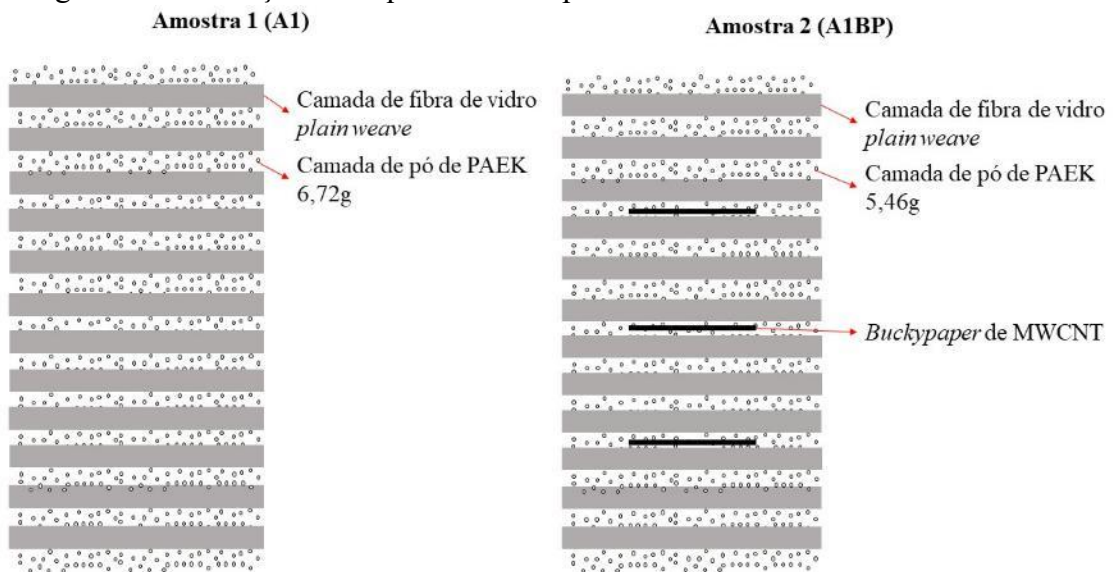
fração volumétrica apresentada e acrescida em 20% devido ao *squeezing* da resina durante a etapa de consolidação do compósito. Com tais parâmetros definidos, para uma amostra com 12 camadas de fibra de vidro e dimensões de (200 x 200 x 3,5) mm³. A quantidade em massa de matriz PAEK foi calculada de acordo com a equação (12) foi de 72,8g. Com o acréscimo de 20% a massa final de PAEK foi definida por volta de 87,36g para cada amostra, conforme calculada a partir da equação 12.

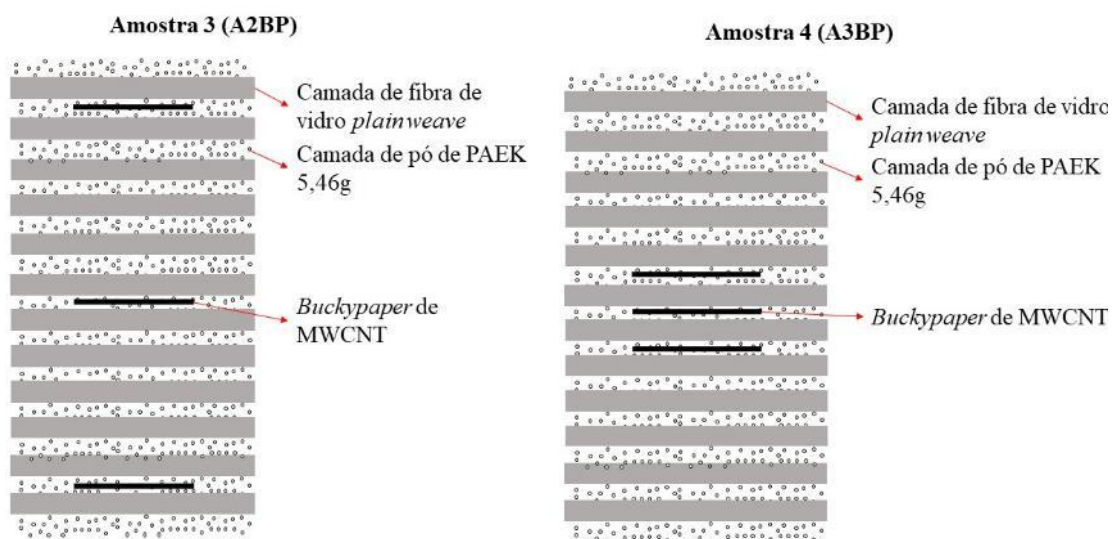
$$Mm = \rho_m \cdot Vc \cdot V_m \quad (12)$$

Sendo, Mm a massa da matriz do compósito, ρ_m a densidade da matriz, Vc o volume do compósito previamente calculado com as dimensões das amostras, V_m a fração volumétrica da matriz (40%).

A Figura 29 apresenta a sequência de empilhamento das amostras que foram produzidas. Observa-se que A1 consta de 12 camadas de FV e 13 de PAEK em pó com 6,72 g cada camada. Para as amostras A1BP, A2BP e A3BP tem-se 12 camadas de fibra, 3 de BP e 16 do polímero com 5,46 g por camada.

Figura 29 - Ilustração da sequência de empilhamento das 4 amostras consolidadas.



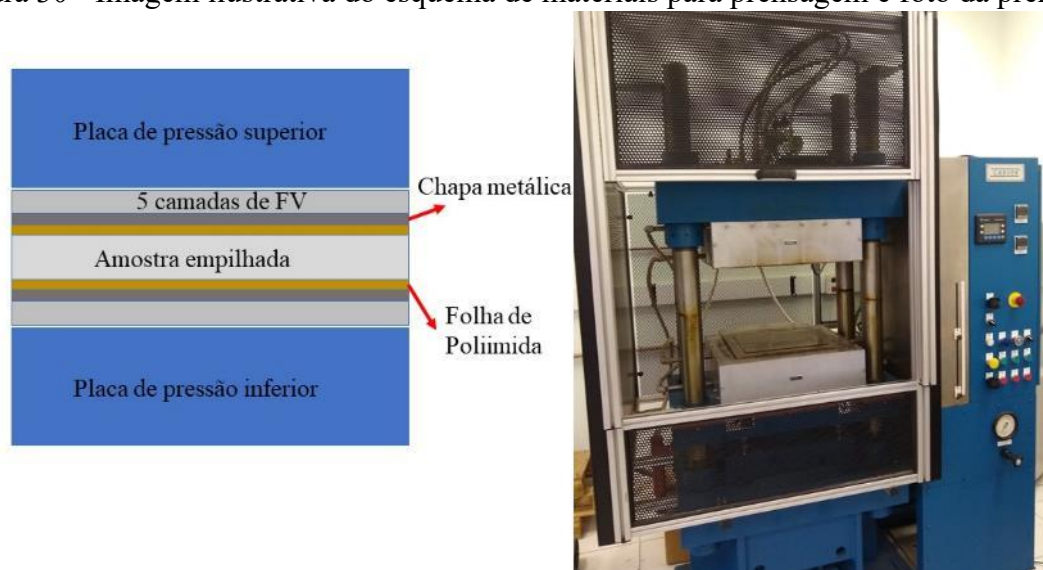


Fonte: Elaborado pelo autor.

O número de BP inseridos e as sequências de empilhamentos foram definidos com base na literatura (ROJAS; RIBEIRO; REZENDE, 2020; DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2011; BOUCHARD *et al.*, 2013; KWON *et al.*, 2013). Tendo em vista uma porcentagem entre 0,1 e 2% em massa de nanotubos de carbono no compósito, foram confeccionados 3 BPs para cada amostra, sendo que a amostra A1BP avalia a sequência de empilhamento com uma distribuição homogênea dos filmes, a amostra A2BP uma distribuição nas extremidades (superfícies) do laminado e a amostra A3BP mais centralizada, conforme ilustrada na Figura 29. Vale ressaltar que uma análise similar foi realizada pelos autores Kumar, Rani e Zafar (2021), com o intuito de verificar a influência da arquitetura em compósitos híbridos nas propriedades mecânicas.

A prensa utilizada para o processamento dos laminados (Carver, série Monarch, modelo CMV100H-15-X) é apresentada na Figura 30 e mostra os materiais e o esquema utilizados para prensagem das amostras, juntamente com o equipamento. Cinco camadas de fibra de vidro foram colocadas entre as placas da prensa e o molde para buscar homogeneizar a pressão aplicada no processo. Além disso, foram utilizadas folhas de poliimida como desmoldante (Kapton) previamente cortadas nas dimensões de (250 x 250) mm², visando um bom acabamento superficial das amostras.

Figura 30 - Imagem ilustrativa do esquema de materiais para prensagem e foto da prensa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de avaliar os parâmetros ideais para o processo de uma placa homogênea e com o mínimo de defeitos possível, foram processadas quatro amostras de compósito PAEK/FV de dimensões (200 x 200) mm². Seguindo as orientações de processo do fornecedor do polímero, juntamente com a experiência de processamento do grupo de pesquisa com esse material, foram estabelecidas 4 diferentes combinações de parâmetros, variando pressão e temperatura, conforme apresentado na Tabela 9.

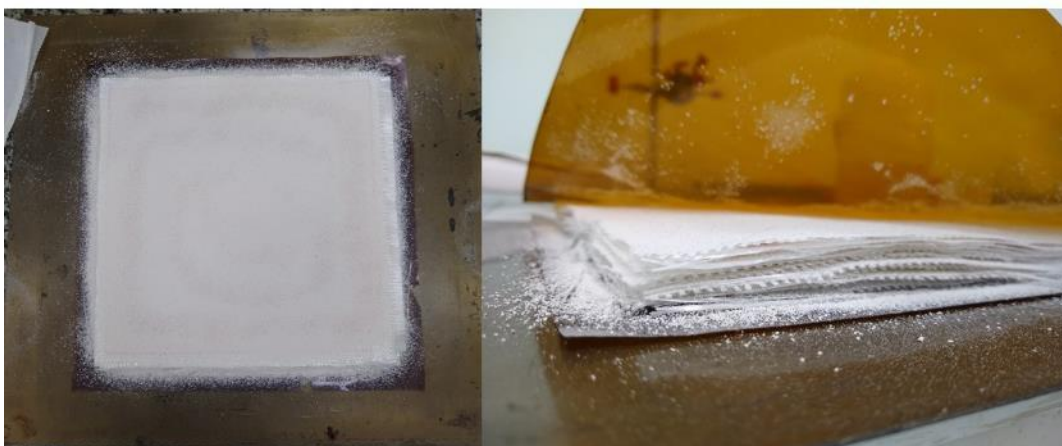
Tabela 9 - Identificação das amostras com parâmetros utilizados para produção dos compósitos.

Amostras	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
Amostra 1 (A1)	10	365
Amostra 2 (A2)	5	365
Amostra 3 (A3)	5	340
Amostra 4 (A4)	2,08	340

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a definição dos melhores parâmetros de processo, por meio das avaliações por ultrassom e por microscopia óptica, estes foram replicados para as outras amostras de PAEK/FV/BP. Vale ressaltar que o procedimento utilizado para consolidação de todas as amostras foi a utilização do desmoldante Polidesmo 55 na superfície da chapa metálica e na folha de poliimida. Logo em seguida foram empilhadas as camadas, conforme apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Foto do preparo do compósito PAEK/FV antes do processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ciclo de processamento foi definido com aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente até 365°C, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 7°C/min. A pressão utilizada para a obtenção do laminado foi de 2 bar (0,2 MPa) e a temperatura mantida a 365°C por 10 minutos. Posteriormente, a pressão foi elevada para 10 bar (10 MPa) mantendo-se assim por mais 30 minutos. Por fim, foi realizado o resfriamento de 365°C até 40°C a uma taxa de resfriamento de aproximadamente 5°C/min.

3.4.1 Avaliação do processamento do compósito

A avaliação da qualidade de processamento dos compósitos foi realizada por meio da análise de ultrassom em conjunto com análise de microscopia óptica.

3.4.2 Análise por ultrassom

Os laminados foram inspecionados por ultrassom utilizando o equipamento OMNI SCAN XS, dotado de probe de 5 MHz com 64 elementos com código de identificação 5L64-NW1 e sapata acrílica modelo SNW1-0L-IHC-rev.C, localizado no laboratório de Estruturas Leves (LEL) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em São José dos Campos-SP.

Para a varredura e consolidação das imagens em modo de operação C-Scan foram utilizadas guias lineares (*gliders*). As amostras foram avaliadas sendo submersas em tanque com água.

Como citado anteriormente, foram realizadas primeiramente as análises das 4 amostras PAEK/FV com um ganho de atenuação média para comparação e avaliação das melhores condições de processamento. Após análise comparativa foram selecionadas as duas melhores

consolidações e o ensaio repetido com um ganho de atenuação específica para cada uma das duas, visando uma melhoria na imagem final. Por fim, as análises foram refeitas para as amostras PAEK/FV/BP utilizando o mesmo procedimento, cada uma com ganhos específicos para visualização do BP na estrutura.

3.4.3 Microscopia óptica

Primeiramente foram selecionadas três diferentes áreas das amostras por meio das imagens obtidas na análise de ultrassom. Essas regiões foram marcadas e, posteriormente, cortadas com o auxílio de uma máquina de corte Allied, modelo Techcut 5. As amostras foram embutidas a frio em um sistema epóxi na proporção 100:26 em massa de resina AR-260 e endurecedor AH-260, respectivamente.

O preparo da superfície das amostras foi realizado por lixamento, com o auxílio da lixadora Struers, utilizando lixas 220, 320, 600, 1000 e 1500, sucessivamente. O polimento foi realizado com auxílio de uma politriz, Pantec, modelo Polipan-2, utilizando pano de polimento específico para cada pasta de diamante de 6 μm e 1 μm , respectivamente. A pasta foi dispersa em pano com acetona e, após o polimento, a superfície foi limpa com auxílio de ultrassom em banho de álcool isopropílico. Por fim, a amostra foi seca com auxílio de um secador elétrico por resistência.

As imagens foram obtidas na ampliação de 2,5 vezes com o microscópio Zeiss, modelo Stemi 2000. Para as ampliações de 5 e 10 vezes foi utilizado o microscópio Nikon, modelo Epiphot 200, todos presentes no prédio da central de laboratórios do Departamento de Materiais da FEG-Unesp.

3.4.4 Medição da densidade aparente - piquinômetro de hélio

As densidades reais das amostras produzidas foram medidas com auxílio de um picnômetro de hélio, equipamento da Quantachrome Instruments, modelo ultrapyc 1200e, com pressão de 17 MPa. O equipamento utiliza um gás de hélio para cálculo do volume e fornece a densidade da amostra a partir da medida de sua massa. O equipamento realiza três medições de volume e de densidade e imprime todos os valores com a média e desvio padrão do volume.

3.4.5 Análise da fração volumétrica: Carbonização da matriz

A fração volumétrica do compósito foi calculada por meio de uma adaptação da norma ASTM D3171-15, método I procedimento H, denominado como teste de carbonização da matriz (ASTM, 2011). A técnica é recomendada para compósitos com reforços termicamente

estáveis em atmosfera de nitrogênio, que é o caso da fibra de vidro e qualquer polímero utilizado como matriz. A norma prevê o cálculo para encontrar a fração volumétrica do reforço e matriz, bem como a fração da massa de cada constituinte por meio da carbonização parcial do polímero.

O método consiste em aquecer, em um forno com atmosfera controlada e inerte (N_2), uma amostra do compósito estudado e uma amostra do polímero puro a uma temperatura suficiente para que a matriz seja carbonizada. As duas amostras são pesadas antes e depois do procedimento. Apesar da estabilidade térmica da fibra de vidro, a amostra foi submetida a análise para certificação que sua massa permaneceria constante.

Com todos os valores de massa obtidos, foi possível por meio da equação (13), o cálculo da razão de carbonização da matriz (CR). Posteriormente, a partir da equação (14), é obtida a massa do polímero na amostra de compósito. Já as equações (15) e (16) fornecem a porcentagem em massa e em volume do reforço no compósito, respectivamente. As equações (17) e (18) fornecem as porcentagens de massa e de volume da matriz no compósito, respectivamente. Por fim, a equação (19) mostra o meio de calcular a porcentagem em volume de vazios.

$$CR = M_{dm}/M_{im} \quad (13)$$

Sendo M_{dm} a massa final do polímero após a queima e M_{im} a massa inicial antes da queima.

$$M_m = (M_i - M_d)/(1 - CR) \quad (14)$$

Sendo M_m a massa da matriz na amostra de compósito, M_i a massa inicial da amostra de compósito e M_d a massa final da amostra de compósito.

$$\%M_r = (M_d - M_i \cdot CR)/(M_i \cdot (1 - CR)) \cdot 100 \quad (15)$$

Sendo $\%M_r$ a porcentagem em massa do reforço na amostra de compósito.

$$V_r = ((M_i - M_m)/M_i) \cdot 100 \cdot \rho_c/\rho_r \quad (16)$$

Sendo V_r a porcentagem em volume do reforço no compósito, ρ_c a densidade do compósito e ρ_r a densidade do reforço.

$$\%M_m = (M_m/M_i) \cdot 100 \quad (17)$$

Sendo $\%M_m$ a porcentagem em massa da matriz na amostra de compósito.

$$V_r = (M_m/M_i) \cdot 100 \cdot \rho_c/\rho_m \quad (18)$$

Sendo V_r a porcentagem em volume da matriz no compósito, ρ_m a densidade da matriz.

$$V_v = 100 - (V_r + V_m) \quad (19)$$

Sendo V_v a porcentagem em volume de vazios.

A adaptação está na utilização da análise termogravimétrica (TGA) para realização desse procedimento, interferindo na massa das amostras solicitadas pela norma, que orienta preparar

os corpos de prova com no mínimo 1 g, o que corresponderia à dimensões maiores que os limites do porta-amostra do TGA. A literatura e a própria norma preveem pequenos erros atribuídos ao processo por meio dessa alteração, de modo que os valores obtidos são próximos se comparados a outros métodos conhecidos, tais como a digestão ácida ou *burnoff*, previstos na mesma norma ASTM (GIOVEDI *et al.*, 2004).

Portanto, para adaptação e realização da análise, foi utilizado TGA, marca SII Nanotechnology – Seiko, modelo TG/DTA 6200, realizando-se em todas as amostras o aquecimento de 30°C até 1000°C, a taxa de 20°C/min e atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min, com massa de aproximadamente 20 mg.

3.5 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO (TGA)

Para avaliação da estabilidade térmica dos compósitos e o estudo da influência dos nanotubos nesta propriedade foram submetidas 4 amostras, de aproximadamente 20 mg, à análise termogravimétrica (TGA) com aquecimento controlado de 30°C a 1000°C, taxa de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min.

3.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) serão realizadas no equipamento da SII Nanotechnology – Seiko modelo DMS 6100, localizado no laboratório de análises térmicas da UNESP. O ensaio foi efetuado em modo flexão, dual cantiléver, atmosfera de nitrogênio, fluxo de 100 mL/min, amplitude de oscilação de 10 µm, frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min e faixa de temperatura de 25°C até 250°C. As dimensões das duas amostras foram de aproximadamente de (55 x 10 x 0,25) mm.

3.7 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (4 PONTAS – MEDIÇÃO VOLUMÉTRICA)

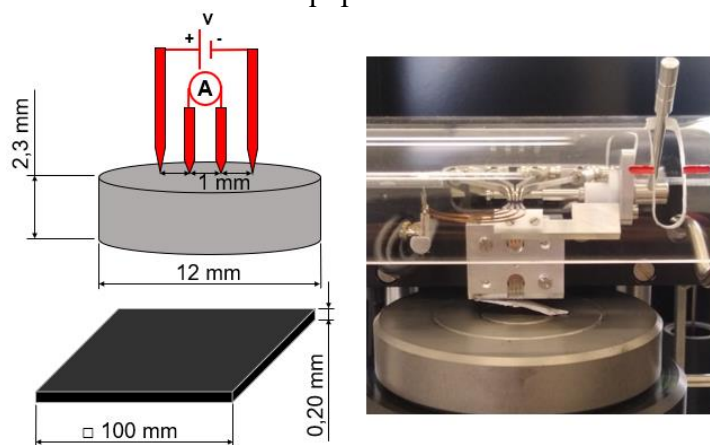
Os valores de condutividade elétrica das amostras foram calculados de acordo com a equação (20) com base nos dados da espessura das amostras e dos resultados da análise de resistência de folha ($\Omega/\square$) pelo método de quatro pontas. O equipamento utilizado foi da marca Jandel modelo RM3000, disponível no Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), apresentado na Figura 32 junto com um desenho ilustrativo da medição.

$$\sigma = \frac{1}{Rf \cdot e} \quad (20)$$

Sendo Rf a resistência de folha e “ e ” a espessura da amostra.

