



República Federativa do Brasil  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015016458-0 A2

(22) Data do Depósito: 08/07/2015

(43) Data da Publicação: 10/07/2018



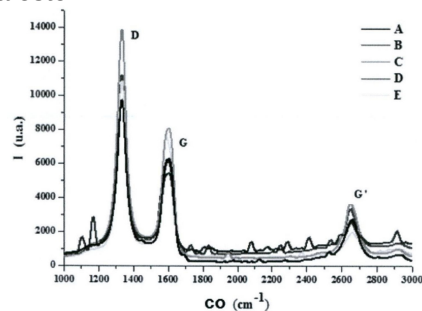
(54) **Título:** MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO DITO MATERIAL ABSORVENTE, E USO DO MATERIAL

(51) **Int. Cl.:** H01G 11/36; H01L 51/00; C08K 3/04; C08K 7/02; C08K 7/14; (...)

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) **Inventor(es):** SANDRO CAMPOS AMICO; LAÍS VASCONCELOS DA SILVA; KAMILA KUNRATH

(57) **Resumo:** MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO DITO MATERIAL ABSORVENTE, E USO DO MATERIAL A presente invenção fornece um material absorvente com propriedades para absorção de radiação eletromagnética e um processo para obtenção do material absorvente sendo compostos diferenciados com características de absorção eletromagnética na região das micro-ondas. O material absorvente da presente invenção foi obtido na forma final por moldagem por transferência de resina (RTM), na qual foram utilizados dois centros absorvedores do tipo dielétrico, nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG). Também é composto por resina e um material transparente à radiação, as fibras de vidro (FV). Assim, as se conseguiu características de material absorvedor de radiações eletromagnéticas, comumente denominados de MARE, que também são leves, apresentam elevada resistência mecânica e à corrosão, e de custo bastante reduzido comparado a materiais normalmente utilizados para este fim.



## MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO DITO MATERIAL ABSORVENTE, E USO DO MATERIAL

### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção fornece um material absorvente com propriedades para absorção de radiação eletromagnética e um processo para obtenção do material absorvente sendo compósitos diferenciados com características de absorção eletromagnética na região das micro-ondas. O material absorvente da presente invenção foi obtido na forma final por moldagem por transferência de resina (RTM), na qual foram utilizados dois centros absorvedores do tipo dielétrico, os nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG). Também é composto por resina e um material transparente, as fibras de vidro (FV). Assim, se conseguiu características de material absorvedor de radiações eletromagnéticas, às vezes denominados de MARE, que também são leves, apresentam elevada resistência mecânica e à corrosão, e de custo bastante reduzido comparado a materiais normalmente utilizados para este fim. A presente invenção se situa no campo da Engenharia de Materiais, Física e Química.

### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** Com a tendência mundial de valorização dos produtos de blindagem eletromagnética, cresce também o mercado dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), que hoje em dia são muitas vezes constituídos por polímeros aditivados com materiais com características magnéticas, por exemplo, as ferritas. Existem também os MARE feitos de compósitos poliméricos com fibras de carbono, no qual a quantidade de radiação refletida pela fibra de carbono é função da constante dielétrica dos materiais na superfície.

**[0003]** A utilização de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) tem grande valor para as indústrias civil e militar. A produção por RTM de um compósito com essas características pode viabilizar

a obtenção de produtos de baixo peso, por um processo simples, de baixo custo relativo e largamente difundido na indústria, e com capacidade de atenuar micro-ondas na faixa de frequências da banda-X.

**[0004]** Compósitos de fibra de vidro (FV) são atualmente utilizados na área de micro-ondas em estruturas protetoras de sistemas de antenas de transmissão de dados de radares. Para isto, possuem transparência na frequência de operação, sem alterar o diagrama de irradiação da antena. A característica de transparência ao radar é atribuída ao baixo valor da tangente de perda dielétrica da fibra de vidro. Embora os compósitos de fibra de vidro sejam transparentes ao radar, podem comportar-se como eficientes absorvedores de micro-ondas quando combinados com materiais de elevada perda dielétrica e/ou magnética (centro ativos), como os nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG).

**[0005]** A limitação do uso desses materiais se apresenta quando os nanotubos de carbono (NTC) e as nanoplaquetas de grafeno (NPG) são dispersos em resina epóxi, isso faz com que haja um aumento da viscosidade da resina afetando diretamente no processamento posterior do compósito, como na moldagem por transferência de resina (RTM), onde aumenta significativamente o tempo de preenchimento do molde e, por consequência, a eficiência do processo, podendo chegar a inviabilizá-lo.

**[0006]** Nesse contexto, a presente invenção se destaca por resolver o problema do uso dos materiais nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG) como centros absorvedores em conjunto com resina e fibra de vidro fornecendo um material absorvente. Também é descrito um processo para obtenção do material absorvente que são compósitos tricomponente de Epóxi/FV/NTC e Epóxi/FV/NPG.

**[0007]** A presente invenção descreve a possibilidade de depositar diretamente os nanotubos de carbono (NTC) nos tecidos de fibra de vidro (FV), sendo um processo eficiente, prático e de baixo custo, alcançando um teor de NTC no compósito final de até 4,15%, diferentemente das técnicas existentes.

Uma outra vantagem é possibilitar a produção desses compósitos em escala industrial via RTM.

**[0008]** A presente invenção também possibilita a criação de compósitos carregados com nanoplaquetas de grafeno (NPG), com alta eficiência como MARE, mesmo com baixíssima quantidade de carga, e através de uma única etapa de dispersão.

**[0009]** No âmbito patentário, foram localizados alguns documentos relevantes, mas sem antecipar a presente invenção, que estão descritos a seguir.

**[0010]** O documento WO2013105757 descreve um compósito desenvolvido para aplicação em blindagem eletromagnética que compreende resina, nanotubo de carbono, um composto de carbono, um metal, um composto de metal de superfície modificada. O presente documento difere da invenção, pois descreve uma composição compreendendo outros elementos, como também não cita um processo para sua obtenção.

**[0011]** O documento CN102807737 descreve um método de preparação de compósitos através da dispersão de nanopartículas de carbono em resina, semelhante à técnica aplicada na primeira etapa deste trabalho. No entanto, a presente invenção trata de compósitos tri-componentes, diferindo do documento anteriormente citado devido à utilização de fibras de vidro.

**[0012]** O documento CN103254572 descreve um compósito tri-componente de resina epóxi, fibras de vidro e nanoparticulados de carbono, no entanto não apresenta as propriedades para a mesma aplicação como material para absorção de radiação eletromagnética.

**[0013]** Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos apresentados na presente invenção, em sua simplicidade e disposição inovadora, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

### **Sumário da Invenção**

**[0014]** A presente invenção fornece um material com propriedades para absorção de radiação eletromagnética e um processo para obtenção do material absorvente, na qual foram utilizados dois centros absorvedores do tipo dielétrico, os nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG) que em conjunto com resina e fibras de vidro (FV) em tecido, fornece características de material absorvedor de radiações eletromagnéticas (MARE), que também são leves, apresentam elevada resistência mecânica e à corrosão, e de custo reduzido.

**[0015]** Em um aspecto, sendo, portanto, um dos objetos da presente invenção, um material absorvente estruturado em camadas contendo nanotubos de carbono (NTC) compreendendo:

- pelo menos uma camada de fibra de vidro;
- resina, preferivelmente resina epóxi;
- de 0,15% a 4,15% de nanotubos de carbono (NTC); e
- solvente.

