



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
E CRISTALINA DE NANOMEMBRANAS PIEZOELÉTRICAS DE
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) HFP E TRFE DOPADAS
COM NANOTUBO DE CARBONO**

SUCHILLA GARCIA LEÃO

Belo Horizonte, julho de 2018

Suchilla Garcia Leão

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
E CRISTALINA DE NANOMEMBRANAS PIEZOELÉTRICAS DE
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) HFP E TRFE DOPADAS
COM NANOTUBO DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos e fabricação

Orientador: Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD. (UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais.)

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2018

L437d

Leão, Suchilla Garcia.

Desenvolvimento e caracterização morfológica e cristalina de nanomembranas piezoelétricas de poli(fluoreto de vinilideno) HFP e TrFE dopadas com nanotubo de carbono [manuscrito] / Suchilla Garcia Leão.- 2018.

157 f., enc.: il.

Orientador: Antônio Ferreira Ávila.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 114-157.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Nanomembranas - Teses.
3. Nanotubos de carbono - Teses. I. Ávila, Antônio Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA
Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLOGICA E
CRISTALINA DE NANOMEMBRANAS PIEZOELÉTRICAS DE
POLI(FLUORETO DE VINILDENO) HFP E TRFE DOPADAS COM
NANOTUBOS DE CARBONO"**

SUCHILLA GARCIA LEO

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "ENGENHARIA DE MANUFATURA E MATERIAIS".

Dissertação aprovada no dia 03 de julho de 2018.

Por:

Prof. Antonio Ferreira Avila
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG

Prof. Claysson Bruno Santos Vimeiro
Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG

Prof. Almir Silva Neto
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET

Prof. Adriana Maria Valladão Novais Van Petten
Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de estar viva e por me permitir recriar novos caminhos. Ao Antônio pelo sabedoria e conhecimento transmitido, pela confiança, pela imensa ajuda e orientação durante todo o mestrado.

Agradeço aos meus pais pelo amor incondicional, por apoiarem meus sonhos e não medirem esforços para que eu conseguisse realizá-los. Aos meus irmãos por serem insubstituíveis e por tornarem a caminhada mais leve. Ao Felipe e ao Gael pelo companheirismo, compreensão, pelo auxílio imensurável, paciência e pela dose de carinho diária.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Compósitos, pela grande ajuda com a parte experimental, em especial ao Matheus pela ajuda na preparação das nanomembranas, à Nathalia pela ajuda, conselhos e amizade.

Ao Conselho de Pesquisa do Brasil (CNPq), a FAPEMIG e ao Departamento de Pesquisa Científica da Força Aérea (AFOSR), pelo apoio técnico e financeiro para o desenvolvimento desse projeto.

À Marina, da Secretaria de Pós-graduação do DEMEC, pelo auxílio com as questões burocráticas. Agradeço a professora Maria Teresa, ao Reginaldo, e a todos os meus amigos e familiares que torceram e me auxiliaram na conclusão deste trabalho. Aos colegas da pós graduação Elvis, Marcela, Tamara, Vanessa, Luciano e Washigton que me ajudaram no momento mais difícil da caminhada e não me deixaram desistir. Aos porteiros do prédio pela amizade e dose de fé.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura. Ao Professor Vicente Buono do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG e ao Samuel, pelo auxílio na realização e tratamento dos dados de DRX. Ao professor Leandro Soares de Oliveira, a professora Adriana Silva França e a Andreia pela cooperação e realização dos ensaios de FTIR. A Milvia e a Lérida pela realização dos ensaios de DSC.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os materiais piezoelétricos são investigados por vários autores devido à ampla aplicação no cenário energético e como sensor/atuadores. Apesar do uso de materiais cerâmicos ser majoritário, a classe de materiais piezoelétricos conhecidos como piezopolímeros tem ganhado destaque, devido à baixa toxicidade, melhor estabilidade e processamento, dentre eles o fluoreto de polivinilideno (PVdF) e seus copolímeros. O objetivo deste trabalho foi investigar a cristalinidade das nanomembranas de poli(fluoreto de vinilideno-cohexafluorpropileno) - PVdF HFP e poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) - PVdF TrFE produzidas a partir de uma solução polimérica contendo 88/12, em massa, de solvente/soluto, e os solventes DMF e acetona, em uma proporção volumétrica de 60/40. A síntese das nanomembranas foi feita a partir da técnica de electrospinning, para induzir a formação de fase beta, que é responsável pelo comportamento piezoelétrico. Além disso, adicionou-se nanotubos de carbono (CNT) nas concentrações 0,15%, 0,30% e 0,60% (m/m) a estes piezopolímeros durante a síntese das nanofibras, e avaliou-se o efeito gerado no polimorfismo do PVdF pelas nanoestruturas. Para garantir melhor dispersão do CNT na solução polimérica foi feita a funcionalização dos nanotubos de carbono, utilizando o surfactante de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) na proporção de 0,01% nanotubo de carbono e 200ppm SDBS. As análises morfológicas foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as análises das fases cristalinas foram feitas utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raio X (DRX). A hidrofobicidade dos nanofios foi avaliada a partir do ângulo de contato formado ao aplicar uma gota d'água na superfície das fibras. Os testes de hidrofobicidade evidenciaram um caráter hidrofóbico para a maioria das nanomembranas, exceto para as fibras dopadas com 0,60% de CNT funcionalizado, que apresentaram um ângulo de contato bem abaixo de 90°. Os resultados das análises estruturais de DRX e FTIR indicaram que as nanoestruturas de carbono funcionalizadas em concentrações mais baixas, promoveram um aumento da cristalinidade como um todo e principalmente da fase beta. A partir da análise morfológica observou-se uma diminuição significativa do diâmetro médio com a adição de CNT, devido a ação nucleante do nanotubo de carbono nas fibras e valores de desvio padrão bem similar para as amostras de um mesmo grupo de teste, indicando qualidade do processamento a partir da técnica de eletrospinning. Os resultados de DSC indicaram um aumento da temperatura de cristalização para as soluções poliméricas dopadas com CNT e que a técnica pode ser utilizada de forma complementar ao FTIR e DRX.

Palavras Chaves: Piezopolímeros, Polimorfismo, Nanomembranas, Electrospinning, Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

Piezoelectric materials are investigated by several authors due to the wide application in the energy scenario and as sensor / actuators. Although the use of ceramic materials is very important, the class of piezoelectric materials known as piezopolymers has gained prominence due to the low toxicity, better stability and processing of these materials, especially polyvinylidene fluoride (PVdF) and its copolymers. The main focus of this work was to investigate the crystallinity of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) - PVDF HFP and poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene) - PVDF TrFE nanomembranes produced from a polymer solution containing a ratio of 88/12 mass of solvent / solute and solvent as DMF and acetone in a volumetric ratio of 60 / 40. The synthesis of nanomembranes was done using the electrospinning technique, to induce a beta phase formation, which is responsible to the piezoelectric behavior. Carbon Nanotubes (CNT) were added in the following concentration: 0.15%, 0.30% and 0.60% (w / w) during the synthesis of the nanofibers, and the effect generated on the polymorphism of PVDF by nanostructures was evaluated. To ensure a better dispersion of CNT in the polymer solution, a surfactant Sodium Dodecylbenzene Sulfonate (SDBS) was used in the proportion of 0.01% of carbon nanotube and 200ppm SDBS. The morphological analyzes were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), as well as the analysis of the crystalline phases using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X Ray Diffraction (XRD). Surface wettability of the nanowires was evaluated by the contact angle between the perimeter of a water drop and the surface. The hydrophobicity tests show a hydrophobic character for most nanomembranes, except for fibers doped with 0.60% CNT functionalized, in wich case the result was a contact angle well below 90 °. The results of the XRD and FTIR analyzes indicated that the nanomembranes with a lower concentration of functionalized nanostructure had an increase in crystallinity as a whole and especially in the beta phase. From the morphological failure-from-spring analysis to the nanometric carbon-fiber and standard-pattern values, similar to a sample of a carbon nanotube in the fibers and standard-pattern values processing from the electrospinning technique. The DSC results indicate an increase in the crystallization temperature for CNT polymer solutions and that this technique can be used in a complementary manner to the FTIR and XRD.

Keywords: Piezopolymers, Polymorphism, Nanomembranes, Electrospinning, Carbon Nanotubes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Nanotecnologia e materiais nanoestruturados.....	22
3.2 Polímeros piezoelétricos: composição, mudanças de fase e piezoeletricidade.....	31
3.2.1 Polimorfismo/Mudanças de fase.....	34
3.2.2 Piezoeletricidade.....	35
3.3 Hidrofobicidade.....	42
3.4 Electrospinning.....	46
4. METODOLOGIA.....	23
4.1 Materiais e equipamentos.....	52
4.1.1 Materiais.....	52
4.1.2 Equipamentos.....	52
4.2 Procedimento Experimental.....	53
4.2.1 Preparo da solução polimérica.....	53
4.2.2 Funcionalização do nanotubo de carbono.....	56
4.2.3 <i>Electrospinning</i>	57
4.2.4 Caracterização.....	58
4.2.4.1 Caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.2.4.2 Caracterização de Difração de Raio X.....	59
4.2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	60
4.2.4.4 Hidrofobicidade das nanomembranas.....	62
4.2.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	79
5.3 Difração de Raio X (DRX).....	85
5.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	90
5.5 Caracterização da Hidrofobicidade.....	93
6. CONCLUSÃO.....	67

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXO A.....	103
ANEXO B	116
ANEXO C	13042
ANEXO D.....	144

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas.	23
FIGURA 02 - Configurações de dispersão das nanopartículas.....	24
FIGURA 03 - Estruturas moleculares dos alótropos do carbono. (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono, (e) grafeno.	25
FIGURA 04 - Representação esquemática das duas estruturas de nanotubo de carbono (a) nanotubo de parede simples - SWNT (b) nanotubo de parede múltipla - MWNT.....	25
FIGURA 05 - Enrolamento de uma folha de grafeno para formação das estruturas de SWCNTs....	26
FIGURA 06 - Ilustração esquemática das diferentes possibilidades de organização das moléculas de surfactante na superfície do CNT. (a) micelas cilíndricas, vista lateral e da seção transversal; (b) semi-micela; (c) distribuição aleatória.	29
FIGURA 07 - Possibilidades de distribuição das moléculas de surfactantes iônicos na superfície do CNT. (A) perpendicularmente à superfície do nanotubo, formando uma monocamada. (B) em semi cilindros orientados paralelamente ao eixo do nanotubo. (C) em semi-cilindros orientados perpendicularmente ao eixo do nanotubo.	29
FIGURA 08 - Tipos de funcionalização de nanotubos de carbono.	30
FIGURA 09 - Observação via MEV de uma nanomembrana polimérica.	31
FIGURA 10 - Estruturas cristalinas do PVDF.....	32
FIGURA 11 - Representação esquemática das fases α , β e γ	35
FIGURA 12 - Sensor produzido a partir de nanofibras de PVDF, capaz de monitorar a pulsação do sistema cardiovascular.	36
FIGURA 13 - a) Espectros de FTIR do PVDF, com identificação das bandas de absorção características das fases cristalinas α , β e γ . b) região utilizada para identificação das fases β e γ	38
FIGURA 14 - Espectro de difração de raios-X do PVDF, mostrando os picos correspondentes as fases cristalinas α , β e γ e seus respectivos planos cristalinos.	41
FIGURA 15 - Fenômeno da hidrofobicidade na flor de Lótus (<i>Nelumbo nucifera</i>).	43
FIGURA 16 - Representação dos ângulos de contato que podem ser formados entre a linha que tangencia a gota d'água na superfície e a linha horizontal que compreende a superfície: a) ângulo de contato igual a zero (material superhidrofílico); b) um ângulo de contato menor que 90° C (material hidrofílico); c) um ângulo de contato superior a 150° C (material superhidrofóbico).	44
FIGURA 17 - Representação esquemática do processo de electrospinning.	47
FIGURA 18 - Concentração do polímero versus diâmetro das fibras.	48

FIGURA 19 - Influência da temperatura do coletor na morfologia das fibras de PLLA produzidas por electrospinning (a) 21° C), (b) 40° C, (c) 50° C.	49
FIGURA 20 - Nanofibras de PVDF e PCL produzidas por electrospinning, com beads formado em destaque.....	50
FIGURA 21 - Fluxograma com as etapas do procedimento experimental.	23
FIGURA 22 - Desruptor de células ou misturador ultrassônico utilizado para homogeneização das soluções poliméricas preparadas de PVdF.....	56
FIGURA 23 - Equipamento de electrospinning disponível no Laboratório de Compósitos da UFMG.	57
FIGURA 24 - Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI.....	59
FIGURA 25 - Gota d'água com corante depositada na nanomembrana.....	62
FIGURA 26 - Medição do ângulo de contato da gota.	63
FIGURA 27 - Janela do plugin LB-ADSA do ImageJ para ajuste dos parâmetros e exibição do valor do ângulo de contato.	63
FIGURA 28 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12% Puro.	67
FIGURA 29 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,15% CNT.....	68
FIGURA 30 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,3% CNT.....	69
FIGURA 31 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,6% CNT.....	70
FIGURA 32 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,15% CNT+ SDBS.	71
FIGURA 33 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,30% CNT+ SDBS.	72
FIGURA 34 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,60% CNT+ SDBS.	72
FIGURA 35 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% Puro.	73
FIGURA 36 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12%+ 0,15% CNT.....	74
FIGURA 37 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12%+ 0,30% CNT.....	74

FIGURA 38 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT.....	75
FIGURA 39 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT+ SDBS.	76
FIGURA 40 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,3% CNT+ SDBS.	76
FIGURA 41 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT+ SDBS.	77
FIGURA 42 - FTIR para o PVdF HFP 12% Puro.	80
FIGURA 43 - FTIR para o PVdF TrFE 12% Puro.	80
FIGURA 44 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.	82
FIGURA 45 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.	83
FIGURA 46 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% PURO.	87
FIGURA 47 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVDF TrFE 12% PURO.	87
FIGURA 48 - Curva de DSC da nanomembrana de PVdF HFP 12% Puro.	91
FIGURA 49 - Curva de DSC da nanomembrana de PVDF TrFE 12% Puro.	91
FIGURA 50 - Curva de DSC da nanomembrana de PVDF HFP 12% + 0,15% CNT.	92
FIGURA 51 - (a) Imagem obtida por MEV. (b) ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,3% CNT. .	95
FIGURA 52 - (a) Imagem obtida por MEV. (b) ângulo de contato PVdF TrFE 12% + 0,6% CNT+SDBS.	97
FIGURA 53 - FTIR para o PVdF HFP 12% Puro.	103
FIGURA 54 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,15% CNT.	115
FIGURA 55 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,30% CNT.	116
FIGURA 56 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,60% CNT.	117
FIGURA 57 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.	118
FIGURA 58 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS.	119
FIGURA 59 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS.	120
FIGURA 60 - FTIR para o PVdF TrFE 12% Puro.	121
FIGURA 61 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.	122
FIGURA 62 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT.	123
FIGURA 63 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT.	124
FIGURA 64 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.	125
FIGURA 65 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT + SDBS.	126
FIGURA 66 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT + SDBS.	127

FIGURA 67 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP.	116
FIGURA 68 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,15% CNT.....	129
FIGURA 69 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,30% CNT.....	130
FIGURA 70 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,60% CNT.....	131
FIGURA 71 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP + 0,15% CNT + SDBS..	132
FIGURA 72 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP + 0,30% CNT+ SDBS...	133
FIGURA 73 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP + 0,60% CNT+ SDBS...	134
FIGURA 74 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE PURO.....	135
FIGURA 75 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,15% CNT.....	136
FIGURA 76 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,30% CNT.....	137
FIGURA 77 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,60% CNT.....	138
FIGURA 78 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,15% CNT + SDBS.	139
FIGURA 79 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,30% CNT + SDBS.	140
FIGURA 80 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,60% CNT + SDBS.	141
FIGURA 81 - Curva de DSC para a nanomembrana de PVDF HFP 12% PURO.	130
FIGURA 82 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,15% CNT.....	143
FIGURA 83 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,30% CNT.....	143
FIGURA 84 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,60% CNT.....	144
FIGURA 85 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.	144
FIGURA 86 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS.	145
FIGURA 87 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS.	145
FIGURA 88 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% PURO.....	146
FIGURA 89 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,15% CNT.....	146
FIGURA 90 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,30% CNT.....	147
FIGURA 91 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,60% CNT.....	147
FIGURA 92 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.	148
FIGURA 93 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,30% CNT + SDBS.	148
FIGURA 94 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,60% CNT + SDBS.	149

FIGURA 95 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% PURO.	144
FIGURA 96 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,15% CNT.	151
FIGURA 97 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,30% CNT.	151
FIGURA 98 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,60% CNT.	152
FIGURA 99 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.	152
FIGURA 100 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS.	153
FIGURA 101 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS.	153
FIGURA 102 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO.	154
FIGURA 103 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,15% CNT.	154
FIGURA 104 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,30% CNT.	155
FIGURA 105- Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,60% CNT.	155
FIGURA 106 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,15% CNT + SDBS.	156
FIGURA 107 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,30% CNT + SDBS.	157
FIGURA 108 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,60% CNT + SDBS.	157

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 01 - Representação gráfica dos diâmetros médios obtidos para as nanomembranas poliméricas de HFP e TrFE, dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizado e funcionalizado.....	78
GRÁFICO 02 -Valores de desvio padrão obtidos para os grupos de teste 2 (CNT não funcionalizado) e 3 (CNT funcionalizado).....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Propriedades físicas do PVdF.	33
TABELA 02 - Ângulos e planos cristalinos para as diferentes fases do PVDF.	40
TABELA 03 – Descrição dos grupos de teste.	55
TABELA 04 - Relação das nanomembranas de PVDF HFP e PVDF TrFE produzidas e do diâmetro médio dos fios, em nanômetros.....	66
TABELA 05 - Banda de absorção no FTIR para o PVdF.	81
TABELA 06 - Concentração de fase β obtida nas amostras de PVDF HFP.	84
TABELA 07 - Concentração de fase β obtida nas amostras de PVDF TrFE.	84
TABELA 08 - Picos teóricos e experimentais obtidos para as fases cristalinas do PVDF.....	86
TABELA 09 - Grau de cristalinidade e intensidade de fase β para as fibras produzidas com PVdF HFP.	88
TABELA 10 - Grau de cristalinidade e intensidade de fase β para as fibras produzidas com PVdF TrFE.	89
TABELA 11 - Temperatura de cristalização, temperatura de fusão e entalpia obtidos a partir das curvas de DSC para as nanomembranas de PVdF HFP e TrFE.....	93
TABELA 12 - Ângulo de contato para as amostras de PVdF HFP.	94
TABELA 13 - Ângulo de contato para as amostras de PVdF TrFE.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Ângulo de contato
CNT	Nanotubo de carbono
CVD	Deposição química de vapor
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
FAS	Fluoralquilsilano
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubo de carbono de múltiplas camadas
PS	Poliestireno
PVdF	Fluoreto de polivinilideno
PVdF HFP	Poli (fluoreto de vinilideno-cohexafluorpropileno)
PVdF TrFE	Poli (fluoreto de vinilideno-co- trifluoretileno)
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede única
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

1. INTRODUÇÃO

O interesse em novas fontes de energia renováveis, a evolução da bioengenharia no setor da saúde e a busca crescente no mercado por equipamentos tecnológicos capazes de receber e responder a estímulos elétricos ou mecânicos, tem fomentado os setores de pesquisa e as indústrias a produzirem novos materiais capazes de suprir essas necessidades. A síntese de nanomateriais tem crescido e ganhado destaque nesse novo cenário. Os nanomateriais são estruturas com dimensões em escala nanométrica que possuem propriedades diferentes dos materiais em escala microscópica e macroscópica (ÁVILA JÚNIOR, 2010). Dentre os materiais nanoestruturados, as nanomembranas poliméricas de fluoreto de polivinilideno (PVdF) e seus copolímeros se destacam por apresentarem características interessantes como flexibilidade, não toxicidade, hidrofobicidade, piezoelectricidade, estabilidade térmica e estabilidade química. Outra característica importante do PVdF consiste no polimorfismo, uma vez que em cada fase cristalina o polímero apresenta características diferentes, atribuindo propriedades distintas ao material de acordo com a fase predominante (ZARADOSNY, 2013).

As propriedades piezoelétricas do PVdF tem despertado o interesse da comunidade científica para aplicações biomédicas, incluindo o emprego de nanofibras poli (fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) - PVdF TrFE em sensores, para tecido scaffolding (LEE et., al 2011 in BERINGER et al., 2015) e medicina regenerativa. Beringer et al., (2015) ressalta a síntese de um nanogerador utilizando nanofibras de PVdF TrFE, no qual os autores demonstram a biocompatibilidade do material, e a conservação do sinal piezoelétrico após os procedimentos de esterilização. Segundo Yu et., al (2013), a piezoelectricidade consiste na capacidade de um material responder tanto a estímulos mecânicos, como exemplo a um movimento corporal, vibrações acústicas e ultrassônicas, quanto à estímulos elétricos, gerando uma tensão quando mecanicamente deformado ou, inversamente, mecanicamente deformar quando submetido a uma tensão. Muitos sensores e dispositivos são produzidos a partir de materiais cerâmicos piezoelétricos, porém, a complexidade da síntese de nanomateriais cerâmicos e as deformações restritas a um intervalo muito pequeno, proveniente da natureza frágil e rígida desses materiais, tem estimulado a substituição por materiais poliméricos piezoelétricos (BERINGER et al., 2015).

O processamento das nanomembranas de PVdF pode ser feito através de métodos de deposição química convencionais, utilizando por exemplo a técnica citada por Razmjou et al. (2012), de recobrimento por gotejamento (deep coating), a síntese por inversão de fases (AHMED et al, 2015), ou pode ser feito a partir da técnica de *electrospinning*. A técnica de *electrospinning* tem como princípio fundamental a aplicação de uma diferença de potencial elétrico em uma solução polimérica, que resulta na formação de fibras de dimensões da ordem de micrômetros ou nanômetros (NASCIMENTO, 2015). O controle dos parâmetros operacionais, dos parâmetros ambientais, bem como da solução polimérica é de suma importância no processo de *electrospinning* para o controle das propriedades das fibras. Uma vez que o princípio de funcionamento do *electrospinning* é simples e o custo de processamento é baixo, comparado aos métodos de deposição química, a técnica tem sido aplicada em escala laboratorial e industrial.

A síntese através da técnica de *electrospinning* além de permitir a formação de membranas flexíveis e porosas, aumenta a capacidade piezoelétrica do material, característica desejável em sensores e atuadores. Contudo, para a obtenção do sensor é necessário a adição de materiais eletricamente ativos como reforço condutor da matriz não condutora (NASCIMENTO, 2015). A utilização de nanotubos de carbono como reforço condutor torna-se uma excelente opção, já que este nanomaterial também pode influenciar na nucleação da fase piezoelétrica. Para verificar tal influência do nanotubo de carbono nas fibras, foi feita uma análise morfológica das nanomembranas, que permitiu também avaliar a qualidade do processamento de fabricação, a partir da técnica de *electrospinning*.

A relevância deste trabalho consiste em trazer uma análise da estrutura cristalina do PVDF a partir do grau de cristalinidade, permitindo assim avaliar o potencial piezoelétrico do material e ajustar o processamento das nanomembranas para garantir uma maior concentração da fase piezoelétrica. Segundo Nascimento (2015), um polímero piezoelétrico apresenta uma alta polarização residual nas regiões cristalinas, e por isso, determinar o grau de cristalinidade do material polimérico em estudo é uma importante forma de validação das suas características e propriedades. Uma vez que para algumas aplicações é necessário sensores com determinada característica de absorção de umidade, avaliar o caráter hidrofóbico das nanomembranas de PVdF TrFE e PVdF HFP também foi uma etapa relevante neste trabalho.

O presente trabalho investiga o grau de cristalinidade das nanomembranas poli(fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno) - PVdF HFP e poli (fluoreto de vinilideno-co- trifluoretileno) - PVdF TrFE

produzidas pela técnica de *electrospinning* e avalia o efeito da adição de nanotubo de carbono (CNT) na nucleação da fase piezoelétrica. Partiu-se da hipótese de que quanto maior o grau de cristalinidade das nanomembranas maior a capacidade de responder a estímulos mecânicos e gerar uma tensão. Além disso, espera-se que o CNT atue como um reforço condutor, influenciando na formação da fase piezoelétrica. Este trabalho contempla 6 capítulos, incluindo este, a Introdução, seguida do objetivo geral e objetivos específicos, que direcionaram todas as etapas do trabalho. No Capítulo 3 serão apresentados a pesquisa bibliográfica sobre a ciência dos materiais com foco na composição, cristalinidade e piezoeletricidade de nanomateriais poliméricos produzidos, utilizando a técnica de *electrospinning*. O Capítulo 4 descreve os materiais, equipamentos e métodos experimentais da pesquisa, com ênfase nas técnicas de caracterização que inclui difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial Exploratória (DSC), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e hidrofobicidade. No Capítulo 5 serão apresentados as análises e resultados obtidos, e por fim, no Capítulo 6 será apresentado a conclusão e algumas propostas de continuidade do trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esta dissertação tem como objetivo principal avaliar o grau de cristalinidade das nanomembranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno) - PVdF HFP e poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) - PVdF TrFE, produzidas pela técnica de electrospinning e verificar a influência da adição de nanotubo de carbono (CNT) na nucleação da fase piezoelétrica.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais (vazão, diâmetro da agulha, tensão, distância entre o coletor e a seringa) e de solução (viscosidade, concentração, tensão superficial da solução) utilizados na síntese de nanomembranas pela técnica de electrospinning;
- Avaliar o caráter hidrofóbico das nanomembranas;
- Avaliar o efeito da incorporação dos materiais nanoestruturados na morfologia e no teor de cristalização das nanomembranas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa seção será dividida em três partes: uma abordagem da nanociência com ênfase em nanomateriais, seguida de uma análise da ciência dos materiais com foco na composição, cristalinidade e piezoeletricidade, e por último a técnica de *electrospinning*, também conhecida como eletrofição.

3.1 Nanotecnologia e materiais nanoestruturados

A nanotecnologia consiste em uma área do conhecimento que tem crescido e ganhado destaque desde o final do século XX, por investigar e desenvolver novos materiais em escala nanométrica. A possibilidade de produzir materiais através do controle do tamanho e da forma das partículas, sem alterar sua composição química e/ou estrutura tridimensional, impulsionou o uso de nanomateriais em dispositivos tecnológicos, componentes biomédicos, na indústria automobilística, dentre muitas outras áreas de aplicação (ZARBIN, 2007). A adição dessas nanoestruturas a matrizes poliméricas permitiu ainda a criação de uma nova classe de materiais nanoestruturados, conhecidos como nanocompósitos. De acordo com Potts *et al.*, (2011), para ser considerado um material nanoestruturado, as nanoestruturas dispersas nas matrizes poliméricas devem ter pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. Quando nanopartículas/nanoestruturas são dispersos nos materiais, dois fatores devem ser considerados: o primeiro é que uma vez dispersos na matriz/material essas nanopartículas/nanoestruturas raramente formam regiões de concentração de tensão o que permite preservar a ductilidade da matriz. O segundo fator que se deve chamar a atenção é de que há um aumento na área interfacial do compósito (AJAYAN *et al.*, 2003). A razão de área superficial/volume dessas nanoestruturas é maior quando comparado aos materiais convencionais, e segundo Hussain *et al.* (2006), para fibras, a área superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro do material, portanto, quanto menor o diâmetro, tem-se uma maior área superficial por unidade de volume. A eficiência desses materiais nanofibrosos como reforço baseia-se na grande razão de aspecto apresentada pelas nanopartículas/nanoestruturas (ÁVILA JÚNIOR, 2010).

Segundo Ajayan et al (2003), os nanomateriais podem ser classificados quanto à geometria, conforme mostrado na FIG 01, em materiais fibrosos (nanofibras ou nanotubos), em camadas (nanopartículas lamelares) ou particulados (nanopartículas tridimensionais). Apesar dos nanotubos de carbono (CNT) e grafeno se enquadrarem nessa classificação, tais nanoestruturas de carbono são comumente relacionadas em um grupo separado, devido ao grande potencial de aplicação tecnológico (HUSSAIN *et al.*, 2006).

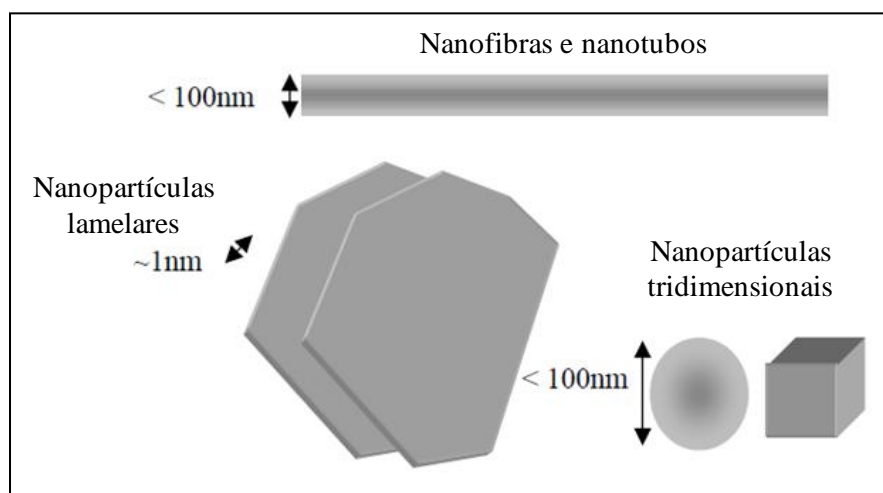


FIGURA 01 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas.

FONTE - Adaptado de AJAYAN et al., 2003.

Os materiais nanoestruturados também podem ser classificados de acordo com a dispersão dessas nanopartículas na matriz polimérica, em aglomerado, intercalado e esfoliado (FIG 02). Nas estruturas aglomeradas, o polímero não é capaz de se posicionar entre as camadas da nanopartícula, e obtém-se um material nanoestruturado de fases distintas, com propriedades semelhantes aos materiais compósitos em escala microscópica. Já a estrutura esfoliada consiste na dispersão de forma completa e uniforme da nanopartícula na matriz polimérica, e a estrutura intercalada apresenta camadas de polímero e nanopartículas alternadas (HUSSAIN et al., 2006). Segundo Suvorova et al., (2012), as estruturas esfoliadas apresentam comumente propriedades mecânicas superiores aos intercalados e aglomerados, uma maior rigidez por exemplo, devido a um maior módulo de elasticidade.

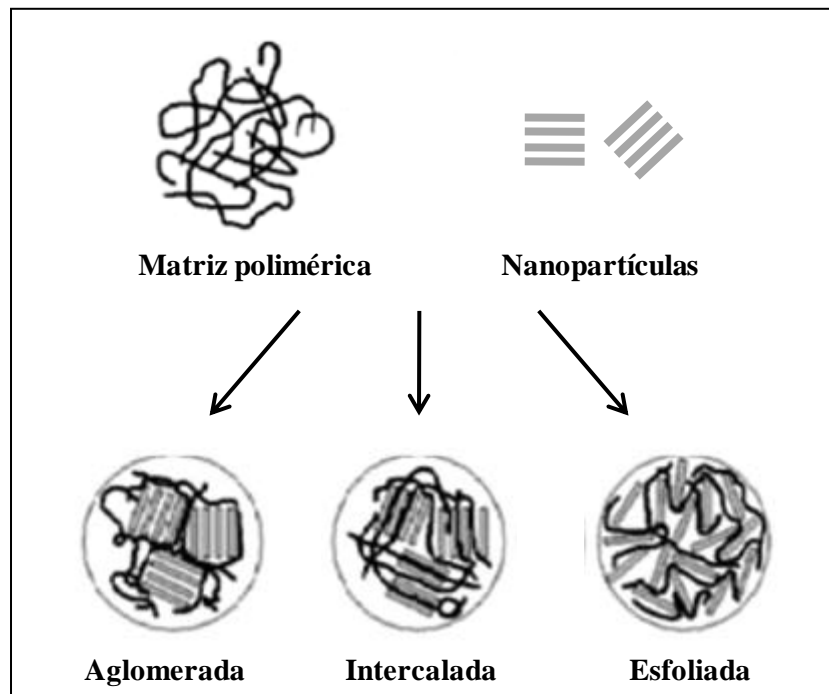


FIGURA 02 - Configurações de dispersão das nanopartículas.

FONTE - Adaptado de SUVOROVA et al., 2012.

Dentre várias nanoestruturas, os nanotubos de carbono (CNTs) se destacam pelas suas propriedades como alta resistência mecânica, elevada resistência química, flexibilidade, resistência a ruptura elevada e pelo grande número de aplicações. Dentre essas aplicações pode-se citar sensores de gases e sensores biológicos, em compósitos com polímeros, cerâmicas e metais, em dispositivos eletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em supercapacitores, etc (ZARBIN, 2007). No caso dos CNTs, a sua composição é essencialmente de átomos de carbono conectados por ligações covalentes. O carbono consiste em um elemento químico que apresenta alta reatividade e possui quatro elétrons de valência que tendem a interagir entre si e formar diferentes alótropos de carbono, conforme mostrado na FIG 03. Sabe-se que na forma elementar, esses quatro elétrons de valência ocupam os orbitais 2s e 2p, e que quando átomos de carbono interagem para formar um cristal, um dos elétrons 2s é excitado ao orbital 2p_z, pela energia recebida do núcleo vizinho (WONG & AKINWANDE, 2011).

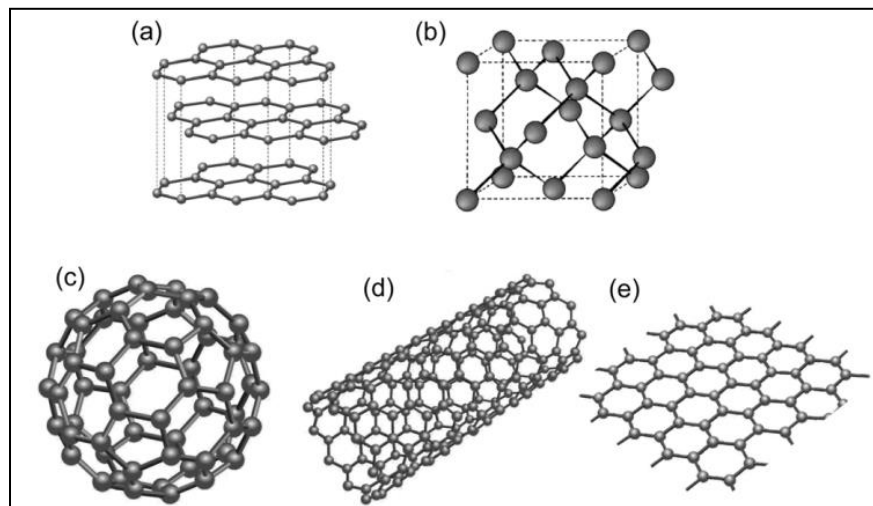


FIGURA 03 - Estruturas moleculares dos alótropos do carbono. (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono, (e) grafeno.

FONTE - SCARSELLI et al., 2012.

Segundo Nascimento (2015), o nanotubo de carbono é constituído por uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com espessura de um átomo. O nanotubo (FIG 04) pode ser classificado em dois grupos: nanotubos de camadas simples (SWNTs: *single-wall carbon nanotubes*) e nanotubos de camadas múltiplas (MWNTs: *multi-wall carbon nanotubes*). As fortes ligações covalentes dos átomos de carbono conferem ao nanotubos estruturas consideradas estáveis e quimicamente inertes.

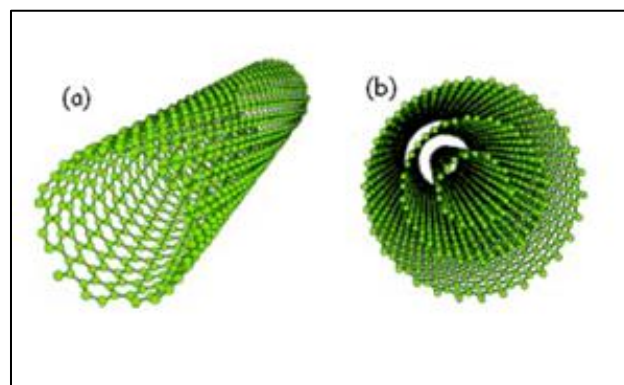


FIGURA 04 - Representação esquemática das duas estruturas de nanotubo de carbono (a) nanotubo de parede simples - SWNT (b) nanotubo de parede múltipla - MWNT

FONTE - ZARBIN, 2007.

Os MWNTs são constituídos de duas a várias dezenas de camadas concêntricas de grafeno, as quais se distanciam entre si de forma semelhante ao grafite, ou seja, uma distância de aproximadamente 0,34 nm (ZARBIN, 2007). Os SWNTs são formados por uma única folha de grafeno enrolada e possuem três formas distintas, *armchair*, *zigzag* e *chiral*, conforme mostrado na FIG 05. Os CNTs podem apresentar comportamento semicondutor (*zigzag* e *chiral*) ou metálico (*armchair*), com condutividades elétrica e térmica bem maior que a do cobre (condutividade térmica do cobre 385,0 W/m.K, e do CNT de 3500 W/m.K), por exemplo (EATEMADI et al., 2014; BREUER & SUNDARARAJ, 2004). Os MWNTs consistem no grupo de nanotubos mais utilizado, uma vez que possui um menor custo, maior disponibilidade e pode ser produzido mais facilmente (McCARTHY et al., 2014).

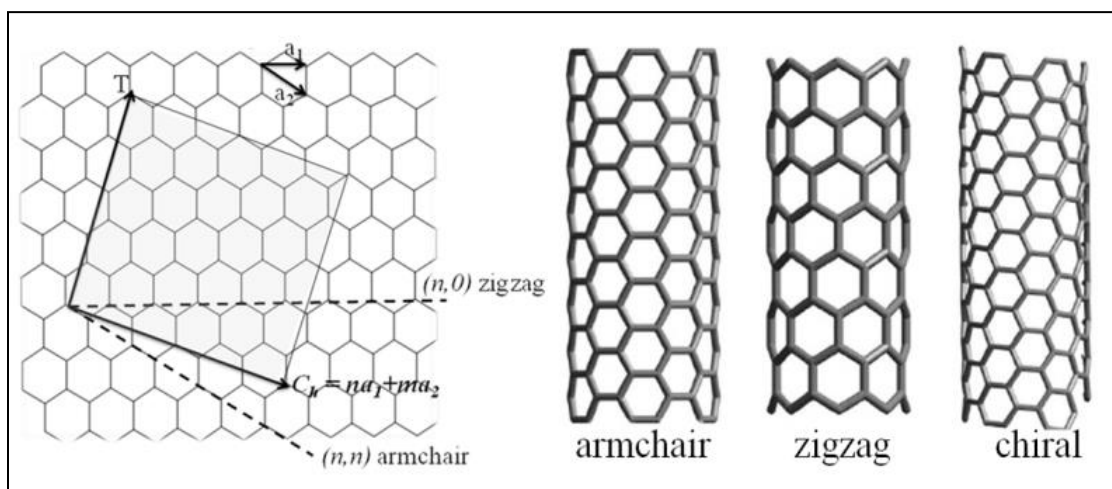


FIGURA 05 - Enrolamento de uma folha de grafeno para formação das estruturas de SWCNTs.

FONTE - CHOUDHARY & GUPTA, 2011.

As fortes ligações interatômicas entre os átomos de carbono do CNT conferem a este material boa condutividade térmica, maior resistência à tração que o aço e as fibras de aramida e, ligações mais “fortes” que as do tipo sp^3 encontradas no diamante (EATEMADI et al., 2014). Embora os materiais nanoestruturados baseados em carbono apresentem propriedades excelentes, a forma de dispersão é um elemento limitante.

A aplicação dos nanotubos na formação de materiais nanoestruturados é restrita pela forte interação entre CNTs que tendem a formar aglomerados, e pela insolubilidade desse tipo de nanoestrutura na maioria dos solventes. A formação de aglomerados das camadas das nanoestruturas de base carbono, CNT e grafeno, é indesejável pois, algumas propriedades dessas estruturas são associadas às camadas individuais e mantê-las separadas torna-se, portanto, fundamental em diversas aplicações. Ao preparar materiais dopados com CNT é necessário garantir que estes estejam esfoliados e dispersos na matriz polimérica e que a interface nanoestrutura-matriz seja de boa qualidade (PU et al., 2012, TKALYA et al.; 2012). A dispersão dos nanotubos pode ser feita através da adição de grupos funcionais ou moléculas polares (NASCIMENTO, 2015), utilizando por exemplo métodos de funcionalização covalente ou não covalente, funcionalização endohédrica ou funcionalização por defeitos (MARTINEZ et al., 2013). A funcionalização covalente consiste em um método direto de dispersão de estruturas de carbono em solventes polares e apolares. Uma vez que o CNT e grafeno são estruturas quimicamente estáveis e a interação direta com outras moléculas é dificultada, utiliza-se comumente sistemas muito reativos para a dispersão, como por exemplo, a oxidação ácida. A desvantagem da funcionalização covalente consiste em um número significativo de defeitos indesejáveis que podem ser gerados na estrutura dos CNTs e do grafeno durante o processo, alterando algumas de suas propriedades. A dispersão de CNT e grafeno pela funcionalização não covalente ocorre por meio de interações secundárias do tipo π - π , ligações de hidrogênio ou interações carga-carga, preservando as propriedades físicas e químicas, e minimizando a formação de defeitos nas nanoestruturas durante o processo. Além disso esse método apresenta como vantagem a simplicidade, reprodutibilidade em pequena e grande escala, não utilizar solventes tóxicos ou inflamáveis e não agredir o meio ambiente (MUNHOZ, 2016).

Na funcionalização não covalente os surfactantes são comumente empregados, devido a capacidade de quebrar aglomerados durante o processo de dispersão e auxiliar na estabilização das camadas de CNT e de grafeno (LEE et al., 2011; JU et al., 2012; WANG, 2009). Segundo Tkalya et al., (2012), a desvantagem que este método apresenta consiste na possível deterioração das propriedades mecânicas do material nanoestruturado, dependendo da quantidade de surfactante utilizada para estabilizar a solução. O CNT e grafeno podem

apresentar, por exemplo, menor resistência à tração e baixo módulo de elasticidade quando comparado ao material não funcionalizado, se a adição de surfactante for excessiva e formar grandes aglomerados que podem agir como pontos formadores de concentradores de tensão.

Os surfactantes são constituídos por uma parte hidrofóbica e uma grande parte hidrofílica, e podem ser classificados como aniônicos, catiônicos e não iônicos. Segundo Tkalya et al (2012) o dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) é um surfactante iônico ideal para a dispersão de CNT, devido a força de repulsão eletrostática exercida pelo grupo iônico ser capaz de dispersar grandes concentrações de nanotubo. De acordo com Lee et al., (2011), a funcionalização não covalente utilizando o surfactante inicia-se com a dispersão de CNT e grafeno em água, com o auxílio de um equipamento de ultrassom. Esse processo promove a esfoliação das nanoestruturas de base carbono em nanoestruturas individuais e o rompimento das interações de van der Waals, devido a energia mecânica fornecida no processo. A parte hidrofílica do surfactante se associa com a água e a parte hidrofóbica adsorve na superfície das nanoestruturas de carbono, evitando a formação de aglomerados quando a energia do ultrassom cessa. (TKALYA et al., 2012; WANG, 2009).

Segundo Wang (2009), a adsorção das moléculas do surfactante na superfície dos nanotubos de carbono pode ocorrer em três configurações, conforme mostrado na FIG 06. A distribuição das moléculas de surfactantes iônicos na superfície do CNT pode ocorrer em semi-cilindros orientados de forma paralela ou perpendicular ao eixo dos nanotubos (FIG 07). Para os surfactantes não iônicos que ocorre uma adsorção física, observa-se um revestimento por completo, sem orientação específica (TKALYA *et al.*, 2012)

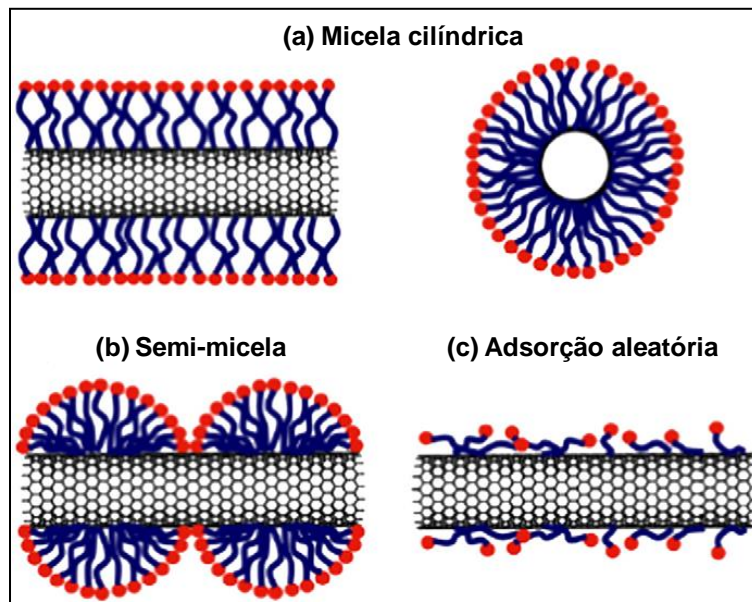


FIGURA 06 - Ilustração esquemática das diferentes possibilidades de organização das moléculas de surfactante na superfície do CNT. (a) micelas cilíndricas, vista lateral e da seção transversal; (b) semi-micela; (c) distribuição aleatória.

FONTE - Adaptado de WANG, 2009.

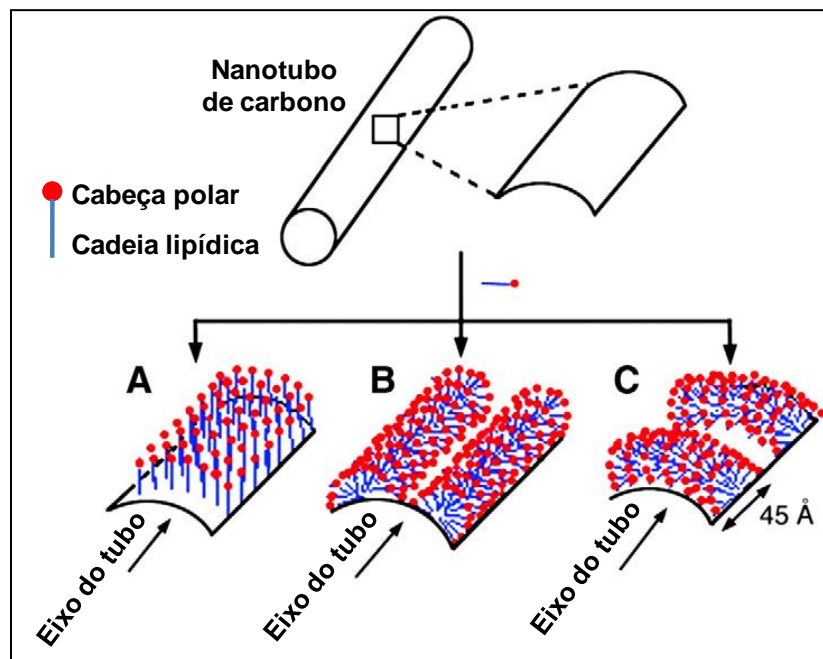


FIGURA 07 - Possibilidades de distribuição das moléculas de surfactantes iônicos na superfície do CNT. (A) perpendicularmente à superfície do nanotubo, formando uma

monocamada. (B) em semi cilindros orientados paralelamente ao eixo do nanotubo. (C) em semi-cilindros orientados perpendicularmente ao eixo do nanotubo.

