

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Thiago Brito de Abreu**



UTILIZAÇÃO DE GRAFENO (GO E rGO) COMO CARGA DE  
REFORÇO PARA AUMENTO DA FASE BETA EM  
NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMERO FLUORADO

RIO DE JANEIRO

2024

Thiago Brito de Abreu

UTILIZAÇÃO DE GRAFENO (GO E rGO) COMO CARGA DE REFORÇO PARA  
AUMENTO DA FASE BETA EM NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMERO  
FLUORADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Maria de Fátima Vieira Marques  
Fábio Elias Jorge  
Carla Reis de Araújo

Rio de Janeiro

2024

## CIP - Catalogação na Publicação

A422u Abreu, Thiago Brito de  
UTILIZAÇÃO DE GRAFENO (GO E rGO) COMO CARGA DE  
REFORÇO PARA AUMENTO DA FASE BETA EM NANOCOMPÓSITOS  
DE COPOLÍMERO FLUORADO / Thiago Brito de Abreu. --  
Rio de Janeiro, 2024.  
85 f.

Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.  
Coorientador: Fábio Elias Jorge.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. PVDF. 2. Grafeno. 3. Nanocompósitos. 4.  
Piezoelectricidade. I. Marques, Maria de Fátima  
Vieira, orient. II. Jorge, Fábio Elias, coorient.  
III. Título.

Thiago Brito de Abreu

UTILIZAÇÃO DE GRAFENO (GO E rGO) COMO CARGA DE REFORÇO PARA  
AUMENTO DA FASE BETA EM NANOCOMPÓSITOS DE COPOLÍMERO  
FLUORADO

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 10 de julho de 2024.

---

Maria de Fátima Vieira Marques, DSc., IMA/UFRJ

---

Fábio Elias Jorge, MSc., IMA/UFRJ

---

Carla Reis de Araújo, DSc., DPO/EQ/UFRJ

---

Adriana dos Anjos Silva, DSc., EQ/UFRJ

---

Vinícius de Oliveira Aguiar, DSc., IMA/UFRJ

Rio de Janeiro,  
2024

*Dedico esse trabalho a Deus, à família e amigos, bem como todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.*

## AGRADECIMENTOS

Devo a muitas pessoas pela minha formação, e embora eu tente lembrar de todos, é possível que eu esqueça alguém, o que não diminui a importância de sua contribuição.

Primeiramente, agradeço a Deus, meu refúgio e sustentador. Aos meus pais, que me deram toda a base necessária para chegar até aqui. À Leticia Cardoso, minha companheira de vida, por seu apoio incondicional. Ao meu irmão Davi, que também acompanhou essa longa jornada, bem como ao meu irmão de coração Alessandro.

Aos meus amigos da faculdade, especialmente Alan, Herdy e Victor, pela camaradagem e apoio constante. Aos muitos professores competentes que tive até aqui, em especial à professora Maria de Fátima, que me proporcionou a oportunidade de trabalhar com tantas pessoas excepcionais no laboratório J-122 do IMA, e à professora Carla Reis, por todo o suporte necessário para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Um agradecimento especial ao meu amigo Fabio Elias Jorge, que foi muito mais do que um orientador acadêmico, sendo uma pessoa que marcou profundamente minha vida. Ao Lucas Tienne, que me introduziu ao laboratório e foi meu primeiro co-orientador, um pesquisador genial em todos os sentidos.

Aos queridos colegas do J-122: Luiz, Júlia, Bárbara, Fernanda, Igor, Flávio, Ludmila, Vinícius, Elisa, Geíza, Thaddeus, e tantos outros que contribuíram com seu apoio e amizade.

Agradeço também aos meus amigos (e químicos!) Rodrigo e Renato, que me apoiaram muito nos primeiros anos na UFRJ, e a todos os meus colegas de classe, que me apoiaram em algum momento, tornando as experiências traumáticas com disciplinas complexas da engenharia mais leves e suportáveis.

## RESUMO

ABREU, Thiago B. **Utilização de Grafeno (GO e rGO) como carga de reforço para aumento da fase beta em nanocompósitos de copolímero fluorado**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um termoplástico especial, altamente inerte, com temperatura de fusão de aproximadamente 175 °C e cristalinidade de 35-70%. É produzido por polimerização via radical livre do 1,1-difluoroetileno e tem cadeia estendida em zigue-zague. Apresenta excelente estabilidade química, resistência química, térmica e mecânica. O seu alto desempenho o torna útil para inúmeras aplicações, tais como dutos, sensores, isolador para fios, membranas biomédicas artificiais e aplicações eletroquímicas. Por sua vez, o grafeno é um alótropo de carbono que tem despertado interesse em pesquisas de diversas áreas do conhecimento. Por possuir excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, o grafeno pode ser utilizado em sistemas que abrangem desde dispositivos eletrônicos e células de energia solar até carga de reforço em materiais compósitos de alto desempenho (HUANG et al., 2012). Uma característica do PVDF e seus copolímeros é a presença de várias transições, com a variação da densidade para cada estado polimorfo ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ) (BAJPAI et al., 2015). Pela facilidade de polarização de uma das fases cristalinas (a fase  $\beta$ ), o material apresenta excelentes propriedades piezoelétricas e vem sendo objeto de estudos sobre captação de energia limpa. Os materiais mais utilizados para as aplicações são os cerâmicos (alto coeficiente piezoelétrico), porém as propriedades mecânicas desses materiais não são igualmente altas, e por essa razão tem-se estudado a substituição por materiais poliméricos. Como alternativa, tem-se o estudo de nanocompósitos de PVDF com óxido de grafeno, pois apresentam aplicações práticas na transição de fases do PVDF e, por consequência, auxiliam nas propriedades piezoelétricas do material. O presente estudo tem por objetivo avaliar a influência de diferentes tipos de grafeno, óxido de grafeno (GO, sintetizado pelo método de Hummers) e óxido de grafeno reduzido (rGO, obtido por redução térmica de GO) nas propriedades piezoelétricas dos compósitos

baseados em copolímero de PVDF. Espera-se que ocorra uma interação oxigênio-flúor entre o GO ou o rGO e o copolímero fluorado, resultando em um aumento no teor de conformação  $\beta$  no polímero. As amostras foram preparadas no estado fundido em duas concentrações de cada carga no interior de uma extrusora dupla-rosca com parafusos interpenetrantes. A avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos foi feita com base nas análises piezoelétricas, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de Raios-X (XRD). Resultados obtidos indicaram que o óxido de grafeno contribuiu para o aumento do teor da fase  $\beta$  do PVDF, o que é um indicativo do aumento de sua piezoeletricidade.

Palavras-chave: PVDF. Piezoeletricidade. Óxido de Grafeno.

## ABSTRACT

ABREU, Thiago B. **Utilização de Grafeno (GO e rGO) como carga de reforço para aumento da fase beta em nanocompósitos de copolímero fluorado**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a special, highly inert thermoplastic with a melting temperature of approximately 175 °C and crystallinity of 35-70%. It is produced by free radical polymerization of 1,1-difluoroethylene and has an extended zigzag chain. Regarding its properties, the material presents excellent chemical stability, chemical, thermal and mechanical resistance, and this high performance makes it useful for numerous applications, such as ducts, sensors, insulators for wires, artificial biomedical membranes and electrochemical applications. In turn, graphene is an allotrope of carbon that has aroused interest in research in several areas of knowledge. Because it has excellent physicochemical, mechanical, thermal, electrical and optical properties, graphene can be used in systems ranging from electronic devices and solar energy cells to reinforcing filler in high-performance composite materials (HUANG et al., 2012). A characteristic of PVDF and its copolymers is the presence of several transitions, with density variation for each polymorphic state ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ ) (BAJPAI et al., 2015). Due to the ease of polarization of one of the crystalline phases (the  $\beta$  phase), the material presents excellent piezoelectric properties and is a recurring object of studies on clean energy capture. The most commonly used materials for these applications are ceramics (high piezoelectric coefficient), but the mechanical properties of these materials are not equally high, and for this reason, their replacement by polymeric materials has been studied. As an alternative, PVDF nanocomposites with graphene oxide have been studied, as they present practical applications in the phase transition of PVDF and, consequently, assist in the piezoelectric properties of the material. Thus, the present study aims to evaluate the influence of different types of graphene, graphene oxide (GO, synthesized by the Hummers method) and reduced graphene oxide (rGO, obtained by thermal reduction of GO) on the piezoelectric properties of composites based on PVDF copolymer. An oxygen-fluorine interaction is expected to occur between GO or rGO and the fluorinated copolymer, increasing the  $\beta$ -conformation content in the polymer. The samples were prepared in the molten state at two concentrations of each charge inside a twin-screw extruder with interpenetrating screws. The characterizations of the nanocomposites were made according to their mechanical, thermal and electrical properties. The effect of graphene incorporation into the P(VDF-TrFE) matrix was observed from piezoelectric analysis, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The results

obtained indicated that the incorporation of graphene contributed to the increase in the  $\beta$  phase content of P(VDF-TrFE), which is indicative of the increase in its piezoelectricity.

Keywords: PVDF. Piezoelectricity. Graphene Oxide.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Efeito piezoelétrico direto e inverso em um cristal.....	22
Figura 2 – Sensor de vibração e toque piezoelétrico e atuador piezoelétrico linear .....	25
Figura 3 – Polimerização do monômero 1,1-difluoroeteno para formação do PVDF ....	27
Figura 4 – Pirâmide polimérica, classificando polímeros amorfos ou semicristalinos de acordo com base em custo e propriedades.....	28
Figura 5 – Estruturas conformacionais das três fases cristalinas mais abundantes do PVDF .....	29
Figura 6 – Representação da conformação em zigue-zague da fase $\beta$ do PVDF e da célula unitária .....	30
Figura 7 – Aparato para eletrofição do PVDF .....	33
Figura 8 – Filmes espessos de PVDF sintetizados pelo método de moldagem em solução .....	34
Figura 9 – Exemplos de alótropos do carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno .....	36
Figura 10 – Estruturas do grafite (esquerda) e diamante (direita).....	37
Figura 11 – Emprego do grafeno em indústrias tecnológicas .....	40
Figura 12 – Representação gráfica do arranjo hexagonal do grafeno, e sua célula unitária (tracejada).....	41
Figura 13 – Componentes de um material compósito .....	44
Figura 14 – Representação esquemática de uma extrusora .....	45
Figura 15 – Flakes de Grafite da Nacional de Grafite.....	48
Figura 16 – Etapas de obtenção do GO e rGO utilizando $KMnO_4$ como oxidante .....	49
Figura 17 – Empilhamento de folhas de Grafeno formando Grafite.....	50
Figura 18 – Representação esquemática das etapas para formação de folhas de grafeno .....	51
Figura 19 – Ilustração de uma mini-extrusora com dupla rosca contra-rotante .....	52
Figura 20 – Descrição das nanocargas produzidas pelo processamento via extrusão.....	52
Figura 21 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das nanocargas de GO no tempo de oxidação de 24 h. Magnitudes: a) 1000 x; b) 10000 x; c) 30000 x; d) 50000 x. ....	56

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanocargas de GO no tempo de oxidação de 120 h. Magnitudes: a) 500 x; b) 1000 x; c) 10000 x; d) 30100 x .....	57
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanocargas de rGO no tempo de oxidação de 24 h. Magnitudes: a) 1000 x; b) 10000 x; c) 14100 x; d) 30000 x .....	59
Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanocargas de rGO no tempo de oxidação de 120 h. Magnitudes: a) 1000 x; b) 14200 x; c) 30000 x .....	61
Figura 25 – XRD das nanocargas GO e rGO .....	62
Figura 26 – Perfil de degradação das nanocargas de GO e rGO por TGA.....	64
Figura 27 – Perfil de degradação dos nanocompósitos de PVDF-C/GO por TGA.....	66
Figura 28 – Perfil de degradação dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO por TGA.....	67
Figura 29 – Espectro de FTIR das nanocargas de GO e rGO na faixa de 4000 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	68
Figura 30 – Espectro de FTIR das nanocargas GO e rGO, na faixa de comprimentos de onda de 450 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ .....	68
Figura 31 – Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e GO, na faixa de comprimentos de onda de 600 a 1450 $\text{cm}^{-1}$ .....	69
Figura 32 – Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e GO, na faixa de comprimentos de onda de 70 a 720 $\text{cm}^{-1}$ .....	70
Figura 33 – Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO, na faixa de comprimentos de onda de 600 a 1450 $\text{cm}^{-1}$ .....	71
Figura 34 – Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO, na faixa de comprimentos de onda de 700 a 870 $\text{cm}^{-1}$ .....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais classificações do PVDF .....	27
Quadro 2 – Descrição das amostras produzidas pelo processamento via extrusão .....	53
Quadro 3 – Caracterizações das nanocargas e nanocompósitos.....	55
Quadro 4 – TGA das nanocargas GO e rGO .....	64
Quadro 5 – TGA dos nanocompósitos de PVDF-C e GO.....	65
Quadro 6 – TGA dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO .....	66
Quadro 7 – Cálculo dos teores de $F(\beta)$ e $F(\alpha)$ para os nanocompósitos.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVDF *Poly(vinylidene fluoride)* (Poli(fluoreto de vinilideno))

PVDF-C PVDF-C Comercial

TrFE Trifluoroetileno

TFE Tetrafluoroetileno

P(VDF-TrFE) *Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)* (Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretieno))

PZT Titanato-zirconato de chumbo

N&N Nanotecnologia & Nanociência

GO *Graphene Oxide* (Óxido de Grafeno)

rGO *Reduced Graphene Oxide* (Óxido de Grafeno Reduzido)

HMPA Hexametilfosforamida

UV Ultra-Violeta

DMSO Dimetilsulfóxido

DMAc N,N-dimetilacetamida

SEM *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Varredura)

XRD *X-Ray Diffraction* (Difração de Raios X)

TGA *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

FTIR *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)

SACADA *Samara Carbon Allotrope Database*

AFM *Atomic Force Microscopy* (Microscópio de Força Atômica)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\{S\}$	Vetor deformação
$\{D\}$	Vetor deslocamento elétrico
$\{E\}$	Vetor campo elétrico
$\{T\}$	Vetor Tensões Mecânicas
$[e]$	Matriz de constantes piezoelétricas
$[\varepsilon^s]$	Matriz de constantes dielétricas
$[C^E]$	Matriz de rigidez
$d_{33}$	Coefficiente piezoelétrico (tensão aplicada na direção normal ao eixo polarizado)
$Q_{33}$	Coefficiente eletrostático ao longo do eixo polarizado
$P_D$	Polarização induzida pelo campo elétrico
$\varepsilon$	Permissividade dielétrica
$\varepsilon_0$	Permissividade dielétrica no vácuo
$k_{ij}^2$	Coefficiente de acoplamento eletromecânico
$k_{33}^2$	Coefficiente de acoplamento eletromecânico na direção normal
$\varepsilon_{33}^T$	Permissividade dielétrica
$s_{33}^E$	Fator de complacência elástica
$T_C$	Temperatura de Curie
$\alpha$	Fase Alfa do PVDF
$\beta$	Fase Beta do PVDF
$\gamma$	Fase Gama do PVDF
$\delta$	Fase Delta do PVDF
$F(\alpha)$	Quantificação da fase $\alpha$ do PVDF-C;
$F(\beta)$	Quantificação da fase $\beta$ do PVDF-C;
$X_\beta$	Fração de fase beta no polímero;
$X_\alpha$	Fração de fase alfa no polímero;
$A_\beta$	Absorbância no número de onda característico da fase $\beta$ ,
$A_\alpha$	Absorbância no número de onda característico da fase $\alpha$
$K_\alpha$	Coefficiente de absorção para a fase $\alpha$
$K_\beta$	Coefficiente de absorção para a fase $\beta$

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 OBJETIVO .....	18
<b>1.1.1. Objetivos Gerais .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1.2. Objetivos Específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA (N&N) .....	19
2.2 PIEZOELETRICIDADE .....	21
2.3 PVDF.....	27
<b>2.3.1. Métodos de Processamento do PVDF .....</b>	<b>31</b>
2.3.1.1. Eletrofiação.....	32
2.3.1.1. <i>Casting</i> .....	33
2.4. ALÓTROPOS DE CARBONO .....	36
<b>2.4.1. Grafite.....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.2. Grafeno .....</b>	<b>39</b>
2.5. COMPÓSITOS .....	43
<b>2.5.1. Compósitos de matriz polimérica.....</b>	<b>44</b>
<b>2.5.2. Nanocompósitos .....</b>	<b>46</b>
<b>2.5.2. Nanocompósitos de PVDF com Grafeno .....</b>	<b>46</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
3.1 MATERIAIS .....	46
3.2 EQUIPAMENTOS .....	48
3.3 METODOLOGIAS .....	48
<b>3.3.1 Síntese das nanocargas de GO e rGO.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.1 Preparo de compósitos / nanocompósitos de PVDF-C .....</b>	<b>51</b>
<b>4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS.....</b>	<b>54</b>
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	54
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (XRD).....	54
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	54
4.4 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	54
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	55

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (XRD).....	62
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	63
5.3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	67
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por fontes de energia limpas e renováveis vem possibilitando a exploração de diversas técnicas para converter essas energias em eletricidade. Essa captação pode ocorrer a partir de fontes disponíveis no ambiente, como energia cinética (vento, ondas e vibrações), térmica (solar, geotérmica e combustão), química (biocombustíveis e biomassa), fotovoltaica ou atômica (nuclear) (RANGEL, 2014; KAR; GAYNER, 2016).

Os avanços tecnológicos ao longo do tempo, especialmente na micro e nanotecnologia, têm impulsionado o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Exemplos dessa evolução incluem a redução no tamanho e no consumo de energia, o surgimento de uma variedade de dispositivos sem fio e o aumento da demanda por sistemas eletrônicos autoalimentados. Esses sistemas têm sido aplicados em diversas áreas, como dispositivos médicos implantáveis e redes de sensores sem fio (ZHU; WORTHINGTON, 2009; JORNET; AKYILDIZ, 2012). A busca por sistemas de energia eficientes, duradouros e autônomos, capazes de extrair energia do próprio ambiente, tem crescido nos últimos tempos. Como resultado, dispositivos autônomos que podem gerar energia internamente têm sido objeto de investigação (CHEN et al., 2011).

Nos últimos anos, tem sido intensamente estudada a energia cinética, especialmente na forma de vibração mecânica em máquinas, sistemas biológicos e objetos do cotidiano, como eletrodomésticos, veículos, aeronaves e estruturas como edifícios, pontes e pisos. Vários mecanismos, incluindo os eletrostáticos, eletromagnéticos e piezoelétricos, têm sido explorados para a produção de energia a partir da vibração (KHALIGH; ZENG; ZHENG, 2010).

As pesquisas mais promissoras na captação de energia cinética envolvem os métodos de transdução eletromagnética e piezoelétrica. Em particular, os transdutores de vibração com tecnologia piezoelétrica têm sido alvo de estudos intensos, com um grande número de pesquisas e publicações, demonstrando que os materiais piezoelétricos são candidatos potencialmente adequados para converter eficientemente tensão mecânica em energia elétrica, sem a necessidade de fontes adicionais de energia, oferecendo flexibilidade na escolha do material piezoelétrico a ser utilizado (RANGEL, 2014).

Os materiais naturalmente piezoelétricos, como os cristais de quartzo e turmalina, além dos materiais cerâmicos, como titanato-zirconato de chumbo (PZT), titanato de bário e sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio), apresentam uma geometria

polarizada que é responsável pela indução de cargas superficiais. No entanto, esses materiais têm desvantagens como a toxicidade do chumbo, a baixa resistência mecânica e a instabilidade térmica. Para superar esses obstáculos, têm sido estudados compósitos cerâmico/poliméricos, que combinam as propriedades mecânicas dos polímeros com o alto coeficiente piezoelétrico dos materiais cerâmicos (ZHUKOV et al., 2017; SAPPATI; BHADRA, 2018). Escolheu-se estudar a matriz de poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno), P(VDF-TrFE), pois este copolímero apresenta coeficientes piezoelétricos superiores ao PVDF. Além disso, o P(VDF-TrFE) atinge a fase  $\beta$  mais facilmente e de forma mais estável do que o PVDF.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo estudar misturas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno), P(VDF-TrFE), com nanocargas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), observando a influência das nanocargas com diferentes níveis de oxidação nas propriedades piezoelétricas dos nanocompósitos com o polímero.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos, têm-se:

- Realizar modificações químicas e superficiais no grafite natural para obtenção do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) e caracterizar os materiais obtidos;
- Preparar nanocompósitos de P(VDF-TrFE) e nanocargas de GO ou rGO em extrusora dupla-rosca com altos teores de fase polar (fase  $\beta$ );
- Estudar a influência da concentração da nanocarga de GO e rGO nas propriedades mecânicas e elétricas dos nanocompósitos com PVDF-C.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA (N&N)

Nanotecnologia e nanociência são as áreas da ciência que investigam as propriedades das moléculas e dos materiais na escala do bilionésimo do metro. Em geral é relacionada à manipulação atômica ao ponto de conseguir otimizar as características por consequência da dimensão nanométrica do material. Por definição, se considera que o material deva possuir alguma de suas dimensões compreendida entre 1 a 100 nm (NASROLLAHZADEH et al., 2019).

De acordo com (TONET; LEONEL, 2019) *apud* (DESHMUKH et al., 2019), mesmo antes da existência de N&N, os nanomateriais já eram obtidos, contribuindo de alguma forma para a sociedade. Vidreiros medievais utilizavam nanopartículas de ouro e prata para produção de vitrais de várias igrejas europeias, dispoendo de suas ótimas propriedades ópticas e químicas. Além desse emprego, esses materiais também participavam do processo de purificação do ar, visto que nanopartículas de prata funcionam como catalisadores naturais ao serem energizadas pela luz solar (DESHMUKH et al., 2019).

De acordo com FERREIRA; RANGEL (2009), o físico Richard Feynmann é considerado um dos precursores da nanotecnologia e nanociência, ao conceber um novo conceito de manipulação de objetos na escala nanométrica, átomo a átomo, permitindo a manipulação de estruturas existentes. Em 1974, o termo “nanotecnologia” foi criado pelo professor Norio Taniguchi, que o descreveu da seguinte forma: “A nanotecnologia consiste principalmente no processamento de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula” (TANIGUCHI, 1974). Entretanto, somente nos anos 80, com a descoberta dos fulerenos e a síntese de nanotubos de carbono, respectivamente por Kroto e Iijima, que essa área do conhecimento passou a ser vista com mais seriedade (KROTO et al., 1985; IJIMA, 1991).

Nanomateriais são classificados com base na função, morfologia, carga elétrica, proporção da área superficial, volume ou outras propriedades físico-químicas. Para ser considerado nanomaterial, além de ter dimensões externas menores que 100 nm, é necessário que haja propriedades físico-químicas diferentes das apresentadas pelo material em escalas maiores. Um dos principais motivos relacionados ao ganho abrupto de propriedades é o grande aumento da área específica das partículas, tornando a

superfície responsável pela mudança dos comportamentos físicos desses átomos (DIAS et al., 2021).