**[0016]** É um outro objeto da presente invenção um processo para obtenção do o material absorvente contendo nanotubos de carbono (NTC) compreendendo as seguintes etapas:

- dispersar os nanotubos de carbono (NTC) em um solvente aplicando ultrassonificação;
- depositar, conforme pintura convencional, a suspensão solvente e NTC nos dois lados das fibras de vidro no formato de tecido e esperar secar;
- dispersar nanotubos de carbono (NTC) em resina pra iniciar a moldagem e após a dispersão e aplicar vácuo;
- adicionar aditivos desaerantes, agitar para homogeneizar e degasar;
- colocar as camadas na cavidade do molde;
- adicionar um agente endurecedor com agitação;
- aplicar uma pressão de injeção constante na resina sem ou com NTC;
- curar à temperatura ambiente por 24 horas e pós-curar os compósitos à temperatura de 80°C.

**[0017]** Em uma concretização, o solvente utilizado é acetona.

**[0018]** É um outro objeto da presente invenção, um material absorvente estruturado em camadas contendo nanoplaquetas de grafeno (NPG) compreendendo:

- pelo menos uma camada de fibra de vidro;
- resina, preferencialmente resina epóxi;
- 0,10% a 4,0% m/m de nanoplaquetas de grafeno (NPG); e
- um promotor de fluxo de polipropileno (PP).

**[0019]** É um outro objeto da presente invenção, um processo para obtenção do material absorvente contendo nanoplaquetas de grafeno (NPG) compreendendo as etapas de:

- dispersar as nanoplaquetas de grafeno (NPG) em resina;
- aplicar ultrassonificação pulsada;
- desaeração;
- adicionar um agente endurecedor com agitação;
- degasagem;
- estruturar em camadas espelhadas as fibras de vidro no formato de tecido;
- utilizar um promotor de fluxo de polipropileno (PP) entre as camadas;
- colocar as camadas na cavidade do molde
- colocar a resina com as NPG no molde a uma pressão constante de 0,8 bar;
- curar à temperatura ambiente por 24 horas;
- pós-curar os compósitos por 3 horas à temperatura de 80 °C.

**[0020]** Em uma concretização, é necessária pelo menos uma camada.

**[0021]** Em uma concretização, antes de utilizar o molde, é aplicado um desmoldante.

**[0022]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**[0023]** A Figura 1 mostra o Espectros Raman na faixa de 1000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  dos NTC utilizados

**[0024]** A Figura 2 mostra a microscopia óptica (MO) das suspensões de NTC em acetona/epóxi nas condições: (a) 20% Ace/0,25% NTC por 20 min a 22% Amp; (b) Adição da EP na suspensão EP/0,25% NTC por 40 min a 30% Amp; (c) Mesma suspensão após um dia.

**[0025]** A Figura 3 mostra uma concretização do processo para produção do material absorvente compreendendo nanotubos de carbono, descrevendo as etapas de rota com NTC na resina (3.1), 0,25% NTC (3.2), 20% solvente (3.3), sonificação de 22% de amplificação por 20 min (3.4), sonificação de 30% de ampliação por 30 min (3.5), adição da resina à suspensão (3.6), degaseificação a 70 °C por 1 hora com bomba de vácuo (3.7), resfriamento à temperatura ambiente (3.8), Rota sem NTC (3.8.1), resina pura (3.8.2), degaseificação sem aquecimento (3.8.3), adição de endurecedor (3.9), moldagem por RTM (3.10), cura à temperatura ambiente por 24 horas (3.11) e pós-cura dos compósitos (3.12).

**[0026]** A Figura 4 mostra a atenuação em função da frequência dos laminados de compósitos EP/FV com NTC, produzidos por RTM.

**[0027]** A Figura 5 mostra imagens obtidas por MET da morfologia das nanoplaquetas de grafeno (NPG).

**[0028]** A Figura 6 mostra um microscopia óptica (MO) da dispersão das NPG em resina epóxi: (a) antes da ultrassonificação e (b) após ultrassonificação.

**[0029]** A Figura 7 mostra a montagem das camadas de tecido.

**[0030]** A Figura 8 mostra o esquema das entradas e saídas do molde RTM sendo os pontos de injeção da resina (entrada) (8.1) com pressão positiva de 0,8 bar e os pontos de saída da resina (vácuo) (8.2) com pressão negativa 0,5 bar.

**[0031]** A Figura 9 mostra uma concretização do processo para obtenção do material absorvente contendo NPG, com as respectivas etapas: Preparação do molde (1); Preparação dos tecidos (2); Preparação da resina (3); Dispersão (4); Modelagem dos laminados (5); Cura e pós-cura (6); e Caracterização (7).

**[0032]** A Figura 10 mostra a atenuação eletromagnética nos compósitos compreendendo nanoplaquetas de grafeno (NPG), produzidos por RTM.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0033]** A presente invenção fornece um material com propriedades para absorção de radiação eletromagnética e um processo para obtenção do material absorvente, na qual foram utilizados dois centros absorvedores do tipo dielétrico, os nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG) que em conjunto com resina e fibras de vidro (FV) em tecido.

**[0034]** O material absorvente da presente invenção é estruturado em camadas que contém nanotubos de carbono (NTC) compreendendo:

- pelo menos uma camada de fibra de vidro;
- resina;
- de 0,15% a 4,15% de nanotubos de carbono (NTC); e
- solvente.

**[0035]** O processo para obtenção do o material absorvente contendo nanotubos de carbono (NTC) da presente invenção compreende as etapas de:

- dispersar os nanotubos de carbono (NTC) em um solvente aplicando ultrassonificação;
- depositar, conforme pintura convencional, a suspensão solvente e NTC nos dois lados das fibras de vidro no formato de tecido e esperar secar;
- dispersar nanotubos de carbono (NTC) em resina pra iniciar a moldagem e após a dispersão e aplicar vácuo;
- adicionar aditivos desaerantes, agitar para homogeneizar e degasar;
- colocar as camadas na cavidade do molde;
- adicionar um agente endurecedor com agitação;
- aplicar uma pressão de injeção constante na resina sem ou com NTC;



- curar à temperatura ambiente por 24 horas e pós-curar os compósitos à temperatura de 80°C.

**[0036]** O material absorvente da presente invenção é estruturado em camadas que contém nanoplaquetas de grafeno (NPG) compreendendo:

- pelo menos uma camada de fibra de vidro;
- resina;
- 0,10% a 4,0% m/m de nanoplaquetas de grafeno (NPG); e
- um promotor de fluxo de polipropileno (PP).

**[0037]** O processo para obtenção do material absorvente contendo nanoplaquetas de grafeno (NPG) da presente invenção compreende as etapas:

- dispersar as nanoplaquetas de grafeno (NPG) em resina;
- aplicar ultrassonificação pulsada;
- desaerar;
- adicionar um agente endurecedor com agitação;
- degasar;
- estruturar em camadas espelhadas as fibras de vidro no formato de tecido;
- utilizar um promotor de fluxo de polipropileno (PP) entre as camadas;
- colocar as camadas na cavidade do molde
- colocar a resina com as NPG no molde a uma pressão constante de 0,8 bar;
- curar à temperatura ambiente por 24 horas;
- pós-curar os compósitos por 3 horas à temperatura de 80°C.

**[0038]** A partir da suspensão acetona/NTC depositada sobre as FV, foi possível formar um revestimento sobre as partes mais externas do tecido de fundamental importância para as propriedades eletromagnéticas do compósito final, absorvendo grande parte das radiações na faixa de micro-ondas. Com a deposição dos NTC, o processo de RTM foi facilitado, pois foi necessário injetar somente resina pura ou resina epóxi contendo somente 0,25% de NTC.