FONTE - Adaptado de TKALYA et al., 2012.

Além da funcionalização covalente e não covalente, Martinez et al., (2013) cita em seu trabalho a funcionalização por defeito, que consiste em estabelecer transformações químicas nos defeitos existentes no CNT e a funcionalização endohédrica, que baseia-se no preenchimento dos nanotubos com outros átomos ou moléculas (FIG 08). A vantagem dos métodos químicos, por defeito e endohédrico consiste na maior força das ligações quando comparado ao método de funcionalização não covalente, o que resulta em um aumento na eficiência de transferência de carga. Porém, a funcionalização por estes métodos pode causar danos na estrutura do CNT, alterando as propriedades físico-químicas do material (SHAH & BATRA, 2014).

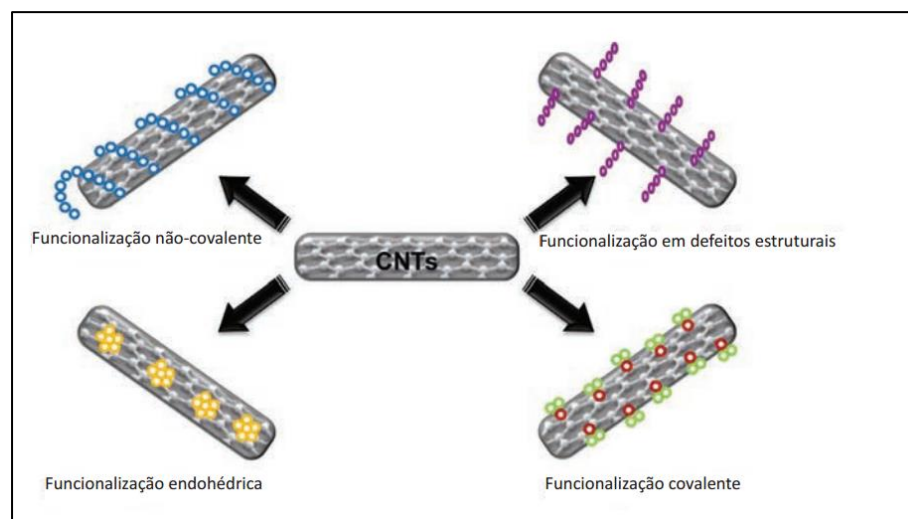


FIGURA 08 - Tipos de funcionalização de nanotubos de carbono.

FONTE - MARTINÉZ et al., 2013.

Outra classe importante de materiais nanoestruturados é aquela formada por nanomembranas poliméricas. As nanomembranas são nanoestruturas formadas por um conjunto de nanofibras com alta área superficial específica, flexibilidade e resistência direcional elevada. O processamento desses nanomateriais pode ser feito a partir de várias técnicas no qual pode-

se citar como exemplo o recobrimento por aspersão, recobrimento por gotejamento e o *electrospinning*. As nanomembranas podem ser empregadas em dispositivos eletrônicos, sensores, células fotovoltaicas, como membrana de separação, dentre outras aplicações (MENEZES, 2017). A FIG 09 mostra uma observação por microscopia eletrônica de varredura de uma nanomembrana polimérica.

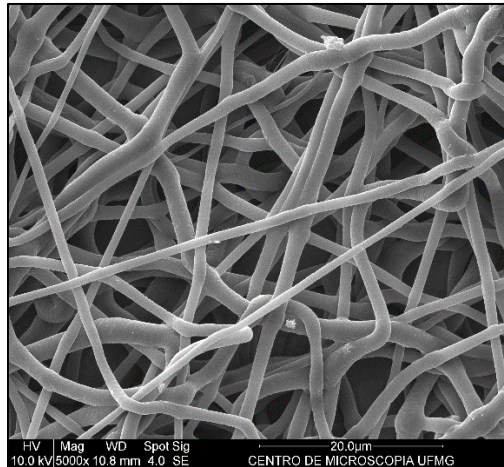


FIGURA 09 - Observação via MEV de uma nanomembrana polimérica.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Essa classe de materiais nanoestruturados com e sem a adição de nanotubos funcionalizados por surfactantes é o foco desse estudo e será detalhada nas seções seguintes.

3.2 Polímeros piezoelétricos: composição, mudanças de fase e piezoeletricidade

De acordo com Martins et al (2014), o poli (fluoreto de vinilideno) e seus copolímeros são a família de polímeros que apresentam maior constante dielétrica e resposta eletroativa, incluindo efeitos piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Os polímeros eletroativos pertencem a classe dos chamados materiais inteligentes com uma ampla gama de aplicações em biomedicina, geração e armazenamento de energia, monitoramento e controle, incluindo o desenvolvimento de sensores e atuadores, membranas de separação e filtragem, entre outros.

O PVdF é um polímero termoplástico sintético, obtido por polimerização de adição do monômero fluoreto de vinilideno ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$) (BARBOZA, 2015). As propriedades físicas do PVdF estão listadas na TAB 01. A FIG 10 representa a fórmula química deste homopolímero, formado pela repetição de um único monômero. Já os copolímeros do PVdF são formados pela introdução aleatória de monômeros distintos na cadeia do polímero. Dentre estes monômeros, pode-se citar o trifluoretileno (TrFE) e hexafluorpropileno (HFP) (SENCADAS, 2005). As ligações químicas que ocorrem entre as moléculas de carbono e flúor no PVdF influenciam diretamente as propriedades mecânicas, a estabilidade química e térmica do material. A alta estabilidade térmica é conferida pela grande dissociação de energia dispendida da ligação C-F e da alta eletronegatividade de átomos de flúor. A alta estabilidade química do PVdF é verificada em soluções com solventes orgânicos, ácidos, halogêneos. Por outro lado, este homopolímero possui baixa estabilidade química para hidróxido de sódio concentrado e soluções de hipoclorito de sódio (ZHUANG et al, 2015).

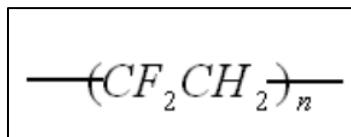


FIGURA 10 - Estruturas cristalinas do PVDF.

FONTE – BRANDRUP, 1998 in NASCIMENTO, 2015.

TABELA 01 - Propriedades físicas do PVdF.

Propriedade	Unidades	Valores Médio
Peso molecular	g/mol	64,034
Densidade	g/cm ³	1,78
Ponto de Fusão	°C	160 – 172
Cristalinidade	%	35 – 70
Absorção de água	%	Máximo 0,04
Dureza (Shore D)	-	78
Máxima resistência a tração	MPa	35 – 50
Alongamento na ruptura	%	20 – 50
Módulo de elasticidade	GPa	2,5
Resistência ao impacto Izod	J/cm	1,1
Condutividade térmica a 25°C	W/m.K	0,17 – 0,19
Temperatura de transição vítrea	°C	-30
Temperatura de deflexão a 1,8 Mpa	°C	111
Fragilização a baixa temperatura	°C	-63
Coeficiente linear de expansão térmica	K ⁻¹	0,7 – 1,5 x 10 ⁻⁴
Constante dielétrica	-	9 – 10
Coeficiente piezoelétrico (β)	pCN ⁻¹	20 – 30
Coeficiente piroelétrico fase (β)	$\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$	30 – 40
Fator de dissipação a 60 Hz	-	0,03 – 0,05
Resistividade volumétrica	Ωm	2 x 10 ¹²

FONTE - Adaptado de BARBOZA, 2015.

Verifica-se que a temperatura de fusão do PVdF varia entre 165 e 189 °C, dependendo da quantidade de fase cristalina presente no material (AHMED, 2007). O baixo ponto de fusão deste polímero, comparado aos materiais cerâmicos garante boa processabilidade a partir de várias técnicas de processamento. O PVdF pode ser processado utilizando a técnica de *electrospinning*, e por técnicas convencionais aplicadas aos termoplásticos, como extrusão, injeção, moldagem por compressão (ABREU, 2012). O PVdF é um polímero semicristalino que possui um grau de cristalinidade entre 35 e 70% dependendo das condições de processo

e métodos de processamento (AHMED, 2007). Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente -34°C (NASCIMENTO, 2015). O PVdF e seus copolímeros PVdF-HFP e PVdF-TrFE apresentam alta polaridade devido à simetria espacial dos átomos de hidrogênio e flúor. Ao receber um estímulo mecânico, o dipolo formado entre as cadeias pelos grupos CF_2 e CH_2 gera o efeito piezoelétrico, que permite a aplicação deste material como sensores, atuadores, células solares (MARTINS et al., 2014). Além disso, os copolímeros PVdF-TrFE e o PVdF-HFP apresentam maior grau de cristalinidade quando comparados ao homopolímero PVdF. O PVdF-TrFE é um dos copolímeros de PVdF mais importantes, devido a mudança de fase ferroelétrica para elétrica a uma temperatura de transição (T_c), que ocorre abaixo da temperatura de fusão, e ao grande coeficiente de acoplamento eletromecânico à temperatura ambiente (PEREIRA, 2013), (SONG et al., 2000).

Devido a porosidade, espessura ajustável e alta hidrofobicidade, as membranas de PVdF tem sido uma excelente opção como membranas de separação. Além disso, é um polímero que pode ser amplamente utilizado em componentes biomédicos por não ser tóxico, ser flexível e apresentar biocompatibilidade desejável (PASCHOAL, 2003).

3.2.1 Polimorfismo/Mudanças de fase

Segundo Zhuang *et al.* (2015), uma das principais características do PVdF é o polimorfismo. Uma vez que o raio atômico do flúor é pequeno, não se tem um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que permite a formação de diferentes fases cristalinas. Esta diferenciação das fases do polímero pode ser causada por diversos fatores como temperatura, o tempo de cristalização e a exposição a um campo elétrico (NASCIMENTO, 2015). De acordo com Salimi and Youseff (2003), o PVdF possui estrutura semi-cristalina, e pode apresentar cinco fases cristalinas distintas relacionadas a diferentes conformações de cadeia projetadas como o zigue zague planar trans (TTT) para a fase β , TGTG (trans-gauche – trans-gauche) para as fases α e δ , e T3GT3G para as fases γ e ϵ . A FIG 11 mostra, de forma esquemática, as fases α , β e γ .

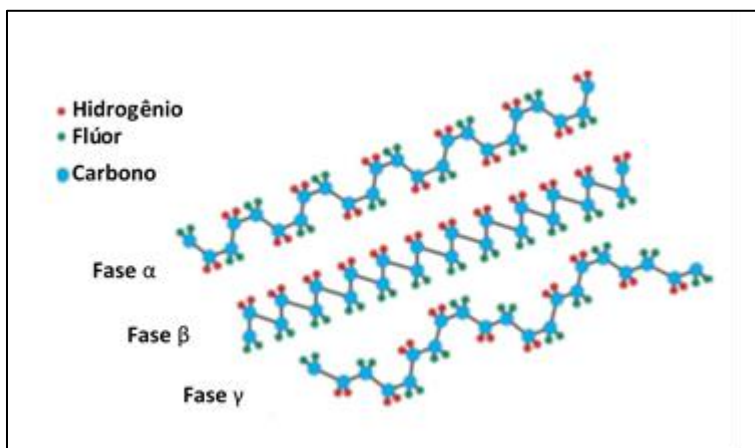


FIGURA 11 - Representação esquemática das fases α , β e γ .

FONTE - Adaptado de MARTINS et al., 2014.

A fase apolar α ocorre a partir do PVdF fundido a temperaturas abaixo de 160° , e por isso é a fase cristalina que se observa mais facilmente no material. A fase β consiste na fase polar do polímero que apresenta as melhores propriedades ferroelétricas e piezoelétrica. De acordo com Martins et al (2014) a fase β possui um maior momento dipolar (8×10^{-30} Cm) quando comparado com as fases δ e γ , e pode ser obtida a partir do estiramento mecânico das estruturas na fase α , em soluções com taxa de evaporação baixa e pelo processo de *electrospinning*. Quando a cristalização ocorre a temperaturas elevadas (acima de 165°C) e durante um longo período (acima de 15 horas), têm-se a formação da fase polar γ . A fase δ ocorre quando fase α é submetida a um intenso campo elétrico e polariza-se (NASCIMENTO, 2015), (COSTA, 2009).

3.2.2 Piezoelétricidade

Materiais piezoelétricos são materiais que ao receberem um estímulo mecânico produzem um sinal elétrico como resposta. O efeito piezoelétrico tem sido bastante empregado como sistema de transdução devido a tensão de saída ser gerada pelo próprio material piezoelétrico e dispensar a necessidade de uma tensão de entrada externa (PEREIRA, 2013), (YANG, 2017). Segundo Rahman et al (2013), o titanato de zirconato de chumbo (PZT) é um dos materiais cerâmicos mais utilizados, devido ao seu alto coeficiente piezoelétrico. Porém a

toxicidade, bem como a fragilidade, a deformação limitada, e alta densidade de massa dos cerâmicos tem impulsionado o uso de polímeros piezoelétricos que possuem flexibilidade superior aos cerâmicos (HE, 2011). A piezoelectricidade do polivinilideno fluoreto (PVdF) foi identificada pelo pesquisador Kawai em 1969. Segundo Paschoal (2003), o PVdF é o polímero sintético investigado com maior piezoelectricidade e piroelectricidade. As características piezolétricas se aplicam por exemplo, em dispositivos que utilizam o material PVdF como sensores (FIG 12) sensíveis a estímulos mecânicos em microescala (LEE et al., 2016).



FIGURA 12 - Sensor produzido a partir de nanofibras de PVdF, capaz de monitorar a pulsação do sistema cardiovascular.

FONTE - Adaptado de LEE et al., 2016.

Segundo Murayama, et al (1976), apesar do PVdF ser o polímero puro que apresenta maior resposta piezoelétrica, este efeito não é observado em todas as suas quatro fases cristalinas, uma vez que a fase não polar α não é piezoelétrica. Os momentos de dipolo nas fases γ e δ são muito menores do que o da fase β , e por isso esta última fase é a que apresenta uma constante piezoelétrica maior, ou seja, apresenta sinais elétricos de maior magnitude quando se aplica um mesmo estímulo mecânico (ZARADOSNY, 2013). De acordo com Branciforti

(2007), a orientação dos cristalitos também influencia no efeito piezoelétrico do PVdF. A orientação dipolar pode ser obtida durante a polarização por um campo elétrico perpendicular à superfície do filme, desde que o eixo cristalográfico esteja paralelamente orientado a essa superfície. Como alternativas para aumentar a fase beta do polímero PVdF e melhorar o efeito piezoelétrico do material, Lopes (2013) cita a adição de argila montmorilonita, Salimi and Yourself (2003) o alongamento mecânico, e Martins (2014) o processamento do polifluoreto de polivinila a partir da técnica de electrospinning.

Para que seja possível avaliar a piezoeletricidade do PVdF e seus copolímeros, Martins et al (2014) sugerem duas técnicas complementares, a de Transformada de Fourier por Infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a difração de raios X (DRX). A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite mensurar a absorção de radiação infravermelha por uma amostra em função do comprimento de onda (BRAGA, 2015). Através da técnica de FTIR é possível analisar a estrutura do PVdF e identificar as diferentes fases cristalinas presentes no material. Uma vez que as condições de preparo do filme influenciam diretamente na cristalização, algumas amostras podem apresentar maior quantidade de fase cristalina. A quantificação das fases β e γ a partir desta técnica não é simples, devido a conformação da cadeia polimérica das duas fases ser semelhante e gerar algumas bandas de absorção em comum. A opinião de alguns autores divergem quanto a classificação de alguns picos serem característicos de fases α , β e γ , devido ao aparecimento das bandas no espectro estarem muito próximas, conforme pode ser visto na FIG 13. A banda 840 cm^{-1} é considerada para alguns autores como um pico característico de fase β , embora para outros autores esse pico é comum para ambos os polimorfos. Em pesquisas recentes ficou evidente que o pico 840 cm^{-1} é comum a todos os polimorfos, porém é uma banda muito intensa apenas para a fase beta (MARTINS *et al.*, 2014).

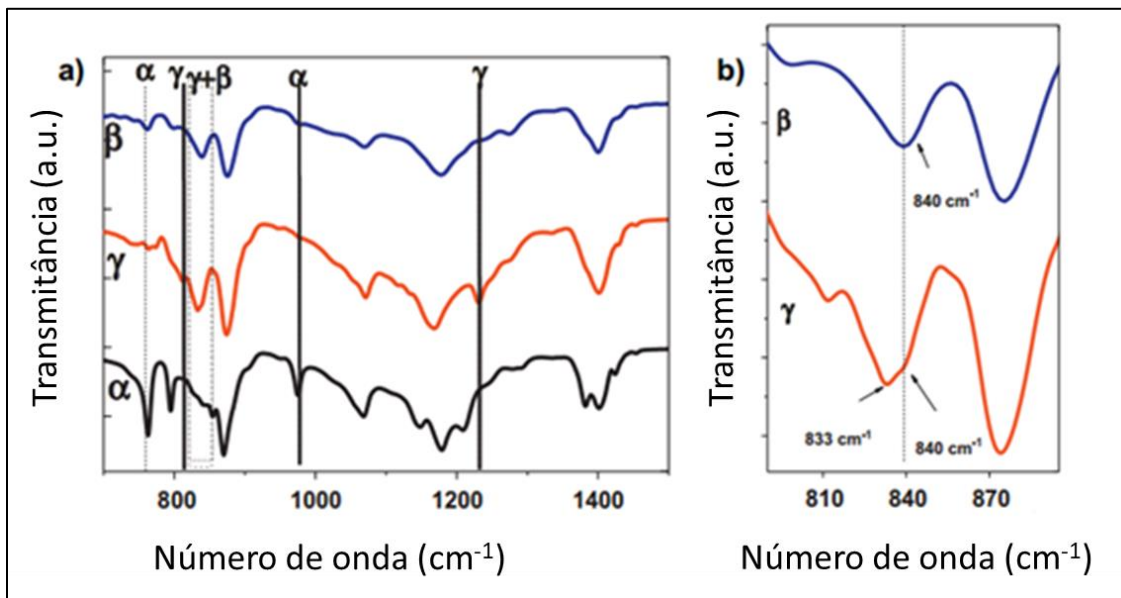


FIGURA 13 - a) Espectros de FTIR do PVDF, com identificação das bandas de absorção características das fases cristalinas α , β e γ . b) região utilizada para identificação das fases β e γ .

FONTE - MARTINS *et al.*, 2014.

A quantificação da fase β pode ser feita de várias formas, incluindo a metodologia citada por Gregorio *et al.*, (1994) no qual o autor assume que a absorção de FTIR segue a lei de Lambert Beer, e calcula os coeficientes de absorção utilizando-se os valores de absorvância em 766 e 840cm^{-1} . A fração relativa à fase β pode ser calculada a partir da EQ 1:

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

Segundo Martins *et. al* (2014), os valores de A_{α} e A_{β} são obtidos no espectro em 766 e 840cm^{-1} , e o coeficiente de absorção K , que corresponde aos coeficiente de absorção para determinado comprimento de onda, obtidos na literatura ($K_{\alpha} = 6,1 \times 10^4$ e $K_{\beta} = 7,7 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{mol}$).

Para o cálculo do coeficiente de absorção da fase gama utiliza-se a EQ 2, considerando o pico 835 cm^{-1} . Os coeficientes de absorção para as fases α e β são calculados a partir das bandas de absorção 762 e 1275 cm^{-1} , respectivamente (EQ 3 e 4).

$$A_{835} = K_{\beta}^{835}X_{\beta} + K_{\gamma}^{835}X_{\gamma} + K_{am}^{835}(1 - X_{total})t \quad (2)$$

$$A_{762} = K_{\alpha}^{762}X_{\alpha}t \quad (3)$$

$$A_{1275} = K_{\beta}^{1275}X_{\beta}t \quad (4)$$

Nas equações descritas acima, os coeficientes X correspondem ao grau de cristalinidade das fases cristalinas, o fator K é o coeficiente de absorção para determinado comprimento de onda, t refere-se à espessura e o coeficiente A consiste nos valores de absorbância obtidos para os picos 835 , 762 e 1275 cm^{-1} . Assumindo que as fases cristalinas presentes no polímero são alfa e gama, é possível calcular a quantidade de fase gama a partir da EQ 5 (MARTINS *et.*, al 2014).

$$F(\gamma) = \frac{A_{\gamma}}{(K_{\gamma}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\gamma}} \quad (5)$$

Onde os coeficientes A_{α} e A_{γ} correspondem aos valores de absorbância obtidos pelo espectro de FTIR em 762 e 835 cm^{-1} respectivamente, e K corresponde ao coeficiente de absorção ($K_{\alpha} = 0,365\ \mu\text{m}^{-1}$ e $K_{\gamma} = 0,150\ \mu\text{m}^{-1}$). A quantificação das fases cristalinas utilizando a técnica FTIR pode ser difícil pela proximidade das bandas de absorção características de cada fase, e pela distribuição de massa molecular, defeitos de cabeça-a-cabeça e cauda-a-cauda, orientação e espessura das amostras influenciar nos resultados (MARTINS *et.*, al 2014). Por isso, as técnicas de DRX e DSC são empregadas em associação ao FTIR, para uma análise estrutural mais detalhada do PVdF.

A difração de raios X baseia-se na interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos de uma amostra (GOBBO, 2009). A técnica de DRX pode ser utilizada para quantificar a cristalinidade de uma amostra, pois, apesar das estruturas cristalinas apresentarem picos nos difratogramas similares, as bandas são exclusivas para cada fase, conforme mostrado na TAB 02, permitindo então a identificação. Assim como no FTIR, a identificação da fase γ pelo DRX é questionada pela dificuldade de distinção dessa fase com a β . A FIG 14 apresenta o difratograma de uma amostra de PVdF e mostra os picos correspondentes as fases cristalinas α , β e γ . Observa-se um intenso pico em $2\theta = 20,26^\circ$, característico da fase β , ao qual são atribuídos os planos (110) e (200). Nos ângulos de difração $2\theta = 17,66^\circ$, $18,30^\circ$ e $26,56^\circ$, os picos observados são atribuídos à fase α , relacionados respectivamente aos planos (100), (020) e (110), (021). A fase γ apresenta uma superposição de picos em $2\theta = 18,5^\circ$ e $19,2^\circ$, que correspondem respectivamente aos planos (0 2 0) e (0 0 2), e um pico em $2\theta = 20,04^\circ$ associado ao plano cristalino (110) (MARTINS *et. al* 2014).

TABELA 02 - Ângulos e planos cristalinos para as diferentes fases do PVDF.

	2θ	Plano cristalino
α -PVDF	$17,66^\circ$	(100)
	$18,3^\circ$	(020)
	$19,90^\circ$	(110)
	$26,56^\circ$	(021)
β -PVDF	$20,26^\circ$	(110)(200)
γ -PVDF	$18,5^\circ$	(020)
	$19,2^\circ$	(002)
	$20,04^\circ$	(110)

FONTE - Adaptado de MARTINS *et al.*, 2014.

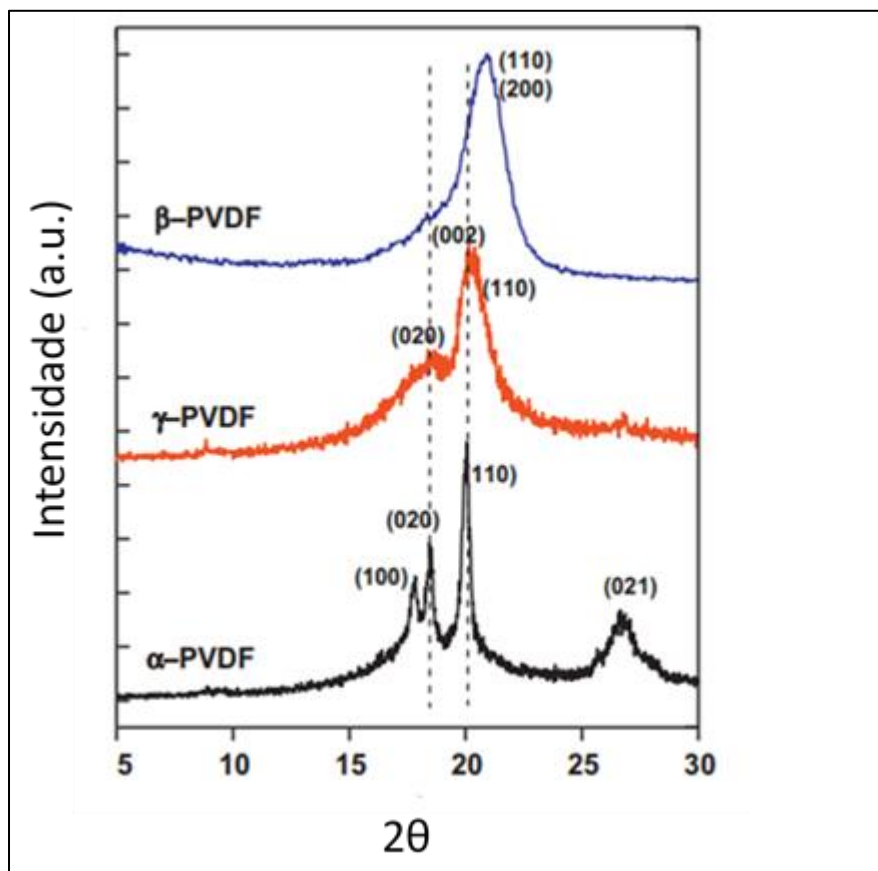


FIGURA 14 - Espectro de difração de raios-X do PVDF, mostrando os picos correspondentes as fases cristalinas α , β e γ e seus respectivos planos cristalinos.

FONTE - MARTINS *et al.*, 2014.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) consiste em uma técnica de caracterização que mede a diferença de fluxo de calor entre a amostra e um material de referência, submetidos a um aquecimento e resfriamento controlado. A técnica de DSC pode ser empregada para medir as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m), cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (%C), calor específico (c_p), etc (CANEVAROLO, 2007). Apesar da técnica não permitir a distinção das fases cristalinas, segundo Martins *et al.*, al (2014), o DSC pode ser empregado como complemento das técnicas de DRX e FTIR.

Em estudos no qual o comportamento cristalino do polímero PVdF durante a técnica de *electrospinning* foi analisado, verificou-se a mudança da fase α para fase β , após um

estiramento do polímero durante o período de alongamento (NASCIMENTO, 2015). No processo de síntese de membranas via electrospinning, os nanofios produzidos possuem o eixo das cadeias orientados paralelamente a superfície da membrana, favorecendo, portanto, o efeito piezoelétrico (COSTA, 2009).

3.3 Hidrofobicidade

Apesar da molhabilidade ser um fenômeno cotidiano, não está claro como esse fenômeno físico funciona a nível molecular. Segundo Ma e Hill (2006), o controle do molhamento das superfícies permite a produção de superfícies autolimpantes, já observada na natureza há séculos, nas folhas da planta de lótus (*Nelumbo nucifera*) por exemplo, conforme mostrado na FIG 15, e nas asas das borboletas. A aplicação de superfícies autolimpantes em escala industrial inclui a produção de painéis de energia fotovoltaica, vidro arquitetônico externo, superfícies anti-congelantes e dispositivos médicos que vão desde a substituição de vasos sanguíneos até o gerenciamento de feridas (LUM et al. 1999). Ma e Hill (2006) destacam ainda o emprego de materiais hidrofóbicos no controle de plantas daninhas, resistentes aos herbicidas convencionais à base de água. Segundo os autores, a solução para vencer a barreira hidrofóbica produzida pela cera presente na superfície da planta *Ulex europeus*, consistiu na produção de um novo herbicida com propriedades hidrofóbicas.



FIGURA 15 - Fenômeno da hidrofobicidade na flor de Lótus (*Nelumbo nucifera*).

FONTE - <https://nanomateriais.files.wordpress.com/2017/05/338a6-lotus.jpg?w=450&h=352>.

De acordo com Lafuma e Quéré (2003), a hidrofobicidade e a super hidrofobicidade estão relacionadas à rugosidade superficial, que traz como consequência o aumento da área superficial. Yoshimitsu et al. (2002) foram mais longe ao sugerirem que, a rugosidade superficial adequada associada à baixa energia superficial, estabelece as condições necessárias para a obtenção de um ângulo de contato (CA) maior que 150° , característico de materiais superhidrofóbicos. A hidrofobicidade pode ser explicada com base no Modelo de Cassie, que sugere a apreensão das gotas de água sobre bolhas de ar, e pelo Modelo de Wenzel, no qual a hidrofobicidade é explicada com base na rugosidade da superfície (PATANKAR, 2004). Apesar de nenhum dos modelos representar o conceito de hidrofobicidade em sua completude, quando associados fornecem uma boa compreensão sobre o fenômeno.

De acordo com Burkarter (2010), o estudo da molhabilidade da superfície é bastante empregado para aferir a propriedade hidrofóbica de um material, medindo o ângulo de contato formado entre a linha que tangencia a gota d'água na superfície e a linha horizontal que compreende a superfície. Na FIG 16 é mostrado os ângulos de contato que podem ser

formados ao aplicar-se uma gota d'água na superfície de um material. Quando o ângulo de contato com a água é maior que 90° , tem-se um material hidrofóbico, no entanto, os materiais cujo ângulo de contato com a água é superior a 150° são considerados superhidrofóbicos, e podem repelir completamente as gotículas de água (ZHAI et al., 2004). Os materiais hidrofílicos exibem um ângulo de contato menor que 90° , e para os superhidrofílicos, o ângulo de contato é zero (BURKARTER, 2006).

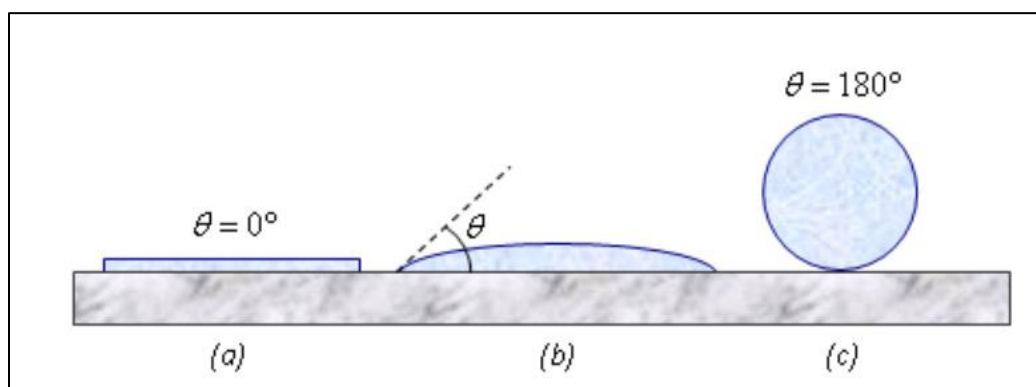


FIGURA 16 - Representação dos ângulos de contato que podem ser formados entre a linha que tangencia a gota d'água na superfície e a linha horizontal que compreende a superfície: a) ângulo de contato igual a zero (material superhidrofílico); b) um ângulo de contato menor que 90° (material hidrofílico); c) um ângulo de contato superior a 150° (material superhidrofóbico).

FONTE - BURKARTER, 2010.

De acordo com Jiang et al (2004), a rugosidade superficial necessária para a formação de superfícies hidrofóbicas pode ser obtida por meio da deposição de nanofios orientados aleatoriamente e de um polímero de baixa energia superficial. No trabalho de Jiang e colaboradores foram sintetizadas nanofibras de poliestireno (PS) por eletrospinação, cujos ângulos de contato obtidos entre as superfícies das fibras e a gota d'água variaram de 139° a 162° , dependendo da proporção matriz/solvente. O melhor resultado obtido pelos autores consistiu em uma mistura de nanofibras e microesferas, porém, a dispersão não homogênea dessas microesferas consiste em uma limitação do processo.

A utilização do polímero PVdF e dos seus copolímeros vem sendo bastante investigada na síntese de nanoestruturas e/ou superfícies com molhabilidade controlada. Segundo Oliveira

(2015), a hidrofobicidade verificada em membranas de PVdF ocorre devido à rugosidade do material e pela formação de ligações C-F na superfície, conferindo ao material polimérico à insolubilidade, e dependendo do grau de hidrofobicidade, até mesmo a capacidade de repelir completamente as moléculas de água. Essa capacidade de repelir moléculas de água tem impulsionado o uso de membranas de PVdF e seus copolímeros como membranas de destilação. No trabalho de Razmjou et al. (2012) os autores destacam a síntese de membranas de destilação utilizando PVdF e dióxido de titânio (TiO₂), a partir da técnica de recobrimento por gotejamento (*deep coating*). Apesar da complexidade da técnica, os autores conseguiram controlar a rugosidade do filme através da formação de diferentes camadas de PVdF-TiO₂, obtendo ângulos de contato em torno de 125°, o que permite caracterizar as membranas produzidas como hidrofóbicas.

Lalia et al. (2013), destacam a capacidade das membranas de PVdF-HFP preparadas pela técnica de *electrospinning* associada a prensagem à quente, removerem sal da água. Segundo os autores, duas camadas de nanomebranas foram capazes de rejeitar até 98% do sal contido na água, e apresentaram um ângulo de contato semelhante ao de Razmjou et al., ou seja, de 125°, a partir de técnicas bem mais simples. A hidrofobicidade das nanomembranas de PVdF também pode ser útil na separação de óleo e água. Ma et al., (2016) prepararam nanomembranas de PVdF via *electrospinning*, cujos ângulos de contato com a água exibidos foi de aproximadamente 152°, e verificaram a capacidade das nanofibras de repelir água e assim fazer a separação do óleo.

Segundo Shang et al., (2005), materiais nanoestruturados também podem levar a superfícies super hidrofóbicas, devido à grande área superficial que estes materiais apresentam, que pode ser traduzida como aumento na rugosidade e conseqüentemente na hidrofobicidade. Os autores Li et al., (2001) sintetizaram compósitos de nanotubo de carbono e fluoroalquilsilano (FAS) que apresentaram um angulo de contato (CA) com a água de aproximadamente 170°. A hidrofobicidade do material está associada à grande área de superfície do CNT e a baixa energia de superfície do polímero fluoroalquilsilano.

3.4 Electrospinning

Apesar do termo “electrospinning” ser recente, e ter sido empregado pela primeira vez por volta de 1994, a técnica de eletrofiação é antiga, e foi observada pela primeira vez em 1897 por Rayleigh. Em 1902, Morton e Cooley desenvolveram um aparato para dispersão de fluidos, baseado no princípio de electrospinning, e a partir de 1934 a 1944, Formhals descreveu uma série de configurações experimentais para a produção de filamentos de polímeros a partir de uma força eletrostática (HUANG et al., 2003).

O princípio de funcionamento do *electrospinning* consiste na aplicação de um campo elétrico em uma solução polimérica. Para a aplicação do campo elétrico podem ser utilizadas fontes de alta tensão de corrente alternada ou fontes de corrente contínua. A diferença de potencial é gerada por dois eletrodos que são conectados na agulha e ao rolo coletor. A solução polimérica, armazenada comumente em uma seringa com uma agulha, é forçada a escoar por uma agulha por ação da gravidade ou com o auxílio de uma bomba de infusão, na direção do coletor, a uma taxa constante e controlada. O coletor das fibras utilizados pode ser plano estacionário ou cilíndrico rotativo, e localiza-se a uma certa distância da ponta da agulha da seringa (VELEIRINHO, 2007; ÁVILA JÚNIOR, 2010).

O processo de formação das fibras pelo método de *electrospinning* inicia-se com a polarização das moléculas da solução polimérica ao se aplicar uma alta tensão na agulha da seringa. Em seguida, observa-se o fenômeno também conhecido como cone de Taylor, que ocorre devido a diferença de potencial entre a agulha e o coletor ultrapassar um valor crítico e a força eletrostática que atua no polímero tornar-se maior do que a tensão interfacial na ponta da agulha. Esse efeito resulta na formação de um jato em direção ao coletor, que vai se afinando e formando as fibras (AHMED et al, 2015). A FIG 17 mostra uma representação esquemática de duas configurações, uma horizontal e outra vertical de dispositivos de *electrospinning*. As fibras produzidas pela técnica de *electrospinning* podem ser utilizadas em diferentes aplicações como em componentes biomédicos, filtros, dispositivos eletrônicos. A técnica apresenta como vantagem o baixo custo, fácil processamento e a possibilidade de produzir fibras em escala micrométrica e nanométrica (BRAGA, 2015). No entanto, os

parâmetros operacionais devem ser escolhidos cuidadosamente, já que esses são interdependentes.

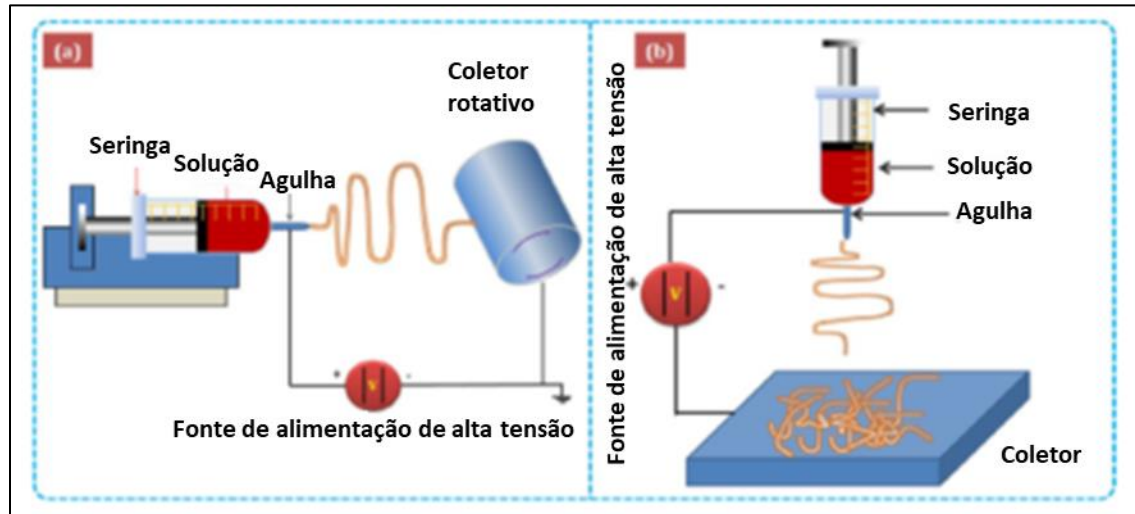


FIGURA 17 - Representação esquemática do processo de electrospinning.

FONTE - Adaptado de PATIL et al, 2017)

Os parâmetros operacionais, como a vazão da solução, diâmetro da agulha, distância entre o coletor e a ponta da agulha, tensão aplicada, bem como os parâmetros da solução polimérica e as condições do ambiente como temperatura e umidade, são fatores que exercem grande influência na morfologia e propriedades das nanomembranas produzidas no *electrospinning*. A análise da Figura 18 permite observar que o aumento da concentração do polímero afeta a variação da distribuição e do valor nominal do diâmetro. No trabalho realizado por Sahoo e Panda (2012) verificou-se que um aumento da concentração do polímero de 8 para 12% resultou num aumento de 50nm do diâmetro da fibra, devido a mudança da viscosidade da solução polimérica

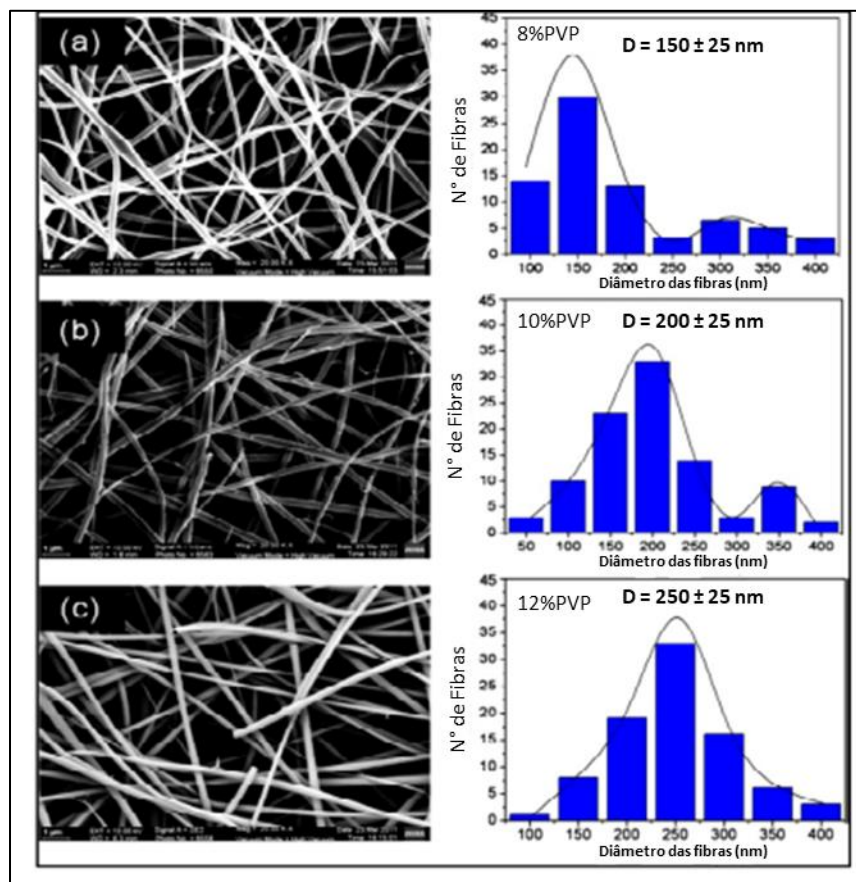


FIGURA 18 - Concentração do polímero versus diâmetro das fibras.

FONTE - Adaptado de THENMOZHI et al, 2017.

Nos estudos de Costa (2009) realizados com nanofibras de PVdF, o autor observou que o aumento da tensão promove um menor tempo de voo do jato formado da ponta da agulha até o coletor, e que ao diminuir a distância entre a seringa e o coletor, o diâmetro médio dos fios aumentou. Na figura 19 é possível observar a influência dos parâmetros ambientais na morfologia dos fios. Nota-se que com o aumento da umidade relativa, mais poros começam a aparecer nas fibras, e que o aumento da temperatura faz com que o solvente evapore mais rápido, reduzindo assim a viscosidade da solução e gerando fibras com diâmetros menores e mais porosas (THENMOZHI et al, 2017).

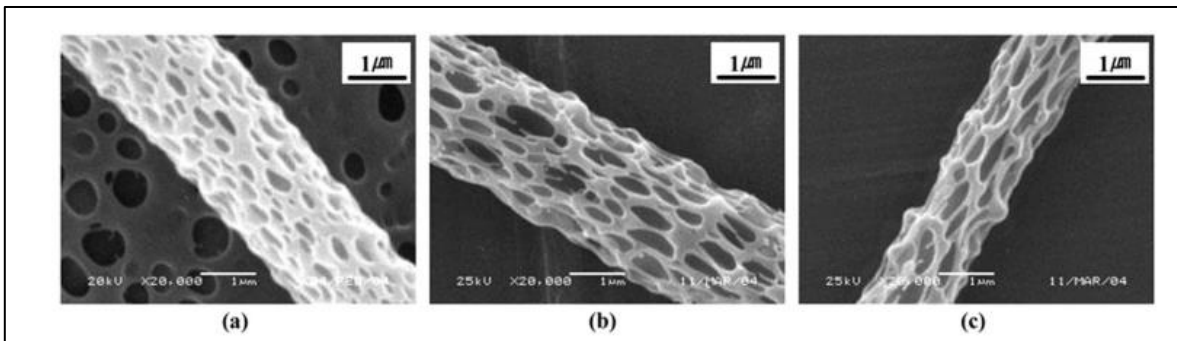


FIGURA 19 - Influência da temperatura do coletor na morfologia das fibras de PLLA produzidas por electrospinning (a) 21° C), (b) 40° C, (c) 50° C.

FONTE - KIM et al, 2006 in THENMOZHI et al, 2017.

A dissolução do polímero em um solvente consiste em uma etapa muito importante do processo de eletrofição (BHARDWAJ, 2010). De acordo com Yang et al., (2004) existem vários solventes que podem ser utilizados no preparo da solução polimérica, e cada um deles exercem diferentes tensões superficiais. Através deste trabalho os autores observaram que a redução da tensão superficial da solução, sem alterar a concentração permite a formação de fibras mais lisas e homogêneas. O controle dos parâmetros de solução também é importante para evitar defeitos indesejáveis nas fibras, como os *beads*, cujo aparecimento resulta em diâmetros não homogêneos, conforme mostrado na FIG 20. Quando a vazão da solução aumenta, o diâmetro das fibras e o tamanho dos *beads* também tendem a aumentar (THENMOZHI,2017). Por outro lado, uma maior concentração de polímero na solução tende a reduzir o aparecimento de *beads* (ÁVILA JÚNIOR, 2010).

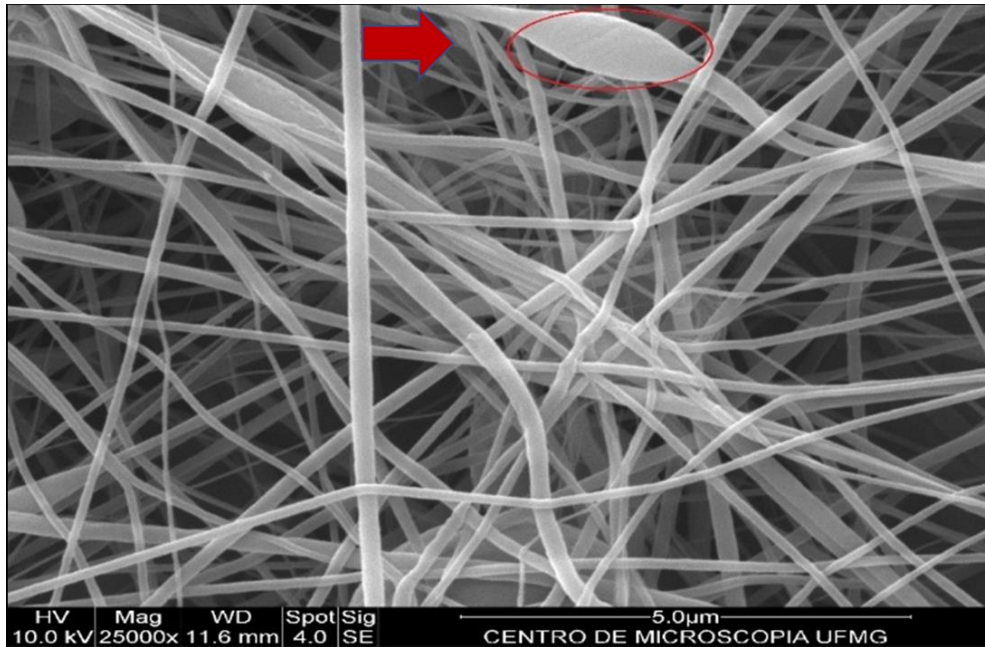


FIGURA 20 - Nanofibras de PVDF e PCL produzidas por electrospinning, com beads formado em destaque.

FONTE - Elaborado pelo autor.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados na pesquisa, bem como os procedimentos experimentais realizados na execução do trabalho. As quatro etapas do procedimento experimental, conforme mostrado na FIG 21, consistem no preparo da solução polimérica, funcionalização e adição dos nanotubos de carbono à solução, obtenção da nanomembranas por *electrospinning* e a caracterização das fibras produzidas. Todas essas etapas serão descritas detalhadamente.

