



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG**

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Preparo e caracterização de filmes compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas**

Autora: Maria Luiza Andrade Almeida

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte

Setembro de 2022

Maria Luiza Andrade Almeida

**Preparo e caracterização de filmes compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2022

A447p

Almeida, Maria Luiza Andrade.

Preparo e caracterização de filmes compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas [recurso eletrônico] / Maria Luiza Andrade Almeida. - 2022.

1 recurso online (111 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Coorientador: Manuel Houmard.

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

Bibliografia: f. 89-111.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Materiais - Propriedades elétricas - Teses. 4. Dióxido de titânio - Teses. 5. Polifluoreto de vinilideno - PVDF - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Houmard, Manuel. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Preparo e Caracterização de Filmes Compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG com Propriedades Elétricas e de Molhabilidade Controladas**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pela candidata **Maria Luiza Andrade Almeida**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes  
Orientador (UFMG)

Dr. Manuel Houmard  
(UFMG)

Dr. Luiz de Oliveira Faria  
(CDTN)

Dr. De Tullio Matencio  
(UFMG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 23 de setembro de 2022

## **AGRADECIMENTOS**

Acima de tudo, agradeço a Deus por me guiar durante todo o caminho percorrido, dando força e sabedoria para seguir em frente.

Agradeço aos meus pais, Alessandra e José Antônio, por acreditarem em mim, sempre estarem ao meu lado e me incentivarem. À minha irmã Maria Clara, pela amizade e por sempre me apoiar. À minha avó Maria de Fátima, por me encorajar a crescer cada vez mais. Ao Thiago, por sempre me ouvir e tranquilizar. A todos os meus familiares, que me acompanharam e torceram por mim.

Ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes, pela oportunidade, suporte, paciência, disposição e ensinamentos durante toda essa trajetória. Obrigada pelo exemplo de pessoa e profissional que você é e por contribuir bastante para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu coorientador, professor Dr. Manuel Houmard, pelo direcionamento e contribuições valiosas para a execução deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, em especial Hugo, Millena, Lucas e Himad por toda ajuda, boa convivência e troca de informações que contribuíram muito para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço à Fê, pela amizade, por compartilhar comigo momentos de desesperos e alegrias durante a caminhada e por torná-la mais leve. Aos meus amigos da Metal, Ana, Babi, Carol, Guilherme, Laura, Mari e Rúbia que me acompanham desde a graduação e sempre me apoiaram. Às minhas grandes amigas, Mari e Lais por sempre estarem ao meu lado.

A todo o corpo docente, discente, equipe técnica e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) e à UFMG por todo conhecimento, aprendizado e educação de qualidade. Em especial ao Samuel, não somente pela realização dos ensaios de DRX e ajuda nas interpretações dos resultados, mas também por ser um ponto de apoio.

Ao Tarcizo Cruz e Vinícius Gomide, do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano-UFMG), pelo fornecimento do óxido de grafeno utilizado neste trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Faria e sua aluna Liliâne Silva, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), pela realização das análises de DSC.

Ao professor Dr. Túlio Matencio e sua aluna Ludmila Xavier, do Departamento de Química da UFMG, pela realização das análises de propriedades elétricas.

À CAPES (PROEX), CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro para a realização deste estudo.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha trajetória até aqui.

## RESUMO

Uma superfície autolimpante possui a capacidade de remover contaminantes em ambientes naturais através de propriedades específicas de molhabilidade. Esse fenômeno pode ocorrer de duas maneiras: através do preparo de superfícies super-hidrofílicas ou da obtenção de estruturas super-hidrofóbicas. A titânia ( $\text{TiO}_2$ ) é um semicondutor promissor para a fabricação de superfícies autolimpantes com eficiência fotocatalítica e super-hidrofilicidade fotoinduzida elevadas. Além disso, o grafeno possui grande capacidade de troca de portadores de carga com a titânia, o que aumenta o tempo de vida dos pares elétron-buraco foto gerados. Com características como flexibilidade, resistência mecânica, biocompatibilidade, estabilidade térmica e ferroeletricidade, o polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero com ampla aplicabilidade. Neste trabalho, filmes auto-suportados de PVDF foram preparados por uma rota simples utilizando um solvente de baixa toxicidade (dimetilsulfóxido – DMSO). Óxido de grafeno (OG) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) na fase anatásio também foram incorporados ao PVDF após a obtenção de suspensões a base de DMSO desses materiais. Os materiais preparados foram analisados em relação às suas propriedades estruturais, elétricas e de molhabilidade antes e após exposição à luz ultravioleta próxima (UV-A). Mudanças estruturais substanciais foram observadas após a incorporação de OG e  $\text{TiO}_2$  no PVDF. Essas mudanças foram acompanhadas por alterações nas propriedades de molhabilidade e elétricas do PVDF. A luz UV-A promoveu a formação de defeitos superficiais nos filmes de PVDF/OG. Além disso, foi responsável também pela fotorredução do OG em óxido de grafeno reduzido (OGR). Entretanto, os compósitos contendo  $\text{TiO}_2$  apresentaram alta resistência à luz UV-A, provavelmente porque as partículas de titânia absorvem os fótons incidentes e protegem a matriz polimérica, inibindo assim a formação de defeitos. Este estudo traz novas informações sobre a síntese e caracterização de filmes compósitos de PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG, que podem ser úteis para diversas aplicações que vão desde o desenvolvimento de superfícies e recobrimentos autolimpantes e/ou fotocatalíticos, além de aplicações eletrônicas e membranas de ultrafiltração até blindagem de radiações.

**Palavras-chave:** molhabilidade, propriedades elétricas, titânia sol-gel, óxido de grafeno, PVDF.

## ABSTRACT

A self-cleaning surface has the ability to remove contaminants in natural environments through its specific wettability properties. This phenomenon can occur in two ways: by preparing superhydrophilic surfaces or by obtaining superhydrophobic structures. Titania ( $\text{TiO}_2$ ) is a promising semiconductor for the manufacture of self-cleaning surfaces with high photocatalytic efficiency and photoinduced superhydrophilicity. Besides, graphene has a great capacity to exchange charge carriers with titania, which increases the lifetime of the photogenerated electron-hole pairs. With characteristics such as flexibility, mechanical resistance, biocompatibility, thermal stability and ferroelectricity, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is a polymer with wide applicability. In this work, self-supporting PVDF films were successfully prepared by a simple route and using a low toxicity solvent (dimethyl sulfoxide – DMSO). Graphene oxide (GO) and titania ( $\text{TiO}_2$ ) in the anatase phase were also incorporated into PVDF after preparing DMSO-based suspensions of these materials. The prepared materials were analysed for their structural, electrical and wettability properties before and after exposure to near ultraviolet light (UV-A). Substantial structural changes were noticed after incorporating GO and  $\text{TiO}_2$  into PVDF. Such changes were accompanied by changes in the wettability and electrical properties of PVDF. UV-A light promoted the formation of surface defects in PVDF and GO films. Besides, it was also responsible for the photoreduction of GO in reduced graphene oxide (RGO). However, composites containing  $\text{TiO}_2$  showed high resistance to UV-A light, probably because titania particles absorb the incoming photons and shield the polymer matrix, inhibiting the formation of defects. This study brings new perspectives to the synthesis and characterization of PVDF/ $\text{TiO}_2$ /GO composite films, which can be useful for many applications ranging from self-cleaning and/or photocatalytic surfaces and coatings, in addition to electronic applications and ultrafiltration membranes to radiation shielding.

**Keywords:** wettability, electrical properties, sol-gel titania, graphene oxide, PVDF.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1:** Representação das estruturas cristalinas do anatásio, rutilo e brookita. Adaptado de (ETACHERI et al., 2015).....24
- Figura 3.2:** Representação da gelificação em (a) sistemas coloidais e em (b) sistemas poliméricos (ALFAYA; KUBOTA, 2002). .....26
- Figura 3.3:** Esquema representativo do processo sol-gel. A formação da ligação M-OH ocorre através da hidrólise, enquanto a formação da ligação com óxido ocorre por meio de reação de condensação. Adaptado de (LIAO; XU; CHAN, 2013).....27
- Figura 3.4:** Representação esquemática do processo de fotocatalise. Adaptado de (SOUZA, 2018).....30
- Figura 3.5:** Representação de efeito que ocorre em superfícies autolimpantes. (a) revestimento contaminado, (b) fotoativação do filme, (c) espalhamento da água na superfície e (d) superfície livre de contaminantes (SILVA, 2020).....34
- Figura 3.6:** Esquema do perfil de ângulo de contato de uma gota de água. Adaptado de (HOUMARD, 2009).....35
- Figura 3.7:** Representação do ângulo de contato descrito por Young (SILVA, 2020).35
- Figura 3.8:** Representação esquemática do efeito de super-hidrofilicidade fotoinduzida na titânia. Adaptado de (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). .....36
- Figura 3.9:** Representação esquemática da estrutura do grafeno como sendo um bloco de construção para outras estruturas como o grafite, o fulereno e os nanotubos de carbono. (DINADAYALANE; LESZCZYNSKA; LESZCZYNSKI, 2012). .....39
- Figura 3.10:** Esquema da estrutura das nanofolhas do grafite (a) e do OG (b) após o processo oxidativo (RIBEIRO, 2015).....40
- Figura 3.11:** Esquema de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) pelo método Hummers. Adaptado de (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958). .....41

<b>Figura 3.12:</b> Representação esquemática das conformações das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ do PVDF. Adaptado de (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). .....	43
<b>Figura 3.13:</b> Representação de a) superfície antes da irradiação ultravioleta; b) superfície super-hidrofílica sob radiação ultravioleta; c) Exposição de um vidro revestido de $\text{TiO}_2$ ao vapor de água: a formação de nevoeiro (gotículas de água) impediu a visualização do texto no papel colocado atrás do vidro; d) Obtenção por irradiação ultravioleta de uma superfície anti-embaçante: a super hidrofilicidade impede a formação de gotículas de água, tornando a leitura do texto claramente visível. Adaptado de (WANG et al., 1997). .....	48
<b>Figura 3.14:</b> Aplicações fotocatalíticas do $\text{TiO}_2$ . Adaptado de (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). .....	50
<b>Figura 4.1:</b> Estrutura química do dimetilsulfóxido (DMSO). .....	60
<b>Figura 4.2:</b> Filmes compósitos auto-suportados de (a) PVDF puro; (b) PVDF/ $\text{TiO}_2$ ; (c) PVDF/OG e (d) PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG. ....	62
<b>Figura 5.1:</b> Micrografias de elétrons secundários (SE) obtidas para os filmes de PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG e mapa composicional (CM) com representação do Ti em vermelho para o filme de PVDF/ $\text{TiO}_2$ . ....	65
<b>Figura 5.2:</b> Espectros FTIR das amostras de PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG obtidos em faixas de 1500 a 400 $\text{cm}^{-1}$ (a) antes e (b) após irradiação com luz UV-A durante 90 e 180 minutos. ....	67
<b>Figura 5.3:</b> Padrões de DRX obtidos para os filmes de PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG (a) antes e (b) após irradiação com luz UV-A por 90 e 180 minutos. A ficha cristalográfica JCPDS 21-1272 foi utilizada para determinação da fase anatásio. ....	70
<b>Figura 5.4:</b> Imagens bi e tridimensionais obtidas por AFM dos filmes sintetizados. .	72
<b>Figura 5.5:</b> Imagens bi e tridimensionais obtidas por AFM dos filmes sintetizados após irradiação com luz UV-A. ....	73

<b>Figura 5.6:</b> Termogramas de DSC obtidos para os filmes de PVDF puro e compósitos: (a) não irradiados; e (b) irradiados com luz UV-A. Duas corridas foram realizadas para as amostras e o segundo ciclo foi considerado. ....	77
<b>Figura 5.7:</b> Ângulo de contato avaliado para gotas de água séssil depositadas em filmes à base de PVDF preparados neste estudo. Inserções: fotografia de gotas de água pingando sobre os substratos examinados. ....	81
<b>Figura 5.8:</b> Espectros de impedância eletroquímica para filmes com matriz de PVDF (a) não irradiados e (b) e (c) irradiados com luz UV-A. ....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Principais aplicações das propriedades autolimpantes, antiembaçante e de biocompatibilidade em superfícies. Adaptado de (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).....	49
<b>Tabela 5.1:</b> Modos vibracionais e bandas de absorção características das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ do PVDF.....	68
<b>Tabela 5.2:</b> Parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes de PVDF puro e dos compósitos produzidos.....	74
<b>Tabela 5.3:</b> Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_f$ ), entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos da Figura 5.7....	77