Previamente as medições das amostras finais de compósitos com e sem BPs, a análise foi realizada em cada um dos nove *buckypapers* produzidos, de modo a obter a condutividade dos filmes nanoestruturados. Foram realizadas 5 medições em cada amostra com os cálculos da média e do desvio padrão, respectivamente.

Figura 32 – Ilustração da medição da resistência de folha por 4 pontas e imagem do equipamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (4 PONTAS – MEDIÇÃO NO PLANO)

A medida de condutividade elétrica pelo método de duas pontas foi realizada a vácuo entre as temperaturas de 25°C a 125°C, com auxílio de um dispositivo experimental construído pela WT indústria localizado no laboratório do Grupo de Materiais Funcionais da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), campus de Itajubá-MG. O equipamento é formado pela integração entre um forno resistivo e um multímetro digital (Agilent 34461A), de modo que a resistência elétrica da amostra foi obtida para o posterior cálculo da condutividade elétrica das amostras por meio da equação (21). Com o intuito de evitar erros na medição dessa propriedade, as superfícies da amostra que entraram em contato com os eletrodos receberam uma deposição de uma camada fina de ouro, evitando assim perdas no contato.

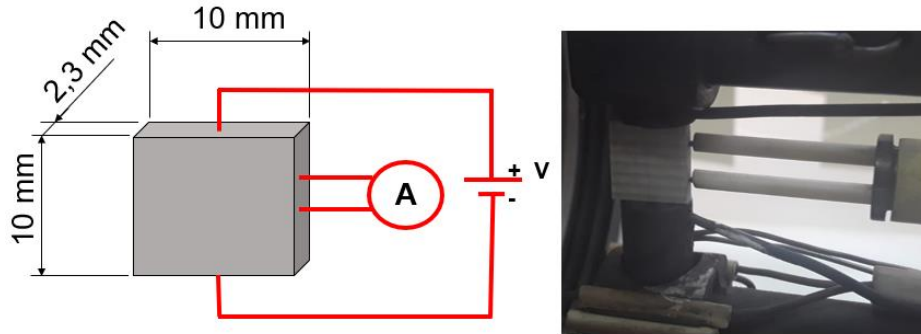
$$\sigma = \frac{e}{R \cdot A} \quad (21)$$

Sendo, e a espessura da amostra, R a resistência elétrica e A a área da seção transversal da amostra.

Foram realizadas duas medições em cada amostra: uma no plano, efetuada em amostras com dimensões aproximadas de (10 x 10 x 2,5) mm³, e outra através do plano, em corpos de prova circulares com 12mm de diâmetro e 2,5mm de espessura. A Figura 33 apresenta um

desenho ilustrativo do método de medição junto com uma imagem do equipamento.

Figura 33 - Ilustração da medição de resistência pelo método de 4 pontas (no plano) e imagem do equipamento com amostra.



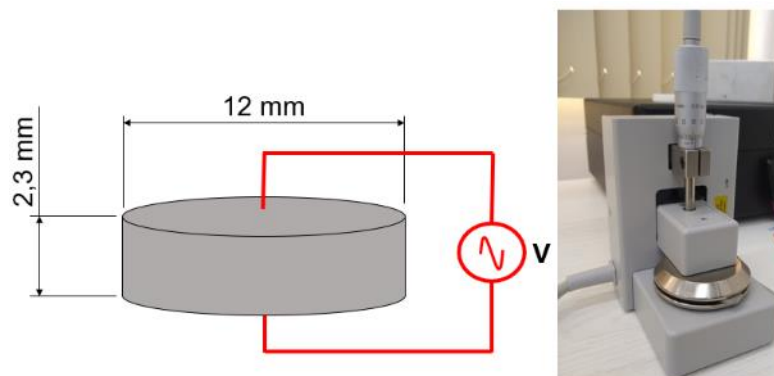
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (MEDIÇÃO ATRAVÉS DO PLANO)

Uma vez que o composto é composto por materiais isolantes e condutores de eletricidade, a medição da impedância analisa o laminado como se fosse um circuito elétrico composto de resistores e capacitores. Dessa forma, propriedades como a constante dielétrica, a impedância, e o fator de dissipação dielétrica foram obtidos por meio de um impedancímetro da marca Keysight, modelo E4990A, localizado no laboratório do Grupo de Materiais Funcionais (GDMaF) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), campus de Itajubá-MG, apresentado na Figura 34, em uma faixa de 20,0 Hz a 100kHz a temperatura ambiente. A medição foi realizada através do plano em corpos de prova circulares com 12mm de diâmetro e 2,5mm de espessura. A constante dielétrica foi calculada por meio da equação (22), que é uma relação entre as equações (6) e (8).

$$k = \frac{C \cdot l}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (22)$$

Figura 34 - Ilustração da medida de espectroscopia de impedância e imagem do equipamento com amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.10 CONDUTIVIDADE TÉRMICA (MÉTODO DE PULSO LASER)

A condutividade térmica (λ) foi calculada por meio da medição da difusividade térmica do material utilizando o método flash, com auxílio do equipamento Netzsch, modelo LFA 457 (*Laser Flash Apparatus*), localizado no GDMaF, nas temperaturas de 25°C, 50°C, 75°C, 100°C e 125°C, de acordo com a norma ASTM E1461-13 (ASTM, 2012). A equação (23) mostra a relação entre a difusividade e a condutividade térmica da amostra. A análise foi realizada em 5 corpos de prova, PAEK puro, compósito PAEK/FV, e nos outros três compostos de PAEK/FV/BP, com dimensões de 12 mm de diâmetro e espessura de aproximadamente 2,5 mm. Para a realização da análise, as faces das amostras foram previamente recobertas com uma camada tênue de grafite para simular absorção de energia térmica de um corpo negro, porém, sem considerar perdas quando um laser é emitido sobre a superfície do material.

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot c_p(T) \quad (23)$$

Sendo: α é a difusividade térmica, ρ a densidade do material e c_p a calor específico do material a pressão constante (calculada utilizando uma amostra padrão de grafite).

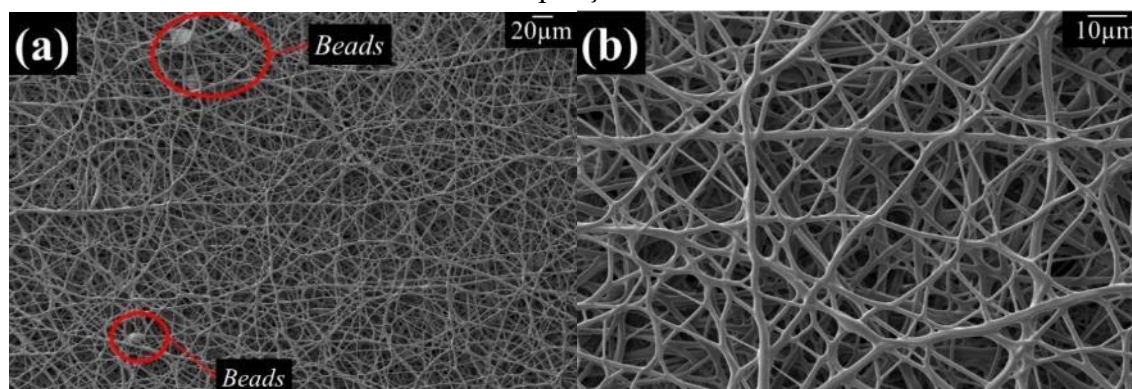
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA (MEV) - CARACTERIZAÇÃO DA MANTA

ELETROFIADA DE PEI E DOS BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO

A morfologia das mantas eletrofiadas de PEI, pode ser observada na Figura 35. A partir dos resultados obtidos, pode ser observado uma homogeneidade nas microfibras formadas a partir deste processo, ou seja, uma continuidade do diâmetro ao longo da área observada na imagem. Além disso, verifica-se que a manta não possui uma orientação preferencial após o processo de eletrofiação e é possível constatar a formação de *beads* e gotas (Figura 35(a)), identificadas pelas circunferências vermelhas que causam um aumento pontual no diâmetro da fibra. Tal comportamento pode ser explicado pelo efeito da variação do fluxo da solução, concentração do polímero, viscosidade da solução e voltagem aplicada durante o processo de eletrofiação (HAIDER *et al.*, 2018).

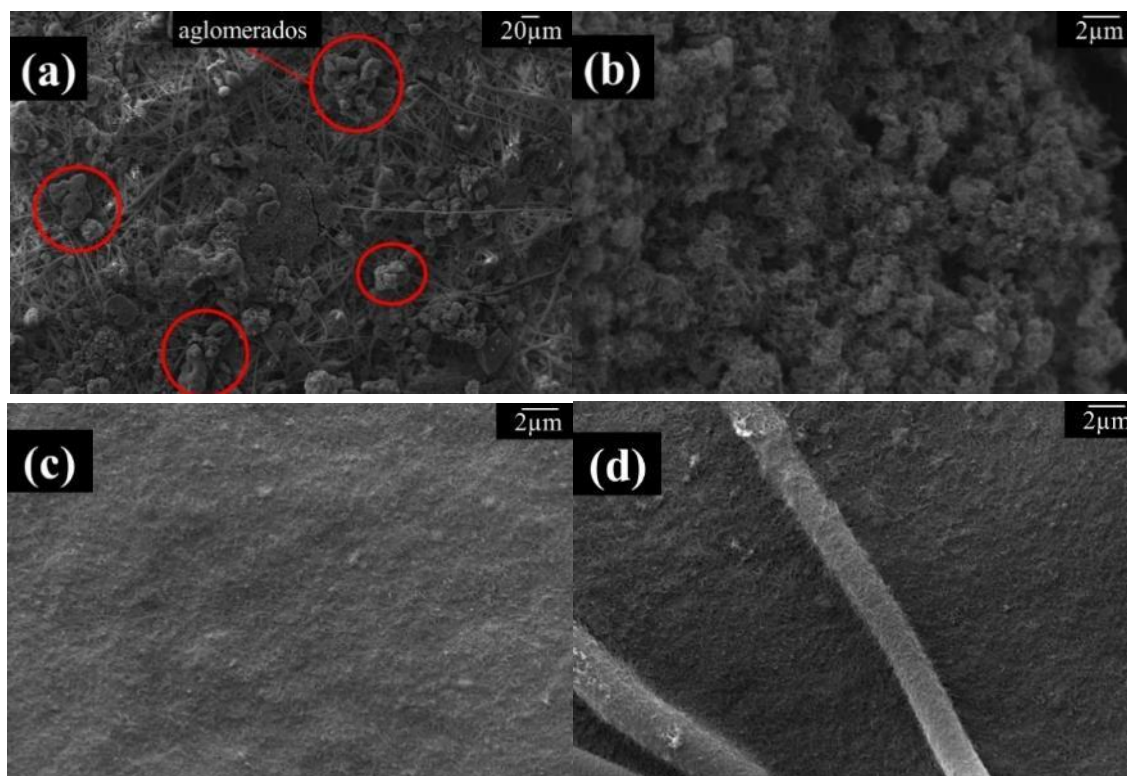
Figura 35 - Imagens de MEV da manta de PEI obtidas por eletrofição em diferentes ampliações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como explicado anteriormente no Capítulo 3, seção 3.3 em Materiais e Métodos, realizou-se uma análise prévia dos parâmetros de filtragem dos BPs, com o intuito de avaliar a qualidade dos filmes e, posteriormente, a replicação do melhor caso para as amostras de dimensões (100 x 100) mm². A identificação e os parâmetros utilizados para a confecção das amostras estão apresentados na Tabela 8, seção 3.3. As imagens obtidas de 1BT encontram-se apresentadas nas Figura 36(a) e 36(b). A partir destes resultados, fica claro a presença de aglomerados ao longo da área analisada, bem como a não formação de uma camada contínua de MWCNTs. Além disso, pode-se constatar que os aglomerados estão dispostos sob e no interior da manta, não havendo, portanto, homogeneidade na dispersão dos CNTs. A morfologia das amostras 2NG e 3NG são apresentadas nas Figura 36(c) e 36(d), respectivamente. Ambas as amostras apresentam homogeneidade na dispersão dos nanotubos de carbono sob a manta eletrofiada de PEI, sem a identificação visível de aglomerados formados durante o processo de obtenção dos *buckypapers*. Além disso, pode-se verificar que as imagens obtidas foram similares às encontradas na literatura, o que sugere a formação de filmes de nanotubos de carbono de elevada qualidade (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2012) (SANTOS *et al.*, 2021).

Figura 36 - Imagens de MEV para os BPs: (a) amostra 1BT; (b) amostra 2NG; e (c) amostra 3NG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise prévia da morfologia da manta de PEI e dos *buckypapers*, pode-se concluir que os parâmetros utilizados para o processo de eletrofiação, bem como a proporção de polímero e solventes foram adequados para produção de uma manta a ser utilizada como material de sacrifício. Em relação ao processo de produção dos *buckypapers*, os parâmetros de 30% de amplitude e 45 minutos de dispersão e de 40% de amplitude e 40 minutos de dispersão foram adequados para a produção de um filme homogêneo de nanotubos de carbono da empresa Nanografí. No entanto, os mesmos parâmetros não foram adequados para a produção de BPs utilizando nanotubos de carbono da empresa Bayer. Diante dos resultados obtidos até o momento, foi utilizado o parâmetro de 40% de amplitude e 40 minutos de dispersão na ponteira de ultrassom com nanotubos de carbono de paredes múltiplas fornecidos pela empresa Nanografí.

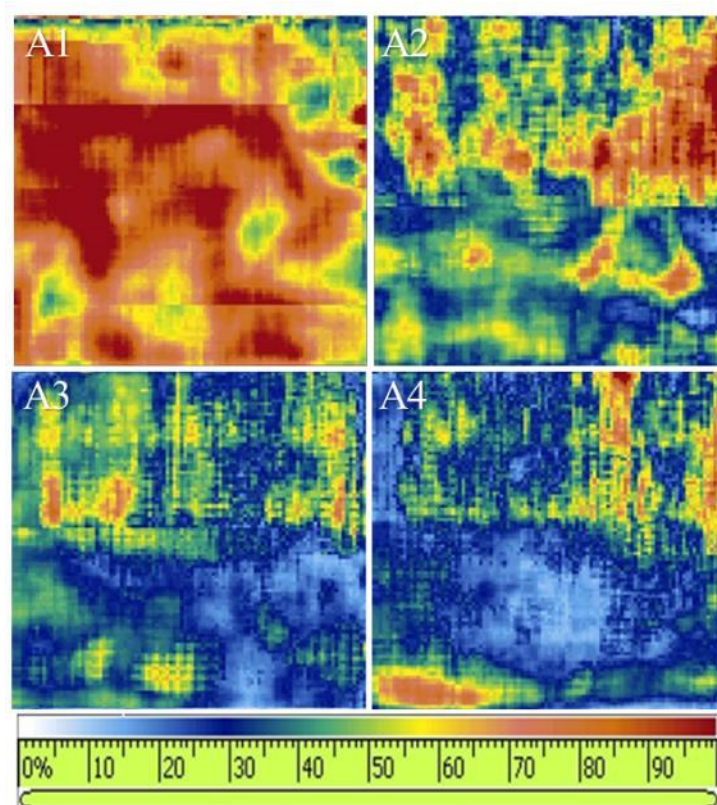
4.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO

Para a avaliação do processamento dos compósitos foram realizadas quatro análises preliminares: ultrassom, microscopia óptica, medição da densidade por picnometria e análise da fração volumétrica.

4.2.1 Análise por ultrassom

A análise por ultrassom foi realizada inicialmente nas quatro primeiras amostras de PAEK/FV, conforme apresentado na Tabela 9, seção 3.4, visando avaliar os melhores parâmetros de pressão e temperatura para que estes fossem replicados nos compósitos com *buckypapers*. A Figura 33 mostra os resultados das quatro primeiras amostras de dimensões de aproximadamente (100 x 100) mm² com o mesmo ganho de atenuação para análise comparativa. Como pode ser observado, as amostras são identificadas com seus respectivos nomes ao lado de cada imagem. Além disso, observa-se a escala de retorno de sinal abaixo das figuras, sendo as cores branca e azul as relacionadas ao menor retorno (0% a 40%, aproximadamente) e as cores vermelho e laranja associadas a maior retorno (70%-100%, aproximadamente). Tal comportamento sugere que as amostras com imagens em tons avermelhados (vermelho e laranja) retornam mais o sinal emitido no compósito, o que pode indicar uma melhor consolidação das camadas e ausência de defeitos (porosos e descontinuidades). Vale ressaltar que a análise de ultrassom é complementar a microscopia óptica, validando, portanto, o ciclo de processamento aplicado nos compósitos poliméricos de PAEK/FV. A partir dos sinais apresentados na Figura 37, pode-se constatar que a amostra A1 possui um retorno do sinal muito maior que as demais, seguido em ordem decrescente para as amostras A2, A3 e A4.

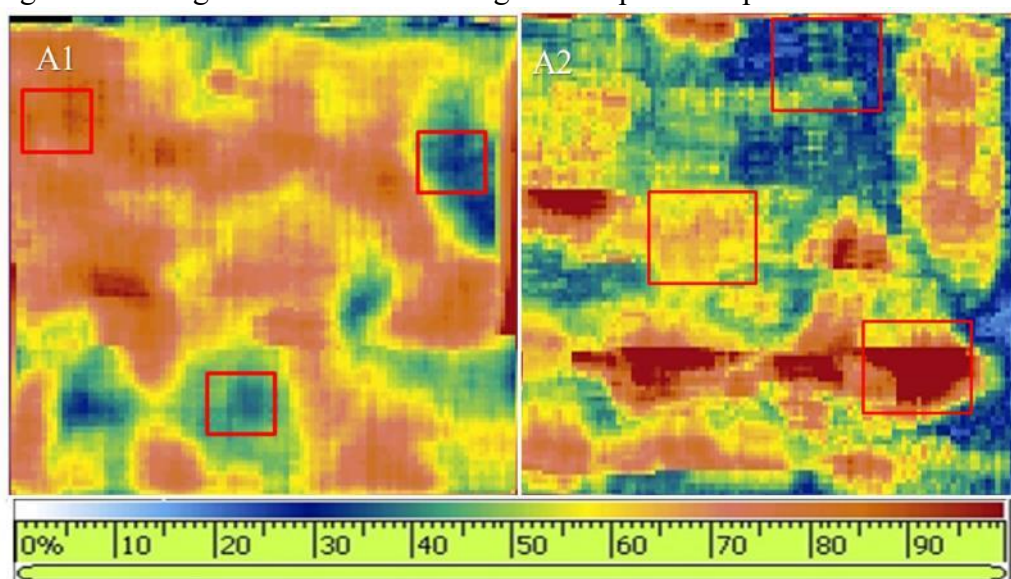
Figura 37 - Imagens obtidas pelo equipamento de ultrassom para os compósitos de PAEK/FV, amostras A1, A2, A3 e A4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora a análise comparativa seja importante para indicar a melhor rota de processamento a ser adotada, o ajuste do ganho de atenuação não permite identificar detalhes e diferenças dos sinais no interior de cada amostra. Diante disso, se fez necessária a análise com ajustes específicos para as amostras A1 e A2, que apresentaram, a princípio, os melhores resultados para uma avaliação mais criteriosa da homogeneidade do material. A Figura 38 apresenta as imagens de ultrassom com ganhos específicos para as amostras A1 e A2. Como pode ser observado, a consolidação de ambas as placas não foi prioritariamente homogênea devido a variação de cores entre tons avermelhados e azulados, o que sugere a diferença de retorno de sinal em algumas áreas específicas de A1 e A2. No entanto, vale ressaltar uma maior homogeneidade da amostra A1 (associada a uma área maior de tons avermelhados), o que indica uma melhor consolidação do material quando comparado a amostra A2.