Dessa forma, a utilização de materiais nanométricos pode aumentar ainda mais tais propriedades, como condutividade elétrica, óptica, reatividade e ponto de fusão. Isso ocorre porque na escala nanométrica há mudanças eletrônicas significativas, uma vez que as propriedades de superfície se tornam muito mais importantes, e resultam em características que são alteradas, em comparação com os materiais convencionais (NASROLLAHZADEH et al., 2019; HULLA; SAHU; HAYES, 2015; MANO; MENDES, 1999).

Apesar dos benefícios e de seu grande potencial, as nanopartículas podem ser prejudiciais do ponto de vista ambiental. Devido ao tamanho reduzido, tais partículas podem ter difusão e transporte facilitado na atmosfera, além de se acumularem em células vivas, dificultando o emprego da filtração ou outras técnicas usuais, para sua remoção (QUINA, 2004).

No século XXI, o emprego de materiais nanométricos não é mais apenas uma megatendência ou uma área promissora do conhecimento, mas sim uma realidade tangível, o que pode ser observado devido ao aumento da quantidade de nanoproductos comerciais e das receitas correspondentes geradas em diversos setores da indústria (BRASIL, 2004). De acordo com Rambaran; Schirhagl (2022), a nanotecnologia é considerada por muitos como a próxima revolução industrial, e tende a impactar cada vez mais áreas como medicina, alimentos, cosméticos, agricultura e saúde ambiental.

Investimentos em nanotecnologia e nanociência estão presentes em diversos campos do conhecimento e movimentam a economia, com órgãos e agências de fomento destinando bilhões de dólares para esses fins (FERREIRA; RANGEL, 2009). É importante reconhecer que o desenvolvimento sustentável da nanotecnologia depende fortemente de financiamentos governamentais e programas relevantes de incentivo (RAMBARAN; SCHIRHAGL, 2022).

Nos anos de 2000 e 2001, a nanotecnologia ganhou notoriedade mundial, destacando-se a criação da Iniciativa Nacional de Nanotecnologia, uma ação executiva que fornece uma estrutura para coordenar pesquisas e recursos em nanoescala entre agências e departamentos do governo federal dos Estados Unidos (BHUSHAN, 2017). Esta ação foi formalizada através da Lei de Pesquisa e Desenvolvimento de Nanotecnologia do Século XXI, que solicitava maior clareza da federação sobre

objetivos, prioridades e métricas para avaliação da pesquisa, desenvolvimento e outras atividades em nanotecnologia (UNITED STATES, 1961).

Avalia-se que o investimento mundial em N&N totaliza US\$ 250 bilhões, com EUA e China investindo mais de US\$ 2 bilhões. O aumento do financiamento, em especial nos Estados Unidos, impactou diretamente o número de publicações científicas relacionadas, o que por consequência gerou uma expansão na quantidade de tecnologias patenteadas (ADIGUZEL apud RAMBARAN; SCHIRHAGL, 2022).

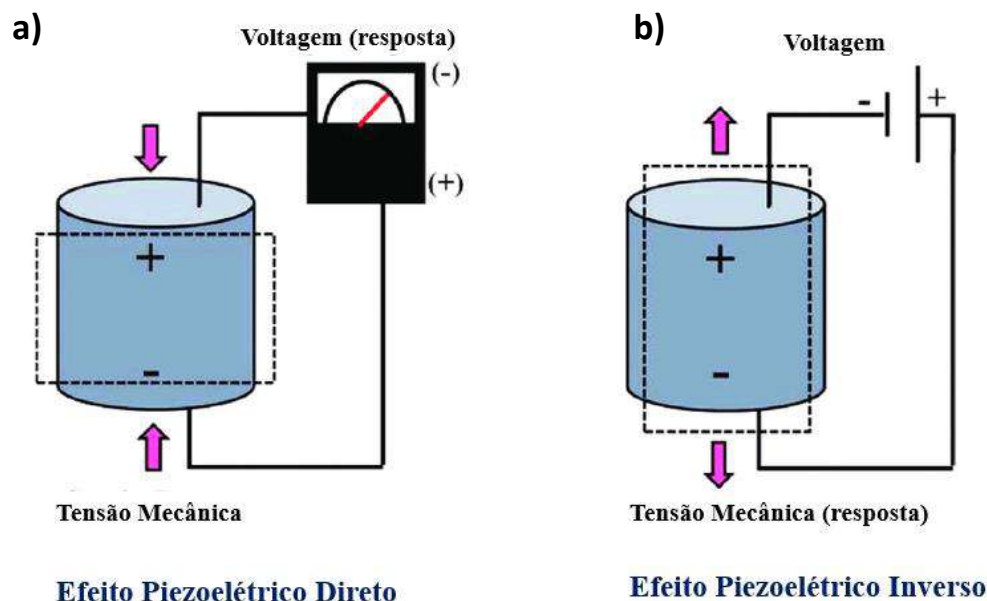
É esperado que o mercado global de nanotecnologia exceda 125 bilhões de dólares no ano de 2024 (RAJENDRAN, 2020). Esse crescimento é um reflexo do mercado de cuidados pessoais, avaliado em 2022 em 518,56 bilhões de dólares, e projetado para crescer a uma taxa anual composta (CAGR) de 7,7% entre 2023 e 2030. Fatores que estão alavancando essa expansão incluem o aumento da conscientização dos consumidores em relação à aparência e a introdução de cosméticos com ingredientes naturais, atóxicos e orgânicos (BEAUTY & Personal Care Products Market 2025, [s.d.]).

No Brasil, as primeiras iniciativas a respeito de N&N tiveram início em 2001, apesar de já existirem indícios de pesquisas sobre esse tema. Nesse ano, foi lançado o primeiro edital específico sobre nanociência e nanotecnologia, levando à formação de redes cooperativas distintas sobre os seguintes temas: Materiais Nanoestruturados; Nanotecnologia Molecular e de Interfaces; Nanodispositivos Semicondutores e Materiais Nanoestruturados; Nanobiotecnologia. Entre 2003 e 2016, 600 milhões de recursos públicos foram destinados à nanotecnologia, totalizando um investimento muito inferior em comparação aos líderes mundiais no setor (BRASIL, 2019; DIAS et al., 2021).

## 2.2 PIEZOELETRICIDADE

Piezoelasticidade é o nome dado à capacidade de gerar carga elétrica em resposta a uma tensão mecânica, ou vice-versa. O efeito piezoelétrico pode ser considerado direto (aplicação de tensão mecânica sendo convertida em energia elétrica, conforme Figura 1a) ou inverso (carga elétrica sendo convertida em alteração mecânica, conforme Figura 1b). A piezoelasticidade é uma propriedade muito útil e é amplamente aplicada em dispositivos e sistemas que envolvem sensores, atuadores e transdutores, bem como em diversas aplicações industriais, médicas e científicas (MISHRA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020).

**Figura 1** – Efeito piezoelétrico direto e inverso em um cristal.



Fonte: Adaptado de MISHRA *et al.*, 2018.

O coeficiente piezoelétrico é uma característica fundamental dos materiais piezoelétricos que quantifica a magnitude da resposta desses materiais à aplicação de tensão elétrica ou deformação mecânica. Por exemplo, materiais cerâmicos, como o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e o titanato-zirconato de chumbo, PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ), são notáveis por apresentarem altos coeficientes piezoelétricos. Em contrapartida, os polímeros piezoelétricos, como o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), também exibem propriedades piezoelétricas, ainda que geralmente em menor intensidade quando comparados às cerâmicas (SEZER; KOÇ, 2021; JAFFE; COOK; JAFFE, 1971).

O mecanismo da piezoeletricidade em cerâmicos é descrito matematicamente pelas Equações 1 e 2, que combinam o comportamento elétrico linear e a lei de Hooke para materiais elásticos lineares.

$$\{T\} = [C^E]\{S\} - [e]\{E\} \quad (1)$$

$$\{D\} = [e]^T\{S\} + [\varepsilon^S]\{E\} \quad (2)$$

Nessas equações constitutivas,  $\{S\}$ ,  $\{D\}$ ,  $\{E\}$  e  $\{T\}$  representam, respectivamente, os vetores de deformação, deslocamento elétrico, campo elétrico e

tensões mecânicas. A matriz de constantes piezoelétricas que relaciona tensão mecânica com o campo elétrico é representada por  $[e]$ , a matriz de constantes dielétricas obtida mantendo deformações constantes é representada por  $[\epsilon^s]$ , e  $[C^E]$  corresponde à matriz de rigidez obtida mantendo um campo elétrico constante (MENIN, 2017; SEZER; KOÇ, 2021).

A resposta elétrica de um material piezoelétrico é função da configuração do eletrodo em relação à direção da tensão mecânica aplicada. Para um coeficiente, a notação  $d_{ij}$  é tal que o subscrito  $i$  representa a direção do campo elétrico, enquanto o subscrito  $j$  representa a direção da deformação mecânica (HARRISON; OUNAIES, 2002).

Para um polímero isotrópico (que apresenta as mesmas propriedades físicas independentemente da direção adotada), as relações constitutivas são descritas pelas Equações 3 e 4:

$$d_{33} = 2Q_{33}P_D(\epsilon - \epsilon_0) \quad (3)$$

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T s_{33}^E} \quad (4)$$

Na Equação 3,  $d_{33}$  representa o coeficiente piezoelétrico quando a tensão é aplicada na direção normal em relação ao eixo polarizado. Esse coeficiente indica a eficiência com que o material converte energia mecânica em elétrica (ou vice-versa) ao longo dessa direção específica. Portanto, o termo  $Q_{33}$  se refere ao coeficiente eletrostático ao longo do eixo polarizado,  $P_D$  à polarização induzida pelo campo elétrico (quantidade de dipolos elétricos alinhados no material devido à aplicação de um campo elétrico),  $\epsilon$  à permissividade dielétrica (medida da capacidade do material de armazenar energia elétrica em um campo elétrico) e  $\epsilon_0$  à permissividade dielétrica no vácuo (constante que representa a capacidade do vácuo de armazenar energia elétrica, aproximadamente igual a  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m). Dessa forma, o coeficiente depende não somente das propriedades do material, como também do processo de polimerização (HARRISON; OUNAIES, 2002). Isto porque o processo de polimerização pode influenciar a orientação dos dipolos dentro do material e, conseqüentemente, a magnitude da polarização induzida ( $P_D$ ), o que afeta diretamente o comportamento piezoelétrico do material, tornando o controle do processo de polimerização crucial para otimizar as propriedades piezoelétricas.

O coeficiente de acoplamento eletromecânico,  $k_{ij}^2$ , representa a conversão de energia elétrica em mecânica (ou vice-versa), e é dependente da direção do campo elétrico

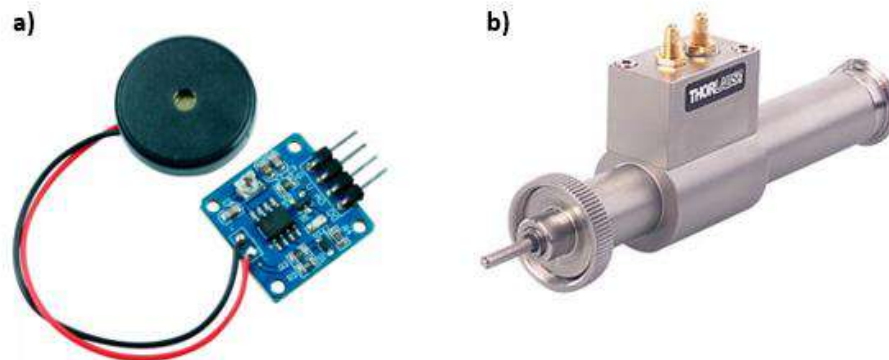
ou tensão mecânica. Portanto,  $k_{33}^2$  descreve o coeficiente de acoplamento eletromecânico na direção aplicada (normal),  $d_{33}$  descreve o coeficiente piezoelétrico,  $\epsilon_{33}^T$  a permissividade dielétrica e  $s_{33}^E$  o fator de complacência elástica (inverso do módulo de Young, ou seja, a deformação como resultado da tensão mecânica aplicada) (HARRISON; OUNAIES, 2002).

A descoberta do efeito piezoelétrico é atribuída aos irmãos Pierre e Jacques Curie, no ano de 1980. O estudo provou a geração de eletricidade ao aplicar tensão em cristais, provando o efeito piezoelétrico direto (SEZER; KOÇ, 2021). O físico Gabriel Lippmann, em 1881, utilizou princípios fundamentais da termodinâmica para provar o efeito inverso, evidenciando a reversibilidade eletromecânica existente em cristais piezoelétricos (SUNAR, 2018).

Ambos os efeitos podem render diversas aplicações. O efeito direto é amplamente utilizado para sensores e condutores de energia, enquanto o efeito inverso é empregado em atuadores. Elementos atuadores compõem uma das principais aplicações dos materiais piezoelétricos, e são amplamente utilizados em sistemas de automação e controle para realizar tarefas específicas. A Figura 2a ilustra um sensor de vibração e toque piezoelétrico, capaz de variar a tensão elétrica de saída em seus terminais de forma proporcional a pressão aplicada. A Figura 2b apresenta um atuador piezoelétrico linear, capaz de expandir ou contrair ao sofrer tensão elétrica, ao longo de uma direção linear (ONWUBOLU, 2005).

Apesar da descoberta recente, as aplicações envolvendo materiais piezoelétricos são extensas. Além dos sensores e atuadores, podem-se citar: transdutores ultrassônicos, que são empregados em equipamentos de ultrassom para gerar e detectar ondas sonoras; microfones piezoelétricos, em que esses materiais são empregados em microfones de alta qualidade devido à sua resposta rápida e sensibilidade; ignição por faísca, em que a piezoeletricidade é usada para gerar uma faísca elétrica que acende o gás (SUNAR, 2018; MITSUI, 1976).

**Figura 2** – Sensor de vibração e toque piezoelétrico (a) e atuador piezoelétrico linear (b).



Fonte: Retirado de <<https://www.usinainfo.com.br>> e <<https://www.directindustry.com>>.

Como mencionado, existem diferentes tipos de materiais piezoelétricos, incluindo cerâmicos, polímeros, cristais como o quartzo e materiais compostos. É importante conhecer as propriedades elásticas, dielétricas e piezoelétricas para escolher qual tipo de material empregar para determinada aplicação. É importante verificar qual coeficiente (dielétrico, elástico ou piezoelétrico) é o mais importante para a aplicação, e comparar parâmetros práticos, como os coeficientes piezoelétricos e o fator de acoplamento eletromecânico (EIRAS, 2007).

Apesar dos cristais terem sido os primeiros materiais piezoelétricos descobertos estudados, os cerâmicos ganharam maior desenvolvimento de aplicações. As vantagens de se utilizar piezocerâmicas em relação a cristais piezoelétricos está relacionada às suas altas constantes piezoelétricas, que representam uma alta resposta piezoelétrica por unidade de estímulo mecânico ou elétrico, na capacidade de preparação em composições e geometrias variadas e no menor custo para síntese (JAFFE; COOK; JAFFE, 1971).

Uma característica marcante das cerâmicas piezoelétricas é que são materiais dielétricos, ou seja, são isolantes elétricos que se tornam condutores sob a atuação de campos elétricos, de forma que suas unidades polares se alinham na direção do campo que é aplicado. Mesmo sem constituintes polares, esses materiais podem ser polarizados, visto que um forte campo elétrico é capaz de produzir dipolos na estrutura (JAFFE; COOK; JAFFE, 1971).

Os cristais foram os primeiros materiais utilizados para investigar o efeito piezoelétrico, no trabalho dos irmãos Jacques e Pierre Curie. A temperatura de Curie ( $T_c$ ),

definida por Pierre Curie, é a temperatura acima da qual certos materiais perdem suas propriedades permanentes de polarização ou magnetização. É uma propriedade fundamental que define a usabilidade e as aplicações práticas de materiais com propriedades piezoelétricas. A estabilidade térmica e o alto fator de qualidade mecânica são as principais vantagens desses materiais em relação aos cerâmicos. Apesar disso, obter cristais de alta qualidade é um processo muito oneroso em relação ao tempo empregado. Esses materiais são anisotrópicos, sendo necessário adequar o corte em orientações específicas para utilizá-los adequadamente. O cristal de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) é um exemplo desses materiais, e são caracterizados por possuir alta resistividade elétrica, altos fatores de qualidade mecânica e uma temperatura estável para algumas orientações (LEO, 2007).

Um marco que revolucionou o estudo de piezocerâmicas foi a descoberta do PZT (titanato-zirconato de chumbo) nos anos 50. O PZT é um dos materiais piezoelétricos mais amplamente utilizados devido à sua alta constante piezoelétrica e ampla faixa de temperaturas de operação, com  $T_C$  que varia aproximadamente entre  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$  dependendo de sua composição. Para uma composição comum de PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ), a  $T_C$  típica é cerca de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . É usado em sensores, atuadores e dispositivos ultrassônicos. Além dessa cerâmica, é possível citar o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), com  $T_C$  de aproximadamente  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , conhecido por suas excelentes propriedades piezoelétricas, resistência a altas temperaturas e baixa perda dielétrica, e utilizado em transdutores e dispositivos de alta frequência (MITSUI, 1976; JAFFE; COOK; JAFFE, 1971).

Apesar das vantagens dos cerâmicos para essas aplicações, os polímeros têm sido objeto de estudo frequente devido à procura por materiais mais sustentáveis (não poluentes e atóxicos). Polímeros fluorados, como o PVDF e seus copolímeros, entre eles o poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)), têm ganhado muita atenção nesse sentido, pois são materiais mais flexíveis, de menor densidade molecular e com maior facilidade de produção, além de menor custo, em relação às piezocerâmicas. Apesar disso, esses materiais apresentam algumas desvantagens em comparação com os cerâmicos, como uma menor constante piezoelétrica e limitações em altas temperaturas (MITSUI, 1976; JAFFE; COOK; JAFFE, 1971).

### 2.3 PVDF

O PVDF é um termoplástico semicristalino linear formado pela polimerização do monômero 1,1-difluoroeteno (também denominado fluoreto de vinilideno). Esse monômero se comporta como um gás nas condições normais de temperatura e pressão; sua síntese envolve reações de pirólise gasosa e sua temperatura de ebulição é em torno de 85 °C. A reação de polimerização, representada na Figura 3, é realizada, em geral, via radicais livres por suspensão ou emulsão. O processo ocorre sob condições de temperatura reacional de 10 a 150 °C e pressão entre 10 e 300 atm (TIENNE *et. al.*, 2020; CHEN *et. al.*, 2022).

**Figura 3** – Polimerização do monômero 1,1-difluoroeteno para formação do PVDF.



Fonte: Adaptado de SUZUKI, 2009.

O Quadro 1 descreve as principais classificações deste polímero:

**Quadro 1** –Principais classificações do PVDF.

<b>Comportamento Térmico</b>	Termoplástico
<b>Classificação por Desempenho</b>	Polímero de alto desempenho
<b>Cristalinidade</b>	Semicristalino O grau de cristalinidade varia de acordo com a técnica de processamento. Pode variar de 30% a 70% em condições normais.

<b>Classificação por número de meros</b>	Homopolímero Pode formar copolímeros, como com o trifluoroetileno (TrFE) e tetrafluoroetileno (TFE).
<b>Conformação da cadeia polimérica</b>	Linear
<b>Faixa de massas molares do polímero comercial (Mw)</b>	De 275.000 g/mol a 534.000 g/mol

Fonte: Elaboração própria.

A pirâmide polimérica, ilustrada na Figura 4, é uma organização esquemática que classifica polímeros com base em suas propriedades e aplicações. Nesta classificação, o PVDF é considerado um polímero de alto desempenho. Em comparação com *commodities* e polímeros de engenharia, polímeros de alto desempenho são mais onerosos (preços podendo chegar a 10 vezes o valor de um polímero de engenharia) e possuem um nível ainda maior de propriedades em relação aos anteriores, sejam térmicas, mecânicas ou químicas. A estabilidade térmica é uma característica fundamental desses materiais, e está diretamente relacionada às boas propriedades mecânicas que estes apresentam (FRIEDRICH, 2018).

**Figura 4** – Pirâmide polimérica, classificando polímeros amorfos ou semicristalinos de acordo com base em custo e propriedades.

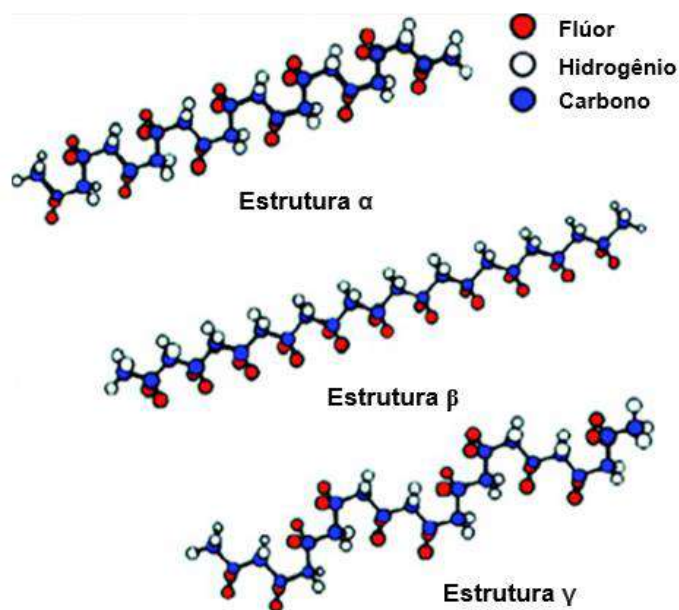


Fonte: Adaptado de FRIEDRICH, 2018.

O PVDF é um dos objetos principais de estudo na área de sensores e atuadores devido à suas características de ferro, piro e piezoeletricidade, e é classificado como o polímero que apresenta melhores propriedades eletroativas gerais. Piroeletricidade se refere à capacidade de um material gerar potencial elétrico quando aquecido ou arrefecido, e ferroeletricidade se refere à polarização elétrica espontânea que pode ser reversivelmente invertida pela aplicação de um campo elétrico externo. O alto momento dipolar de suas unidades monoméricas (entre  $5$  e  $8 \times 10^{-30}$  C.m; Coulomb x metro) é um dos motivos dessas propriedades, e isso ocorre devido à eletronegatividade dos átomos de flúor em relação aos átomos de carbono e hidrogênio (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014; SANTOS *et al.*, 2020).

A morfologia do PVDF é marcada por seu polimorfismo, isto é, a presença de várias fases cristalinas, conhecidas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  e  $\delta$  (TEOH *et al.*, 2021). Enquanto as fases  $\alpha$  e  $\epsilon$  são apolares (conformação de maior afastamento entre átomos de flúor na cadeia polimérica), as fases  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  apresentam uma conformação que permite um maior momento dipolar por unidade (TEOH *et al.*, 2021; MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014; SANTOS *et al.*, 2020). A Figura 5 ilustra a conformação das fases mais abundantes desse polímero.