**[0039]** O processo de obtenção do material absorvente contendo NPG possibilita a fabricação do compósito altamente eficiente como material

absorvedor de radiação eletromagnética com apenas 0,1% de NPG, através de um processo extremamente simplificado de dispersão em uma única etapa. A estrutura das camadas e do promotor de fluxo é responsável pela qualidade da absorção da radiação eletromagnética, devido ao espalhamento dos centros absorptivos dentro do laminado.

### **Exemplo 1 – Processo para obtenção do material absorvente compreendendo nanotubos de carbono**

**[0040]** Em uma concretização da invenção, os nanotubos de carbono (NTC) usados nessa concretização foram caracterizados por espectroscopia Raman, com um laser de Argônio com comprimento de onda de 514,5 nm e potência de 0,3 mW. A amostra foi analisada em cinco diferentes pontos, que apresentaram o mesmo espectro ressonante, indicando a homogeneidade da amostra. A Figura 1 mostra o espectro Raman dos NTC, na faixa de 1000-3000  $\text{cm}^{-1}$ , revelando três bandas referentes aos modos vibracionais ressonantes de primeira ordem, chamadas de bandas D, G e G'. Próximo a 1300  $\text{cm}^{-1}$  se encontra a banda D, relativa ao carbono amorfo e a defeitos físicos na estrutura dos tubos como dobramentos e vacâncias. Esta banda D se mostrou mais acentuada que as demais, indicando um teor elevado de defeitos. Foi observada a banda G com pico próximo a 1600  $\text{cm}^{-1}$  que se refere à perfeição dos NTC. A razão da bandas G/D, próxima de 1/2, indica uma maior presença de defeitos, bastante característico de NTC de paredes múltiplas. Há vários picos menores que podem ser devidos a ruídos ou impurezas inorgânicas, por se tratar de NTC de 85% de pureza.

#### **a) Processo de dispersão convencional de NTC na resina epóxi:**

**[0041]** O processo de dispersão do NTC no polímero (resina epóxi) foi realizado seguindo duas etapas principais: (i) dispersão dos NTC em acetona, e (ii) dispersão dos NTC na resina epóxi. Na primeira etapa, os NTC foram dispersos em 20% de acetona na proporção de 0,25 (m/m, em relação à massa de resina epóxi), por meio de um ultrassonificador de alta energia por 30 min, a 165 W (22% de amplitude), com agitação magnética simultânea. Na segunda etapa, a resina epóxi foi adicionada à mistura, e passou por um novo processo de

dispersão por 40 min a 225 W (30% de amplitude) e agitação magnética simultânea. Após isso, o solvente foi removido por meio de aquecimento (60° C), agitação magnética e sucção com o auxílio de uma bomba de vácuo por 1,5 h.

**[0042]** Microscopia óptica foi utilizada para a análise morfológica das suspensões de NTC em diferentes condições de dispersão, tendo sido utilizado 0,25% de NTC em relação à quantidade de resina (m/m). As micrografias na Figura 2 mostram uma suspensão de acetona/NTC sonificada nas condições de 22% de amplitude por 30 min (Figura 2a), a suspensão que seguiu da adição de EP sonificada nas condições de 30% de amplitude por 40 min (Figura 2b); e esta última solução suspensa após 24 h da sonificação (Figura 2c). É possível nesta última verificar o surgimento de aglomerações de NTC, devido às forças de atração (secundárias) que há entre eles.

#### b) Preparo dos tecidos de vidro por deposição direta dos NTC

**[0043]** A suspensão acetona/NTC foi depositada nos tecidos de FV por um processo similar à pintura convencional. Para esta etapa, a dispersão dos NTC (0,6% acetona) em acetona (100 g) foi realizada em condição mais crítica de dispersão (40 min, 30% de amplitude). Os tecidos “foram pintados” com as suspensões utilizando um rolo esponjoso que distribuiu homogeneamente os NTC pela superfície da fibra, sendo que cada lado do tecido foi tratado separadamente e seco em estufa a 80 °C por 120 min. Essa temperatura foi escolhida por ser superior à temperatura de ebulição da acetona, e o tempo foi suficiente para a total secagem das fibras.

**[0044]** Foi possível depositar diretamente os NTC na superfície dos tecidos e obter uma distribuição homogênea. A deposição por processo similar a pintura foi uma inovação de processo para se conseguir aumentar a quantidade final de NTC no compósito. De fato, quando NTC é disperso em resina epóxi, aumenta a viscosidade da resina em aproximadamente 2x a viscosidade inicial somente com 0,25% NTC. E a viscosidade da resina afeta diretamente o processamento posterior do compósito na moldagem por transferência de resina (RTM), pois aumenta significativamente o tempo de

preenchimento do molde e, por consequência, a produtividade do processo, chegando a inviabilizar o processamento para maiores teores de NTC.

**[0045]** Para a produção posterior dos compósitos, os tecidos precisam estar bem impregnados com os NTC para que a resina a ser injetada no molde RTM não os arraste, removendo-os da superfície dos tecidos. Para isso, a aderência entre os NTC e os tecidos de FV foi avaliada por um método simples com fita adesiva, que foi aderida sobre a superfície dos tecidos com NTC depositados e retirada após 5 min. Pela observação da fita sobre uma superfície branca, foi possível qualificar a impregnação dos NTC na superfície dos tecidos. Verificou-se que quando a deposição era feita sem resina EP, uma maior quantidade de NTC era retirada da superfície da fibra. Por outro lado, a quantidade de resina não influenciou o resultado e tanto para 5% (que representa 1,5% em relação à acetona) como para 10% (que representa 3% em relação à acetona) de NTC, obteve-se uma boa retenção de NTC nos tecidos.

#### c) Fabricação dos compósitos tri-componente por RTM

**[0046]** Uma concretização do processo para obtenção do material absorvente compreendendo resina, fibra de vidro e nanotubos de carbono é descrita na Figura 3.

**[0047]** Os NTC foram primeiramente dispersos em acetona (100 g por camada de tecido) por ultrassonificação (com 30% da amplitude máxima por 40 min) e foi adicionada uma pequena quantidade de resina (3% m/m em relação ao compósito), sendo esta solução dispersa nas mesmas condições. A suspensão obtida foi então depositada com um rolo diretamente na superfície dos tecidos de fibra de vidro (nos teores de 1, 2 e 4% m/m em relação ao compósito), sendo posteriormente secos.

**[0048]** Os NTC também foram dispersos na resina EP utilizada para infiltrar o reforço no RTM (0,25% m/m de resina) com auxílio de acetona (20% m/m de resina) pelo processo de dispersão convencional de NTC em EP, comentado anteriormente. Após a dispersão, foram adicionados os aditivos desaerantes, seguido de homogeneização por agitação mecânica (5 min) e

aplicação de vácuo. Imediatamente antes da moldagem, foi adicionado o endurecedor também seguido de agitação mecânica (5 min). Alguns compósitos foram moldados com resina EP, sem NTC, para comparação.

**[0049]** Estas rotas de moldagens, sem e com NTC na resina EP, estão apresentadas no fluxograma da Figura 3. Todos os experimentos foram calculados para compósitos com cinco camadas de vidro (área de cada camada =  $300 \times 300 \text{ mm}^2$ ), apresentando um teor volumétrico de fibra constante,  $V_f$ , de 30%.

**[0050]** Todos os compósitos bi (EP/FV) e tri-componente (EP/NTC/FV) foram moldados pelo processo de RTM com infiltração radial na forma de placas planas com dimensões de  $(300 \times 300 \times 2) \text{ mm}^3$ .