Figura 38 - Imagens de ultrassom com ganhos específicos para amostras A1 e A2.

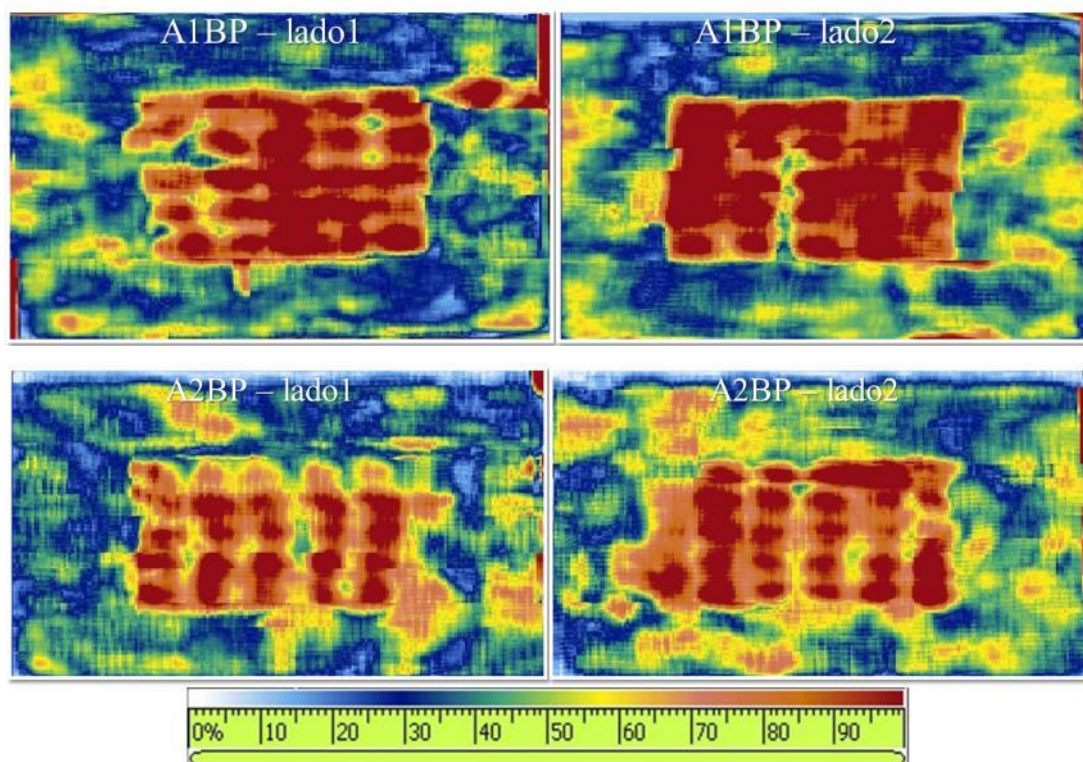


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise por microscopia óptica entre as duas placas constatou uma melhor consolidação e ausência de poros e vazios na amostra A1, sendo seus parâmetros replicados para as amostras de compósitos PAEK/FV/BP. Diante disso, as análises de ultrassom foram refeitas para as novas amostras, A1BP, A2BP e A3BP.

A Figura 39 mostra as imagens (frente e verso) dos compósitos A1BP e A2BP. Vale ressaltar que essa análise, diferentemente da primeira, teve o objetivo de avaliar a localização e a integridade dos BPs nas camadas dos compósitos.

Figura 39 - Imagem de ultrassom com ganhos específicos para amostras A1BP e A2BP das duas superfícies.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das imagens conclui-se que as áreas avermelhadas correspondem a localização dos BPs, uma vez que o equipamento foi ajustado para avaliação dos filmes. As placas possuem aproximadamente $(200 \times 200) \text{ mm}^2$ e os *buckypapers* $(100 \times 100) \text{ mm}^2$. Como pode ser observado, algumas discontinuidades da coloração vermelha foram identificadas para ambas as placas, o que pode representar as próprias marcas dos BPs que se formaram durante a filtragem (pequenos círculos), ou até mesmo o acúmulo de polímero que se alojou mais em determinadas regiões. Por fim, constatou-se também possíveis cisões e rupturas nas extremidades dos filmes, provavelmente devido a coloração azulada e esverdeada nas amostras. Tal comportamento sugere que durante o processo de consolidação por compressão a quente, a pressão utilizada pode ter sido muito elevada para manutenção da integridade dos BPs, resultando em possíveis rupturas nos filmes.

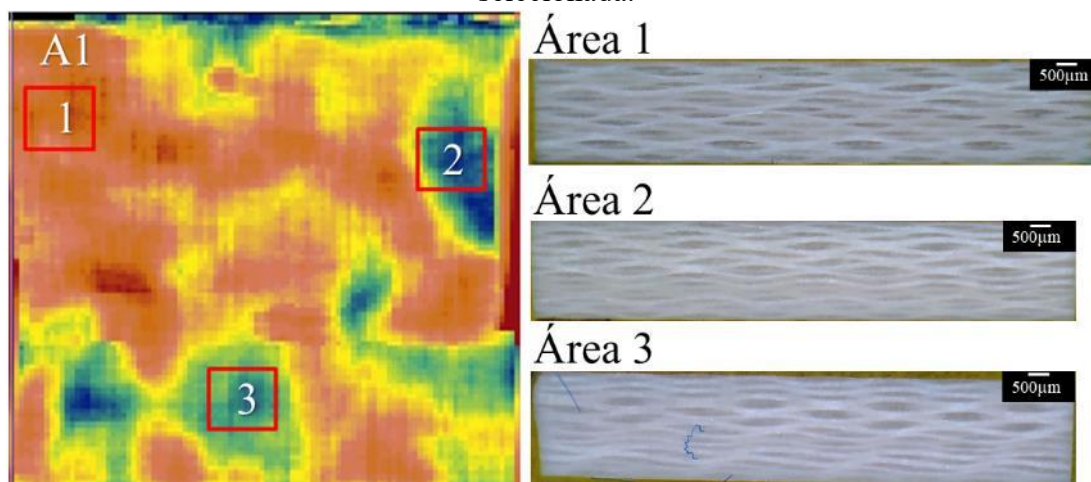
A amostra A3BP não apresentou um resultado adequado pois os nanotubos se apresentaram localizados no centro do laminado, conforme apresentado na Figura 29, seção 3.4, dificultando, portanto, o ajuste do equipamento para observação.

4.2.2 Microscopia óptica

A análise por microscopia óptica foi realizada com o objetivo de ser complementar à de ultrassom, analisando as secções transversais das áreas selecionadas e verificando a consolidação das camadas do compósito.

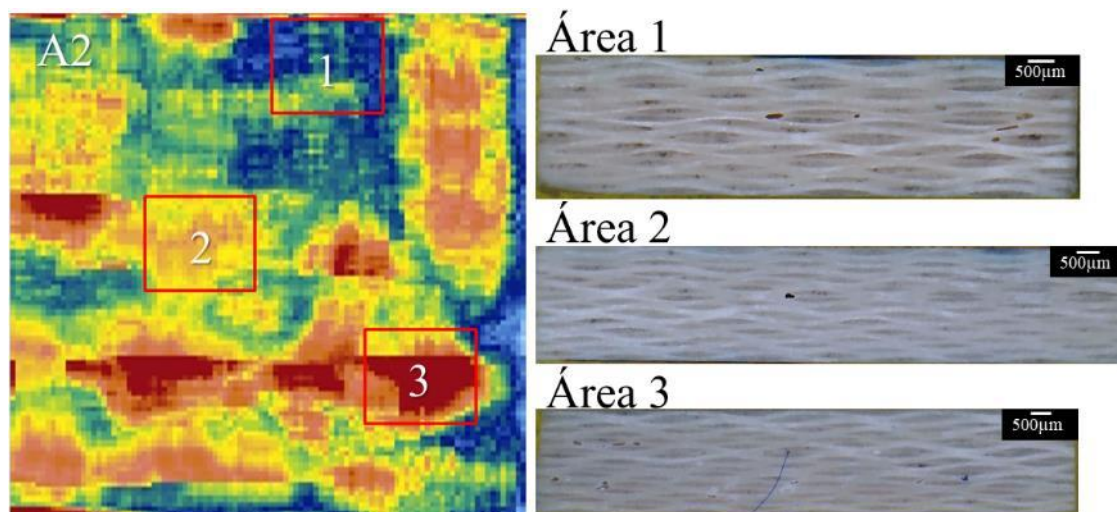
As Figura 40 e 41 apresentam, respectivamente, as amostras A1 e A2. Como pode ser observado, a imagem de ultrassom a esquerda apresenta, com destaques, as áreas identificadas como 1, 2 e 3, e à direita, a imagem obtida a partir da análise com a utilização de um estereoscópio da visão geral da amostra embutida. Mesmo sem grandes ampliações (Figura 41), é possível observar a presença de vazios na amostra A2 em todas as áreas identificadas. Já para a amostra A1 (Figura 40) não foi possível observar a presença de vazios. Além disso, na Figura 40 (área 3), e na Figura 41 (área 3), foi possível verificar a presença de “fios azuis” (pano de polimento). Devido as condições do pano e de certas irregularidades nas amostras, mesmo com banho de ultrassom, alguns fios ficaram presos na superfície das placas A1 e A2.

Figura 40 - Imagens de ultrassom da amostra A1 e imagens de microscopia de cada área selecionada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

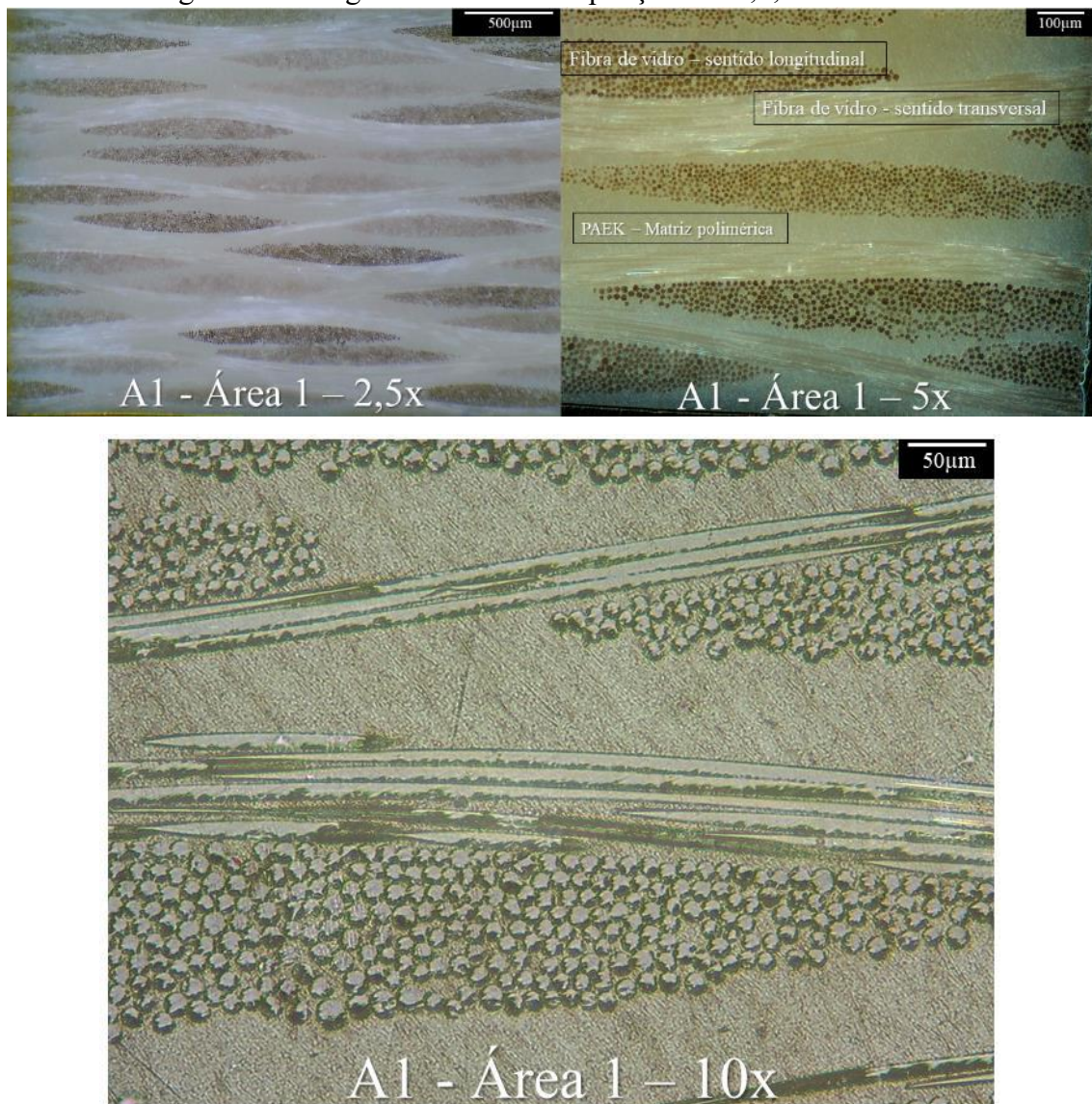
Figura 41 - Imagens de ultrassom da amostra A2 e imagens de microscopia de cada área selecionada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

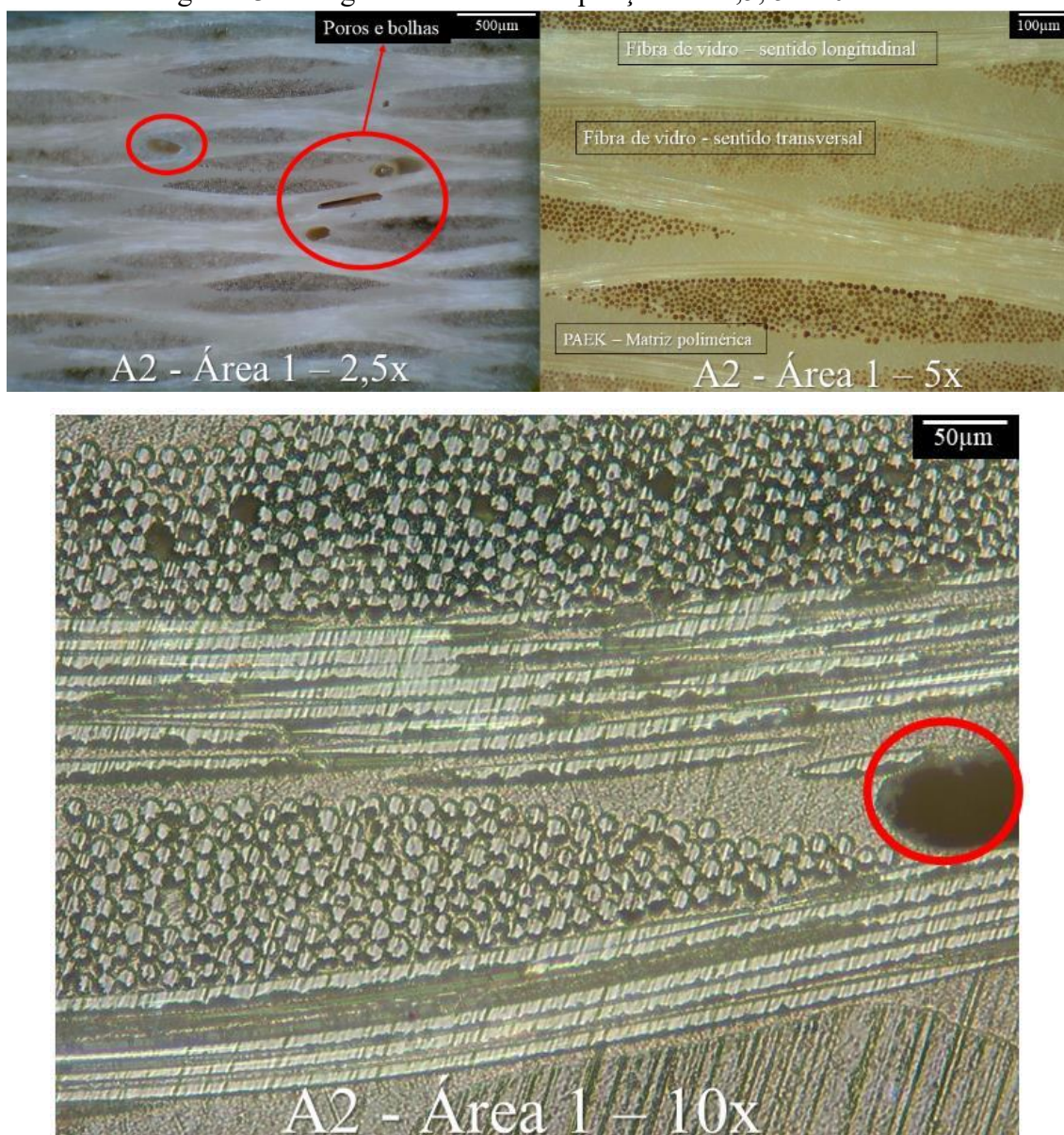
As Figura 42 e 43 apresentam ampliações de 2,5, 5 e 10 vezes para as amostras A1 e A2, respectivamente, com o intuito de avaliar a presença de vazios, a consolidação dos laminados, a disposição das fibras e a presença de matriz entre as camadas de reforço. A Figura 42 apresenta a identificação das fibras no sentido transversal ao plano analisado da imagem, as fibras no sentido longitudinal, e a matriz entre as camadas de fibras descritas nas caixas de texto em contorno preto. Como esperado, a amostra A1 apresentou boa compactação das camadas no laminado sem a presença aparente de vazios, bolsas de resina ou outros defeitos inerentes do processamento do compósito. Por outro lado, na Figura 43 (amostra A2) verificou-se a presença de vazios e poros no laminado.

Figura 42 - Imagens de A1 com ampliações de 2,5, 5 e 10 vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

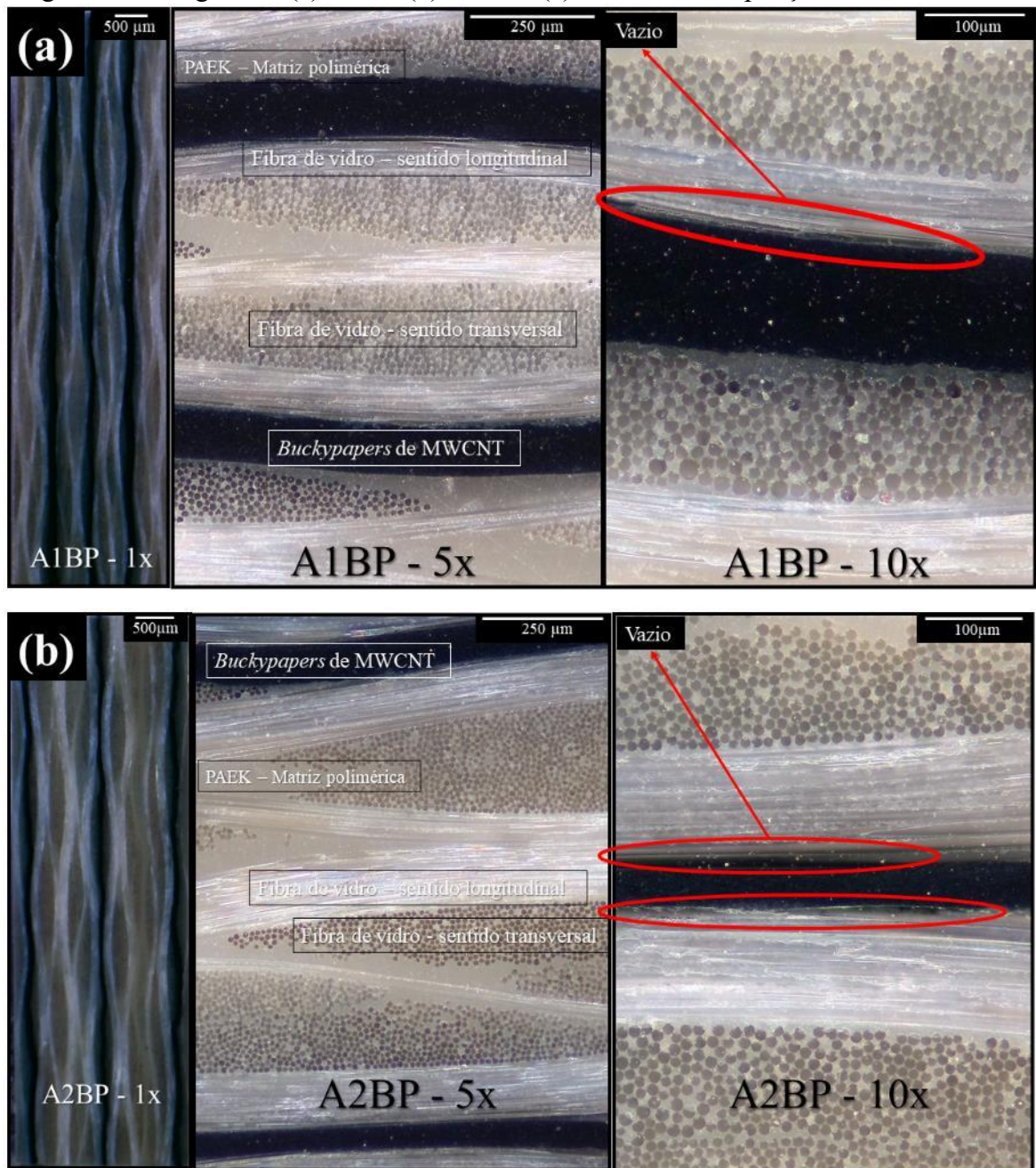
Figura 43 - Imagens de A2 com ampliações de 2,5, 5 e 10 vezes.