**Figura 5** – Estruturas conformacionais das três fases cristalinas mais abundantes do PVDF.

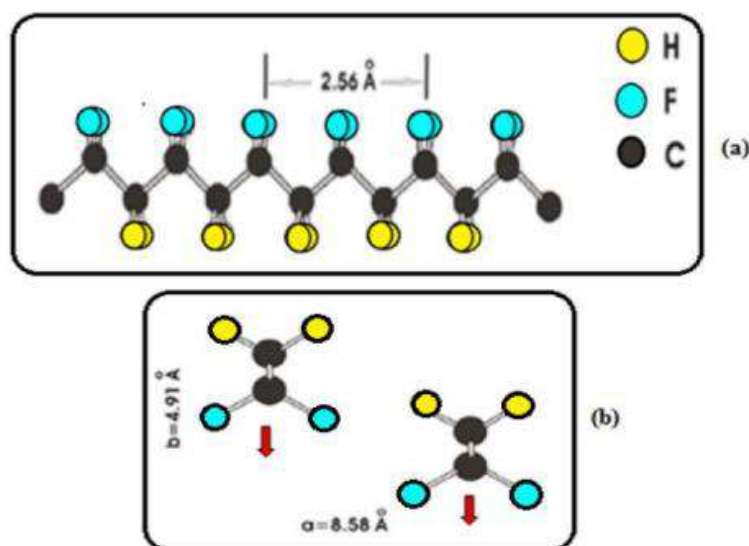


Fonte: Adaptado de MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014.

A fase mais facilmente obtida no processo de cristalização é a fase  $\alpha$ , sendo, portanto, a de maior ocorrência. Porém, devido ao empacotamento das cadeias e geração de momentos dipolares opostos, apresenta característica apolar. Portanto, a fase  $\beta$  desse cristal é a de maior interesse tecnológico, apresentando maiores características piro e piezoelétricas (SANTOS *et al.*, 2020; TIENNE *et al.*, 2020; GREGORIO, JR.; UENO, 1999). Essa fase pode ser obtida, entre outros métodos, através do estiramento do PVDF na fase  $\alpha$  a temperaturas menores que 90 °C, pela cristalização a partir do estado fundido a uma alta taxa de resfriamento ou por solução com dimetilformamida (ou dimetilacetamida) a temperaturas inferiores a 70 °C (TING *et al.*, 2018).

A conformação em zigue-zague planar do PVDF é responsável pela indução de um alto momento dipolar geral na fase  $\beta$ , sendo esse efeito inferior na fase  $\gamma$  por causa de uma ligação gauche em cada quarta unidade de repetição (RUAN *et al.*, 2018). Esta conformação, responsável pela alta polaridade dessa fase cristalina, pode ser observada na Figura 6.

**Figura 6** – Representação da conformação em zigue-zague da fase  $\beta$  do PVDF (a) e da célula unitária (b).



Fonte: LEÃO, 2017.

Por causa de sua excelente estabilidade química, resistência química, térmica e mecânica, bem como suas propriedades piro, ferro e piezoelétricas, este polímero

sintético tem sido foco de diversos estudos. Além disso, seu alto desempenho faz com que este material possua muitas aplicações diferentes, tais como sensores, dutos, isolador para fios, membranas biomédicas artificiais, dentre outros. Ainda assim, o PVDF apresenta fácil processamento e qualidade dos produtos finais (ZHANG; BHARTI; KAVARNOS, 2002; GONZAGA, 2014; TIENNE *et. al.*, 2020).

Segundo OLABISI & ADEWALE (2016), as aplicações deste termoplástico envolvem diversas áreas, incluindo:

1. Indústria Química: utilizado em tubulações, válvulas e conexões para sistemas de transporte de produtos químicos corrosivos devido à sua resistência química.
2. Indústria Elétrica e Eletrônica: devido às suas propriedades elétricas, o PVDF é usado em fios e cabos para isolamento elétrico. Também é aplicado em capacitores e em componentes eletrônicos por sua resistência à radiação.
3. Semicondutores: empregado na fabricação de tubulações e componentes para sistemas de transporte de produtos químicos usados na produção de semicondutores.
4. Indústria de Óleo e Gás: aplicado em sistemas de transporte e armazenamento de produtos químicos corrosivos e na produção de componentes para exploração e produção de petróleo.
5. Indústria de Tratamento de Água: membranas de PVDF são usadas em sistemas de filtração de água potável e tratamento de água industrial devido à sua porosidade controlável.
6. Construção Civil: usado em revestimentos de fachadas e janelas devido à sua resistência à radiação UV e às intempéries.
7. Indústria Aeroespacial: O PVDF é utilizado em aplicações que exigem resistência à radiação, como isolamento de fios e cabos em satélites e veículos espaciais.

### **2.3.1. Métodos de Processamento do PVDF**

Os métodos de processamento mais utilizados para o PVDF, entre outras técnicas aplicadas a termoplásticos, são por extrusão, moldagem por injeção, moldagem

por compressão e usinagem. Porém, a maior parte dos trabalhos científicos utiliza métodos em solução, de modo a controlar a proporção de fases cristalinas, melhorar a dispersão das partículas e evitar a introdução de defeitos causados pela história térmica (relação entre a estrutura e as condições de processamento do material polimérico) (TIENNE *et. al.*, 2020).

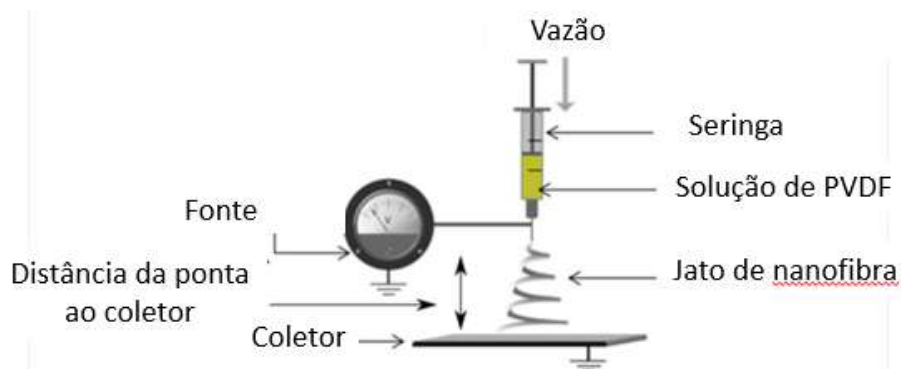
#### 2.3.1.1. Eletrofiação

A eletrofiação, conhecida também por eletrofiamento, é um processo de fabricação que utiliza eletricidade para criar fibras extremamente finas a partir de polímeros e outros materiais. Esse método é amplamente aplicado em diversas áreas, incluindo a produção de tecidos técnicos, materiais biomédicos e filtros (YU; DING; WANG, 2018).

O emprego da eletrofiação como método para fabricar nanofibras de PVDF é favorável para a melhoria do desempenho piezoelétrico devido à formação da fase  $\beta$  e orientação do cristal. Esse método consiste em aplicar um potencial elétrico entre a zona física de emissão de um jato de nanofibra e uma superfície eletricamente condutora atuando como coletor das fibras produzidas. Isso cria um campo elétrico que estica o polímero, forçando-o a formar uma estrutura conhecida como cone de Taylor. Quando a tensão elétrica atinge um valor crítico, o polímero é expelido e atraído para o coletor. No caso da eletrofiação por fusão, o polímero é aquecido acima de sua temperatura de fusão para permitir o fluxo pelo bico. Embora eficaz, as fibras produzidas são geralmente mais espessas do que na eletrofiação em solução. Além disso, a eletrofiação por fusão requer equipamentos específicos e tensões mais altas devido à baixa condutividade e alta viscosidade dos polímeros fundidos (ASAI *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2021).

A Figura 7 apresenta uma representação esquemática da eletrofiação. No método, uma seringa é preenchida com uma solução de polímero, uma bomba de seringa é ajustada para uma taxa de alimentação específica e uma voltagem apropriada é aplicada entre a agulha e o coletor. Os parâmetros do processo são otimizados para garantir a formação de um cone de Taylor na extremidade da agulha. O jato fino é extrusado a partir desse cone de Taylor quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial e as forças viscosas. À medida que o solvente evapora durante o voo, ocorre a formação de nanofibras sólidas que são coletadas na superfície do coletor (HE *et al.*, 2021).

**Figura 7** – Aparato para eletrofição do PVDF.



Fonte: HE *et al.*, 2021.

Para melhorar a produtividade na eletrofição de PVDF, técnicas sem agulha, como o método proposto por Fang *et al.*, têm sido investigadas com um disco rotativo de alumínio e fonte de alta tensão positiva. Um tambor coletor aterrado, colocado a uma distância precisa do disco, aumenta a produtividade para 16,9 g/h, em comparação com 0,16 g/h de um sistema de agulha (FANG *et al.*, 2013).

Hernández-Navarro *et al.* (2016) usaram a eletrofição de bolhas para preparar nanofibras de PVDF, melhorando substancialmente as propriedades piezoelétricas e produtividade. Usando um coletor de placas de alumínio aterrado, o gás de alimentação promoveu a formação de um cone de Taylor, obtendo uma fração da fase  $\beta$  próxima de 100% ao ajustar a tensão. Além disso, o ajuste de parâmetros como a tensão aplicada, a taxa de alimentação, a distância entre a ponta e o coletor, o tipo de coletor e até condições ambientais (como umidade e temperatura) podem afetar a estrutura das nanofibras e o teor de fase  $\beta$  (HE *et al.*, 2021).

### 2.3.1.2. Casting

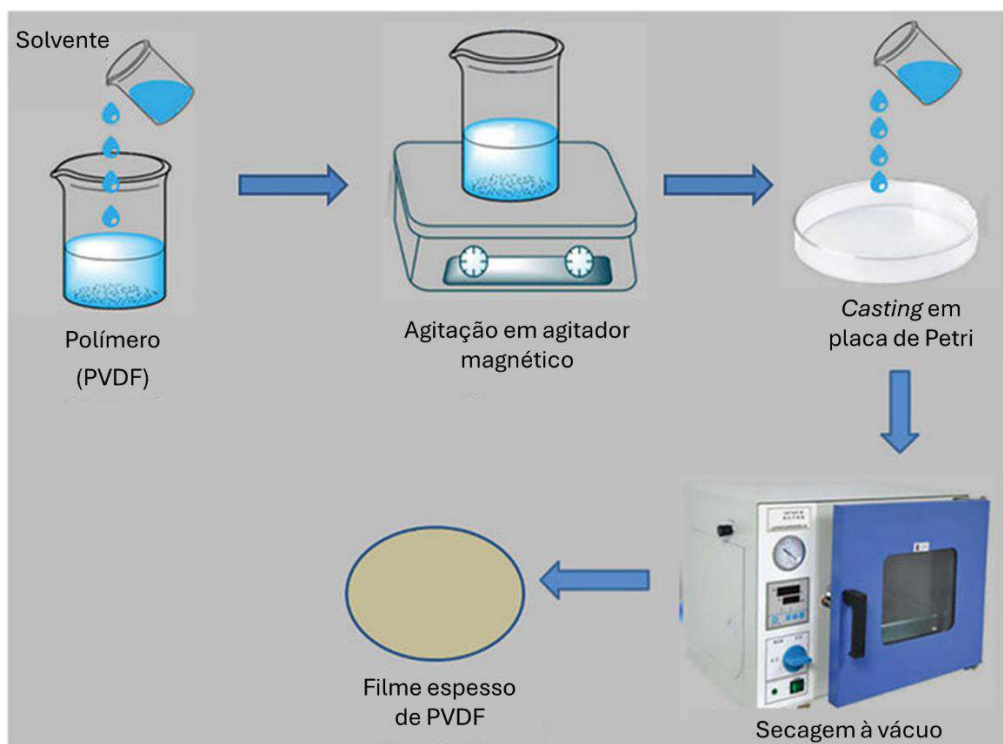
Na moldagem por fundição (ou *casting*), o polímero é dissolvido ou disperso em uma solução, depois aplicado sobre um substrato. Em seguida, a água ou o solvente são removidos por meio de secagem, resultando em uma camada sólida sobre o substrato. A camada formada pode ser retirada do substrato para produzir um filme independente (XIE *et al.*, 2021).

Portanto, esse processo se inicia com a escolha de um solvente capaz de dissolver o polímero. No caso do PVDF, emprega-se a N,N-dimetilacetamida (DMAc), a hexametilfosforamida (HMPA) ou o dimetilsulfóxido (DMSO), sendo a taxa de

evaporação do solvente determinante para as estruturas cristalinas do polímero (HORIBE et al., 2013). Alcançar um alto conteúdo de fase  $\beta$ , a mais piezoelétrica, geralmente envolve técnicas de pós-processamento, como estiramento ou polarização (XIE et al., 2021).

Depois da aplicação da solução ao substrato, o solvente é removido por meio de um processo de secagem controlada, geralmente em um forno ou sob vácuo, para garantir a evaporação uniforme do solvente e a formação de uma camada sólida de PVDF. A camada resultante de PVDF pode então ser destacada do substrato para formar um filme autônomo. O *casting* é conhecido por produzir filmes de alta qualidade, uniformes e que podem ser posteriormente pós-processados para aumentar seu conteúdo de fase eletroativa (XIE et al., 2021). A Figura 8 apresenta a síntese de filmes espessos de PVDF utilizando este método.

**Figura 8** – Filmes espessos de PVDF sintetizados pelo método de moldagem em solução.



Fonte: Adaptado de PARIDA *et al.*, 2023.

Enquanto o PVDF é amplamente reconhecido por suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de resistência química, o seu copolímero, poli(fluoreto de

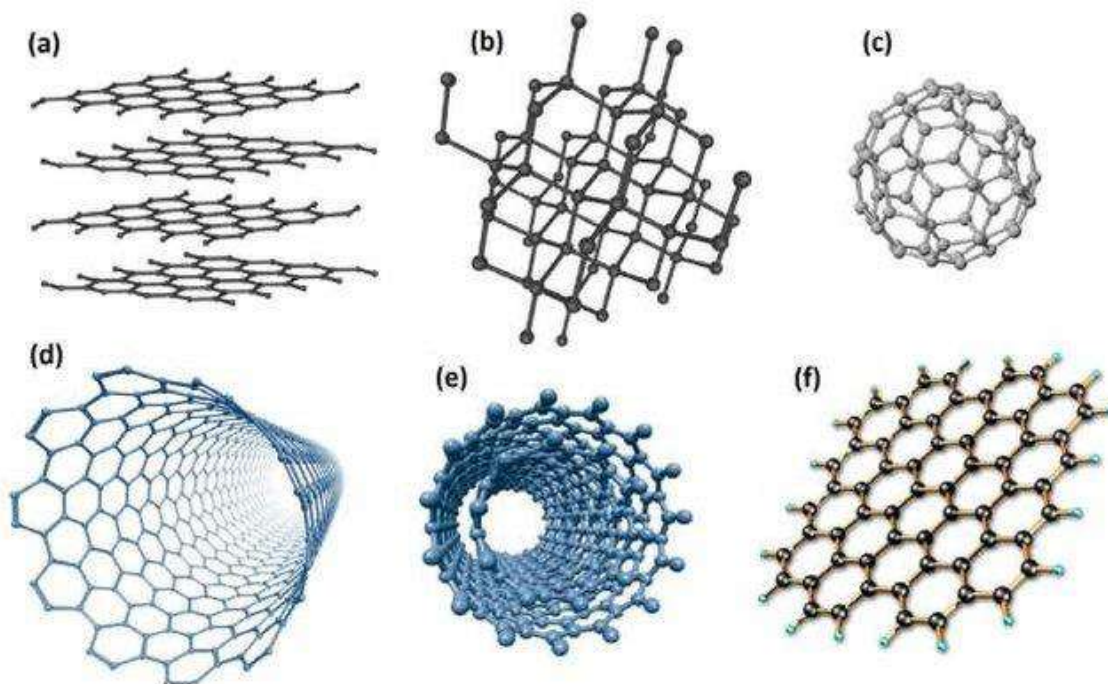
vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE), se destaca por suas propriedades elétricas e ferroelétricas aprimoradas, tornando-o mais adequado para aplicações que exigem essas características. O copolímero apresenta várias vantagens em relação ao PVDF para aplicações piezoelétricas. Uma das principais vantagens do P(VDF-TrFE) é seu maior coeficiente piezoelétrico, o que resulta em maior sensibilidade e eficiência na conversão de energia mecânica em elétrica. Além disso, a presença do trifluoretileno (TrFE) no copolímero aumenta a polarização elétrica, melhorando as propriedades ferroelétricas. Isso é particularmente vantajoso para dispositivos que requerem armazenamento e manipulação de estados elétricos. Outro benefício significativo é o melhor alinhamento de domínios ferroelétricos no P(VDF-TrFE), resultando em melhores propriedades piezoelétricas após o processo de *poling* (orientação dos dipolos elétricos). Esse copolímero também apresenta uma maior cristalinidade em comparação ao PVDF, o que contribui para uma resposta piezoelétrica mais eficaz, uma vez que os domínios cristalinos alinhados são mais eficientes (WU et al., 2022).

A fase beta, que é a fase piezoelétrica ativa, é mais estável em uma ampla gama de temperaturas no P(VDF-TrFE). Ter uma fase beta estável é crucial para a performance consistente dos dispositivos piezoelétricos em diferentes condições ambientais. Além disso, o copolímero possui melhor flexibilidade mecânica, o que é benéfico para aplicações em dispositivos flexíveis e vestíveis. Sua processabilidade também é melhorada, facilitando a fabricação de filmes e dispositivos piezoelétricos. Outra vantagem é que ele pode ser orientado em temperaturas mais baixas em comparação ao PVDF, o que reduz o consumo de energia e simplifica o processo de fabricação. Ademais, o P(VDF-TrFE) apresenta uma melhor estabilidade das propriedades piezoelétricas a longo prazo, o que é crucial para a durabilidade e confiabilidade dos dispositivos piezoelétricos. Essas características tornam o P(VDF-TrFE) ideal para diversas aplicações específicas. Em sensores e atuadores, seu maior coeficiente piezoelétrico e a estabilidade da fase beta garantem alta sensibilidade. Para geradores de energia, a eficiência na conversão de energia mecânica em elétrica é uma vantagem significativa. A flexibilidade e processabilidade do P(VDF-TrFE) facilitam a criação de dispositivos eletrônicos flexíveis e vestíveis, como roupas inteligentes e monitores de saúde (WU et al., 2022).

## 2.4. ALÓTROPOS DE CARBONO

Por causa da sua valência, o carbono pode se ligar de forma estável a si mesmo ou a outros elementos da tabela periódica numa grande variedade. Denomina-se como alótropos do carbono as diferentes configurações estruturais desse elemento, que proporcionam diversas possibilidades de propriedades químicas e físicas a esses compostos (HIRSCH, 2010). Os alótropos incluem nanotubos, nanofitas, nanobotões e outras formas incomuns de carbono que existem em temperaturas muito altas ou pressões extremas (HOFFMANN *et al.*, 2016). De acordo com o banco de dados de Samara SACADA (*Samara Carbon Allotrope Database*), existem mais de 700 alótropos de carbono tri-periódicos conhecidos até o presente momento. A Figura 9 exemplifica alguns alótropos de carbono:

**Figura 9** – Exemplos de alótropos do carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.

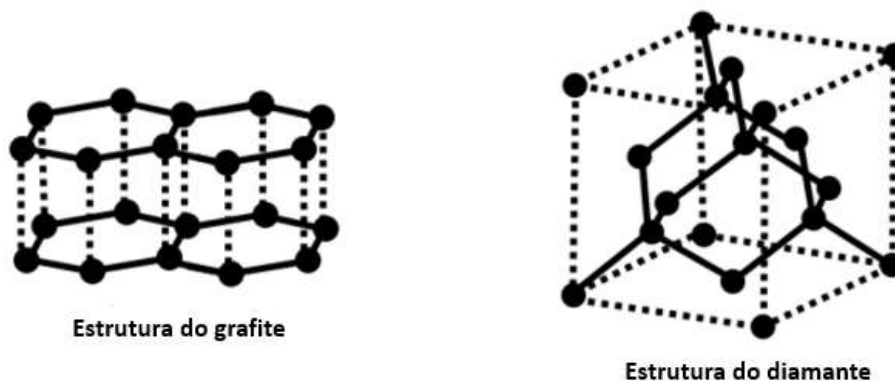


Fonte: MELO, 2014.

Existem dois alótropos naturais para o carbono em sua forma elementar: o grafite e o diamante, e por muito tempo estes foram os únicos alótropos de carbono conhecidos. Diamante e grafite consistem, respectivamente, em redes estendidas de átomos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . Em relação à conformação, cada átomo de carbono no diamante está ligado a outros quatro átomos de carbono em uma estrutura tetraédrica

tridimensional. Por sua vez, o grafite apresenta uma estrutura em camadas, na qual os átomos de carbono formam hexágonos planares que se empilham em folhas (HIRSCH, 2010; IJIMA; TANAKA, 2014). A Figura 10 ilustra as diferenças estruturais entre o diamante e o grafite.

**Figura 10** – Estruturas do grafite (esquerda) e diamante (direita).



Fonte: Adaptado de KHARISOV; KHARISSOVA, 2019.

O diamante é extremamente conhecido por sua dureza e brilho, por ser transparente e por ser utilizado em joias e aplicações industriais como brocas de perfuração. Enquanto isso, o grafite é o alótropo mais abundante na natureza, e por sua estrutura molecular diferenciada em relação ao diamante, é um excelente condutor elétrico e de calor, e possui aplicações em eletrônicos, lápis, lubrificantes sólidos e como material de anodo em baterias (IJIMA; TANAKA, 2014).

Em 1985, houve um marco no estudo dos alótropos de carbono sintéticos, com a descoberta do fulereno pelos cientistas Harold Kroto e Richard Smalley. Os fulerenos são moléculas de carbono com forma de esfera ou gaiola, como o  $C_{60}$  (buckminsterfulereno) e têm aplicações em pesquisa, nanotecnologia e potencial uso como transportadores de medicamentos (HIRSCH, 2010; IJIMA; TANAKA, 2014).

Outros marcos importantes incluem a síntese de nanotubos de carbono em 1991 e a redescoberta do grafeno em 2004. Nanotubos de carbono são tubos cilíndricos compostos por folhas de grafeno empilhadas, o que confere a esses alótropos propriedades únicas, como suas ótimas resistências e condutividades elétricas. Por esse motivo, os nanotubos são utilizados em diversas aplicações, incluindo eletrônicos, materiais compostos e nanotecnologia. O grafeno é uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal bidimensional, e é conhecido por suas propriedades extraordinárias, incluindo alta condutividade elétrica e térmica. É estudado

para aplicações em eletrônica, nanotecnologia e materiais avançados (HIRSCH, 2010; IJIMA; TANAKA, 2014).

#### 2.4.1. Grafite

O alótropo de carbono mais abundante na natureza é o grafite. Diferentemente do diamante, que possui estrutura tridimensional resultante de uma rede covalente sólida, o grafite é composto por múltiplas camadas de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal plana. Dentro de cada camada, os átomos de carbono são ligados por ligações covalentes e as camadas são mantidas juntas por forças de van der Waals. Não há ligações metálicas no grafite. As propriedades metálicas no grafite, como a condução elétrica, são devidas à presença de elétrons livres (deslocalizados) que podem se mover entre as camadas. Portanto, as principais características desse composto estão relacionadas às capacidades de conduzir eletricidade e calor, além de sua propriedade lubrificante, e estão diretamente ligadas à sua conformação. A estrutura do grafite compreende o empilhamento de camadas de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  (as folhas de grafeno), ligadas por fracas interações de van der Waals, que são produzidas pelo deslocamento do orbital  $\pi$ . O empilhamento de muitas lâminas de grafeno forma uma estrutura coesa, e, portanto, difícil de ser separada (NONAKA *et al.*, 2019).