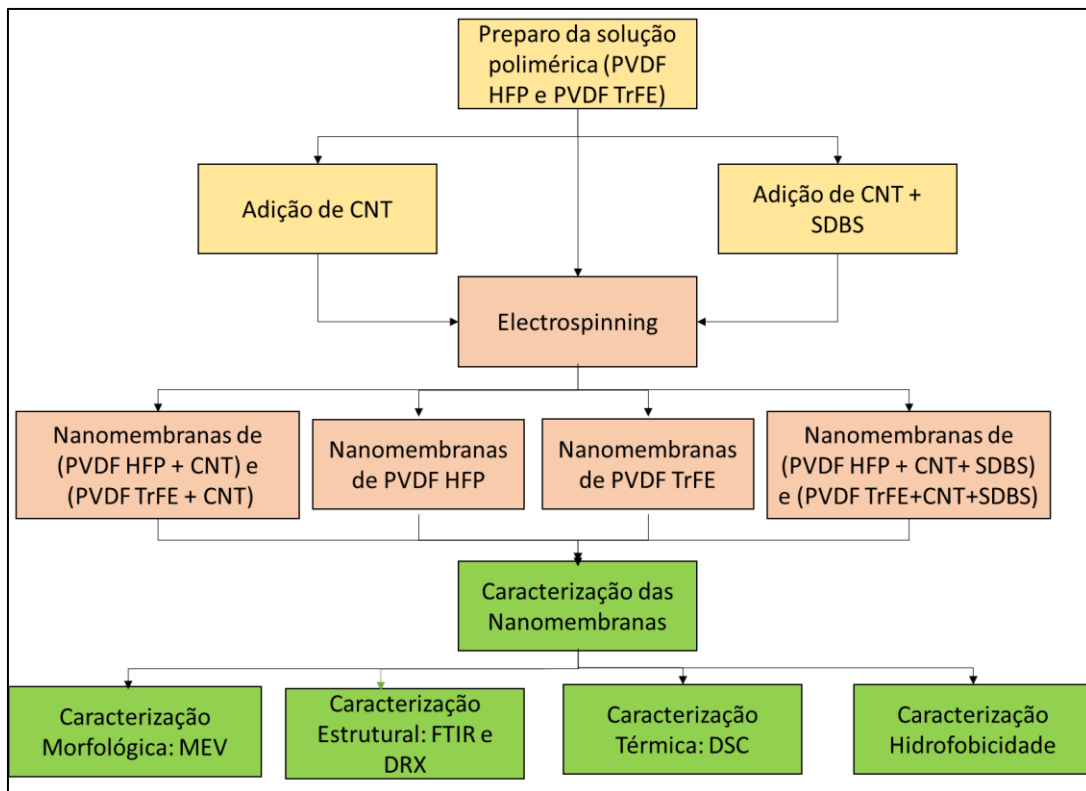


FIGURA 21 - Fluxograma com as etapas do procedimento experimental.

FONTE - Elaborado pelo autor.

4.1 Materiais e equipamentos

4.1.1 Materiais

Para a síntese das nanomembranas poliméricas foram utilizados dois tipos diferentes de PVdF: o copolímero PVdF HFP fornecido pela Sigma Aldrich, e o PVdF TrFE produzido pela Arkema. No preparo da solução polimérica utilizou-se como solventes acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), com teor 99,5%, fornecida pela Synth, e dimetilformamida - N, N (DMF) – $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, com teor 99,8%, fornecido pela VETEC. As nanomembranas produzidas foram divididas em três grupos diferentes. O primeiro foi composto pelas nanomembranas produzidas a partir da solução polimérica contendo apenas um dos dois copolímeros de PVdF e os solventes. O segundo consistiu no grupo cujas nanomembranas de PVdF HFP e de PVdF TrFE foram dopadas com nanotubos de carbono. Essa dopagem foi realizada adicionando-se na solução polimérica nanoestruturas de nanotubos de carbono de parede múltipla, com diâmetro médio de 35 nm, sintetizados por deposição química a vapor, e fornecidas pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O terceiro grupo de nanomembranas foi composto pelas nanomembranas de PVdF HFP e de PVdF TrFE dopadas com nanotubos de carbono funcionalizados. A funcionalização consiste na adsorção ou ligação de átomos ou moléculas às paredes ou pontas dos nanotubos de carbono, facilitando sua dispersão e solubilização em solventes orgânicos (OLIVEIRA *et al.*, 2011). A funcionalização não covalente dos nanotubos foi feita utilizando água destilada, fornecida pelo Laboratório de Compósitos e o surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), da marca Sigma Aldrich.

4.1.2 Equipamentos

A pesagem dos materiais poliméricos e dos solventes foi feita com o auxílio de uma balança da marca Ohaus, linha Adventurer - Modelo ARA520, com capacidade de 1.500g e resolução de 0,01g. Já os nanotubos de carbono e o surfactante SDBS foram pesados utilizando uma balança analítica modelo AR3130, com capacidade máxima de 310g e resolução de 0,001g.

Para a dispersão do polímero e das nanoestruturas de carbono nos solventes utilizou-se um misturador de ponteira/desruptor de célula ultrassônico da marca Unique, modelo DES500, com potência de 99% e frequência ultrassônica de 20kHz. A funcionalização do nanotubo de carbono com o surfactante SDBS foi feita com o auxílio de um banho de ultrassom digital da marca Kondortech - Modelo CD-4820, e de uma estufa de 1100 kW de potência, com temperatura máxima de 300 °C, da marca Forno Magnu's. Para a síntese das nanomembranas utilizou-se um equipamento de *electrospinning* da marca Keskato, disponível no Laboratório de Mecânica dos Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG.

A caracterização morfológica foi feita por meio da microscopia eletrônica de varredura utilizando um FEG Quanta 200 FEI SEM. Tanto a metalização das amostras como a análise foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. A análise das fases cristalinas presentes nas fibras foi feita através do método FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de comprimento de onda de 600-4000 cm^{-1} , disponível no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. A análise da cristalinidade das nanomembranas também foi feita por meio do método de difração de raio X, utilizando um difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo Empyrean, disponível no laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. A análise térmica foi feita por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) utilizando um equipamento de DSC modelo Q2000, da marca TA Instruments. A análise da hidrofobicidade das nanomembranas foi feita através do ângulo de contato, com o auxílio de uma câmera fotográfica da marca Canon, modelo EOS Rebel T5i e do plugin Drop-Analysis do software Image J.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Preparo da solução polimérica

Para a síntese das nanomembranas, foram preparadas soluções poliméricas em uma proporção solvente/soluto, em massa, de 88/12. O solvente utilizado foi uma mistura de DMF

e acetona, em uma proporção volumétrica sugerida por Lee et al., (2016), de 60/40. É importante salientar que dois tipos de solutos foram utilizados, a saber PVdF-HFP e PVdF TrFE. A escolha dos copolímeros foi baseada nos estudos realizados por Menezes (2017), no qual a autora compara o efeito da dopagem de nanotubos de carbono em soluções poliméricas de PVdF, PVdF HFP e PVdF TrFE, e destaca melhores resultados para os copolímeros. Uma vez que o objetivo principal deste trabalho é avaliar a cristalinidade dos nanofios produzidos, optou-se por refazer os testes de caracterização propostos por Menezes (2017) e acrescentar as técnicas de Difração de Raio X (DRX) e DSC. Além disso, tanto a proporção soluto/solvente como a proporção volumétrica foram modificadas, com o intuito de minimizar a formação de beads nas fibras e avaliar o efeito desses parâmetros de solução na cristalinidade das amostras.

Em pesquisas anteriores realizadas no Laboratório de Compósitos, a obtenção de nanomembranas de PVdF foi feita utilizando os solventes DMF e acetona na proporção 80/20 (MENEZES, 2017). Porém observou-se que ao aumentar a concentração do solvente DMF, o aumento da tensão superficial e da viscosidade da solução estava não só dificultando o processo de electrospinning como também gerando fibras com diâmetros irregulares e com muitos beads. Por isso, neste trabalho optou-se por diminuir a concentração do solvente mais volátil da solução e avaliar o efeito causado na morfologia das novas nanomembranas preparadas.

As nanomembranas poliméricas foram produzidas dividindo-as em três grupos, conforme mostrado na TAB 03. O primeiro grupo, chamado de grupo controle, foi composto de nanomembranas de PVdF-HFP e de PVdF-TrFE sem a adição de nanotubos de carbono, com as mesmas concentrações descritas anteriormente. O segundo grupo foi designado como grupo CNT-N, o que indica que as soluções poliméricas foram dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizados. Nesse caso, optou-se por três concentrações (m/m) diferentes, baixa (0,15%), média (0,30%) e alta (0,60%). O terceiro grupo foi chamado de grupo CNT-F, o que indica que as soluções poliméricas foram dopadas com CNT funcionalizados. Em todos os casos as relações solvente/soluto (88/12) e a relação DMF/acetona (60/40) foram as mesmas. No terceiro grupo, 3 nanomembranas foram produzidas a partir de soluções

contendo o polímero PVdF HFP em concentração 12% m/m, nanotubos de carbono funcionalizados com SDBS em concentrações 0,15%, 0,30% e 0,60% respectivamente, e os solventes DMF e acetona, na proporção 60/40. As outras 3 nanomembranas foram produzidas da mesma forma, substituindo, porém, o polímero PVdF HFP pelo PVdF TrFE 12% m/m. A concentração de 12% de PVDF foi definida com base no trabalho de Lalia et al., (2013), no qual foram produzidas membranas utilizando o polímero PVdF HFP em concentrações de 10 a 15%, e os autores destacam a diminuição do diâmetro das fibras e o aumento da capacidade de destilação, com a diminuição da concentração de PVdF.

TABELA 03 – Descrição dos grupos de teste.

Grupo 1 (controle)	Grupo 2 (CNT-N)	Grupo 3 (CNT-F)
PVdF HFP 12%	PVdF HFP 12% + 0,15 CNT	PVdF HFP 12% + 0,15 CNT + SDBS
PVdF TrFE 12%	PVdF HFP 12% + 0,30 CNT	PVdF HFP 12% + 0,30 CNT + SDBS
	PVdF HFP 12% + 0,60 CNT	PVdF HFP 12% + 0,60 CNT + SDBS
	PVdF TrFE 12% + 0,15 CNT	PVdF TrFE 12% + 0,15 CNT + SDBS
	PVdF TrFE 12% + 0,30 CNT	PVdF TrFE 12% + 0,30 CNT + SDBS
	PVdF TrFE 12% + 0,60 CNT	PVdF TrFE 12% + 0,60 CNT + SDBS

FONTE - Elaborada pelo autor.

As soluções foram misturadas com o auxílio de um misturador ultrassônico, FIG 22, por aproximadamente 36 minutos. A temperatura da solução foi medida após o fim do processo de homogeneização, atingindo aproximadamente 60°C.



FIGURA 22 - Desruptor de células ou misturador ultrassônico utilizado para homogeneização das soluções poliméricas preparadas de PVdF.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Após completa homogeneização, as soluções poliméricas foram deixadas em repouso por aproximadamente meia hora, até que atingissem a temperatura ambiente e que fosse possível verificar a completa liberação de bolhas de ar contidas nas soluções.

4.2.2 Funcionalização do nanotubo de carbono

Os nanotubos de carbono foram funcionalizados segundo o método proposto no trabalho de Munhoz (2016), e consistiu na preparação de uma solução aquosa contendo água destilada, 0,01% de nanotubo de carbono e adição de 200 ppm de surfactante SDBS. A solução foi misturada com o auxílio de um banho de ultrassom, a uma frequência de 42 kHz e uma potência de 100W, até que fosse possível verificar uma completa dispersão do CNT na água, durante aproximadamente 30 minutos. Após essa etapa, a solução foi mantida em estufa a uma temperatura de 100°C, por 48 horas.

4.2.3 *Electrospinning*

Para o processo de *electrospinning*, utilizou-se o equipamento mostrado na FIG 23, disponível no Laboratório de Mecânica de Compósitos da UFMG. Aproximadamente 10 mL das soluções poliméricas produzidas foram colocadas em seringas hipodérmicas de 20 ml, com agulhas de aço inoxidável de ponta G18 (0,84 mm de diâmetro interno e 1,27 mm de diâmetro externo).

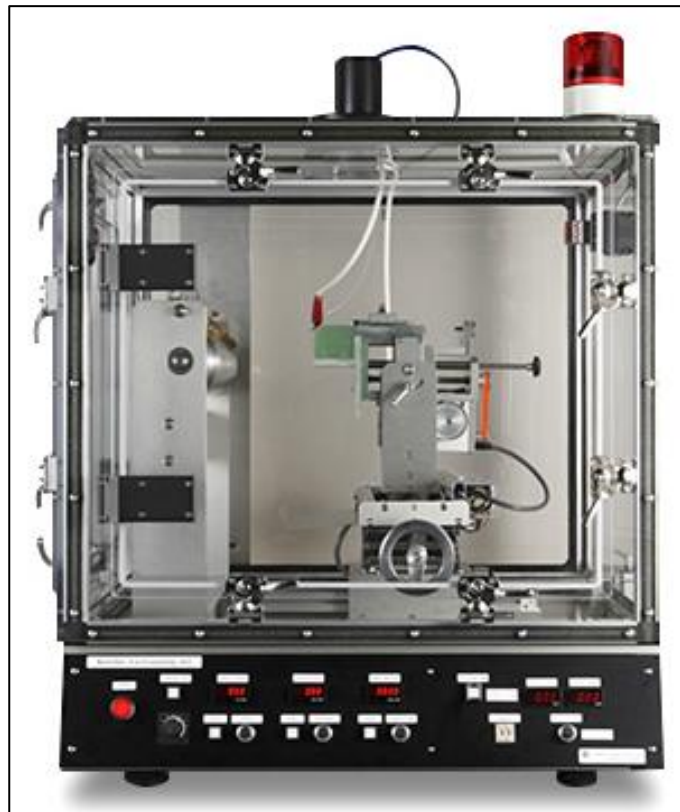


FIGURA 23 - Equipamento de electrospinning disponível no Laboratório de Compósitos da UFMG.

FONTE - ÁVILA JÚNIOR, 2010.

Os parâmetros operacionais da técnica de electrospinning variam muito e, dependem de cada grupo de pesquisa. Por exemplo, para a solução de PVdF-HFP, Solarajan *et al* (2017) sugerem uma concentração de 16 % de PVdF-HFP e uma relação tensão aplicada/distância de aproximadamente 14 KV/12 cm. Já Shao *et al* (2015) propõe uma relação de 1 KV/cm e uma concentração da solução polimérica entre 16 e 26%. Em todos os casos, a vazão

utilizada foi na ordem de 1ml/h. Ávila Junior (2010) observou que o diâmetro das nanofibras é diretamente proporcional à vazão e inversamente proporcional a razão tensão aplicada/distância (agulha-coletor). Outro fator importante observado foi a taxa de evaporação do solvente utilizado. Como o objetivo do trabalho é de induzir a formação da fase beta (fase onde a piezoelectricidade é mais ativa) e, de acordo com Martins *et al* (2014), a fase beta é formada por altas taxas de estiramento, optou-se pela síntese de nanofibras de pequeno diâmetro. Após uma série de testes, os seguintes parâmetros operacionais foram selecionados: a velocidade de deslocamento transversal foi mantida em 6,25 cm/min durante a deposição, a rotação do coletor em 19 RPM e a vazão utilizada durante o processo foi de 0,9 ml/h. A tensão aplicada foi de 15kV e a distância entre o coletor e a seringa foi mantida em 15 cm. As nanomembranas foram depositadas por 3h no coletor cilíndrico que foi coberto com um papel alumínio, facilitando assim a retirada das nanomembranas sem danificar as fibras.

Alguns parâmetros ambientais como a temperatura e umidade foram monitorados com o auxílio de um termo-higrômetro, modelo MT-241, da marca Minipa. A operação do equipamento de *electrospinning* procedeu-se apenas quando a umidade relativa do ar estava abaixo de 60% para evitar a formação de poros nas nanomembranas.

4.2.4 Caracterização

4.2.4.1 Caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das nanomembranas poliméricas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi feita para investigar a superfície das fibras, a presença de *beads* e os diâmetros das nanofibras produzidas. Para obter as imagens do MEV as amostras foram colocadas em *stubs* e submetidas ao processo de metalização, no qual as nanomembranas foram recobertas com uma camada de 1nm de ouro. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200-FEG, disponível no Centro de Microscopia da UFMG, ilustrado na FIG 24. Os aumentos utilizados foram de 500X, 1000X, 5000X, 10000X, 50000X e 100000X.



FIGURA 24 - Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI.
FONTE - ÁVILA JÚNIOR, 2010.

Foram feitas 50 medições de diâmetro de cada amostra, utilizando o software *Image J*, e posteriormente um tratamento estatístico utilizando o software Origin, para analisar a distribuição do diâmetro das fibras.

4.2.4.2 Caracterização de Difração de Raio X

A análise por difração de raio X foi realizada para determinar o grau de cristalinidade das fibras produzidas e avaliar a presença de picos correspondentes da fase beta. Para a realização do ensaio utilizou-se um difratômetro de raios X, modelo *Empyrean* da marca Panalytical, cuja espectro foi varrido a uma velocidade de 0,02°/s a uma variação de 2θ no intervalo de 5°-40°. Utilizou-se para difração a radiação com comprimento de onda $\lambda=0,154$ nm, aplicou-se uma tensão de 35 kV e uma corrente de 30 mA. Os parâmetros utilizados foram sugeridos por Abolhasani *et. al* (2017) em seu trabalho, e os resultados foram analisados qualitativamente com o auxílio do software Origin.

O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando o método proposto por Chukhchin et al., (2015), no qual o autor e seus colaboradores relacionam o módulo da integral da primeira derivada de intensidade do pico em relação ao ângulo 2θ , com a área da integral sob a curva padrão de difração, através da EQ 6. Em seguida comparou-se o resultado obtido com o valor de cristalinidade para um cristal ideal (índice de cristalinidade do ouro = 0.04726 deg^{-1}) e obteve-se o grau de cristalinidade para as nanomembranas produzidas.

$$IC = \frac{\int_{2\theta=\alpha}^b \left| \frac{dI}{d2\theta} \right| d2\theta}{\int_{2\theta=\alpha}^b I d2\theta} \quad (6)$$

A partir da técnica de difração de raio X foi possível também quantificar a intensidade de fase β das amostras produzidas, a partir da EQ 7, proposta por Cho et al., (2015). Os coeficientes I_α e I_β correspondem respectivamente à intensidade de fase alfa e à intensidade da fase beta, obtidas a partir das curvas de DRX das amostras.

$$\frac{I_\beta}{I_\alpha + I_\beta} = \frac{I_{200/110}}{(I_{100} + I_{020} + I_{110} + I_{021})_\alpha + (I_{200/110})_\beta} \quad (7)$$

4.2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os ensaios de FTIR das nanomembranas produzidas foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de comprimento de onda de $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, disponível no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG.

Os ensaios foram realizados em ambiente seco e com temperatura controlada, mantida a 20°C . Foi feito no início o “branco”, que consiste no espectro de emissão da fonte de

radiação, e, na sequência, realizou-se o espectro de cada amostra em triplicata. De posse dos resultados, foi possível obter os gráficos e fazer a normalização utilizando o software Origin.

Para o cálculo da quantidade de fase β presente em cada nanomembrana, foram utilizadas como referências as bandas de absorção em 766 e 840 cm^{-1} , cujos valores representam a quantidade relativa da fase α e fase β presentes nas amostras, assumindo que essas são as fases predominantes (TSONOS *et al.*, 2015).

Utilizando os fundamentos da lei de Lambert-Beer e os valores de absorvância em 766 e 840 cm^{-1} tem-se as EQ 8 e 9.

$$A_{\alpha} = \log \frac{I_{\alpha}^0}{I_{\alpha}} = K_{\alpha} C X_{\alpha} L \quad (8)$$

$$A_{\beta} = \log \frac{I_{\beta}^0}{I_{\beta}} = K_{\beta} C X_{\beta} L \quad (9)$$

A variável L corresponde à espessura e C a concentração média total de monômero. Os subscritos α e β correspondem às duas fases cristalina, I^0 e I à intensidade das radiações incidentes e transmitidas, respectivamente. O fator K consiste no coeficiente de absorção para determinado comprimento de onda e X corresponde ao grau de cristalinidade de cada fase. Através dos valores fornecidos pela literatura para os coeficiente α (1,925 g/cm^3) e β (1,973 g/cm^3), C igual a 0,0305 mol/cm^3 , K_{α} e K_{β} iguais a $6,1 \times 10^4$ e $7,7 \times 10^4$ cm^2 /mol , torna-se possível a simplificação das equações e obtenção da EQ 10, que foi utilizada para calcular a fase beta de todas as nanomembranas (MARTINS *et al.*, 2014).

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1,26 A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (10)$$

4.2.4.4 Hidrofobicidade das nanomembranas

A hidrofobicidade das nanomembranas foi mensurada a partir do ângulo de contato formado ao aplicar-se uma gota d'água na superfície das fibras. Um material hidrofílico apresenta um ângulo de contato baixo, uma vez que, a gota d'água quando em contato com a superfície do material se espalha. Em materiais hidrofóbicos, o ângulo de contato com a água é maior que 90° e os materiais super hidrofóbicos exibem ângulo de contato com a água igual ou superior a 150° .

Para o teste de hidrofobicidade foi utilizada água destilada e um corante verde, para aumentar o contraste. Com o auxílio de um pipetador automático, uma gota com volume de $5\mu\text{l}$ foi depositada na superfície das nanomembranas e em seguida, realizou-se o registro fotográfico das gotas, conforme apresentado na FIG 25.

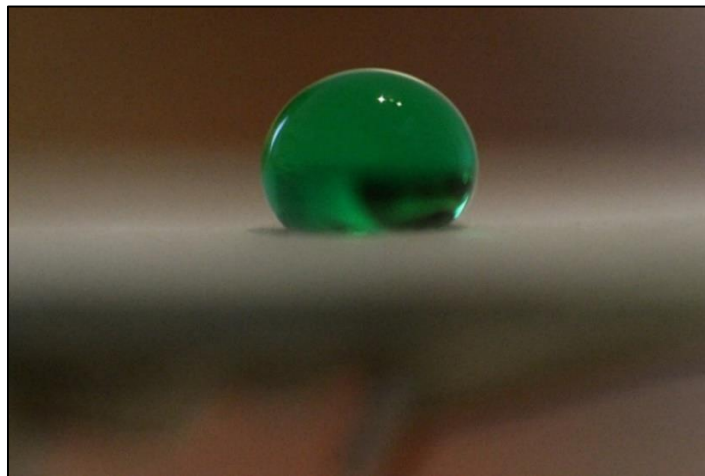


FIGURA 25 - Gota d'água com corante depositada na nanomembrana.

FONTE - Elaborada pelo autor.

A medição do ângulo de contato das nanomembranas com a gota d'água foi feita com o auxílio do plugin Drop-Analysis, disponível no software ImageJ, mediante o método LB-ADSA, baseado no ajuste da equação de Young-Laplace (FIG 26). As etapas de medição consistiram no ajuste dos parâmetros desta equação ajustando a curva obtida com o formato

da gota. Após o ajuste, o valor do ângulo é exibido pelo programa, conforme mostrado na FIG 27.

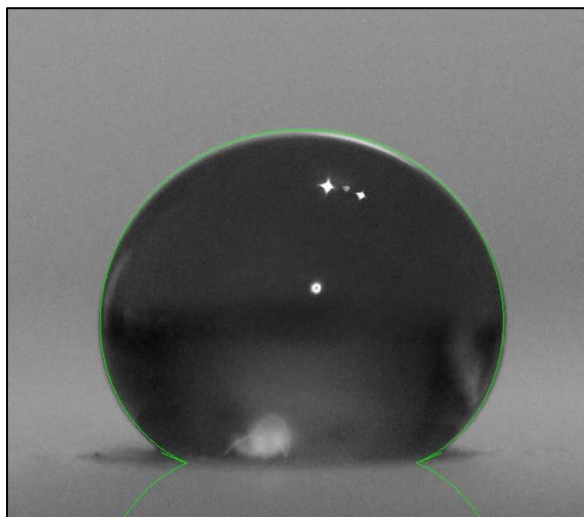


FIGURA 26 - Medição do ângulo de contato da gota.

FONTE - Elaborada pelo autor.

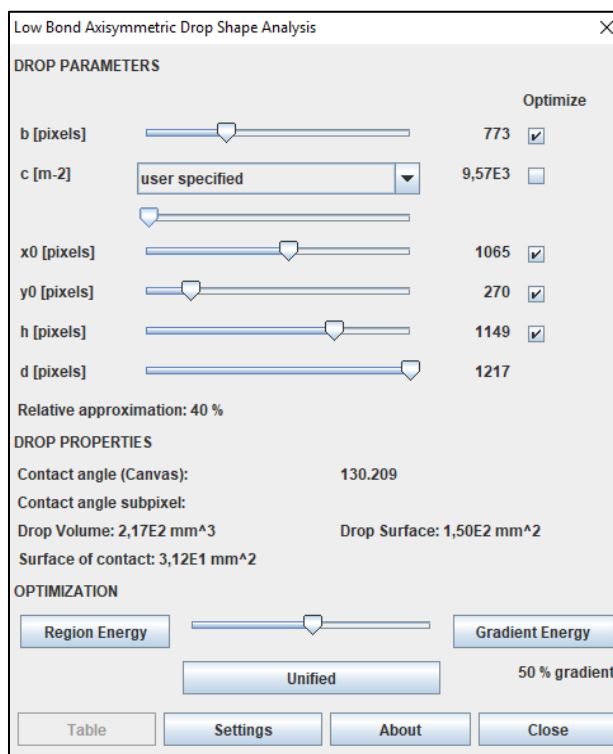


FIGURA 27 - Janela do plugin LB-ADSA do ImageJ para ajuste dos parâmetros e exibição do valor do ângulo de contato.

FONTE - Elaborada pelo autor.

4.2.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para analisar com detalhes a cristalinidade das nanomembranas produzidas e identificar as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão do material, utilizou-se um equipamento de DSC modelo Q2000, da marca TA Instruments. A varredura ocorreu entre 10°C e 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O cálculo do grau de cristalinidade das amostras foi feito utilizando a EQ 11 citada por Abreu (2012):

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \quad (11)$$

O coeficiente ΔH_m corresponde a entalpia de fusão da amostra (J/g) e ΔH_{100} a entalpia de fusão de uma amostra de PVdF puro 100% cristalino, cujo o valor é igual a 104,7 J/g (ABREU, 2012).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos da síntese de nanomembranas de PVdF HFP e TrFE, com ênfase nos resultados do processo de caracterização. Foi feita uma análise morfológica dos nanofios produzidos por eletrofiação, através das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medição do diâmetro médio das fibras. A partir dos ensaios de espectroscopia de infravermelho (FTIR), obteve-se uma análise estrutural das fibras e uma estimativa da fase beta presente nas nanomembranas. A análise de DRX permitiu avaliar as estruturas dos nanocompósitos formados e a cristalinidade das amostras. A partir dos resultados de DSC foi possível obter informações estruturais dos polímeros polimorfos, e consistiu em uma análise complementar às técnicas de FTIR e DRX. A hidrofobicidade das nanomembranas foi analisada a partir do ângulo de contato formado da gota d'água na superfície das fibras, associado à morfologia das fibras.

5.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi aplicada para investigar a morfologia das fibras e calcular o diâmetro médio dos nanofios. A medida do diâmetro médio foi feita a partir das imagens obtidas por MEV, com magnitude de 5.000 X, totalizando 50 medições. Uma vez que a distribuição do diâmetro das fibras não segue uma distribuição normal, foi necessário realizar um tratamento estatístico utilizando o software Origin, através da análise do tipo *skewness*, que mede a assimetria da distribuição em relação a uma distribuição normal, e *kurtosis*, que compara o afilamento da curva em relação à normal. Os diâmetros médios medidos para as nanomembranas de PVdF HFP e PVdF TrFE são apresentados na TAB 04.

TABELA 04 - Relação das nanomembranas de PVDF HFP e PVDF TrFE produzidas e do diâmetro médio dos fios, em nanômetros.

FONTE – Elaborada pelo autor.

Amostras	Diâmetro médio das fibras
PVdF HFP PURO	337,14
PVdF HFP 0,15% CNT	313,20
PVdF HFP 0,30% CNT	290,04
PVdF HFP 0,60% CNT	253,92
PVdF HFP 0,15% CNT + SDBS	263,34
PVdF HFP 0,30% CNT + SDBS	198,08
PVdF HFP 0,60% CNT + SDBS	161,88
PVdF TrFE PURO	617,96
PVdF TrFE 0,15% CNT	369,56
PVdF TrFE 0,30% CNT	306,28
PVdF TrFE 0,60% CNT	286,06
PVdF TrFE 0,15% CNT + SDBS	272,30
PVdF TrFE 0,30% CNT + SDBS	221,94
PVdF TrFE 0,60% CNT + SDBS	184,08

Na FIG 28 é mostrado a imagem obtida por MEV da amostra PVdF HFP 12% Puro e o histograma com os valores dos diâmetros medidos. O diâmetro médio das fibras foi de 337,14 nm, e observa-se o aparecimento de *beads*, que pode ter sido ocasionado pela alta volatilidade da mistura de solventes ou pela alta tensão superficial da solução.

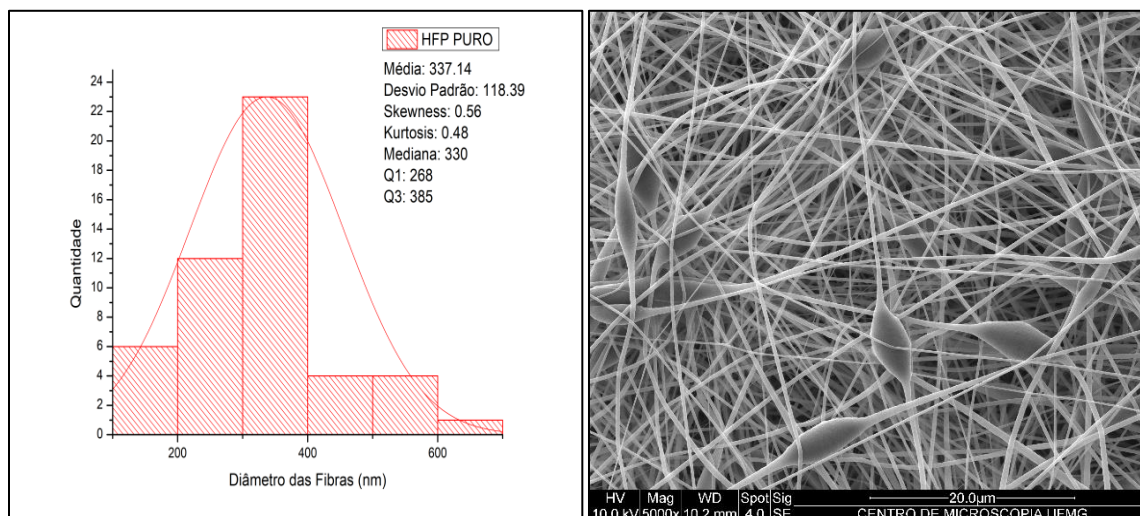


FIGURA 28 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12% Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Com a adição de 0,15% de nanotubo de carbono, verifica-se pelo histograma da nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,15 CNT, exibido na FIG 29, que houve uma pequena diminuição do diâmetro médio das fibras (7,1%), e além de *beads*, observa-se a formação de aglomerados na superfície de alguns fios. Segundo Liu *et al.* (2013), a dopagem das fibras com nanotubo de carbono promove um aumento na densidade de carga do jato no processo de eletrofiação, que causa a diminuição do diâmetro do nanofio. Como observado por Munhoz (2016), os nanotubos de carbono não funcionalizados tem a tendência a se aglomerarem. A presença de aglomerados é possivelmente devido a esse fenômeno, já a presença de *beads* pode ter sido causada devido a uma instabilidade do jato durante o processo de *electrospinning*. Essa instabilidade pode ter sido gerada por variações na condutividade elétrica da solução em função da formação de aglomerados de nanotubos de carbono. A aglomeração dos nanotubos de carbono faz com que a condutividade elétrica da solução varie, o que cria instabilidade elétrica do jato de plasma e consequentemente a formação de *beads*.

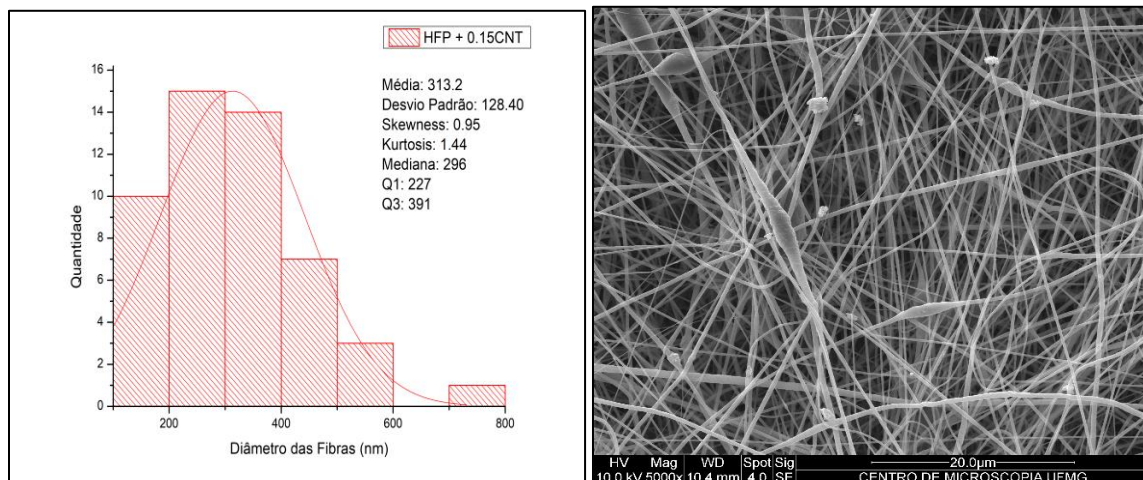


FIGURA 29 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

A nanomembrana de PVdF HFP, cuja solução polimérica foi dopada com 0,30 % de CNT, conforme mostrado na FIG 30, apresentou fios com diâmetro médio 13,97% menor que as fibras do grupo controle, sem adição de nanotubo. Ao comparar o aspecto morfológico das nanomembranas de PVdF HFP com adição de 0,15% e 0,30% de CNT verifica-se um comportamento bem semelhante dos fios, até mesmo na quantidade de aglomerados e de *beads*. Segundo Menezes (2017), a diminuição do diâmetro ocorre devido ao aumento da condutividade da solução e conseqüentemente da força “trativa” dos fios gerar um maior estiramento do fio durante o processo de electrospinning, formando então fibras mais finas.

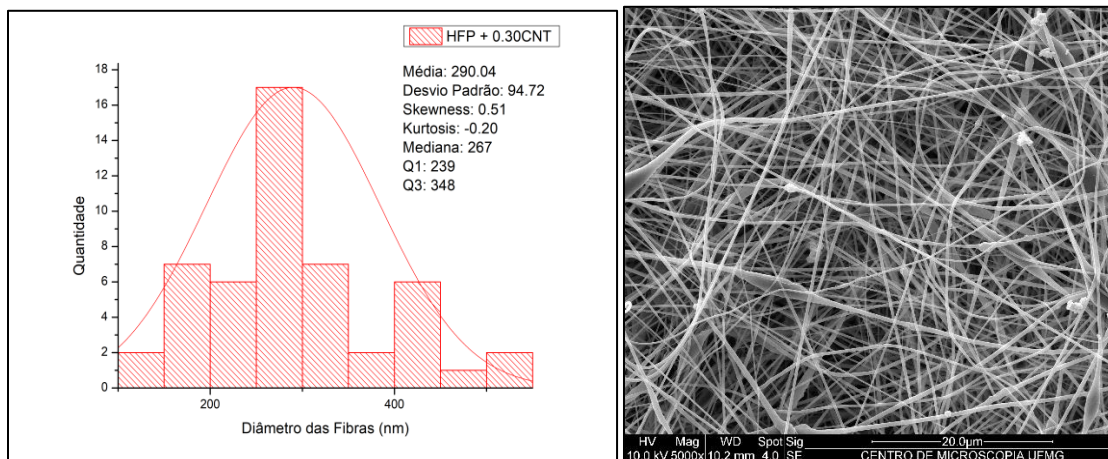


FIGURA 30 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,3% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Ao analisar o histograma e a imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,60 CNT mostrados na FIG 31, foi possível verificar uma diminuição no tamanho fios, além de um aumento da distribuição dos diâmetros e a presença de muitos aglomerados nas fibras. A diminuição do diâmetro médio dos fios foi de 24,68% comparado as fibras do grupo controle, sem adição de nanotubo de carbono, e pode ter ocorrido devido ao aumento da condutividade da solução polimérica ou pelo aumento de aglomerados e *beads*. A presença de aglomerados pode ter sido causada pelo entupimento da agulha, devido à alta concentração de nanotubo de carbono saturar a solução polimérica, causando a paralisação do fluxo durante algum tempo.

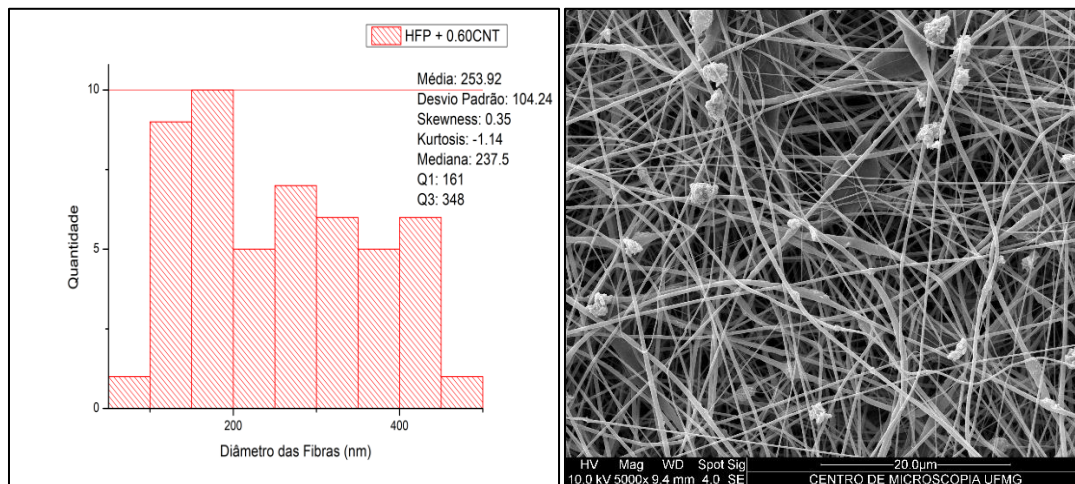


FIGURA 31 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,6% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

No terceiro grupo de nanomembranas, as soluções poliméricas foram dopadas com nanotubos de carbono funcionalizados. A FIG 32 apresenta o histograma e a imagem obtida por MEV das fibras de PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS, no qual é possível observar uma diminuição da quantidade de *beads* e aglomerados, e uma diminuição do diâmetro médio das fibras de 21,89%, comparado as fibras do grupo controle, sem adição de CNT. A funcionalização do nanotubo com o surfactante SDBS pode ter promovido uma melhor dispersão das nanoestruturas na solução polimérica, resultando em uma diminuição da tensão superficial da solução, que gera um fluxo constante durante o *electrospinning*, sem o entupimento da agulha e permite a formação de fibras com diâmetros menores, e com menor quantidade de *beads*.

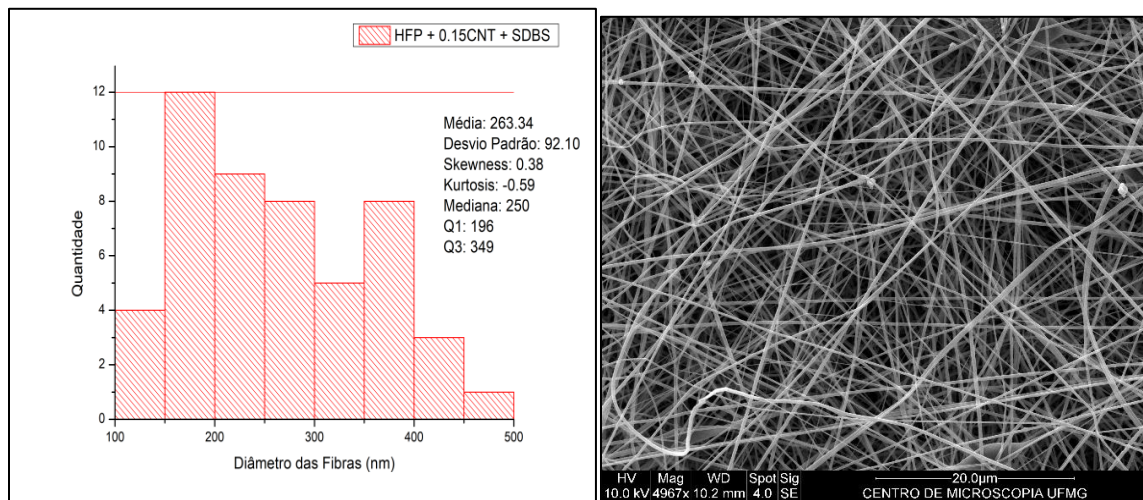


FIGURA 32 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,15% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Com a adição de 0,30 % de nanotubos de carbono funcionalizado na solução polimérica, nota-se uma diminuição no diâmetro dos nanofios de 41,25%, com relação as fibras contendo apenas PVdF HFP Puro (FIG. 33). De acordo com o trabalho de COSTA et. al (2012), adição de surfactante pode reduzir a tensão superficial da solução, facilitando a formação do cone de Taylor, e formando fibras com diâmetros menores. Para a nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,30 CNT + SDBS não observou-se a presença de beads e a formação de aglomerados foi sutil, o que permite inferir que o surfactante promoveu melhor dispersão do nanotubo na solução polimérica.

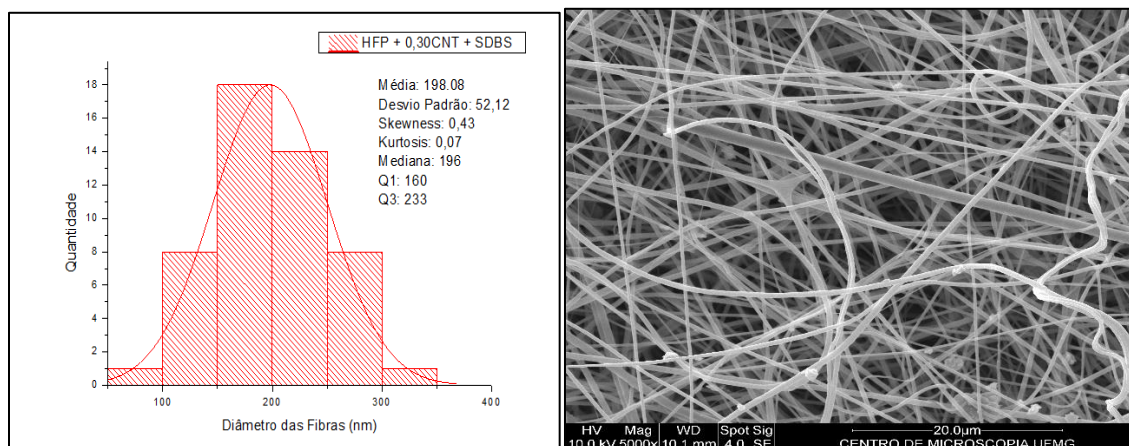


FIGURA 33 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,30% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Para as fibras de PVdF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS, observa-se pelo histograma e imagem obtida por MEV (FIG. 34), que a diminuição do diâmetro médio dos fios foi de 51,98% quando comparado ao diâmetro médio das fibras sem adição de CNT. No entanto, nota-se a presença de mais aglomerados nos fios e *beads* em tamanhos maiores, formados devido ao aumento da concentração de nanotubo de carbono saturar a solução e ocasionar uma descontinuidade do fluxo durante o processo de electrospinning.

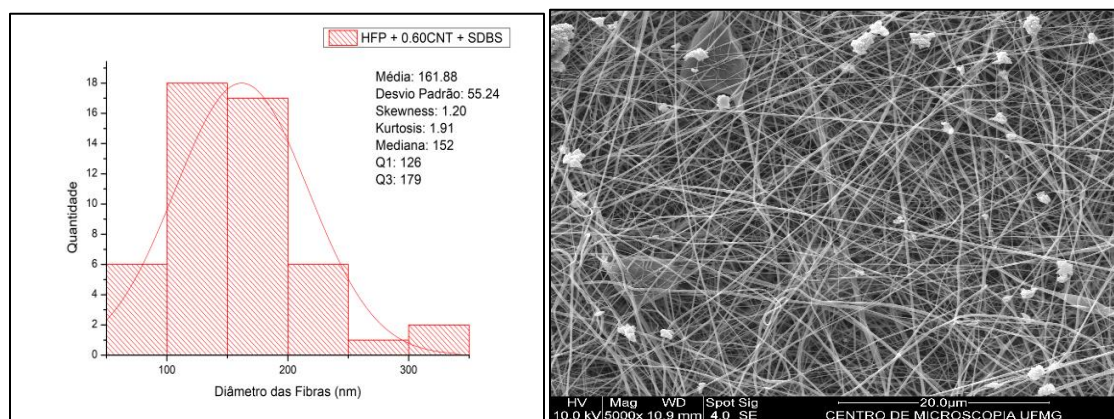


FIGURA 34 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF HFP 12%+ 0,60% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

O histograma e a imagem realizada por MEV da amostra de PVdF TrFE 12% Puro são mostrados na FIG 35. Ao comparar os resultados com os obtidos para a nanomembrana PVdF HFP 12% Puro, é possível observar um aumento de 45,44% do diâmetro médio das fibras de TrFE Puro. Uma vez que as condições operacionais para as duas amostras foram as mesmas, a única mudança foi o tipo de copolímero, logo é possível inferir que a alta viscosidade do PVDF TrFE foi responsável pelo aumento dos nanofios. No entanto, não observa-se a formação de *beads* e que os fios produzidos são mais “emaranhados”, devido à redução da tensão superficial e da força de estiramento gerada pelo arco elétrico no processo de eletrofiação terem gerado um fluxo de solução mais estável (MENEZES, 2017).

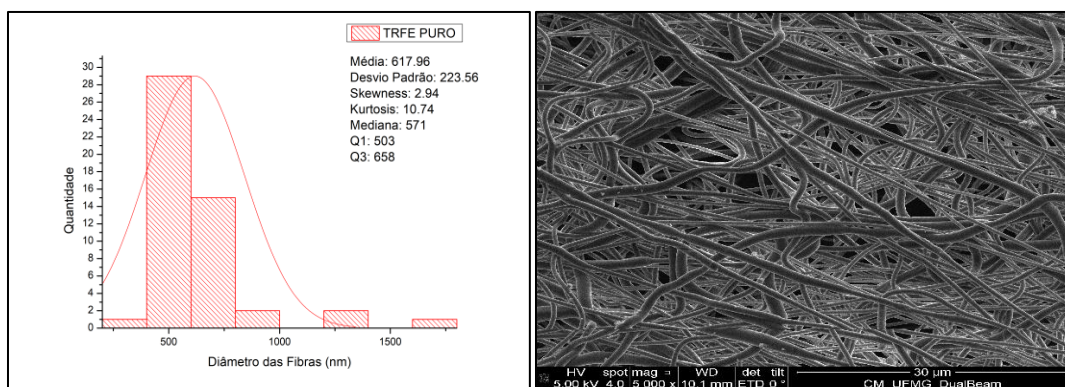


FIGURA 35 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Após adição de 0,15% de CNT não funcionalizado na solução polimérica, nota-se uma diminuição significativa no diâmetro médio das fibras de 40,20%, conforme mostrado na FIG 36. Verifica-se a presença de alguns *beads*, porém, não observa-se a formação de aglomerados, o que indica que mesmo sem a funcionalização houve uma dispersão homogênea dos nanotubos de carbono.