## LISTA DE ABREVIAÇÕES

ATR	Refletância total atenuada
bc	Banda de condução
bv	Banda de valência
CVD	Do inglês: <i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química a vapor)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
$e_{bc}^-$	Elétron foto gerado na banda de condução
$e_{bc}^-/h_{bv}^+$	Par elétron/buraco
$E_g$	Energia de <i>band gap</i>
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
$\gamma_{LV}$	Tensão superficial na interface líquido-gás
$\gamma_{SL}$	Tensão superficial na interface sólido-líquido

$\gamma_{sv}$	Tensão superficial na interface sólido-gás
Gr	Grafeno
$h_{bv}^+$	Buraco foto gerado na banda de valência
HFP	Monômero hexafluorpropileno
$HO_2^{\cdot}$	Radical superóxido protonado
$\lambda$	Comprimento de onda
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
NTCs	Nanotubos de carbono
$O_2^{\cdot-}$	Radical superóxido
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
OGr	Óxido de grafite
$OH^{\cdot}$	íon hidroxila
$OH^{\cdot}$	Radical hidroxila
PVD	Do inglês: <i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição Física de Vapor)

PVDF	Polifluoreto de vinilideno
PVDF-HFP	Copolímero polifluoreto de vinilideno-hexafluorpropileno
PVDF/OG	Compósito polifluoreto de vinilideno-óxido de grafeno
PVDF/OGR	Compósito polifluoreto de vinilideno-óxido de grafeno reduzido
PVDF/TiO <sub>2</sub>	Compósito polifluoreto de vinilideno-titânia
PVDF/TiO <sub>2</sub> /Gr	Compósito polifluoreto de vinilideno-titânia-grafeno
PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG	Compósito polifluoreto de vinilideno-titânia-óxido de grafeno
PVDF/TiO <sub>2</sub> /OGR	Compósito polifluoreto de vinilideno-titânia-óxido de grafeno reduzido
PVDF-TrFE	Copolímero polifluoreto de vinilideno-trifluoroetileno
PVDF(TrFE)-BaO	Compósito polifluoreto de vinilideno-trifluoroetileno-óxido de bário
RhB	Rodamina B
SiC	Carbeto de silício
SM	Solução-mãe
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio, titânia
TiO <sub>2</sub> /OG	Compósito titânia-óxido de grafeno

TiO <sub>2</sub> /OGR	Compósito titânia-óxido de grafeno reduzido
TIPT	Tetraisopropóxido de titânio
TrFE	Monômero trifluoroetileno
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta A



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
3.1. TITÂNIA (TiO <sub>2</sub> ).....	23
3.1.1. APRESENTAÇÃO E ESTRUTURA .....	23
3.1.2. PROCESSO SOL-GEL.....	25
3.1.3. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....	28
3.1.4. PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES .....	33
3.2. GRAFENO (Gr), ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (OGR).....	37
3.2.1. APRESENTAÇÃO E ESTRUTURA .....	37
3.2.2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO .....	39
3.3. POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) .....	42
3.4. COMPÓSITOS PVDF/TiO <sub>2</sub> /OGR, PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG E PVDF/TiO <sub>2</sub> /Gr E SUAS APLICAÇÕES .....	44
3.4.1. SUPERFÍCIES AUTOLIMPANTES.....	46
3.4.2. FOTOCATÁLISE.....	50
3.4.3. BATERIAS ÍONS DE LÍTIO .....	52
3.4.4. APLICAÇÕES ELETRÔNICAS.....	53
3.4.5. BLINDAGEM DE RADIAÇÕES.....	55
3.4.6. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO .....	56
4. METODOLOGIA.....	59
4.1. SÍNTESES .....	59

4.1.1. ÓXIDO DE GRAFENO.....	59
4.1.2. TITÂNIA SOL-GEL E MISTURA TiO <sub>2</sub> /OG.....	60
4.1.3. FILME COMPÓSITO PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG .....	61
4.2. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	63
4.3. ENSAIOS DE MOLHABILIDADE .....	64
4.4. AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE ELÉTRICA .....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	65
5.1.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	65
5.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	67
5.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	69
5.1.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	71
5.1.5. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	76
5.2. ENSAIOS DE MOLHABILIDADE .....	80
5.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	82
6. CONCLUSÕES .....	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais capazes de promover a sua autodesinfecção e higienização aumentou com a demanda pelo desenvolvimento de superfícies e revestimentos com propriedades específicas de molhabilidade. Uma superfície autolimpante possui a capacidade de remover contaminantes em ambientes naturais. Esse fenômeno pode ocorrer de duas maneiras: através do preparo de superfícies super-hidrofílicas ou da obtenção de estruturas super-hidrofóbicas. Para o primeiro caso, o ângulo de contato com a água é próximo à zero (fenômeno denominado super-hidrofilicidade), onde a água forma um filme uniforme sobre a superfície do material e facilmente carrega os contaminantes ali presentes. Já no segundo caso, a superfície é super-hidrofóbica, exibindo ângulo de contato com a água superior a 90°. Nessa situação, a superfície que não tem afinidade elevada com os contaminantes, favorece a adesão das gotas de água com a sujeira, eliminando-as enquanto se deslocam sobre a superfície (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020; BERGAMONTI *et al.*, 2017). Superfícies com propriedade de limpeza elevada podem ser obtidas também por um efeito sinérgico em materiais super-hidrofílicos e fotocatalíticos, de maneira a remover poluentes (BERGAMONTI *et al.*, 2017).

A titânia ou dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor que, devido às suas propriedades fotoeletrônicas, é um candidato promissor para a fabricação de superfícies autolimpantes com elevada eficiência fotocatalítica e super-hidrofilicidade fotoinduzida (PADMANABHAN; JOHN, 2020). Com aplicações em pigmentos, células solares, materiais eletrônicos, fotodegradação de poluentes, sensores, biomedicina e purificação de água, dentre outros, o TiO<sub>2</sub> é um material econômico, quimicamente estável, disponível comercialmente e não tóxico (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; WEN *et al.*, 2015; BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006; LEONG *et al.*, 2014). Além disso, pode ser encontrado em três formas cristalinas distintas, sendo o anatásio e o rutilo suas principais fases polimórficas. A preocupação com relação ao uso desse

material está associada ao seu valor de *band gap* (cerca de 3,2 eV), que o torna ativo apenas em comprimentos de onda na região do ultravioleta. Entretanto, pesquisas recentes revelaram metodologias capazes de melhorar sua fotoatividade através de dopagem com metais, elementos não metálicos e terras raras, dentre outros (DORRAJ *et al.*, 2017; YOSHIDA *et al.*, 2015; US SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016). A fabricação de materiais com a presença simultânea das fases anatásio e rutilo na estrutura do TiO<sub>2</sub> também é capaz de melhorar seu poder fotocatalítico (SCANLON *et al.*, 2013).

Além dos métodos supracitados para ampliar a resposta óptica do TiO<sub>2</sub>, a incorporação do grafeno também se torna uma alternativa eficiente. O grafeno (Gr) possui grande capacidade de troca de portadores de carga com a titânia, o que aumenta o tempo de vida dos pares elétron-buraco fotogerados. O grafeno é formado por uma monocamada de carbonos em arranjos hexagonais com hibridização sp<sup>2</sup>, possuindo propriedades interessantes, como alta condutividade elétrica, elevada área superficial específica e boa resistência mecânica (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020; CASTRO *et al.*, 2017; STANKOVICH *et al.*, 2006). Além do grafeno, seus derivados como o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) possuem grupos funcionais que contêm grande fração de átomos de oxigênio, tornando-os uma plataforma adequada para o ancoramento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e aumento da eficiência fotocatalítica da titânia (XU *et al.*, 2016).

Com características de baixa toxicidade, flexibilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica, estabilidade química e propriedades ferroelétricas, o polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero amplamente empregado em diversos tipos de aplicações. Essas utilizações vão desde componentes biomédicos, transdutores eletromecânicos e eletrotérmicos, revestimento anticorrosivo, recobrimento de cabos condutores e membranas de separação, até atenuadores de radiações (PASCHOAL, 2003; WIEBECK; HARADA, 2005). Sintetizado pela primeira vez no início do século passado, o PVDF é um polímero linear termoplástico obtido a partir da polimerização por adição do

monômero fluoreto de vinilideno ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) (NALWA, 1995; LOVINGER, 1983). Além disso, é um material semi-cristalino, onde as suas principais fases cristalinas são: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ). A fase  $\alpha$  é apolar e é obtida a partir do PVDF fundido a temperaturas abaixo de  $160^\circ\text{C}$ . A fase  $\beta$  é polar e pode ser obtida a partir do estiramento mecânico das estruturas da fase  $\alpha$  (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). A fase  $\gamma$  é polar e pode ser obtida a partir do resfriamento rápido de soluções fundidas (WANG *et al.*, 2018). Dentre as três fases, a fase  $\beta$  possui o maior momento dipolar ( $8 \times 10^{-30}$  C.m) e as melhores propriedades ferroelétricas (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). Devido ao fato de possuir uma ampla gama de aplicações, o desenvolvimento desse material em conjunto com a titânia e o grafeno pode possibilitar a formação de compósitos com propriedades elétricas e de molhabilidade interessantes.

Em estudo realizado anteriormente, Silva *et al.* (2021) observaram que a radiação ultravioleta A (UV-A) é capaz de promover a redução do OG em OGR, aumentando a condutividade elétrica e hidrofobicidade de filmes compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{OGR}$ . Os autores avaliaram também as relações entre essas propriedades e as características estruturais desses filmes, que também foram consideradas neste trabalho. Além disso, a partir de aplicações já estudadas e reportadas na literatura, foram avaliadas outras propriedades desses materiais. A fabricação de uma “pele eletrônica” formada de nanofibras de PVDF/ $\text{TiO}_2$ , capaz de detectar ativamente o movimento do corpo, é possível devido às suas propriedades de autossuficiência e flexibilidade (DONG *et al.*, 2017). Sensores capacitivos baseados em PVDF/ $\text{TiO}_2$ , em função das propriedades eletrônicas do compósito, demonstraram melhorias nas repostas morfológicas e de detecção de umidade em comparação com um filme de PVDF puro (MALLICK *et al.*, 2019). Sensores flexíveis de pressão à base de PVDF/ $\text{TiO}_2/\text{OGR}$  apresentaram boas propriedades de detecção devido à interação entre o  $\text{TiO}_2$  e o OGR dispersos na matriz de PVDF (AL-SAYGH *et al.*, 2017). Trabalhos envolvendo a aplicação dos nanomateriais de PVDF/ $\text{TiO}_2/\text{Gr}$  na forma de filmes e nanofibras em baterias de lítio devido à sua propriedade eletroquímica

também foram desenvolvidos (REN *et al.*, 2012; KHASSI *et al.*, 2019). É reportada ainda a fabricação de filmes de PVDF e seus copolímeros fluorados preenchidos com nanopartículas metálicas e óxidos de grafeno na produção de nanocompósitos com maior eficiência quanto à atenuação de raios X para fins de proteção radiológica (SILVA *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, muitos trabalhos na literatura avaliaram as propriedades elétricas e de molhabilidade para diversas aplicações, por meio do preparo de compósitos à base de PVDF, TiO<sub>2</sub> e/ou grafeno. Porém, o desenvolvimento de filmes a partir da combinação do TiO<sub>2</sub> com o OG em uma matriz polimérica de PVDF não foi muito explorado. Além disso, a preparação desses materiais em sua maioria envolvem a utilização de solventes caros e perigosos como N,N-dimetilformamida (DMF), metilpirrolidona (NMP) ou N,N-dimetilacetamida (DMAc) (KARIMI *et al.*, 2020), tornando essas abordagens inviáveis. Pensando então na utilização de um solvente mais seguro, neste estudo foi empregado o dimetilsulfóxido (DMSO) para dissolução do PVDF e redispersão dos nanocompósitos inorgânicos. O DMSO é um solvente de baixa toxicidade, amplamente usado nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (MCKIM; STRUB, 2008; RUSSO *et al.*, 2020). A partir desse cenário e baseando em estudos realizados na literatura e nos conhecimentos do grupo de pesquisa na preparação de superfícies autolimpantes pelo processo sol-gel (SILVA *et al.*, 2021), nesse trabalho foi avaliado o desempenho do filme compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG. Sendo assim, através das propriedades morfológicas, fotossensíveis e autolimpantes já mencionadas, as propriedades elétricas e de molhabilidade do compósito foram investigadas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO PRINCIPAL**