O arranjo do grafite é no formato de lamelas, tendo cada folha uma espessura de 2 a 8 nm. As lamelas se conformam de maneira agregada, e juntas possuem espessura de 7 a 16 Å. O valor do espaçamento entre as lamelas encontradas no grafite é de aproximadamente 3,35 Å. O módulo de elasticidade das folhas de grafite é elevado (1 TPa). As nanofolhas grafíticas também podem apresentar grande área superficial (acima de 263 m<sup>2</sup>/g), porque todos os lados das suas nanofolhas são acessíveis (WANG *et al.*, 2008 *apud* FERREIRA, 2008).

Em relação a outras cargas eletricamente condutoras como as fibras de aço, o grafite apresenta menor densidade (3 kg/m<sup>3</sup>). Por esse motivo, um nanocompósito de grafite apresenta significativa redução da densidade quando comparado a um compósito tradicional. A dispersão das nanofolhas é de extrema importância para o aumento das propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito para que sua alta área superficial se torne acessível. Processos que auxiliem na separação das nanofolhas e que promovam uma esfoliação completa, a exemplo da expansão, resultam em uma boa dispersão das

partículas de grafite na matriz (WANG et al., 2008; YASMIN, 2006 *apud* FERREIRA, 2008).

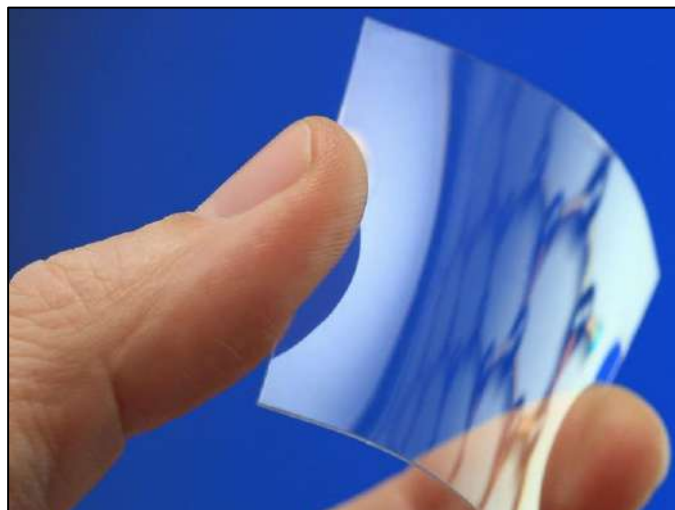
#### 2.4.2. Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono que tem despertado interesse em pesquisas de diversas áreas do conhecimento. Tal material possui excelentes propriedades físico-químicas (resistência a solventes e à corrosão), mecânicas (módulo de Young por volta de 1 TPa, o maior módulo de Young existente, sendo considerado o material mais resistente e duro da atualidade), térmicas (excelente condutor térmico), elétricas (alta mobilidade eletrônica, em torno de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , sendo considerado um dos melhores materiais condutores que existem) e ópticas (capaz de absorver até 2,3% da luz, além de ter um índice de reflexão de apenas 0,1%). Por esse motivo, o grafeno pode ser utilizado em sistemas que abrangem desde dispositivos eletrônicos e células de energia solar e como carga de materiais compósitos de alto desempenho (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017; COOPER *et al.*, 2012).

As excelentes propriedades do grafeno são responsáveis por inúmeras aplicações, destacando-se as aplicações tecnológicas. Por suas propriedades eletrônicas, transistores de grafeno prometem eletrônica mais rápida e eficiente, com potencial para dispositivos de alta frequência. Por ser um material fino, flexível e transparente, como ilustrado na Figura 11, o grafeno pode ser empregado na tecnologia de telas. Além disso, por suas propriedades mecânicas e químicas, o grafeno também é amplamente empregado em compósitos, tornando-os mais leves e resistentes. Outras aplicações também incluem supercapacitores, em que o emprego do grafeno possibilita recarga rápida e maior capacidade de armazenamento, sensores ultrasensíveis, catálise, filtros e membranas (RAO; SOOD, 2012).

De acordo com MAZÁNEK *et al.* (2019), o grafeno já era objeto de estudo para descrever propriedades de outros alótropos (fulerenos, nanotubos de carbono e grafite). Enquanto o grafite é formado por nanofolhas de grafeno empilhadas e os nanotubos de carbono por nanofolhas de grafeno enroladas, as nanofolhas de grafeno apresentam ligações incompletas, também conhecidas por *dangling bonds*, em suas bordas, onde há um átomo de carbono que possui um elétron não emparelhado em sua camada externa, tornando-o reativo e propenso a formar ligações adicionais com outros átomos (HACK, 2013).

**Figura 11** – Emprego do grafeno em indústrias tecnológicas.

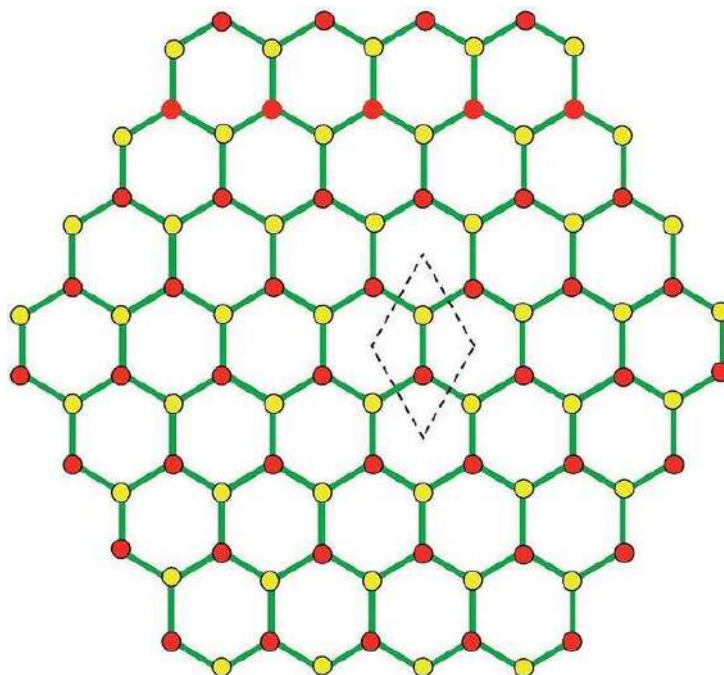


Fonte: Adaptado de <https://brasiline.com.br/blog/grafeno-a-revolucao-tecnologica/>.

A morfologia do grafeno é caracterizada por uma estrutura bidimensional hexagonal, onde a ligação entre os átomos de carbono adjacentes forma ângulos de  $120^\circ$ . Cada átomo de carbono no grafeno forma três ligações covalentes sigma ( $\sigma$ ) com três átomos de carbono vizinhos. Essas ligações covalentes são formadas a partir dos três orbitais híbridos  $sp^2$  do átomo de carbono, resultando em uma conformação trigonal planar dos átomos de carbono. Além das ligações sigma, os átomos de carbono no grafeno também compartilham elétrons em ligações  $\pi$  (pi) por meio de seus orbitais p paralelos. Essas ligações  $\pi$  são responsáveis pelas propriedades eletrônicas únicas do grafeno, incluindo sua alta condutividade elétrica. Cada átomo de carbono no grafeno possui um orbital p não hibridizado, denominado orbital pz, perpendicular ao plano hexagonal. Os elétrons nesses orbitais pz estão envolvidos nas ligações  $\pi$ , criando uma rede de elétrons  $\pi$  conjugados (RAO; SOOD, 2012). A representação visual do arranjo hexagonal do grafeno pode ser observada na Figura 12.

Apesar de promissor, sabe-se que imperfeições inevitavelmente fazem parte do processamento do grafeno, que alteram significativamente suas propriedades químicas e eletrônicas. O termo “vacância” refere-se ao comportamento em que um ou mais átomos de carbono estão ausentes em relação à estrutura hexagonal perfeita. Esses defeitos podem ocorrer durante o processo de síntese ou devido a danos mecânicos, químicos ou térmicos (XU; SUN, 2018; BANHART; KOTAKOSKI; KRASHENINNIKOV, 2010).

**Figura 12** – Representação gráfica do arranjo hexagonal do grafeno, e sua célula unitária (tracejada).



Fonte: Retirado de BALASUBRAMANIAN; CHOWDHURY, 2015.

De acordo com XU e SUN (2018) e BANHART, KOTAKOSKI e KRASHENINNIKOV (2010), o grafeno exhibe:

1. Vacâncias de um átomo: remoção de um único átomo de carbono da estrutura do grafeno, deixando um espaço vazio em sua posição.
2. Vacâncias de múltiplos átomos: muitos átomos de carbono adjacentes se encontram ausentes na estrutura do grafeno.
3. Vacâncias de linha: defeitos lineares onde uma linha de átomos de carbono é removida, resultando em uma descontinuidade na estrutura do grafeno.
4. Vacâncias de *clusters*: presença de grupos de átomos faltantes na estrutura bidimensional do grafeno. Enquanto as vacâncias individuais envolvem a remoção de átomos de carbono individuais, as vacâncias de *clusters* implicam a ausência de átomos em um arranjo específico.

Desse modo, vários estudos buscam sintetizar folhas individuais de grafeno ou poucas camadas de grafeno de alta qualidade. Os métodos mais empregados para a obtenção deste material são a esfoliação mecânica e química do grafite. No primeiro método, pioneiro para essa finalidade, uma folha de grafite é intercalada com um agente

químico, como ácido, para separar as camadas de grafite, e depois essa folha intercalada é colocada entre duas superfícies sólidas, como vidro ou silicone. Em seguida, é aplicada uma pressão com um instrumento como um microscópio de força atômica (AFM) ou uma fita adesiva, que faz com que as camadas de grafite se separem, resultando em folhas de grafeno únicas (ou com poucas camadas). No segundo método, intercala-se as camadas de grafite com agentes químicos que enfraquecem as ligações entre as mesmas. Após a intercalação, o grafite é disperso em um solvente e passa por sonicação para separar as camadas. Enquanto o primeiro método é mais simples, porém não adequado para produção em larga escala, o segundo é mais eficiente para produzir grafeno de alta qualidade em maior quantidade, e preferível para produção em maior escala (RAO; SOOD, 2012).

O óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) são duas formas distintas de nanopartículas de grafeno, amplamente estudadas e utilizadas em diversos campos da ciência dos materiais devido às suas propriedades únicas. O GO é geralmente obtido através do método de Hummers, que envolve a oxidação do grafite usando uma mistura de ácidos fortes e agentes oxidantes, e posterior sonicação para ajudar a desempilhar as folhas de grafeno. A oxidação introduz vários grupos funcionais oxigenados, como epóxidos, hidroxilas e carboxilas, na estrutura do grafeno, tornando-o altamente hidrofílico e facilmente dispersível em água e outros solventes polares. Já o rGO é obtido pela redução química ou térmica do GO. Este processo visa remover uma parte significativa dos grupos oxigenados, restaurando a estrutura de grafeno em maior ou menor grau, dependendo da extensão da redução. Técnicas comuns de redução incluem o uso de agentes redutores químicos, como o ácido ascórbico, ou tratamento térmico em alta temperatura (RAZAQ et al., 2022).

Em termos de propriedades, o GO e o rGO diferem significativamente devido à presença e quantidade de grupos funcionais oxigenados. O GO contém uma alta concentração de grupos funcionais oxigenados, resultando em baixa condutividade elétrica, mas é mais hidrofílico, o que poderia facilitar sua dispersão em matriz de polímero fluorado. Por outro lado, o rGO apresenta uma redução significativa dos grupos funcionais oxigenados, aproximando-se mais da estrutura do grafeno puro. Isso lhe confere alta condutividade elétrica, embora seja menos hidrofílico em comparação ao GO. A compatibilidade com matrizes poliméricas é moderada. Quando se considera a incorporação de nanocargas de grafeno em compósitos com polímeros fluorados para melhorar as propriedades piezoelétricas, espera-se que tanto o GO quanto o rGO possam

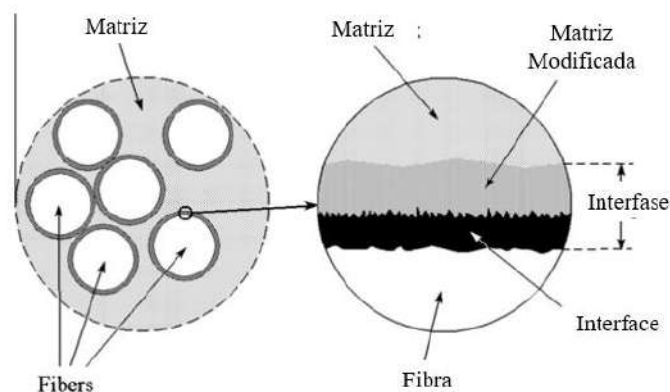
oferecer vantagens específicas. Porém, o GO deve se dispersar melhor na matriz polimérica formando interações fortes com o polímero, melhorando a compatibilidade e a dispersão uniforme. Isso pode resultar em uma melhor transferência de tensão e, portanto, potencialmente melhorar as propriedades piezoelétricas do compósito. Além disso, a presença de GO pode induzir a formação da fase beta do PVDF, que é a fase responsável pelas propriedades piezoelétricas. Por outro lado, o rGO oferece uma alta condutividade elétrica, que pode ser benéfica em compósitos que necessitam de propriedades piezoelétricas e condutivas. A presença de rGO pode também melhorar a resposta elétrica do compósito, compensando a menor compatibilidade com o polímero (RAZAQ et al., 2022).

## 2.5. Compósitos

Define-se um material compósito como um produto da mistura de dois ou mais componentes com o objetivo de se obter um produto de maior qualidade. Em geral, um dos componentes é composto de fibras ou partículas que garantem a resistência (conhecido como fase dispersa ou reforço) e o outro é uma matriz que envolve a fase dispersa e garante a ligação, constituindo a fase contínua. Por serem multifásicos, esses materiais apresentam as propriedades inerentes aos seus constituintes somadas às propriedades resultantes de uma região interfacial (CORDEBELLO, 2003). Em alguns compósitos, por conta de interações químicas ou de efeitos de processo, pode existir uma fase adicional conhecida como interfase, situada entre a matriz e o reforço (CECH; PALESCH; LUKES, 2013). A Figura 13 exemplifica os principais componentes de um material compósito.

De acordo com WANBERG (2009), a matriz de um compósito desempenha papel fundamental na distribuição de cargas, proteção do reforço e coesão do material, envolvendo e sustentando o reforço, proporcionando resistência mecânica, química e isolamento elétrico, dependendo do material constituinte. Além disso, a matriz transmite as forças aplicadas no compósito para o reforço, distribuindo as cargas e ajudando a evitar uma concentração de estresse. Portanto, uma matriz de alta qualidade garante resistência e durabilidade ao material.

**Figura 13** – Componentes de um material compósito.



Fonte: Adaptado de CECH; PALESCH; LUKES, 2013.

O reforço é responsável por garantir ao compósito as propriedades mecânicas desejadas, como a resistência à tração, rigidez e durabilidade. Por serem mais fortes e rígidas que a fase matriz, garantem ao compósito uma resistência maior em relação ao seu peso. Sabe-se que a disposição do reforço influi diretamente sobre a propriedade do compósito, sendo possível projetar materiais com diferentes resistências nas direções especificadas. O tipo, a quantidade e a disposição das partículas ou fibras de reforço são fatores críticos para otimizar o desempenho do material em uma aplicação específica (BARBERO, 2017; CALLISTER, 2015).

Portanto, a geometria, a orientação e a compatibilidade entre os componentes do compósito influenciam diretamente em suas propriedades, sendo fundamental conhecer as propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos componentes presentes (CALLISTER, 2015).

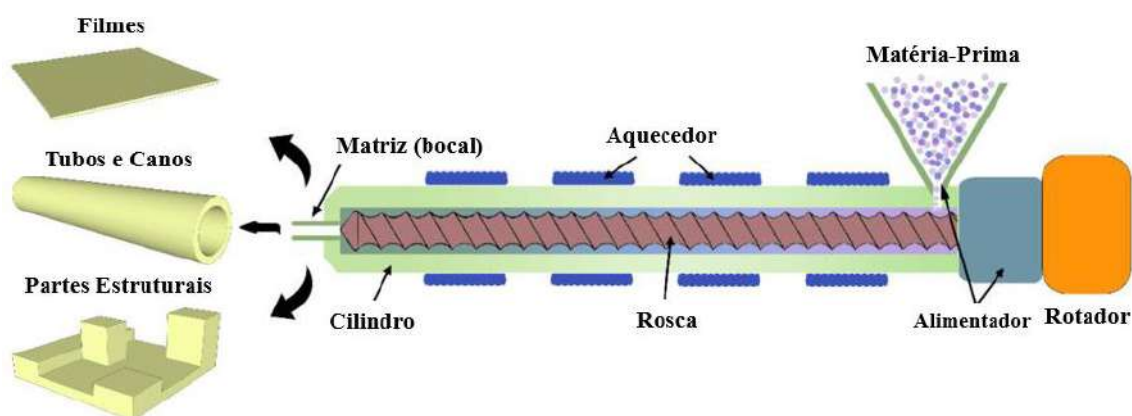
### 2.5.1. Compósitos de matriz polimérica

A matriz polimérica, diferentemente da metálica ou cerâmica, confere aos compósitos uma combinação de propriedades leves (baixa densidade), alta resistência específica (ótima relação entre resistência e peso) e facilidade de processamento. Compósitos poliméricos podem ser processados utilizando uma variedade de técnicas, como moldagem por injeção, laminação e extrusão. Isso permite uma produção eficiente e econômica de componentes complexos (KESSLER, 2012).

Outra vantagem desses compósitos em relação aos compósitos de matriz cerâmica ou metálica é a capacidade de isolamento térmico e elétrico. Como polímeros em geral apresentam propriedades isolantes, os compósitos dessa matriz são frequentemente usados em aplicações que requerem isolamento elétrico ou térmico, como eletrônicos e componentes de isolamento. Além disso, tais materiais possuem *design* flexível, fazendo com que possam ser moldados em formas complexas com certa facilidade, o que os tornam úteis para peças com geometrias personalizadas (KESSLER, 2012).

Dentre as diversas técnicas para processar compósitos de matriz polimérica, destaca-se a extrusão, amplamente utilizada quando a aplicação desejada apresenta forma contínua, como perfis, tubos e filmes. A extrusão consiste em um processo de fabricação que envolve a alimentação de uma mistura de material composto por uma matriz polimérica e materiais de reforço em uma extrusora. Dentro da extrusora, a mistura é aquecida e pressurizada, tornando-se fundida e viscosa, e em seguida é forçada através de uma matriz ou um dado com a forma desejada, resultando em um produto contínuo com a forma especificada (MALLICK, 2007; AGARWAL; CHANDRASHEKHARA; BROUTMAN, 2017). A Figura 14 é uma representação esquemática de uma máquina extrusora de materiais poliméricos.

**Figura 14** – Representação esquemática de uma extrusora.



Fonte: Adaptado de POKHAREL *et al.*, 2022.

Através da extrusão, é possível obter produtos com seções transversais complexas. Isso ocorre porque as matrizes de extrusão, em geral, têm formas transversais e vazadas. Devido à sua construção robusta e durável, a geometria da matriz permanece inalterada mesmo após uso contínuo, garantindo assim uma vida útil prolongada. Os produtos

resultantes da extrusão exibem uma seção transversal consistente com dimensões extremamente precisas, permitindo, quando necessário, o corte ou a segmentação de peças longas de acordo com as necessidades específicas (EBENDORFF-HEIDPRIEM; MONRO, 2007; POKHAREL *et al.*, 2022).

### **2.5.2. Nanocompósitos**

Seguindo a definição de nanomateriais, para um compósito ser considerado um nanocompósito, pelo menos um dos componentes deve possuir uma dimensão na ordem de nanômetros. A incorporação de nanomateriais em compósitos aumenta significativamente a interação entre as partículas e a matriz, resultando em melhorias substanciais em diversas propriedades em comparação com os componentes puros. Esse aprimoramento é especialmente notável devido à altíssima razão entre a área de superfície e o volume dos nanomateriais, o que resulta em uma reatividade excepcionalmente elevada. Em geral, isso confere ao nanocompósito propriedades especiais e, em alguns casos, inovações em relação aos materiais em massa. As aplicações mais comuns dos nanomateriais em compósitos incluem o reforço estrutural, a criação de elementos de revestimento e uma variedade de outras aplicações inovadoras (FERREIRA; RANGEL, 2009; MORAES; BOTAN; LONA, 2014).

### **2.5.2. Nanocompósitos de PVDF com Grafeno**

Devido à sua versatilidade e propriedades, há vários estudos que têm por objetivo produzir compósitos com o PVDF. Dentre os possíveis compósitos, os que utilizam cargas de alótropos de carbono têm ganhado destaque. Isso ocorre porque os materiais de carbono podem ser agentes nucleantes para a fase  $\beta$  deste polímero.

De acordo com XU *et al.*, 2018, a oxidação do grafeno promove a interação entre o grupo oxigenado e o grupamento fluorado ( $\text{CF}_2$ ) do PVDF, induzindo a fase polar ( $\beta$ ). Apesar disso, existe a possibilidade de que o compósito apresente redução de algumas propriedades mecânicas, devido à uma possível redução da cristalinidade. Por causa da sua estrutura lamelar, esse compósito é um melhor agente nucleante de fase  $\beta$  quando comparado a nanotubos de carbono (CHEN *et al.*, 2019).

A dispersão e homogeneização do sistema está diretamente relacionada com o aumento nas propriedades térmicas e elétricas de matrizes poliméricas que utilizam grafeno como carga. O limiar de percolação é um conceito matemático que define o ponto em que se forma um caminho interconectado de longo alcance, permitindo a circulação de elétrons e a condução de carga elétrica de maneira eficiente. Por consequência, ao atingir o limiar de percolação, as propriedades de condutividade são aumentadas. A qualidade do grafeno adotado e o preparo da amostra podem alterar o valor desta variável (PONNAMMA; NINAN; THOMAS, 2018; TIENNE et. al., 2020).

Atualmente, ainda há poucos trabalhos empregando copolímero fluorado com nanocargas de GO e rGO.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. MATERIAIS**

**Polímero Comercial:** P(VDF-TrFE) - Procedência: Solvay S.A, nomeado neste trabalho de PVDF-C.

#### **Solventes Utilizados na Modificação Química das Nanocargas:**

Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) - Procedência: Sigma-Aldrich Brasil.

Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A - Procedência: Sigma-Aldrich Brasil.

Etanol P.A ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) - Procedência: Sigma-Aldrich Brasil.