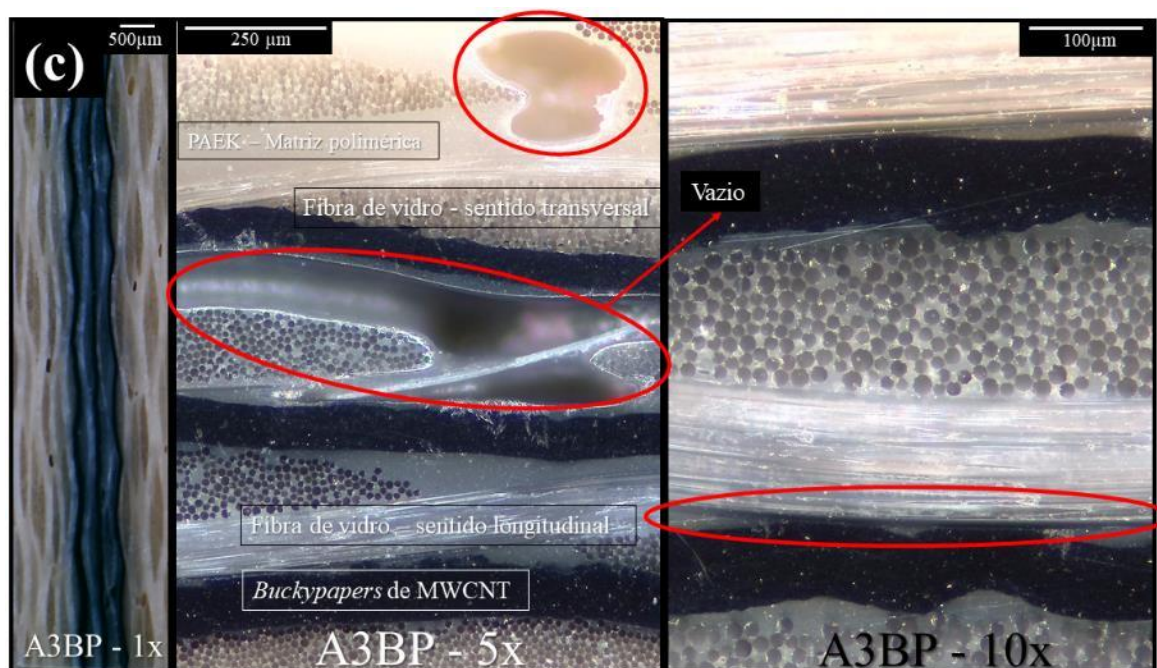


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os laminados com *buckypapers* também foram avaliados por microscopia óptica. Conforme apresentado nas Figura 44(a), 44(b) e 44(c), foram identificados vazios em regiões de interface entre os BPs e matriz polimérica, além de deformações no filme em sua extensão. No entanto, na maior parte da seção investigada, houve uma boa interação entre as fases do compósito. Vale ressaltar que a presença de poros pode impactar diretamente nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do material, e que a amostra A3BP foi a que apresentou maiores dimensões e quantidades de vazios, o que torna possível propor que por estarem mais próximos, e apresentarem uma dificuldade de permeação, dificultaram ainda mais a difusão do polímero no centro do laminado.

Figura 44 - Imagens de (a) A1BP, (b) A2BP e (c) A3BP com ampliações de 5 e 10 vezes.





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Medição da densidade das amostras - picnômetro de hélio

As densidades aparentes das amostras foram medidas por meio da técnica de picnometria de hélio. A Tabela 10 apresenta o resumo de todos os resultados obtidos das amostras PAEK puro, PAEK/FV (A1) e PAEK/FV/BP (A1BP, A2BP e A3BP).

Tabela 10 - Resultados obtidos por picnometria de hélio para as 5 amostras analisadas.

Amostras	Massa da amostra	Volume	Densidade (g/cm ³)
PAEK puro	0,6332 g	0,4769 cm ³	1,3277 ±0,0026
PEAK/FV (A1)	1,5001 g	0,7174 cm ³	2,0910 ±0,0030
PEAK/FV/BP (A1BP)	1,0398 g	0,5179 cm ³	2,0078 ±0,0190
PEAK/FV/BP (A2BP)	0,9773 g	0,5073 cm ³	1,9266 ±0,0330
PEAK/FV/BP (A3BP)	0,8974 g	0,4538 cm ³	1,9776 ±0,0280

Fonte: Autor.

O equipamento fornece as medidas de volume, densidade e desvio padrão, de modo que o valor da massa de cada amostra é inserido no aparelho antes da medição. Como pode ser observado a placa A1 possui densidade aparente maior que as amostras A1BP, A2BP, A3BP. Vale ressaltar que o resultado de densidade da placa produzida de PAEK (1,3277 g/cm³) foi muito próximo ao resultado fornecido pelo fabricante (1,3 g/cm³). Além disso, a densidade das

amostras laminadas (A1, A1BP, A2BP e A3BP) são maiores em comparação com o polímero puro devido a presença do reforço (fibra de vidro), conforme esperado.

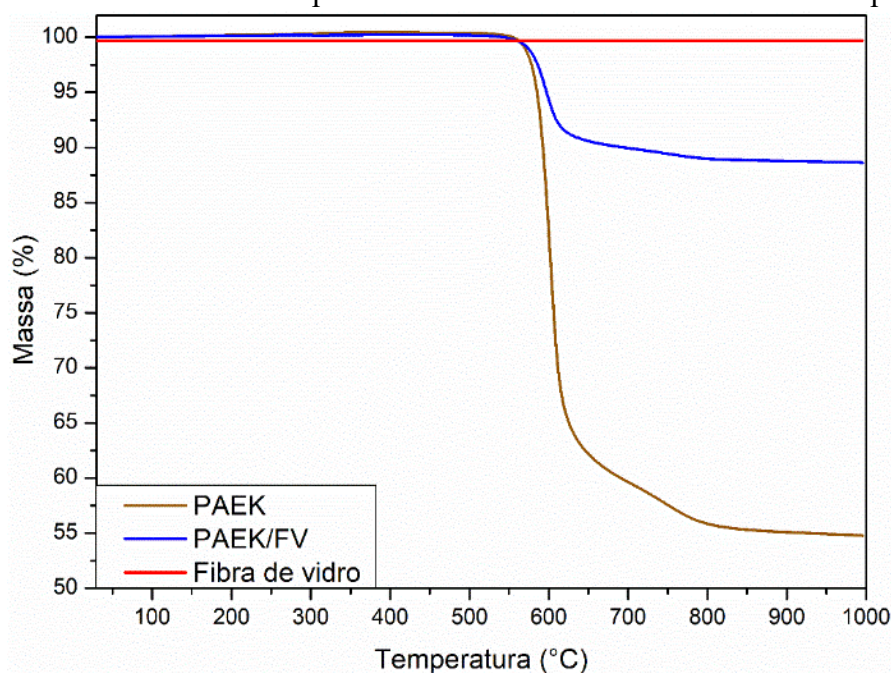
4.2.4 Análise da fração volumétrica: Carbonização da matriz

A fração volumétrica do compósito A1 (PAEK/FV) foi realizada de acordo com a norma ASTM D3171-15, método I procedimento H, com intuito de determinar a porcentagem volumétrica de fibra e matriz no material.

A Figura 45 apresenta três curvas de TGA: do compósito, do reforço e da matriz separadamente, obtidas para avaliação da fração volumétrica do laminado. Por meio destas curvas foram extraídos os dados de massa antes e depois do aquecimento do polímero e do laminado PAEK/FV. A curva proveniente da análise da fibra de vidro, por sua vez, foi avaliada apenas para constatar sua estabilidade durante todo o processo.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos cálculos de fração volumétrica de fibra e matriz para a placa A1. De acordo com as equações de (9) a (15), utilizando a densidade real da amostra (Tabela 10) e a densidade da fibra de vidro E (2,54 g/cm³) (CHAWLA, 2019), observa-se um resultado próximo de 60% de reforço e 40% de matriz em volume, valor este planejado na produção do compósito. Além disso, percebe-se que a soma das porcentagens de fibra e polímero excedem os 100%, consequentemente, a porcentagem de vazios atinge um valor negativo de aproximadamente -2,080%. Como já mencionado na seção 3.4.5, a inconsistência dos resultados está prevista na norma, onde orienta-se que a amostra tenha no mínimo 1 g para cálculo de porcentagem de vazios (ASTM, 2011). Tal resultado pode estar associado as adaptações realizadas, principalmente pelo tamanho da amostra utilizada nas análises de TGA.

Figura 45 - Curvas de TGA do compósito PAEK/FV e dos seus constituintes separadamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Valores da porcentagem de fibra, matriz e vazios em volume para A1.

Amostra	Razão de carbonização (CR)	Fração volumétrica reforço (V_r)	Fração volumétrica matriz (V_m)	Fração volumétrica vazios (V_v)
PAEK/FV (A1)	54,76 %	61,61 %	40,47 %	-2,080 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Análises térmicas – avaliação da degradação térmica TGA

Segundo a literatura (MAHESH *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2021), o PAEK e seus similares, como o poli (éter éter cetona) - PEEK, apresentam pelo menos um estágio de decomposição. As reações ocorrem a partir da ruptura da cadeia polimérica nas ligações cetonas e éteres, sendo esse o principal mecanismo, e continuam com reações nas ramificações. A maior perda de massa, observada próxima aos 500°C, pode ser atribuída, majoritariamente, a perda dos grupos fenóis inerentes da decomposição do material polimérico. Os resíduos formados são constituídos de fenóis, dióxido e monóxido de carbono e grupos éter aromáticos, como dibenzofurano e compostos de baixa massa molar que são formados e permanecem no resíduo até altas temperaturas (PATEL *et al.*, 2010).

A Figura 46 (a) apresenta as curvas de TGA para as 4 amostras produzidas. Pode-se observar que a presença dos BPs adiantou o início da degradação do compósito para duas amostras e retardou para uma delas. Em relação a amostra referência (FV/PAEK) as diferenças

foram de uma redução de 3°C e 16°C para A1BP e A2BP respectivamente, e um aumento de 6°C para A3BP. Além disso, é possível perceber que não houve uma mudança significativa entre as amostras em relação a quantidade de resíduo, sendo observado uma variação de até 0,6%. A Tabela 12 mostra o resumo das principais informações da análise.

Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos no TGA.

Temperatura de decomposição térmica	PEAK/FV (A1)	PEAK/FV/BP (A1BP)	PEAK/FV/BP (A2BP)	PEAK/FV/BP (A3BP)
Temperatura inicial (T_i)	471°C	468°C	455°C	477°C
Temperatura final (T_f)	657°C	655°C	682°C	678°C
Resíduo (em 900°C)	86,8%	86,4%	87,1%	87,4%

Fonte: Elaborado pelo autor.

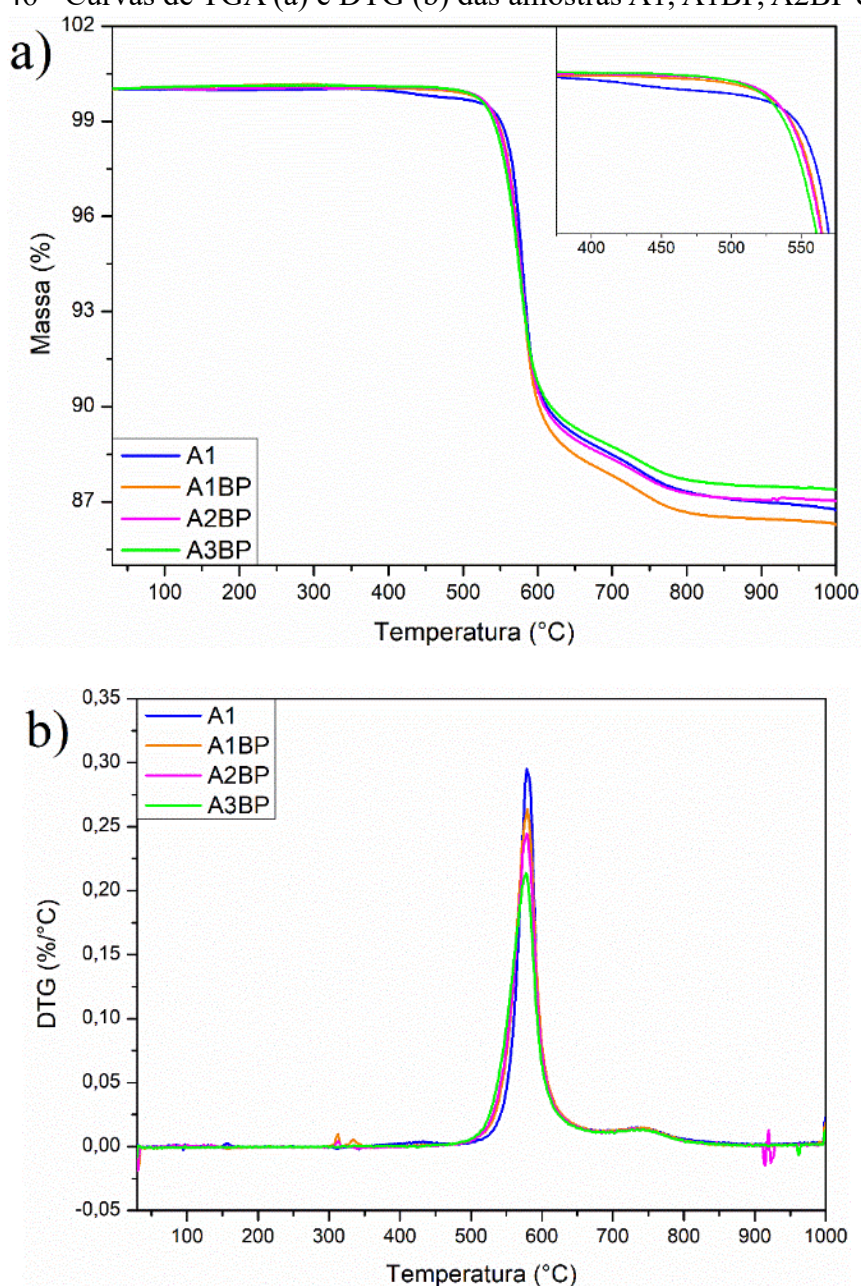
A literatura relata diferentes respostas dos compósitos mediante ao acréscimo de nanotubos de carbono (PATEL *et al.*, 2012; DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2012b). De um lado, mostram que o acréscimo destas nanocargas aumenta a temperatura de início da temperatura de degradação, porém, os trabalhos que apresentam um aumento significativo, costumam abordar amostras com porcentagens em massa de CNT de pelo menos 1%. A razão para esse comportamento está associada a boa adesão entre o polímero e as nanocargas, dificultando a difusão dos produtos da degradação, desacelerando este processo. Além disso, a elevada condutividade térmica dos nanotubos de carbono facilita a dissipação de calor no compósito, resultando em um aumento da temperatura de início de degradação e, consequentemente, apresentando uma maior estabilidade térmica para o laminado nanoestruturado (RIBEIRO *et al.*, 2019). Por outro lado, também já foi relatado que a presença de CNTs diminui a temperatura de início de degradação, e as razões para isso podem ser devido à baixa permeabilidade do polímero nos BPs, prejudicando a adesão (interação na interface) com a matriz polimérica e, reduzindo, assim, a estabilidade térmica do material (SANTOS *et al.*, 2021).

Analisando os resultados em conjunto com as microscopias ópticas obtidas (seção 4.2.2), pode-se sugerir que a redução da estabilidade térmica apresentada por algumas amostras ocorreu por consequência de uma fraca interação na interface entre os BPs e a matriz polimérica. No caso do laminado A3BP, a amostra analisada aparenta possuir uma boa interação, o que resultou em um acréscimo de 6°C na T_i . Mesmo assim, observando a proximidade dos picos no

gráfico da DTG, Figura 46 (b), as alterações no comportamento da degradação não foram expressivas pela adição dos filmes nanoestruturados.

Outro ponto a ser sinalizado, após a avaliação dos resultados de microscopia óptica e TGA, é que as amostras com *buckypapers* podem ter exibido uma variabilidade na sua extensão a respeito da interface BP-PAEK, o que justificaria o aumento da estabilidade térmica observado em A3BP no resultado de TGA mesmo sendo observado vazios e falhas na interface da referida amostra nas microscopias.

Figura 46 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras A1, A1BP, A2BP e A3BP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Análise das propriedades viscoelásticas (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais, a partir do módulo de armazenamento (E'), que representa a resposta elástica do material a carga cíclica aplicada, o módulo de perda (E''), que representa a resposta viscoelástica do material a carga aplicada e a tangente de perda ($\tan \delta$), que representa o ângulo de defasagem entre o comportamento elástico e viscoso do material quando aplicado em uma carga cíclica senoidal, dada pela razão E''/E' . Os resultados das amostras avaliadas nesta análise (E' e tangente de perda) constam na Figura 47.

De forma geral, foi possível observar apenas a transição mais acentuada, denominada α , que caracteriza a temperatura de transição vítrea (T_g), onde o módulo E' apresenta uma diminuição expressiva de seus valores devido a mobilidade das cadeias poliméricas principais em determinada faixa de temperatura. Não foi possível perceber as transições denominadas “sub- T_g ” que representam as movimentações em cadeias laterais, ou relaxações secundárias. Além disso, após transição é possível notar que o módulo de armazenamento continua reduzindo devido ao material apresentar um comportamento cada vez mais viscoso até a temperatura de fusão, que não foi atingida na análise.

Desta forma, observa-se que, em relação a amostra de referência (A1), os valores de E' , na temperatura de 30°C, aumentaram 14,2% e 8,2% para A3BP e A1BP, respectivamente. Já A2BP apresentou um valor de E' muito próximo ao de A1. Além disso, observa-se que a sequência de empilhamento teve uma influência relevante nas propriedades viscoelásticas dos compósitos PAEK/FV/BP. Vale ressaltar que as amostras que aumentaram o módulo possuem a presença de BPs distribuídos de forma homogênea (A1BP) e mais centralizados (A3BP), de modo que essas arquiteturas foram capazes de provocar um aumento de rigidez na estrutura do compósito devido a restrição do movimento da cadeia polimérica (SANTOS *et al.*, 2021). Já para amostra A2BP, mesmo com a presença da mesma quantidade de BPs, estes não desempenharam a mesma função, apresentando um comportamento quase idêntico ao observado em A1.