Esse trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de filmes compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG com 2,0 %p/p de TiO<sub>2</sub>/OG em relação à matriz polimérica de PVDF e com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas utilizando DMSO como solvente.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Otimizar as condições de síntese dos filmes compósitos.
- Caracterizar os materiais obtidos e correlacionar suas propriedades com características estruturais.
- Analisar as propriedades elétricas dos materiais preparados.
- Investigar o desempenho dos filmes obtidos em relação às suas propriedades de molhabilidade sob iluminação com luz UV-A.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. TITÂNIA (TiO<sub>2</sub>)

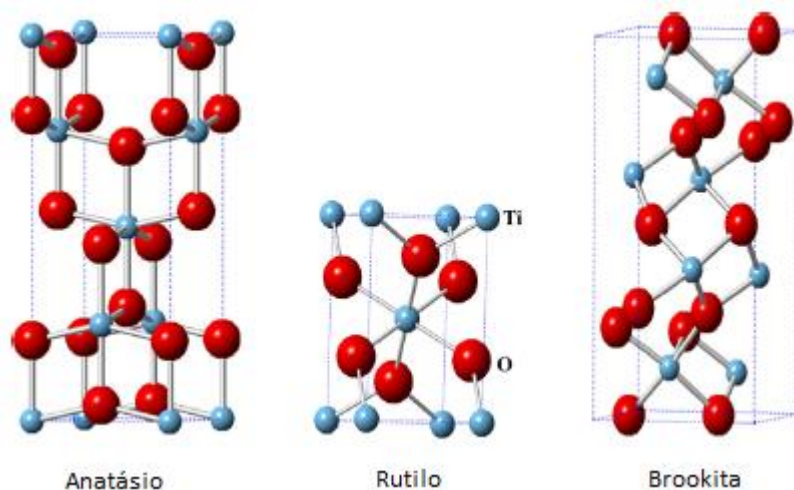
##### 3.1.1. APRESENTAÇÃO E ESTRUTURA

A titânia (TiO<sub>2</sub>), também conhecida como dióxido de titânio, é um material semicondutor que possui uma ampla variedade de aplicações, além de ser econômico, quimicamente estável, disponível comercialmente, não tóxico e ecologicamente correto (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006; WEN *et al.*, 2015; LEONG *et al.*, 2014). Aliado às suas propriedades fotoeletrônicas, é um material bastante promissor no desenvolvimento de superfícies autolimpantes com grande eficiência fotocatalítica e molhabilidade fotoinduzida (PADMANABHAN; JOHN, 2020). Em razão de suas propriedades, as aplicações deste material vão desde o uso em pigmentos, tintas e pastas de dentes, até células solares, materiais eletrônicos, sensores, biomedicina e sistemas de purificação de água, dentre outros (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; WEN *et al.*, 2015).

Como mostrado na Figura 3.1, o dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas polimórficas distintas: anatásio com estrutura tetragonal ( $a = b = 3,78 \text{ \AA}$  e  $c = 9,50 \text{ \AA}$ ), rutilo também com estrutura tetragonal ( $a = b = 4,58 \text{ \AA}$  e  $c = 2,95 \text{ \AA}$ ) e brookita com estrutura ortorrômbica ( $a = 5,44 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,17 \text{ \AA}$  e  $c = 5,14 \text{ \AA}$ ). Na literatura são observadas pesquisas envolvendo principalmente as fases anatásio e rutilo na obtenção de superfícies com propriedades super-hidrofílicas e fotocatalíticas. As diferenças estruturais entre esses materiais resultam em distintas estruturas de bandas eletrônicas (PADMANABHAN; JOHN, 2020). Alguns parâmetros como área superficial específica, tamanho de partícula, proporção de fases polimórficas, composição química, concentração de defeitos e processo de síntese possuem grande influência sobre a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> (ETACHERI *et al.*, 2015). O rutilo é termodinamicamente estável em partículas maiores que 35 nm, enquanto a brookita se torna estável



para partículas com dimensões entre 11 e 35 nm. O anatásio configura a estrutura de maior estabilidade para partículas inferiores a 11 nm, podendo as fases anatásio e brookita serem transformadas em rutilo em temperaturas acima de 600 °C (ETACHERI *et al.*, 2015; ZHANG; BANFIELD, 2000).



**Figura 3.1:** Representação das estruturas cristalinas do anatásio, rutilo e brookita.  
Adaptado de (ETACHERI *et al.*, 2015).

A energia de *band gap* ( $E_g$ ) para as fases rutilo, anatásio e brookita é de 3,0, 3,2 e 3,4 eV, respectivamente (ETACHERI *et al.*, 2015). O menor  $E_g$  do rutilo resulta em uma foto-resposta que permite absorver radiação na região do visível, o que o tornaria um fotocatalisador mais eficiente (LI *et al.*, 2007). Entretanto, o desempenho fotocatalítico dessa fase é menor que da fase anatásio, principalmente devido a uma menor frequência de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados, além de uma maior área superficial específica e menor tamanho de partícula (ETACHERI *et al.*, 2015). A elevada atividade fotocatalítica do anatásio está relacionada também à sua alta densidade de sítios ativos para adsorção, menor densidade e maior mobilidade dos elétrons, aliados a uma menor constante dielétrica (KALEJI *et al.*, 2011; MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011).

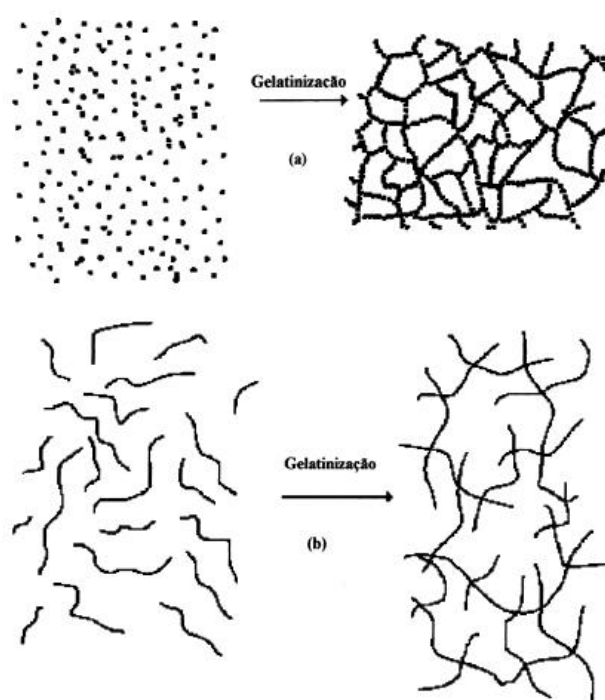
A principal limitação em relação à utilização desse material como fotocatalisar está associada ao seu expressivo valor de *band gap* (3,2 eV), o que o torna ativo apenas após a iluminação com luz UV-A (l  $\lambda$  380 nm). Desta forma, diversas pesquisas foram realizadas com o intuito de propor métodos para melhorar a fotoatividade da titânia, possibilitando sua ativação não somente com luz UV-A, mas também com luz visível (400 nm  $\lambda$  l  $\lambda$  700 nm) (ETACHERI *et al.*, 2015). Essas metodologias são relacionadas à dopagem do TiO<sub>2</sub> com metais, elementos não metálicos e terras raras, dentre outras (DORRAJ *et al.*, 2017; YOSHIDA *et al.*, 2015; US SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016). Outra alternativa seria através da mistura de fases, uma vez que devido a efeitos sinérgicos, anatásio e rutilo podem exibir um maior poder fotocatalítico quando presentes em um mesmo material (SCANLON *et al.*, 2013).

### 3.1.2. PROCESSO SOL-GEL

Diversas rotas de síntese do TiO<sub>2</sub> são encontradas na literatura. Dentre elas, pode-se destacar: decomposição química a vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), oxidação direta, processo sol-gel, tratamento hidrotermal e método solvotermal (CHEN; MAO, 2007). O processamento sol-gel é um dos métodos mais utilizados na preparação de fotocatalisadores. Uma das vantagens em utilizá-lo encontra-se na facilidade de obter partículas nanométricas de alta pureza e a partir de temperaturas de síntese relativamente baixas (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011). Através da variação de parâmetros como concentração, temperatura, pH da solução de partida e natureza do solvente, esse método se baseia no preparo e no controle de suspensões coloidais que podem gerar materiais com uma diversidade de composições e morfologias (FILHO, 2007).

O processo sol-gel é um método de síntese química, capaz de produzir óxidos inorgânicos a partir de duas etapas principais. A primeira envolve a preparação de um sol, que se baseia na dispersão de partículas coloidais em um líquido. Na segunda etapa ocorre um processo de gelificação onde há a formação de

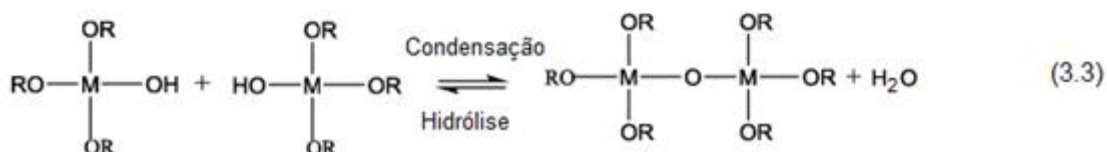
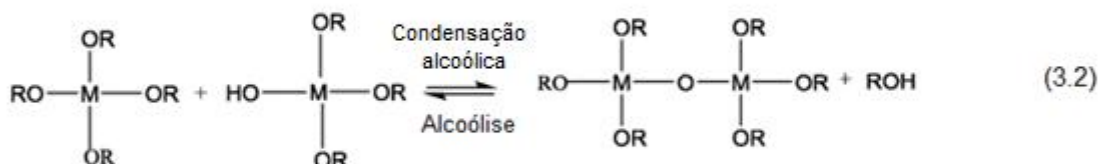
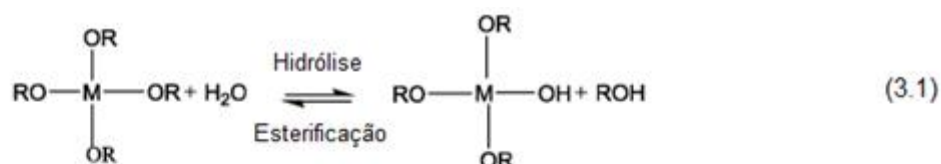
ligações químicas entre as partículas do sol, ocasionando a formação do gel (MONTES, 2009; CHEN; MAO, 2007). O gel formado é caracterizado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que retêm a fase líquida em seus interstícios. Sendo assim, os géis coloidais são resultado de uma agregação linear de partículas primárias, originados através da alteração das condições físico-químicas da suspensão (Figura 3.2 (a)). Os géis poliméricos são, por sua vez, resultado de soluções em que ocorrem reações de polimerização com interação entre longas cadeias poliméricas lineares (Figura 3.2 (b)) (ALFAYA; KUBOTA, 2002; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Ao fim do processo ocorre a remoção do solvente e demais resíduos orgânicos do gel obtido por meio de etapas de secagem e tratamento térmico (MONTES, 2009; CHEN; MAO, 2007).



**Figura 3.2:** Representação da gelificação em (a) sistemas coloidais e em (b) sistemas poliméricos (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Para obtenção de sóis estáveis com partículas de dimensões nanométricas, a técnica envolve reações de hidrólise de um precursor alcóxido com água na presença de um solvente (de forma geral um álcool). Desta forma, durante o

processo sol-gel ocorrem reações de hidrólise e condensação. Essas reações são representadas nas Equações 3.1 a 3.3 conforme a Figura 3.3, onde as ligações M – OR representam grupos alcóxidos metálicos. A hidrólise ocorre por meio de ataque dos átomos de oxigênio das moléculas de água, seguidas pela condensação com a remoção das espécies protonadas, como o álcool e a água, com a posterior formação da rede Ti-O-Ti (WANG *et al.*, 2004; BRANDÃO, 2008). Após essas etapas, pode ser realizada a secagem para a obtenção de materiais particulados. Além disso, se necessário o material pode ser calcinado para remoção de resíduos orgânicos (LÓPEZ *et al.*, 2011) e realização de cristalização, uma vez que a síntese sol-gel permite a obtenção de materiais amorfos e cristalinos (YANG; MEI; FERREIRA, 2001).



**Figura 3.3:** Esquema representativo do processo sol-gel. A formação da ligação M-OH ocorre através da hidrólise, enquanto a formação da ligação com óxido ocorre por meio de reação de condensação. Adaptado de (LIAO; XU; CHAN, 2013).