#### **Sólidos utilizados:**

Grafite Natural em Flakes 99550 – Procedência: Indústria Nacional de Grafite (Figura 15).

Permanganato de Potássio – Procedência: Sigma-Aldrich Brasil.

**Figura 15** – Flakes de Grafite da Nacional de Grafite.



Fonte: Elaboração própria.

### 3.2. EQUIPAMENTOS

- Analisador Termogravimétrico (TGA) - Q500, TA Instruments (USA) (IMA/UFRJ);
- Banho De Ultrassom - USC - 1400 / Família USC-1400A / USC-1450A (IMA/UFRJ);
- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho (FTIR) – Varian Excalibur 3100 FT-IR (IMA/UFRJ);
- Extrusora - MiniLab II Micro Compounder, Haake (IMA/UFRJ);
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) - Phenon, modelo PhenonX (Polo de Xistoquímica/UFRJ);
- Difrátômetro de Raios X (XRD) - Rigaku Miniflex (IMA/UFRJ);
- Mufla – Fornos Jung Ltda. (modelo LF02313).

### 3.3. METODOLOGIAS

#### 3.3.1. Síntese das nanocargas de GO e rGO

A obtenção de folhas de grafeno a partir do óxido de grafite vem sendo um dos métodos mais promissores, pois apresenta potencial para produção em maior escala e, comparando com outros métodos, possui menor custo, pois não há necessidade de equipamentos e reagentes de elevado valor (SRINIVAS et al., 2010). O óxido de grafite é geralmente produzido pelo tratamento de grafite utilizando ácidos minerais fortes e

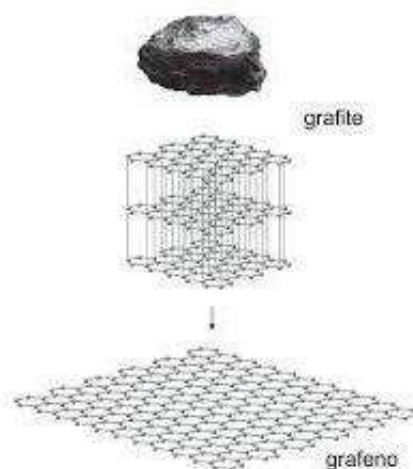
agentes oxidantes, com a inclusão de grupos oxigenados no grafite (Figura 16). Tipicamente inclui-se no tratamento agentes oxidantes como  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como no método de Hummers ou seus derivados modificados, ou ainda  $\text{KClO}_3$  (ou  $\text{NaClO}_3$ ) e  $\text{HNO}_3$ , como nos métodos de Staudenmaier (POTTS et al., 2011). Posteriormente a oxidação, esse material pode ser sonicado para separar as folhas de grafeno, formando as nanocargas de GO. Por sua vez, partindo-se do GO pode-se obter o óxido de grafeno reduzido (rGO) conduzindo o material a uma mufla na temperatura de cerca de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para promover a sua redução, seguido de sonicação. A Figura 16 esquematiza as etapas utilizadas para síntese das nanocargas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir do método de Hummers, enquanto a Figura 17 ilustra o empilhamento das nanofolhas de grafeno na formação do grafite, base para o método.

**Figura 16** – Etapas de obtenção do GO e rGO utilizando  $\text{KMnO}_4$  como oxidante.



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 17** – Empilhamento de folhas de Grafeno formando Grafite.



Fonte: Adaptado de SS Brasil.

Foram adicionados 3 g de grafite natural em um Erlenmeyer (250 ml) contendo uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados (28 ml e 7 ml) em uma proporção de 4:1 v/v, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 18. A reação ocorreu sob agitação magnética durante 30 min. Após esse tempo, adicionou-se cuidadosamente 0,5 g de permanganato de potássio, deixando o sistema em agitação. Variou-se o tempo de agitação em 24 e 120 h, de modo a avaliar a influência do tempo de oxidação do material nas propriedades do nanocompósito final. Após os processos de neutralização, lavagem e secagem, 50 mg do óxido de grafite obtido foram adicionados em um Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada e tratados em ultrassom por 24 h. O material obtido (GO) foi seco em estufa a 120 °C (JORGE, 2018).

Após a secagem, o GO foi levado à mufla para redução térmica a 900°C durante 1 min. Em seguida, o material foi sonicado por 24 h com etanol 70%, obtendo-se assim o rGO. O material obtido foi seco em estufa a 100 °C.

**Figura 18** – Representação esquemática das etapas para formação de folhas de grafeno.



Fonte: Adaptado de ZARBIN, ALDO J. G., & OLIVEIRA, MARCELA M. (2013).

### 3.3.2. Preparo de compósitos / nanocompósitos de PVDF-C

Para facilitar a visualização dos resultados, ao invés de P(VDF-TrFE), utilizou-se o termo PVDF-C para caracterizar o copolímero na discussão de resultados.

Os nanocompósitos foram obtidos com o emprego de técnicas de mistura no estado fundido. O uso de misturas de polímeros comerciais e sistemas clássicos, como extrusora de duplo parafuso, é muito atraente, pois oferece muitas possibilidades no que diz respeito à seleção de polímeros e à escolha da dispersão de grafeno.

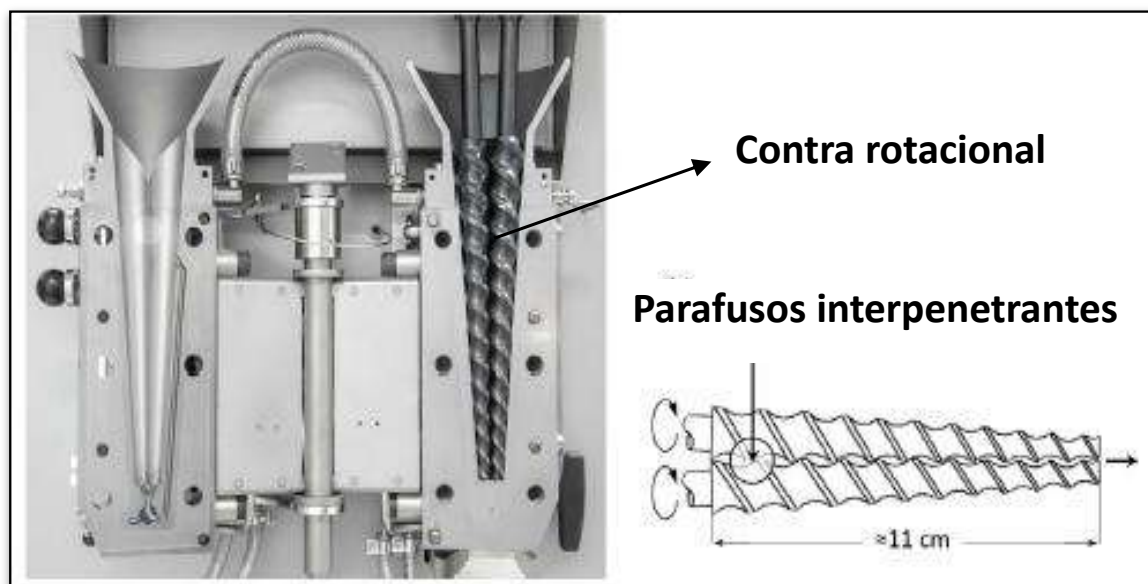
O PVDF-C passou pelos seguintes pré-tratamentos:

- Moagem e secagem em temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  *overnight*;
- Mistura entre o copolímero e as nanocargas nas concentrações designadas para posterior análise;

Para o processamento, empregou-se uma mini-extrusora Haake Minilab Rheomex (CTW5), ilustrada na Figura 19, com dupla rosca contra-rotante. Foram produzidos

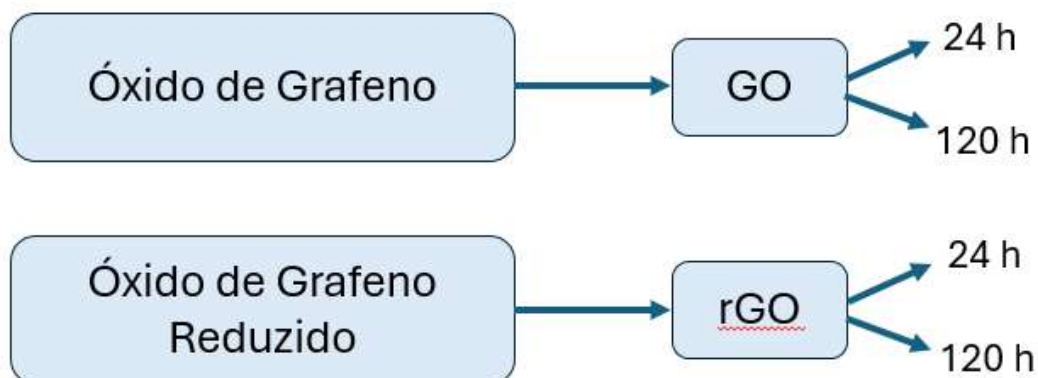
nanocompósitos com teores de GO e rGO, obtidos em diferentes tempos de oxidação, que variaram de 0,5%, 1,0% e 2,0% (m/m) na matriz do polímero, conforme a Figura 20. Para fins de comparação, também foi processado o PVDF-C puro. A temperatura utilizada para o processamento foi de 220 °C, a velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm e o tempo de residência do material foi de 10 min.

**Figura 19** – Ilustração de uma mini-extrusora com dupla rosca contra-rotante.



Fonte: ADAPTADO DE OKSMAN et al., 2016.

**Figura 20** – Descrição das nanocargas produzidas pelo processamento via extrusão.



Fonte: Elaboração Própria.

O Quadro 2 descreve as amostras produzidas pelo processamento via extrusão.

**Quadro 2** – Descrição das amostras produzidas pelo processamento via extrusão.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
P(VDF-TrFE) Puro	PVDF-C processado sem inserção de carga.
P(VDF-TrFE)/GO 24h 0,5%	Nanocompósito de PVDF-C e GO com concentração de carga de 0,5 % (m/m) e tempo de oxidação de 24 h.
P(VDF-TrFE)/GO 24h 1,0%	Nanocompósito de PVDF-C e GO com concentração de carga de 1,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 24 h.
P(VDF-TrFE)/GO 24h 2,0%	Nanocompósito de PVDF-C e GO com concentração de carga de 2,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 24 h.
P(VDF-TrFE)/GO 120h 0,5%	Nanocompósito de PVDF-C e GO com concentração de carga de 0,5 % (m/m) e tempo de oxidação de 120 h.
P(VDF-TrFE)/GO 120h 1,0%	Nanocompósito de PVDF-C e GO com concentração de carga de 1,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 120 h.
P(VDF-TrFE)/GO 120h 2,0%	Nanocompósito de PVDF-C e GO com concentração de carga de 2,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 120 h.
P(VDF-TrFE)/rGO 24h 0,5%	Nanocompósito de PVDF-C e rGO com concentração de carga de 0,5 % (m/m) e tempo de oxidação de 24 h.
P(VDF-TrFE)/rGO 24h 1,0%	Nanocompósito de PVDF-C e rGO com concentração de carga de 1,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 24 h.
P(VDF-TrFE)/rGO 24h 2,0%	Nanocompósito de PVDF-C e rGO com concentração de carga de 2,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 24 h.
P(VDF-TrFE)/rGO 120h 0,5%	Nanocompósito de PVDF-C e rGO com concentração de carga de 0,5 % (m/m) e tempo de oxidação de 120 h.
P(VDF-TrFE)/rGO 120h 1,0%	Nanocompósito de PVDF-C e rGO com concentração de carga de 1,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 120 h.
P(VDF-TrFE)/rGO 120h 2,0%	Nanocompósito de PVDF-C e rGO com concentração de carga de 2,0 % (m/m) e tempo de oxidação de 120 h.

Fonte: Elaboração própria.

## 4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

Foram realizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (SEM), difratometria de Raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

### 4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi utilizada com o intuito de investigar a morfologia do rGO, bem como visualizar a dispersão nos compósitos.

### 4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

A difratometria de raios X (XRD) foi utilizada para a determinação das fases cristalinas das nanocargas de rGO.

### 4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A termogravimetria foi realizada a uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio. A partir das curvas obtidas foram determinadas a temperatura *onset* dos eventos térmicos ( $T_{\text{onset}}$ ) e a temperatura na qual a degradação ocorre com velocidade máxima ( $T_{\text{max}}$ ). Além disso, foi determinado o teor de cinzas na nanocarga, nos polímeros e nanocompósitos.

### 4.4. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar os grupamentos funcionais na nanocarga, nos polímeros e compósitos e para observar as transições entre fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

O Quadro 3 agrupa as amostras de acordo com as caracterizações realizadas:

**Quadro 3** – Caracterizações das nanocargas e nanocompósitos.

<b>Caracterização</b>	<b>Amostras</b>
TGA	Nanocargas de GO/rGO e nanocompósitos de PVDF-C/GO e PVDF-C/rGO.
FTIR	Nanocargas de GO/rGO e nanocompósitos de PVDF-C/GO e PVDF-C/rGO.
SEM	Nanocargas de GO/rGO.
XRD	Nanocargas de GO/rGO.

Fonte: Elaboração própria.

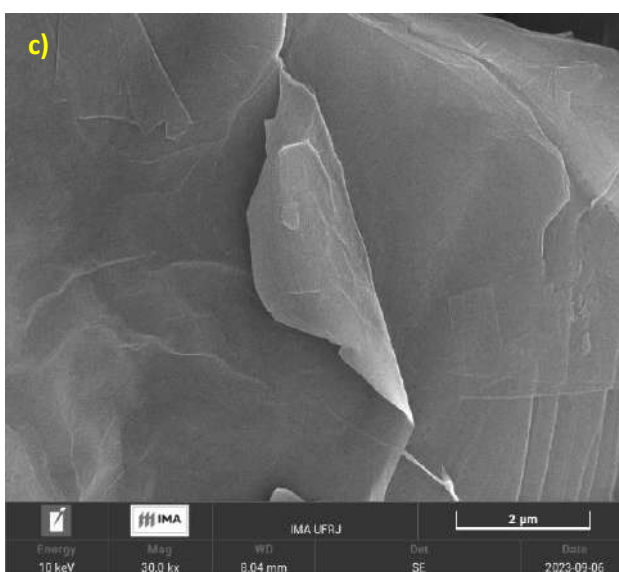
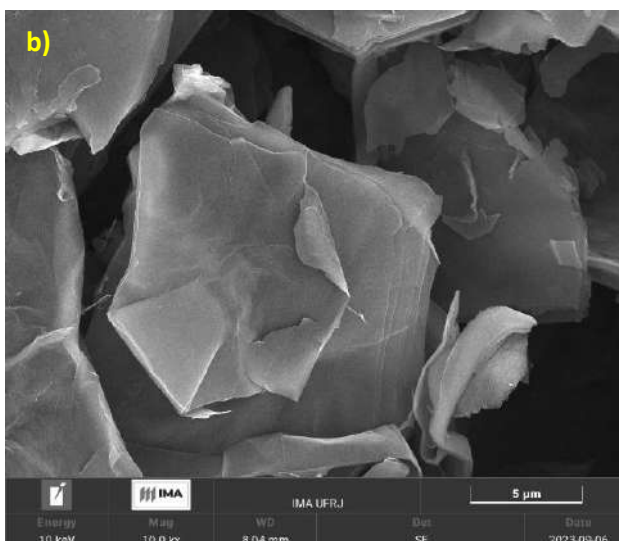
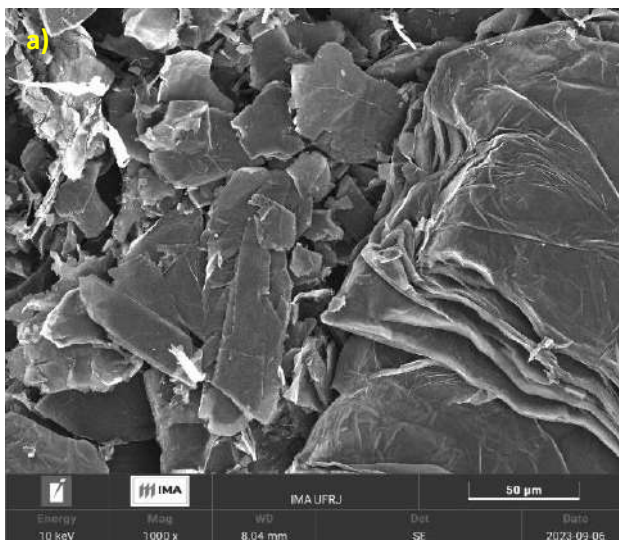
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

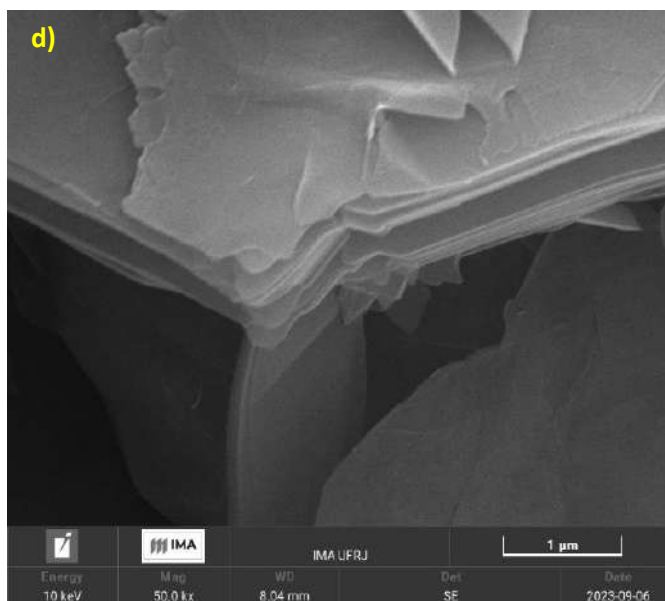
### 5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Na oxidação do grafite via método de Hummers, o oxigênio é introduzido de modo a causar deformações superficiais, facilitando o desprendimento de nanofolhas de grafeno (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), que é ainda acentuado com a sonicação para formar o GO. Nota-se, comparando as Figuras 21 e 22 (nanocargas de GO com tempo de oxidação de 24 e 120 h, respectivamente), e Figuras 23 e 24 (nanocargas de rGO com tempo de oxidação de 24 e 120 h), que quanto maior o tempo que o material foi submetido à oxidação, maior a delaminação das nanofolhas de grafeno.

Além disso, ao comparar as nanocargas de GO (Figuras 21 e 22) com as de rGO (Figuras 23 e 24), pode ser observada uma maior transparência das nanofolhas de rGO. Há regiões em que o material é bem transparente, assemelhando-se a uma folha dobrada, o que evidencia que o processo de redução térmica contribuiu significativamente para a delaminação do grafite.

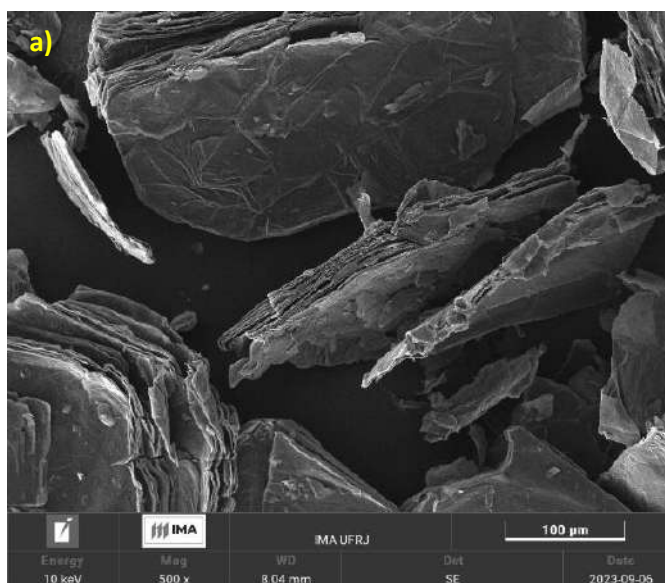
**Figura 21** – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das nanocargas de GO no tempo de oxidação de 24 h. Magnitudes: a) 1000 x; b) 10000 x; c) 30000 x; d) 50000 x.

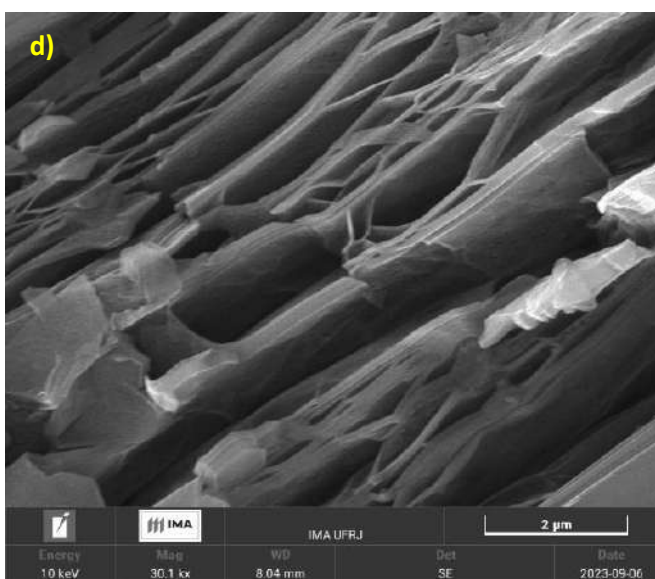
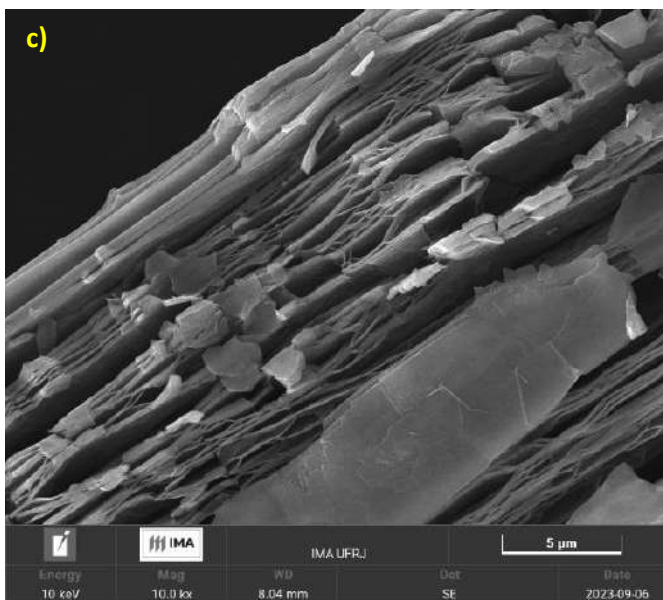
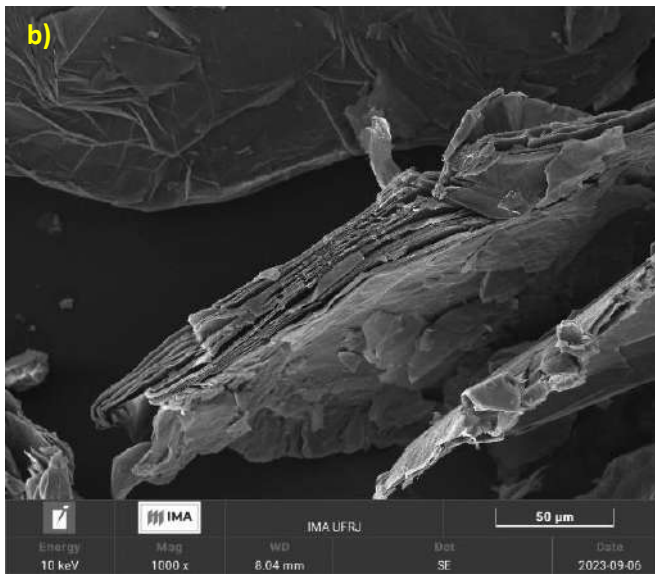




Fonte: Elaboração própria.