Além disso, foram investigados os valores de E' na temperatura 125°C, selecionada para avaliação das propriedades térmicas e elétricas, porém não foi observado uma mudança relevante no módulo de armazenamento nesta faixa de temperatura para as amostras.

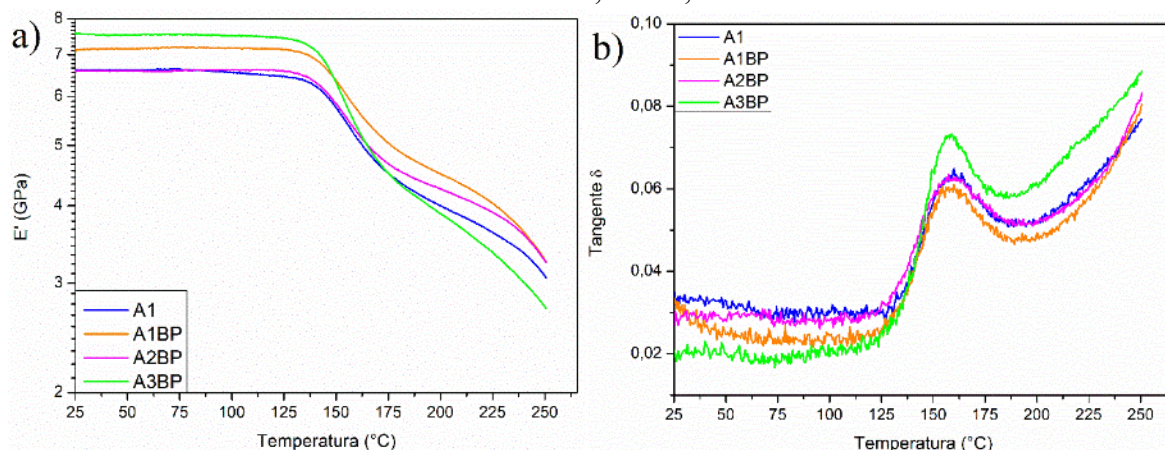
A temperatura de transição vítrea (T_g) também foi obtida a partir do gráfico de acordo com a norma ASTM D7028-07. As temperaturas obtidas são praticamente as mesmas para todas

as amostras, de modo que a maior diferença em relação a A1 foi observada para A1BP, com acréscimo de 1,4°C. O resumo dos resultados obtidos na análise estão presentes na Tabela 13.

Outro fator interessante para observação é que a altura do pico da tangente de perda para a mostra A3BP é maior que as outras, indicando uma perda maior de energia comparado com as outras amostras, e apresentando um comportamento diferente de A1BP que diminui sua perda, enquanto A2BP possui praticamente o mesmo comportamento de A1, como pode ser observado na Figura 47. Segundo Lopes *et al.*, 2010, isso ocorre devido a presença dos BP servirem de obstáculos a mobilidade das cadeias poliméricas. De acordo com Fiore e Calabrese, 2019, a altura do pico representa as condições da interface entre os constituintes do compósito. Quanto maior a intensidade do pico menos rígida a adesão entre os componentes, de modo que a amostra A3BP sugere uma interface BP/PAEK/FV prejudicada, o que condiz com as microscopias ópticas obtidas.

O impacto da incorporação de nanocargas na T_g de compósitos poliméricos pode ser explicado de maneira análoga a temperatura T_i comentada nos gráficos de TGA, ou seja, os *MWCNT* tendem a aumentar essa temperatura pois restringem o movimento da cadeia polimérica, diminuindo a mobilidade e retardando a transição vítrea do material polimérico (XIONG *et al.*, 2016). Diante da pequena alteração desta temperatura, é possível afirmar que os *MWCNT* não desempenharam esse comportamento para as arquiteturas propostas nesta dissertação. Tal comportamento pode ser atribuído às condições da interface BP-PAEK e pode estar relacionado à dificuldade do termoplástico fluir e impregnar os poros nanométricos do filme de nanoestruturado, uma vez que a T_g é muito sensível as interações interfaciais (DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2012). Portanto, é possível concluir que as análises de DMA estão em acordo com os resultados provenientes da microscopia óptica e do TGA, anteriormente apresentados, uma vez que a inserção de *buckypapers* em compósitos poliméricos de PAEK/FV não alterou a estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea, mas apresentou alterações no módulo de armazenamento do laminado (ARIF *et al.*, 2020).

Figura 47 - Curvas do módulo de armazenamento (a) e tangente de perda (b) obtidas por DMA das amostras A1, A1BP, A2BP e A3BP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos no DMA.

Propriedades	PEAK/FV (A1)	PEAK/FV/BP (A1BP)	PEAK/FV/BP (A2BP)	PEAK/FV/BP (A3BP)
E' a 30°C (GPa)	6,62	7,16	6,61	7,56
E' a 125°C (GPa)	6,46	7,13	6,58	7,45
Tangente de perda (pico)	0,064	0,061	0,0623	0,073
Temperatura de transição vítrea (T_g)	138,6 °C	140,0 °C	138,7 °C	138,6 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.5.1 Resistividade por 4 pontas - medição volumétrica.

Os valores de resistividade de folha foram obtidos pelo método de 4 pontas e as espessuras das amostras foram medidas com auxílio de um paquímetro digital. A partir dos valores de resistividade foi calculado a condutividade elétrica, por meio da equação (20) (seção 3.7). A Tabela 14 apresenta os valores médios da resistência de folha, espessura e condutividade elétrica. A corrente fornecida pelo equipamento foi de 10 mA para todas as amostras.

Tabela 14 - Valores de resistividade, espessura e condutividade elétrica dos 9 buckypapers produzidos.

Amostras	Resistência de folha média ($\Omega/\square$)	Espessura média (mm)	Condutividade elétrica (S/cm)
1°BP (A1BP)	$4,730 \pm 1,628$	$0,144 \pm 0,075$	$14,682 \pm 0,803$
2°BP (A2BP)	$5,314 \pm 1,658$	$0,190 \pm 0,027$	$9,905 \pm 1,054$
3°BP (A1BP)	$5,738 \pm 2,228$	$0,136 \pm 0,078$	$12,814 \pm 0,960$
4°BP (A3BP)	$7,642 \pm 2,660$	$0,154 \pm 0,063$	$8,497 \pm 1,344$
5°BP (A2BP)	$6,276 \pm 2,276$	$0,162 \pm 0,061$	$9,835 \pm 1,157$
6°BP (A3BP)	$6,306 \pm 3,674$	$0,208 \pm 0,050$	$7,624 \pm 1,494$
7°BP (A1BP)	$7,433 \pm 4,007$	$0,162 \pm 0,021$	$8,304 \pm 1,290$
8°BP (A2BP)	$5,235 \pm 2,130$	$0,256 \pm 0,071$	$4,239 \pm 1,492$
9°BP (A3BP)	$6,967 \pm 2,723$	$0,254 \pm 0,046$	$5,651 \pm 1,895$
Média	$6,182 \pm 2,554$	$0,185 \pm 0,055$	$9,061 \pm 1,276$

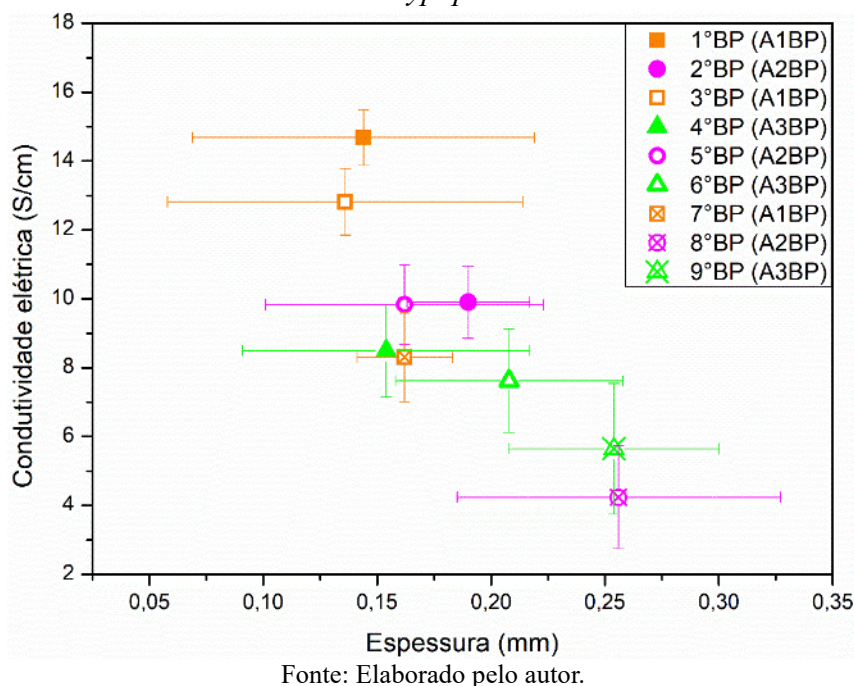
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 14, é possível observar que condutividade elétrica média dos *buckypapers* foi de 9,061 S/cm, valor condizente com os trabalhos encontrados na literatura (ROJAS *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2017). Além disso, os resultados foram pouco maiores que os obtidos por Su e Miao, (2014) (2,33 S/cm) e inferiores aos obtidos por Kumar *et al.* (2019) (25-35 S/cm).

Outro ponto a se observar é que quanto menor a espessura do BP maior é sua condutividade. A literatura reporta que existem dois principais mecanismos de condução em CNTs, a condução intrínseca pelo contato entre os tubos e a resultante do tunelamento dos elétrons entre nanotubos vizinhos (HAGHGOO *et al.*, 2019), indicando que quanto maior a espessura maior é o desalinhamento dos MWCNTs, interferindo na mobilidade dos elétrons em um desses mecanismos.

A Figura 48 mostra o gráfico da condutividade elétrica em função da espessura de cada BP com seus respectivos desvios padrões, o que evidencia a tendência já observada e, que os BPs não possuem um alto grau de homogeneidade, o que influencia diretamente nos valores de condutividade elétrica dos filmes. Além disso, é possível identificar pela cor no gráfico, quais BPs estão nas amostras A1BP, A2BP e A3BP, também identificados na legenda, verificando que os mais espessos estão em A3BP e A2BP.

Figura 48 - Gráfico da condutividade elétrica em função das espessuras de cada um dos 9 *buckypapers*.



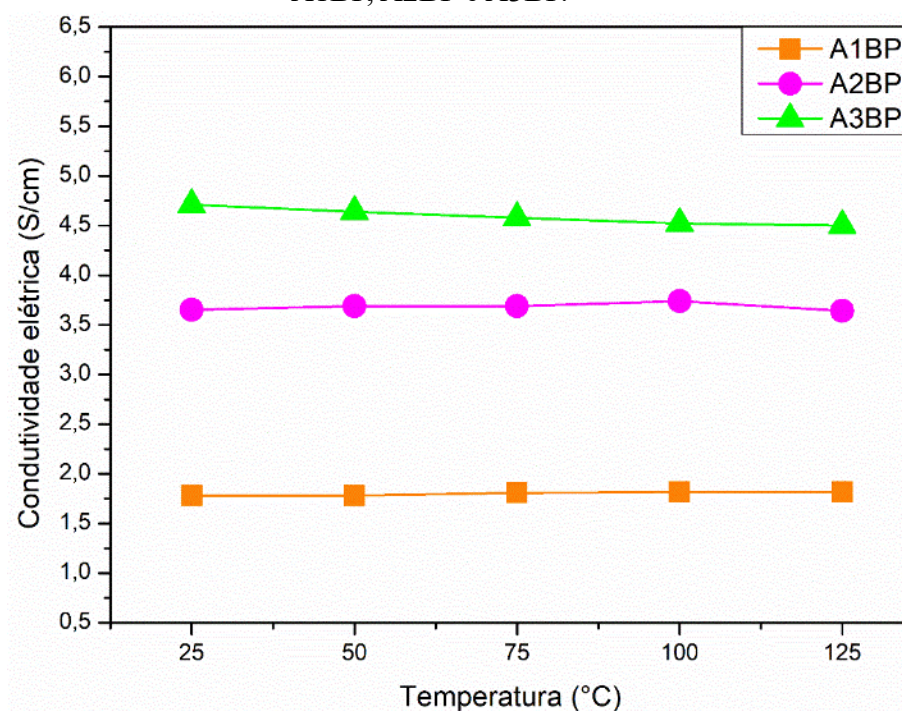
O critério de divisão dos BPs em cada laminado foi para que houvesse uma distribuição em massa mais homogênea entre estes, ou seja, a concentração em massa das nanocargas nos laminados foi a mais próxima possível visando um melhor fator de comparação. A Tabela 14 mostra na primeira coluna qual laminado o respectivo BP foi inserido.

A análise da condutividade elétrica pelo método de 4 pontas realiza a medição da resistividade volumétrica do material, sendo, portanto, o mais indicado para materiais heterogêneos e isotrópicos. Por este motivo e pelas limitações do equipamento, as amostras devem possuir espessura de até 4 mm. Após realizada a análise nos nove BPs, individualmente, as 4 amostras (A1, A1BP, A2BP e A3BP) também foram submetidas a essa medição. Contudo, devido principalmente as propriedades dielétricas dos constituintes dos compósitos (fibra de vidro e PAEK), não foi possível aferir nenhum valor para as amostras citadas, uma vez que a escala limite do equipamento é $100 \cdot 10^6 \Omega/\square$, equivalente a aproximadamente $2,5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ para amostras com a espessura dos laminados produzidos. Diante dessa realidade, os laminados foram submetidos a duas análises distintas para cada direção, ou seja, na direção no plano e na direção através do plano. A caracterização no plano apresenta um caminho condutivo devido a presença dos BPs e foi realizada a medição da resistividade por 4 pontas. Já a caracterização através do plano, sugere elevada resistividade, de modo que as amostras foram submetidas a análise de espectroscopia de impedância.

4.5.2 Resistência por 4 pontas - medição no plano

A análise de condutividade por 4 pontas em 5 temperaturas pré-determinadas foi submetida nas 3 amostras. Os valores obtidos no equipamento são de resistência elétrica que, juntamente com os valores das dimensões de cada corpo de prova, fornecem as condutividades por meio da equação (21). A Figura 49 apresenta os valores de condutividade para A1BP, A2BP e A3BP. Vale ressaltar, que para o laminado A1 não foi possível medir o valor de resistência, uma vez que a amostra de referência é extremamente resistiva, excedendo os limites do equipamento. As amostras com os BPs incorporados apresentam resultados na faixa de 1,78 a 4,71 S/cm, o que os qualifica como materiais semicondutores. Além disso, a temperatura não influencia significativamente a condutividade elétrica das amostras, sendo um fator não impactante nessa propriedade.

Figura 49 - Gráfico da condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras A1BP, A2BP e A3BP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como já apresentado na Figura 48, a espessura do filme afetou ligeiramente a condutividade elétrica em cada BP. Comparando os resultados com as condutividades dos laminados (A1BP, A2BP e A3BP), observa-se que os compósitos que contêm os *buckypapers* mais espessos apresentam maiores valores de condutividade. Uma possível justificativa para tal comportamento seria que a matriz termoplástica tenha tido uma maior permeabilidade nos

filmes na amostra A1BP, que são mais finos, prejudicando a condução elétrica dos nanotubos. Por outro lado, os BPs mais espessos apresentam uma dificuldade maior de infiltração pelo PAEK, sugerindo um comportamento inverso, e, portanto, favorecendo a condutividade elétrica das amostras. Essas observações são coerentes com as reportadas na literatura, o que deixa claro a influência da interface na condutividade elétrica em nanocompósitos, relatando que é uma região de espalhamento que prejudica os mecanismos de condução do material (TIAN *et al.*, 2014; DÍEZ-PASCUAL *et al.*, 2012d).

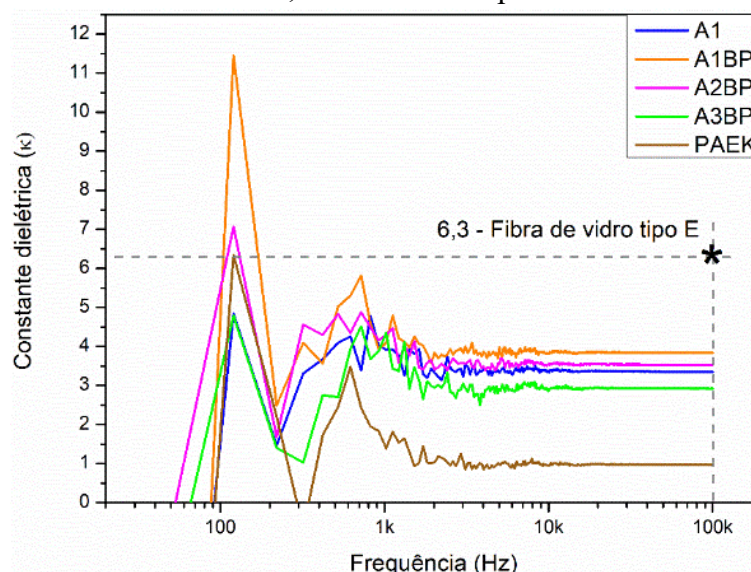
Por fim é possível afirmar que as observações aqui pontuadas das análises de condutividade no plano corroboram com as avaliações de microscopia óptica (seção 4.2.2), que mostram vazios na seção transversal dos laminados e também com as discussões das análises de DMA (seção 4.4), indicando que a intensidade do pico de tangente de perda indica uma interação mais fraca na interface entre os constituintes do compósito.

4.5.3 Espectroscopia de impedância - medição através do plano

A análise de espectroscopia de impedância foi realizada nas 4 amostras de compósitos e em uma de PAEK puro. Por meio desta análise pode-se obter, a constante dielétrica, a tangente de perda ($\tan \delta$) e, por fim, a impedância elétrica, que é a junção dos valores de resistência e reatância em função da frequência. Costuma-se usar como padrão os valores em 1kHz, porém devido ao comportamento não usual do material em baixas frequências definiu-se utilizar 100kHz como padrão para este trabalho. A Figura 50 apresenta a constante dielétrica calculada a partir da equação (22), sendo que os valores de capacitância foram medidos através do plano em função da frequência. Para complementação da discussão, foi acrescentado ao gráfico a constante dielétrica da fibra de vidro na frequência próxima de 100 kHz, retirado de uma base de dados, como fator de comparação (CORNING, 1994).

Como pode ser observado, os valores de κ são baixos devido à baixa capacitância medida, sendo próximos ao do vácuo ($\kappa=1$). Os resultados das amostras laminadas são igualmente pequenos e pode-se perceber que a presença dos MWCNT não teve uma influência relevante nesses resultados. A maior diferença se encontra entre A1 e A1BP, sendo a última 14,80% maior que a primeira. Além disso, é notável a variação muito acentuada nos valores em baixa frequência, sendo estabilizado em frequências mais elevadas. Tal comportamento está associado a relaxação do material, como citado na seção (2.2.1), vários mecanismos de polarização atuam em frequências baixas, além de se tratar de um material de 2 a 3 fases onde se faz presente várias regiões de interface que também são captados nas análises de espectroscopia de impedância (LI; SINCLAIR; WEST, 2011; LVOVICH, 2012).

Figura 50 - Gráfico da constante dielétrica em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando os valores da fibra de vidro tipo E e da matriz termoplástica pura, bem como A3BP apresentando um valor menor que A1 na frequência analisada, observa-se que a propriedade dielétrica destes é responsável pelo comportamento dos laminados, deixando claro a quase nula interferência das nanocargas nesta característica. A partir da regra das misturas, com os valores de fração volumétrica de fibra-matriz obtidos no presente trabalho, o valor da constante dielétrica para o compósito é dado a seguir.

$$k_{\text{compósito}} = V_m \cdot k_{\text{PAEK}} + V_f \cdot k_{\text{fibra de vidro}} \quad (24)$$

Sendo k a constante dielétrica dos respectivos materiais identificados no subscrito, V_m e V_f são a fração volumétrica da matriz e da fibra, respectivamente.