**[0051]** A primeira etapa na moldagem é aplicar o desmoldante no molde (aço)/contramolde (vidro). Após a secagem do desmoldante, o reforço foi colocado na cavidade do molde e este foi fechado. A resina EP já misturada ao endurecedor foi colocada no vaso de pressão e aplicou-se uma pressão de injeção constante (0,6 bar) para os compósitos EP/FV e 0,8 bar para os compósitos com NTC na resina. Quando o molde era totalmente preenchido, a injeção era interrompida. Depois da cura (24 h à temperatura ambiente), os compósitos foram desmoldados e pós-curados em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas.

**[0052]** Diferentes compósitos produzidos foram analisados, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Formulações dos compósitos laminados bi-componente e tri-componente.

Laminados	Teor de NTC na resina (wt% de resina)	Teor de NTC na FV (wt% da fibra)	Teor de NTC total (wt% do compósito)
EP/FV	---	---	---
EP25/FV	0,25	---	0,15
EP/FV1	---	1,0	1,00
EP25/FV1	0,25	1,0	1,15
EP0/FV2	---	2,0	2,00
EP25/FV2	0,25	2,0	2,15
EP0/FV2_SE	---	2,0	2,00

<b>EP0/FV4</b>	---	4,0	4,00
<b>EP25/FV4</b>	0,25	4,0	4,15

d) Caracterização das placas por medidas de refletividade

**[0053]** Foram realizadas medidas de refletividade na faixa de frequência de 8,2 -12,4 GHz à temperatura ambiente utilizando o método do arco NRL, concebido no Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos da América (*Naval Research Laboratories*). O equipamento gentilmente disponibilizado para esta medição utilizado está localizado no Laboratório de Caracterização Eletromagnética da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA). O arco consiste de uma estrutura de madeira que permite fixar um par de antenas em uma variedade de ângulos. A antena, normalmente do tipo corneta, pode ser deslocada ao longo deste arco. A amostra a ser caracterizada é posicionada sobre um pequeno pedestal no centro da curvatura do arco. A estrutura do arco é projetada de modo a manter a corneta apontada para o centro da amostra em teste. O transmissor e o receptor podem ficar próximos, contanto que seja colocado um material absorvedor entre eles, de modo a reduzir as interferências entre a corneta transmissora e a receptora.

**[0054]** As amostras foram cortadas na forma de placas planas com dimensões 200 × 200 mm<sup>2</sup> e foi utilizada uma placa de alumínio como referência. Um analisador de espectro Anritsu (9 kHz a 40 GHz) foi acoplado ao sistema. As amostras viáveis foram caracterizadas quanto a perdas por reflexão eletromagnética (refletividade com placa metálica). Estas análises foram realizadas para se conhecer a resposta dos compósitos EP/FV na presença de centros absorvedores (NTC) visando sua utilização como MARE.

**[0055]** As curvas de atenuação dos laminados produzidos estão apresentadas na Figura 4. Para o compósito de referência EP/FV observa-se que a transparência das ondas eletromagnéticas é de aproximadamente 100%, especialmente pela baixa condutividade elétrica das fibras de vidro que são

feitas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que leva a uma absorção de radiação eletromagnética muito baixa, próxima à da referência (placa de alumínio).

**[0056]** Para os compósitos EP/FV com NTC, verifica-se uma tendência de aumento de atenuação em função do teor de centros absorvedores. O valor máximo foi alcançado para a amostra EP25/FV2, sendo de aprox. -14 dB, que representa  $\approx 95\%$  de absorção eletromagnética. O compósito EP/FV4 se apresentou fora da tendência, provavelmente devido a imperfeições no laminado decorrentes de limitações do processo de moldagem para um teor de nanocarga muito elevado.

**[0057]** Os NTC geram corrente elétrica e absorvem as ondas eletromagnéticas, fenômeno que pode ser explicado pela lei de Maxwell modificada. As ondas eletromagnéticas são atenuadas através de calor pela perda de condução elétrica (perdas dielétricas) a partir dos NTC presentes no compósito. A placa que mostrou o melhor desempenho na atenuação da radiação incidente foi a EP/FV2, com um máximo de -12 dB de atenuação (que representa  $\approx 93\%$  de absorção eletromagnética), e uma faixa de frequência de atenuação mais larga que o compósito EP25/FV2, especialmente entre 9-10 GHz.

**[0058]** Para verificar a hipótese de que uma pequena quantidade de resina epóxi inserida na suspensão acetona/NTC poderia ter preenchido os espaços entre urdume e trama do tecido (e curado) durante o processo de secagem dos tecidos após pintura, mascarando o desempenho de atenuação de micro-ondas do compósito, o compósito EP/FV2 foi produzido sem resina epóxi na suspensão de NTC (EP/FV2\_SE). Como esperado, os valores de atenuação foram superiores cerca de 18,3 dB, que representa  $\sim 98,54\%$  de absorção em uma banda de frequência estreita, especialmente entre 10,0-10,5 GHz.

**[0059]** A suspensão acetona/NTC depositada não infiltrou nos feixes das fibras, agindo como um revestimento sobre as partes mais externas do tecido de FV, e esse revestimento foi responsável pela atenuação da radiação eletromagnética, confirmando a motivação inicial de se aplicar essa

metodologia de baixo custo para a deposição direta de NTC nos tecidos de FV. Ou seja, a atenuação dos compósitos EP/FV em presença de NTC como centros absorvedores foi confirmada, justificando a necessidade de um alto teor de NTC e o interesse no aprimoramento do processamento de fabricação desses materiais de alto desempenho para diferentes setores.

**[0060]** A Figura 6 mostra que foram produzidos compósitos com uma ampla gama de aplicações. Obteve-se:

**[0061]** - Compósitos que absorvem  $\approx 50\%$  de radiação eletromagnética em uma larga faixa de frequência, como é o caso do compósito com EP/FV (1% NTC), que podem ser aplicados em sistemas de baixa interferência, como salas de instrumentação.

**[0062]** - Compósitos com valores intermediários de absorção de radiação, de  $\approx 80-85\%$ , como o compósito EP25/FV1, para a indústria de telecomunicações, e.g. antenas de transmissão de dados, telefones celulares, televisores, computadores etc.

**[0063]** - Compósitos com elevado alto grau de absorção ( $\approx 90\%$ ), para situações extremas, como por exemplo aplicações aeroespaciais e de defesa.

**[0064]**

### **Exemplo 2 - Processo para obtenção do material absorvente compreendendo nanoplaquetas de grafeno**

**[0065]** Em uma concretização da presente invenção, foram utilizadas nanoplaquetas de grafeno com diâmetro em torno de  $5 \mu\text{m}$  e espessura entre  $6\sim 8 \text{ nm}$ . Esta nanocarga foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e se apresenta na forma de empilhamentos de folhas de grafeno, com largura de aprox.  $3 \mu\text{m}$  como mostra a Figura 5.