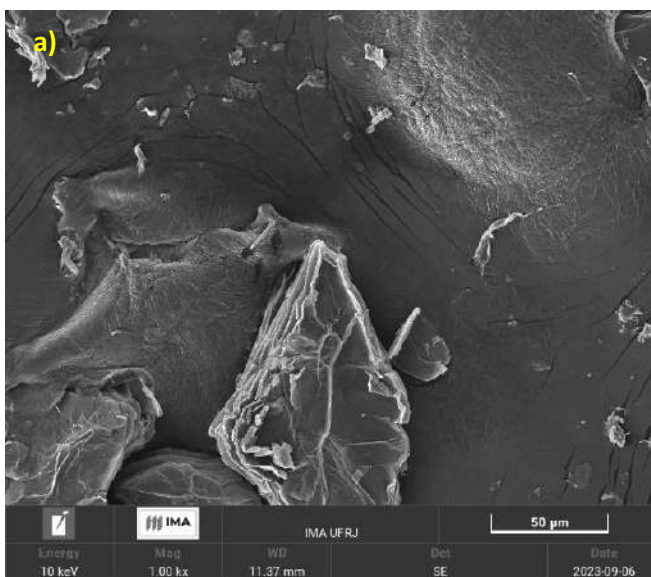
**Figura 22** – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanocargas de GO no tempo de oxidação de 120 h. Magnitudes: a) 500 x; b) 1000 x; c) 10000 x; d) 30100 x.

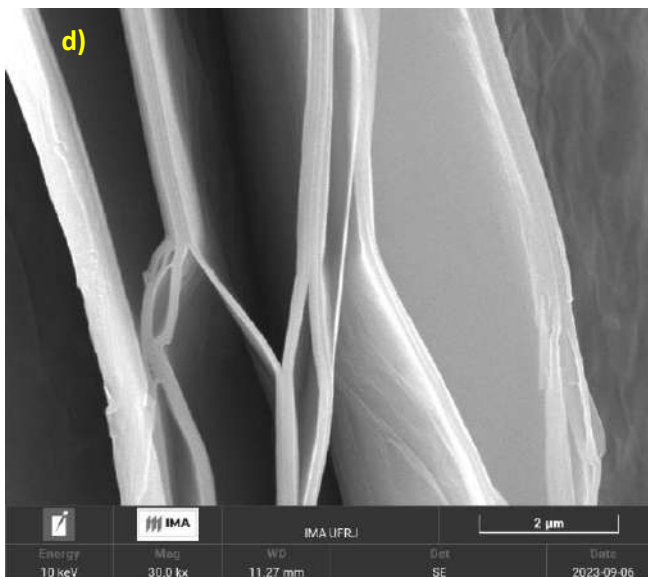




Fonte: Elaboração própria.

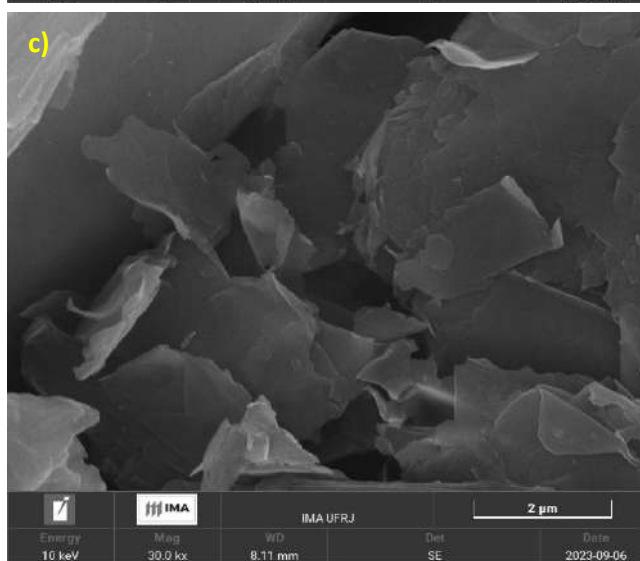
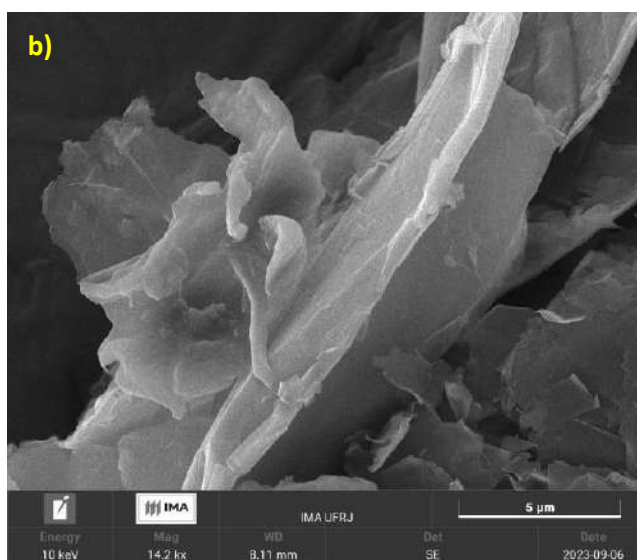
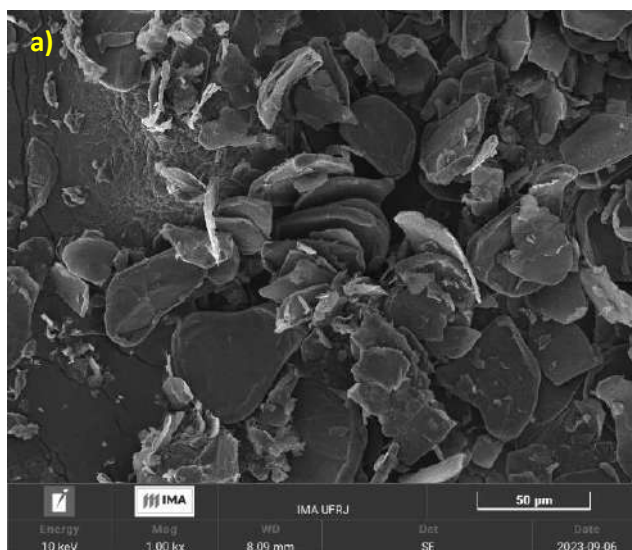
**Figura 23** – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanocargas de rGO no tempo de oxidação de 24 h. Magnitudes: a) 1000 x; b) 10000 x; c) 14100 x; d) 30000 x.





Fonte: Elaboração própria.

**Figura 24** – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanocargas de rGO no tempo de oxidação de 120 h. Magnitudes: a) 1000 x; b) 14200 x; c) 30000 x.

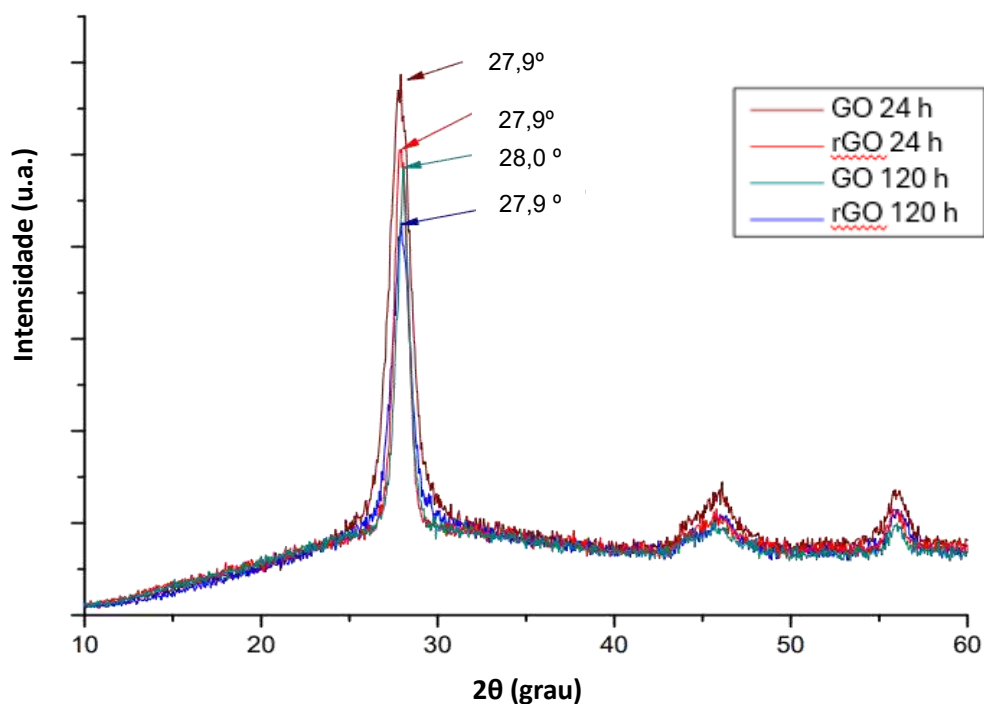


Fonte: Elaboração própria.

## 5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

Na técnica de Difratometria de Raios-X, apresentada na Figura 25, observam-se picos característicos que ajudam a identificar a presença de grafite, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). A redução da intensidade do pico em  $27,9^\circ$  nos difratogramas de raios X indica uma redução da regularidade cristalina e um aumento dos defeitos na estrutura dos materiais de carbono. No caso do grafite, é comum observar um pico de reflexão em torno de  $27\text{-}28^\circ$  ( $2\theta$ ), que corresponde aos planos (002) da estrutura do grafite. Para o óxido de grafeno (GO), espera-se tipicamente um pico em torno de  $10\text{-}11^\circ$  ( $2\theta$ ) devido à presença de grupos funcionais oxigenados que aumentam a distância interplanar (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017). No entanto, na figura mencionada, observa-se um pico em  $27,9^\circ$ , que pode ser atribuído a uma estrutura residual de grafite ou uma forma específica do GO com menor oxidação.

**Figura 25** – XRD das nanocargas GO e rGO.



Fonte: Elaboração própria.

Durante o experimento, foi notada uma redução na intensidade dos picos para ambos os tempos de oxidação (24 h e 120 h), que corrobora o relatado por Kartick, Srivastava e Srivastava (2013). Esta redução na intensidade dos picos pode ser indicativa da transição do GO para o rGO. O GO é mais oxidado quando comparado ao rGO,

possuindo uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, resultando em maior espaçamento entre as camadas de grafeno e, conseqüentemente, maior cristalinidade. Em contraste, o rGO apresenta menor cristalinidade devido ao processo de redução que remove muitos dos grupos oxigenados e introduz defeitos estruturais. Para rGO, a literatura mostra que o pico volta a aparecer em torno de 26-28°, correspondendo também ao plano de difração (002) (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017). A diminuição da cristalinidade do rGO, identificada pela difratometria de raios X, é uma consequência direta do processo de redução. Este processo não elimina apenas os oxigênios funcionais, como também cria defeitos na estrutura do material, interrompendo a ordenação cristalina. Estas mudanças são refletidas nos difratogramas de raios X, destacando as diferenças estruturais entre o GO e o rGO.

Portanto, a observação de um pico em torno de 27,9° pode ser atribuída à presença de grafite residual ou à estrutura do GO em um estado particular de oxidação. A redução na intensidade nos difratogramas de raios X refletem a transformação do GO em rGO, demonstrando a diminuição da cristalinidade e a introdução de defeitos estruturais no material reduzido.

### 5.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O Quadro 4 e a Figura 26 mostram os resultados da análise termogravimétrica das nanocargas. Verifica-se que a nanocarga com menor porcentagem de resíduo (48,9%) é a de GO 120h, o que pode ser justificado pelo fato de que o GO apresenta maior disponibilidade de oxigênio para reagir e perder massa, quando suscetível à temperatura empregada na análise. A porcentagem alta de resíduo (80,4%) da amostra de rGO 120h corrobora tal afirmação, visto que este tem menor quantidade de oxigênio, devido à redução.

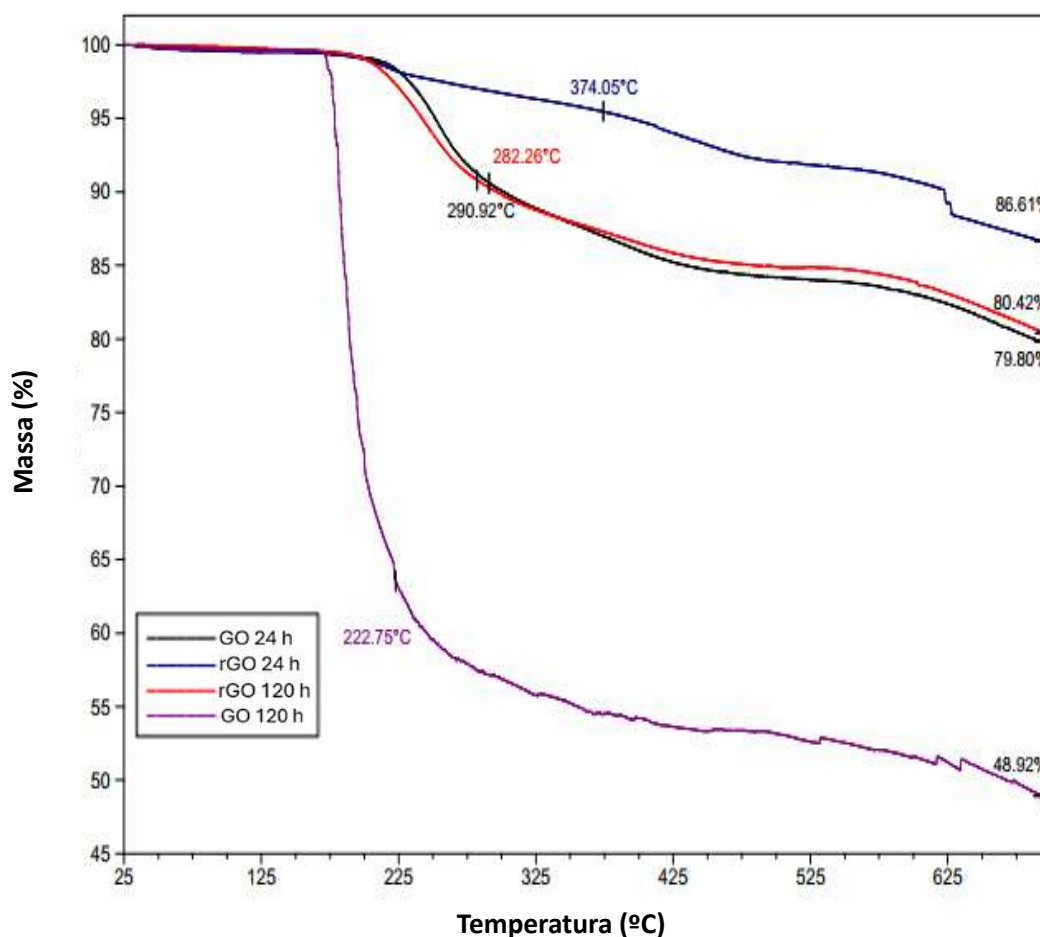
De fato, houve a formação de GO, mesmo no tempo de 24 h de oxidação e na redução desse material (rGO 24h), há diminuição de perda de massa. Mas em 120 h de oxidação o GO possui muito mais grupos oxigenados. Na redução desse material (rGO 120h) ocorre diminuição acentuada na perda de massa.

**Quadro 4** – TGA das nanocargas GO e rGO.

Nanocarga	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo (%)
GO 24h	291	80
rGO 24h	374	87
GO 120h	223	49
rGO 120h	282	80

Fonte: Elaboração própria.

**Figura 26** – Perfil de degradação das nanocargas de GO e rGO por TGA.



Fonte: Elaboração própria.

A análise termogravimétrica dos nanocompósitos indica um aumento da temperatura de máxima degradação ( $T_{\text{máx}}$ ) para quase todos os nanocompósitos com o

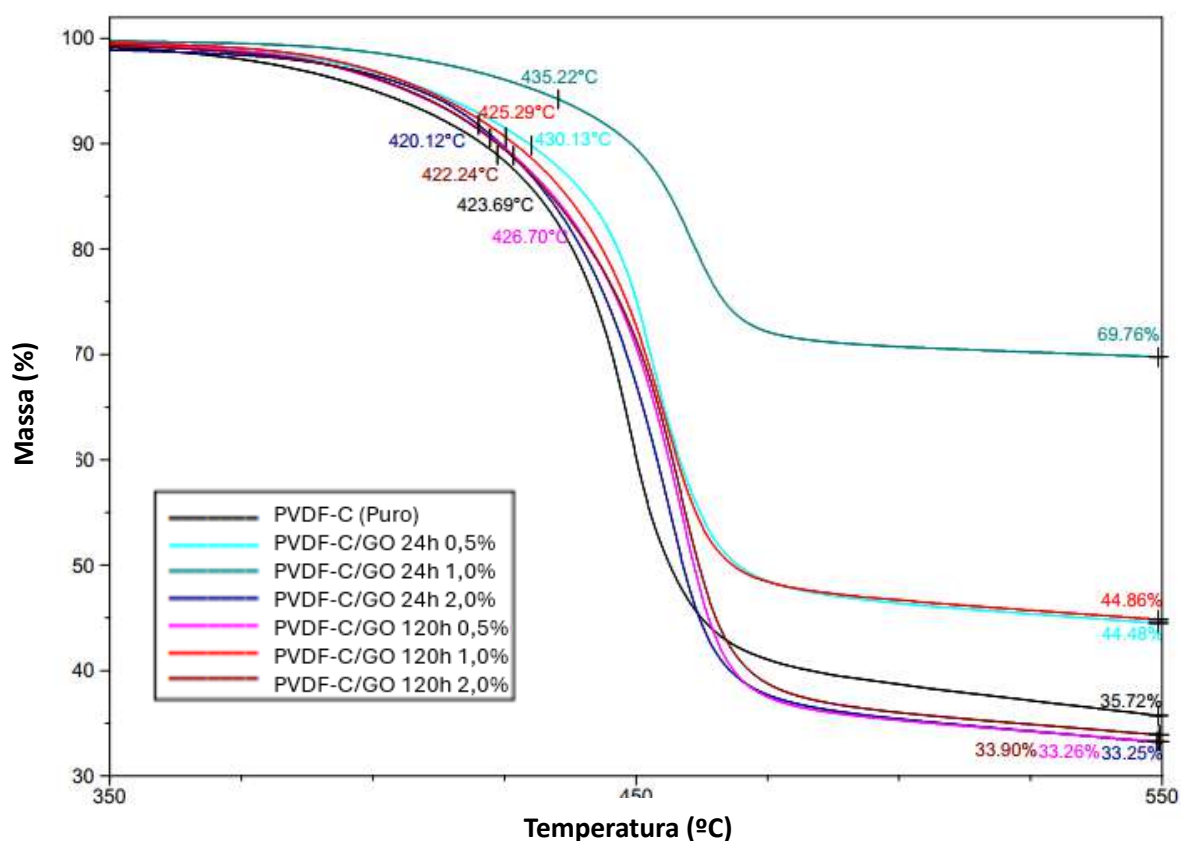
aumento da concentração das nanocargas na matriz polimérica, o que pode ser observado no Quadro 5 e Figura 27 para os nanocompósitos de PVDF-C/GO, bem como no Quadro 6 e Figura 28 para os nanocompósitos de PVDF-C/rGO. Além disso, o compósito que apresenta maior  $T_{máx}$  é o PVDF-C/GO 24h contendo 1% (m/m) de GO. Acredita-se que o compósito PVDF-C/GO 24 h 2% apresenta queda nesta temperatura porque tem mais disponibilidade de oxigênio para reagir e, por consequência, perder massa, na análise. Para os nanocompósitos com rGO, a tendência de aumento da  $T_{máx}$  em relação ao polímero puro é mantida, e neste caso, o composto com maior valor de  $T_{máx}$  é o PVDF-C/rGO 24h com 2 % (m/m). O nanocompósito PVDF-C/rGO 120h com o mesmo teor de rGO é o que apresenta maior disponibilidade de oxigênio (quando comparado aos outros nanocompósitos com o óxido de grafeno reduzido), e por isso apresenta queda na  $T_{máx}$ . Observou-se que os nanocompósitos PVDF-C/GO 24h 2,0%, PVDF-C/GO 120h 2,0% e PVDF-C/rGO 120h 2,0% apresentaram queda na  $T_{máx}$ , em relação às concentrações inferiores de carga, o que pode ser justificado devido à aglomeração da carga.

**Quadro 5** – TGA dos nanocompósitos de PVDF-C e GO.

<b>Nanocompósito</b>	<b><math>T_{máx}</math> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
PVDF-C (puro)	424	36
PVDF-C/GO 24h 0,5%	430	45
PVDF-C/GO 24h 1,0%	435	70
PVDF-C/GO 24h 2,0%	420	33
PVDF-C/GO 120h 0,5%	427	33
PVDF-C/GO 120h 1,0%	425	45
PVDF-C/GO 120h 2,0%	422	34

Fonte: Elaboração própria.