A formação de fases cristalinas pode requerer que uma etapa de cristalização seja realizada após a secagem. Isso pode ocorrer através da realização de tratamento térmico ou tratamento hidrotermal (MOURÃO; MENDONÇA, 2009). Os tratamentos térmicos são normalmente conduzidos de forma a alterar as propriedades físicas de um catalisador e melhorar seu desempenho (SHAN;

GHAZI; RASHID, 2010). O tratamento hidrotermal ocorre em autoclave, com pressões superiores a 1 bar e temperaturas amenas, tipicamente entre 100 e 200 °C. Enquanto no tratamento térmico ocorre grande contração do material com perda de parte de sua estrutura de poros e aumento do tamanho dos cristais, o tratamento hidrotermal permite que a amostra mantenha sua porosidade com limitado aumento do tamanho dos grãos. A pressão interna do sistema é controlada através da escolha da temperatura e da quantidade de solução. Além disso, é possível obter certo controle sobre as características do material como tamanho/morfologia de partículas e fases formadas mediante ajuste de parâmetros como pH, temperatura, pressão e natureza do solvente utilizado durante o processo (CHEN; MAO, 2007; WANG; YING, 1999).

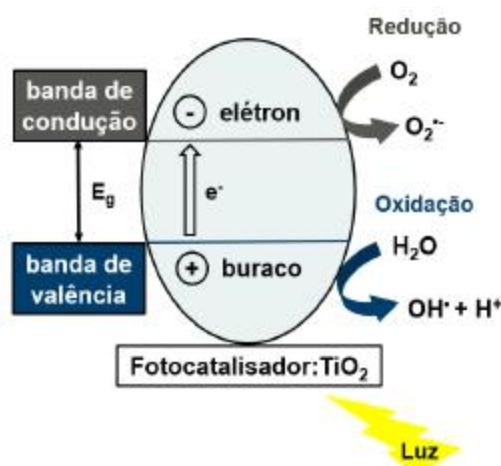
Dentre os parâmetros utilizados para otimizar a atividade fotocatalítica da titânia, está a sua morfologia. Filmes finos têm sido bastante estudados por possibilitarem a combinação de uma elevada área superficial específica e organização espacial de camadas, o que favorece a transferência de cargas elétricas e aumenta a concentração de pares elétron-buraco fotogerados (GHOSH, 2018). O aumento da espessura do filme também contribui para a melhoria da sua eficiência fotocatalítica, devido ao aumento da concentração de cristais de titânia. Contudo, esse aumento de espessura deve atingir um determinado limite, a partir do qual em função da agregação das partículas de  $\text{TiO}_2$  na região interna dos filmes, pode ocorrer a redução da concentração de sítios ativos na superfície do material. Deve-se considerar também a opacidade do filme e a difração da luz, uma vez que esses fenômenos reduzem a fração de luz transmitida através do material e impactam negativamente a formação dos pares elétron-buraco (HABIBI; TALEBIAN; CHOI, 2007).

### **3.1.3. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

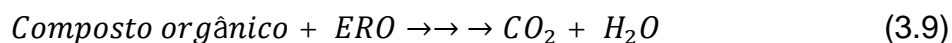
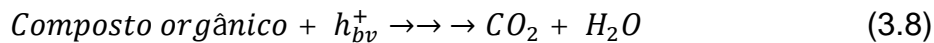
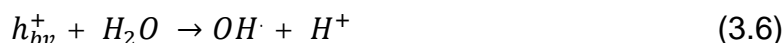
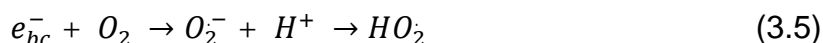
A fotocatalise está associada à aceleração de reações químicas na presença de fotocatalisadores, que absorvem fótons com comprimentos de onda determinados pelo seu *band gap*. Superfícies que apresentam propriedades

fotocatalíticas têm se destacado em diversas pesquisas nos últimos anos, apresentando grande aplicação em processos de purificação do ar e descontaminação de superfícies (PELAEZ *et al.*, 2012). Como mencionado anteriormente, as reações fotocatalíticas associadas ao TiO<sub>2</sub> ocorrem na presença de luz ultravioleta. A absorção de luz pelo TiO<sub>2</sub> ocorre em comprimentos de onda inferiores a 388 nm, o que corresponde a apenas 3-5% do espectro solar (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

O comportamento fotocatalítico em semicondutores como o TiO<sub>2</sub> é representado através da Figura 3.4. Quando fótons com energia igual ou superior ao seu *band gap* incidem sobre esse material, elétrons são promovidos da banda de valência para a de condução, resultando na formação de um par elétron/buraco ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ), conforme a Equação 3.4. Após ser formado, esse par pode se recombinar ou ser capturado por algum defeito presente no material. Porém, é desejado que o par  $e_{bc}^-/h_{bv}^+$  seja capaz de se difundir até a região superficial do catalisador, induzindo reações de transferência de carga para moléculas adsorvidas. Os elétrons foto gerados, presentes na banda de condução, promovem a redução do oxigênio atmosférico e geram radicais superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ) e radicais superóxidos protonados ( $HO_2^{\cdot}$ ), como demonstrado na Equação 3.5. Os buracos foto gerados presentes na banda de valência induzem a oxidação de moléculas de H<sub>2</sub>O e íons OH<sup>-</sup> adsorvidos na superfície do material, resultando na formação de radicais hidroxila ( $OH^{\cdot}$ ) (Equações 3.6 e 3.7). Durante o processo de fotocatalise, os pares de elétron/buraco e as espécies reativas de oxigênio (ERO), como  $O_2^{\cdot-}$ ,  $OH^{\cdot}$  e  $HO_2^{\cdot}$ , reagem com substâncias orgânicas adsorvidas na superfície da titânia, decompondo-as e convertendo-as em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, como representado nas Equações 3.8 e 3.9 (ETACHERI *et al.*, 2015; BATZILL, 2011).



**Figura 3.4:** Representação esquemática do processo de fotocatalise. Adaptado de (SOUZA, 2018).



A capacidade do fotocatalisador em gerar elétrons de vida mais longa e buracos que resultem na formação de radicais reativos livres tem influência direta sobre a eficiência de uma reação fotocatalítica. Portanto, é muito importante a formação das espécies reativas de oxigênio (ETACHERI *et al.*, 2015). Outro fator que é fundamental para a ocorrência das reações é a área superficial específica do catalisador (LEONG *et al.*, 2014). A titânia possui uma significativa área superficial, o que implica em uma maior densidade de estados localizados envolvendo elétrons com energia entre aquelas das bandas de valência e de condução (MOTT; ALLGAIER, 1967). Esses elétrons estão relacionados a ligações terminadas e não-saturadas na superfície do material, fornecendo uma separação apreciável para os transportadores de carga fotogerados (BARZYKIN; TACHIYA, 2002).

É importante entender que as dimensões físicas e as morfologias nas quais os materiais são desenvolvidos influenciam diretamente suas propriedades. Uma

nanopartícula de titânia, por exemplo, apresenta uma atividade fotocatalítica diferente daquela observada quando presente em uma escala maior (*bulk*). Sendo assim, à medida que a partícula de  $\text{TiO}_2$  reduz seu tamanho, a fração de átomos presentes em sua superfície aumenta, sendo consequência de uma maior razão área superficial por volume, implicando em uma maior eficiência fotocatalítica (CHEN; MAO, 2007). O fato de serem produzidos em escala nanométrica reduz as distâncias percorridas por elétrons e buracos até a superfície do material, tornando-o mais reativo. O *band gap* do semicondutor também é influenciado pela redução do tamanho da partícula, tornando-se mais largo à medida que a partícula é reduzida. Esse cenário aumenta o potencial redox dos buracos da banda de valência e dos elétrons da banda de condução, tornando possível a ocorrência de reações redox que normalmente não ocorrem em materiais macroscópicos (CHEN; MAO, 2007; MOWBRAY *et al.*, 2009).

A fotocatalise é também influenciada pela energia de *band gap* de maneira que quanto maior ela for, mais energia o material deverá receber para que pares elétrons-buracos sejam gerados e deem início às reações fotocatalíticas. Apesar de o *band gap* do anatásio ser maior (3,2 eV) que o do rutilo (3,0 eV), os pares elétron/buraco formados no anatásio possuem maior mobilidade e menor taxa de recombinação, implicando em uma maior eficiência fotocatalítica (ETACHERI *et al.*, 2015; BATZILL, 2011; LUTTRELL *et al.*, 2014). A maior taxa de recombinação de transportadores de carga no rutilo decorre do seu tamanho de grão que é tipicamente maior (ZHANG *et al.*, 1998; ZHANG; GAO; GUO, 2000) e de sua menor susceptibilidade de adsorver moléculas (FOX; DULAY, 1993; KESSELMAN *et al.*, 1994).

Apesar da grande atividade fotocatalítica do anatásio, algumas pesquisas foram realizadas de maneira a melhorá-la. Dentre as publicações encontradas na literatura, existem aquelas que tratam da utilização de amostras de rutilo com alta área superficial (SUN; GAO; ZHANG, 2003) e de misturas contendo anatásio e rutilo (OHNO *et al.*, 2003). Em catalisadores de fase mista nota-se



um aumento do seu poder catalítico, favorecendo a ocorrência de reações foto-oxidativas. Um exemplo de material com essas características é o Degussa P25<sup>®</sup> comercializado pela Evonik. Esse material consiste em uma mistura de 30 %p/p. rutilo e 70 %p/p. anatásio, com tamanho de cristais em torno de 25 nm. Esse material tem sido bastante empregado em diversos estudos, pelo fato de em geral apresentar atividade fotocatalítica maior que o TiO<sub>2</sub> puro (OHTANI; PRIETO-MAHANEY; ABE, 2010; JAFRY *et al.*, 2015; RUI *et al.*, 2014). A maior eficiência catalítica desse material é justificada pelo alinhamento das bandas de condução do anatásio e do rutilo, sendo a banda de condução do anatásio ligeiramente menor em energia, apresentando assim uma maior afinidade eletrônica. Isso permite com que se tenha uma eficiente transferência de elétrons da banda de condução do rutilo para a banda de condução do anatásio, promovendo uma menor recombinação elétron/buraco e melhorando sua eficiência fotocatalítica (SCANLON *et al.*, 2013; HURUM *et al.*, 2003).

Outras formas de modificação do TiO<sub>2</sub> para melhorar a propriedade fotocatalítica são encontradas em estudos envolvendo a dopagem com metais (DORRAJ *et al.*, 2017; GONG *et al.*, 2008), elementos não-metálicos (YOSHIDA *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2008), terras-raras (US SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016), semicondutores de pequeno *band gap* (GOU *et al.*, 2017; SU *et al.*, 2016), dentre outros.

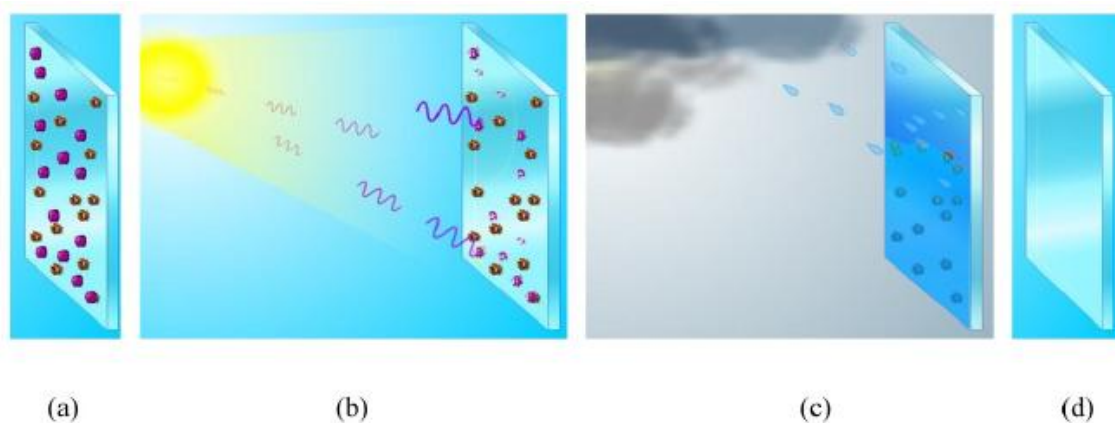
Existem muitos fatores que podem exercer influência significativa no desempenho fotocatalítico de um material. Além dos mencionados anteriormente, como tamanho e forma das partículas, área superficial específica, fase cristalina e teor de impurezas, pode-se destacar também porosidade, atmosfera de queima, volume da amostra, taxa de aquecimento e tempo de imersão (PELAEZ *et al.*, 2012; NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Desta forma, o desenvolvimento nas melhorias relacionadas à propriedade fotocatalítica se baseia principalmente no ajuste desses fatores.