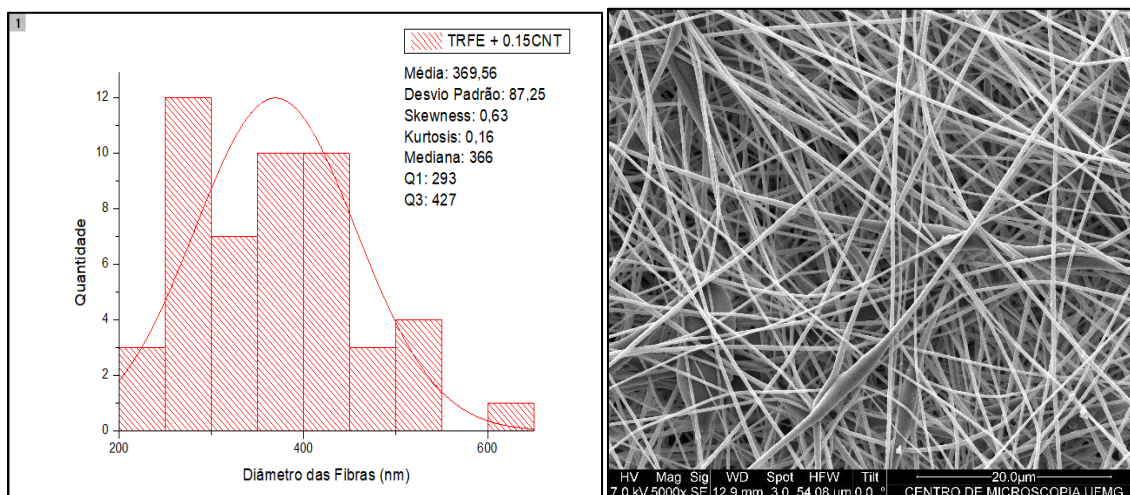


FIGURA 36 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Para as nanomembranas de PVdF TrFE 12% + 0,30 % CNT (FIG 37), observa-se uma diminuição de 50,44% do diâmetro médio das fibras, comparado ao PVdF TrFE Puro. A formação de aglomerados esféricos e *beads* pode ter sido causada pela instabilidade do jato ou entupimento da agulha durante o processo de eletrofiação, devido à dispersão não homogênea dos nanotubos de carbono e alta taxa de evaporação dos solventes.

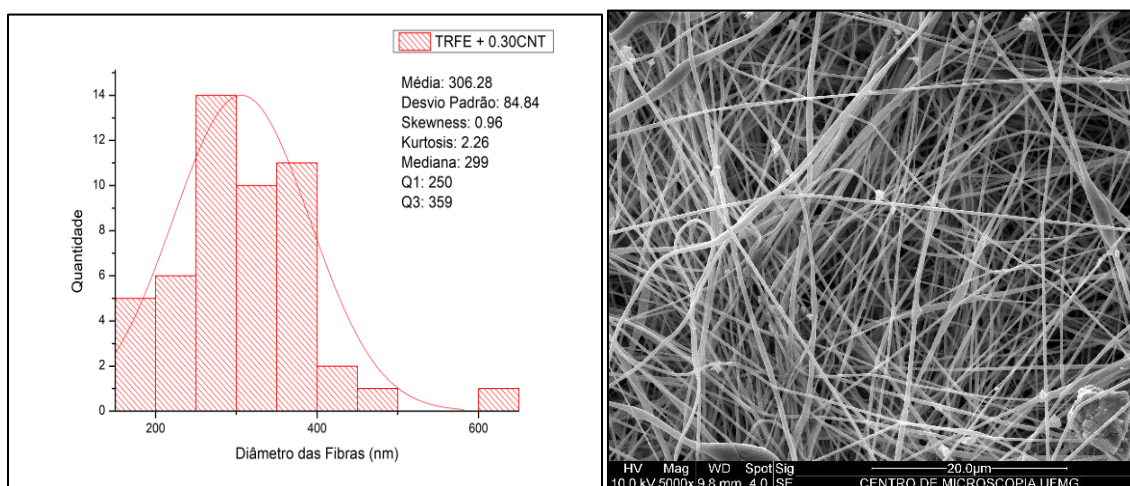


FIGURA 37 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

A nanomembranas de PVdF TrFE, no qual a solução polimérica foi dopada com 0,60 % de CNT não funcionalizado apresentou fibras com diâmetros ainda menores, 53,71% menor que o diâmetro médio das fibras TrFE Puro, como indicado no histograma e na imagem de MEV da FIG 38. Porém, conforme discutido anteriormente, para as nanomembranas dopadas com alta concentração de CNT observa-se um aumento de *beads* e a presença de aglomerados nas fibras, devido ao aumento da concentração de nanotubo de carbono gerar uma descontinuidade do fluxo durante o processo de eletrofiação.

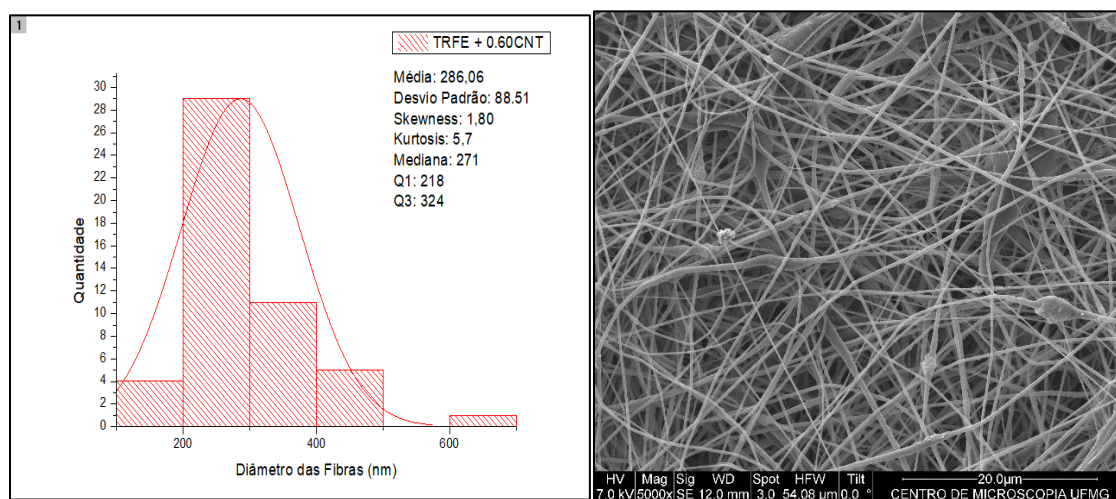


FIGURA 38 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Para a nanomembrana PVdF TrFE 12% + 0,15 CNT + SDBS, cuja solução polimérica foi dopada com nanotubos de carbono funcionalizados, o diâmetro médio das fibras diminuiu 55,94% quando comparado ao diâmetro médio das fibras de TrFe sem CNT, conforme mostrado na FIG 39. Com a adição de nanotubos de carbono funcionalizados à solução polimérica, houve um aumento da condutividade elétrica, uma diminuição da tensão superficial da solução e uma maior força de estiramento gerada pelo campo elétrico durante o processo de *electrospinning*, que foi capaz de gerar fibras com um diâmetro menor.

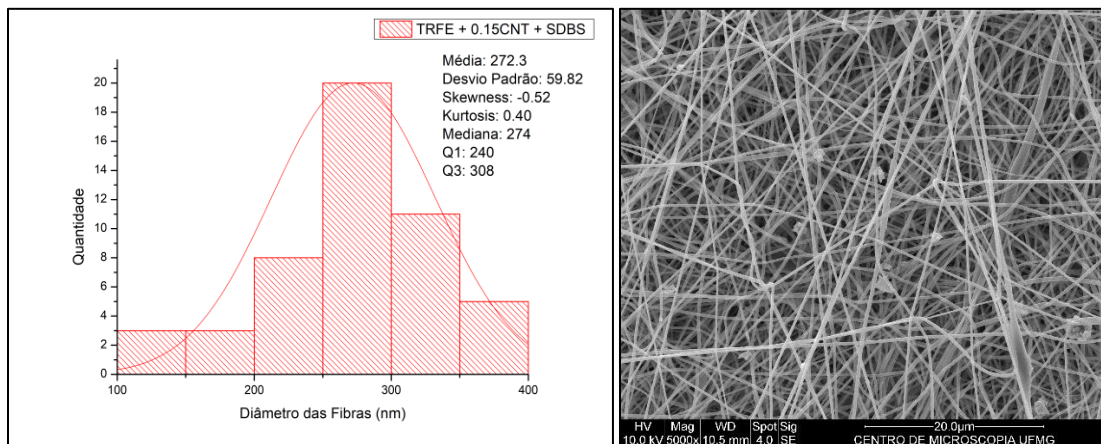


FIGURA 39 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

A amostra de PVdF TrFE 12% + 0,30 CNT + SDBS apresentou uma diminuição de 64,08% do diâmetro médio das fibras comparado à nanomembrana do grupo controle sem adição de CNT (FIG 40). Conforme foi visto nos resultados anteriores, a adição do surfactante promove uma melhor dispersão do nanotubo de carbono na solução polimérica, e diminui a tensão superficial da amostra, gerando, portanto, fibras com diâmetros menores, mais homogêneas, e com menor quantidade de *beads* e aglomerados.

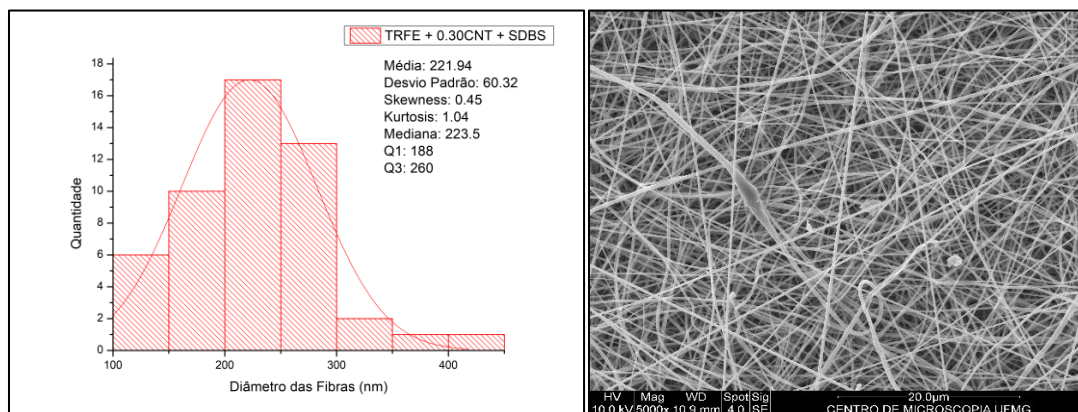


FIGURA 40 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Para a amostra de PVdF TrFE 12% + 0,60 CNT + SDBS, conforme mostrado na FIG 41, formou-se fios ainda menores, mais emaranhados e homogêneos, o que permite inferir que, com o aumento da concentração de CNT a condutividade da solução aumentou, e que a funcionalização com o surfactante SDBS promoveu melhor dispersão das nanoestruturas na solução polimérica, estabilizando o fluxo e gerando fios com diâmetros menores.

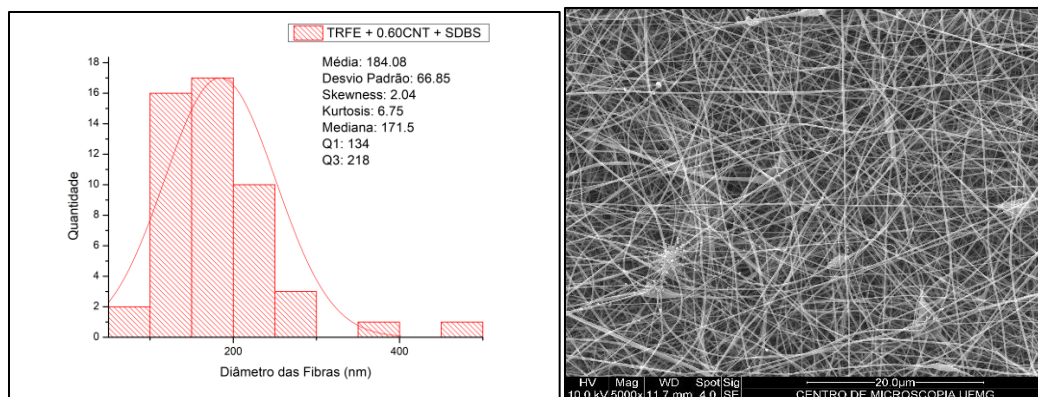


FIGURA 41 - Histograma e imagem obtida por MEV da nanomembrana de PVdF TrFE 12%+ 0,60% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

No GRA 01 são mostrados os diâmetros médios obtidos para as nanomembranas poliméricas de HFP e TrFE, dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizado e funcionalizado, em nanômetros. Nota-se que o diâmetro médio das fibras diminui com o aumento da concentração de nanotubo de carbono, devido a um maior estiramento do fio durante o processo de electrospinning. Porém, a dopagem das soluções poliméricas com altas concentrações de CNT causa a saturação da solução e a dispersão das nanoestruturas não ocorre de forma homogênea, resultando em aglomerados e beads indesejáveis nos fios. A funcionalização do nanotubo com o surfactante SDBS promove uma melhor dispersão do CNT na solução polimérica, e observa-se ainda uma diminuição da tensão superficial da solução, que gera um fluxo constante durante o *electrospinning*, sem o entupimento da agulha e permite a formação de fibras com diâmetros menores, e com menor quantidade de beads.

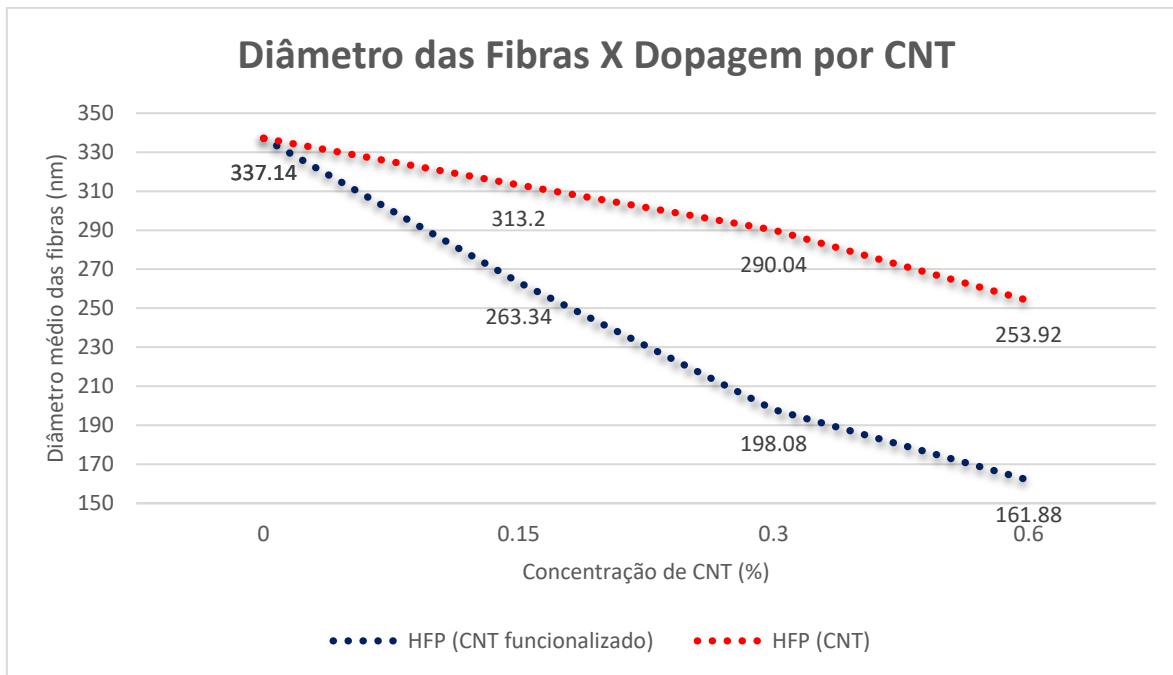


GRÁFICO 01 – Representação gráfica dos diâmetros médios obtidos para as nanomembranas poliméricas de HFP e TrFE, dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizado e funcionalizado.

Para avaliar o processo de síntese das nanomembranas, analisou-se os valores de desvio padrão de cada amostra, pois, uma grande variação poderia representar uma baixa qualidade no processo. No GRA 02 são mostrados os valores obtidos para os grupos de teste 2 (CNT não funcionalizado) e 3 (CNT funcionalizado). Uma vez que os valores de desvio padrão estão bem próximos, quando comparado as amostras de um mesmo grupo de teste, pode-se inferir que o processo de síntese teve características e parâmetros bem similares para todos eles.

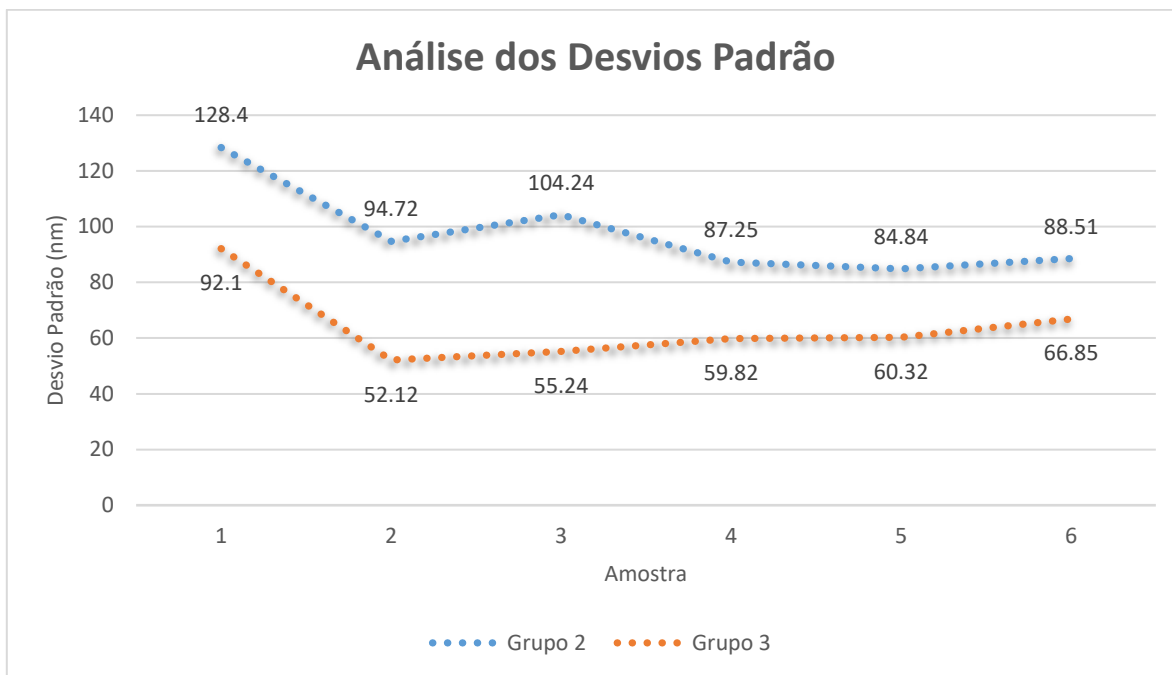


GRÁFICO 02 - Valores de desvio padrão obtidos para os grupos de teste 2 (CNT não funcionalizado) e 3 (CNT funcionalizado).

5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada a fim de identificar e quantificar a fase beta presente nas nanomembranas de PVdF HFP e TrFE. A análise por espectroscopia de infravermelho permite a observação das características estruturais das fibras, bem como das ligações moleculares formadas e das fases presentes no composto. Os espectros obtidos para as nanomembranas de PVdF HFP Puro e para as fibras de PVdF TrFE Puro são apresentados na FIG 43 e 44, sendo as bandas típicas do espectro FTIR para o PVdF relacionadas na TAB 05.

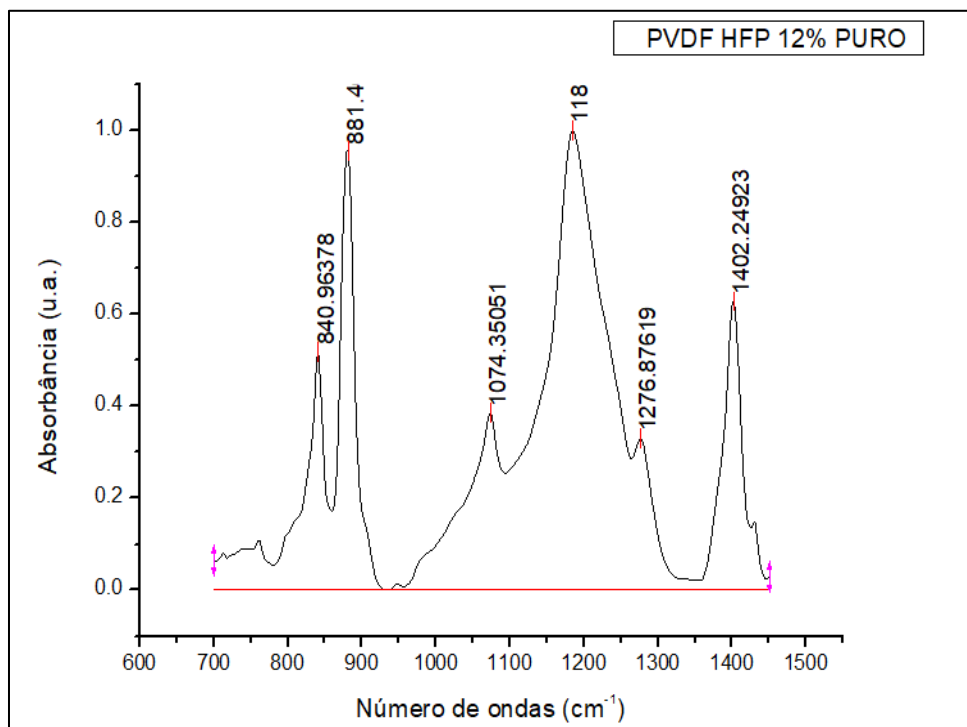


FIGURA 42 - FTIR para o PVdF HFP 12% Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

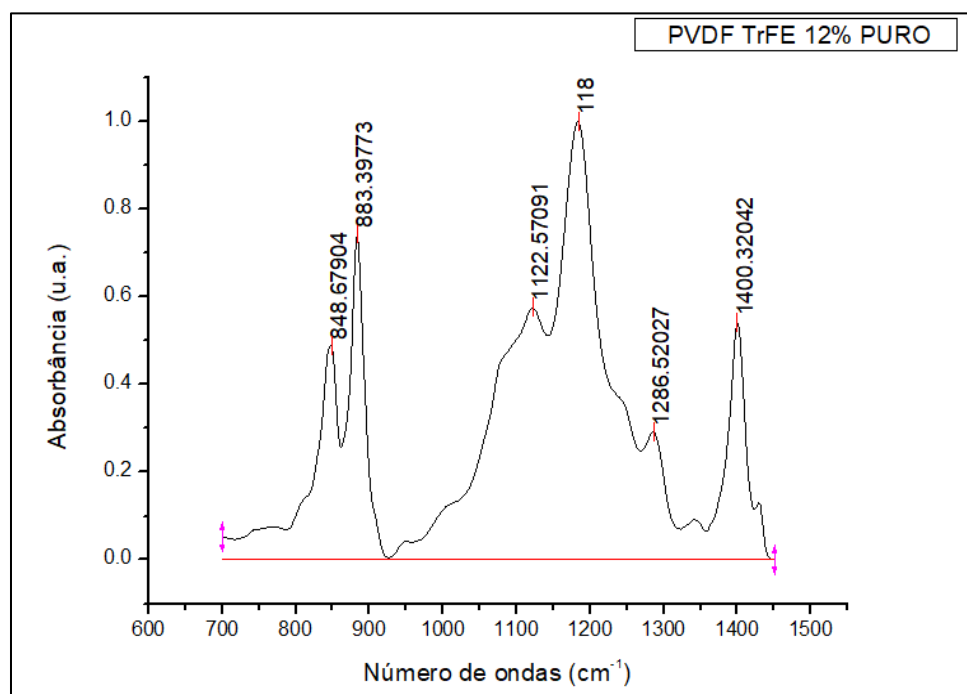


FIGURA 43 - FTIR para o PVdF TrFE 12% Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

TABELA 05 - Banda de absorção no FTIR para o PVdF.

Bandas (cm ⁻¹)	Fases Características
872 1182 1402	Fase Amorfa
511 840 1074 1276 1286	Fase β
408 532 614 766 795 855 976	Fase α
776 812 835 882 1177 1207	Fase γ

FONTE: CUI et al., 2015.

A análise qualitativa dos espectros de PVdF HFP e TrFE permitiu identificar a fase amorfa dos copolímeros, cujas bandas de absorção características no infravermelho são em torno de 1402 cm⁻¹, referentes à ligação C-F e em 1182 cm⁻¹ às ligações C-C (NASCIMENTO, 2015). A fase β do PVdF HFP é evidenciada nas amostras pelas bandas de absorção em 840, 1074, 1276 cm⁻¹ e a fase polar gama identificada pela banda de absorção acentuada em torno de

882 cm^{-1} . Para o PVdF TrFE não foi possível identificar a banda de absorção em 1074 cm^{-1} e o pico de 840 cm^{-1} apresentou um pequeno deslocamento para a direita. Contudo, foi possível observar nos espectros de TrFE, conforme mostrado na FIG 44 para as amostras de PVdF TrFE 0,15CNT+SDBS e PVdF TrFE 0,15 CNT, um pico de baixa intensidade em torno de 1286 cm^{-1} , característico de fase β , não identificado nos espectros de PVdF HFP (FIG. 45). Em nenhum dos espectros observou-se picos correspondentes a fase α , o que permite inferir que o estiramento da solução polimérica no electrospinning, foi forte o suficiente para induzir a transição da fase α para fase β , resultando exclusivamente na fase β .

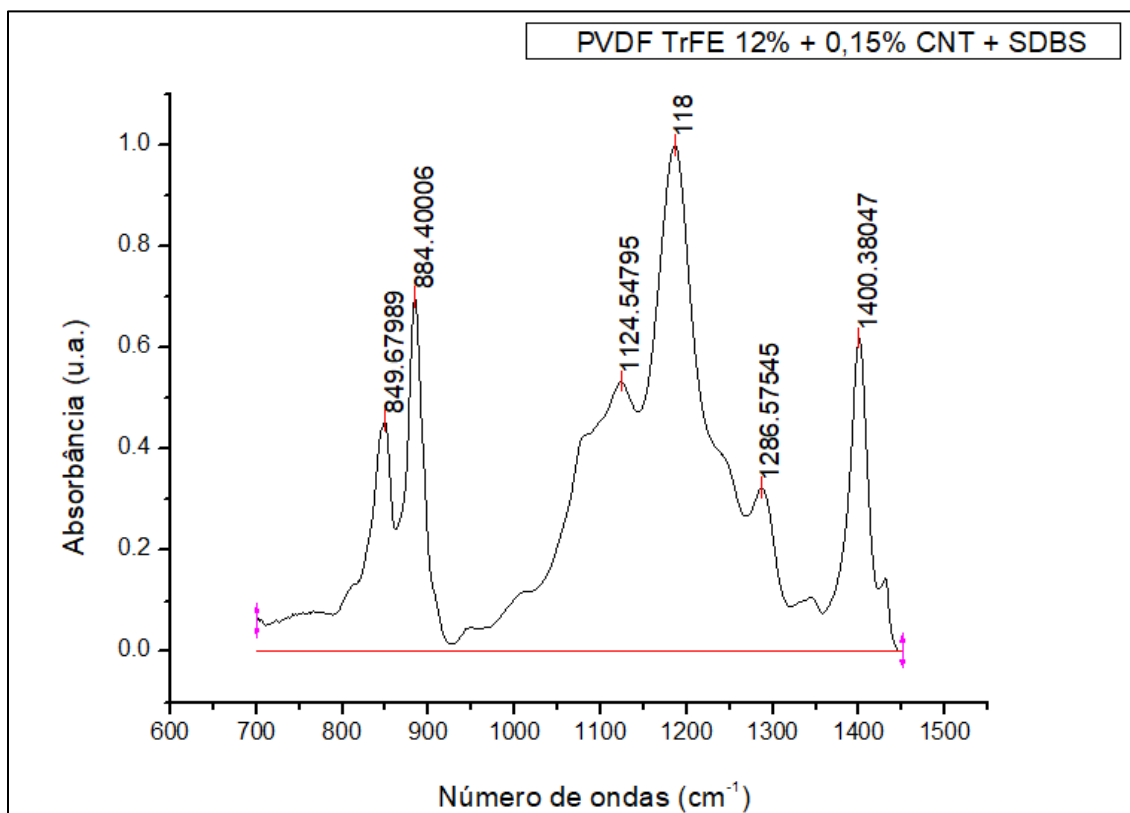


FIGURA 44 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

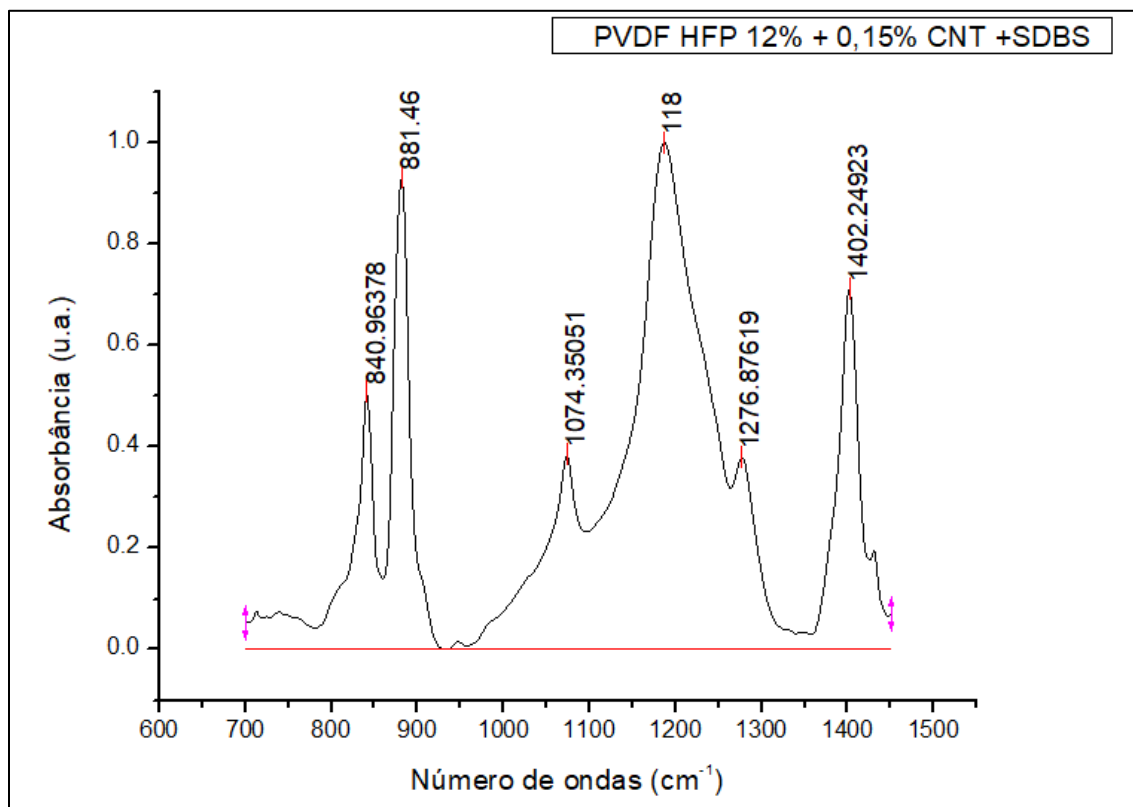


FIGURA 45 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

Para quantificar a fase cristalina β presentes nas nanomembranas a EQ 10 foi utilizada, baseando-se nos fundamentos da lei de Lambert-Beer e nos valores de absorvância em 766 e 840 cm^{-1} . A porcentagem de fase β obtida é apresentada na TAB 6 e 7.

TABELA 06 - Concentração de fase β obtida nas amostras de PVDF HFP.

PVDF HFP	FASE BETA
PVDF HFP 12% PURO	0,834601
PVDF HFP 12% + 0,15% CNT	0,753807
PVDF HFP 12% + 0,30% CNT	0,693478
PVDF HFP 12% + 0,60% CNT	0,643863
PVDF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS	0,874656
PVDF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS	0,839652
PVDF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS	0,787276

FONTE - Elaborada pelo autor.

TABELA 07 - Concentração de fase β obtida nas amostras de PVDF TrFE.

PVDF TRFE	FASE BETA
PVDF TRFE 12% PURO	0,825399
PVDF TRFE 12% + 0,15% CNT	0,702242
PVDF TRFE 12% + 0,30% CNT	0,597703
PVDF TRFE 12% + 0,60% CNT	0,573718
PVDF TRFE 12% + 0,15% CNT + SDBS	0,783962
PVDF TRFE 12% + 0,30% CNT + SDBS	0,761824
PVDF TRFE 12% + 0,60% CNT + SDBS	0,660699

FONTE - Elaborada pelo autor.

Uma vez que a quantidade de fase β presente em filmes de PVdF processados sem estiramento é de aproximadamente 43%, a transição da fase α para fase β a partir da técnica de *electrospinning* foi efetiva e permitiu aumentar consideravelmente a concentração de fase β nas fibras, aumentando consequentemente o efeito piezoelétrico do material (MOHAMMADI *et al.*, 2007).

A nanomembrana de PVdF HFP dopada com 0,15% de nanotubo de carbono funcionalizado com SDBS apresentou o melhor resultado, sugerindo a eficácia da adição de CNT funcionalizado, em pequenas quantidades, na formação de fase β . A funcionalização do nanotubo de carbono com SDBS garantiu uma melhor dispersão das nanoestruturas na solução polimérica, garantindo maior formação da fase cristalina. As fibras dopadas com nanotubo de carbono não funcionalizado apresentou um maior teor de beads e aglomerados de CNT na superfície das nanomembranas de PVdF, o que explica a menor formação da fase β . Embora a formação de fase β para as fibras produzidas com o copolímero PVdF TrFE tenha sido menor quando comparado ao copolímero PVdF HFP, já esperava-se esse resultado após verificar a alta viscosidade da solução polimérica e a dificuldade de deposição das fibras durante a síntese das nanomembranas por electrospinning.

5.3 Difração de Raio X (DRX)

A análise por Difração de Raio X (DRX) foi realizada a fim de investigar a cristalinidade das nanomembranas poliméricas produzidas. Por meio da técnica de DRX é possível identificar o tamanho e a geometria da célula unitária através das posições angulares dos picos, determinar as orientações cristalográficas de monocristais, identificar qualitativamente e quantitativamente estruturas químicas e determinar tensões residuais presentes na amostra (Callister Jr., 1940). Durante a análise considerou-se possíveis alterações nas estruturas cristalinas relacionadas ao processamento e à presença de novos grupos químicos, devido a dopagem das soluções poliméricas com nanotubos de carbono. Uma análise qualitativa dos difratogramas foi feita comparando os picos observados experimentalmente com os picos teóricos, citados por Martins *et al.* (2014), conforme mostrado na TAB 8. Observa-se um deslocamento sutil no ângulo 2θ para direita, causado possivelmente pela diminuição do espaço entre as fibras (DA SILVA, 2012).

TABELA 08 - Picos teóricos e experimentais obtidos para as fases cristalinas do PVDF.

	2 θ teórico	2 θ experimental
α -PVDF	17,66°	17,67°
	18,3°	18,31°
	19,90°	19,91°
	26,56°	26,57°
β -PVDF	20,26°	20,27°
γ -PVDF	18,5°	18,51°
	19,2°	19,21°
	20,04°	20,05°

FONTE - Adaptado de Martins *et al.*, 2014.

Os espectros foram varridos a uma variação de 2θ no intervalo de 5° a 40° , conforme mostrado nas FIG 46 e 47. Não foi feita a retirada de ruído para não perder nenhum detalhe dos difratogramas, porém, como os picos cristalinos do PVdF encontram-se entre $17,1^\circ$ a $27,1^\circ$, a análise restringiu-se a esta faixa. Verificou-se que todas as nanomembranas produzidas utilizando o PVdF HFP e PVdF TrFE apresentam o pico em $2\theta = 20,27^\circ$, referente à fase β do PVdF, e aos planos (110) e (200). Os picos em $2\theta = 17,67^\circ$ referente ao plano cristalino (100), $2\theta = 18,31^\circ$ associado ao plano cristalino (020), $19,91^\circ$ referente ao plano cristalino (110) e $26,57^\circ$ associado ao plano (021), são picos característicos da fase alfa e também são identificados em todas as amostras. Observa-se ainda um baixo pico em $2\theta = 18,51^\circ$ referente ao plano cristalino (020), um pico acentuado em $2\theta = 19,21^\circ$ associado ao plano (002) e um pico em $2\theta = 20,05^\circ$ referente ao plano cristalino (110), que podem ser atribuídos à fase gama.

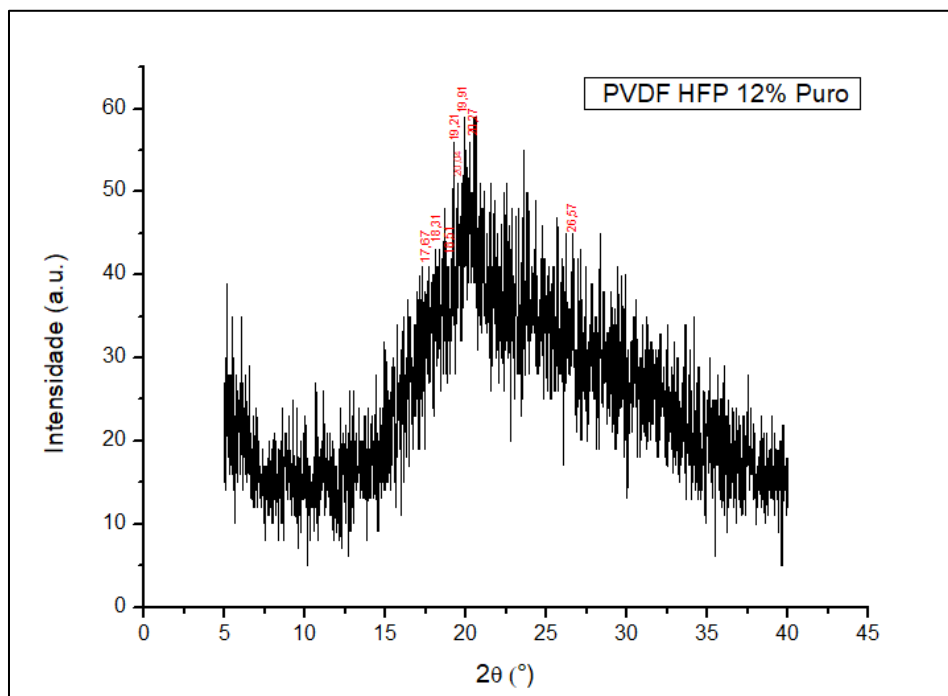


FIGURA 46 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% PURO.
FONTE - Elaborada pelo autor.

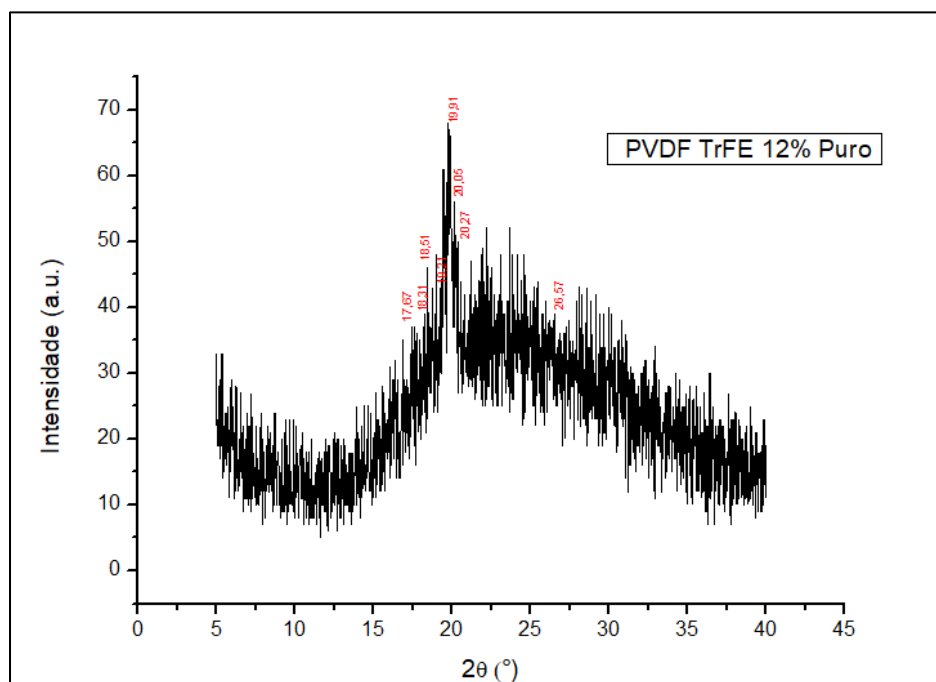


FIGURA 47 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVDF TrFE 12% PURO.
FONTE - Elaborada pelo autor.

A partir da técnica de difração de raio X é possível quantificar a porcentagem de cristalinidade e a intensidade de fase β das amostras produzidas. A porcentagem de cristalinidade foi determinada utilizando a EQ 6, e o cálculo da intensidade de fase β obtido a partir da EQ 7, detalhadas anteriormente na Metodologia. Os resultados obtidos para as nanomembranas de PVdF HFP são apresentados na TAB 9. Ao comparar o teor de cristalinidade obtido da amostra PVdF HFP Puro com as nanomembranas dopadas com CNT, verifica-se que a adição de nanotubos de carbono foi efetiva no aumento da cristalinidade para a maioria das amostras, no qual destaca-se a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS, cujo grau de cristalinidade estimado foi superior à cristalinidade teórica de 35 a 70% do PVdF. As nanomembranas de PVdF HFP Puro, com adição de 0,15%, 0,30% e 0,60% de CNT não funcionalizado e com adição de 0,60% de nanotubo de carbono funcionalizado, apresentaram um grau de cristalinidade abaixo do esperado, possivelmente devido a um desajuste dos parâmetros de solução ter dificultado a formação de fases cristalinas.

TABELA 09 - Grau de cristalinidade e intensidade de fase β para as fibras produzidas com PVdF HFP.

PVDF HFP	Grau de cristalinidade	Intensidade fase β
PVdF HFP 12% PURO	23,84%	0,19
PVdF HFP 12% + 0,15% CNT	23,78%	0,19
PVdF HFP 12% + 0,30% CNT	32,04%	0,17
PVdF HFP 12% + 0,60% CNT	24,82%	0,18
PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS	61,86%	0,17
PVdF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS	92,18%	0,22
PVdF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS	23,94%	0,16

FONTE - Elaborada pelo autor.

Nota-se que os valores de intensidade da fase β para as nanomembranas produzidas com o copolímero PVdF HFP foram próximos, e que conforme esperado pelo alto grau de cristalinidade, a nanomembrana PVdF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS apresentou picos mais intensos de fase beta, quando comparado às fibras de PVdF HFP Puro, sugerindo que a dopagem com 0,30% de CNT funcionalizado promoveu um aumento da condutividade da solução polimérica e foi capaz de gerar um maior estiramento do fio durante o processo de electrospinning, alterando neste processo a conformação das cadeias e induzindo a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Na TAB 10 é mostrado o grau de cristalinidade e a intensidade de fase β obtidos para as amostras de PVdF TrFE. Devido a propriedade ferroelétrica do copolímero PVdF TrFE a maioria das amostras desse grupo apresentaram um grau de cristalinidade bem próximo ao teórico. Observa-se um aumento da cristalinidade e da intensidade de fase β após a dopagem da solução polimérica com nanotubo de carbono, exceto para as amostras PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT e PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT+ SDBS, nas quais a formação de *beads* e aglomerados foi acentuada, favorecendo a formação de estruturas amorfas.

TABELA 10 - Grau de cristalinidade e intensidade de fase β para as fibras produzidas com PVdF TrFE.

PVDF TrFE	Grau de cristalinidade	Intensidade fase β
PVdF TrFE 12% PURO	31,92%	0,20
PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT	33,58%	0,22
PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT	49,58%	0,22
PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT	12,14%	0,19
PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS	52,33%	0,25
PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT + SDBS	37,91%	0,22
PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT + SDBS	13,20%	0,21

FONTE - Elaborada pelo autor.

5.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise térmica do material a partir da técnica de DSC foi empregada para estimar o grau de cristalinidade das amostras do grupo controle e comparar os resultados obtidos com as análises de DRX. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento, procedeu-se à eliminação da história térmica do material no primeiro ciclo e análise das nanomembranas foi feita a partir do segundo aquecimento. Nas FIGs 48 e 49 são mostradas as curvas de DSC obtidas para as nanomembranas de PVdF HFP e PVdF TrFE sem adição de CNT. Observa-se que o pico endotérmico formado para as amostras produzidas a partir do copolímero PVdF TrFE foi mais acentuado, porém os resultados obtidos para as fibras sintetizadas com PVdF HFP apresentam um pico mais largo, característico na formação de diferentes cristais. Nascimento (2015) compara em seu trabalho as curvas de DSC de uma amostra de PVdF obtida por *electrospinning* e uma amostra de PVdF em pó, no qual foi possível observar um pico endotérmico bem menos acentuado para as fibras eletrofiadas, devido a formação da fase β durante o processo de eletrofição.

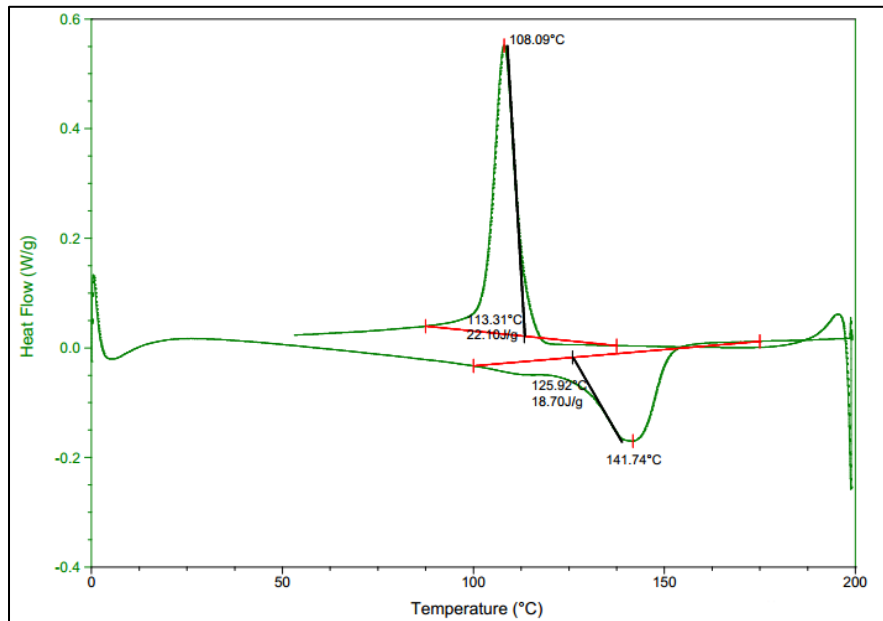


FIGURA 48 - Curva de DSC da nanomembrana de PVdF HFP 12% Puro.