**Figura 27** – Perfil de degradação dos nanocompósitos de PVDF-C/GO por TGA.



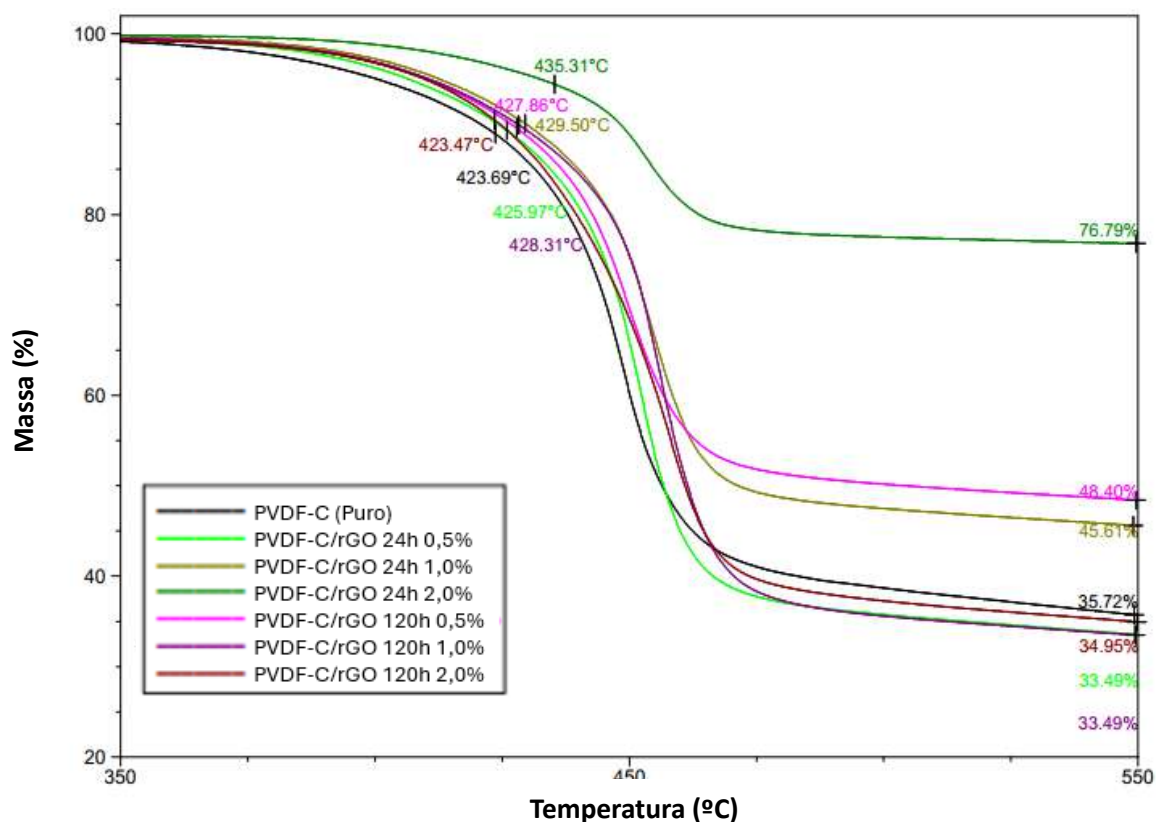
Fonte: Elaboração própria.

**Quadro 6** – TGA dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO.

Nanocompósito	T <sub>máx</sub> (°C)	Resíduo (%)
PVDF-C (puro)	424	36
PVDF-C/rGO 24h 0,5%	426	34
PVDF-C/rGO 24h 1,0%	430	46
PVDF-C/rGO 24h 2,0%	435	77
PVDF-C/rGO 120h 0,5%	428	48
PVDF-C/rGO 120h 1,0%	428	34
PVDF-C/rGO 120h 2,0%	424	35

Fonte: Elaboração própria.

**Figura 28** – Perfil de degradação dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO por TGA.

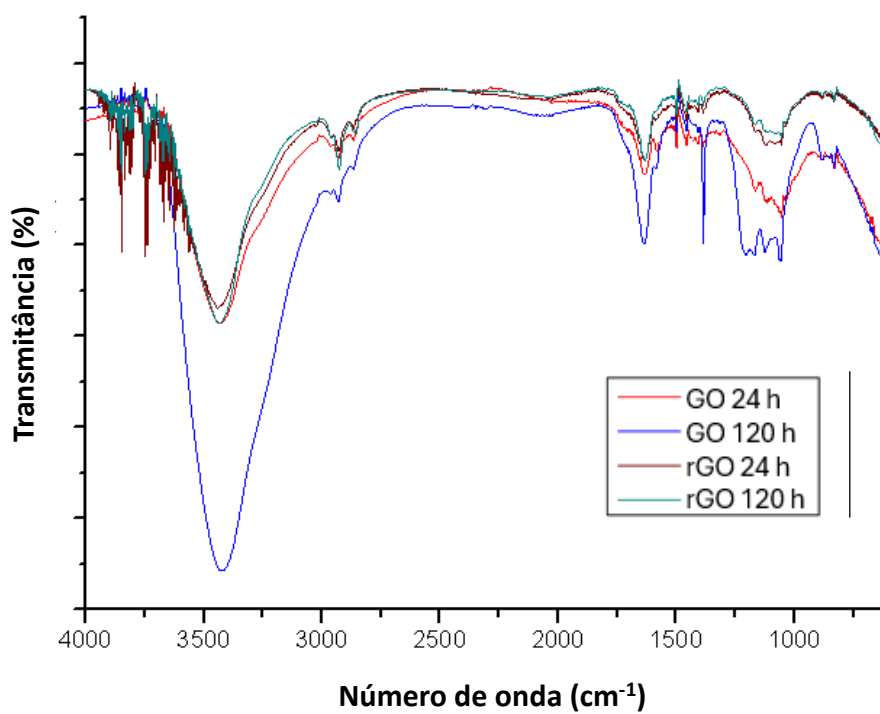


Fonte: Elaboração própria.

#### 5.4. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

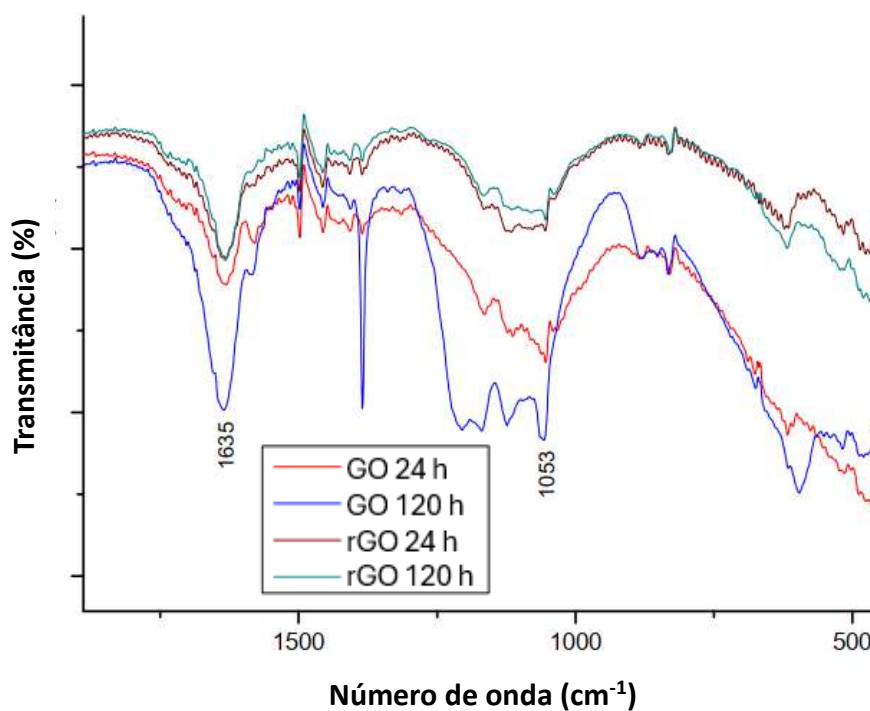
Os dados da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier evidenciam, para as nanocargas, bandas características de: hidroxila ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), carbonila ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ), e ligações C-O ( $1053\text{ cm}^{-1}$ ) (SOCRATES, 2001), como observado nas Figuras 29 e 30. No espectro, é possível observar que a amostra de GO 120h apresenta uma banda de intensidade destacada quando comparado às demais nanocargas, o que é esperado visto que é o composto mais oxigenado.

**Figura 29** – Espectro de FTIR das nanocargas de GO e rGO na faixa de 4000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

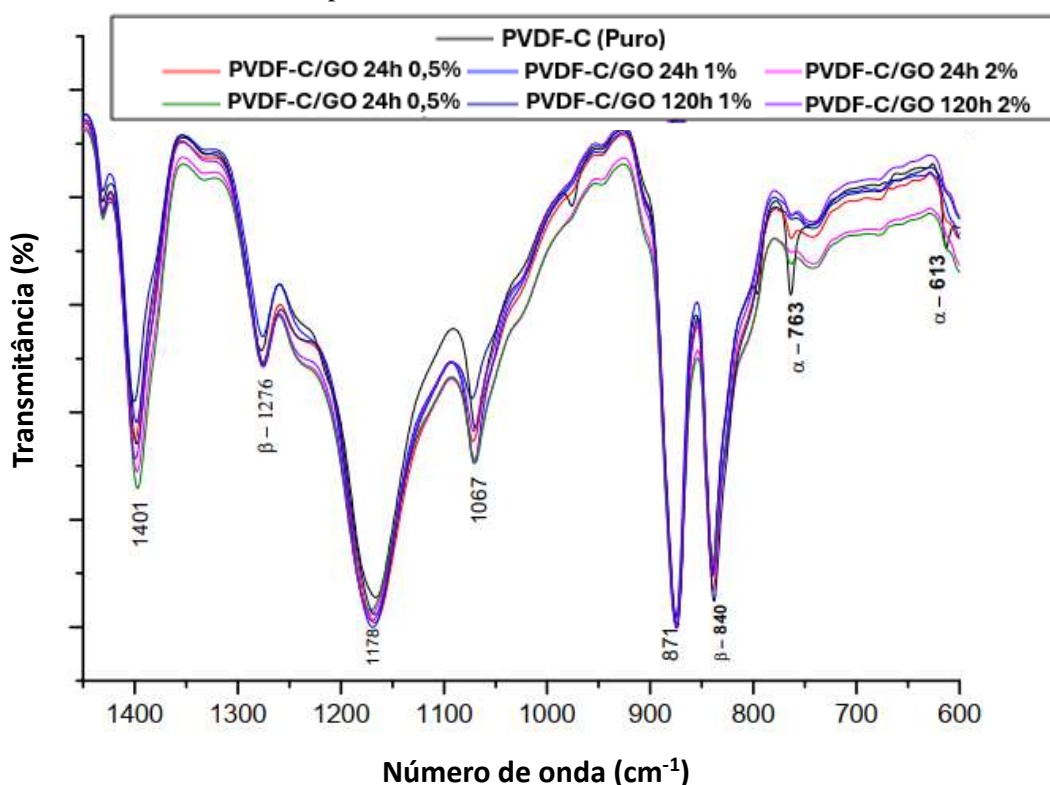
**Figura 30** – Espectro de FTIR das nanocargas GO e rGO, na faixa de comprimentos de onda de 450 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

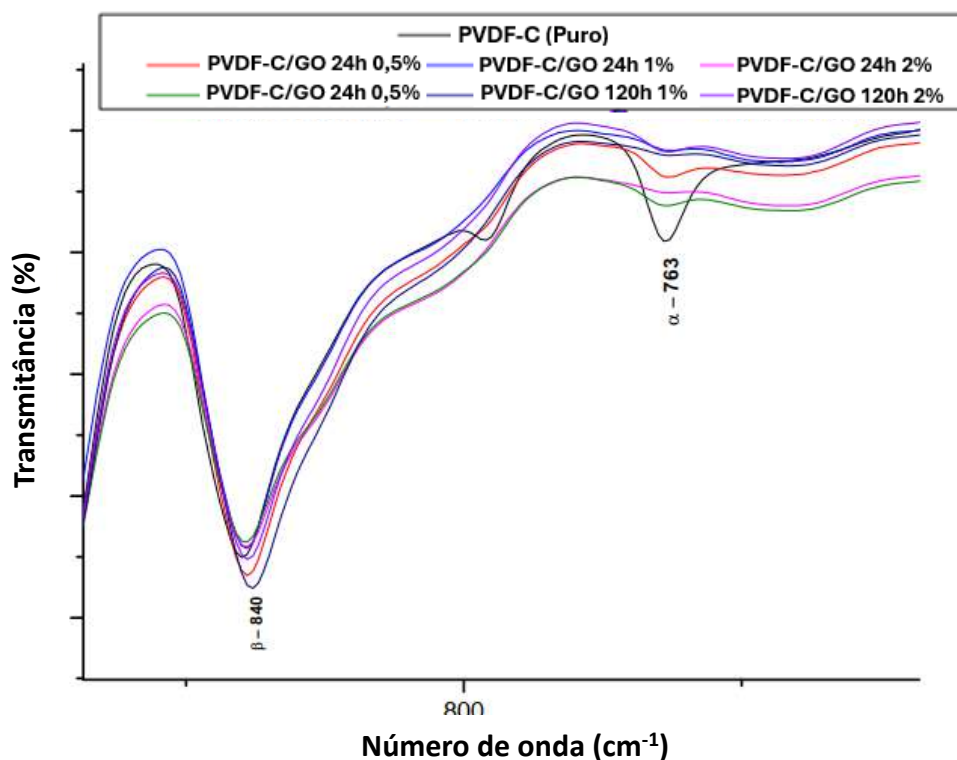
Para os espectros de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C com GO, ilustrado nas Figuras 30 e 31, são identificadas bandas características de fase  $\alpha$  (975, 795, 763 e 613  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo que a única banda remanescente após a formação dos nanocompósitos é a de 763  $\text{cm}^{-1}$ ). Além disso, são identificadas bandas características de fase  $\beta$ , tanto para os nanocompósitos quanto para o polímero puro (1276 e 840  $\text{cm}^{-1}$ ), de maior intensidade para os nanocompósitos. São encontradas bandas referentes a ligações  $\text{CH}_2$ , que são as mesmas para o polímero puro e os nanocompósitos 4000-1300, 1178, 1067 e 871  $\text{cm}^{-1}$  (SOCRATES, 2001). Não são identificadas bandas de fase  $\delta$  e  $\gamma$ , o que confirma que o óxido de grafeno é um agente nucleante de fase  $\beta$  e não para outras fases cristalinas do copolímero fluorado. A partir dos espectros de FTIR, é possível calcular o teor de fase  $\beta$ , imprescindível para a análise de propriedades piezoelétricas.

**Figura 31** – Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e GO, na faixa de comprimentos de onda de 600 a 1450  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 32** - Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e GO, na faixa de comprimentos de onda de 70 a 720  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

Em relação aos nanocompósitos entre o PVDF-C e rGO, as Figuras 33 e 34 novamente evidenciam as características do polímero matriz (SOCRATES, 2001), sendo que a única banda restante após a formação dos nanocompósitos é a de 763  $\text{cm}^{-1}$ . Percebe-se que as bandas de fase  $\beta$  têm aumento da intensidade, mas permanecem as mesmas, e as bandas relativas às ligações  $\text{CH}_2$  também se mantêm. A quantificação das fases das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF-C através do FTIR segue o cálculo descrito pelas equações 5 e 6, abaixo.

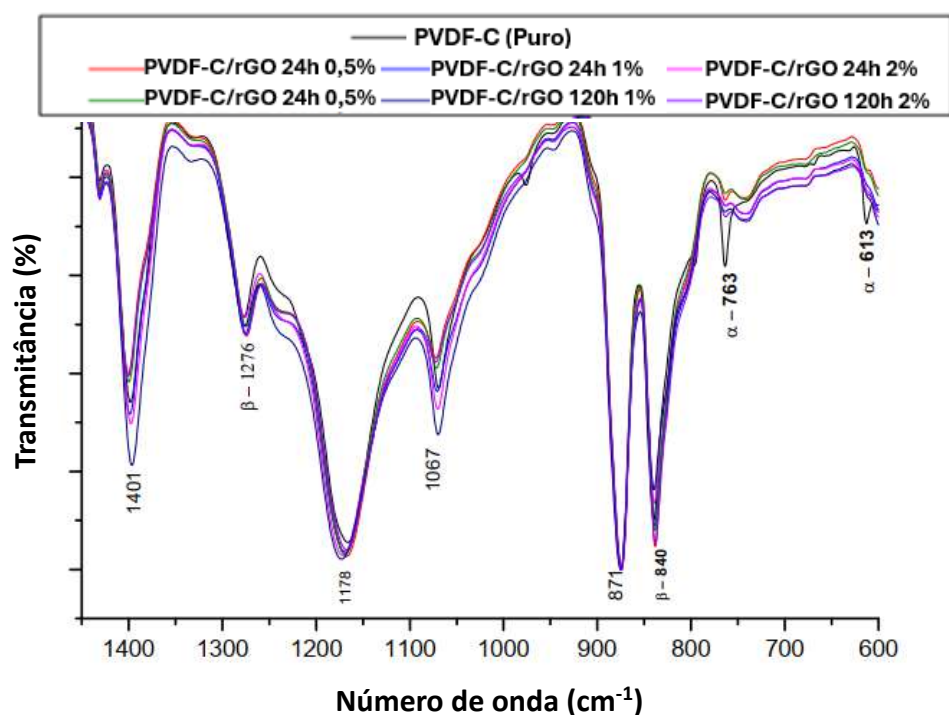
$$F(\alpha) = \frac{X_\alpha}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\alpha}{A_\alpha + \frac{K_\alpha}{K_\beta} * A_\beta} = \frac{A_\alpha}{A_\alpha + 0,79 * A_\beta} \quad (5)$$

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{A_\beta + \frac{K_\beta}{K_\alpha} * A_\alpha} = \frac{A_\beta}{A_\beta + 1,26 * A_\alpha} \quad (6)$$

Em que:

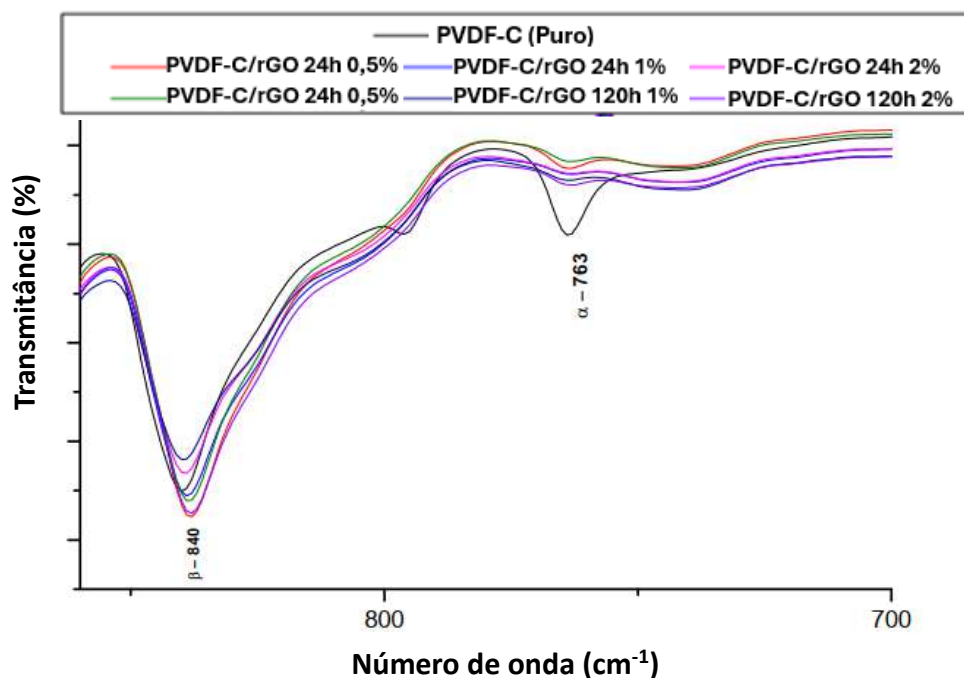
- $F(\alpha)$ : quantificação da fase  $\alpha$  do PVDF-C;
- $F(\beta)$  é a quantificação da fase  $\beta$  do PVDF-C;
- $X_\beta$  é a fração de fase beta no polímero;
- $X_\alpha$  é a fração de fase alfa no polímero;
- $A_\beta$  é a absorbância no número de onda característico da fase  $\beta$ , cuja absorção característica está em torno de  $840\text{ cm}^{-1}$  (SOCRATES, 2001);
- $A_\alpha$  é a absorbância no número de onda característico da fase  $\alpha$  cuja absorção característica está em torno de  $763\text{ cm}^{-1}$  (SOCRATES, 2001);
- $K_\alpha$  e  $K_\beta$  são os coeficientes de absorção para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Estes coeficientes corrigem as diferenças nas eficiências com que as fases  $\alpha$  e  $\beta$  absorvem a luz infravermelha em seus respectivos números de onda característicos. A razão  $K_\alpha/K_\beta = 0,79$  (e, por sua vez,  $K_\beta/K_\alpha \approx 1,27$ ) é específica para o polímero, o que indica que o seu coeficiente de absorção para a fase  $\beta$  é maior do que o da fase  $\alpha$  (GREGORIO, JR.; CESTARI, 1994).

**Figura 33** - Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO, na faixa de comprimentos de onda de  $600$  a  $1450\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 34** - Espectro de FTIR dos nanocompósitos de PVDF-C e rGO, na faixa de comprimentos de onda de 700 a 870  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

Por fim, o Quadro 7 exhibe os valores percentuais das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Dessa forma, percebe-se um aumento de mais de 10% do teor de fase  $\beta$  em todos os nanocompósitos quando comparados ao polímero puro. Os nanocompósitos com valores ótimos de fase  $\beta$  foram, para as cargas de GO e rGO, respectivamente, PVDF-C/GO 120h 1% e PVDF-C/rGO 120h 0,5%.

**Quadro 7** - Cálculo dos teores de  $F(\beta)$  e  $F(\alpha)$  para os nanocompósitos.

Amostra	$F(\alpha)$ (%)	$F(\beta)$ (%)	Aumento
PVDF-C (Puro)	28,0	72,0	-
PVDF-C/GO 24h 0,5%	18,5	81,5	13,2%
PVDF-C/GO 24h 1%	14,6	85,4	18,6%
PVDF-C/GO 24h 2%	15,1	84,9	17,9%
PVDF-C/GO 120h 0,5%	13,0	87,0	20,8%
PVDF-C/GO 120h 1%	11,6	88,4	22,9%
PVDF-C/GO 120h 2%	15,3	84,7	17,5%
PVDF-C/rGO 24h 0,5%	13,4	86,6	20,4%
PVDF-C/rGO 24h 1%	13,7	86,3	19,9%
PVDF-C/rGO 24h 2%	14,7	85,3	18,5%

PVDF-C/rGO 120h 0.5%	12,7	87,3	21,3%
PVDF-C/rGO 120h 1%	13,8	86,2	19,8%
PVDF-C/rGO 120h 2%	15,5	84,5	17,4%

Fonte: Elaboração própria.

## 6 CONCLUSÃO

A obtenção das nanocargas foi bem-sucedida, conforme evidenciado por diversas técnicas de caracterização. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) permitiu a observação da oxigenação e delaminação das nanocargas obtidas pelo método de Hummers. A difração de raios X (XRD) identificou picos característicos das amostras. A análise termogravimétrica (TGA) revelou diferenças na oxigenação, enquanto a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) identificou bandas características.

Observou-se que o aumento do tempo de oxidação no método de Hummers influencia diretamente as propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos. Na microscopia eletrônica de varredura (SEM), verificou-se que o tempo de oxidação está diretamente relacionado ao aumento da delaminação das nanocargas e, portanto, da área superficial disponível, o que justifica o aumento de propriedades térmicas e elétricas nos compósitos de maior tempo de oxidação.

Resultados da análise termogravimétrica (TGA) para as nanocargas indicaram que a disponibilidade de oxigênio reacional é inversamente proporcional à estabilidade térmica, visto que a  $T_{m\acute{a}x}$  diminui com o aumento do tempo de oxidação, e isso é corroborado pois tal tendência é ainda mais acentuada para as nanocargas que não passaram pela redução térmica. Para os nanocompósitos, houve um aumento das propriedades térmicas ( $T_{m\acute{a}x}$ ) dos nanocompósitos de acordo com o aumento da concentração de nanocarga, com exceção daqueles que apresentam concentração de 2% de carga, o que pode ser justificado devido à aglomeração das nanocargas de GO e rGO.