### 3.1.4. PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES

Devido a uma crescente demanda por materiais que sejam capazes de promover sua autodesinfecção e higienização com eliminação de contaminantes, o interesse no desenvolvimento de superfícies e revestimentos autolimpantes tem ganhado bastante destaque nos últimos anos. Inspirada em efeitos que ocorrem na natureza, como o exemplo do caso da flor de lótus que possui um mecanismo induzido por super-hidrofobicidade de remoção de sujeira e lama por água ou chuva, essa estratégia é utilizada em diversas aplicações (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020; PADMANABHAN; JOHN, 2020). Dentre elas pode-se destacar a presença desses nanomateriais em janelas de vidro, tecidos, tintas, dispositivos opto-eletrônicos de alto desempenho como painéis solares, casas verdes e telas planas. Pensando nisso, os maiores requisitos para a produção de um material de revestimento autolimpante são apresentar alta atividade fotocatalítica para que seja capaz de degradar o poluente orgânico, super-hidrofilicidade fotoinduzida para limpar a superfície com a lavagem dos poluentes degradados, boa transparência óptica, fotoestabilidade e durabilidade (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020).

A hidrofilicidade de um material está relacionada à sua afinidade com a água. Compostos hidrofílicos são capazes não somente de adsorver água facilmente, como também de criar interações de hidrogênio com ela, além de possuírem alta energia superficial (HOUMARD, 2009). A descoberta da propriedade de super-hidrofilicidade fotoinduzida da titânia teve grande influência em pesquisas que buscam o desenvolvimento de superfícies antiembaçantes, autolimpantes e antibactericidas (GAN *et al.*, 2007). As características estruturais, propriedades de superfície e aspectos eletrônicos do TiO<sub>2</sub> são responsáveis por suas propriedades físicas e químicas superiores em comparação com outros semicondutores (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020).

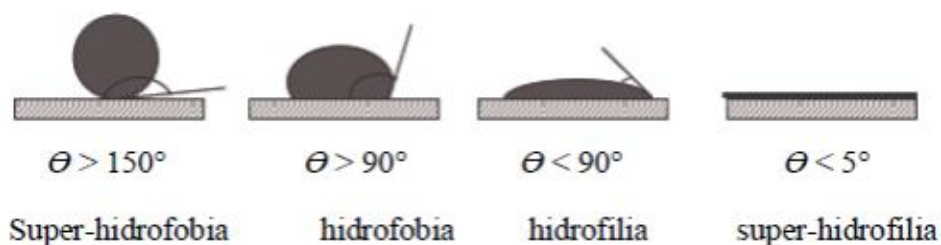
O  $\text{TiO}_2$  possui a capacidade de alterar seu estado de hidrofobicidade, de um mais próximo do hidrofóbico para o super-hidrofílico, através da sua exposição à luz em um mecanismo denominado fotoindução. Esse processo ocorre de maneira que a água que se condensa na superfície do material através da formação de uma película, se espalha quase que instantaneamente, atuando como antiembaçante e carregando os contaminantes ali presentes para fora da superfície. Contaminantes orgânicos que estiverem na superfície podem também ser degradados, tornando-a ainda mais limpa (SILVA, 2020). Na Figura 3.5 é representado o processo notado em uma superfície autolimpante.



**Figura 3.5:** Representação de efeito que ocorre em superfícies autolimpantes. (a) revestimento contaminado, (b) fotoativação do filme, (c) espalhamento da água na superfície e (d) superfície livre de contaminantes (SILVA, 2020).

Sob radiação UV a titânia é ativada, podendo transformar uma superfície hidrofóbica em super-hidrofílica e exibindo ângulos de contato com a água inferiores a  $5^\circ$ . Materiais considerados super-hidrofílicos permitem que a água se espalhe completamente em toda sua superfície ao invés de se manterem como gotas, facilitando a limpeza do material. A determinação da molhabilidade da superfície é baseada em medições do ângulo de contato entre a água e a superfície. Conforme mostrado na Figura 3.6, é possível observar que o formato que a água assume em contato com a superfície depende do ângulo de contato, definido como  $\theta$ . Quanto mais próximo de zero é o  $\theta$ , mais molhada a superfície se torna, enquanto que quanto mais próximo de  $180^\circ$ , há a

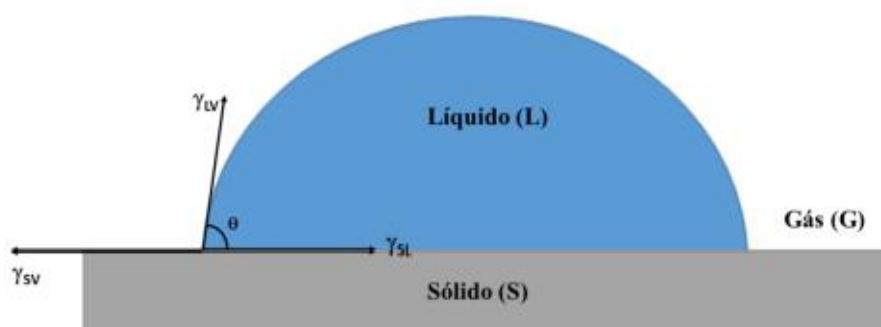
ausência de molhamento. Para  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  o molhamento da superfície é parcial.



**Figura 3.6:** Esquema do perfil de ângulo de contato de uma gota de água. Adaptado de (HOUMARD, 2009).

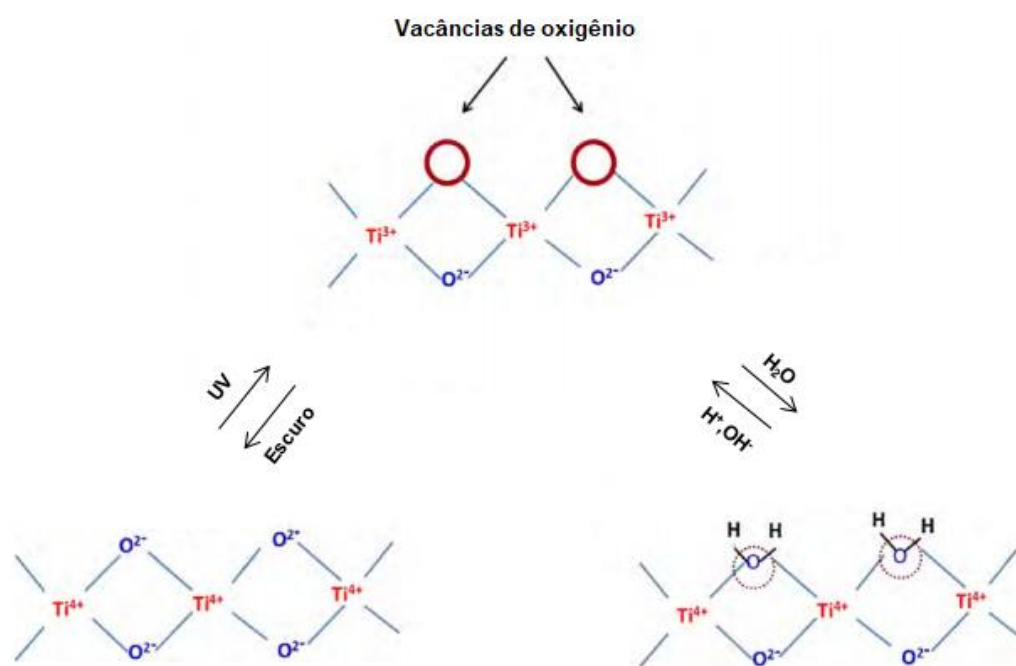
A maioria das técnicas empregadas para determinar a molhabilidade é baseada na verificação do ângulo de contato. Ele é um parâmetro que descreve a capacidade do líquido molhar a superfície sólida em um ambiente gasoso. Thomas Young (YOUNG, 1805) foi o primeiro a descrevê-lo através da Equação 3.10. Ele mostrou que o ângulo de contato é resultado das interações entre as fases sólida, líquida e gasosa quando em equilíbrio, sendo associado às tensões superficiais interfaciais presentes (Figura 3.7). No contato entre a fase sólida e líquida, a interação entre as moléculas que as compõem gera uma tensão superficial nas interfaces sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), sólido-gás ( $\gamma_{SV}$ ) e líquido-gás ( $\gamma_{LV}$ ).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (3.10)$$



**Figura 3.7:** Representação do ângulo de contato descrito por Young (SILVA, 2020).

Inicialmente a superfície do  $\text{TiO}_2$  apresenta ângulos de contato de várias dezenas de graus, que dependem de fatores como sua rugosidade, heterogeneidade química, tipo de líquido e maneira como a gota é depositada. A super-hidrofilicidade fotoinduzida da titânia é decorrente da formação de pares elétron/buraco quando exposta à radiação UV, sendo originada das mudanças na conformação química da superfície. De acordo com alguns estudos, o par elétron/buraco atua de maneira com que ocorra um desequilíbrio de cargas na estrutura do material. O elétron fotogerado proporciona que íons  $\text{Ti}^{4+}$  sejam convertidos em  $\text{Ti}^{3+}$  e, para que seja mantido o equilíbrio de cargas no material, são criadas vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias enfraquecem a ligação entre o titânio da rede e os íons oxigênio, permitindo que moléculas de água rompam essas ligações e deem origem a novos grupos hidroxila. Os grupos OH produzidos pela radiação UV são termodinamicamente menos estáveis e possuem alta energia de superfície, levando à formação de uma superfície super-hidrofílica (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015; NAKATA; FUJISHIMA, 2012). O mecanismo descrito é representado na Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Representação esquemática do efeito de super-hidrofilicidade fotoinduzida na titânia. Adaptado de (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

A ocorrência e persistência da hidrofiliabilidade fotoinduzida sob irradiação UV estão relacionadas com a atmosfera ambiente, de modo que uma atmosfera rica em  $O_2$  acelera esse mecanismo de super-hidrofiliabilidade (ZUBKOV *et al.*, 2005). Na ausência de exposição à luz UV, os grupos hidroxilas e as vacâncias de oxigênio originadas a partir do efeito fotoinduzido podem ser oxidados por  $O_2$  e as vacâncias recuperadas, retornando ao estado original (WANG *et al.*, 1998). Isso acontece devido à reoxidação dos sítios fotorreduzidos, enquanto os grupos  $OH^-$  fracamente ligados são substituídos por átomos de oxigênio (HOUMARD, 2009).

### **3.2. GRAFENO (Gr), ÓXIDO DE GRAFENO (OG) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (OGR)**

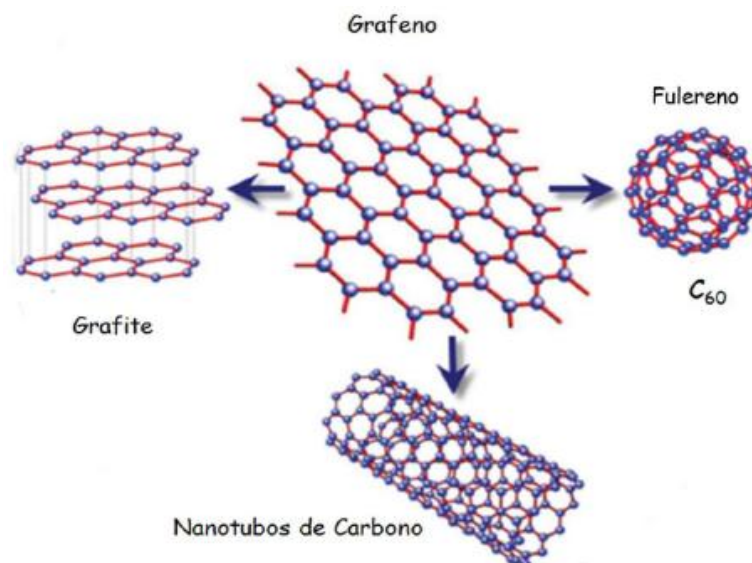
#### **3.2.1. APRESENTAÇÃO E ESTRUTURA**

Apesar de possuírem comportamentos fotocatalítico e super-hidrofílico de destaque, as nanopartículas de  $TiO_2$  têm como principal limitação a resposta óptica na região do ultravioleta. Por conta disso, diversos métodos são estudados e adotados para superar essa questão, como dopagem, carregamento com metais nobres e sensibilizações, dentre outros. Entretanto, apesar de a titânia carregada com metais nobres apresentar boa fotorresposta, os metais utilizados são raros e de elevado custo, o que dificulta o processamento do material. A partir disso, o grafeno (Gr) pode ser considerado uma alternativa promissora devido à sua alta condutividade, elevada área superficial e propriedades ópticas singulares. O Gr é capaz de melhorar a fotoatividade do  $TiO_2$  e atua como uma via de trânsito para os elétrons fotogerados, prolongando o tempo de vida dos pares elétron/buraco (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020).