**[0066]** O processo de dispersão de NPG na resina polimérica se dá com sua incorporação diretamente na resina, seguido de 30 min de ultrassonificação pulsada em um ultrassom de alta potência, com amplitude de 33%, em intervalos de 20 s e pausas de 5 s. A qualidade da dispersão e da quebra dos aglomerados, em diferentes concentrações de carga foi observada em microscópio óptico de luz refletida com aumento de  $50\times$  (Figura 6). Pode-se



notar que o método de dispersão em etapa única de ultrassonificação viabilizou a quebra suficiente de aglomerados e a homogeneização da carga na resina.

a) Preparo da preforma fibrosa de fibra de vidro

**[0067]** Foi utilizado tecido com trama *twil weave* que apresentam boa flexibilidade e boa molhabilidade durante a impregnação. Neste tipo de trama, uma ou mais urdiduras tecem alternadamente sobre e sob dois ou mais preenchimentos de forma repetitiva regular, produzindo o efeito visual de uma "nervura" em linha reta ou na diagonal do tecido. As camadas foram montadas de forma espelhada (Figura 7) de modo a balancear o compósito, evitando que as nervuras do tecido orientassem o fluxo para apenas um dos lados dentro do molde. Entre as seções de camadas foi inserido um promotor de fluxo de polipropileno (PP) com a função de aumentar a permeabilidade do conjunto, balanceando as dificuldades ocasionadas pelo aumento da viscosidade da resina pela introdução da carga, viabilizando a moldagem. O promotor de fluxo serve também como espaçador, potencializando a infiltração das NPG dentro do laminado e o efeito multicamada que atua no cancelamento de fase das ondas eletromagnéticas, através dos centros absorvedores.

b) Fabricação dos compósitos tri-componente por RTM

**[0068]** Todos os compósitos bi-componente (epóxi/FV) e tri-componente (epóxi/FV/NPG) foram moldados por RTM e o mesmo sistema de moldagem descrito acima foi utilizado para injetar as dispersões de NPG. O preparo começa com a aplicação de desmoldante no molde (aço) e no contramolde (vidro). Após a secagem, o *lay-up* fibroso (as cinco camadas descritas) era colocado na cavidade do molde que era fechado.

**[0069]** As NPG são dispersas na resina (nos teores de 0,10% a 4,0% m/m) através de uma etapa única (apresentada acima). A resina carregada segue para o processo de desaeração em estufa a vácuo por 7 min e após, faz-se a mistura do endurecedor (13% m/m) por agitação mecânica por 5 min seguido de uma degasagem em estufa por 5 min.

**[0070]** A entrada de resina no molde foi feita via injeção por dois inlets localizados em um dos lados do molde, mantendo 3 saídas do lado oposto

abertas, como mostra a Figura 8. Nos pontos de entrada aplicou-se uma pressão constante de 0,8 bar, com auxílio de um controlador de pressão, até o preenchimento total do molde, produzindo placas planas de  $300 \times 300 \times 2,5$  mm<sup>3</sup>. A injeção de resina é então interrompida e todas as saídas trancadas.

**[0071]** A cura da placa ocorreu dentro do molde fechado por 24 h à temperatura ambiente, e a pós-cura foi feita em estufa à vácuo por 3 h a 80 °C. Pode-se ver uma concretização do processo para obtenção das placas de compósito no fluxograma apresentado na Figura 9. O processo empregado foi capaz de produzir laminados compósitos tricomponente de qualidade satisfatória, resultando no material absorvente contendo nanoplaquetas de grafeno (NPG).

#### c) Caracterização das placas por medidas de refletividade

**[0072]** Para realização da caracterização eletromagnética, foram realizadas medidas de refletividade, utilizando o mesmo método do arco NRL descrito anteriormente. Para essas medidas, as amostras (8 placas de diferente composição) foram cortadas na forma de placas planas com dimensões de  $200 \times 200$  mm<sup>2</sup>. As medidas de refletividade foram realizadas na faixa de frequência de 8,2 -12,4 GHz, à temperatura ambiente. Foi utilizada uma placa de alumínio como amostra de referência em formato quadrangular. Estas análises foram realizadas para se conhecer a resposta dos compósitos EP/FV na presença de centros absorvedores como as NPG, visando sua utilização como MARE, na interferência de ondas eletromagnéticas.

**[0073]** As curvas de atenuação dos laminados produzidos estão apresentadas na Figura 10 em função da frequência na faixa de micro-ondas e da quantidade de NPG (centros absorvedores) presente nos compósitos. Para o compósito de referência EP/FV observa-se que a transparência das ondas eletromagnéticas é de aproximadamente 100%, devido à baixa condutividade elétrica das fibras de vidro que são feitas de sílica (SiO<sup>2</sup>).

**[0074]** Porém, a introdução das NPG tornam o compósito menos resistivo, absorvendo as ondas eletromagnéticas. As ondas eletromagnéticas são atenuadas através do cancelamento de fase, da absorção e por perdas

dielétricas, a partir dos agregados de NPG presentes no compósito. Para os compósitos carregados, verifica-se uma excelente eficiência ( $\approx 99,99\%$ ) de atenuação da radiação já na concentração mínima de  $0,1\%m/m$ . Isso ocorreu mesmo em baixíssima concentração de carga nanoparticulada, possibilitando a produção de compósitos com baixo custo e processamento facilitado, que atendam a esta aplicação avançada de absorção de radiação eletromagnética.

### Reivindicações

1. MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA **caracterizado por** compreender:
  - pelo menos uma camada de fibra de vidro;
  - resina;
  - de 0,15% a 4,15% de nanotubos de carbono (NTC); e
  - solvente
2. MATERIAL, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** solvente ser acetona
3. MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA **caracterizado por** compreender:
  - pelo menos uma camada de fibra de vidro;
  - resina;
  - 0,10% a 4,0% m/m de nanoplaquetas de grafeno (NPG); e
  - um promotor de fluxo de polipropileno (PP)
4. MATERIAL de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pela** resina ser resina epóxi
5. PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DO MATERIAL ABSORVENTE **caracterizado por** compreender as etapas de:
  - dispersar os nanotubos de carbono (NTC) em um solvente aplicando ultrassonificação;
  - depositar, conforme pintura convencional, a suspensão solvente e NTC nos dois lados das fibras de vidro no formato de tecido e esperar secar;
  - dispersar nanotubos de carbono (NTC) em resina pra iniciar a moldagem e após a dispersão e aplicar vácuo;
  - adicionar aditivos desaerantes, agitar para homogeneizar e degasar;
  - colocar as camadas na cavidade do molde;
  - adicionar um agente endurecedor com agitação;
  - aplicar uma pressão de injeção constante na resina sem ou com NTC;

- curar à temperatura ambiente por 24 horas e pós-curar os compósitos à temperatura de 80° C

6. PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DO MATERIAL ABSORVENTE **caracterizado por** compreender as etapas de:

- dispersar as nanoplaquetas de grafeno (NPG) em resina;
- aplicar ultrassonificação pulsada;
- desaerar;
- adicionar um agente endurecedor com agitação;
- degasar;
- estruturar em camadas espelhadas as fibras de vidro no formato de tecido;
- utilizar um promotor de fluxo de polipropileno (PP) entre as camadas;
- colocar as camadas na cavidade do molde
- colocar a resina com as NPG no molde a uma pressão constante de 0,8 bar;
- curar à temperatura ambiente por 24 horas;
- pós-curar dos compósitos por 3 horas a 80° C

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado por** ser aplicado um desmoldante no molde para facilitar a remoção

8. USO DO MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA **caracterizado por** atenuar micro-ondas na faixa de frequências da banda-X