Utilizando os dados obtidos pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, foi possível calcular o teor de fase  $\beta$  dos nanocompósitos, e os resultados evidenciaram que todos eles apresentaram um aumento superior a 10% no teor de fase  $\beta$  em relação ao polímero puro. Em relação aos nanocompósitos, aqueles que apresentaram maior estabilidade térmica foram: PVDF-C/ GO 24h 1% e PVDF-C/rGO 24h 2% (aumento de cerca de 11% em relação ao PVDF-C puro). Ademais, os

nanocompósitos com maior teor de fase  $\beta$  foram: PVDF-C/GO 120h 1% e PVDF-C/rGO 120h 0,5% (aumento superior a 20% em relação ao PVDF-C puro).

Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos, é possível prever aumento da piezoelectricidade devido ao aumento do teor de fase  $\beta$ .

## 7 REFERÊNCIAS:

BAJPAI, O. P. et al. Process–structure–property relationships in nanocomposites based on piezoelectric-polymer matrix and magnetic nanoparticles. In: *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 255–278.

HUANG, X. et al. Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, n. 2, p. 666–686, 2012.

RANGEL, R. F. Caracterização de uma célula tubular piezoelétrica para geração de energia elétrica. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR, João Pessoa, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/5295>>.

KAR, K. K.; GAYNER, C. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, v.83, p. 330 - 382, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516300317?via%3Dihub>>.

ZHU, M.; WORTHINGTON, M. Design and Testing of Piezoelectric Energy Harvesting Devices for Generation of Higher Electric Power for Wireless Sensor Networks. *Sensors*, p. 699-702, 2009. DOI: 10.1109/ICSENS.2009.5398559. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/251917422\\_Design\\_and\\_Testing\\_of\\_Piezoelectric\\_Energy\\_Harvesting\\_Devices\\_for\\_Generation\\_of\\_Higher\\_Electric\\_Power\\_for\\_Wireless\\_Sensor\\_Networks](https://www.researchgate.net/publication/251917422_Design_and_Testing_of_Piezoelectric_Energy_Harvesting_Devices_for_Generation_of_Higher_Electric_Power_for_Wireless_Sensor_Networks)>.

JORNET, Josep Miquel; AKYILDIZ, Ian F. Joint Energy Harvesting and Communication Analysis for Perpetual Wireless Nanosensor Networks in the Terahertz Band. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 11, no. 3, p. 570-580, May 2012. Available from: <https://doi.org/10.1109/tnano.2012.2186313>. Acesso em: 04/03/2024.

CHEN, A. et al. Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, no. 10, p. 104006, 29 Sept.

2011. Available from: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/10/104006>. Acesso em: 04/03/2024.

KHALIGH, A.; PENG ZENG; CONG ZHENG. Kinetic Energy Harvesting Using Piezoelectric and Electromagnetic Technologies—State of the Art. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, no. 3, p. 850-860, Mar. 2010. Available from: <https://doi.org/10.1109/tie.2009.2024652>. Acesso em: 04/03/2024.

ALTAFIM, R. A. P. Novos piezoelretros: desenvolvimento e caracterização. 2010. 138f. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18154/tde-10082010-135056/>>. Acesso em: 04/03/2024.

ZHUKOV, Sergey et al. Tubular fluoropolymer arrays with high piezoelectric response. *Smart Materials and Structures*, vol. 27, no. 1, p. 015010, 30 Nov. 2017. Available from: <https://doi.org/10.1088/1361-665x/aa9a63>. Acesso em: 04/03/2024.

SAPPATI, Kiran; BHADRA, Sharmistha. Piezoelectric Polymer and Paper Substrates: A Review. *Sensors*, vol. 18, no. 11, p. 3605, 24 Oct. 2018. Available from: <https://doi.org/10.3390/s18113605>. Acesso em: 04/03/2024.

NASROLLAHZADEH, M; SAJADI, M. S.; ATAROD, M.; SAJJADI, M.; ISAABADI, Z. An Introduction to Nanotechnology. *Interface Science and Technology*, [S.l.], p.1-27, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-813586-0.00001-8>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128135860000018?via%3Dihub>>.

TONET, Michele Duarte; LEONEL, André Ary. Nanociência e Nanotecnologia: uma revisão bibliográfica acerca das contribuições e desafios para o ensino de Física. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, vol. 36, no. 2, p. 431-456, 28 Aug. 2019. Available from: <https://doi.org/10.5007/2175-7941.2019v36n2p431>. Acesso em: 28/10/2023.

DESHMUKH, S. P. et al. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. *Materials Science and Engineering: C*, vol. 97, p. 954-965, Apr. 2019. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.102>. Acesso em: 28/10/2023.

FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, vol. 32, no. 7, p. 1860-1870, 2009.

Available from: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000700033>. Acesso em: 28/10/2023.

TANIGUCHI, N. "On the basic concept of 'nano-technology'." In: Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 1974.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. Nature, vol. 318, no. 6042, p. 162-163, Nov. 1985. Available from: <https://doi.org/10.1038/318162a0>. Acesso em: 28/10/2023.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, vol. 354, no. 6348, p. 56-58, Nov. 1991. Available from: <https://doi.org/10.1038/354056a0>. Acesso em: 28/10/2023.

DIAS, Bruna et al. A NANOTECNOLOGIA NO BRASIL E O DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS COM ATIVIDADE ANTIMICROBIANA. Química Nova, 2021. Available from: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170743>. Acesso em: 28/10/2023.

HULLA, JE; SAHU, SC; HAYES, AW. Nanotechnology. Human & Experimental Toxicology, vol. 34, no. 12, p. 1318-1321, 26 Nov. 2015. Available from: <https://doi.org/10.1177/0960327115603588>. Acesso em: 28/10/2023.

MANO E. B.; MENDES L. C. – Introdução a Polímeros – 2ª Ed. Resvista e Ampliada – Editora Edgard Blucher LTDA – Rio de Janeiro – 2007.

QUINA, Frank H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. Química Nova, vol. 27, no. 6, p. 1028-1029, Dec. 2004. Available from: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422004000600031>. Acesso em: 28/10/2023.

BRASIL. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Estudos estratégicos: Nanotecnologia. Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, 2004. Disponível em: . Acesso em: 28/10/2023.

RAMBARAN, Theresa; SCHIRHAGL, Romana. Nanotechnology from lab to industry – A look at current trends. Nanoscale Advances, 2022. Available from: <https://doi.org/10.1039/d2na00439a>. Acesso em: 28/10/2023.

BHUSHAN, Bharat. Introduction to Nanotechnology. In: BHUSHAN, Bharat. Springer Handbook of Nanotechnology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. p. 1-19. ISBN 9783662543559. Available from: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3_1). Acesso em: 28/10/2023.

UNITED STATES. CONGRESS. SENATE. COMMITTEE ON POST OFFICE AND CIVIL SERVICE. SUBCOMMITTEE ON POSTAL AFFAIRS. Equipment allowance for rural carriers: Hearing before the Subcommittee on Postal Affairs of the Committee on Post Office and Civil Service, United States Senate, Eighty-seventh Congress, first session, S. 189, a bill to increase the equipment maintenance allowance for rural carriers. May 18, 1961. Washington: U.S. Govt. Print. Off., 1961. 46 p.

ADIGUZEL, Osman. Nanotechnology 2020 Market Analysis. Biomaterials and Medical Applications, v. 2019, 2020. Disponível em: <[https://www.scitechnol.com/peer-review/nanotechnology-2020-market-analysis-YrpE.php?article\\_id=9973](https://www.scitechnol.com/peer-review/nanotechnology-2020-market-analysis-YrpE.php?article_id=9973)>. Acesso em: 29/10/2023..

RAJENDRAN, Susai et al. Nanocosmetics: Fundamentals, Applications and Toxicity. [S. l.]: Elsevier, 2020. ISBN 9780128222867.

BEAUTY & Personal Care Products Market 2025. Grand View Research, [s.d.]. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/beauty-personal-care-products-market>. Acesso em: 29/10/2023.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Secretaria de Empreendedorismo e Inovação. Plano de ação de ciência, tecnologia e inovação para tecnologias convergentes e habilitadoras: nanotecnologia. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, 2019. Disponível em: <[https://antigo.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/tecnologia/tecnologiasSetoriais/Plano-de-Acao-em-CTI\\_Nanotecnologia\\_FINAL.pdf](https://antigo.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/tecnologia/tecnologiasSetoriais/Plano-de-Acao-em-CTI_Nanotecnologia_FINAL.pdf)>. Acesso em: 29/10/2023.

DIAS, Bruna et al. A NANOTECNOLOGIA NO BRASIL E O DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS COM ATIVIDADE ANTIMICROBIANA. Química Nova, 2021. Available from: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170743>. Acesso em: 29/10/2023.

MISHRA, Suvrajyoti et al. Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review. Macromolecular Materials and Engineering, vol. 304, no. 1, p. 1800463, 27 Nov. 2018. Available from: <https://doi.org/10.1002/mame.201800463>. Acesso em: 29/10/2023.

SANTOS, B. P. S. et al. PVDF containing different oxide nanoparticles for application in oil and gas pipelines. Materials Today Communications, p. 101743, Sept. 2020. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101743>. Acesso em: 29/10/2023.

SEZER, Nurettin; KOÇ, Muammer. A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy*, vol. 80, p. 105567, Feb. 2021. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>. Acesso em: 29/10/2023.

JAFFE, BERNARD; COOK, WILLIAM R.; JAFFE, HANS. HISTORICAL INTRODUCTION. In: JAFFE, BERNARD; COOK, WILLIAM R.; JAFFE, HANS. *Piezoelectric Ceramics*. [S. l.]: Elsevier, 1971. p. 1-5. ISBN 9780123795502. Available from: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-379550-2.50005-3>. Acesso em: 29/10/2023.

MENIN, P. D. Desenvolvimento de transdutor de modo SH0 omnidirecional utilizando arranjo de cerâmicas piezoelétricas. 2017. 93f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/172061>>. Acesso em: 29/10/2023.

HARRISON, J. S.; OUNAIES, Z. Piezoelectric Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 15 jul. 2002. Disponível em: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20020044745>. Acesso em: 29/10/2023.

SUNAR, Mehmet. 2.22 Piezoelectric Materials. In: SUNAR, Mehmet. *Comprehensive Energy Systems*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 696-719. ISBN 9780128149256. Available from: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809597-3.00248-0>. Acesso em: 29/10/2023.

ONWUBOLU, Godfrey C. *Mechatronics: Principles and applications*. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 645 p. ISBN 9780080492902.

MITSUI, Toshio. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1976. 443 p. ISBN 0677306008.

EIRAS, J.A. *Materiais piezoelétricos*. Universidade Federal de São Carlos: São Paulo, 2007. Acesso em: 29/10/2023.

LEO, Donald J. *Engineering Analysis of Smart Material Systems*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007. E-book. ISBN 9780470209721. Available from: <https://doi.org/10.1002/9780470209721>. Acesso em: 29/10/2023.

TIENNE, Lucas Galhardo Pimenta et al. Low contents of graphite improving general properties of poly(vinylidene fluoride). *Polymer Testing*, vol. 91, p. 106790, Nov. 2020.

Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106790>. Acesso em: 29/10/2023.

CHEN, Xing et al. Highly oriented PVDF molecular chains for enhanced material performance. *Polymer*, p. 125366, Oct. 2022. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125366>. Acesso em: 29/10/2023.

SUZUKI, Katia Cellise. Investigação do Uso de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular como Matriz em Compósitos Reforçados com Fibras de Vidro. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, Novembro de 2009. Orientador: Dr. Sandro Campos Asmico. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/24744>. Acesso em: 29/10/2023.

FRIEDRICH, K. Polymer composites for tribological applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 1, no. 1, p. 3-39, Oct. 2018. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.05.001>. Acesso em: 29/10/2023.

MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 4, p. 683-706, Apr. 2014. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>. Acesso em: 29/10/2023.

TEOH, Guang Hui et al. Impacts of PVDF polymorphism and surface printing micro-roughness on superhydrophobic membrane to desalinate high saline water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105418, Aug. 2021. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105418>. Acesso em: 29/10/2023.

GREGORIO, JR., R.; UENO, E. M. *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 18, p. 4489-4500, 1999. Available from: <https://doi.org/10.1023/a:1004689205706>. Acesso em: 29/10/2023.

TING, Yung et al. Characteristic analysis of biaxially stretched PVDF thin films. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 36, p. 46677, 14 June 2018. Available from: <https://doi.org/10.1002/app.46677>. Acesso em: 29/10/2023.

RUAN, Liuxia et al. Properties and Applications of the  $\beta$  Phase Poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, vol. 10, no. 3, p. 228, 26 Feb. 2018. Available from: <https://doi.org/10.3390/polym10030228>. Acesso em: 29/10/2023.

LEÃO, A. G. Compósitos à base de PVDF pós-industrial e cargas condutoras. 2017. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/9549/1/875268.pdf>>. Acesso em 16/09/23.

ZHANG, Q. M.; BHARTI, V.; KAVARNOS, G. Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers. *Encyclopedia of Smart Materials*, 15 jul. 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/jhered/esm063>>. Acesso em: 29/10/2023.

GONZAGA, Ronaldo Gonçalves. Caracterização Piroelétrica do Polímero Fluoreto de Polivinilideno (PVDF). Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciatura em Física, pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física aplicada. Orientador: Prof. Dr. Célio Wisniewski. Alfenas - MG, 2014. Acesso em: 29/10/2023.

OLABISI, Olagoke; ADEWALE, Kolapo (ed.). *Handbook of Thermoplastics*. [S. l.]: CRC Press, 2016. E-book. ISBN 9780429101625. Available from: <https://doi.org/10.1201/b19190>. Acesso em: 29/10/2023.

YU, Jianyong; DING, Bin; WANG, Xianfeng. *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. [S. l.]: Elsevier Science & Technology Books, 2018. 416 p. ISBN 9780323512701.

ASAI, Hanako et al. Effect of melt and solution electrospinning on the formation and structure of poly(vinylidene fluoride) fibres. *RSC Advances*, vol. 7, no. 29, p. 17593-17598, 2017. Available from: <https://doi.org/10.1039/c7ra01299c>. Acesso em: 29/10/2023.

HE, Zhongchen et al. Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the  $\beta$  Phase and Crystallinity Enhancement. *Polymers*, vol. 13, no. 2, p. 174, 6 Jan. 2021b. Available from: <https://doi.org/10.3390/polym13020174>. Acesso em: 29/10/2023.

FANG, Jian et al. Enhanced mechanical energy harvesting using needleless electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibre webs. *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no.

7, p. 2196, 2013b. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ee24230g>. Acesso em: 29/10/2023.

HERNÁNDEZ-NAVARRO, Netzahualpille et al. Electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers by bubble electrospinning technique. *Materials Letters*, vol. 167, p. 34-37, Mar. 2016. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.112>. Acesso em: 29/10/2023.

HIRSCH, Andreas. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, vol. 9, no. 11, p. 868-871, 22 Oct. 2010. Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat2885>. Acesso em: 29/10/2023.

HOFFMANN, Roald et al. Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 37, p. 10962-10976, 20 July 2016. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201600655>. Acesso em: 29/10/2023.

SACADA. General information. Disponível em: <<https://www.sacada.info/>>. Acesso em: 29/10/2023.

MELO, João Victor Staub de. Desenvolvimento e estudo do comportamento reológico e desempenho mecânico de concretos asfálticos modificados com nanocompósitos. Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil. Orientador: Dr. Glicério Trichês. Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/128794>. Acesso em: 29/10/2023.

IJIMA, S.; TANAKA, Kazuyoshi. *Carbon Nanotubes and Graphene*. [S. l.]: Elsevier Science & Technology Books, 2014. 458 p. ISBN 9780080982328.

KHARISOV, Boris Ildusovich; KHARISSOVA, Oxana Vasilievna. *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2019. E-book. ISBN 9783030035044. Available from: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-03505-1>. Acesso em: 29/10/2023.

NONAKA, T.; KAWAURA, H.; MAKIMURA, Y.; NISHIMURA, Y. F.; DOHMAE, K. In situ X-ray Raman scattering spectroscopy of a graphite electrode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, [S.l.], v. 419, p.203-207, abr. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.064>.

WANG, Haiquan et al. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement. *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 1, p. 238-243, Jan. 2008. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.012>. Acesso em: 29/10/2023.

FERREIRA, Creusa Iara. Nanocompósitos PP/ Grafite: Obtenção e Propriedades. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, [S. l.], 2008.

YASMIN, Asma; LUO, Jyi-Jiin; DANIEL, Isaac M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 9, p. 1182-1189, July 2006. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.014>. Acesso em: 29/10/2023.

ALAM, Syed Nasimul; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)\*. *Graphene*, vol. 06, no. 01, p. 1-18, 2017. Available from: <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>. Acesso em: 29/10/2023.

COOPER, Daniel R. et al. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, p. 1-56, 26 Apr. 2012. Available from: <https://doi.org/10.5402/2012/501686>. Acesso em: 29/10/2023.

RAO, C. N. R.; SOOD, Ajay K. *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena*. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012. 438 p. ISBN 9783527332588.

MAZÁNEK, Vlastimil et al. Ultrapure Graphene Is a Poor Electrocatalyst: Definitive Proof of the Key Role of Metallic Impurities in Graphene-Based Electrocatalysis. *ACS Nano*, 17 Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07534>.

HACK, R. Nanocompósitos poliméricos multifuncionais reforçados com grafeno. 2013. 120 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-graduação de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013. Disponível em: <<http://www.tede.udesc.br/bitstream/tede/1542/1/Renata%20Hack.pdf>>. Acesso em: 29/10/2023.

BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar; CHOWDHURY, Shamik. Recent advances and progress in the development of graphene-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of*

Materials Chemistry A, vol. 3, no. 44, p. 21968-21989, 2015. Available from: <https://doi.org/10.1039/c5ta04822b>. Acesso em: 29/10/2023.

XU, Tao; SUN, Litao. Structural defects in graphene. In: XU, Tao; SUN, Litao. Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 137-160. ISBN 9780081020531. Available from: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102053-1.00005-3>. Acesso em: 29/10/2023.

BANHART, Florian; KOTAKOSKI, Jani; KRASHENINNIKOV, Arkady V. Structural Defects in Graphene. ACS Nano, vol. 5, no. 1, p. 26-41, 23 Nov. 2010. Available from: <https://doi.org/10.1021/nn102598m>. Acesso em: 29/10/2023.

CORDEBELLO, Fátima S. Polímeros do futuro: tendências e oportunidades. Polímeros, vol. 13, no. 1, p. e4-e43, Jan. 2003. Available from: <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000100003>. Acesso em: 29/10/2023.

CECH, V.; PALESCH, E.; LUKES, J. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. Composites Science and Technology, vol. 83, p. 22-26, June 2013. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.04.014>. Acesso em: 29/10/2023.

WANBERG, John. Composite Materials: Fabrication Handbook #1. [S. l.]: X-Future, 2009. 146 p. ISBN 9781941064634.

BARBERO, Ever J. Introduction to Composite Materials Design. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2017. 534 p. ISBN 9781315296463.

JR, Callister William D. Materials Science and Engineering: An Introduction. [S. l.]: Wiley & Sons, Incorporated, John, 2015. ISBN 9781119172833.

KESSLER, Michael R. Polymer Matrix Composites: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. Polymer Reviews, vol. 52, no. 3, p. 229-233, July 2012. Available from: <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.708004>. Acesso em: 29/10/2023.

PONNAMMA, Deepalekshmi; NINAN, Neethu; THOMAS, Sabu. Carbon Nanotube Tube Filled Polymer Nanocomposites and Their Applications in Tissue Engineering. In: PONNAMMA, Deepalekshmi; NINAN, Neethu; THOMAS, Sabu. Applications of Nanomaterials. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 391-414. ISBN 9780081019719. Available from: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101971-9.00014-4>. Acesso em: 29/10/2023.

MALLICK, P. K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Third Edition. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2007. 638 p. ISBN 9780429122064.

AGARWAL, Bhagwan D.; CHANDRASHEKHARA, K.; BROUTMAN, Lawrence J. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. [S. l.]: Wiley & Sons, Incorporated, John, 2017. 576 p. ISBN 9781119390008.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, Heike; MONRO, Tanya M. Extrusion of complex preforms for microstructured optical fibers. *Optics Express*, vol. 15, no. 23, p. 15086, 2007. Available from: <https://doi.org/10.1364/oe.15.015086>. Acesso em: 30/10/2023.

POKHAREL, Anamol et al. Biobased Polymer Composites: A Review. *Journal of Composites Science*, vol. 6, no. 9, p. 255, 5 Sept. 2022. Available from: <https://doi.org/10.3390/jcs6090255>. Acesso em: 30/10/2023.

MORAES, Samara Boaventura de; BOTAN, Rodrigo; LONA, Liliane Maria Ferrareso. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*, vol. 37, no. 1, p. 18-21, 2014. Available from: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422014000100004>. Acesso em: 30/10/2023.

JORGE, F. E. *Preparação e caracterização de nanocompósitos de polianilina com híbridos de óxido de Grafeno – óxido de Zinco em diferentes morfologias*. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

OKSMAN, Kristiina et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 83, p. 2-18, Apr. 2016. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>. Acesso em: 20/04/2024.

XIE, Linfang et al. Properties and Applications of Flexible Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Piezoelectric Materials. *Crystals*, vol. 11, no. 6, p. 644, 6 June 2021. Available from: <https://doi.org/10.3390/cryst11060644>. Acesso em: 27/05/2024.

HORIBE, Hideo et al. Quantification of the solvent evaporation rate during the production of three PVDF crystalline structure types by solvent casting. *Polymer Journal*, vol. 46, no. 2, p. 104-110, 11 Sept. 2013. Available from: <https://doi.org/10.1038/pj.2013.75>. Acesso em: 27/05/2024.

PARIDA, A. P. Kajal et al. Phase formation and electrical properties study of PVDF thick films synthesized by solution casting method. *International Journal of Materials Research*, 12 Apr. 2023. Available from: <https://doi.org/10.1515/ijmr-2022-0229>. Acesso em: 27/05/2024.

KARTICK, B.; SRIVASTAVA, S. K.; SRIVASTAVA, and I. Green Synthesis of Graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, no. 6, p. 4320-4324, 1 June 2013. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7461>. Acesso em: 27/05/2024.

SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2001. 366 p. ISBN 9780471852988.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>. Acesso em: 05/06/2024.

ALAM, Syed Nasimul; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)\*. *Graphene*, vol. 06, no. 01, p. 1-18, 2017. Available from: <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>. Acesso em: 10/06/2024.

RAZAQ, Aamir et al. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*, vol. 15, no. 3, p. 1012, 28 Jan. 2022. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma15031012>. Acesso em: 10/06/2024.

WU, Liangke et al. Recent advances in the preparation of PVDF-based piezoelectric materials. *Nanotechnology Reviews*, vol. 11, no. 1, p. 1386-1407, 1 Jan. 2022. Available from: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0082>. Acesso em: 10/06/2024.

GREGORIO, JR., Rinaldo; CESTARI, Marcelo. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 32, no. 5, p. 859-870, 15 Apr. 1994. Available from: <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320509>. Acesso em: 10/06/2024.