A existência do Gr foi provada teoricamente em 1947, através do estudo das propriedades elétricas do grafite (WALLACE, 1947). A partir disso, com o desenvolvimento das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, foi

possível observar estruturas carbonosas lamelares com alguns nanômetros de espessura. Foi então na década de 60, que Boehm e colaboradores separaram finas lâminas de carbono por aquecimento e redução do óxido de grafite (BOEHM *et al.*, 1962). Até aquele momento, acreditava-se que essas nanofolhas eram termodinamicamente instáveis em condições ambientes quando isoladas. Entretanto, em 2004 o Gr foi isolado e caracterizado pela primeira vez através da técnica de esfoliação mecânica (*Scotch-tape method*), onde Novoselov *et al.* conseguiram observar as propriedades eletrônicas desse material (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

O Gr é constituído por uma monocamada bidimensional e estável de carbono, onde os átomos se organizam em arranjos hexagonais com hibridização  $sp^2$ . Desta forma, sua estrutura pode ser compreendida como uma única folha de grafite separada de sua estrutura tridimensional, como definido pela IUPAC. Contudo, existem diversos estudos que incorporam poucas camadas de carbono nessa definição (CASTRO *et al.*, 2017). Esse material pode ser considerado teoricamente um bloco fundamental para a construção de outros sólidos covalentes alotrópicos de carbono hibridizados em  $sp^2$ , assim como o grafite, fulereno e nanotubos de carbono (TERRONES *et al.*, 2011; DINADAYALANE; LESZCZYNSKA; LESZCZYNSKI, 2012). Esses materiais são representados na Figura 3.9. Além disso, o Gr possui importantes propriedades como elevada condutividade térmica (próxima a  $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e rigidez mecânica (módulo de elasticidade em torno de 1,0 TPa). Sua resistência mecânica é comparável à dos nanotubos de carbono em graus equivalentes de funcionalidade. Estudos recentes demonstraram que folhas individuais de grafeno possuem boa capacidade de transporte eletrônico (STANKOVICH *et al.*, 2006). Ele possui ainda propriedades ópticas e elétricas (mobilidade em torno de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) relevantes (ZHU *et al.*, 2010).



**Figura 3.9:** Representação esquemática da estrutura do grafeno como sendo um bloco de construção para outras estruturas como o grafite, o fulereno e os nanotubos de carbono. (DINADAYALANE; LESZCZYNSKA; LESZCZYNSKI, 2012).

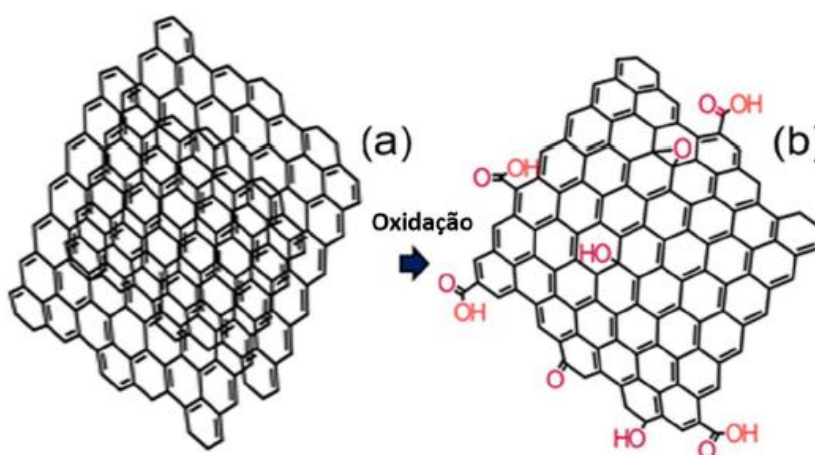
### 3.2.2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Dentre as principais rotas de produção do grafeno, quatro merecem destaque. A primeira envolve o crescimento epitaxial e deposição química a vapor (CVD) com a decomposição de etileno ( $C_2H_4$ ) sobre substrato de níquel. A segunda consiste na esfoliação micromecânica do grafite, processo denominado *Scotch tape*. A terceira também é realizada através de crescimento epitaxial, ocorrendo sobre substratos eletricamente isolantes como o carbeto de silício (SiC). O quarto processo envolve a criação de suspensões coloidais (PARK; RUOFF, 2009). Há, entretanto, uma dificuldade na produção do grafeno (Gr) que está associada aos substratos. A transferência da monocamada de substratos metálicos para outros substratos nem sempre é simples e pode limitar o crescimento em superfícies metálicas por segregação do carbono ou pela decomposição de hidrocarbonetos (ZHU *et al.*, 2010).

O óxido de grafite (OGr) possui uma estrutura em camadas similar ao grafite. Porém, o plano dos átomos de carbono no óxido de grafite exibe grupos



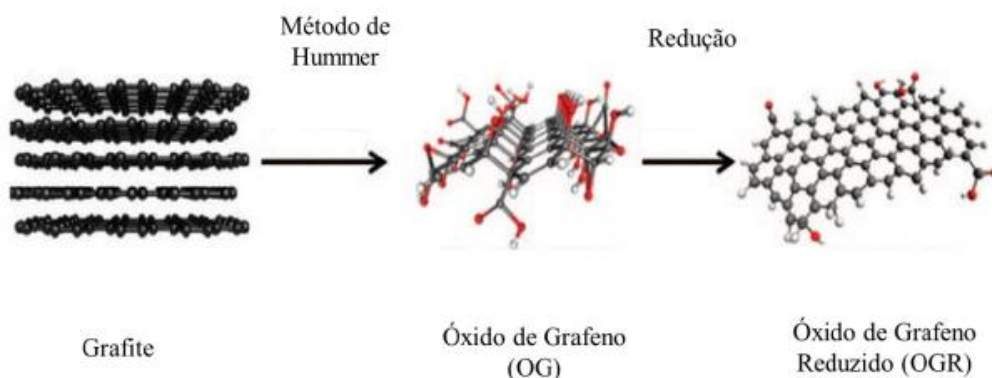
funcionais contendo oxigênio (hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila), que não somente expandem a distância entre as camadas, como também as tornam hidrofílicas. Essas camadas oxidadas podem então ser esfoliadas na presença de água sob ultrassonicação moderada e, se forem formadas por uma ou poucas camadas de carbono como o grafeno, são denominadas óxido de grafeno (OG) (Figura 3.10). Os métodos de produção normalmente empregados são os de Brodie, Staudenmaier (BRODIE, 1859; STAUDENMAIER, 1898) e o de Hummers (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958). Esses métodos envolvem a oxidação do grafite na presença de um ácido forte, onde o nível de oxidação depende das condições da reação e do precursor de grafite empregado.



**Figura 3.10:** Esquema da estrutura das nanofolhas do grafite (a) e do OG (b) após o processo oxidativo (RIBEIRO, 2015).

O OG é eletricamente isolante devido à presença de redes de ligações  $sp^2$  interrompidas. Entretanto, ele pode ser parcialmente reduzido a folhas semelhantes ao grafeno, removendo grupos contendo oxigênio com a recuperação de uma estrutura conjugada. Desta forma, as folhas de óxido de grafeno reduzido (OGR) são capazes de conduzir eletricidade devido à restauração das redes das ligações  $sp^2$ . O processo de redução do OG em OGR pode ocorrer através de métodos como redução térmica, redução por radiação ultravioleta ou por redução química (GAO, 2015; PARK; RUOFF, 2009). Por apresentar bastante similaridade com o grafeno quanto às suas

propriedades e pelo processo de redução ser mais simples, a utilização do grafeno em larga escala pode ser substituída pelo OGR. Na Figura 3.11 é possível observar um esquema de obtenção do OGR a partir do grafite através do método de Hummers.



**Figura 3.11:** Esquema de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) pelo método Hummers. Adaptado de (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958).

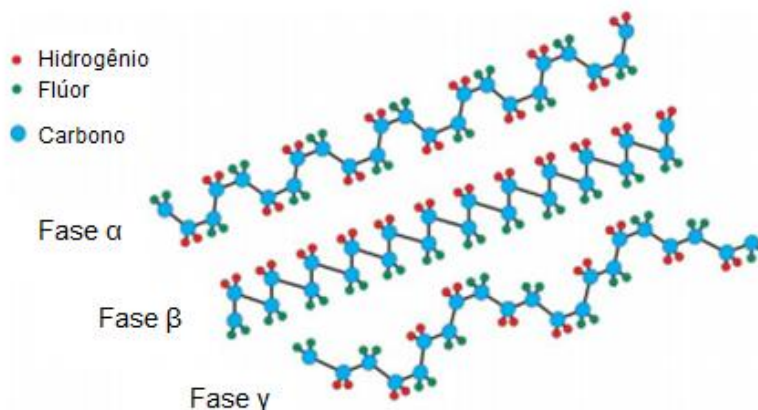
Compósitos  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  apresentam duas principais vantagens práticas. A primeira se refere a uma elevada área superficial específica e à presença de grupos funcionais que contêm oxigênio abundante na estrutura do OG, o que os torna uma boa plataforma para o ancoramento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Dessa forma, há um maior contato entre a titânia e os contaminantes, diminuindo sua agregação e aumentando sua eficiência fotocatalítica. A segunda está associada às propriedades eletrônicas do OG, o que pode facilitar a transferência de portadores de carga e reduzir a taxa de recombinação, contribuindo também para o processo fotocatalítico (XU *et al.*, 2016). Além disso, derivados do Gr (OG e OGR) provaram ser eficazes quando formam nanocompósitos em matrizes poliméricas, devido às suas propriedades e dispersabilidade nesses materiais. O empacotamento dos átomos de carbono pode atuar como barreira para moléculas de gás, podendo ser aplicado em embalagens, proteção para dispositivos eletrônicos sensíveis ou até mesmo materiais resistentes à corrosão (SMITH *et al.*, 2019).

### 3.3. POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF)

O polifluoreto de vinilideno ou PVDF é um polímero linear termoplástico sintético de estrutura semicristalina, obtido pela polimerização por adição do monômero fluoreto de vinilideno ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) (LOVINGER, 1983). Foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado (NALWA, 1995). Suas propriedades são influenciadas por sua massa molar, irregularidades nas cadeias poliméricas e forma cristalina (HARPER, 2000; DROBNY, 2009). Além de suas conhecidas e peculiares propriedades químicas e mecânicas, esse polímero é resistente à maioria das substâncias químicas e solventes, incluindo ácidos e bases fortes (WIEBECK; HARADA, 2005). Pode se conformar na fase amorfa livre, que apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , e na fase amorfa restrita, que é dependente do grau de cristalinidade do material para a sua movimentação. Devido a essas transições térmicas, que caracterizam o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, o material se torna bem flexível à temperatura ambiente (BATISTA, 2012; GIMENES, 2001).

O PVDF possui uma característica singular dentre os polímeros sintéticos, que consiste em seu complexo polimorfismo cristalino. Esse material pode ser obtido em quatro fases cristalinas distintas, denominadas alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) (representadas através da Figura 3.12) e delta ( $\delta$ ), que se caracterizam em função do método de processamento polimérico (ZHANG *et al.*, 2002). A fase  $\alpha$  é apolar e é obtida a partir do PVDF fundido a temperaturas abaixo de  $160\text{ }^\circ\text{C}$  e, devido a isso, é a forma mais fácil de ser observada no material. A fase  $\beta$  é a fase polar do polímero que possui as melhores propriedades ferroelétricas. Segundo Martins e seus colaboradores (2014), a fase  $\beta$  apresenta um maior momento dipolar ( $8 \times 10^{-30}\text{ C.m}$ ) em comparação às fases  $\gamma$  e  $\delta$ , e pode ser obtida através do estiramento mecânico das estruturas na fase  $\alpha$ , em soluções com taxa de evaporação baixa, pelo processo de *electrospinning*. Em temperaturas elevadas (acima de  $165\text{ }^\circ\text{C}$ ) e durante um longo período de tempo (acima de 15 horas), a cristalização dá origem à fase polar  $\gamma$ . Por fim, a fase  $\delta$  é obtida através da submissão da fase  $\alpha$  a um intenso

campo elétrico, com sua posterior polarização (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014; NASCIMENTO, 2015; COSTA; BRETAS; GREGORIO FILHO, 2009).