Pela comparação das constantes $k_{\text{compósito}}$ e o k medido em A1, obtém-se os valores de 4,17 e 3,34, respectivamente. Os valores da constante dielétrica na frequência de 100k Hz encontram-se apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de constantes dielétricas para as amostras em 100kHz.

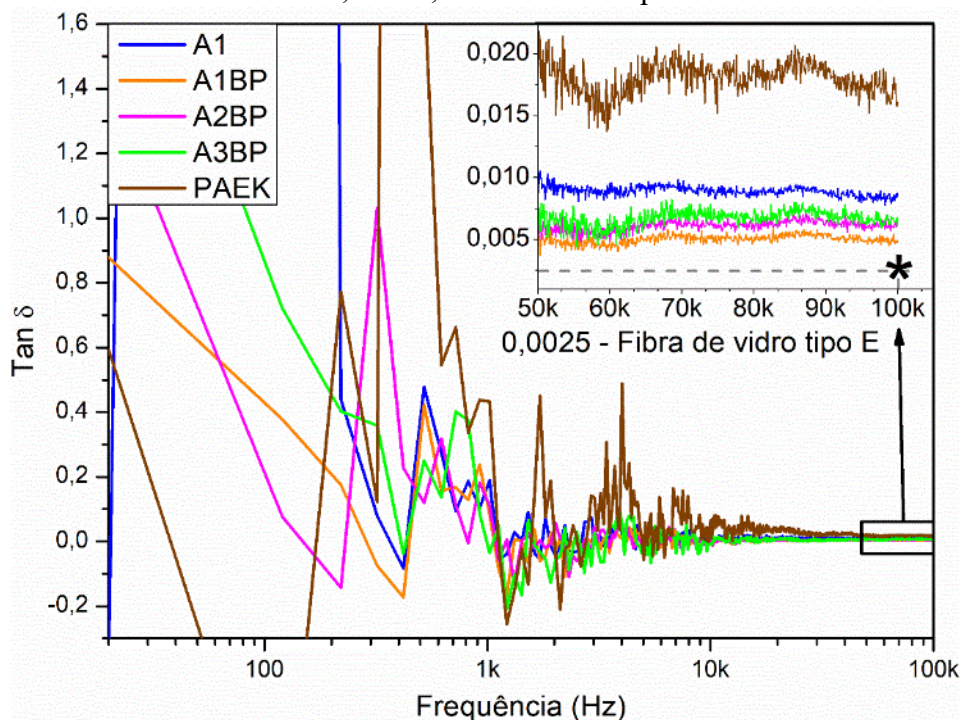
Propriedade	PAEK puro	Fibra de vidro (E)	PEAK/FV (A1)	PEAK/FV/ BP (A1BP)	PEAK/FV/ BP (A2BP)	PEAK/FV/ BP (A3BP)
Constante dielétrica (k) em 100kHz	0,97	6,3	3,34	3,84	3,53	2,92

Fonte: Elaborado pelo autor.

O fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) encontra-se apresentado na Figura 51, em função da frequência. Como apresentado no gráfico anterior, os valores em baixa frequência apresentam muita oscilação. Os resultados foram avaliados na frequência 100kHz para comparação e o valor para a fibra de vidro também foi acrescentado no gráfico. A Tabela 16 apresenta uma compilação de todos os dados obtidos. Como pode ser observado, os valores obtidos são muito pouco intensos a partir da frequência de 1 kHz, o que dificulta a determinação direta dos mesmos. Por outro lado, para frequências inferiores a 1 kHz, os dados apresentam grande oscilação (valores positivos e negativos), provavelmente por se tratar de valores próximos ao limite de sensibilidade do equipamento, resultando em perdas negativas para as amostras, além das justificativas apresentadas no início desta seção.

A incorporação dos filmes de nanotubos de carbono nos laminados (A1BP, A2BP e A3BP) apresenta uma redução nos resultados comparado a amostra de referência (A1), o que sugere que as partículas nanoestruturadas aumentam a capacidade de armazenamento de cargas dos laminados, pois possuem menos perda neste processo. Por fim, ao propor o cálculo da tangente de perda por regra das misturas, como realizado para constante dielétrica, tem-se $\tan \delta$ igual a 0,079, enquanto o medido pelo equipamento é de 0,0087, ou seja, uma diferença de 9,83%.

Figura 51 - Gráfico de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 - Valores da perda dielétrica para as amostras e materiais em 100kHz.

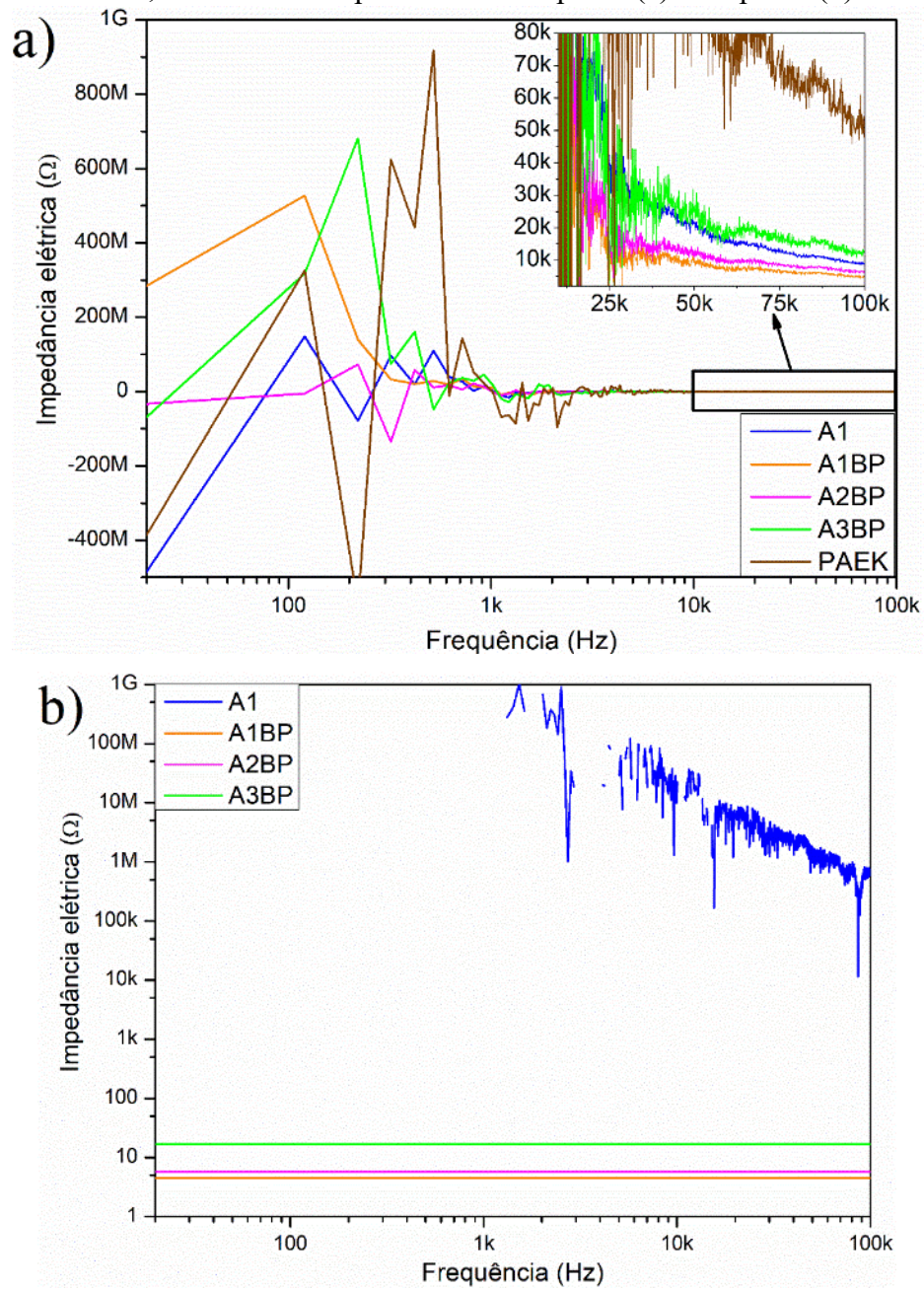
Propriedade	PAEK puro	Fibra de vidro (E)	PEAK/FV (A1)	PEAK/FV/BP (A1BP)	PEAK/FV/BP (A2BP)	PEAK/FV/BP (A3BP)
Perda dielétrica ($\tan\delta$) em 100kHz	0,0161	0,0025	0,0087	0,0049	0,0074	0,0061

Fonte: Elaborado pelo autor.

A resistência elétrica sobre uma tensão elétrica alternada (AC) em função da frequência encontra-se apresentada na Figura 52 (a). Como pode ser observado, o gráfico apresenta valores elevados de 918,3 M Ω para o PAEK puro e 109,8 M Ω para o laminado base A1 na frequência 519,9 Hz. Vale ressaltar que os valores se estabilizam em frequências mais elevadas, principalmente a partir de 5 kHz. Diante disso, para melhor visualização, foi realizado um recorte ampliado do gráfico entre 10 kHz e 100 kHz. Comparando os valores de resistência a 100 kHz para as amostras A1 e A1BP é possível observar resistências elétricas de 9,06 e 5,08 k Ω , respectivamente, o que sugere que a incorporação do buckypaper torna as amostras menos resistivas. Por outro lado, os compósitos A2BP e A3BP apresentam resistências elétricas superiores as encontradas para a amostra A1BP, o que indica que a disposição/arquitetura dos filmes nanoestruturados nos laminados afeta significativamente as propriedades elétricas do material, principalmente para amostra A3BP que mostra resistência elétrica superior a amostra de referência (A1). No entanto, fica claro que as amostras nanoestruturadas são altamente resistivas no sentido através do plano. Os valores de resistência elétrica das amostras em 100kHz estão apresentados na Tabela 17.

Com o intuito de comparar as medidas em ambos os sentidos da amostra (através do plano e no plano), a Figura 52 (b) mostra o gráfico de resistência elétrica sobre uma tensão elétrica alternada (AC) em função da frequência para as amostras na direção do plano. O gráfico deixa claro a diferença de comportamento das amostras, principalmente as que apresentam os BPs incorporados em sua estrutura. Como pode ser visualizado na Figura 52 (b) e na Tabela 17, os compósitos A1BP, A2BP e A3BP apresentam valores de resistência elétrica baixos e constantes, ao passo que a amostra A1 indica valores da ordem de M Ω , o que sugere um comportamento altamente resistivo para o laminado de referência. A Tabela 17 mostra também os valores de resistência no plano das amostras em 100kHz.

Figura 52 - Gráfico de impedância elétrica em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro através do plano (a) e no plano (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 - Valores da impedância elétrica medida para as amostras em 100kHz.

Propriedade	PAEK puro	PEAK/FV (A1)	PEAK/FV/ BP (A1BP)	PEAK/FV/ BP (A2BP)	PEAK/FV/ BP (A3BP)
Impedância elétrica através do plano (k Ω) em 100kHz	51,91	9,06	5,08	6,34	12,562
Impedância elétrica no plano (Ω) em 100kHz	-	0,58.10 ⁶	4,52	5,75	16,98

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A condutividade térmica dos laminados em 5 temperaturas pré-determinadas foi avaliada pelo método de pulso laser. Por meio deste, foram medidas o calor específico do material (c_p), usando grafite como referência, e a difusividade térmica (α). Por meio da equação 23 e da densidade do material, a condutividade térmica do material (λ) foi calculada. Além dos 4 laminados confeccionados, foi produzida uma amostra de PAEK puro para também ser analisada além da fibra de vidro em temperatura ambiente, retirada de uma base de dados (CORNING, 1994). A Figura 53 (a) apresenta os valores de condutividade térmica dos materiais mencionados em função da temperatura.

Como pode ser observado, a temperatura não apresenta influência relevante na condutividade térmica dos compósitos. A partir da comparação dos valores a 25°C e a 125°C, o PAEK apresenta um aumento na condutividade de 18,2%, comportamento associado a maior mobilidade vibracional das cadeias poliméricas a partir do aumento da temperatura, de modo que quanto maior o número de vibrações das cadeias, maior a propagação dos fônons, o que sugere um aumento na propriedade térmica (HUSSAIN *et al.*, 2017). Por sua vez, a amostra A1 apresenta um comportamento praticamente constante para a condutividade térmica em função da temperatura, mesmo caso para as amostras A2BP e A3BP. Por fim, o laminado A1BP mostra um leve aumento em sua condutividade quando comparado às demais amostras.

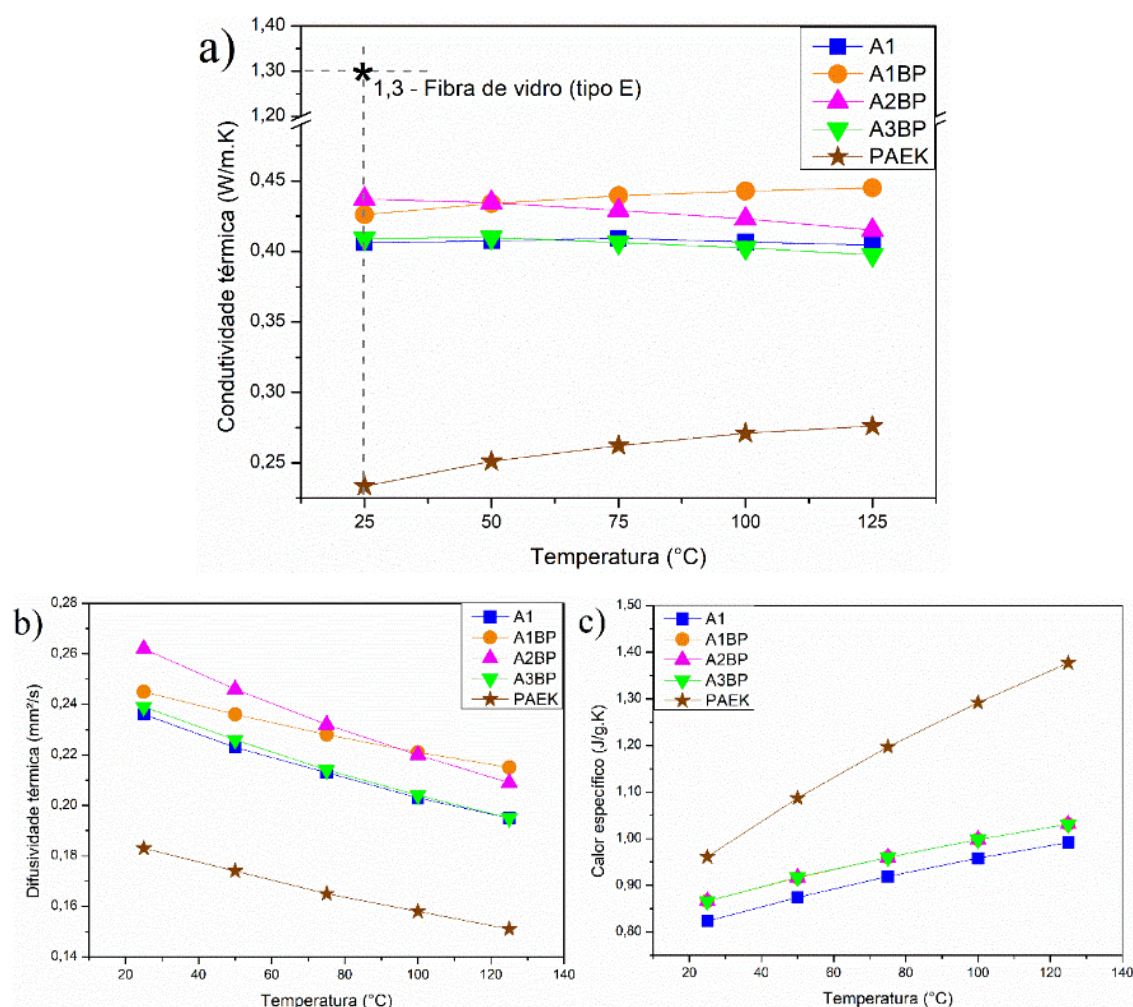
Por mais que a variação da condutividade térmica em função da temperatura não seja muito significativa, as amostras com BPs apresentaram maior sensibilidade a esta variável do que o laminado A1, o que sugere que a incorporação das nanocargas tornam o material mais sensível a mudança de temperatura. Outro fator a ser considerado é que a interface BP-PAEK possa ser responsável por essa variação, uma vez que as propriedades térmicas são diretamente

influenciadas por esse fator (KOCHETOV *et al.*, 2011). A partir da análise dos valores a 25°C, verifica-se uma variação em relação a A1 de 4,9%, 7,6% e 0,8% para os laminados A1BP, A2BP e A3BP, respectivamente. Dessa forma, observa-se que as amostras nanoestruturadas A1BP e A2BP apresentaram valores superiores de condutividade térmica, o que indica que essas estruturas favoreceram a propagação dos fônons na direção avaliada, ainda que de forma discreta. Os principais valores dessa caracterização na temperatura ambiente (25°C) se encontram listados na Tabela 18.

Em vista dos mecanismos de condução térmica dos materiais constituintes do compósito, é possível concluir que a contribuição dos elétrons na condutividade térmica, que pode acontecer pela presença dos MWCNTs incorporados, é irrelevante na direção através do plano, uma vez que não houve a formação de um caminho condutor no sentido analisado, comportamento similar ao apresentado na condutividade elétrica (BURGER *et al.*, 2016). Os resultados obtidos são esperados, pois a literatura mostra que a condutividade térmica é uma propriedade influenciada pelo acréscimo de nanopartículas condutoras, de modo que uma porcentagem muito elevada de carga é necessária para que uma mudança significativa ocorra, comportamento já reportado por Ha *et al.*, (2013). De acordo com o autor, foi observado uma mudança significativa na condutividade térmica através do plano de um compósito de grafite (condutor – 800 W/m.K) e LCP (*liquid crystal polymer* – isolante - 0,2W/m.K) só a partir de um acréscimo de 40% em massa de carga.

A Figura 53 (b) e (c) apresenta os valores de difusividade térmica e calor específico do material nas temperaturas avaliadas. É possível notar uma tendência comum de diminuição da difusividade e aumento do calor específico em função da temperatura. Vale ressaltar que o comportamento de diminuição na difusividade, para A1BP, é mais discreto, até 8% menor em relação as outras amostras, o que justifica os resultados de condutividade anteriormente apresentados. Por fim, de maneira análoga ao comportamento da caracterização elétrica, a incorporação dos BPs nos laminados de PAEK/FV não alterou significativamente a condutividade térmica através do plano. A partir do cálculo de regra das misturas, pode-se observar que os resultados não são próximos, mesmo assim, é evidente que o PAEK e a fibra de vidro são os principais responsáveis pela condutividade térmica resultante no compósito uma vez que os filmes de *MWCNTs* pouco influenciaram nos resultados dos laminados.

Figura 53 - Gráfico de resistência elétrica AC em função da frequência para as amostras A1BP, A2BP, A3BP e PAEK puro através do plano (a) e no plano (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

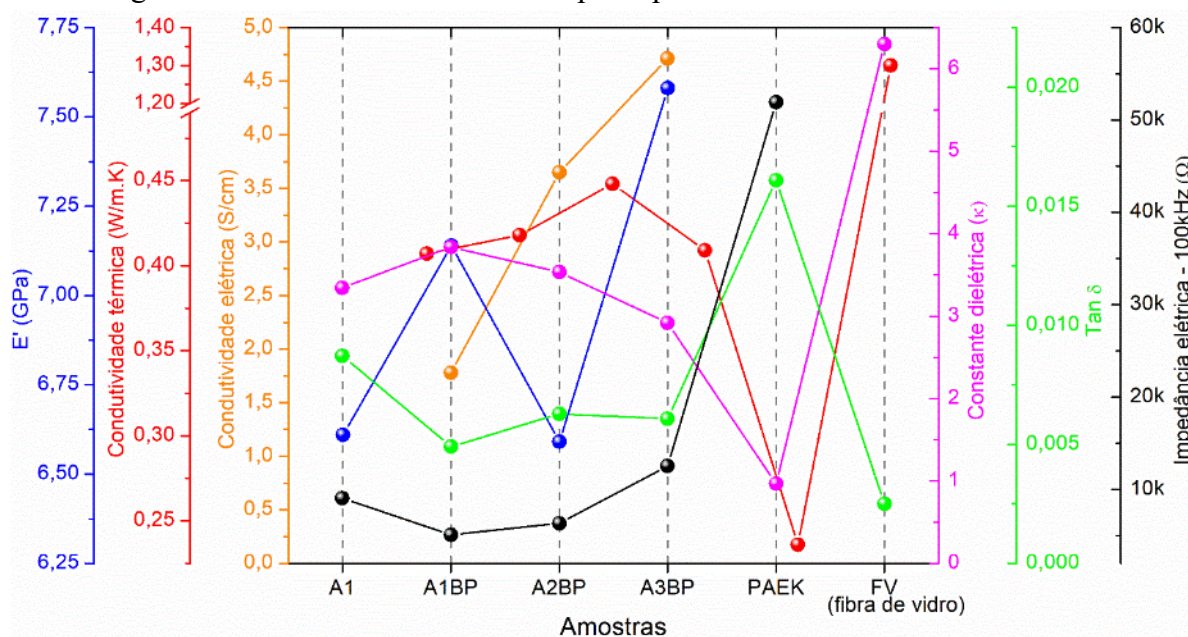
Tabela 18 - Valores das propriedades térmicas para as amostras e materiais.