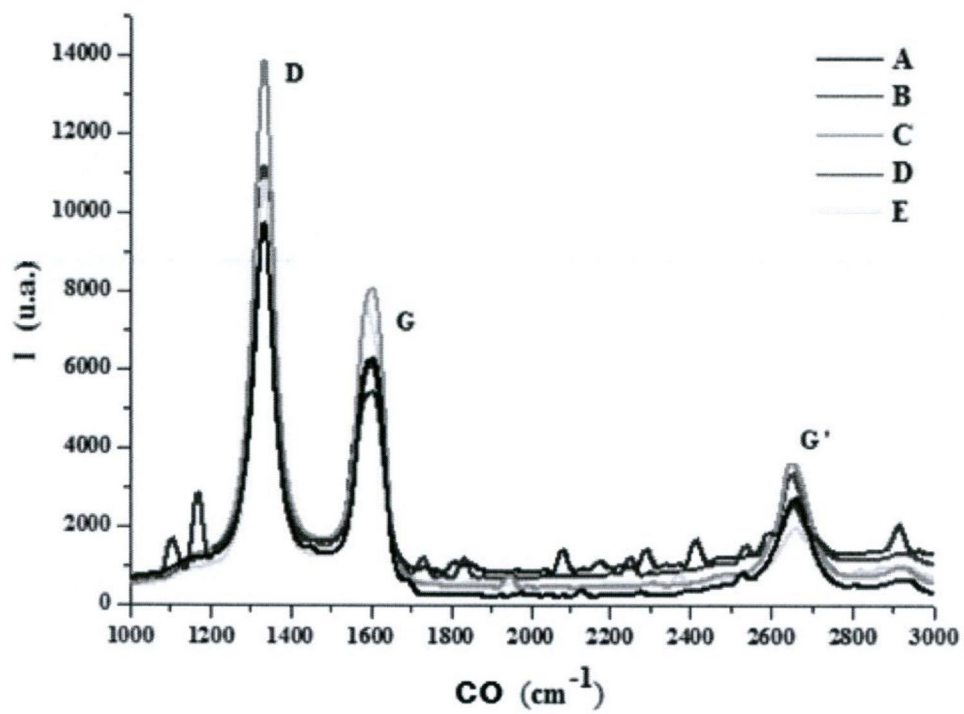
**FIGURAS**

Figura 1

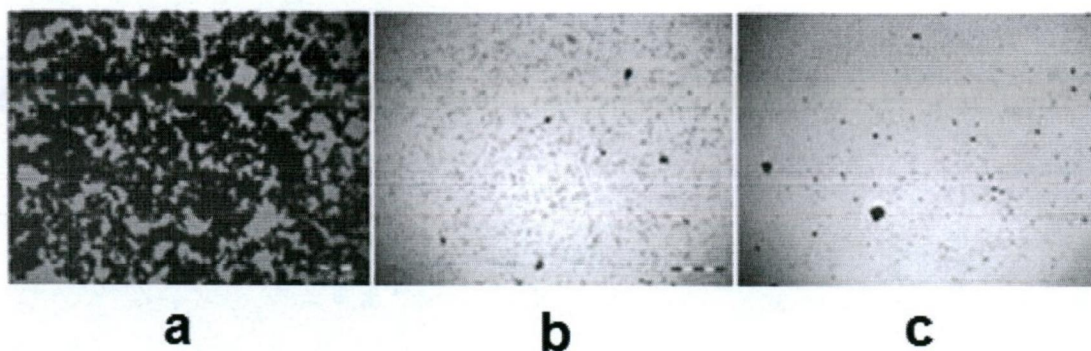


Figura 2

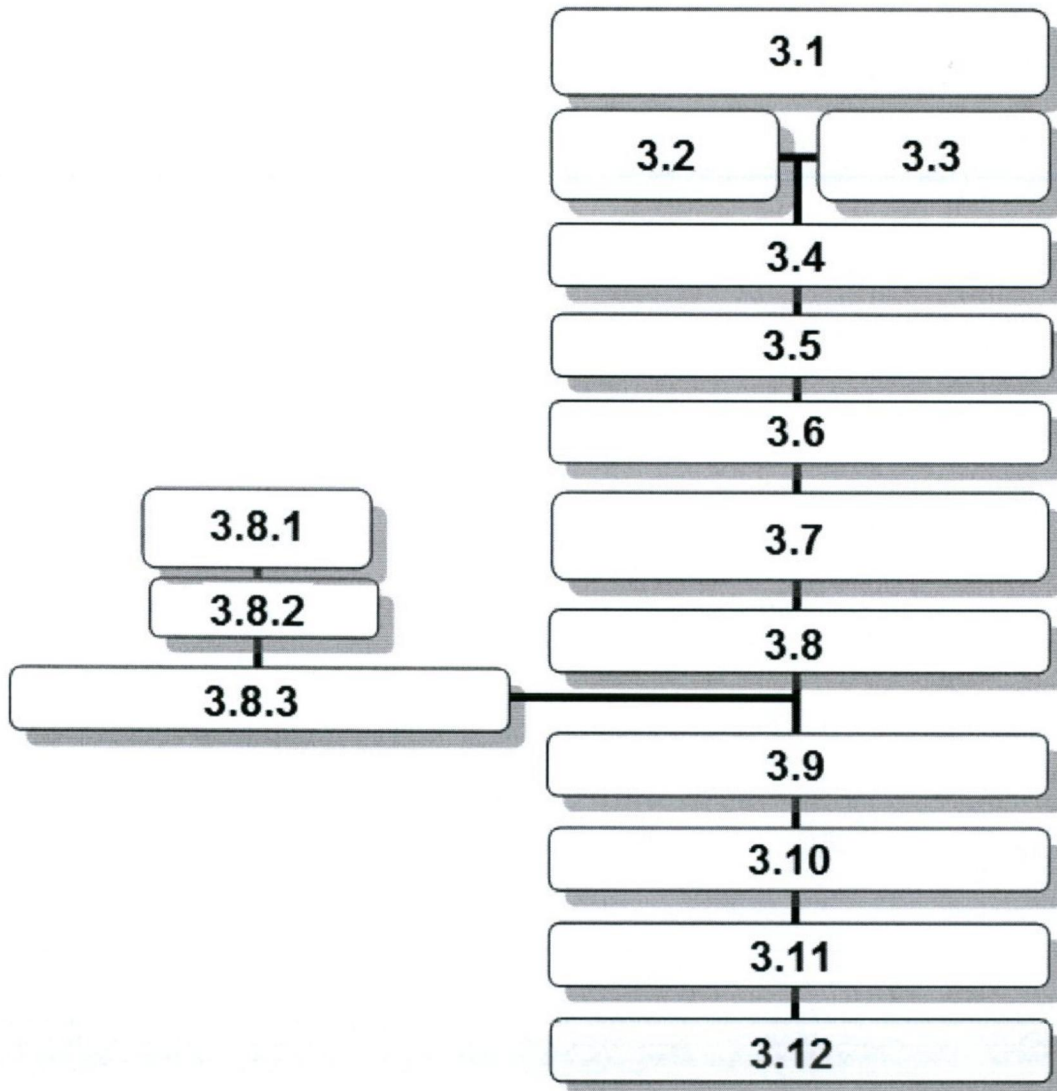


Figura 3

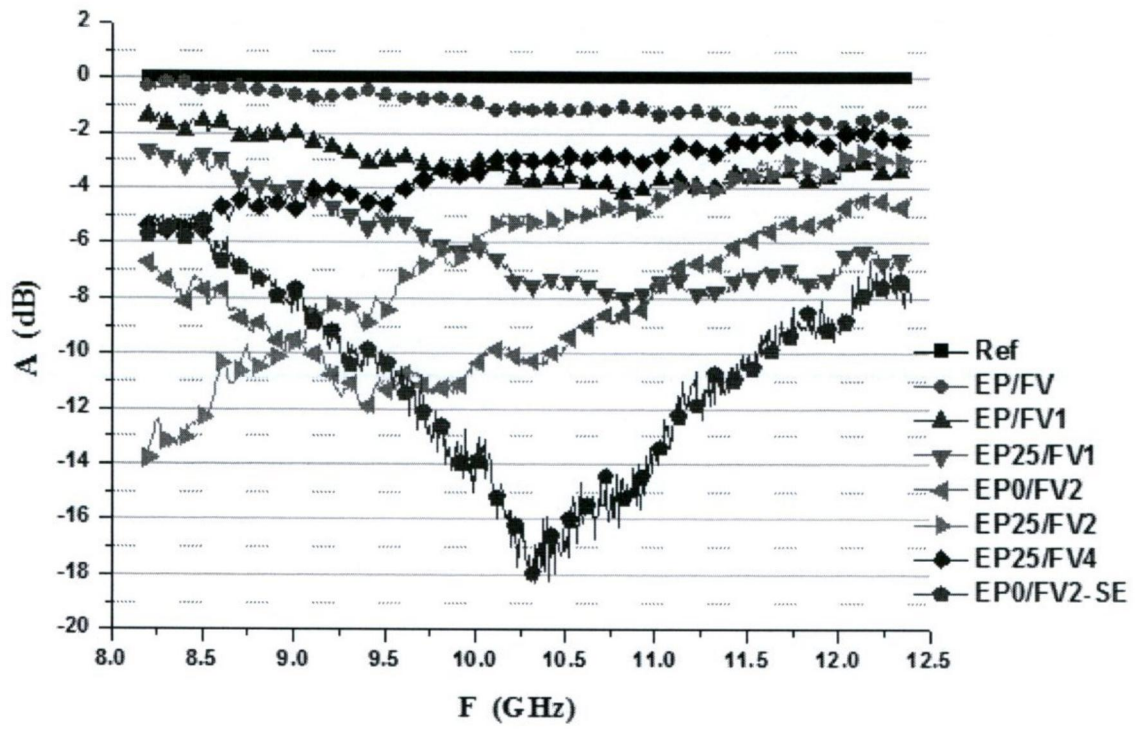


Figura 4

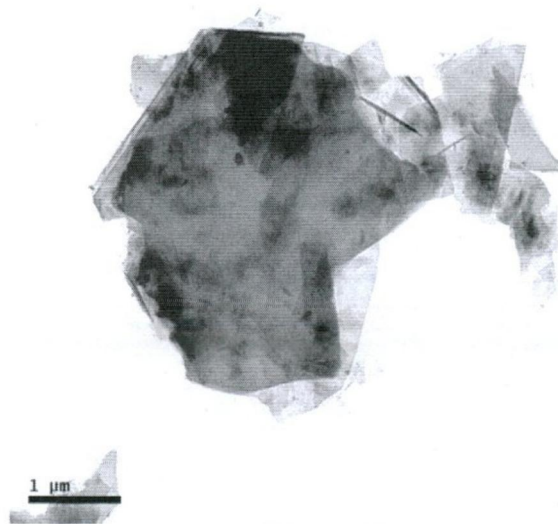


Figura 5



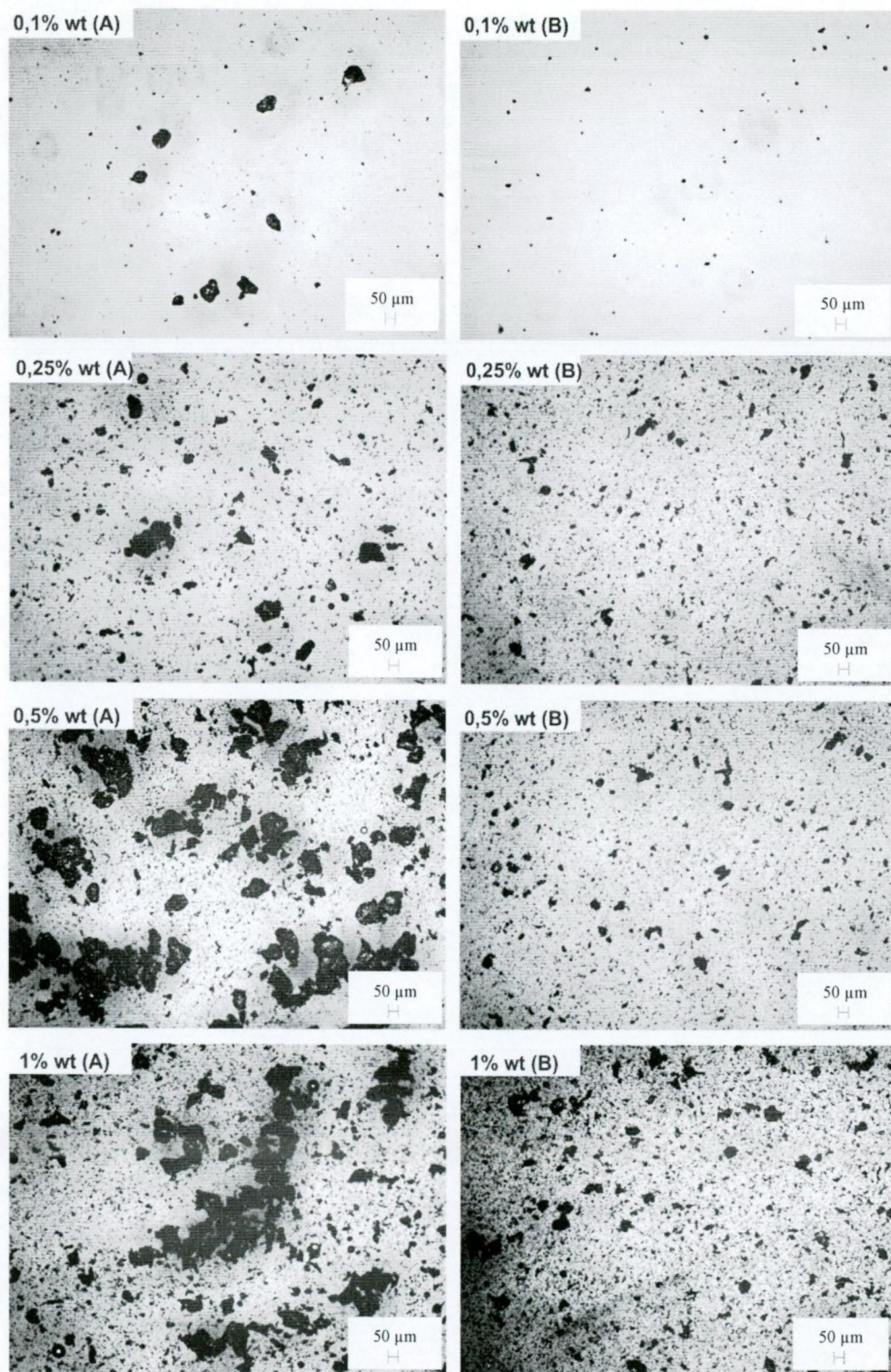


Figura 6

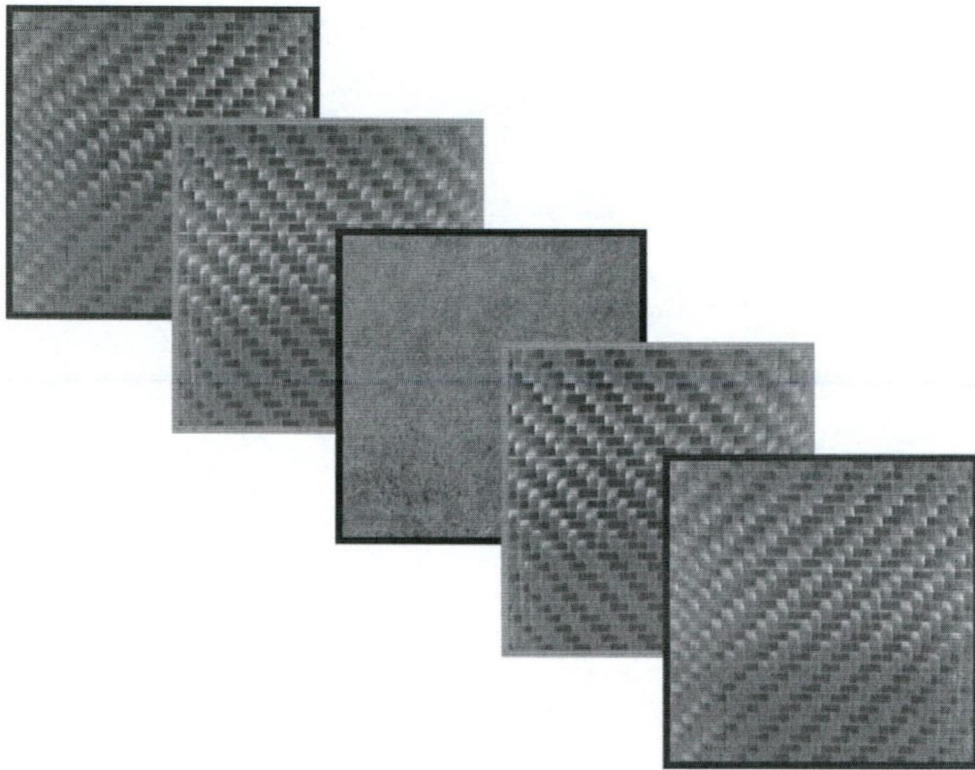


Figura 7

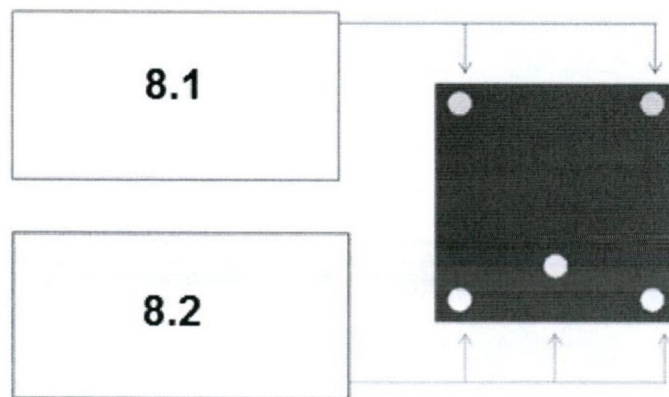


Figura 8

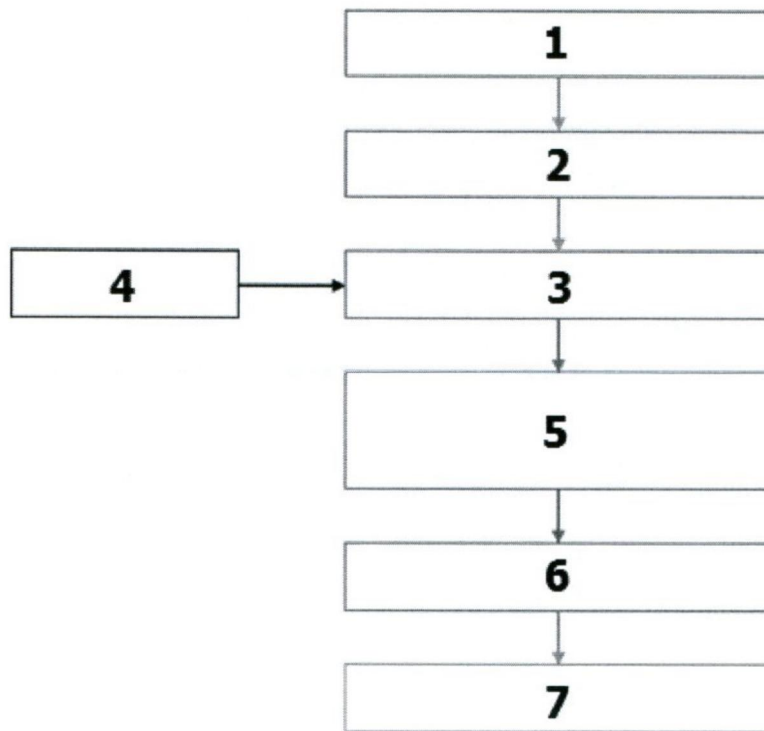


Figura 9

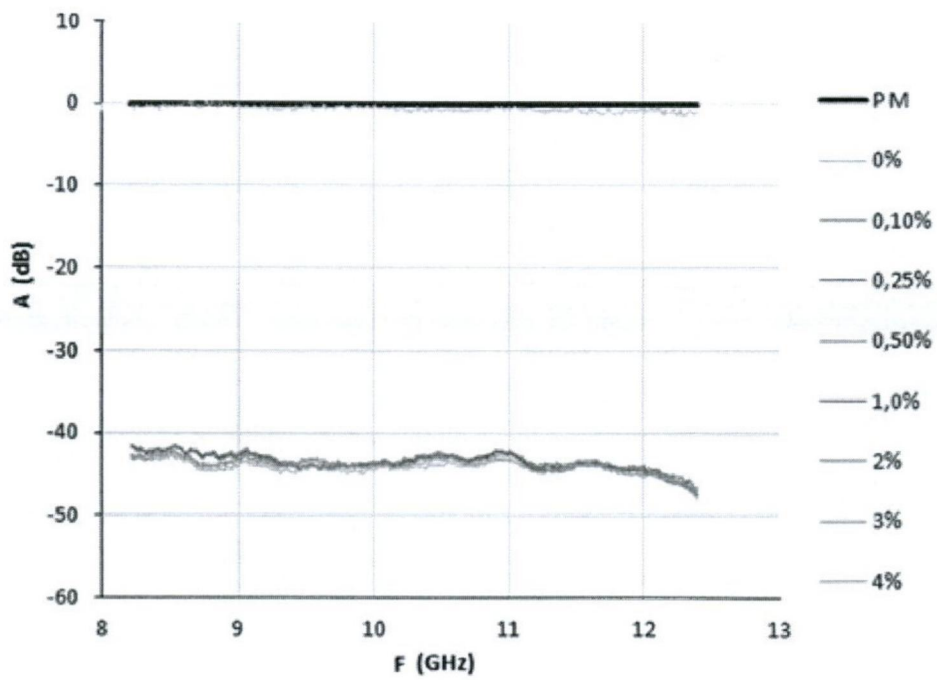


Figura 10

### **Resumo**

#### **MATERIAL ABSORVENTE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO DITO MATERIAL ABSORVENTE, E USO DO MATERIAL**

A presente invenção fornece um material absorvente com propriedades para absorção de radiação eletromagnética e um processo para obtenção do material absorvente sendo compósitos diferenciados com características de absorção eletromagnética na região das micro-ondas. O material absorvente da presente invenção foi obtido na forma final por moldagem por transferência de resina (RTM), na qual foram utilizados dois centros absorvedores do tipo dielétrico, nanotubos de carbono (NTC) e nanoplaquetas de grafeno (NPG). Também é composto por resina e um material transparente à radiação, as fibras de vidro (FV). Assim, as se conseguiu características de material absorvedor de radiações eletromagnéticas, comumente denominados de MARE, que também são leves, apresentam elevada resistência mecânica e à corrosão, e de custo bastante reduzido comparado a materiais normalmente utilizados para este fim.