**Figura 3.12:** Representação esquemática das conformações das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF. Adaptado de (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014).

Além da técnica de *electrospinning*, o PVDF também pode ser processado empregando técnicas convencionais aplicadas aos termoplásticos, como extrusão, injeção e moldagem por compressão (ABREU, 2012). Os copolímeros do polifluoreto de vinilideno são formados a partir da introdução aleatória de monômeros distintos em sua cadeia. Dentre esses monômeros, pode-se destacar o trifluoretileno (TrFE) e o hexafluorpropileno (HFP) (SENCADAS, 2005). Ambos os copolímeros (PVDF-TrFE e PVDF-HFP), assim como o PVDF, possuem alta polaridade devido à simetria espacial dos átomos de hidrogênio e flúor. A combinação das propriedades piezo e piroelétricas, além da polarização reversível, são responsáveis pela propriedade ferroelétrica. Assim que recebe um estímulo mecânico, o dipolo formado entre as cadeias pelos grupos  $\text{CF}_2$  e  $\text{CH}_2$  gera o efeito piezoelétrico, permitindo a aplicação deste material em sensores, atenuadores e células solares (MARTINS *et al.*, 2014). Ainda, o PVDF-TrFE e o PVDF-HFP possuem maior grau de cristalinidade em comparação ao homopolímero PVDF. O PVDF-TrFE é um dos copolímeros que mais se destacam, devido à mudança de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica a uma temperatura de transição, que

ocorre abaixo da temperatura de fusão, e ao seu grande acoplamento eletromecânico à temperatura ambiente (PEREIRA *et al.*, 2013; SONG; WANG; WAN, 2000).

Devido ao fato de não ser tóxico, ser flexível e apresentar biocompatibilidade desejável, o PVDF pode ser amplamente empregado em componentes biomédicos (PASCHOAL, 2003). E, além de combinar características de plásticos com as de um elemento ferroelétrico, apresentar uma excelente combinação de processabilidade, de resistência mecânica e de resistência a agentes químicos, esse material pode ser facilmente produzido na forma de um filme. Todas essas propriedades são satisfatórias em diversas aplicações, o que garante a sua empregabilidade como transdutores eletromecânicos e eletrotérmicos, revestimento para evitar ataque de produtos corrosivos, recobrimento de cabos condutores de eletricidade, membranas de separação, atenuadores de radiações, dentre outros.

#### **3.4. COMPÓSITOS PVDF/TiO<sub>2</sub>/OGR, PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG E PVDF/TiO<sub>2</sub>/Gr E SUAS APLICAÇÕES**

A preocupação quanto à melhoria da propriedade de fotocatalise da titânia, ocasionou ao longo dos anos pesquisas envolvendo a dopagem com metais, elementos não-metálicos e terras-raras que proporcionam uma excelente fotorresposta. Entretanto, a utilização desses elementos na maioria das vezes é um fator limitante, uma vez que apresentam elevado custo e baixa disponibilidade. Com a intenção de superar essa limitação e aumentar o poder fotocatalítico, a incorporação do grafeno e seus derivados (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido) são capazes de reduzir o *band gap* e a taxa de recombinação de pares elétron/buraco, aumentar a condutividade elétrica, a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos (FAN *et al.*, 2011; KARIMI *et al.*, 2014) e a hidrofiliabilidade fotoinduzida (ANANDAN *et al.*, 2013). Ao ampliar o campo de aplicações, pensando em membranas de ultrafiltração, blindagem de radiações, desenvolvimento tecnológicos, sensores, dentre outros, o uso do

PVDF também apresenta bastante destaque principalmente devido às suas propriedades de alta resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química (KHASSI; YOUSSEFI; SEMNANI, 2019), características ferroelétricas, flexibilidade e biocompatibilidade (MALLICK *et al.*, 2019). E, levando em consideração a necessidade de aperfeiçoar algumas dessas propriedades para determinados tipos de aplicação, a incorporação de  $\text{TiO}_2$  e/ou grafeno e seus derivados na matriz polimérica contribui para o aumento da hidrofiliabilidade, fotocatalise, autolimpeza e propriedades elétricas, a partir do desenvolvimento de compósitos PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OGR, PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /Gr.

A produção dos compósitos de grafeno, OG e OGR com  $\text{TiO}_2$  pode ser realizada através do processamento hidrotermal. Nele é possível gerar nanopartículas de titânia e ao mesmo tempo promover a redução do OG, que proporciona a dispersão das partículas sobre as folhas de OGR (ZHANG *et al.*, 2009), com boa processabilidade para o desenvolvimento de filmes sem defeitos superficiais (HAN *et al.*, 2011). As propriedades fotoinduzidas do óxido de titânio também podem ser utilizadas na redução do OG, de modo que, ao incidir radiação UV em uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  com OG, os elétrons fotogerados pela titânia são transferidos ao OG. Através disso, os grupos funcionais presentes no OG podem ser reduzidos pelos elétrons, formando uma suspensão  $\text{TiO}_2$ /OGR (DUBEY *et al.*, 2014). A formação de heteroestruturas de titânia e OG na forma de filmes é outra opção, sendo que, quando exposto a radiação UV, o  $\text{TiO}_2$  reduz o OG formando a heteroestrutura OGR- $\text{TiO}_2$  (SAKAI; KAMANAKA; SASAKI, 2016).

Através do processamento hidrotermal do compósito  $\text{TiO}_2$ /OG em meio alcalino, é possível obter uma redução de 70% do OG, sendo que os grupos oxigenados remanescentes podem aceitar elétrons e sofrer redução. Com um intervalo entre as bandas da titânia e do OGR de aproximadamente 0,26 eV, elétrons fotogerados são injetados na banda de condução do OGR eliminando a recombinação do par elétron/buraco. Assim, há uma maior eficiência na separação de cargas, com elétrons podendo reduzir efetivamente os grupos

oxigenados, enquanto os buracos eletrônicos oxidam espécies orgânicas (PERERA *et al.*, 2012).

A formação dos compósitos PVDF/TiO<sub>2</sub>/OGR, PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/Gr pode ocorrer através da incorporação de titânia e grafeno ou OG ou OGR à matriz polimérica, na forma de substrato. Através desse material formado, é possível obter uma morfologia ideal com baixa rugosidade superficial e alta superfície porosa. Além disso, são observadas melhorias na hidrofiliabilidade e nas atividades fotocatalíticas, contribuindo conseqüentemente na propriedade autolimpante (XU *et al.*, 2016; MALLICK *et al.*, 2019). Alguns pesquisadores observaram também que a dispersão de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em folhas de OG não só melhorou as propriedades mecânicas, a hidrofiliabilidade e a autolimpeza na matriz de PVDF, como também contribuiu para uma melhor dispersão e distribuição das nanopartículas, diminuindo a agregação que leva à um maior tempo de resposta (SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2015; MALLICK *et al.*, 2019).

Pensando em todas as contribuições dos compósitos que envolvem TiO<sub>2</sub>, grafeno ou OG ou OGR e PVDF, através de métodos de processamento simples e de baixo custo, as propriedades optoeletrônicas, eletrocatalíticas, fotocatalíticas e mecânicas, além de adsorção, transparência e condutibilidade elétrica podem ser ajustadas e melhoradas conforme os mais diversos tipos de aplicações. Portanto, a seguir serão realizadas breves descrições de algumas das pesquisas que envolvem a utilização desses materiais em superfícies autolimpantes, baterias íons de lítio, materiais eletrônicos, redução fotocatalíticas de CO<sub>2</sub>, blindagens de radiações e membranas de ultrafiltração.

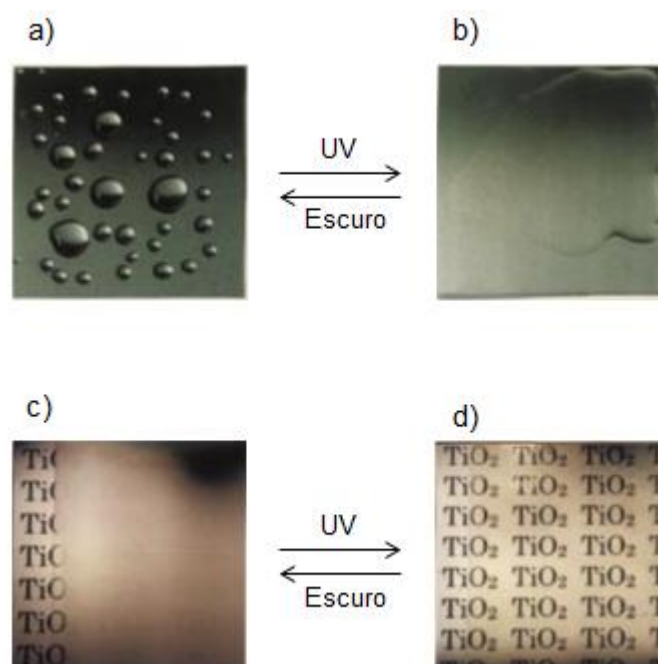
### **3.4.1. SUPERFÍCIES AUTOLIMPANTES**

O desenvolvimento de superfícies e revestimentos autolimpantes tem crescido rapidamente nos últimos anos devido à crescente demanda por auto-desinfecção, descontaminação, despoluição e higienização em diversos tipos

de materiais. Os principais requisitos para uma superfície super-hidrofílica autolimpante envolvem uma alta atividade fotocatalítica para degradar os poluentes orgânicos, super-hidrofílico induzida para lavar os poluentes degradados da superfície, boa transparência óptica, fotoestabilidade e durabilidade (PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020). As propriedades de superfícies autolimpantes são então resultado de uma combinação de efeitos entre a fotocatalise e a super-hidrofílico induzida, como ocorre com a titânia.

Em uma superfície super-hidrofílica a água é capaz de se espalhar uniformemente em toda a sua extensão, evitando o seu embaçamento, resultando também em superfícies anti-embaçantes. O embaçamento em espelhos e vidros forma-se quando o ar úmido esfria nas superfícies, formando gotas de água que tendem a dispersar a luz, prejudicando a claridade visual. Como consequência dessa propriedade, se a quantidade de água é relativamente pequena, a camada de água se torna muito fina e evapora rapidamente. Se a quantidade de água for maior, é formada uma camada similar a um filme, que também possui alta claridade visual (FUJISHIMA, ZHANG, TRYK, 2008), conforme demonstrado através da Figura 3.13.





**Figura 3.13:** Representação de a) superfície antes da irradiação ultravioleta; b) superfície super-hidrofílica sob radiação ultravioleta; c) Exposição de um vidro revestido de  $\text{TiO}_2$  ao vapor de água: a formação de nevoeiro (gotículas de água) impediu a visualização do texto no papel colocado atrás do vidro; d) Obtenção por irradiação ultravioleta de uma superfície anti-embaçante: a super hidroflicidade impede a formação de gotículas de água, tornando a leitura do texto claramente visível. Adaptado de (WANG et al., 1997).