Propriedades (25°C)	PAEK puro	Fibra de vidro (E)	PEAK/FV (A1)	PEAK/FV/ BP (A1BP)	PEAK/FV/ BP (A2BP)	PEAK/FV/ BP (A3BP)
Calor específico (J/g.K)	0,961	-	0,823	0,866	0,866	0,866
Difusividade térmica (mm²/s)	0,183	-	0,236	0,245	0,262	0,239
Condutividade térmica (W/m.K)	0,233	1,3	0,406	0,426	0,437	0,234

Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma a comparar e resumir os principais resultados obtidos nesta dissertação, observa-se a Figura 54 que apresenta um compilado com as principais propriedades avaliadas. A partir dos dados obtidos, é possível classificar o material como multifuncional devido a incorporação de *buckypapers* de nanotubos de carbono. A multifuncionalidade é uma característica altamente desejável, o que permite uma grande aplicabilidade em diversos setores da indústria do laminado de PAEK/FV/BP.

Figura 54 - Gráfico com resumo dos principais resultados obtidos no trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas relacionadas a produção e caracterização dos *buckypapers* e dos compósitos nanoestruturados mostram que os parâmetros de processamentos aplicados a manufatura dos BP foram satisfatórios para a execução deste trabalho, tanto na avaliação morfológica quanto em sua homogeneidade, apresentando boa distribuição dos MWCNT nos filmes produzidos. Quanto aos valores de resistividade elétrica obtidos, constatou-se que os *buckypapers* produzidos apresentaram valores condizentes aos encontrados na literatura. Outros pontos a serem destacados são:

- Os parâmetros de processamento para a produção dos laminados por compressão a quente foram adequados ao trabalho, uma vez que os compósitos obtidos apresentaram uma boa consolidação entre as camadas. Tal resultado pode ser observado a partir das imagens de ultrassom, microscopia óptica e análise de fração volumétrica. Já para as amostras A1BP, A2BP e A3BP observou-se uma dificuldade na permeabilidade do polímero nos BPs, apresentado vazios na interface entre os dois constituintes e até mesmo vazios ao longo da seção transversal do compósito;
- As observações do ultrassom foram úteis para o corte e preparo das amostras para as análises de condutividade, selecionando a área mais integrada das amostras. Apesar do ultrassom não ter a sensibilidade adequada para o laminado A3BP, foram coletados resultados satisfatórios para as amostras A1BP e A2BP;
- Os testes preliminares dos parâmetros de processo e de produção dos *buckypapers* e compósitos visaram garantir a confecção de laminados bem consolidados, evitando possíveis erros de medição nos resultados de condutividade elétrica e térmica devido a presença de vazios, aglomerados, entre outros defeitos. No entanto, observou-se que a presença dos BPs influenciou diretamente nos resultados de processamento dos laminados, pois a matriz termoplástica não permeou satisfatoriamente nos BPs, comprometendo a interface em alguns pontos;
- Os *buckypapers* não influenciaram significativamente os resultados de TGA, uma vez que demonstraram alteração irrisória na porcentagem de resíduo a 900°C. A temperatura inicial de degradação (T_i) foi reduzida para A1BP e A2BP e aumentada para A3BP, de modo que essas alterações estão diretamente relacionadas a adesão entre BP-PAEK, influenciando a estabilidade térmica dos laminados, porém, não de forma significativa;
- A temperatura de transição vítrea (T_g), observada na análise de DMA não apresentou alteração significativa devido a incorporação das nanocargas na forma de filme. Já o módulo de armazenamento (E') indicou um enrijecimento do compósito para A1BP e

principalmente A3BP com a presença dos MWCNTs, demonstrando que nessas arquiteturas os BPs restringiram o movimento da cadeia polimérica. Outro ponto avaliado pela tangente de perda (tangente delta) é a adesão entre os componentes, que mostrou ser menos rígida para A3BP devido ao valor de pico ser mais intenso comparado as outras amostras. Portanto, os nanotubos de carbono e a arquitetura influenciaram nas propriedades viscoelásticas do compósito;

- O valor médio da condutividade elétrica avaliada pelo método de 4 pontas para os BPs individuais foi de $9,061 \pm 1,276$ S/cm. Além disso, foi observado a tendência de que, quanto maior a espessura do *buckypaper*, menor o valor da condutividade elétrica. Tal comportamento sugere que filmes menos expressos apresentam menos contatos entre os nanotubos, reduzindo a condutividade do material;

- Os laminados nanoestruturados (A1BP, A2BP e A3BP) apresentaram um comportamento de anisotropia elétrica. As amostras na direção no plano se comportam como semicondutoras, apresentando valores de condutividade de 1,78 (A1BP) a 4,71 S/cm (A3BP). Já através do plano se comportam como dielétrico. Além disso, os *buckypapers* não interferiram significativamente na impedância elétrica, constante dielétrica e na $\tan \delta$. Nesse aspecto a regra das misturas (fibra-matriz) foi um meio interessante de prever o comportamento do compósito;

- A interface *buckypaper* e a matriz termoplástica mostrou influência significativa na condutividade elétrica das amostras. Dessa forma, os laminados que continham os BPs de maior espessura aparentemente foram pouco permeados pelo PAEK apresentando maiores valores de condutividade elétrica (no plano). Conclui-se, portanto, que quanto mais permeável o BP, melhor a interação na interface, indicando um possível isolamento dos nanotubos;

- A condutividade térmica também não foi afetada pela presença dos MWCNTs, mostrando uma alteração de até 7,6% em relação a amostra padrão (0,406 W/m.K). A regra da mistura não conseguiu prever o comportamento dos compósitos, mesmo assim PAEK e fibra de vidro são os principais responsáveis pelo desempenho térmico dos laminados;

- A partir da avaliação dos resultados de condutividade térmica e elétrica, pode-se constatar que os valores obtidos nas temperaturas de 25 a 125°C não apresentaram alterações significativas para nenhuma das propriedades citadas. Além disso, os resultados evidenciaram que os mecanismos de ambas as conduções são distintos e são impactados de forma diferente pela presença dos BPs.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Observando a proposta deste trabalho e a tendência observada na literatura pode ser sugerido como trabalhos futuros relacionado ao tema desta dissertação:

- Complementar o estudo com análises de DSC de acordo com a norma ASTM E1952 para medição do calor específico das amostras, obtendo um valor mais preciso na condutividade térmica. Além disso, é recomendado a utilização de um equipamento específico para medição de resistência DC para amostras altamente resistivas;
- Avaliar por meio de outras técnicas a interface entre MWCNT e PAEK e a permeabilidade dos BPs produzidos, visando fundamentar melhor a relação de causa e efeito entre interface e condutividade elétrica para os materiais;
- Avaliar o alinhamento dos nanotubos e a influência nas propriedades de condutividade do BP;
- Confecção de amostras de BPs de outras nanopartículas como grafeno, óxido de grafeno, além de estudar a variação da espessura para diferentes aplicações multifuncionais como *self-sensing*;
- Avaliar e propor modelos teóricos para previsão de valores de condutividade elétrica e térmica em compósitos com BPs;

REFERÊNCIAS

- ADAK, B.; JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. Polyurethane/functionalized-graphene nanocomposite films with enhanced weather resistance and gas barrier properties. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 176, n. July, p. 107303, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107303>. Acesso em: 19 mar. 2021.
- AGILENT TECHNOLOGIES. **Agilent impedance measurement handbook: a guide to measurement technology and techniques**. 4th ed. Santa Clara: [s. n.], 2013.
- AIJAZ, M. O.; KARIM, M. R.; ALHARBI, H. F.; ALHARTHI, N. H. Novel optimised highly aligned electrospun PEI-PAN nanofibre mats with excellent wettability. **Polymer**, Londres, v. 180, n. July, p. 121665, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121665>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- ALEMOUR, B.; BADRAN, O.; HASSAN, M. R. A review of using conductive composite materials in solving lightening strike and ice accumulation problems in aviation. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 11, p. 1–23, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5028/jatm.v11.1022>. Acesso em: 21 mar. 2021.
- ALIEV, A. E.; LIMA, M. H.; SILVERMAN, E. M.; BAUGHMAN, R. H. Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: Radiation losses and quenching of phonon modes. **Nanotechnology**, Bristol, v. 21, n. 3, 2010. Acesso em: 22 mar. 2021.
- ARIF, M. F.; ALHASHMI, H.; VARADARAJAN, K. M.; KOO, J. H.; HART, A. J.; KUMAR, S. Multifunctional performance of carbon nanotubes and graphene nanoplatelets reinforced PEEK composites enabled via FFF additive manufacturing. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 184, p. 107625, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107625>. Acesso em: 19 mar. 2021.
- ARIGBABOWO, O. K.; TATE, J. S. Additive manufacturing of polyamide nanocomposites for electrostatic charge dissipation applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, Amsterdã, v. 271, n. April, p. 115251, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115251>. Acesso em: 22 mar. 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3171**: Standard test methods for constituent content of composite materials. West Conshohocken: ASTM, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C177**: Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate. West Conshohocken: ASTM, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1461**: Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. West Conshohocken: ASTM, 2012.
- BARBOSA, L. C. M.; SOUZA, S. D. B. de; BOTELHO, E. C.; CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C. Fractographic study of welded joints of carbon fiber/PPS composites tested in lap shear. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v. 93, n. November 2017, p. 172–182, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.07.007>. Acesso em: 24 mar. 2021.

BAUHOFER, W.; KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 69, n. 10, p. 1486–1498, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>. Acesso em: 15 jun. 2021. Acesso em: 23 set. 2020.

BOUCHARD, J.; CAYLA, A.; DEVAUX, E.; CAMPAGNE, C. Electrical and thermal conductivities of multiwalled carbon nanotubes-reinforced high performance polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 86, p. 177–184, 2013. Acesso em: 29 mar. 2021.

BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H.; VOIT, B. **Polymer synthesis: theory and practice**. 5th ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-28980-4>. Acesso em: 14 jun. 2020.

BURGER, N.; LAACHACHI, A.; FERRIOL, M.; LUTZ, M.; TONIAZZO, V.; RUCH, D. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory. **Progress in Polymer Science**, Londres, v. 61, p. 1–28, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001>. Acesso em: 13 jun. 2020.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais - uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2021. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521632375/>. Acesso em: 13 maio 2020.

CAMPBELL, F. C. **Structural composite materials**. Ohio: ASM International, 2010.

CAMPOS, M. C.; SOUFEN, C. A.; SANDER, C. A.; IMAIZUMI, M.; BRANDINO, T. L. S. Caracterização da degradação superficial da interface reforço – Matriz de materiais compósitos poliméricos. **Revista Ciência e Tecnologia**, Campinas, v. 19, n. 34, p. 63–67, 2016.

CAO, Y.; WU, Z.; SU, Y.; XU, Z. Aircraft flight characteristics in icing conditions. **Progress in Aerospace Sciences**, Oxford, v. 74, p. 62–80, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.paerosci.2014.12.001>. Acesso em: 13 jun. 2020.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. New York: Springer Science+Business Media, LCC, 2007.

CHANG, C. Y.; PHILLIPS, E. M.; LIANG, R.; TOZER, S. W.; WANG, B.; ZHANG, C.; CHIU, H. T. Alignment and properties of carbon nanotube buckypaper/liquid crystalline polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 128, n. 3, p. 1360–1368, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.38209>. Acesso em: 29 set. 2020

CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**. 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2019.

CHEN, H.; GINZBURG, V. V.; YANG, J.; YANG, Y.; LIU, W.; HUANG, Y.; DU, L.; CHEN, B. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. **Progress in Polymer Science**, Londres, v. 59, p. 41–85, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001>. Acesso em: 14 ago. 2020.

CHIU, F. C.; KAO, G. F. Polyamide 46/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with enhanced thermal, electrical, and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 208–218, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X11003496>. Acesso em: 10 nov. 2021.

CHU, H.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; LENG, J. Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing. **Carbon**, Oxford, v. 66, p. 154–163, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.053>. Acesso em: 31 jan. 2022.

CHUNG, D. D. L. A review of multifunctional polymer-matrix structural composites. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 160, n. March 2018, p. 644–660, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.117>. Acesso em: 31 jan. 2022.

CORNING, O. **E-Glass fiber, Generic**, [s. l.] [1994]. Disponível em: <https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=d9c18047c49147a2a7c0b0bb1743e812&ckck=1>. Acesso em: 13 jun. 2022.

COSTA, R. G. F.; DE OLIVEIRA, J. E.; DE PAULA, G. F.; DE PICCIANI, P. H. S.; DE MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 170–177, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200012&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 14 jun. 2020.

DEHOFF, R. **Thermodynamics in materials science**. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; ASHRAFI, B.; NAFFAKH, M.; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; JOHNSTON, A.; SIMARD, B.; MARTÍNEZ, M. T.; GÓMEZ-FATOU, M. A. Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. **Carbon**, Oxford, v. 49, n. 8, p. 2817–2833, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311001874>. Acesso em: 13 jun. 2021.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; GUAN, J.; SIMARD, B.; GÓMEZ-FATOU, M. A. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: I - Structure, thermal stability and crystallization behaviour. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 43, n. 6, p. 997–1006, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.002>. Acesso em: 14 jun. 2021.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; GUAN, J.; SIMARD, B.; GÓMEZ-FATOU, M. A. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: II - Mechanical properties, electrical and thermal conductivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 43, n. 6, p. 1007–1015, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.003>. Acesso em: 14 jun. 2021.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; MARCO, C.; ELLIS, G. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/poly(phenylene sulphide) composites incorporating polyetherimide and inorganic fullerene-like nanoparticles. **Composites Part A: Applied**

Science and Manufacturing, Oxford, v. 43, n. 4, p. 603–612, 2012. Acesso em: 25 jul. 2021

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; MARCO, C.; ELLIS, G.; GÓMEZ-FATOU, M. A. High-performance nanocomposites based on polyetherketones. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 57, n. 7, p. 1106–1190, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.003>. Acesso em: 29 set. 2020.

DONATELLA, D.; SILVESTRE, C.; CIMMINO, S.; MARRA, A.; PEZZUTO, M. Processing, structure, and morphology in polymer nanocomposites. *In*: GUO, Qipeng (org.). **Polymer morphology: principles, characterization, and processing**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016. p. 374–396. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118892756.ch20>. Acesso em: 13 maio 2020.

DU, J.; ZHAO, L.; ZENG, Y.; ZHANG, L.; LI, F.; LIU, P.; LIU, C. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. **Carbon**, Oxford, v. 49, n. 4, p. 1094–1100, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.013>. Acesso em 14 jun. 2022.

FENG, Y.; HU, J.; XUE, Y.; HE, C.; ZHOU, X.; XIE, X.; YE, Y.; MAI, Y. W. Simultaneous improvement in the flame resistance and thermal conductivity of epoxy/Al₂O₃ composites by incorporating polymeric flame retardant-functionalized graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 5, n. 26, p. 13544–13556, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118892756.ch20>. Acesso em: 25 jul. 2022.

FERREIRA, M.; DA RÓZ, A. L.; LEITE, F. de L.; OLIVEIRA JR., O. N. **Grandes áreas da nanociência: princípios e aplicações**, v. 2. Rio de Janeiro: Elsevier Editora, 2015. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595153349/>. Acesso em: 25 out. 2020.

FERREIRA, M.; DA RÓZ, A. L.; LEITE, F. de L.; OLIVEIRA JR., O. N. **Nanoestruturas: princípios e aplicações**, v. 1. Rio de Janeiro: GEN LTC, 2014.

FERREIRA, A. D. B. L.; NÓVOA, P. R. O.; MARQUES, A. T. Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review. **Composite Structures**, Londres, v. 151, p. 3–35, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263822316000416>. Acesso em: 07 jun. 2021.

FIGLIORE, V.; CALABRESE, L. Effect of stacking sequence and sodium bicarbonate treatment on quasi-static and dynamic mechanical properties of flax/jute epoxy-based composites. **Materials**, Basel, v. 12, n. 9, p. 1–18, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/9/1363>. Acesso em: 14 jun. 2022.

FRANCIS, S. **3D filament winding enables vehicle seating concept**. Cincinnati: Composites World, 2019. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/3d-filament-winding-enables-vehicle-seating-concept>. Acesso em: 10 set. 2021.

GARDINER, G. **PEEK vs. PEKK vs. PAEK and Continuous Compression Molding**. Cincinnati: Composites World, 2018. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/peek-vs-pekk-vs-paek-and-continuous-compression-molding>. Acesso em: 10 set. 2021.

GARDINER, G. **The evolution of additive composites**. Cincinnati: Composites World, 2021. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/the-evolution-of-additive-composites>. Acesso em: 10 set. 2021.

GAY, D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. **Composite materials: design and applications**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003.

GIOVEDI, C.; MARINUCCI, G.; ROUSE, P. R.; CLAUDIO, A. L. L. Determinação das frações volumétricas de compósito de fibra de carbono e matriz epóxi por diferentes metodologias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. **Anais [...]**. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/17452>. Acesso em: 17 dez. 2021.

GUO, X.; LU, Y.; SUN, Y.; WANG, J.; LI, H.; YANG, C. Effect of sizing on interfacial adhesion property of glass fiber-reinforced polyurethane composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Londres, v. 37, n. 5, p. 321–330, 2018. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684417744664>. Acesso em: 07 jun. 2021.

HA, S. M.; LEE, H. L.; LEE, S. G.; KIM, B. G.; KIM, Y. S.; WON, J. C.; CHOI, W. J.; LEE, D. C.; KIM, J.; YOO, Y. Thermal conductivity of graphite filled liquid crystal polymer composites and theoretical predictions. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 88, p. 113–119, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.08.022>. Acesso em: 23 set. 2021.

HAGGENMUELLER, R.; GUTHY, C.; LUKES, J. R.; FISCHER, J. E.; WINEY, K. I. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Thermal and electrical conductivity. **Macromolecules**, Washington, v. 40, n. 7, p. 2417–2421, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma0615046>. Acesso em: 08 dez. 2021.

HAGHGOO, M.; ANSARI, R.; HASSANZADEH-AGHDAM, M. K.; NANKALI, M. Analytical formulation for electrical conductivity and percolation threshold of epoxy multiscale nanocomposites reinforced with chopped carbon fibers and wavy carbon nanotubes considering tunneling resistivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 126, n. September, p. 105616, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105616>. Acesso em: 12 dez. 2020.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdã, v. 11, n. 8, p. 1165–1188, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>. Acesso em: 16 dez. 2021.

HAN, J. H.; ZHANG, H.; CHEN, M. J.; WANG, D.; LIU, Q.; WU, Q. L.; ZHANG, Z. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber/epoxy laminates. **Carbon**, Oxford, v. 94, p. 101–113, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.026>. Acesso em: 15 dez. 2021.

HUANG, Z.; LI, G. Investigation on impact toughness and wear resistance of nanocomposite Al₂O₃/WC-Co hammer bit teeth. **Engineering Failure Analysis**, Oxford, v. 80, n. May, p. 272–277, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.06.040>. Acesso em: 13 maio 2022.