FONTE – Elaborada pelo autor.

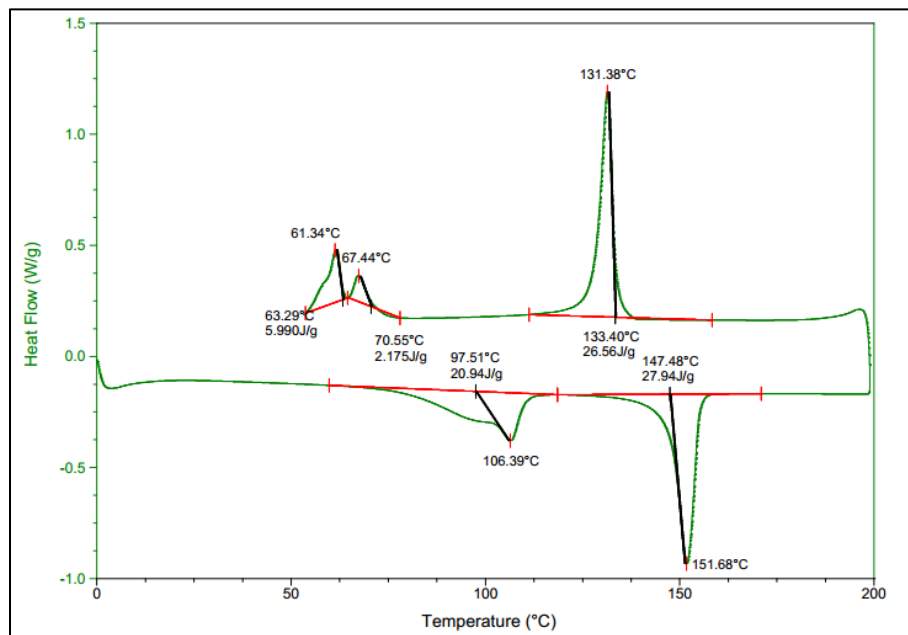


FIGURA 49 - Curva de DSC da nanomembrana de PVdF TrFE 12% Puro.

FONTE – Elaborada pelo autor.

Os picos endotérmicos das nanomembranas dopadas com CNT apresentam um alargamento ainda maior, conforme mostrado na FIG 50, devido a incorporação de nanotubo de carbono na superfície da fibra (NASCIMENTO, 2015).

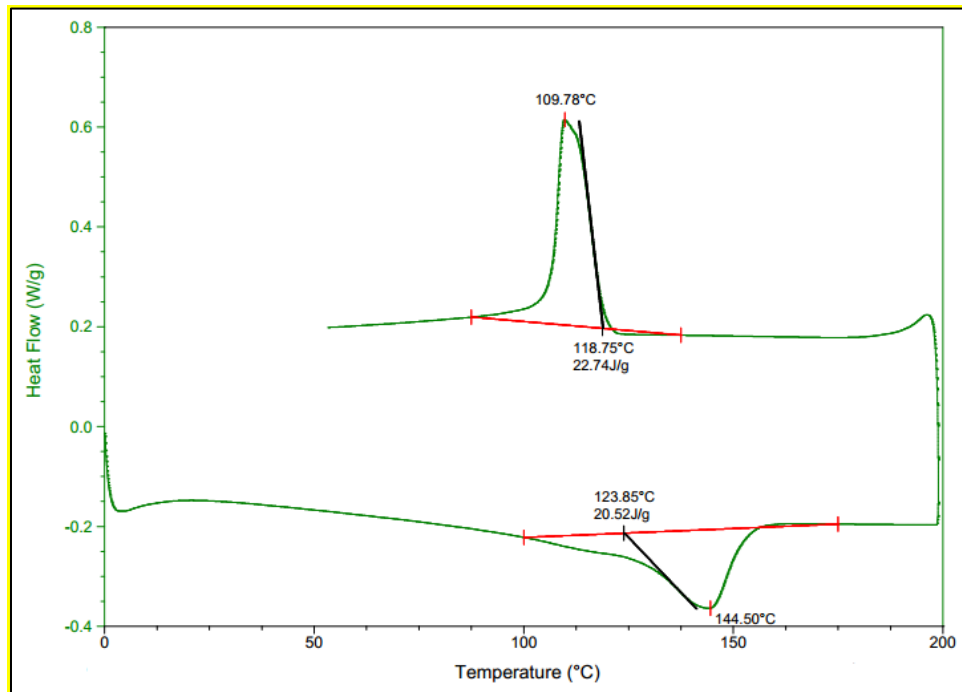


FIGURA 50 - Curva de DSC da nanomembrana de PVDF HFP 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

A entalpia obtida pela área do gráfico, selecionando o pico do aquecimento (endo), bem como a temperatura de cristalização e temperatura de fusão são apresentados na TAB 11. Verifica-se um aumento da temperatura de cristalização (T_c) para as soluções poliméricas dopadas com nanotubo de carbono, o que sugere que o CNT atua como agente de nucleação, promovendo a cristalização heterogênea (TSONOS et., al 2015).

TABELA 11 - Temperatura de cristalização, temperatura de fusão e entalpia obtidos a partir das curvas de DSC para as nanomembranas de PVdF HFP e TrFE.

Amostras	T_c [°C]	T_f[°C]	ΔH_m J/g	Grau de Cristalinidade
PVdF HFP Puro	108,09	141,74	18,70	17,89%
PVdF HFP + 0,15 CNT + SDBS	118,02	145,06	19,95	19,09%
PVdF HFP + 0,15 CNT	109,78	144,50	20,52	19,64%
PVdF TrFE Puro	131,38	151,68	27,94	26,74%
PVdF TrFE + 0,15 CNT	131,81	152,10	26,04	24,92%
PVdF TrFE + 0,15 CNT + SDBS	136,19	151,78	28,06	26,85%

FONTE - Elaborada pelo autor.

O grau de cristalinidade obtido para as nanomembranas de PVdF HFP Puro e PVdF TrFE Puro a partir da técnica de DSC foram 17,89% e 26,74% respectivamente, enquanto que pela técnica de DRX, obteve-se um grau de cristalização de 23,84 e 31,92%. A variação dos valores de cristalinidade obtidos ocorre devido a análise de DSC incluir a região de interfase cristal-amorfo (ABREU, 2012). De acordo com Gregorio (1993), a entalpia de fusão da região de interfase pode ser visualizada no começo do endoterma, e apresenta cadeias menos organizadas e mais fracas que as cadeias da fase cristalina. Os autores Tsonos *et. al* (2015) sugerem que a técnica DSC seja utilizada como uma análise complementar ao FTIR e DRX, uma vez que os defeitos cristalinos influenciam nos resultados obtidos por essa técnica.

5.5 Caracterização da Hidrofobicidade

A hidrofobicidade das nanomembranas foi avaliada através do ângulo de contato formado ao aplicar-se uma gota d'água na superfície das fibras. Segundo Furmidge (1962), um material hidrofílico exibe um ângulo de contato (CA) $\theta < 90^\circ$, e os materiais hidrofóbicos apresentam um ângulo de contato com a gota d'água entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$. Quando o material exibe um ângulo de contato (CA) igual ou superior a 150° , este é classificado como superhidrofóbico,

e pode repelir a gotícula de água completamente (ZHAI *et al.*, 2004). Na TAB 12 são apresentados os ângulos de contato (CA) obtidos para as nanomembranas de PVdF HFP.

TABELA 12 - Ângulo de contato para as amostras de PVdF HFP.

Amostras	Ângulo de Contato
PVdF HFP PURO	124,76
PVdF HFP 0,15% CNT	134,21
PVdF HFP 0,30% CNT	157,68
PVdF HFP 0,60% CNT	148,74
PVdF HFP 0,15% CNT + SDBS	126,17
PVdF HFP 0,30% CNT + SDBS	111,02
PVdF HFP 0,60% CNT + SDBS	40,40

FONTE - Elaborada pelo autor.

Verifica-se que a maioria das nanomembranas produzidas apresentam um caráter hidrofóbico, devido à baixa energia superficial do PVdF (MENEZES, 2017) e pela técnica de electrospinning garantir um maior ângulo de contato da superfície das nanomembranas com a molécula de água. Lalia *et al.*, (2013) destaca em seu trabalho o caráter hidrofóbico das fibras de PVdF HFP produzidas utilizando a técnica de electrospinning associada a pressagem à quente, pela obtenção de um ângulo de contato de 125°, um valor bem próximo ao obtido para a nanomembrana do grupo controle, sem adição de nanotubo (124,76°). Francis *et al.* (2014) compara em seu trabalho a hidrofobicidade de membranas de PVdF produzidas a partir da técnica de electrospinning e preparadas por fiação por jato úmido. Para a membrana de fibra oca preparada por fiação de jato úmido o ângulo de contato obtido foi de 92°, e para a membrana produzida por electrospinning obteve-se um ângulo de 140°, indicando, portanto, que a técnica de eletrofiação induz a síntese de fibras mais hidrofóbicas. Isso ocorre devido a técnica de eletrofiação promover um aumento da área superficial, diminuindo assim o trabalho de adesão entre líquido e sólido, e permitindo um aumento significativo no ângulo de contato das nanomembranas quando comparadas às nanomembranas produzidas por outras técnicas (ZARADOSNY, 2013). Além disso, segundo Ma *et al.* (2016), através da técnica de electrospinning é possível controlar a porosidade das

fibras, característica que influencia na tensão superficial da superfície, e conseqüentemente na hidrofobicidade/hidrofilicidade do material.

A adição de nanotubos de carbono não funcionalizados na solução polimérica gerou um aumento do ângulo de contato entre as fibras e a gota d'água, devido à grande área superficial dos materiais nanoestruturados promover um aumento da rugosidade e conseqüentemente uma maior hidrofobicidade (SHANG *et al.*, 2005). Na FIG 51 é mostrado a imagem obtida por MEV e registrada durante a medição do ângulo de contato para a nanomembrana de PVdF HFP dopada com 30% de nanotubo de carbono. O ângulo de contato obtido foi de $157,68^\circ$, o que indica um caráter superhidrofóbico gerado pelo aumento da porosidade das fibras.

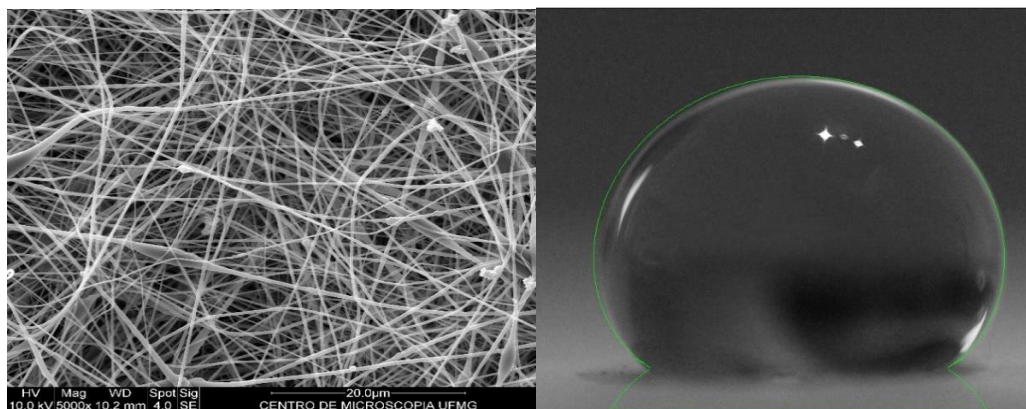


FIGURA 51 - (a) Imagem obtida por MEV. (b) ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0.3% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

A nanomembrana dopada com alta concentração de nanotubo de carbono funcionalizado (0,60% CNT + SDBS) por exemplo, foi considerada hidrofílica, devido ao ângulo de contato menor que 90° . Segundo Menezes (2017), a adição de SDBS reduz a tensão superficial das fibras durante o processo de eletrofiação, diminuindo conseqüentemente o ângulo de contato.

Na TAB 13 são apresentados os ângulos de contato (CA) obtidos para as nanomembranas de PVdF TrFE. A nanomembrana PVdF TrFE com adição de 0,15% de CNT apresentou caráter superhidrofóbico, uma vez que o ângulo de contato exibido foi de 165°. Segundo Yoshimitsu *et al.*, (2002), o caráter superhidrofóbico pode ser obtido pela rugosidade superficial adequada, associada à baixa energia superficial das moléculas.

TABELA 13 - Ângulo de contato para as amostras de PVdF TrFE.

Amostras	Ângulo de Contato
PVdF TrFE PURO	141,09
PVdF TrFE 0,15% CNT	165
PVdF TrFE 0,30% CNT	135,40
PVdF TrFE 0,60% CNT	138,11
PVdF TrFE 0,15% CNT + SDBS	129,87
PVdF TrFE 0,30% CNT + SDBS	103,55
PVdF TrFE 0,60% CNT + SDBS	15,2

FONTE - Elaborada pelo autor.

A maioria das nanomembranas dopadas com nanotubo de carbono exibiram comportamento hidrofóbico porém, o ângulo de contato obtido foi menor quando comparado ao ângulo de contato para a nanomebrana PVdF TrFE Puro, possivelmente devido ao aumento da viscosidade da solução polimérica ter ocasionado uma diminuição da área superficial e conseqüentemente da hidrofobicidade. Verifica-se a partir da FIG 52, o caráter hidrofílico da nanomembrana PVdF TrFE 0,60% CNT + SDBS, ocasionado possivelmente pela presença de aglomerados e beads nas fibras diminuir a quantidade de ar que fica retido entre os vazios das fibras, capaz de suportar a gota d'água (MENEZES, 2017).

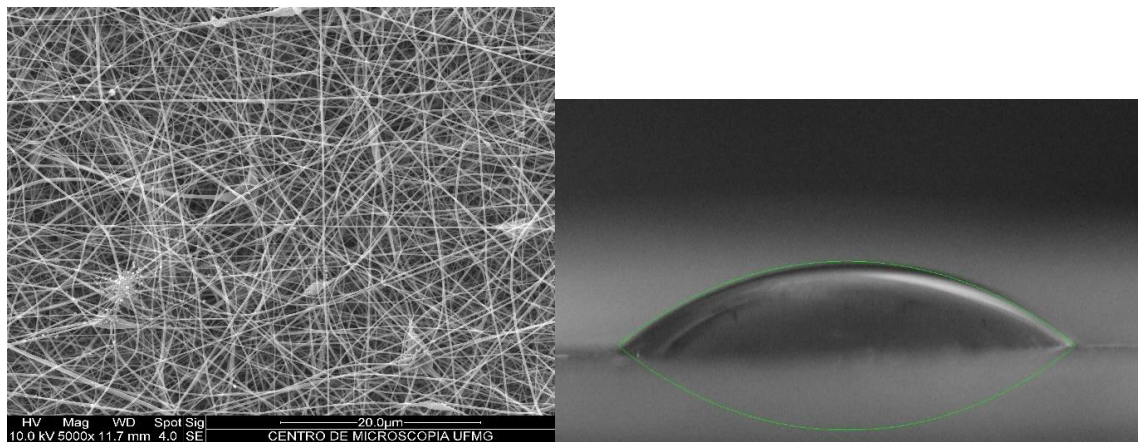


FIGURA 52 - (a) Imagem obtida por MEV. (b) ângulo de contato PVdF TrFE 12% + 0.6% CNT+SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

6. CONCLUSÃO

A técnica de *electrospinning* foi utilizada para síntese de nanomembranas poliméricas piezoelétricas. A cristalinidade das amostras e a influência da adição de nanotubo de carbono (CNT) na nucleação da fase piezoelétrica foram analisadas por meio de diferentes técnicas de caracterização. Foram utilizados dois tipos de copolímeros, o PVdF HFP e o PVdF TrFE, e os solventes DMF/Acetona.

A caracterização morfológica das nanomembranas obtidas pelo ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que o aumento da concentração de nanotubo de carbono produz fibras com diâmetros médios menores. Tal fato pode ser devido ao aumento da condutividade na solução aumentar o campo elétrico durante o processo de eletrofiação, gerando um maior estiramento do fio, alterando neste processo a conformação das cadeias poliméricas e induzindo a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$. No entanto a adição de altas concentrações de CNT altera a morfologia das fibras, sugerindo um limite de 0,30% de CNT para a obtenção de fibras com menor teor de *beads*. As nanomembranas dopadas com nanotubos de carbono funcionalizados apresentam melhores resultados tanto para a diminuição do diâmetro médio, como para a diminuição de *beads* e aglomerados, devido à presença do surfactante promover melhor dispersão das nanoestruturas na solução polimérica, e diminuir a tensão superficial da solução, gerando um fluxo constante durante o processo de *electrospinning*, sem o entupimento da agulha.

A partir da análise estrutural pela técnica de FTIR foi possível observar que o estiramento da solução polimérica no *electrospinning* foi forte o suficiente para induzir a transição da fase α para fase β , já que não se observa picos de fase alfa nos gráficos de FTIR, promovendo um aumento da concentração de fase beta, principalmente para as nanomembranas de PVDF HFP dopada com 0,15% de CNT funcionalizado, e aumentando conseqüentemente o efeito piezoelétrico do material.

Os resultados obtidos na difração de raios-X indicaram um maior grau de cristalinidade para as nanofibras de PVdF HFP com adição de 0,15% e 0,30 % CNT funcionalizados. Além disso, a partir da técnica de DRX foi possível calcular a intensidade da fase β , no qual foram obtidos valores bem próximos, mas com picos de fase beta mais intensos para a nanomembrana PVDF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS comparado às fibras de PVDF HFP Puro, sugerindo que a dopagem CNT funcionalizado promoveu um aumento da condutividade da solução polimérica, conforme mostrado nas análises morfológicas das fibras. Notou-se ainda que a maioria das fibras produzidas com PVdF TrFE apresentaram um grau de cristalinidade bem próximo ao teórico, possivelmente pela propriedade ferroelétrica deste copolímero promover um aumento da cristalinidade.

Os resultados obtidos no DSC indicam um aumento da temperatura de cristalização para as soluções poliméricas dopadas com nanotubo de carbono, devido ao CNT agir como agentes de nucleação, promovendo a cristalização heterogênea. O grau de cristalinidade obtido a partir da técnica de DSC difere dos resultados obtidos a partir da técnica de DRX, possivelmente devido à análise de DSC incluir a região de interfase cristal-amorfo. Apesar dos resultados imprecisos de cristalinidade, a técnica DSC pode ser utilizada como uma análise complementar ao FTIR e DRX.

Os testes de hidrofobicidade mostraram que a técnica de *electrospinning* permite o controle da porosidade das fibras, e promove um aumento da área superficial, gerando conseqüentemente um aumento significativo no ângulo de contato das nanomembranas quando comparadas às nanomembranas produzidas por outras técnicas. Houve um aumento da hidrofobicidade para a maioria das nanomembranas dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizado, observando um caráter superhidrofóbico para as nanomembranas PVDF HFP 0,30% CNT e PVdF TrFE 0,15% CNT. Verificou-se menores índices de hidrofobicidade para as nanomembranas dopadas com CNT funcionalizado, sugerindo que o surfactante SDBS aumenta o caráter hidrofílico das fibras.

Apesar das fibras de TrFE dopadas com 0,15% de CNT funcionalizado apresentar um aumento no grau de cristalinidade, verificado tanto pela técnica de DRX quanto pela técnica

de DSC, a concentração de fase β por FTIR não aumentou, devido à alta viscosidade da solução polimérica limitar o estiramento dos fios, e conseqüentemente diminuir a indução da fase alfa para a beta. Conclui-se que para o copolímero HFP os parâmetros operacionais foram adequados, mas que para o copolímero TrFE é necessário ajustar os parâmetros da solução e os parâmetros ambientais, para a obtenção de fibras mais estiradas.

Finalmente, a síntese de nanomembranas de PVdF HFP e TrFE a uma concentração de 12%, utilizando o equipamento de eletrofiação a uma vazão de 0,9 ml/h e 15kV promove a formação de fibras porosas, com características hidrofóbicas. A ferroeletricidade do copolímero PVdF TrFE influencia no grau de cristalinidade da amostra, e a adição de nanotubos de carbono em pequenas concentrações, além de ser capaz de aumentar a condutividade da solução e o estiramento das fibras para uma maior indução da fase cristalina beta, atua como agente nucleante, aumentando o grau de cristalização das amostras.

Como sugestão para trabalhos futuros destaca-se:

- Estudar a influência da diminuição de concentração do polímero na cristalinidade das nanomembranas;
- Medir a condutividade elétrica das nanomembranas;
- Avaliar a piezoeletricidade do material através da medição da diferença de potencial gerada pela membrana ao sofrer uma deformação mecânica;
- Utilizar este tipo de material como um sensor/atuador com aplicações no setor de saúde, acústica ou energético.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABOLHASANI, M. M.; SHIRVANIMOGHADDAM, K.; NAEBE, M. PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators. *Composites Science and Technology*, v.138, 2017, p. 49-56.
2. ABREU, F. G. Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Sob Carregamento Cíclico. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

AHMED, F.E., LALIA B.S., HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. *Desalination*. v.356, 2015, p.15–30.
3. AHMED, T. S. Copolymerization of Vinylidene Fluoride with Hexafluoropropylene in Supercritical Carbon Dioxide 2007. Tese (Pós-Doutorado) – Engenharia Química, Universidade Estadual da Carolina do Norte, 2007.
4. AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V. *Nanocomposites Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VHC. 2003.
5. ÁVILA JÚNIOR, J. Nanomembranas Interlaminares para Compósitos de Alto Desempenho. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.
6. BARBOZA, T. D. Influência da Taxa de Carregamento no Comportamento Mecânico do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). 81p. Dissertação de Mestrado. Programa

7. Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense. 2015.
8. BERINGER, L.T.; XU, X.; SHIH, W.; HABAS, R. An electrospun PVDF-TrFe fiber sensor platform for biological applications. *Sensors and Actuators*, 2015, p. 293-300.
9. BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 28, 2010, p. 325–347.
10. BRAGA, C. S. N. Produção de fibras de base renovável pela técnica de electrospinning. 117p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia Universidade do Minho. 2015.
11. BRANCIFORTI, M. C.; SENCADAS, V.; LANCEROS_MENDEZ, S.; GREGORIO JUNIOR, R. New technique of processing highly oriented poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the β phase. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 45, 2007, p. 2793.
12. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. *Polymer Handbook*, 4ª edição, Wiley, New York, 1998.
13. BREUER, O.; SUNDARARAJ, U. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. *Polymer Composites*. v. 25, No. 6, 2004.
14. BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: a model. *Journal Applied Physics*, College Park, v. 49, No. 10, 1978, p. 4992-4997.
15. BURKARTER, E. Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílicos. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

16. BURKARTER, E. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
17. CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 1940.
18. CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. Artliber, 2007. 280 ISBN 8588098195.
19. CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. G.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* 37, 2003, p. 573-578.
20. CHO, S.; LEE, J.S.; JANG, J. Poly(vinylidene fluoride)/ NH₂- Treated Graphene Nanodot/ Reduced. *ACS Applied Materials Interfaces*, 7, 2015, p. 9668-9681.
21. CHOUDHARY, V.; GUPTA, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites, 2011.
22. CHUKHCHIN, D.G.; MALKOV, A. V.; TYSHKUNOVA, I.V.; MAYER, L.V.; NOVOZHILOV, E.V. Diffractometric method for determining the degree of crystallinity of materials. *Crystallography Reports*, 2016, v. 61, No. 3, p. 371–375.
23. COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO FILHO, R. Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas. *Polímeros*, 2009, v.19, No.3, p.183-189.

24. COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiacção de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas. *Polímeros*, São Carlos, v. 22, No. 2, p. 178-185, 2012.
25. CUI, Z.; HASSANKIADEH, N. T.; ZHUANG, Y.; DRIOLI, E.; LEE, Y. M. Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes. *Progress in Polymer Science* 51 (2015), p. 94–126.
26. DA SILVA, E. E. Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. 2007.
27. DA SILVA, I. R. Desenvolvimento e caracterização de filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com montmorilonita e nanotubos de carbono. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2012.
28. DE SOUZA FILHO, A. G., FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, v. 30, No. 7, 2007, p. 1695-1703.
29. DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, v. 35, No. 2-3, 1995, p. 151-160.
30. EATEMADI, A.; DARAEI, H.; KARIMKHANLOO, H.; KOUHI, M.; ZARGHAMI, N.; AKBARZADEH, A.; ABASI, M.; HANIFEHPOUR, Y.; JOO, S. W. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*. 9:393, 2014.
31. FRANCIS, L.; GHAFFOR, N.; ALSAADI, A. S.; NUNES, S. P.; AMY, G. L. PVDF hollow fiber and nanofiber membranes for fresh water reclamation using membrane distillation. *J. Mater. Sci.* 49 (2014), p.2045–2053.

32. Fonte Nanomateriais <<https://nanomateriais.files.wordpress.com/2017/05/338a6-lotus.jpg?w=450&h=352>> Acessado em 05 de Junho de 2018.
33. FURMIDGE, C. G. L. Studies at Phase Interfaces. *Journal of Colloid Science*, v.17, No. 4, 1962, p.309-324.
34. GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências da USP. 2009.
35. GREGÓRIO FILHO, R. Influência das condições de cristalização na morfologia de filmes de polifluoreto de vinilideno (PVDF). *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – Abr/Jun 1993.
36. HE, F.; SARKAR, M.; LAU, S.; FAN, J.; CHAN, L.H. Preparation and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer membranes via electrospinning and further hot pressing. *Article in Polymer Testing* 30(4), 2011, p. 436-441.
37. HUANG, Z. M.; ZHANG, Z. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Oxford, v. 63, No. 15, 2003, p. 2223-2253.
38. HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: Polymermatrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*. v. 40, No.17, 2006, p.1511-1575.
39. JIANG, L.; ZHAO, Y.; ZHAI, J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics, *Angew. Chem.* 116(15). 2004, p. 4438-4441.

40. JU, L.; ZHANG, W.; WANG, X.; HU, J.; ZHANG Y. Aggregation kinetics of SDS dispersed carbon nanotubes in different aqueous suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.409, 2012, p. 159-166.
41. KIM, C.H.; JUNG, Y.H.; KIM, H.Y.; LEE, D.R.; DHARMARAJ, N.; CHOI, K.E. Effect of collector temperature on the porous structure of electrospun fibers *Macromolecules*, 14, 2006, p. 59–65.
42. LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states, *Nature Materials*, 2(7), 2003, p. 457-460.
43. LALIA, B.S.; BURRIEZA, E. G., ARAFAT, H. A.; HASHAIKEH. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.428, 2013, p. 104–115.
44. LEE, N.K.; PARK, S.H.; LEE, H. B.; YEON, S. M.; PARK, J. Flexible and Stretchable Piezoelectric Sensor with Thickness-Tunable Configuration of Electrospun Nanofiber Mat and Elastomeric Substrates. *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, 2016, p. 24773-24781.
45. Lee, Y. S.; G, C.; ARINZEH, T.L. Neurite extension of primary neurons on electrospun piezoelectric scaffolds. *Acta Biomater*, 7(11), 2011, p.3877-86.
46. LEE, S.H.; LEE, D.H.; LEE, W.J.; KIM, S.O. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*. v.21,2001, p.1338-1354.
47. LI, H.; WANG, X.; SONG, Y.; LIU, Y.; LI, Q.; JIANG, L.; ZHU, D. Super “amphiphobic” align carbon nanotube films, *Angew. Chem Int. Ed.* 40(14), 2001, p. 1743-1746.

48. LIU, Z.H.; PAN, C.T.; LIN, L.W.; LAI, H.W. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning. *Sensors and Actuators A* 193 (2013), p. 13–24. In <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.007>.
49. LOPES, A.C.; FERREIRA, J.C.C.; COSTA, C.M.; MÉNDEZ, S. L. Crystallization kinetics of montmorillonite/poly(vinylidene fluoride) composites and its correlation with the crystalline polymer phase formation *Thermochimica Acta*. 2013.
50. LUM, K.; CHANDLER, D., WEEKS, J.D. Hydrophobicity at small and large length scales, *J. Phys. Chem. B*, 103(12), 1999, p. 4570-4577.
51. MA, M.; HILL, R.M. Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(2), 2006, p. 193-202.
52. MA, W.; ZHANG, Q.; HUA, D.; XIONG, R.; ZHAO, J.; RAO, W.; HUANG, S.; ZHAN, X.; CHEN, F.; HUANG, C. Electrospun fibers for oil–water separation. *RSC Adv.*, 2016, 6, 12868.
53. MARTINÉZ, L. M. P.; TORRES, S. M.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! *Química* 128 - jan/mar 13.
54. MARTINS, N. J. Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) poss e nanotubos de carbono. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.
55. MARTINS, P.; LOPES, A.C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene) fluoride: Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 39, 2014, p. 683-706.
56. MCCARTHY, M. A.; BYRNE, E. M.; O'BRIEN, N. P.; MURMU, T. Improved Mechanical Performance of CNTs and CNT Fibers in Nanocomposites Through

- InterWall and Inter-Tube Coupling. In: Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. v. 188, 2014.
57. MENEZES, Nathalia Caroline Ferreira. Desenvolvimento de Nanomembranas Poliméricas Piezoelétricas com adição de nanotubo de carbono. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2017.
58. MOHAMMADI, B.; YOUSEFI, A. A.; BELLAH, S. M., Effect of Tensile Strain Rate and Elongation on Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of PVDF Thin Films. *Polymer Testing*, v.26, 2007, p.42-50.
59. MUNHOZ, V. C. Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi. 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2016.
60. MURAYAMA, N.; NAKURAMA, K.; OBARA, H.; SEGAWA, M. The Strong piezoelectricity in polyvinylidene fluoroide (PVDF) *Ultrasonics*, v.14(1), 1976, p.15-24.
61. NASCIMENTO, Ana Flavia. Obtenção e caracterização de mantas formadas por poli(fluoreto de vinilideno) obtidas por eletrofiação sob tratamento com plasma e dispersão de nanotubos de carbono. 64p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2015.
62. OLIVEIRA, D. F. Obtenção e caracterização de mantas fibrosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poli(o-metoxianilina) (POMA) pela técnica de "Solution Blow Spinning". 67p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira. 2016.

63. PASCHOAL, A. L. Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezoelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo. 112p. Tese(doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos. 2003.
64. PATANKAR, N.A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 20(15), 2004, p. 7097-7102.
65. PATIL, I. V.; MALI, S. S.; KAMBLE, A. S.; HONG, C. K.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach. *Applied Surface Science* 423 (2017), p. 641–674.
66. PEREIRA, J.N.; SENCADAS, V.; CORREIRA, V.; ROCHA, J.G.; LANCEROS-MENDEZ, S. Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators A* 196 (2013), p. 55–62.
67. POTTS, J.R., DREYER, D.R., BIELAWSKI, C.W., RODNEY S.; RUOFF, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. v.52, 2011, p.5-25.
68. PU, N-W.; WANG, C-A.; LIU, Y-M.; SUNG, Y.; WANG, D-S.; GER, M-D. Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v.43, 2012, p.140-146.
69. RAHMAN, M. A; CHUNG, G.S. Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 2013, p. 724–730.

70. RAZMJOU, A.; XIDONG, ARIFIN, E.; XIDONG, G.; MANSOURI, J.; CHEN, V. Superhydrophobic modification of TiO₂ nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 415–416, 2012, p. 850–863.
71. SAHOO, B; PANDA, P.K. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. *Ceramics International*, 38 (6), 2012, p. 5189–5193.
72. SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; DE CRESCENZI, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 24, 2012, p. 1-36.
73. SENCADAS, V. J. G. S. Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE). 107p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Minho, 2005.
74. SHAH, P. H.; BATRA, R. C. Effect of Covalent Functionalization on Young's Modulus of a Single-Wall Carbon Nanotube. In: *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. v. 188. 2014.
75. SHANG, H.M.; WANG, Y.; TAKAHASHI, K.; CAO, G.Z.; LI, D.; XIA, Y.N. Nanostructured superhydrophobic surfaces, *J. Mat. Sci.* 40(11), 2005, p. 3587-3591.
76. SHAO, H.; FANG, J.; WANG, H.; LANG, C.; LIN, T. Robust Mechanical-to-Electrical Energy Conversion from Short-Distance Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Fiber Webs. *ACS Applied Materials Interfaces*, 7(40), 2015, p. 22551–22557.

77. SOLARAJAN, A. K.; MURUGADOSS, V.; ANGAIAH, S. High performance electrospun PVdF-HFP/SiO₂ nanocomposite membrane electrolyte for Li-ion capacitors. *J. APPL. POLYM. SCI.* 45177, 2017. p 1-10.
78. SONG, J. Y.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C. Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Fluoreto de polivinilideno A Comprison with Polypropylene Separators. *J. Electrochem. Soc.* 147(9), 2000, p. 3219-3225.
79. SUVOROVA, Y. V.; ALEKSEEVA, S. I.; FRONYAI, M. A.; VIKTOROVA, I. V. Investigations of physical and mechanical properties of polymeric nanocomposites (review). *Inorganic Materials.* December 2013, v. 49, Issue 15, p. 1357–1368.
80. THENMOZHI, S.; DHARMARAJ, N.; KADIRVELU, K.; KIM, H. Y. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. *Materials Science and Engineering B* 217 (2017), p. 36–48.
81. TKALYA, E.E.; GHISLANDI, M.; WITH, G.; KONING, C.E. The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current opinion in Colloid & Interface Science.* v. 17, 2012, p.225-232.
82. TSONOS C.; PANDIS C.; SOIN N.; SAKELLARI D.; MYROVALI E.; KRIPOTOU, S.; KANAPITSAS, A.; SIORES, E. Multifunctional nanocomposites of poly (vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles. *Express Polymer Letters*, 9, 2015, p. 1104-1118. DOI: 10.3144/expresspolylett.2015.99.
83. VELEIRINHO, M. B. R. Desenvolvimento de membranas nanofibras por electrospinning – potencial aplicação na clarificação de sumos. Dissertação de Mestrado. Bioquímica e química dos alimentos. Departamento de Química da Universidade de Aveiro. 2007.

84. VIDHATE, S., et al. Crystallization, mechanical, and rheological behavior of polyvinylidene fluoride/carbon nanofiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, 2009, p. 254-260.
85. WANG, H. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v.14, 2009, p.364-371.
86. WONG, H. -S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge University Press. 2011.
87. YANG, Q.; LI, Z.; HONG, Y.; ZHAO, Y.; QIU, S.; WANG, C.; WEI, Y. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42 (2004), p. 3721–3726.
88. YANG, T.; XIE, D.; LI, Z.; ZHU, H. Recent advances in wearable tactile sensors: Materials, sensing mechanisms, and device performance. *Materials Science & Engineering R*. v.115, 2017, p.1-37.
89. YOSHIMITSU, Z.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding of water droplets, *Langmuir*, 18(11), 2002, p. 5818-5822.
90. YU, H.; HUANG, T.; LU, M.; MAO, M.; ZHANG, Q.; WANG, H. Enhanced power output of an electrospun PVDF/MWCNTs-based nanogenerator by tuning its conductivity. *Nanotechnology*, 24(40), 2013.
91. ZARBIN, A.J.G. Química de (nano)materiais. *Quim. Nova*. 30(6), 2007, p. 1469-1479.
92. ZARADOSNY, L. Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. 86p.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.

93. ZHAI, L.; CEBECI, F.C.; COHEN, R.E.; RUBNER, M.F. Stable superhydrophobic coating from polyelectrolyte multilayers, *Nano Letters*, 4(7), 2004, p. 1349-1353.

ANEXO A

A.1 Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das nanomembranas de PVDF HFP e PVDF TrFE produzidas

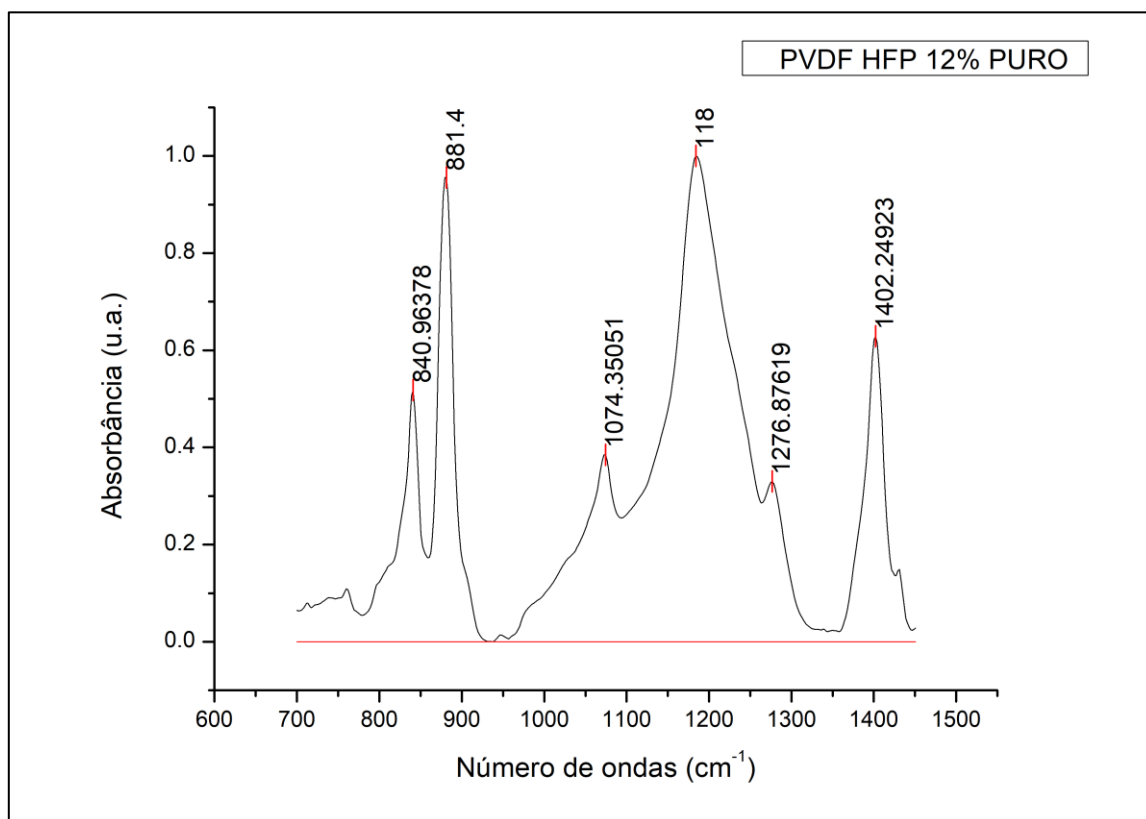


FIGURA 53 - FTIR para o PVdF HFP 12% Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

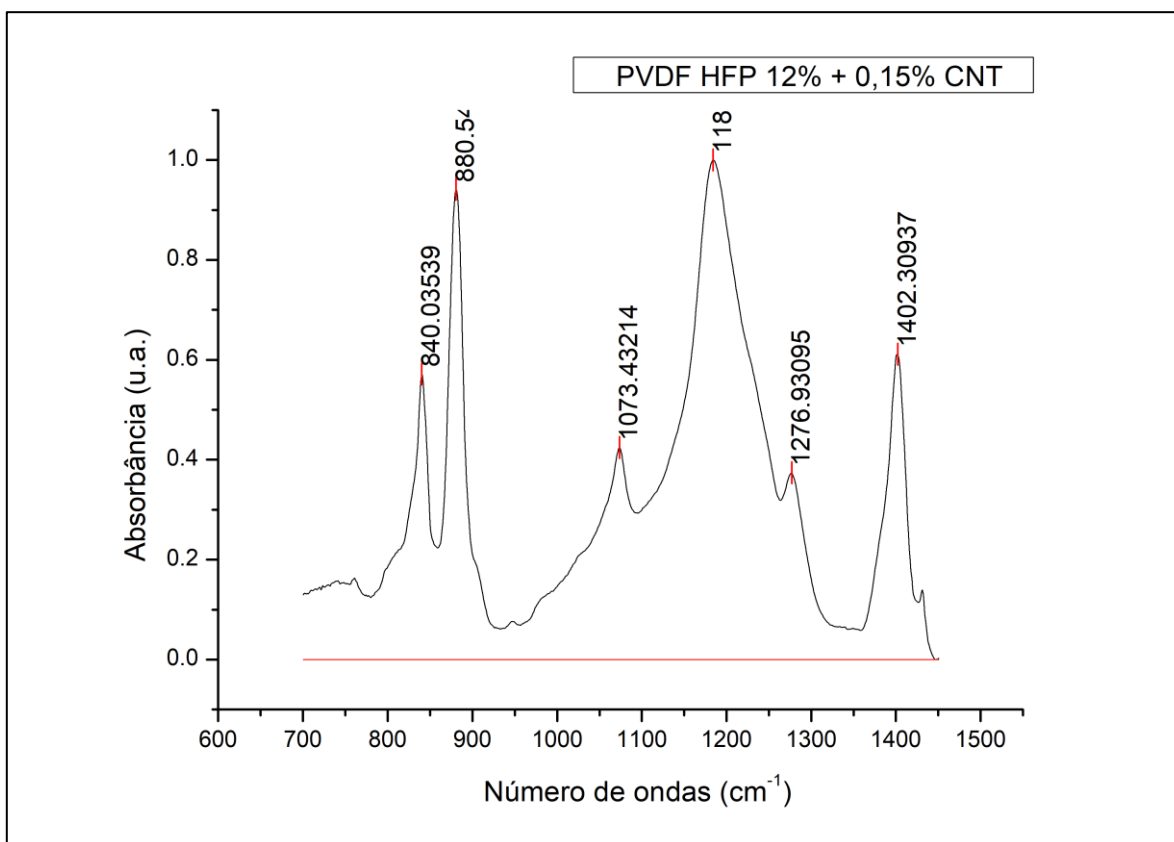


FIGURA 54 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

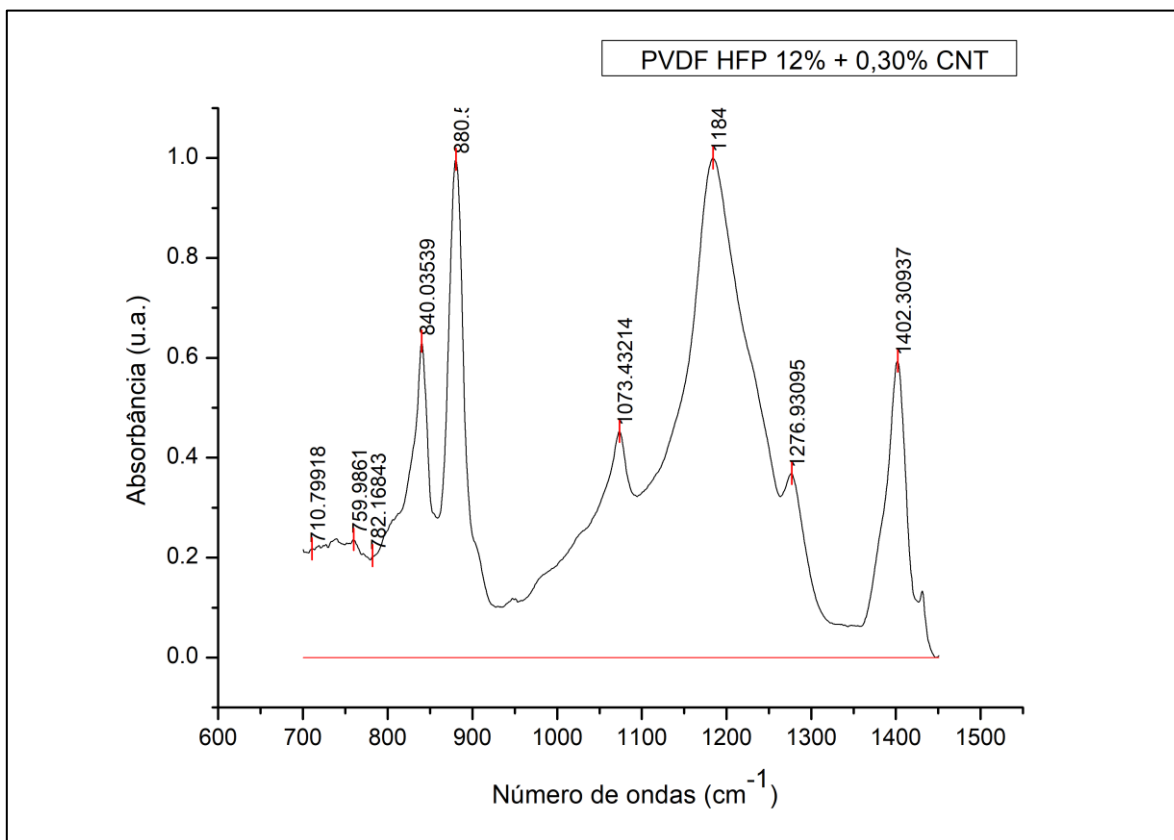


FIGURA 55 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

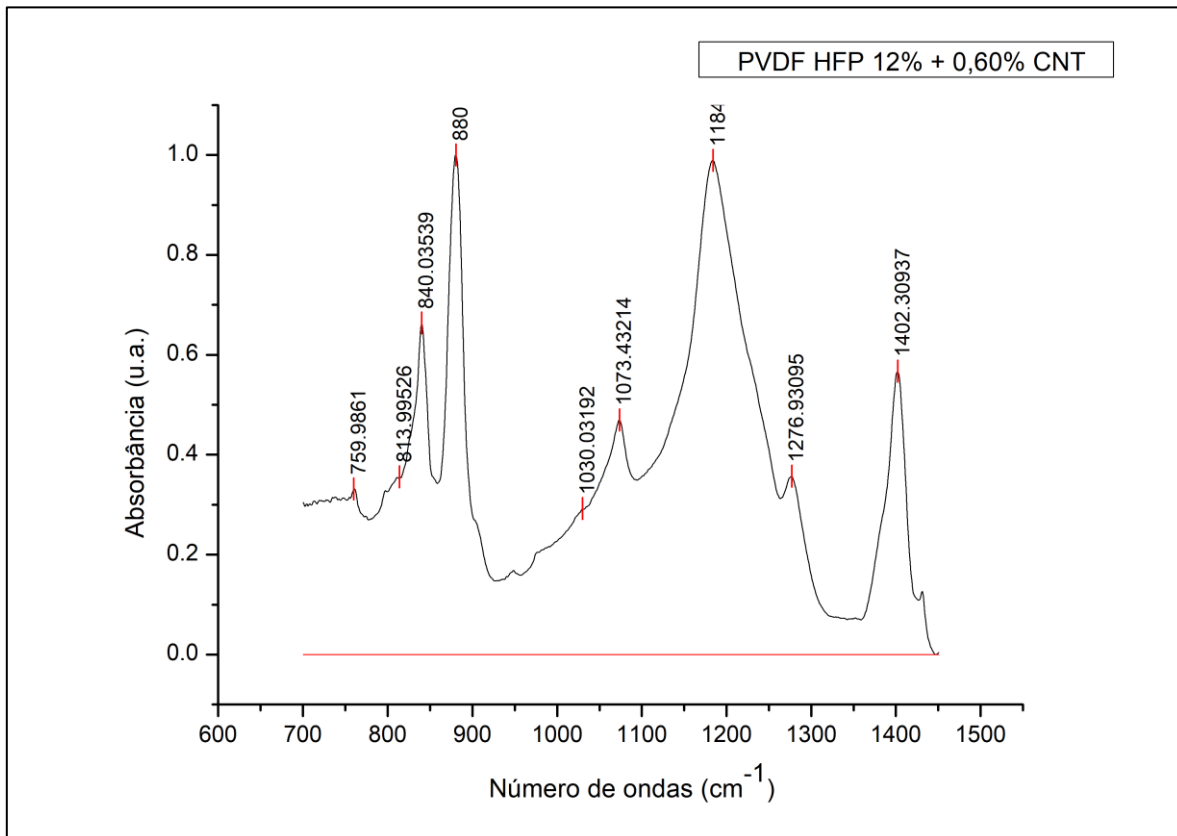


FIGURA 56 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

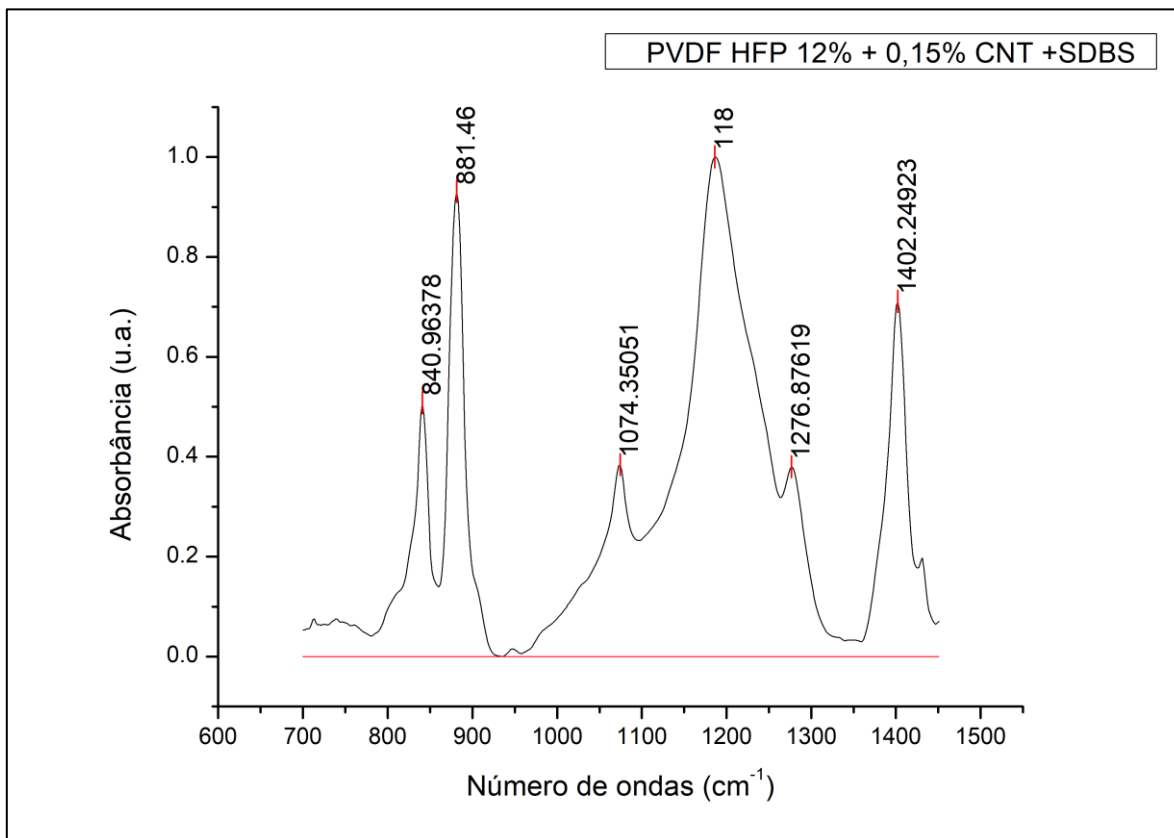


FIGURA 57 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

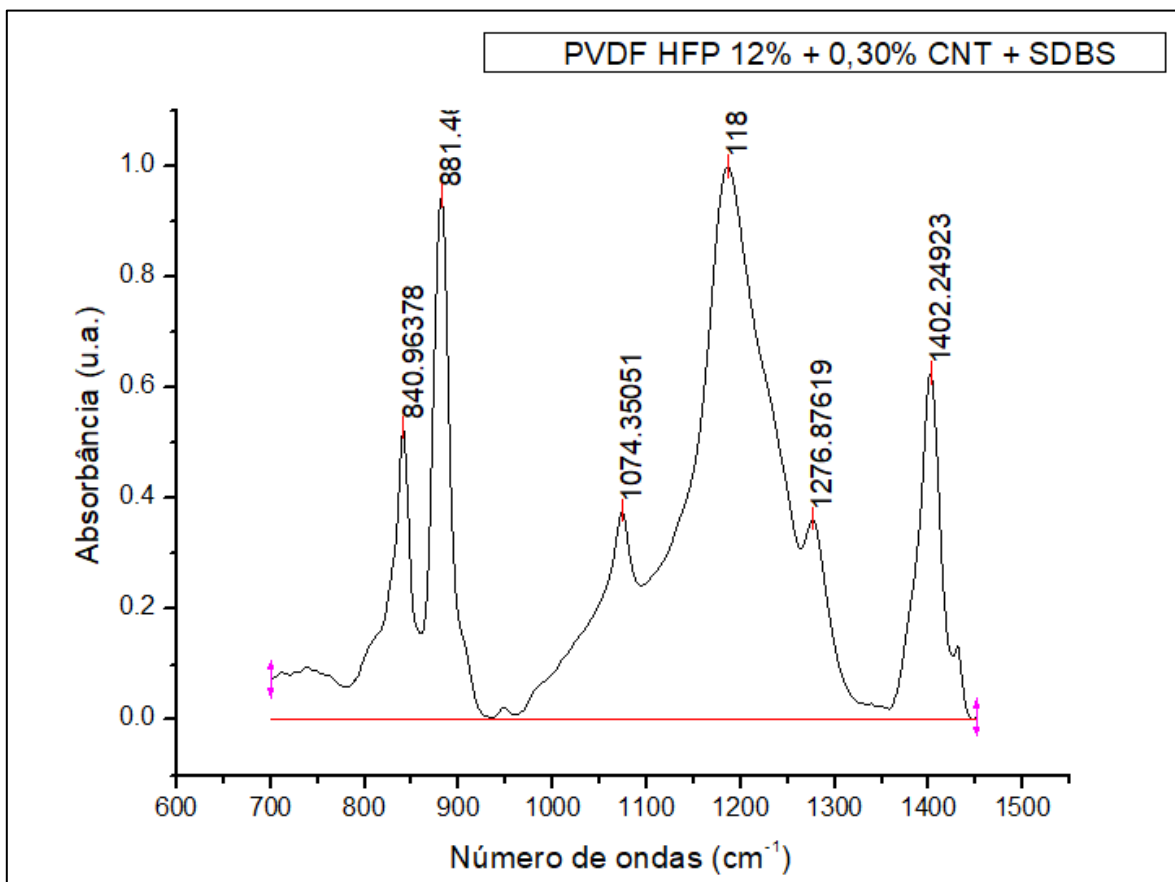


FIGURA 58 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

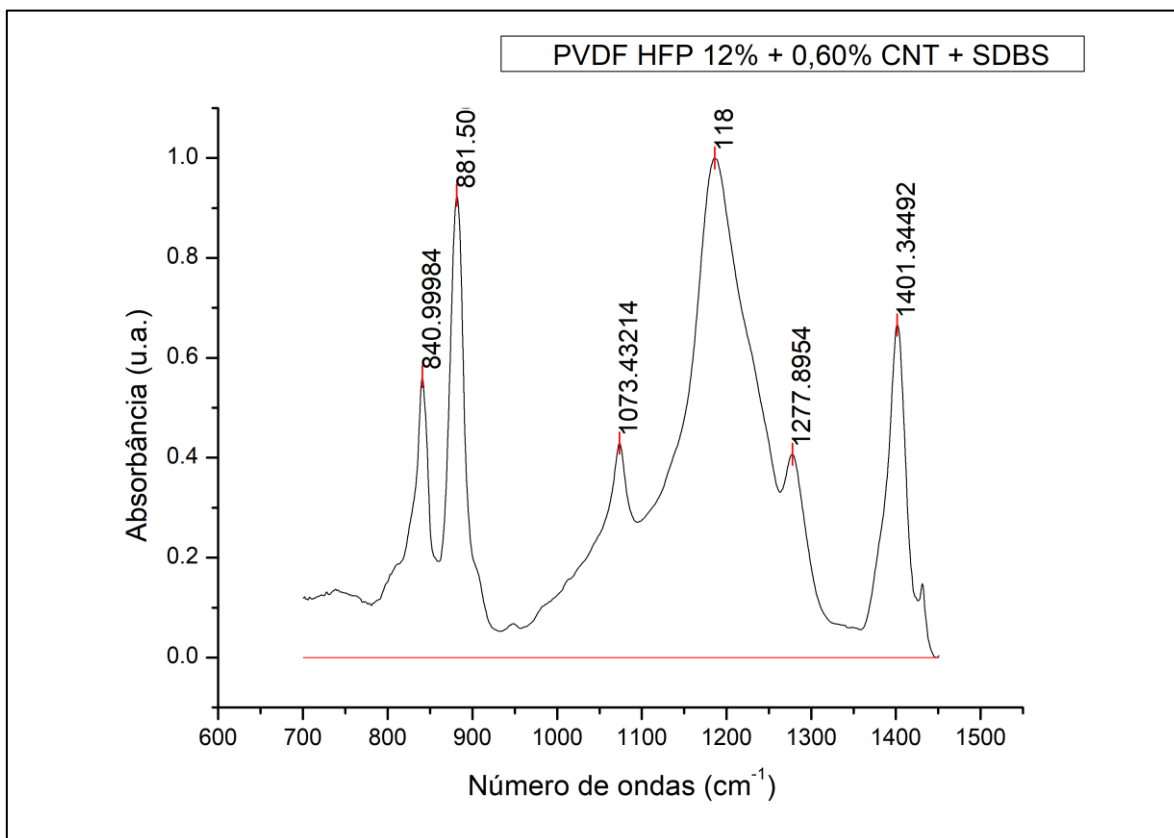


FIGURA 59 - FTIR para o PVdF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

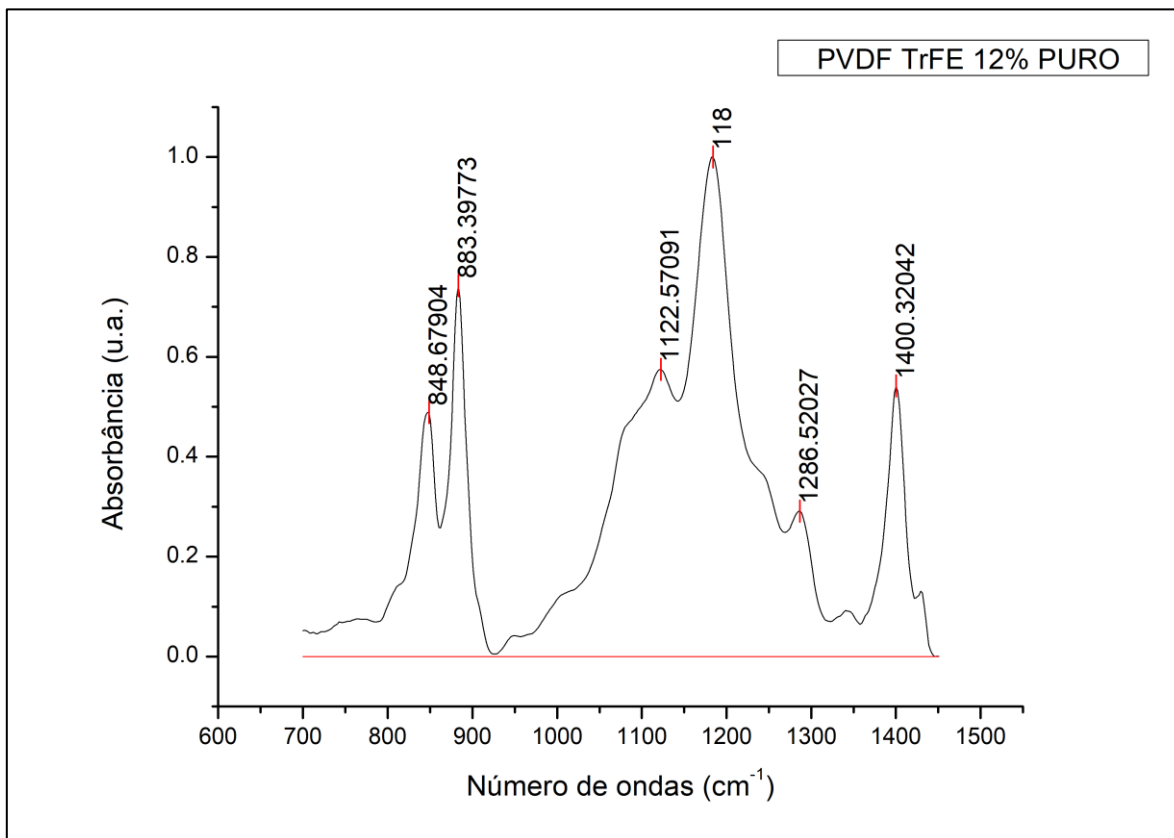


FIGURA 60 - FTIR para o PVdF TrFE 12% Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

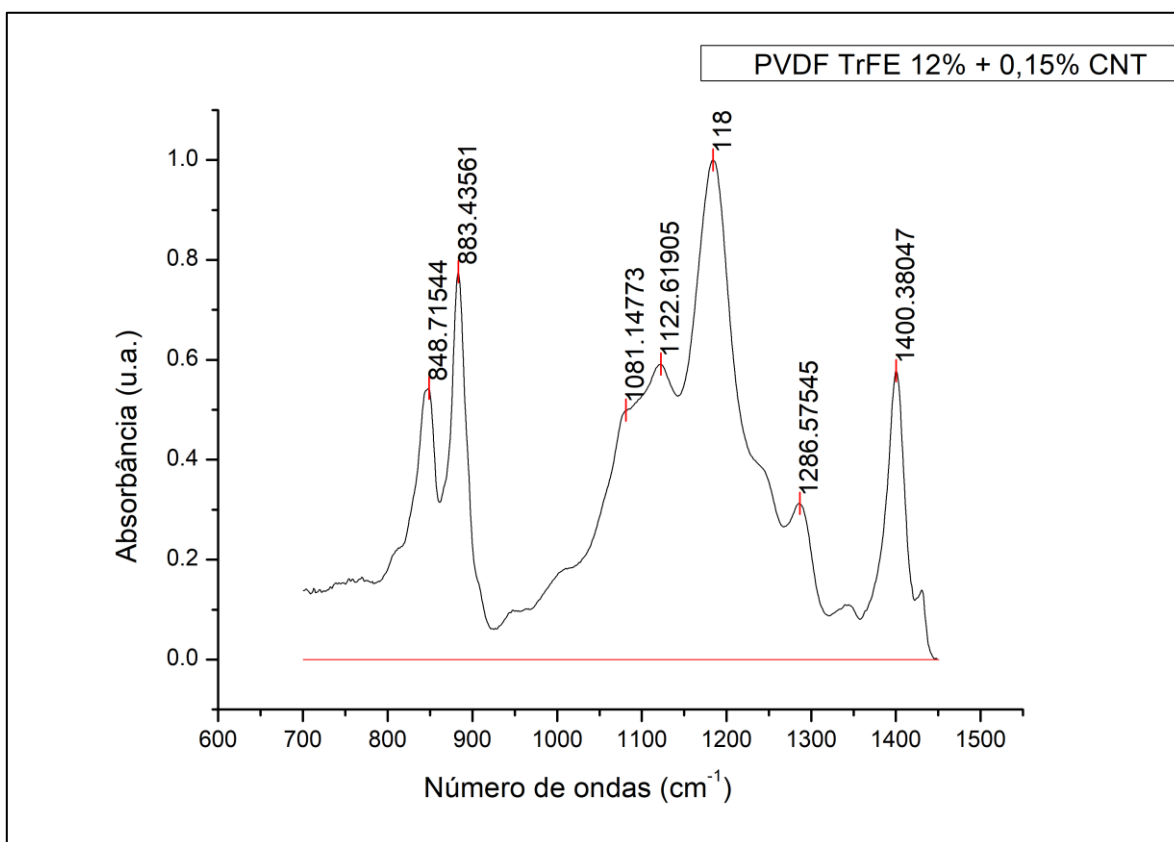


FIGURA 61 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

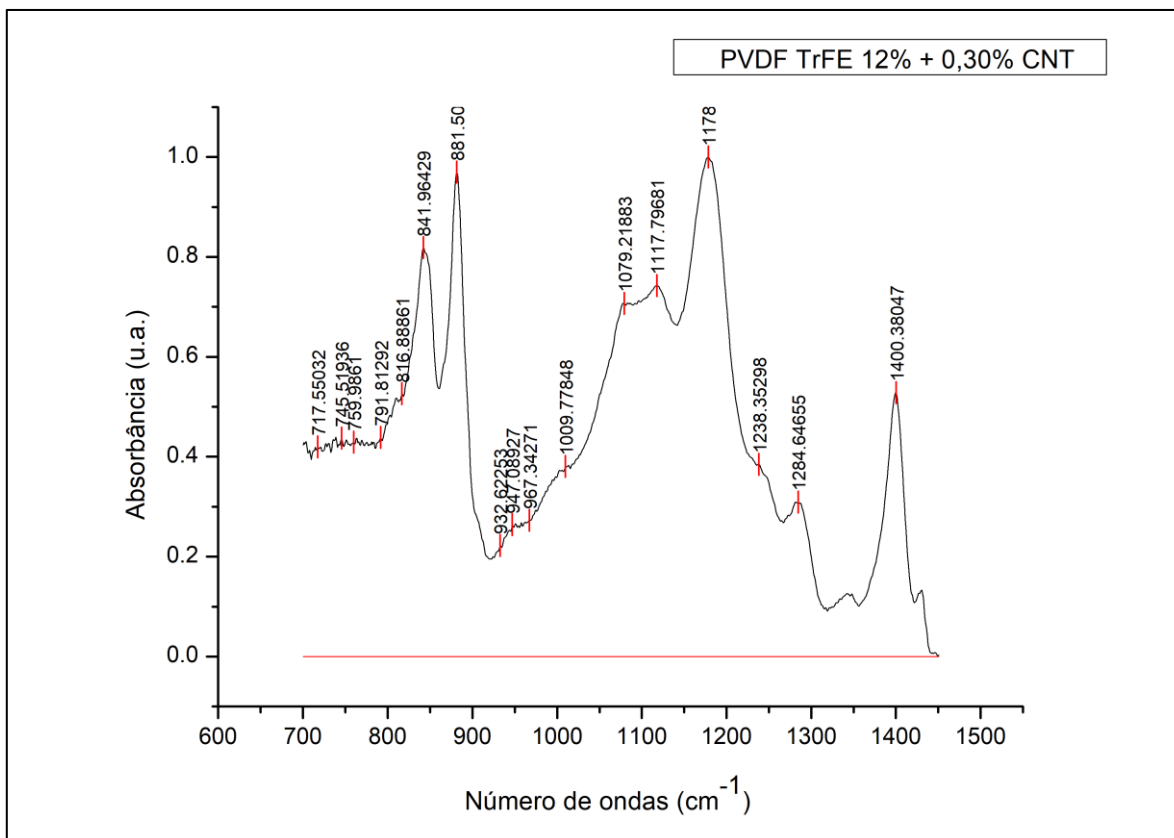


FIGURA 62 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

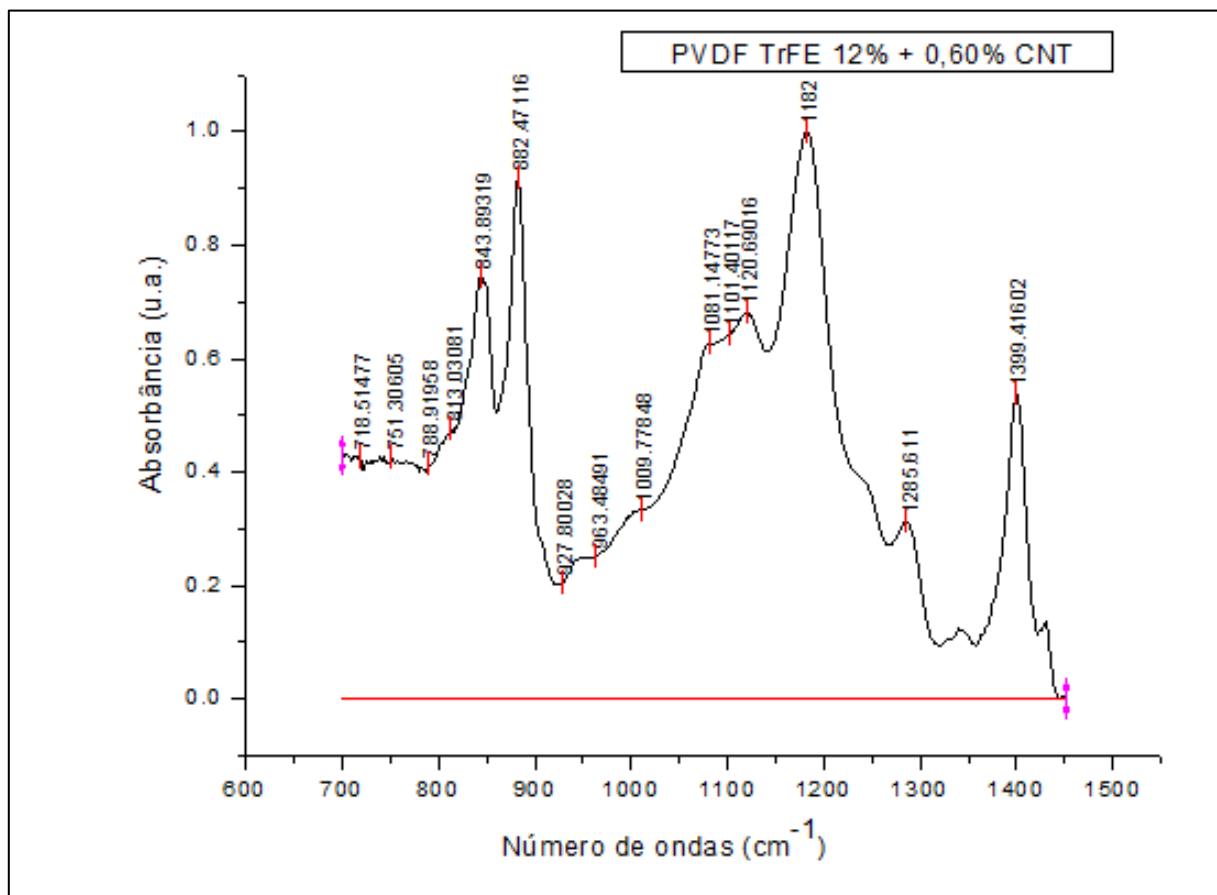


FIGURA 63 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

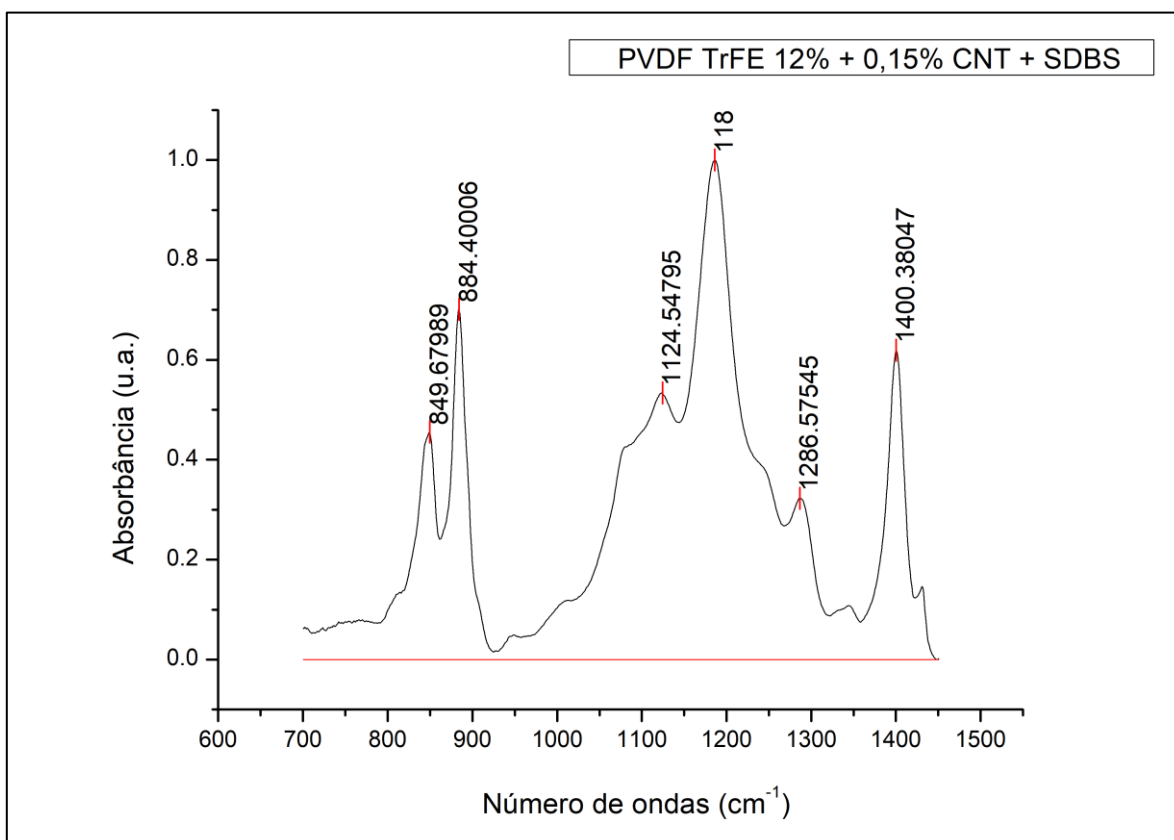


FIGURA 64 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

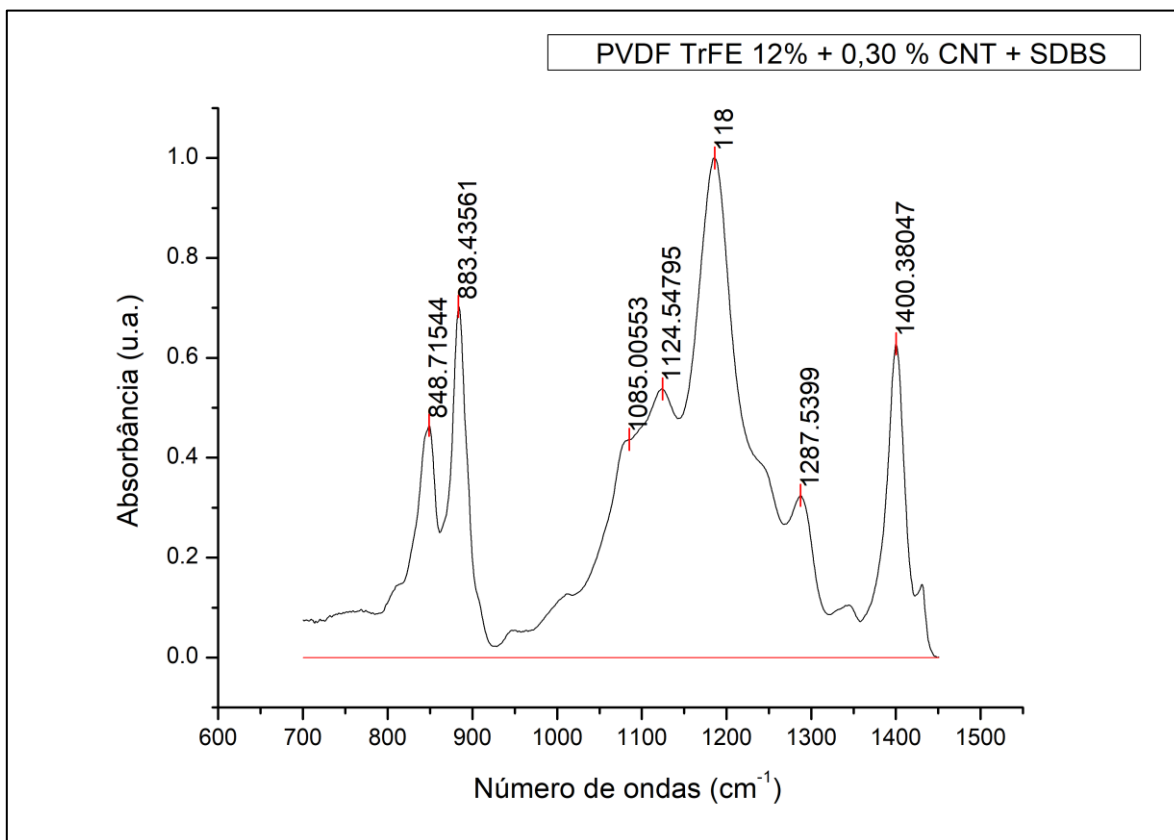


FIGURA 65 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,30% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

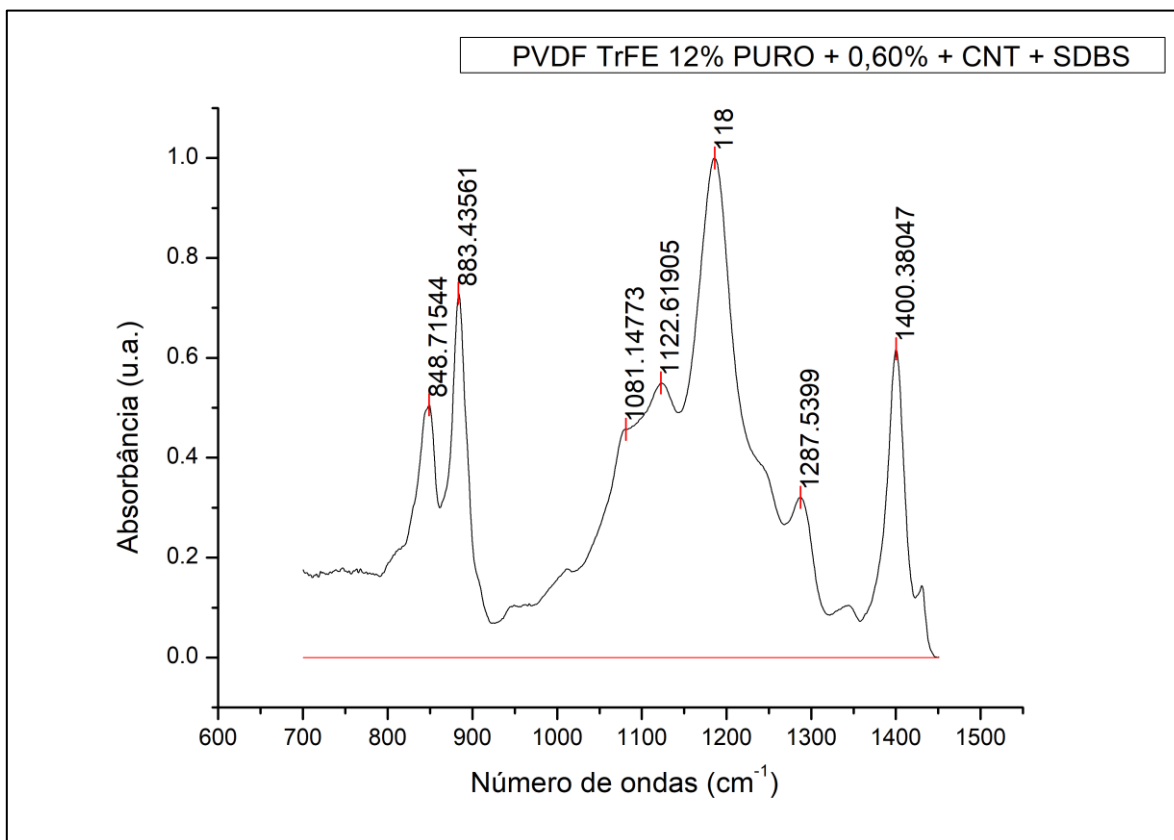


FIGURA 66 - FTIR para o PVdF TrFE 12% + 0,60% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

ANEXO B

B.1 Espectros de difração de raio X (DRX) das nanomembranas de PVDF HFP e PVDF TrFE produzidas

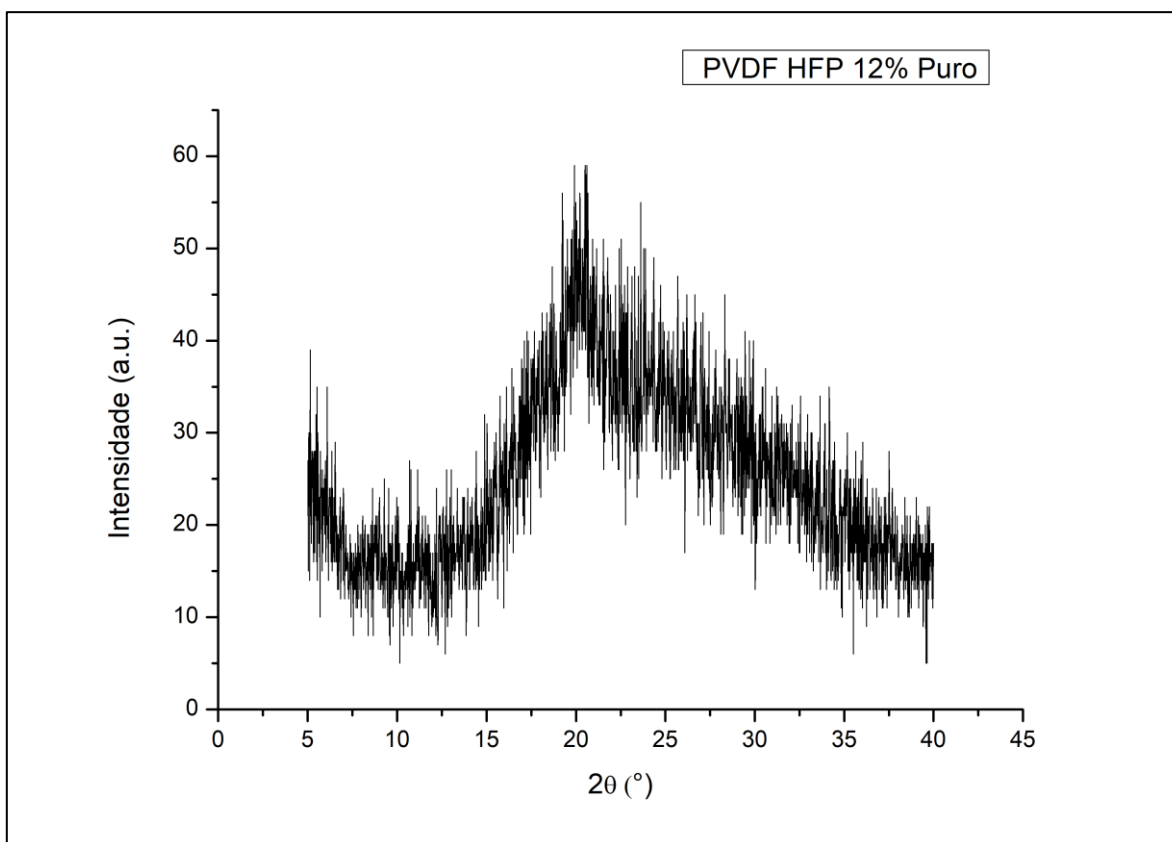


FIGURA 67 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP Puro.

FONTE - Elaborada pelo autor.

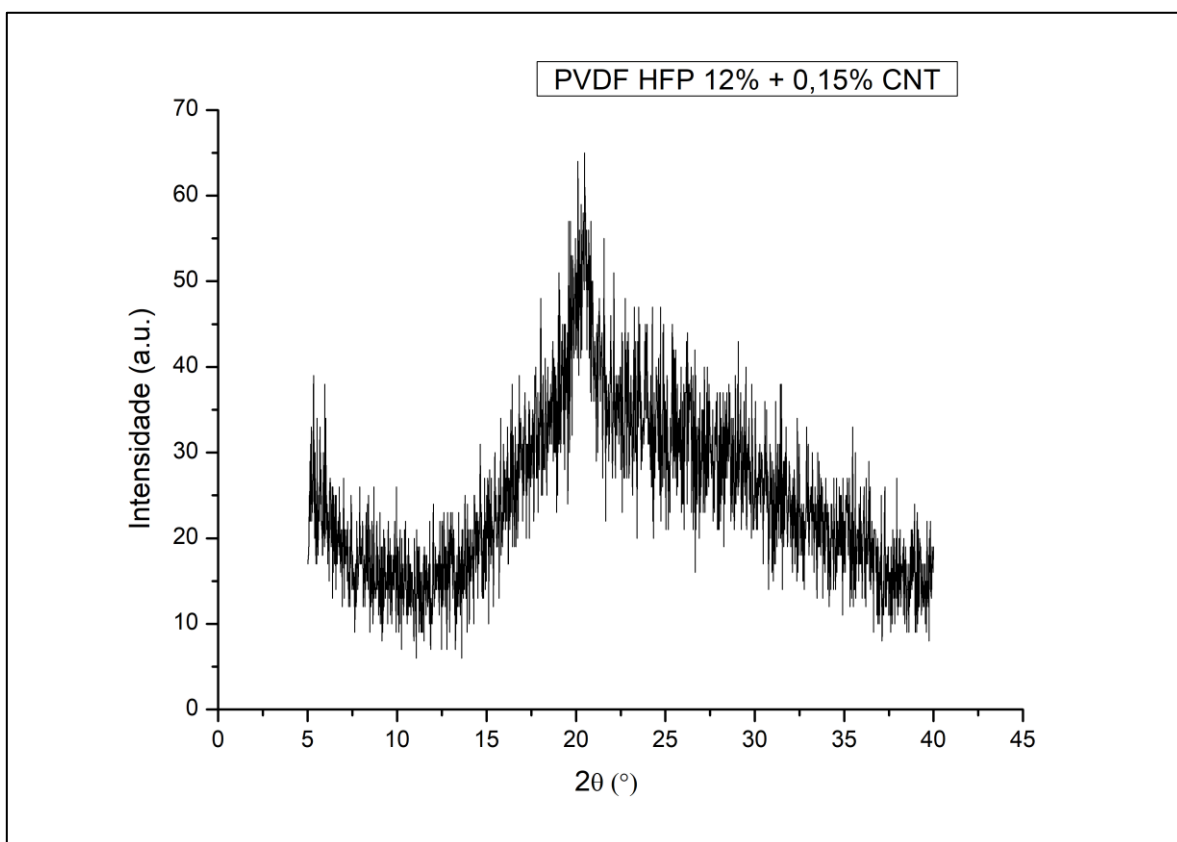


FIGURA 68 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

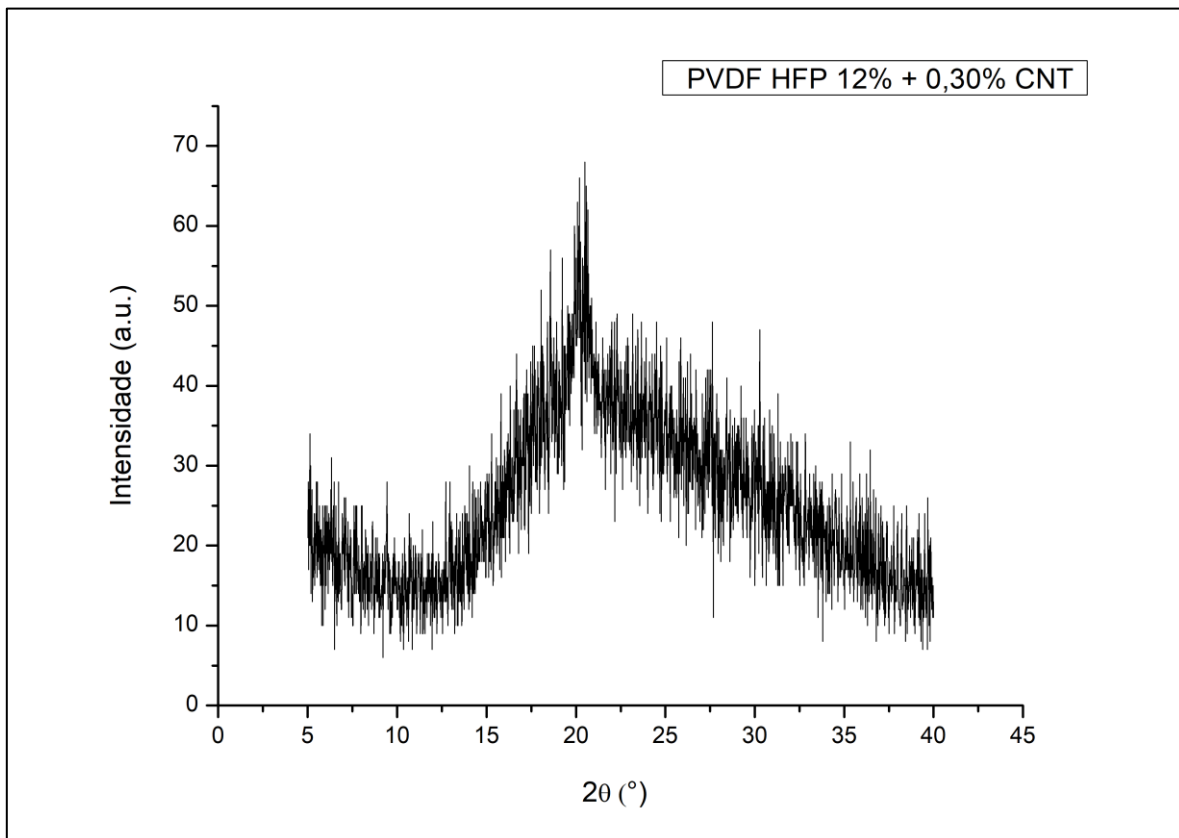


FIGURA 69 - Difrção de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

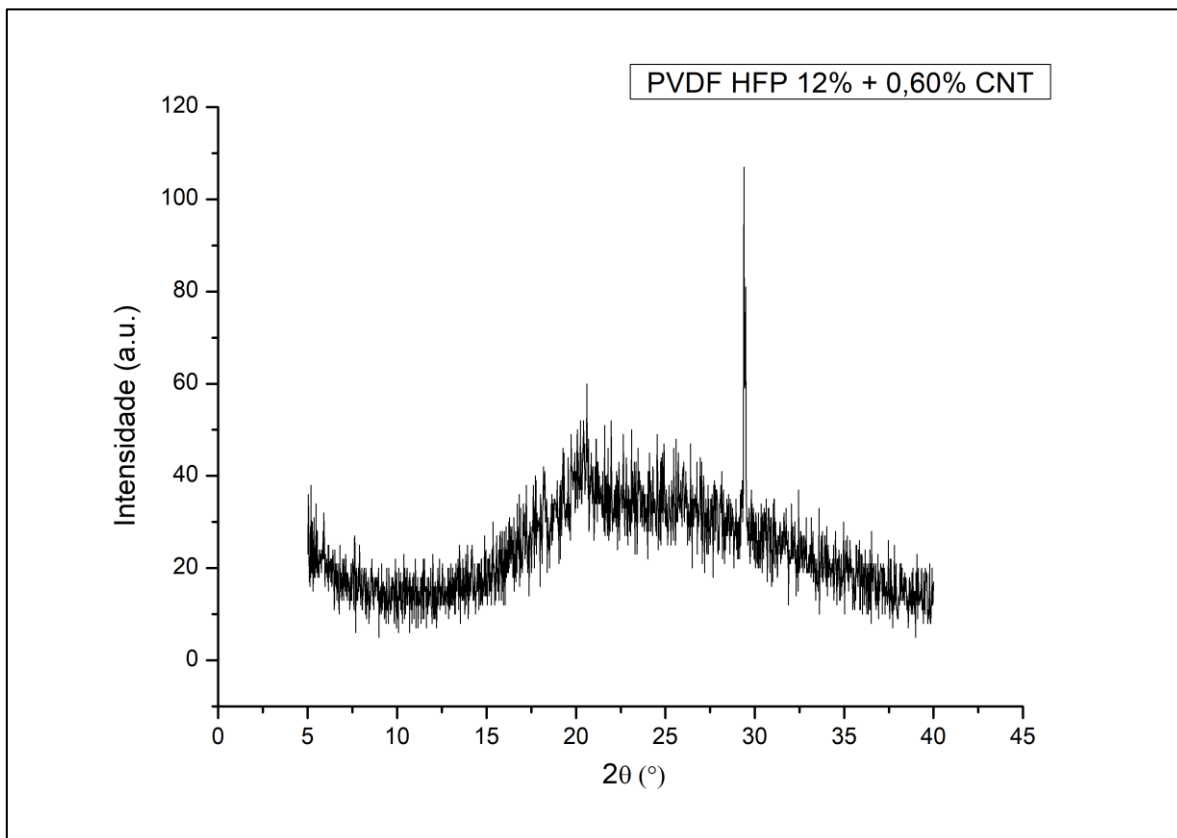


FIGURA 70 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

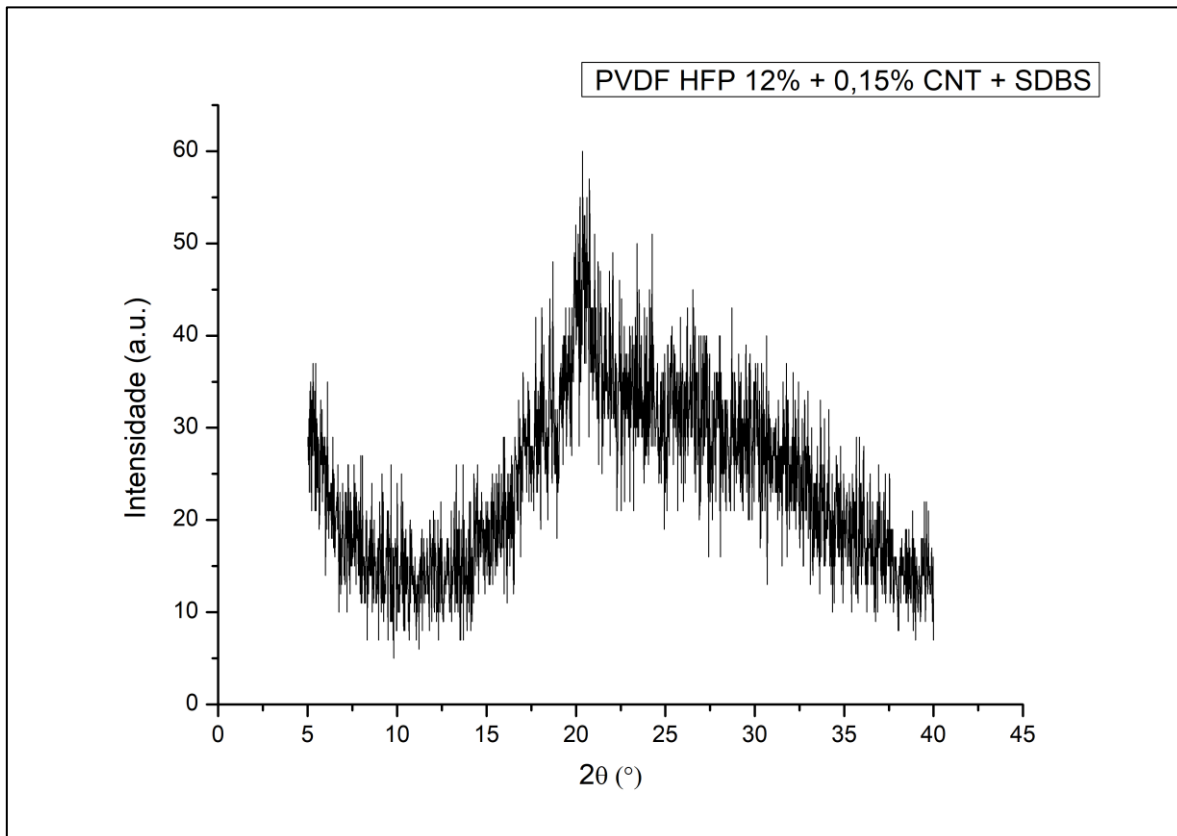


FIGURA 71 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

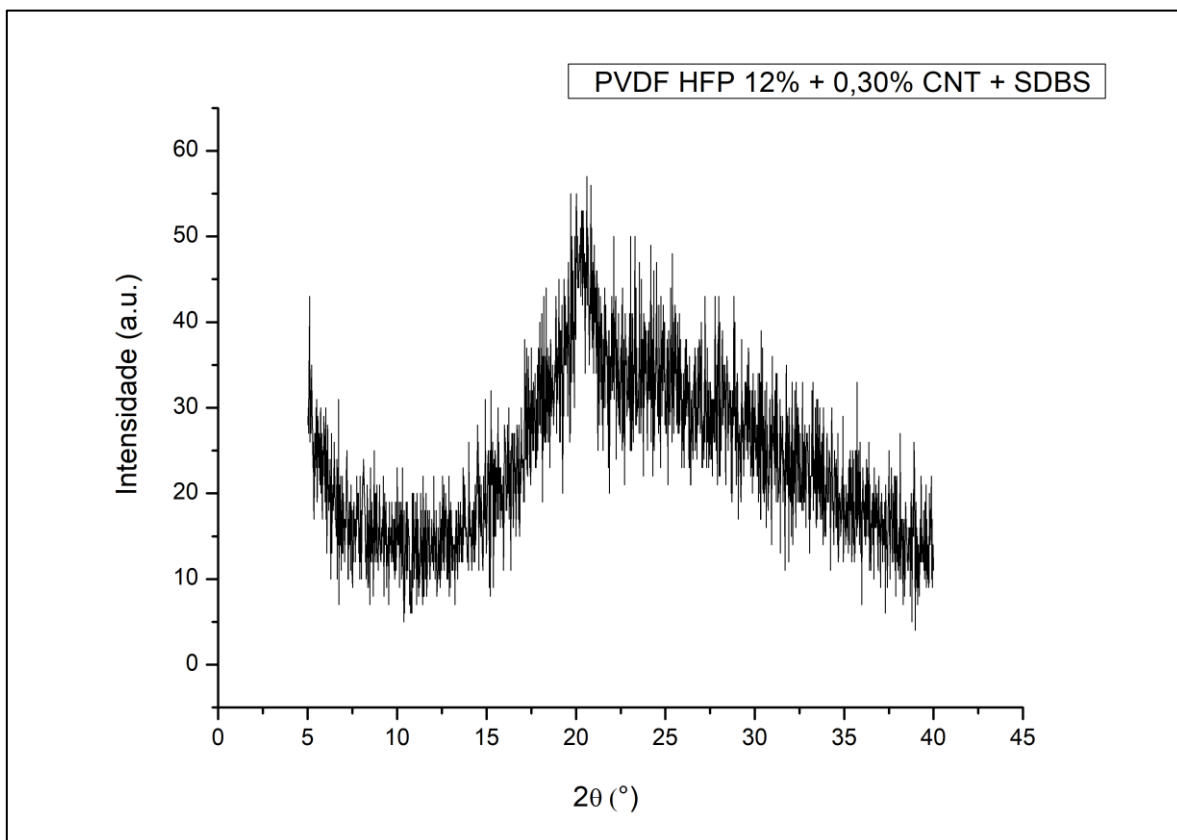


FIGURA 72 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP + 0,30% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