HUSSAIN, A. R. J.; ALAHYARI, A. A.; EASTMAN, S. A.; THIBAUD-ERKEY, C.; JOHNSTON, S.; SOBKOWICZ, M. J. Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 113, p. 1118–1127, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.041>. Acesso em: 13 maio 2022.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Londres, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/354056a0>. Acesso em: 16 nov. 2020.

JAN, R.; HABIB, A.; AKRAM, M. A.; AHMAD, I.; SHAH, A.; SADIQ, M.; HUSSAIN, A. Flexible, thin films of graphene-polymer composites for EMI shielding. **Materials Research Express**, Bristol, v. 4, n. 3, 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa6351>. Acesso em: 29 set. 2021.

JESSON, D. A.; WATTS, J. F. The interface and interphase in polymer matrix composites: Effect on mechanical properties and methods for identification. **Polymer Reviews**, Nova Iorque, v. 52, n. 3–4, p. 321–354, 2012. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2012.710288>. Acesso em: 19 mar. 2022.

JILES, D. **Introduction to the electronic properties of materials**. 2nd ed. Cheltenham: Nelson Thornes Ltd, 2001.

KASSIM, S. A. E.; ACHOUR, M. E.; COSTA, L. C.; LAHJOMRI, F. Modelling the DC electrical conductivity of polymer/carbon black composites. **Journal of Electrostatics**, Amsterdã, v. 72, n. 3, p. 187–191, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2014.02.002>. Acesso em: 14 jul. 2021.

KEITH, J. M.; KING, J. A.; BARTON, R. L. Electrical conductivity modeling of carbon-filled liquid-crystalline polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 102, n. 4, p. 3293–3300, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.24748>. Acesso em: 7 jan. 2022.

KHAN, F.; KAUSAR, A.; SIDDIQ, M. Polyvinylchloride intercalated poly(ethylene glycol)-modified-multi-walled carbon nanotube buckypaper composites via resin-infiltration technique. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, Londres, v. 32, n. 3, p. 217–238, 2016. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/8756087915589207>. Acesso em: 29 mar. 2022.

KHAN, Z. U.; KAUSAR, A.; ULLAH, H. A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, Nova Iorque, v. 55, n. 6, p. 559–581, 2016. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03602559.2015.1098693>. Acesso em: 7 mar. 2021.

KOCHETOV, R.; KOROBKO, A. V.; ANDRITSCH, T.; MORSHUIS, P. H. F.; PICKEN, S. J.; SMIT, J. J. Modelling of the thermal conductivity in polymer nanocomposites and the impact of the interface between filler and matrix. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 44, n. 39, 2011. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/44/39/395401>. Acesso em: 2 ago. 2020.

KUMAR, R.; RANI, M.; ZAFAR, S. Influence of stacking sequence on impact strength/hardness of CF/GF hybrid composites fabricated by VARIMC technique. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 45, p. 4666–4670, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.114>. Acesso em: 4 out. 2021.

KUMAR, V.; SHARMA, S.; PATHAK, A.; SINGH, B. P.; DHAKATE, S. R.; YOKOZEKI, T.; OKADA, T.; OGASAWARA, T. Interleaved MWCNT buckypaper between CFRP laminates to improve through-thickness electrical conductivity and reducing lightning strike damage. **Composite Structures**, Londres, v. 210, n. November 2018, p. 581–589, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.11.088>. Acesso em: 7 jun. 2021.

KWON, Y. J.; KIM, Y.; JEON, H.; CHO, S.; LEE, W.; LEE, J. U. Graphene/carbon nanotube hybrid as a multi-functional interfacial reinforcement for carbon fiber-reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 122, p. 23–30, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.005>. Acesso em: 2 out. 2020.

KWON, S. Y.; KWON, I. M.; KIM, Y. G.; LEE, S.; SEO, Y. S. A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena. **Carbon**, Oxford, v. 55, p. 285–290, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312010305>. Acesso em: 29 nov. 2021.

LAPA, A.; CRESSWELL, M.; JACKSON, P.; BOCCACCINI, A. R. Phosphate glass fibres with therapeutic ions release capability—a review. **Advances in Applied Ceramics**, Oxford, v. 119, n. 1, p. 1–14, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1564413>. Acesso em: 25 out. 2020.

LI, Z.; PARK, J. G.; LIANG, Z. High-Performance Multifunctional Thermoplastic Composites Enhanced by Aligned Buckypaper. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, v. 18, n. 8, p. 1460–1468, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adem.201600130>. Acesso em: 14 jun. 2022.

LI, A.; ZHANG, C.; ZHANG, Y. F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications. **Polymers**, Basel, v. 9, n. 9, p. 1–17, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/9/9/437>. Acesso em: 25 jul. 2022.

LIU, L.; WU, J.; ZHOU, Y. Enhanced delamination initiation stress and monitoring sensitivity of quasi-isotropic laminates under in-plane tension by interleaving with CNT buckypaper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 89, p. 10–17, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.006>. Acesso em: 10 maio 2022.

LOPES, P. E.; VAN HATTUM, F.; PEREIRA, C. M. C.; NÓVOA, P. J. R. O.; FORERO, S.; HEPP, F.; PAMBAGUIAN, L. High CNT content composites with CNT Buckypaper and epoxy resin matrix: Impregnation behaviour composite production and characterization. **Composite Structures**, Londres, v. 92, n. 6, p. 1291–1298, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.11.003>. Acesso em: 10 maio 2021.

LU, X.; NAUTIYAL, P.; BUSTILLOS, J.; LOGANATHAN, A.; ZHANG, C.; CHEN, Y.; BOESL, B.; AGARWAL, A. Hydroxylated boron nitride nanotube-reinforced polyvinyl alcohol nanocomposite films with simultaneous improvement of mechanical and thermal properties. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 41, n. 12, p. 5182–5194, 2020. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.25785>. Acesso em: 7 jun. 2022.

MA, P. C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>. Acesso em: 14 jun. 2021.

MAHESH, K. V.; BALANAND, S.; RAIMOND, R.; PEER MOHAMED, A.; ANANTHAKUMAR, S. Polyaryletherketone polymer nanocomposite engineered with nanolaminated Ti₃SiC₂ ceramic fillers. **Materials and Design**, Londres, v. 63, p. 360–367, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.034>. Acesso em: 25 out. 2020.

MARIAM, M.; AFENDI, M.; ABDUL MAJID, M. S.; RIDZUAN, M. J. M.; SULTAN, M. T. H.; JAWAID, M.; GIBSON, A. G. Hydrothermal ageing effect on the mechanical behaviour and fatigue response of aluminium alloy/glass/epoxy hybrid composite single lap joints. **Composite Structures**, Londres, v. 219, n. March, p. 69–82, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.03.078>. Acesso em: 25 out. 2021.

MARSDEN, A. J.; PAPAGEORGIOU, D. G.; VELLÉS, C.; LISCIO, A.; PALERMO, V.; BISSETT, M. A.; YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A. Electrical percolation in graphene – polymer composites. **2D Materials**, Bristol, v. 5, n. 3, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aac055>. Acesso em: 14 jun. 2021.

MARTINS-JÚNIOR, P. A.; ALCÂNTARA, C. E.; RESENDE, R. R.; FERREIRA, A. J. Carbon Nanotubes: Directions and Perspectives in Oral Regenerative Medicine. **Journal of Dental Research**, Thousand Oaks, v. 92, n. 7, p. 575–583, 2013. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0022034513490957>. Acesso em: 17 dez. 2021.

MASASI, J. M.; DAO, B. N.; DELL'OLIO, C.; SWAN, S. R.; ISSADAZE, S.; WIGGINS, J. S.; VARLEY, R. J. Polyaryletherketone (PAEK) thermoplastic composites via in-situ ring opening polymerisation. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 201, n. November 2020, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353820323241>. Acesso em: 25 jul. 2022.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, 2016. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521210795/>. Acesso em: 25 jul. 2020.

NETZSCH. **Definição de condutividade térmica**. Selb: Netzsch Proven Excellence, [s. d.]. Disponível em: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/landing-pages/definicao-de-condutividade-termica>. Acesso em: 24 jan. 2022.

PARK, J. G.; CHENG, Q.; LU, J.; BAO, J.; LI, S.; TIAN, Y.; LIANG, Z.; ZHANG, C.; WANG, B. Thermal conductivity of MWCNT/epoxy composites: The effects of length, alignment and functionalization. **Carbon**, Oxford, v. 50, n. 6, p. 2083–2090, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.046>. Acesso em: 19 mar. 2022.

PATEL, P.; HULL, T. R.; MCCABE, R. W.; FLATH, D.; GRASMEDER, J.; PERCY, M. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. **Polymer Degradation and Stability**, Londres, v. 95, n. 5, p. 709–718, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.024>. Acesso em:

22 ago. 2021.

PATEL, P.; STEC, A. A.; HULL, T. R.; NAFFAKH, M.; DIEZ-PASCUAL, A. M.; ELLIS, G.; SAFRONAVA, N.; LYON, R. E. Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites. **Polymer Degradation and Stability**, Londres, v. 97, n. 12, p. 2492–2502, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012002741>. Acesso em: 22 ago. 2021.

PAUL, R.; DAI, L. Interfacial aspects of carbon composites. **Composite Interfaces**, Oxford, v. 25, n. 5–7, p. 539–605, 2018. Disponível em: <http://doi.org/10.1080/09276440.2018.1439632>. Acesso em: 23 jul. 2020.

PETERS, S. T. **Handbook of composites**. London: Chapman & Hall, 1998.

PITCHAN, M. K.; BHOWMIK, S.; BALACHANDRAN, M.; ABRAHAM, M. Process optimization of functionalized MWCNT/polyetherimide nanocomposites for aerospace application. **Materials and Design**, Londres, v. 127, n. December 2016, p. 193–203, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.081>. 7 jun. 2020.

POOMARIMUTHUKUMAR, G.; SIVA, I. Effect of filler incorporation on the flammability of basalt/epoxy hybrid composite. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 45, p. 7113–7116, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.007>. Acesso em: 29 mar. 2021.

PROSOFKY DE ARAUJO, G.; DONADON, M. V.; SALERNO, G.; SALES, R. de C. M. Temperature Effects on the Mechanical Behaviour of PAEK Thermoplastic Composites Subjected to High Strain Rates Under Compression Loading. **Composite Structures**, Londres, v. 261, n. November 2020, p. 113299, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113299>. Acesso em: 19 mar. 2021.

RADZUAN, N. A. M.; SULONG, A. B.; SAHARI, J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, Londres, v. 42, n. 14, p. 9262–9273, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915310296>. Acesso em: 13 mar. 2021.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; BANDEIRA, C. F. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. **Polimeros**, São Carlos, v. 27, n. 3, p. 247–255, 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282017000300247&lng=en&tlng=en. Acesso em: 19 mar. 2020.

RIBEIRO, B.; SANTOS, L.; SANTOS, A.; COSTA, M.; BOTELHO, E. Thermal decomposition kinetic study of multiwalled carbon nanotube buckypaper-reinforced poly(ether-imide) composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, Londres, v. 32, n. 1, p. 62–75, 2019. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705717744827>. Acesso em: 15 maio 2020.

ROJAS, J. A.; ARDILA-RODRÍGUEZ, L. A.; DINIZ, M. F.; GONÇALVES, M.; RIBEIRO, B.; REZENDE, M. C. Optimization of Triton X-100 removal and ultrasound probe parameters

in the preparation of multiwalled carbon nanotube buckypaper. **Materials and Design**, Londres, v. 166, p. 107612, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107612>. Acesso em: 16 maio 2020.

ROJAS, J. A.; RIBEIRO, B.; REZENDE, M. C. Influence of serrated edge and rectangular strips of MWCNT buckypaper on the electromagnetic properties of glass fiber/epoxy resin composites. **Carbon**, Oxford, v. 160, p. 317–327, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622320300361>. Acesso em: 16 maio 2020.

ROY, N.; SENGUPTA, R.; BHOWMICK, A. K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Londres, v. 37, n. 6, p. 781–819, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.002>. Acesso em: 13 maio 2021.

RUSCHAU, G. R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R. E. Resistivities of conductive composites. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 72, n. 3, p. 953–959, 1992. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.352350>. Acesso em 14 jun. 2022.

SABIC. **ULTEM™ Resin 1000**. Riyadh: Sabic, [2015]. Disponível em: <https://sabic.com/en/products/specialties/ultem-resin-family-of-high-heat-solutions/ultem-resin?grade=1000>. Acesso em: 13 maio 2020.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; LI, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, Oxford, v. 35, n. 7, p. 837–867, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002>. Acesso em : 14 jun. 2021.

SANDEEP, B.; NEITHISH BHARADWAJ, P.; AHAMED, Z.; ARVIND, R. Development and mechanical characterizations of Kevlar/C-glass epoxy hybrid composites. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 46, n. 18, p. 9092–9095, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.394>. Acesso em: 20 ago. 2020.

SANTOS, L. F. de P. **Avaliação da resistência à fadiga de compósitos nanoestruturados de PEI/nanotubos de carbono/fibras de carbono com aplicação aeronáutica**. Orientadora: Michelle Leali Costa. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica na área de materiais) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/153435>. Acesso em: 15 dez. 2020.

SANTOS, L. F. de P.; ALDERLIESTEN, R.; KOK, W.; RIBEIRO, B.; DE OLIVEIRA, J. B.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. The influence of carbon nanotube buckypaper/poly (ether imide) mats on the thermal properties of poly (ether imide) and poly (aryl ether ketone)/carbon fiber laminates. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 116, n. February, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963521001849>. Acesso em: 19 mar. 2021.

SATO, D. M.; GUERRINI, L. M.; DE OLIVEIRA, M. P.; HEIN, L. R. D. O.; BOTELHO, E. C. Production and characterization of polyetherimide mats by an electrospinning process. **Materials Research Express**, Bristol, v. 5, n. 11, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aadd85>. Acesso em: 19 mar. 2021.

SHAO, Y.; XU, F.; LI, W.; ZHANG, K.; ZHANG, C.; LI, R.; QIU, Y. Interfacial strength and

debonding mechanism between aerogel-spun carbon nanotube yarn and polyphenylene sulfide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 88, n. May, p. 98–105, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X16301580>. Acesso em: 15 abr. 2021.

SHI, R.; XIE, H.; ZHANG, X.; ZHAO, D.; SHI, C.; HE, C.; SHA, J.; LIU, E.; ZHAO, N. Interface modulation mechanism of alloying elements on the interface interaction and mechanical properties of graphene/copper composites. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 571, n. September 2021, p. 151314, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151314>. Acesso em: 14 jun. 2022.

SÔNEGO, M. **Efeitos de degradação e de alterações microestruturais do polímero no desempenho mecânicos estático de junstas híbridas de polieterimida (PEI) e alumínio produzidas por F-ICJ**. Orientador: Leonardo Bresciani Canto. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <http://www.bssaonline.org/content/95/6/2373%5Cnhttp://www.bssaonline.org/content/95/6/2373.short%0Ahttp://www.bssaonline.org/cgi/doi/10.1785/0120110286%0Ahttp://gji.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1093/gji/ggv142%0Ahttp://link.springer.com/10.1007/s00024-01>. Acesso em: 15 abr. 2021.

SRIVATHSAN, A.; VIJAYARAM, B.; RAMESH, R.; GOKULDASS. Investigation on Mechanical Behavior of Woven Fabric Glass/Kevlar Hybrid Composite Laminates Made of Varying Fibre Inplane Orientation and Stacking Sequence. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 4, n. 8, p. 8928–8937, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.244>. Acesso em 15 maio 2020.

SU, F.; MIAO, M. Transition of electrical conductivity in carbon nanotube/silver particle composite buckypapers. **Particuology**, [s. l.], v. 17, p. 15–21, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2014.03.004>. Acesso em:

TEXIGLASS. **Ficha técnica de tecido: roving fibra de vidro**. Vinhedo: [s. n.], 2006.

TIAN, L.; ANDERSON, I.; RIEDEMANN, T.; RUSSELL, A. Modeling the electrical resistivity of deformation processed metal-metal composites. **Acta Materialia**, Oxford, v. 77, p. 151–161, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.013>. Acesso em: 14 jun. 2021.

TORAY. **Toray Cetex ® TC1225: datasheet**. Nijverdal: [s. n.], 2020.

WANG, H.; XIE, G.; FANG, M.; YING, Z.; TONG, Y.; ZENG, Y. Electrical and mechanical properties of antistatic PVC films containing multi-layer graphene. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 79, p. 444–450, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.011>. Acesso em: 13 jun. 2021.

WU, H.; DENG, S.; SHAO, Y.; YANG, J.; QI, X.; WANG, Y. Multiresponsive Shape-Adaptable Phase Change Materials with Cellulose Nanofiber/Graphene Nanoplatelet Hybrid-Coated Melamine Foam for Light/Electro-to-Thermal Energy Storage and Utilization. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 11, n. 50, p. 46851–46863, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b16612>. Acesso em: 17 dez. 2021.

XIA, Q.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; LENG, J. Buckypaper and its composites for aeronautic

applications. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 199, n. February, p. 108231, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108231>. Acesso em: 12 dez. 2020.

XIONG, X.; ZENG, Y.; REN, R.; LIU, S.; LU, S.; CHEN, P. Preparation and thermal properties of soluble poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composites reinforced with multi-walled carbon nanotube buckypaper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 89, p. 2–9, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.06.001>. Acesso em: 13 jun. 2022.

YEH, C. **Characterization of nanotube buckypaper manufacturing process**. Orientador: Zhiyong Liang. 2004. *Thesis (Master of Science)* - Florida State University, Tallahassee, 2004. Disponível em: http://purl.flvc.org/fsu/fd/FSU_migr_etd-0420. Acesso em: 17 dez. 2021.

YU, W.; LIU, C.; FAN, S. Advances of CNT-based systems in thermal management. **Nano Research**, Beijing, v. 14, n. 8, p. 2471–2490, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s12274-020-3255-1>. Acesso em: 13 abr. 2022.

ZACHARIAH, S. A.; DAYANANDA PAI, K.; SATISH SHENOY, B. Multi-level hybridization in mitigating impact damages in advanced composites - A review on recent trends. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 46, n. 18, p. 9059–9066, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.388>. Acesso em: 13 jun. 2020.

ZAKARIA, M. R.; MD AKIL, H.; ABDUL KUDUS, M. H.; ULLAH, F.; JAVED, F.; NOSBI, N. Hybrid carbon fiber-carbon nanotubes reinforced polymer composites: A review. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 176, n. April, p. 107313, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107313>. Acesso em: 13 jun. 2020.

ZAREEI, N.; GERANMAYEH, A.; ESLAMI-FARSANI, R. The Effect of Different Configurations on the Bending and Impact Properties of the Laminated Composites of Aluminum-Hybrid Basalt and Jute Fibers-Epoxy. **Fibers and Polymers**, Dordrecht, v. 20, n. 5, p. 1054–1060, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-019-1148-2>. Acesso em: 13 jun. 2020.

ZDOBYSLAW GORAJ. An overview of the deicing and antiicing technologies with prospects for the future. In: 24th INTERNATIONAL CONGRESS OF THE AERONAUTICAL SCIENCES, 24., 2004. Yokohama. **Anais [...]**, Yokohama: [s. n.], 2004. Disponível em: https://www.icas.org/ICAS_ARCHIVE/ICAS2004/PAPERS/547.PDF. Acesso em: 7 mar. 2021.

ZHANG, X.; CRESSWELL, M. Materials for inorganic controlled release technology. In: ZHANG, X.; CRESSWELL, M. **Inorganic controlled release technology**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016. cap. 1, p. 1–16. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080999913000016>. Acesso em: 8 dez. 2021.

ZHAO, Q.; ZHANG, K.; ZHU, S.; XU, H.; CAO, D.; ZHAO, L.; ZHANG, R.; YIN, W. Review on the electrical resistance/conductivity of carbon fiber reinforced polymer. **Applied Sciences**, Basel, v. 9, n. 11, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/11/2390>. Acesso em: 19 mar. 2020.