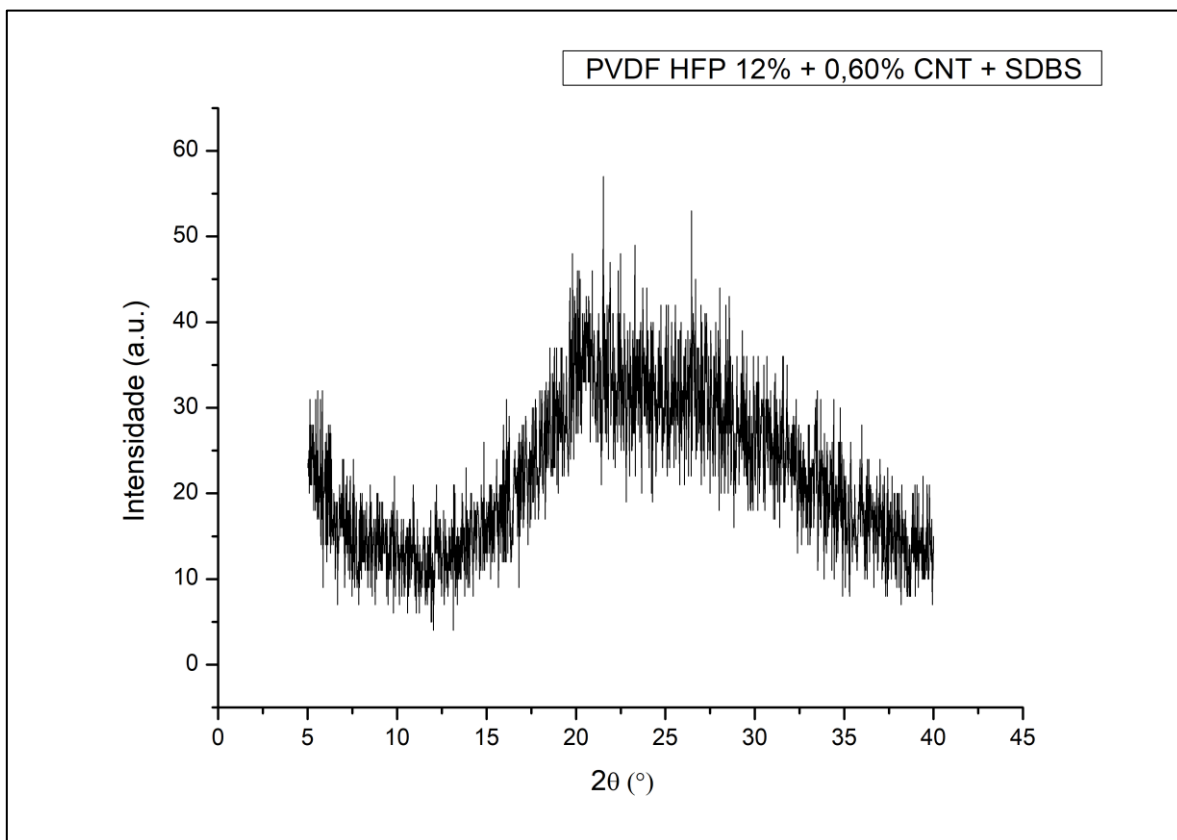


FIGURA 73 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF HFP + 0,60% CNT+ SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

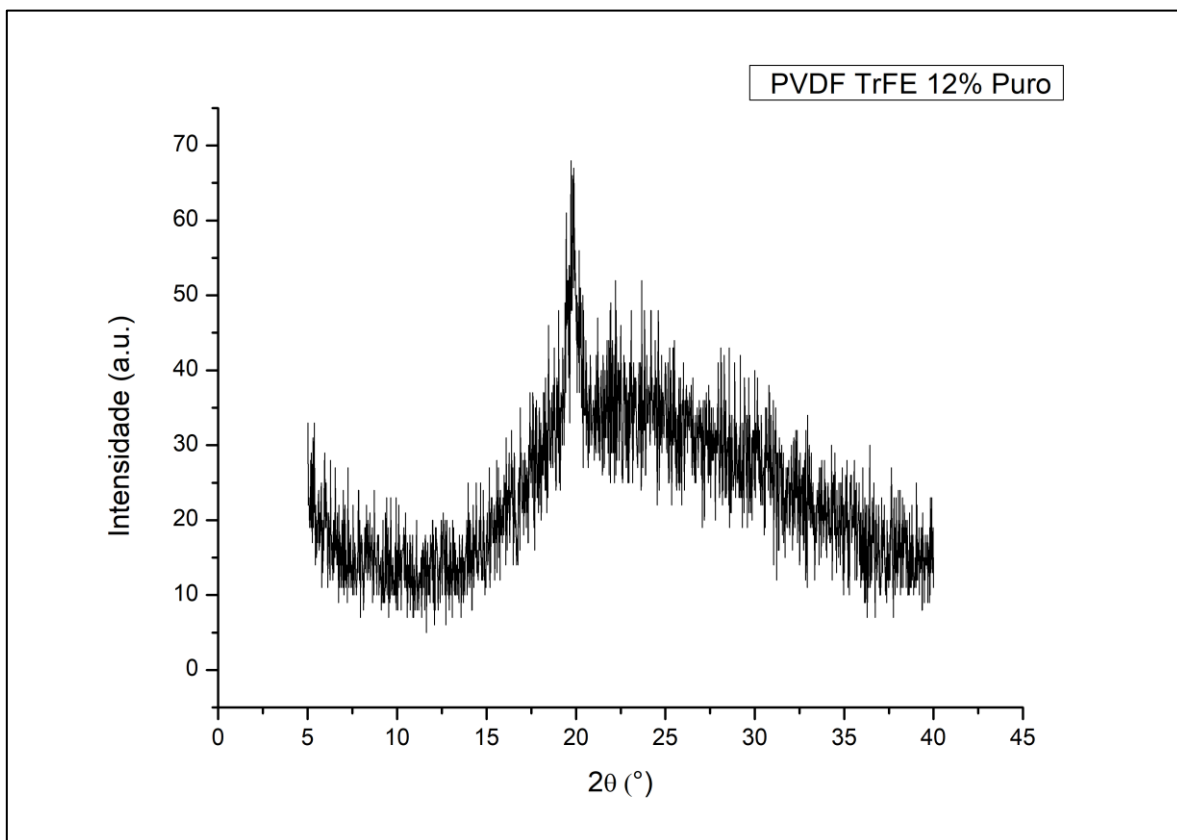


FIGURA 74 - Difrção de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE PURO.

FONTE - Elaborada pelo autor.

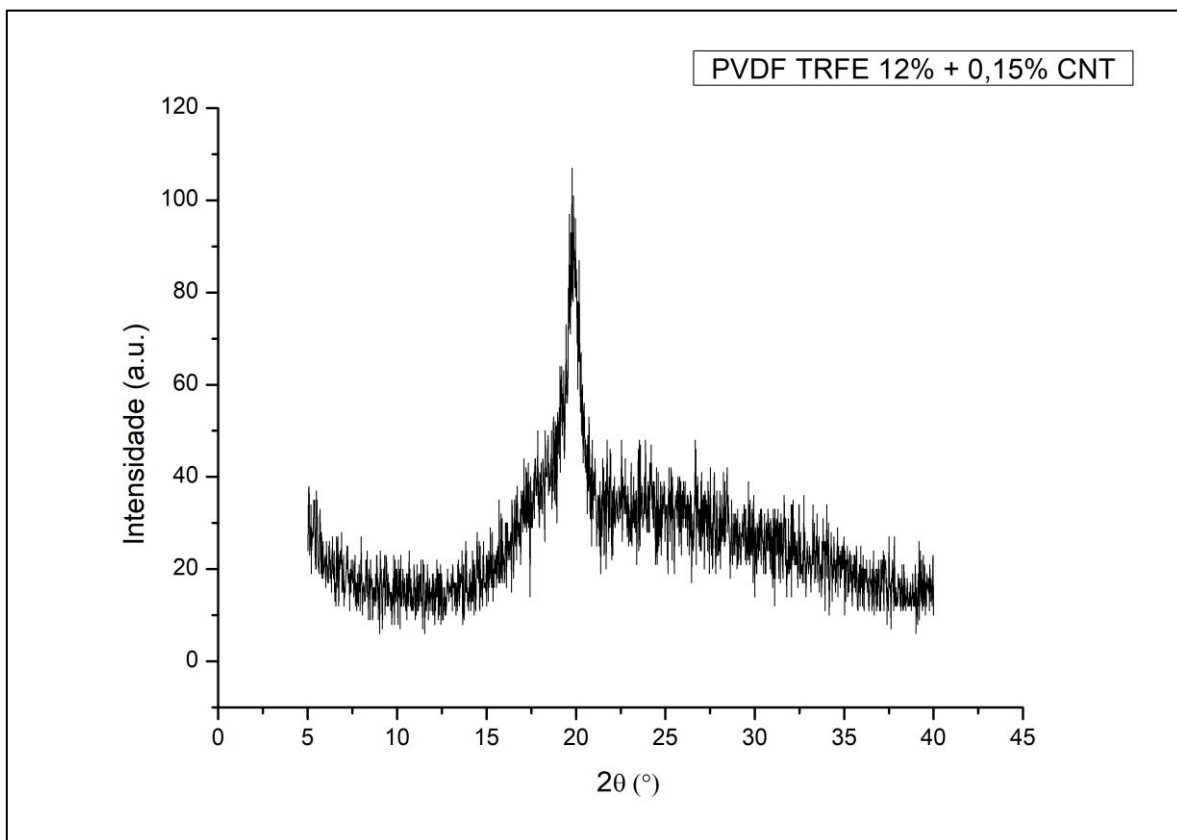


FIGURA 75 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

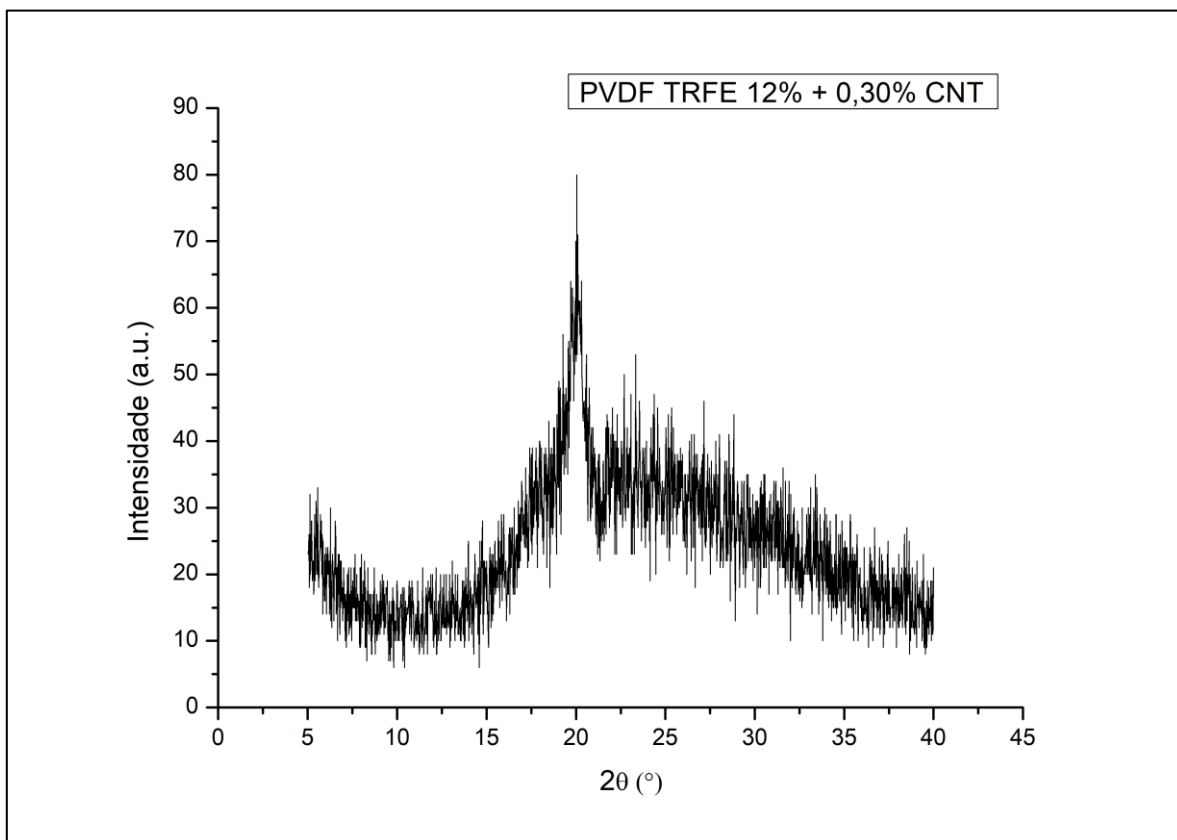


FIGURA 76 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

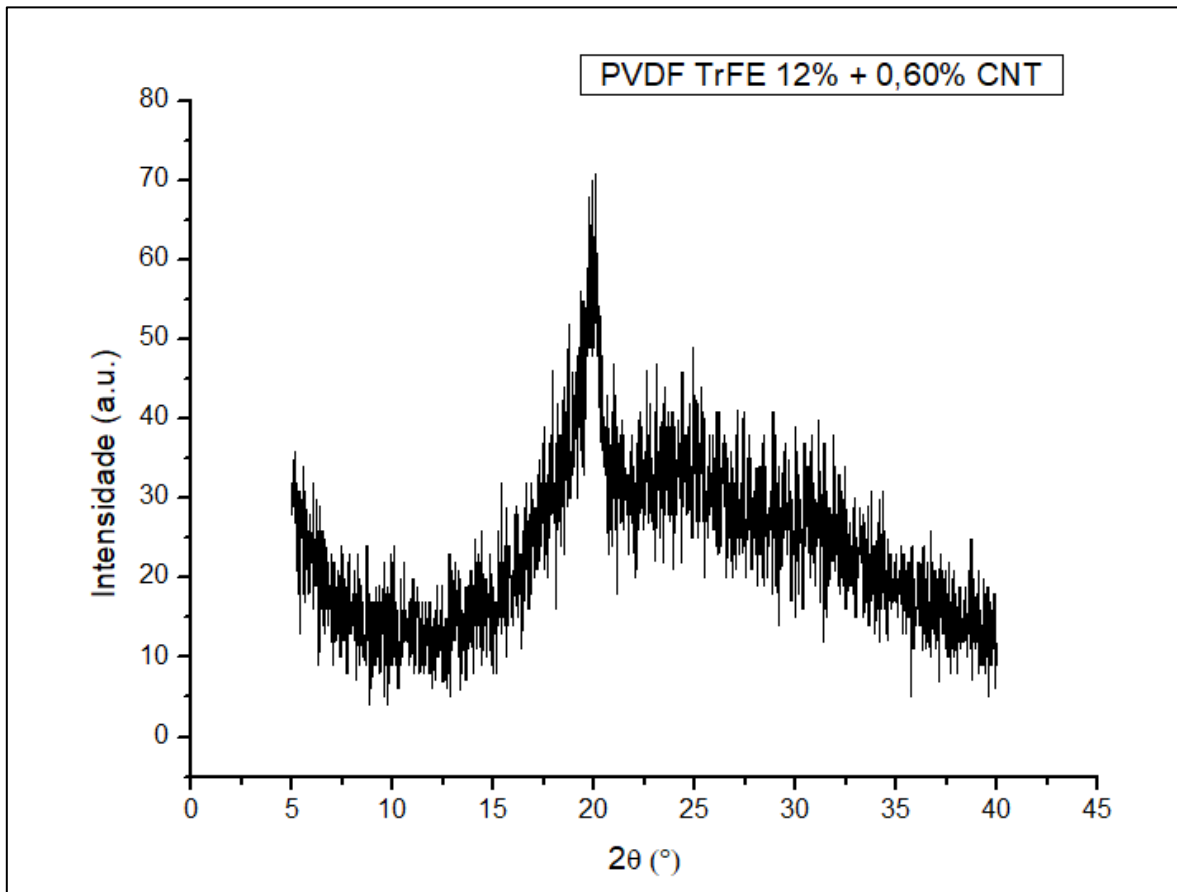


FIGURA 77 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

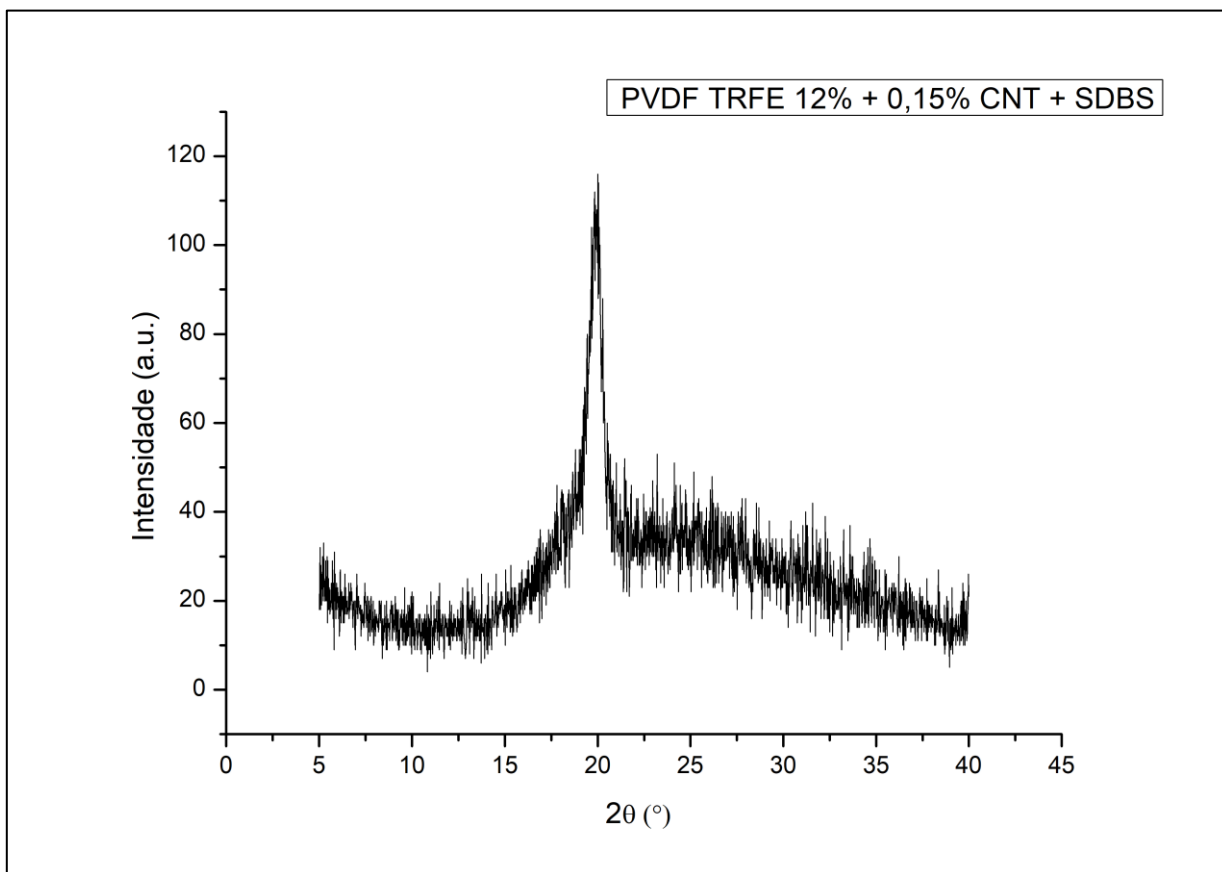


FIGURA 78 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

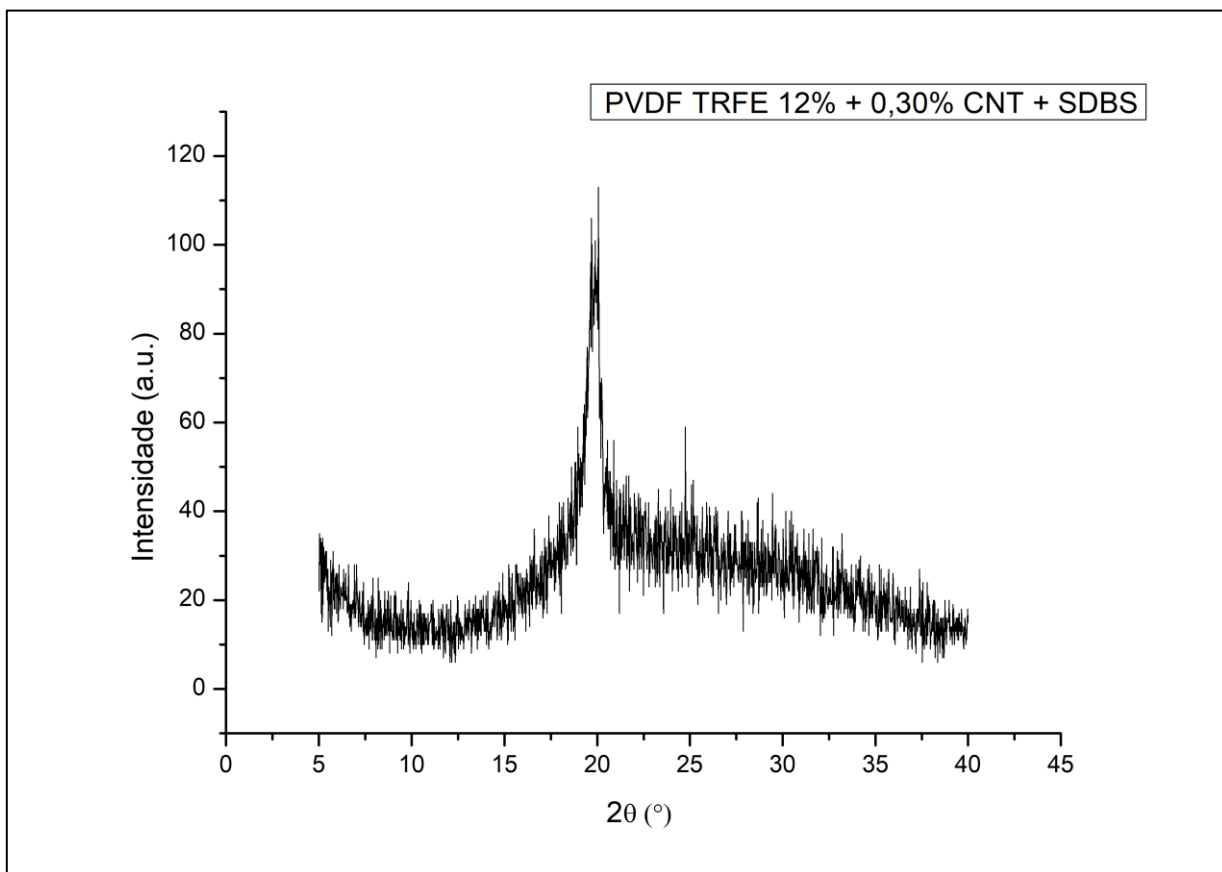


FIGURA 79 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,30% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

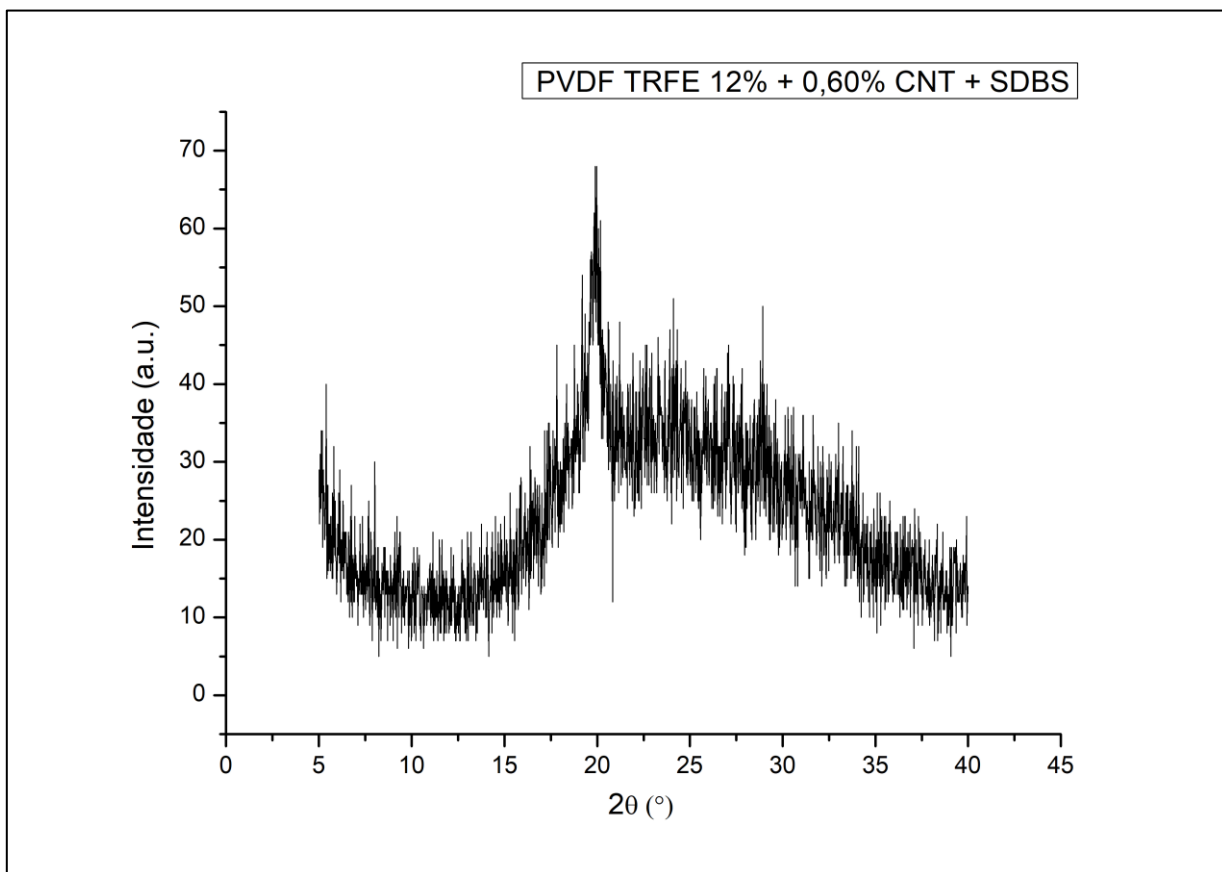


FIGURA 80 - Difração de Raio X para a nanomembrana de PVdF TrFE + 0,60% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

ANEXO C

C.1 Curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das nanomembranas de PVDF HFP e PVDF TrFE produzidas

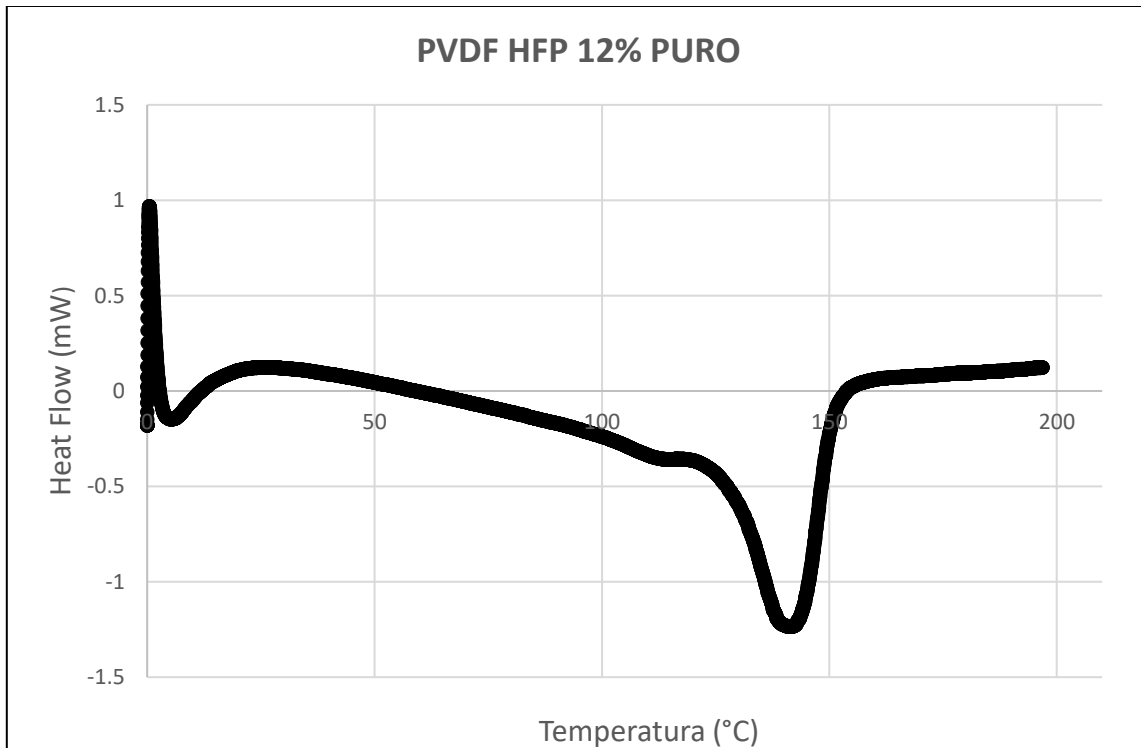


FIGURA 81 - Curva de DSC para a nanomembrana de PVDF HFP 12% PURO.

FONTE - Elaborada pelo autor.

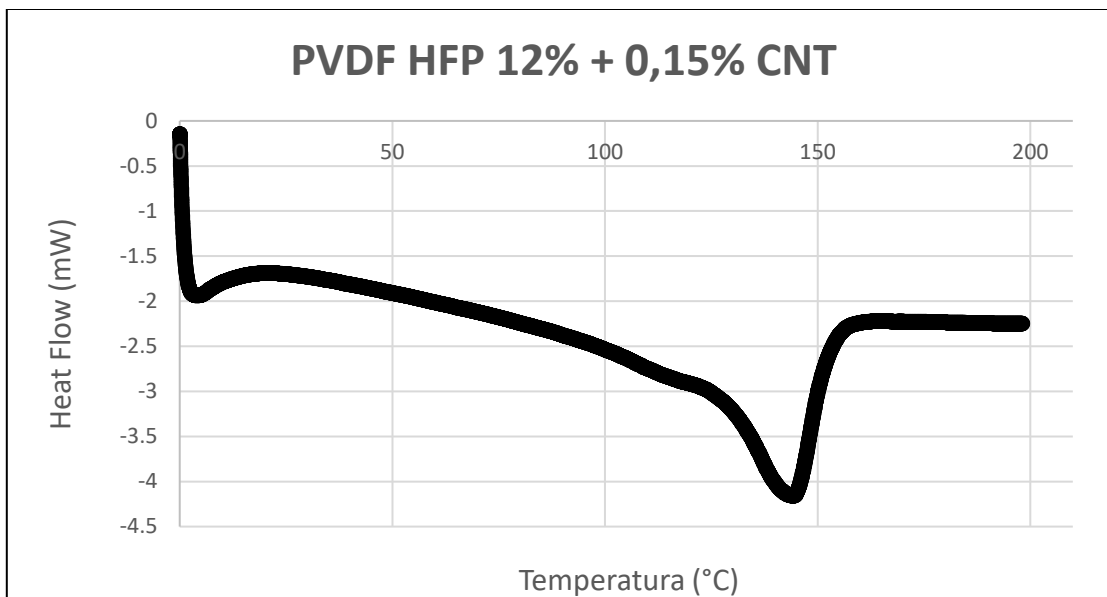


FIGURA 82 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

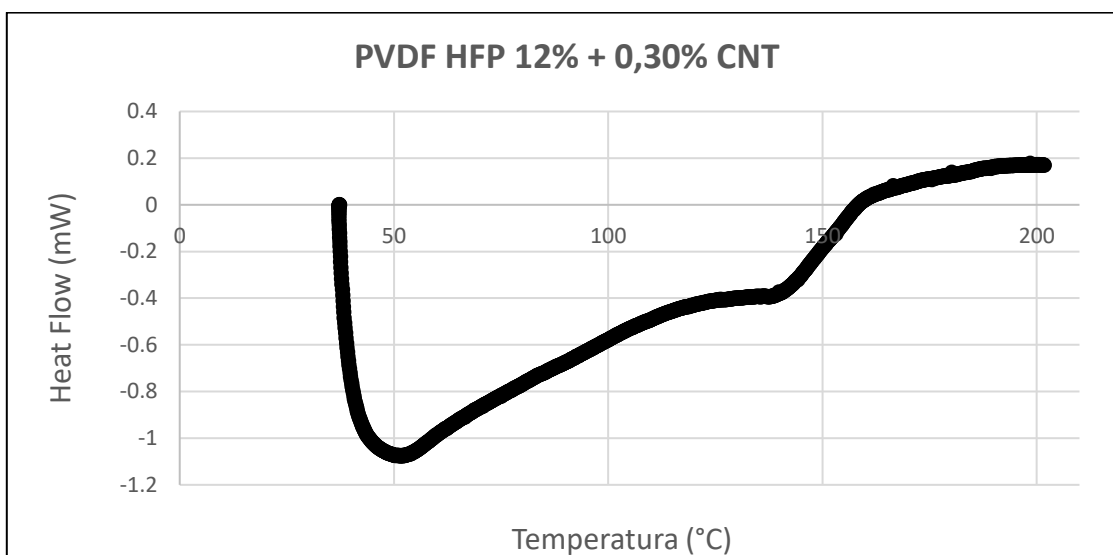


FIGURA 83 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

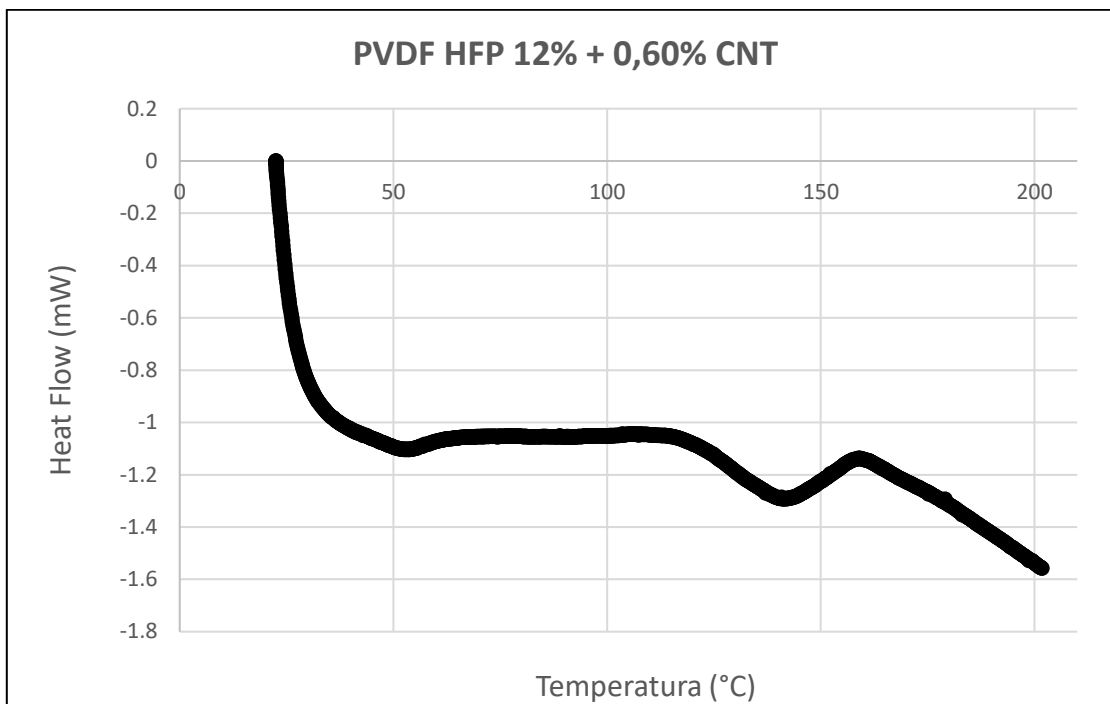


FIGURA 84 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

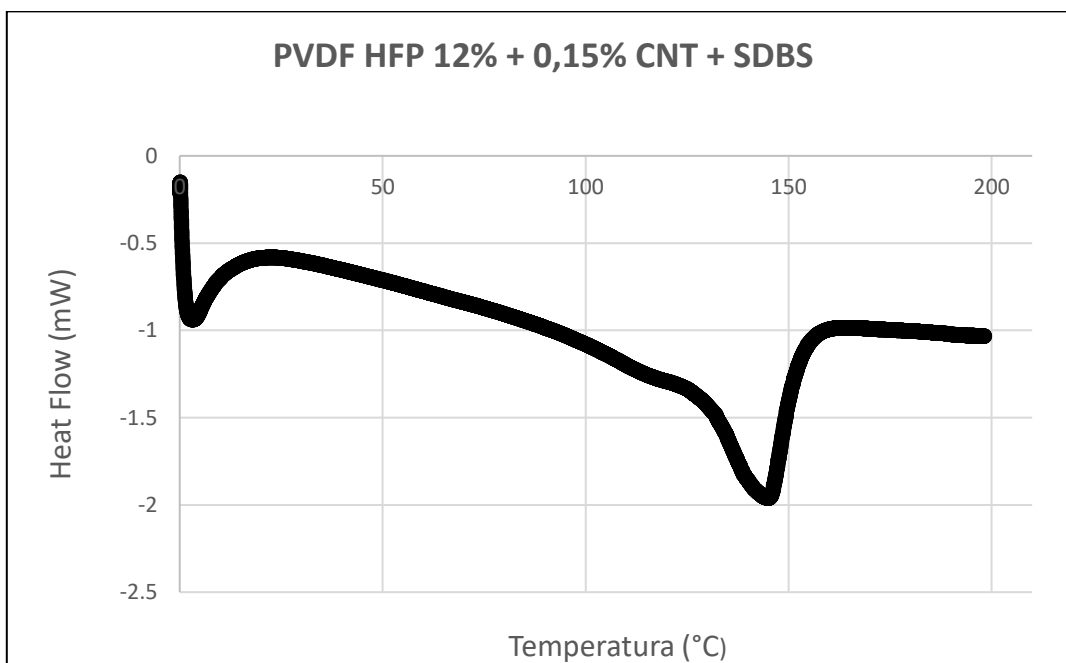


FIGURA 85 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

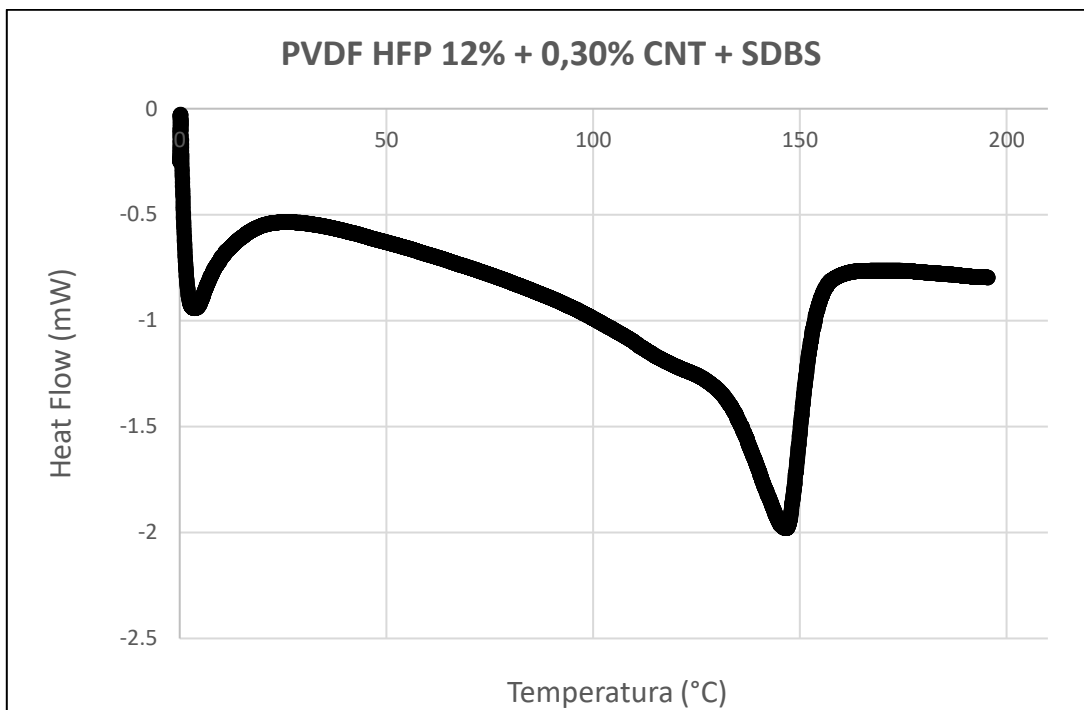


FIGURA 86 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,30% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

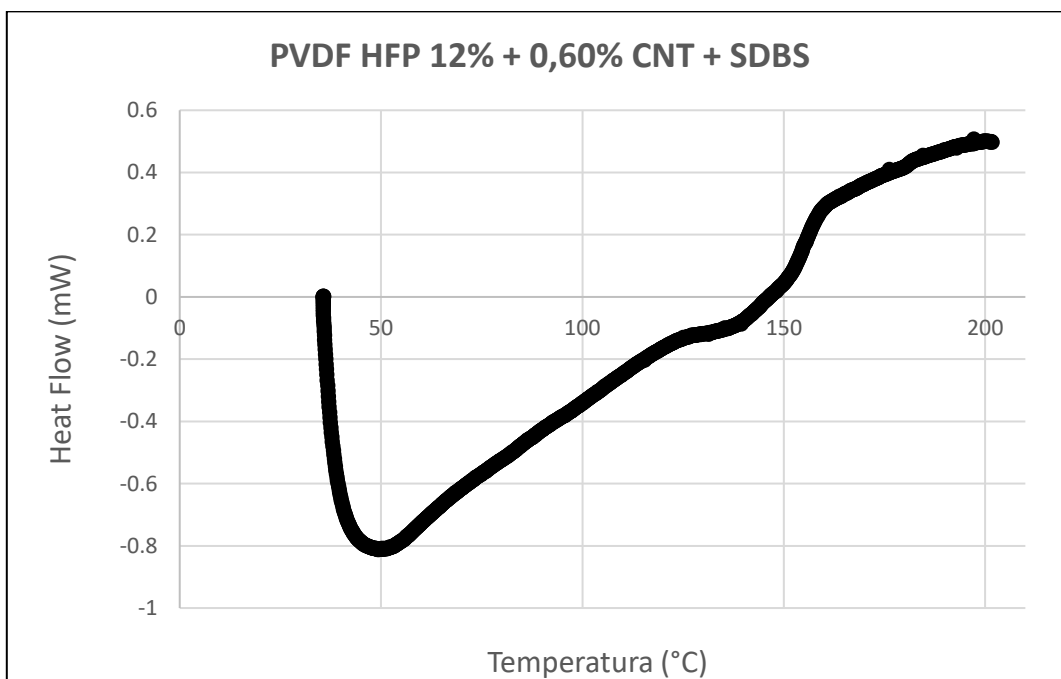


FIGURA 87 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 12% + 0,60% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

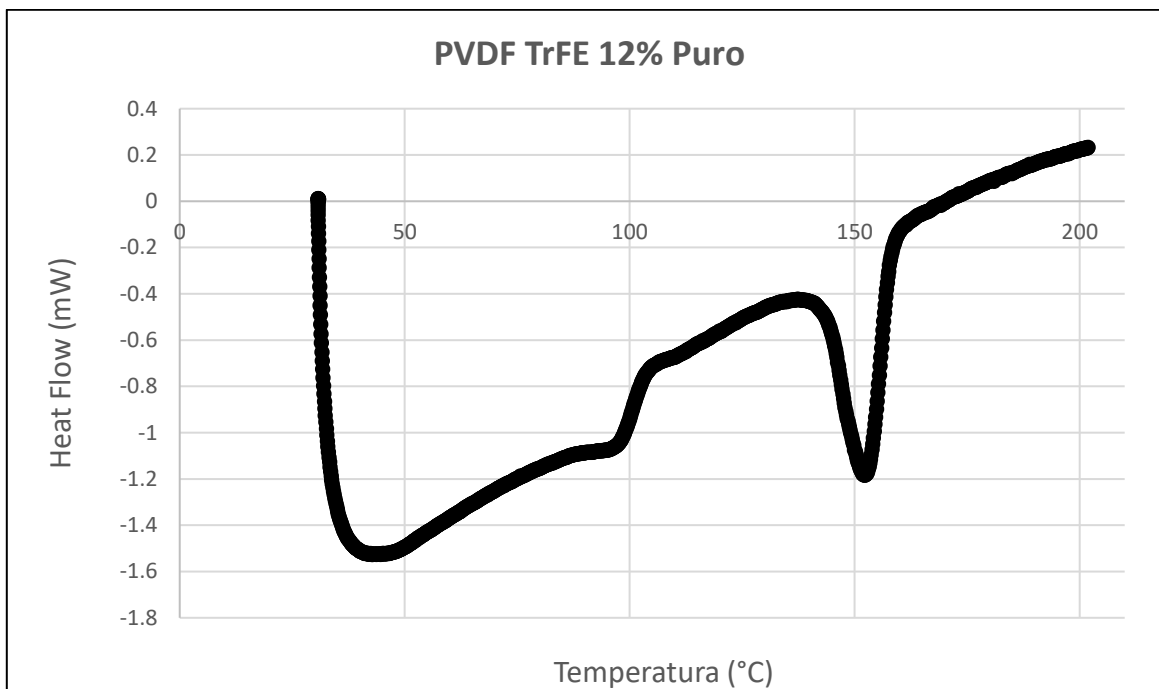


FIGURA 88 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% PURO.

FONTE - Elaborada pelo autor.

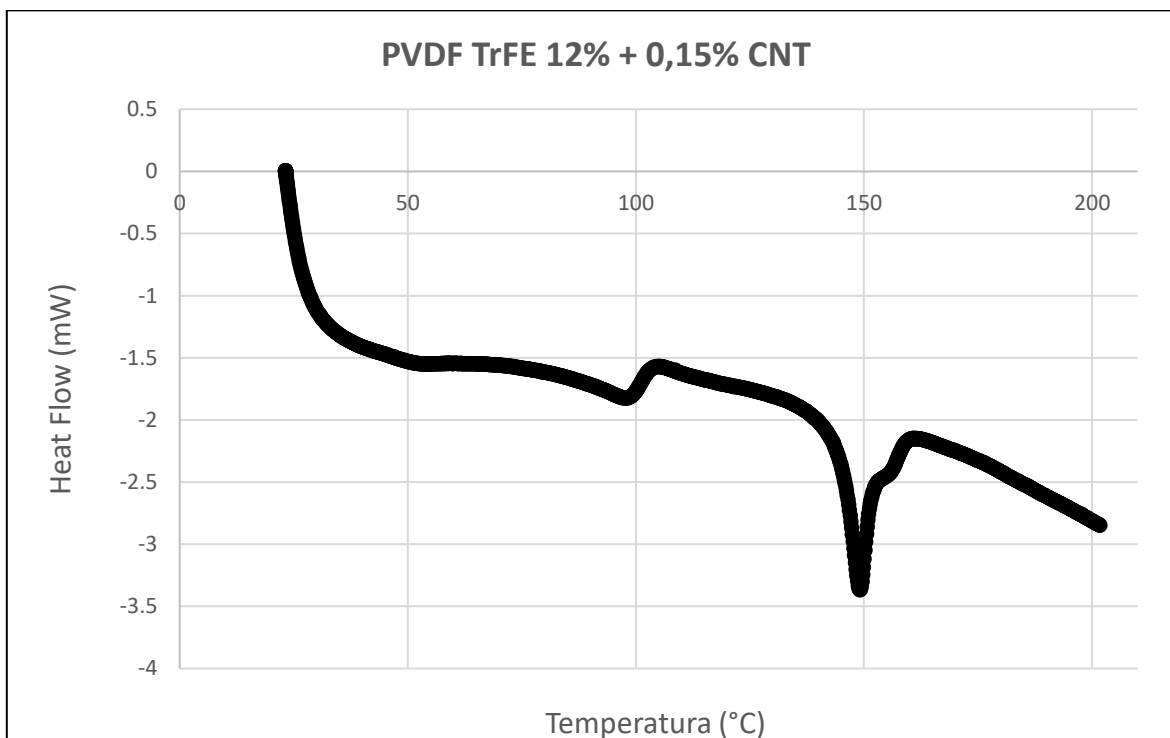


FIGURA 89 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

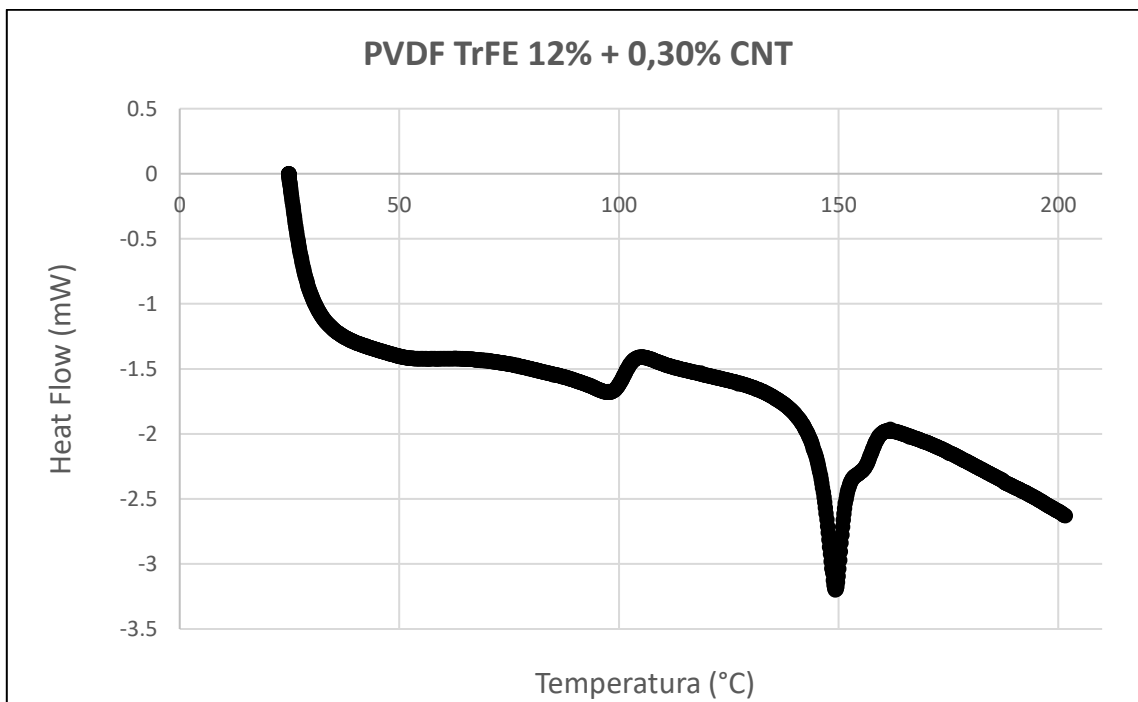


FIGURA 90 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

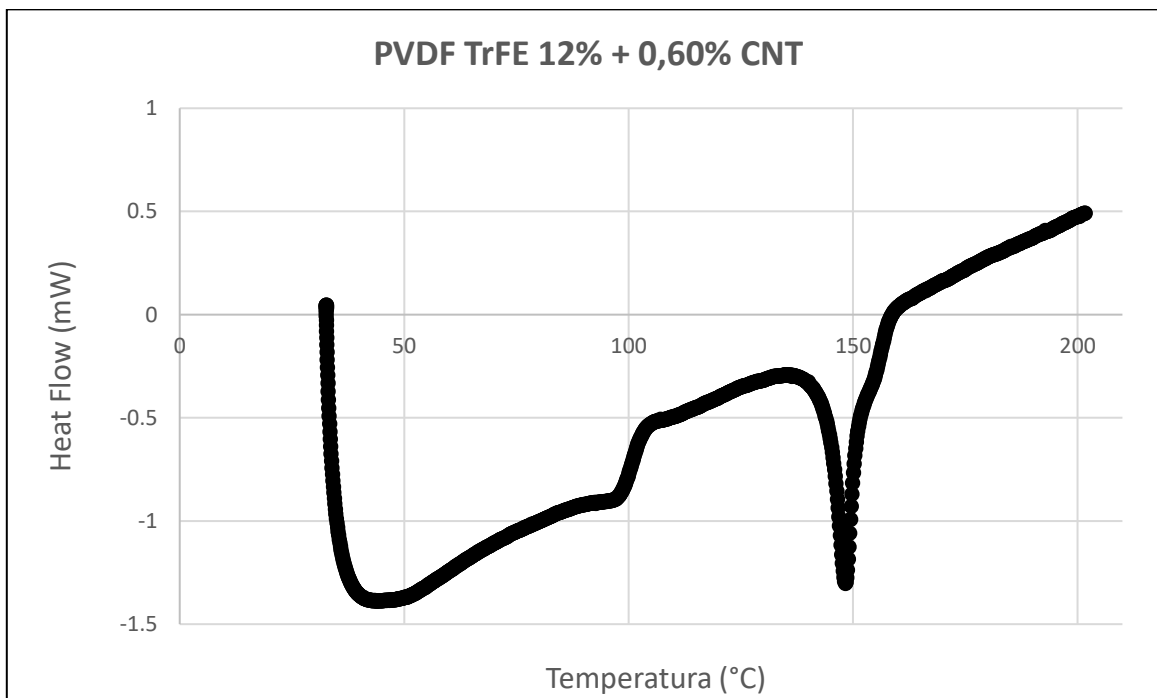


FIGURA 91 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

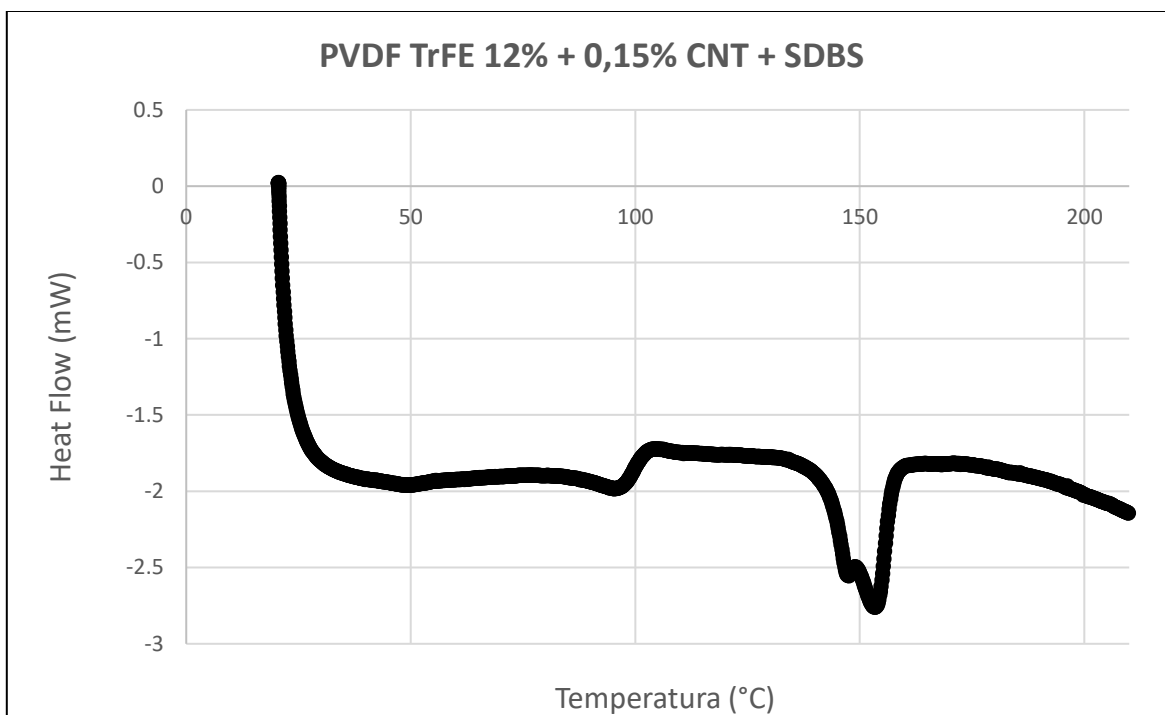


FIGURA 92 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

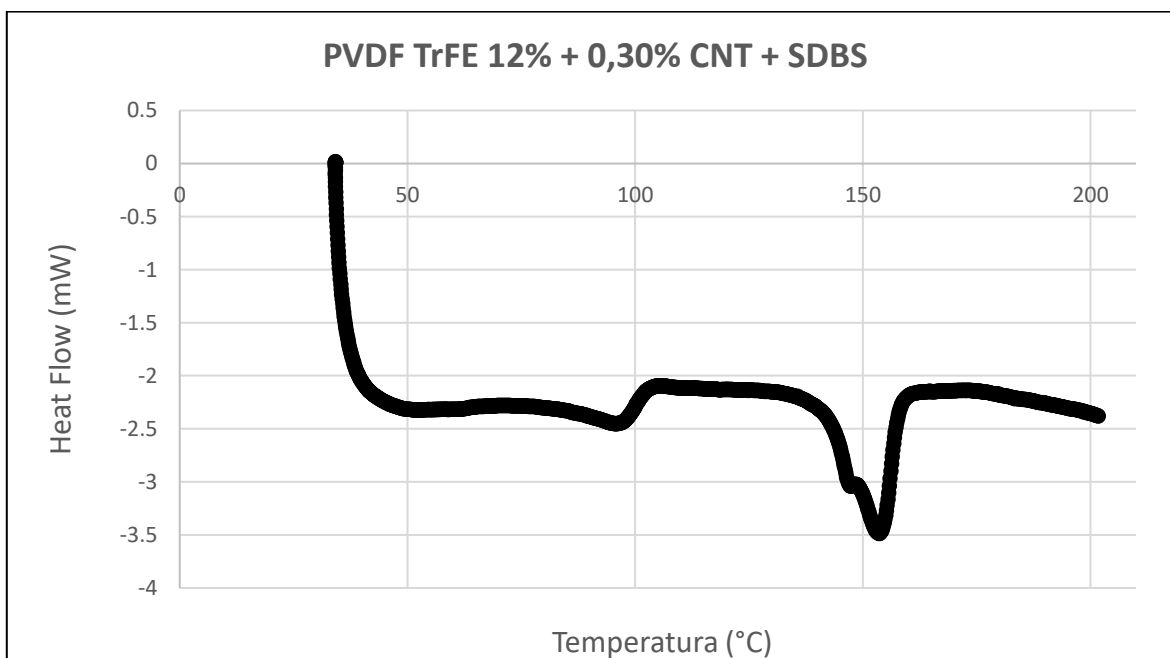


FIGURA 93 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,30% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

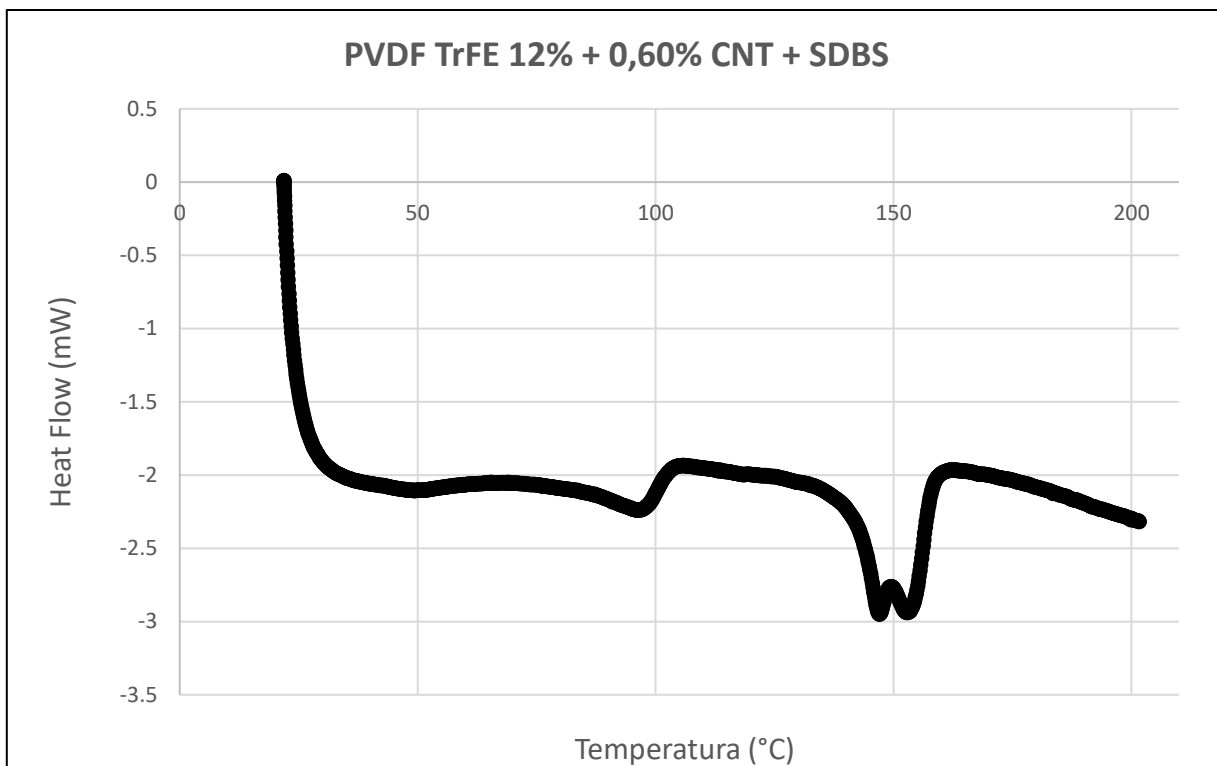


FIGURA 94 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF TrFE 12% + 0,60% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

ANEXO D

D.1 Fotografia das gotas de água nas superfícies das nanomembranas de PVDF HFP e PVDF TrFE produzidas

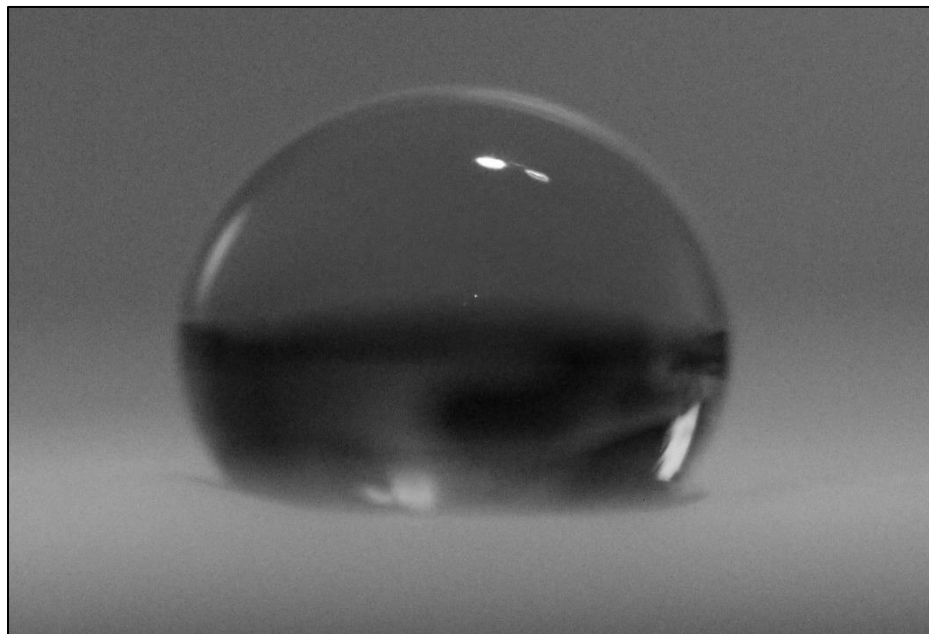


FIGURA 95 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% PURO.

FONTE - Elaborada pelo autor.

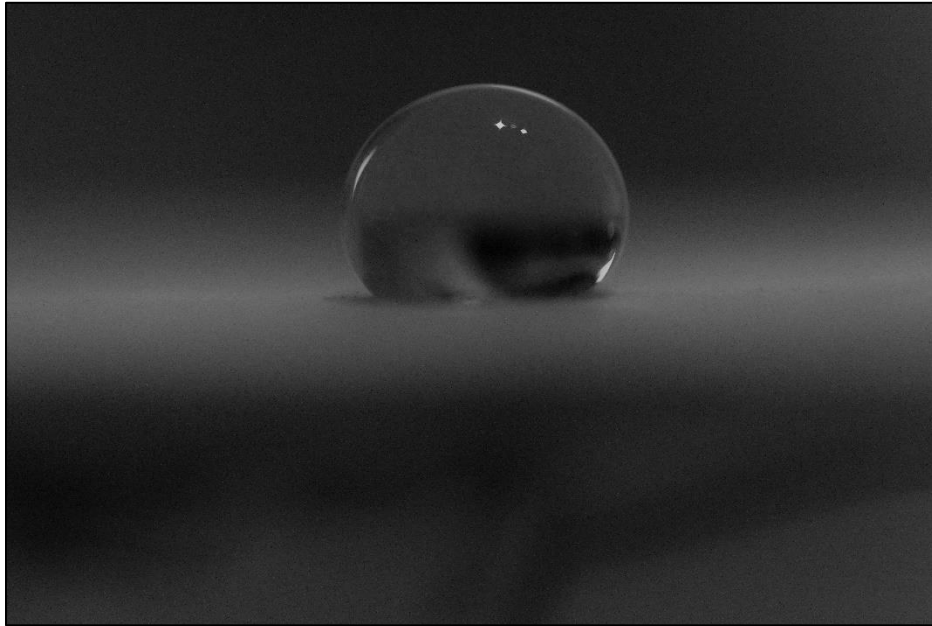


FIGURA 96 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

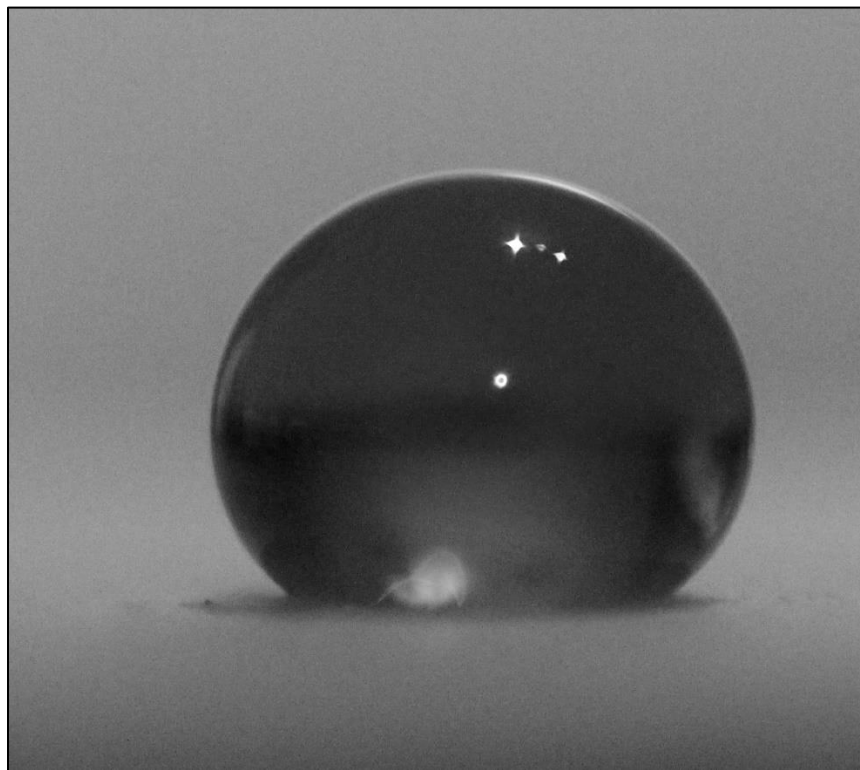


FIGURA 97 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

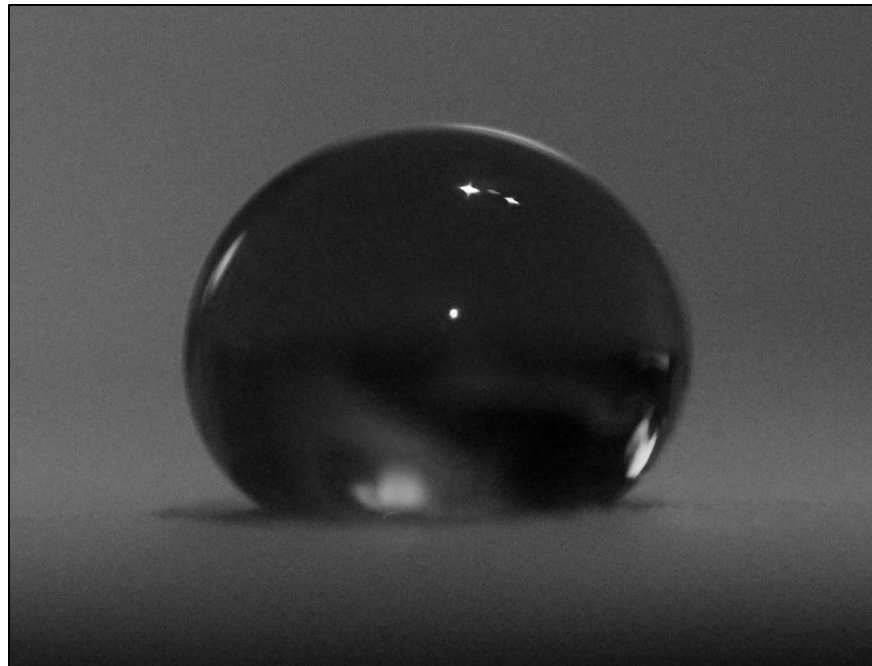


FIGURA 98 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

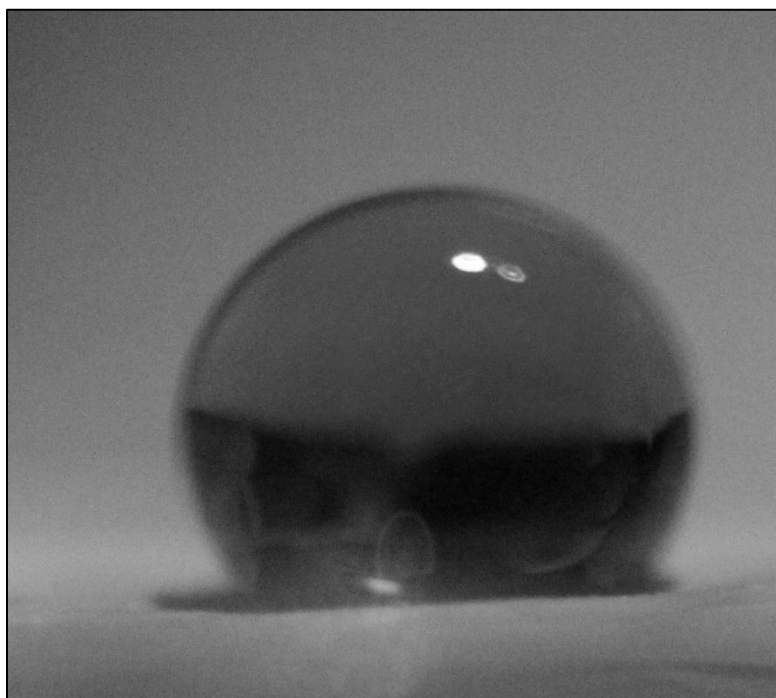


FIGURA 99 - Ângulo de contato PVdF HFP 12% + 0,15% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

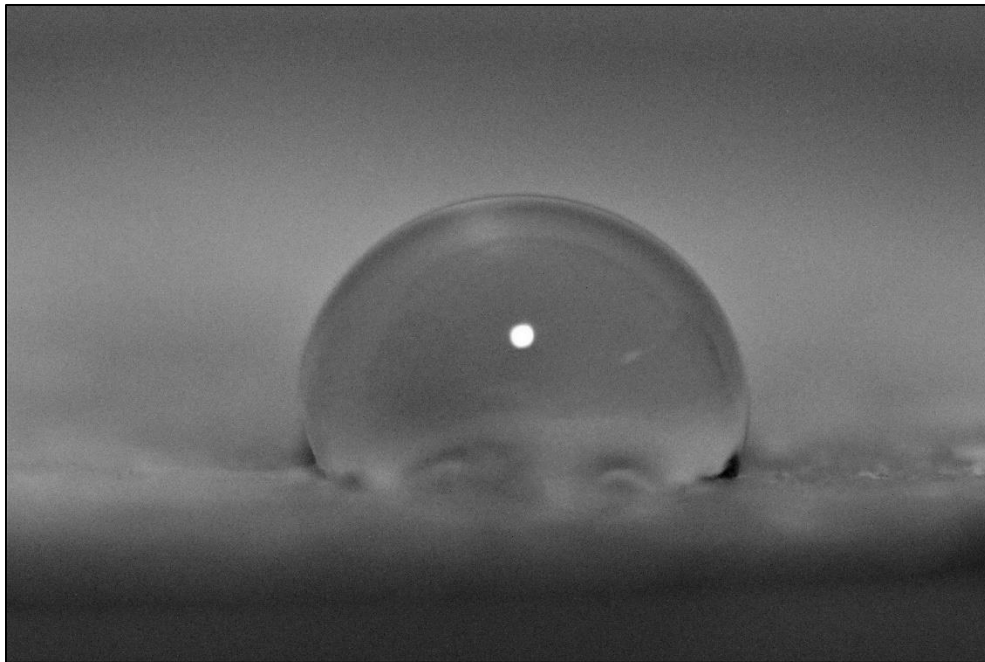


FIGURA 100 - $\hat{\text{A}}\text{ngulo de contato PVdF HFP 12\% + 0,30\% \text{ CNT} + \text{SDBS}$.

FONTE - Elaborada pelo autor.

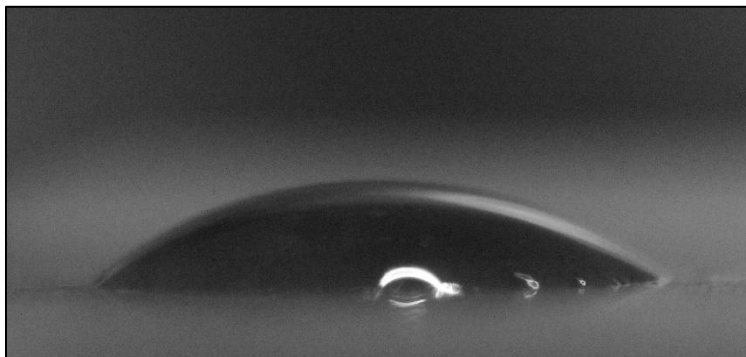


FIGURA 101 - $\hat{\text{A}}\text{ngulo de contato PVdF HFP 12\% + 0,60\% \text{ CNT} + \text{SDBS}$.

FONTE - Elaborada pelo autor.

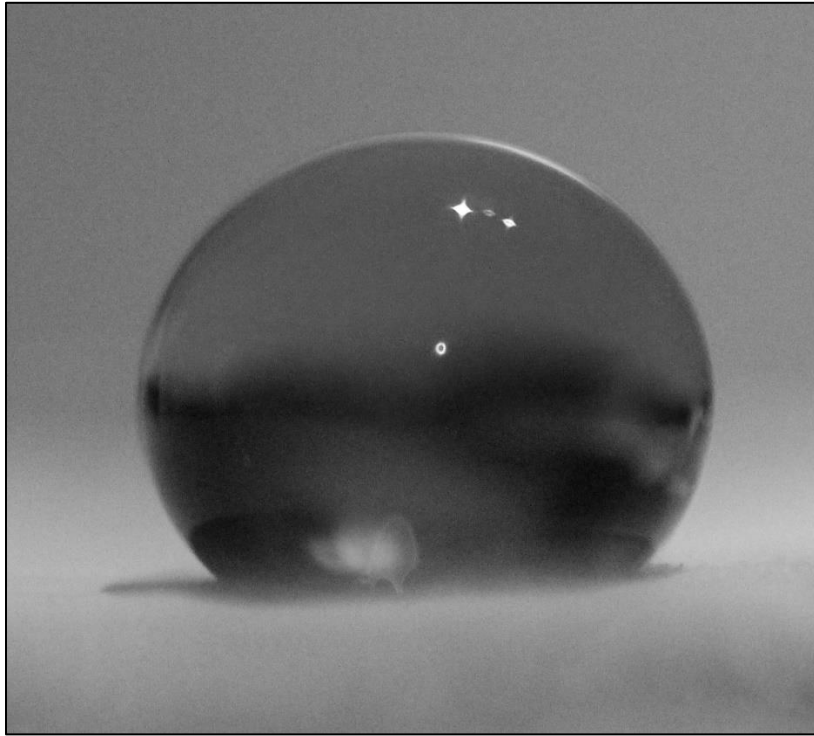


FIGURA 102 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO.

FONTE - Elaborada pelo autor.

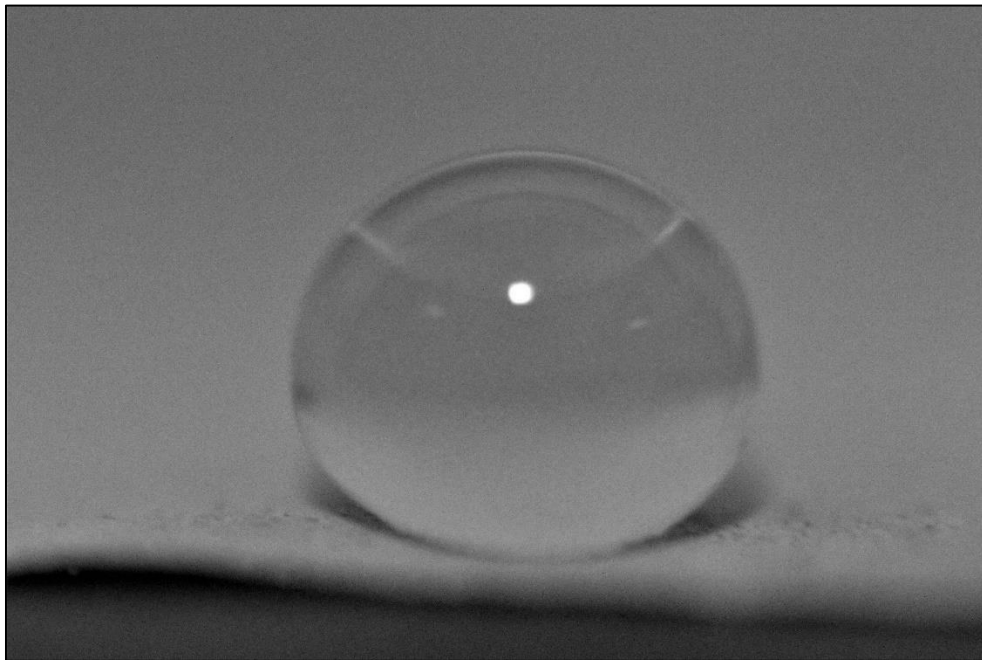


FIGURA 103 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,15% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

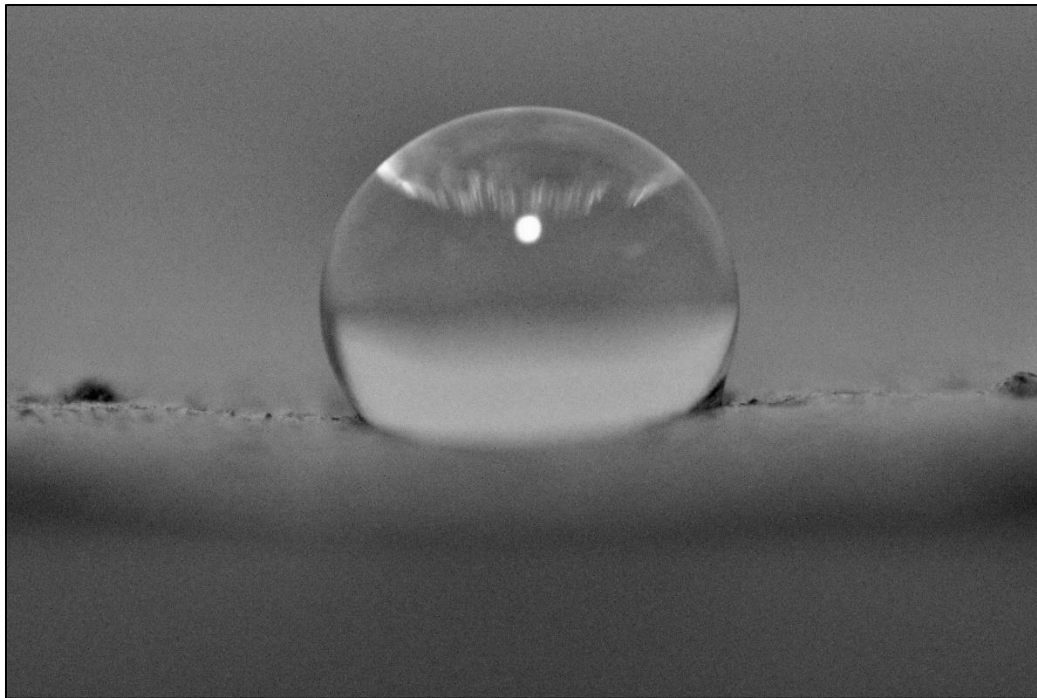


FIGURA 104 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,30% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

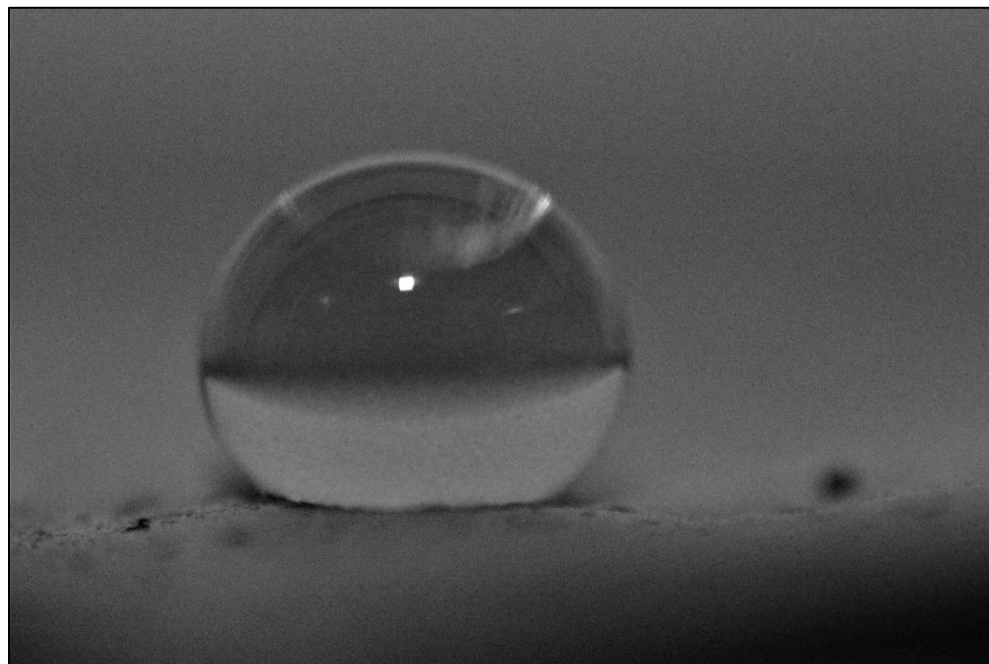


FIGURA 105- Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,60% CNT.

FONTE - Elaborada pelo autor.

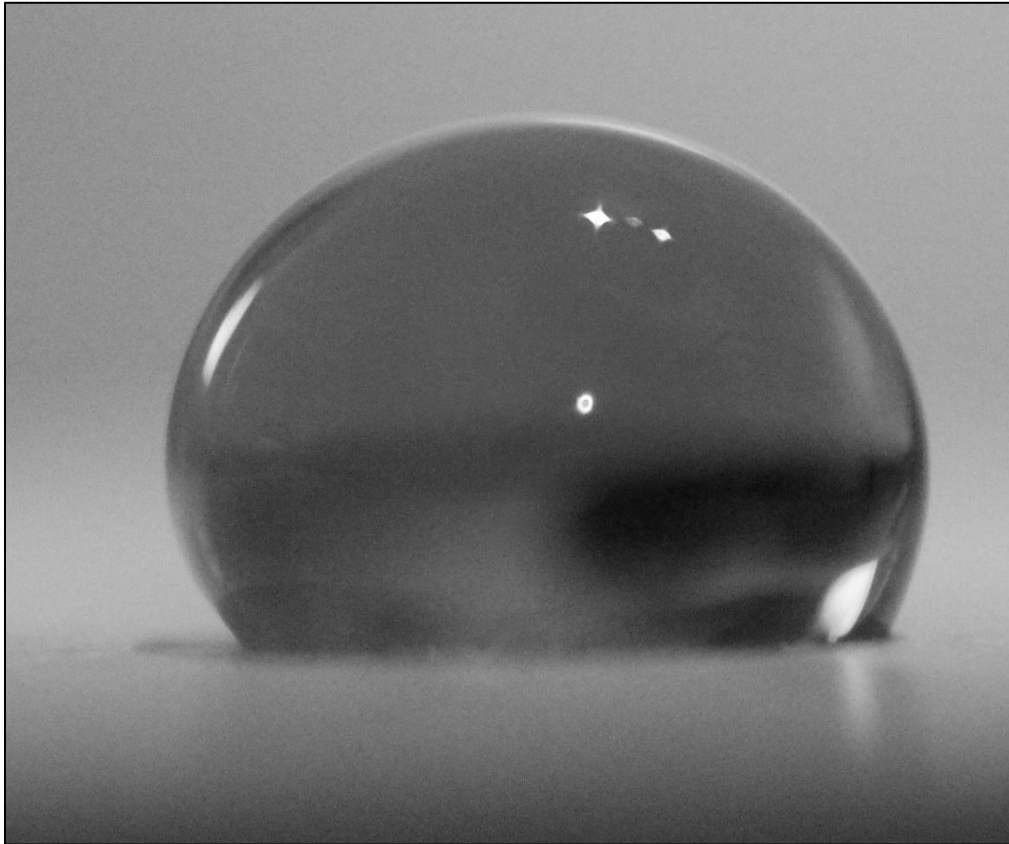


FIGURA 106 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,15% CNT + SDDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

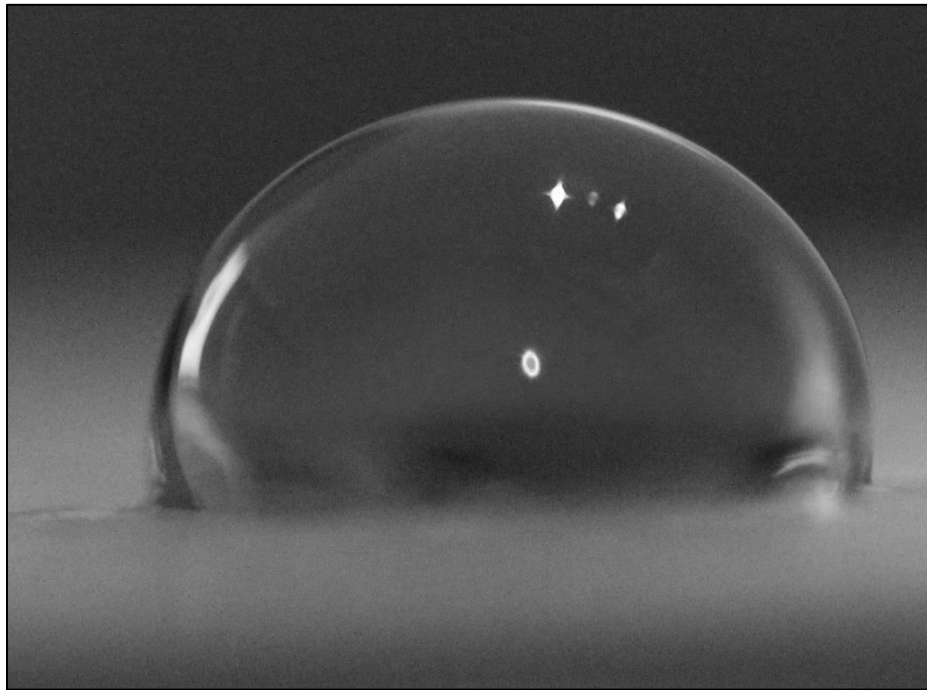


FIGURA 107 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,30% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.

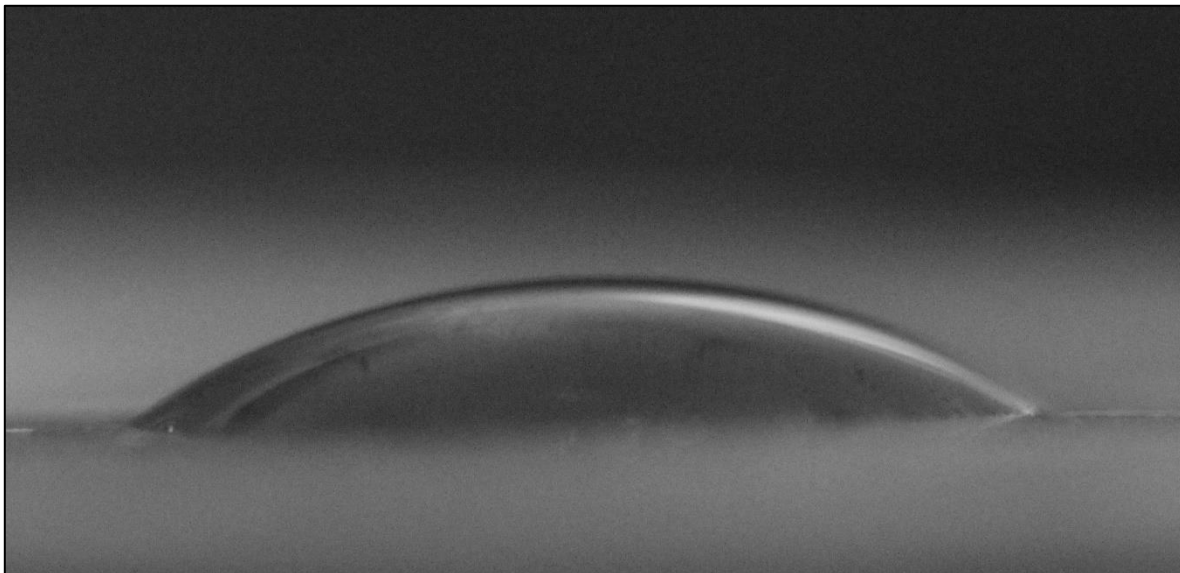


FIGURA 108 - Ângulo de contato PVdF TrFE 12% PURO + 0,60% CNT + SDBS.

FONTE - Elaborada pelo autor.