A eletro condutividade pode atuar de maneira a evitar que contaminantes particulados sejam adsorvidos por efeito antiestático. Prabhu *et al.* identificaram que a interação de  $\text{TiO}_2$  com OGR provocou a redução do band gap de 3,05 eV para 2,74 eV. Uma baixa taxa de recombinação de pares elétron/buraco em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro também foi observada, proporcionada pelo aumento da propriedade fotoeletroquímica do compósito (PRABHU *et al.*, 2017). Da mesma forma, Padmanabhan *et al.* desenvolveram um revestimento super-hidrofílico autolimpante transparente de  $\text{TiO}_2$ -OGR e confirmaram a alta mobilidade de elétrons do grafeno que proporciona uma facilitada separação de cargas fotogeradas. Além disso, os revestimentos apresentaram 100% de degradação de corante após 50 min de irradiação UV, ângulo de contato com a água de aproximadamente  $0^\circ$  com 15 min de irradiação UV e 94% de transparência

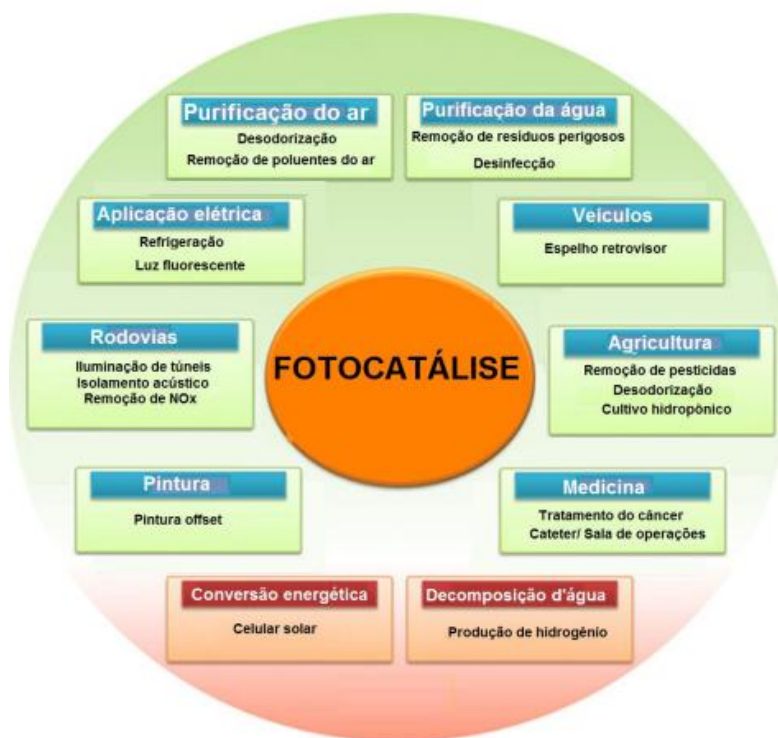
(PADMANABHAN; JAYARAJ; JOHN, 2020). Em outro estudo, Zhu *et al.* obtiveram filmes compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{OGR}$  e, após iluminação da superfície, observaram um ângulo de contato com a água de  $4,2^\circ$ . Constataram também após resfriamento a  $-15^\circ\text{C}$  por 3 horas, que o filme exposto a uma umidade entre 20 e 40%, comportou-se como antiembaçante (ZHU; CAO; HE, 2014). As principais aplicações de superfícies com propriedades autolimpantes, além de antiembaçantes e de biocompatibilidade, podem ser observadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Principais aplicações das propriedades autolimpantes, antiembaçante e de biocompatibilidade em superfícies. Adaptado de (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Propriedades	Categoria	Aplicações
Autolimpante	Estradas	Iluminação de tuneis, sinais de trânsito e paredes a prova de som.
	Casas e edifícios	Azulejo de banheiros e cozinha, janelas, telhados, painéis de alumínio, vidros.
	Agricultura	Estufas de vidro.
	Equipamentos elétricos e eletrônicos	Monitores e cobertura de vidro para células solares.
	Veículos	Revestimento de superfícies exteriores de janelas e faróis.
Antiembaçantes	Necessidades diárias e produtos de consumo	Talheres, utensílios de cozinha e spray de tintas anti-encrustantes.
	Casas e edifícios	Espelhos.
	Equipamentos elétricos e eletrônicos	Trocadores de calor e equipamentos de transmissão elétrica de alta tensão.
	Veículos	Superfícies internas de janelas e espelhos.
Biocompatibilidade	Instrumentos ópticos	Lentes ópticas.
	Instrumentos médicos	Lentes de contato e cateteres.

### 3.4.2. FOTOCATÁLISE

O estudo quanto à propriedade de fotocatalise tem sido o foco de grande destaque nos últimos anos, uma vez que ela pode ser empregada em uma ampla variedade de materiais de diversas áreas de pesquisa, incluindo principalmente os campos ambientais e os relacionados à energia. A atividade fotocatalítica pode ser empregada na conversão de energia solar em energia química para reduzir ou oxidar materiais, e na remoção de poluentes e bactérias em superfícies, no ar e na água. O  $\text{TiO}_2$  é um dos materiais mais empregados e amplamente estudado em relação aos fotocatalisadores existentes, devido às suas fortes habilidades de oxidação na decomposição de contaminantes orgânicos, super hidrofiliicidade, estabilidade química, durabilidade, baixa toxicidade, baixo custo e transparência à luz visível (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Algumas das aplicações envolvendo a propriedade de fotocatalise da titânia são destacadas na Figura 3.14.



**Figura 3.14:** Aplicações fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ . Adaptado de (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Hasan *et al.* desenvolverem filmes finos compósitos de TiO<sub>2</sub>/grafeno que demonstraram aumento na atividade fotoeletrocatalítica em comparação a titânia quando expostos sob radiação solar. O grafeno é responsável por reduzir o *band gap*, permitindo que fótons menos energéticos possam ser absorvidos em processos fotoativados. Sendo assim, dispositivos como esse podem ser empregados como fotocatalisadores na redução de CO<sub>2</sub> em ambientes externos (HASAN; HAMID; BASIRUN, 2015).

Lou *et al.* avaliaram a capacidade de fotodegradação de nanofibras do compósito PVDF/TiO<sub>2</sub> sob luz visível em relação a degradação de um poluente tóxico, a Rodamina B (RhB). A concentração de 20% de TiO<sub>2</sub> conseguiu degradar 80% do RhB em um intervalo de tempo de 6 horas, com comprimento de onda de 546 nm, se enquadrando no espectro do visível. A presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nas nanofibras teve uma influência positiva na degradação do RhB em comparação com as nanofibras de PVDF puras. Sendo assim, o estudo mostrou que nanofibras de PVDF/TiO<sub>2</sub> são candidatas fotocatalíticas promissoras sob radiação no espectro do visível para a degradação de corantes poluentes em água. Além disso, a concentração da titânia influencia a atividade fotocatalítica, devendo ser considerada durante o desenvolvimento do material (LOU *et al.*, 2019).

Boaretti *et al.* desenvolveram nanofibras eletrofiadas de PVDF como suporte para o sistema fotocatalítico obtido por uma mistura simples de materiais a base de grafeno e TiO<sub>2</sub>. Todos os compósitos desenvolvidos foram baseados no dióxido de titânio comercial, o P25, que foi misturado aos materiais a base de grafeno e a síntese foi realizada através do processo solvotermal. A partir disso, avaliaram a degradação de gases de acetaldeído e metanol sob luz ultravioleta nesses materiais e observaram um aumento na atividade fotocatalítica em comparação ao TiO<sub>2</sub> puro. Esses resultados podem ser atribuídos à diminuição do *band gap* e ao aumento da mobilidade de elétrons no nanocompósito produzido. O número de moles reagidos por catalisador foi significativamente mais alto para o sistema baseado em óxido de grafeno

(TiO<sub>2</sub>/OG), apesar de uma degradação completa dos poluentes ter sido alcançada também na presença de grafeno (TiO<sub>2</sub>/Gr). A melhor dispersão do OG dentro da estrutura e a redução parcial do OG para OGR durante a síntese solvotérmica proporcionaram também um aumento na eficiência da fotodegradação, devido a uma maior separação de carga sobre a superfície do catalisador (BOARETTI *et al.*, 2020).

### 3.4.3. BATERIAS ÍONS DE LÍTIO

Devido ao seu impressionante sistema de armazenamento de energia, a bateria de íons de lítio vem sendo bastante utilizada em diversos dispositivos eletrônicos, incluindo notebooks e telefones celulares, consequência também de sua alta densidade de energia, ciclo de vida longo, alta eficiência, baixas taxas de descarga e respeito ao meio ambiente (KHASSI; YOUSSEFI; SEMNANI, 2019). De uma maneira geral, a bateria de íons de lítio é composta de eletrólito, eletrodos flexíveis e um recobrimento. As características eletroquímicas e mecânicas dos eletrodos restringem as propriedades da bateria de íons de lítio (REN *et al.*, 2012).

Ren *et al.* desenvolveram um filme híbrido autônomo para baterias de íons de lítio através da adição de compósitos de TiO<sub>2</sub>/grafeno em um substrato de PVDF, para atuar como um eletrodo. O compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>-grafeno exibiu uma boa flexibilidade, além de um excelente desempenho em circuito elétrico, que foi atribuído à rede condutora de grafeno interligada, capaz de deprimir o aumento da resistência elétrica. Portanto, o compósito apresentou boas características e propriedades para ser empregado como anodo para as baterias de íons de lítio e também como um promissor candidato em bateria secundária de lítio flexível (REN *et al.*, 2012).

Khassi *et al.* fabricaram uma membrana formada por um compósito de nanofibras de PVDF, contendo dióxido de titânio e óxido de grafeno para o uso em baterias de íons de lítio como separadores. A sinergia envolvida no

compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG proporcionou um aumento da porosidade, da área superficial específica e regiões amorfas das membranas de nanofibra. Além disso, apresentaram maior estabilidade eletroquímica em comparação com outras membranas apresentadas. A incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e OG na membrana de nanofibra de PVDF levou a uma estrutura porosa onde a captação de eletrólitos aumentou. Sendo assim, essas membranas são promissoras para serem empregadas como separadores em baterias de íons de lítio (KHASSI; YOUSSEFI; SEMNANI, 2019).

#### 3.4.4. APLICAÇÕES ELETRÔNICAS

Dentro da indústria eletrônica, aplicações envolvendo eletrônica flexível estão atraindo cada vez mais atenção, devido à sua natureza compacta e facilidade de manuseio. Esse grande destaque da eletrônica flexível está associado também à sua alta resistência mecânica e resistências às condições ambientais, em conjunto com sua eficiente capacidade de armazenamento de energia. Materiais dielétricos também estão se tornando populares para muitas aplicações, como em transistores de efeito de campo, sistemas de energia de pulso, sensores e dispositivos de armazenamento de energia, dentre outros. Ishaq *et al.* demonstraram a fabricação de filmes nanocompósitos por combinação de PVDF como matriz de base para obter flexibilidade, e aditivos de titânia e grafeno, com suas propriedades específicas, a fim de avaliar as propriedades dielétricas desse material. A característica piezoelétrica do PVDF, as propriedades elétricas e de alta resistência mecânica e razoável estabilidade térmica proveniente de grupos funcionais de oxigênio na superfície do grafeno e a natureza semicondutora e propriedades ópticas do TiO<sub>2</sub> foram essenciais para a eficiência dielétrica do compósito. A partir disso, confirmaram ainda o uso do material na indústria eletrônica para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis de armazenamento de energia (ISHAQ *et al.*, 2020).

O monitoramento de sinais fisiológicos humanos é uma maneira eficaz de diagnóstico de doenças e avaliação de saúde. Para atender essa demanda,

pesquisadores estão se concentrando no desenvolvimento de sensores portáteis flexíveis, como por exemplo, a pele eletrônica artificial, que possui a capacidade de se conectar a humanos através do contato com a pele, para detectar e distinguir estímulos mecânicos externos, como toque, tensão e vibração. Pensando nisso, Dong *et al.* desenvolveram uma pele eletrônica artificial flexível, que possui propriedades de auto-alimentação e autolimpeza, para detectar ativamente o movimento do corpo e degradar contaminantes orgânicos a partir de nanocompósitos de PVDF/TiO<sub>2</sub> por meio de uma rota de eletrofiação de alta voltagem. Com isso, os pesquisadores conseguiram desenvolver o material com reconhecimento de diferentes tipos de força mecânica, como pressionar, esticar e dobrar, além de detecção de movimentos humanos leves, como flexão do dedo e punho cerrado. Além disso, o corante azul de metileno foi completamente degradado em 40 minutos utilizando a pele eletrônica sob ultrassom (ou vibração mecânica de baixa frequência) e irradiação UV (DONG *et al.*, 2017).

Sensores são um tipo de tecnologia amplamente empregados em aplicações na indústria e remédios. Através de suas propriedades eletroquímicas de alto desempenho, os sensores exibem boa propriedade semicondutora, natureza leve e recursos aprimorados de armazenamento de energia. Al-Saygh *et al.* prepararam um sensor de pressão formado pelo compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>/OGR. O material flexível mostrou boas propriedades de detecção com alta resposta em curto espaço de tempo e esse desempenho foi atribuído à interação entre o TiO<sub>2</sub> e o OGR na matriz e a distribuição deles de maneira bem dispersa. Uma menor agregação foi observada ainda no compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>/OGR em comparação com os outros compósitos de PVDF/OGR e PVDF/TiO<sub>2</sub>, garantindo uma melhora nas propriedades dielétricas e na molhabilidade, que permite a redução da bioincrustação, bastante necessária em diversas aplicações de detecção (AL-SAYGH *et al.*, 2017).

### 3.4.5. BLINDAGEM DE RADIAÇÕES

Os nanotubos de carbono (NTCs) e compósitos à base de grafeno são uma das aplicações futuras promissoras no campo da atenuação de raios X. Procedimentos de radiologia intervencionista, como a fluoroscopia, fornecem altas doses na pele dos pacientes, assim como a mamografia digital e a radiografia que também fornecem doses de radiação para a pele acima dos estabelecidos (MILLER *et al.*, 2003; BRAMBILLA *et al.*, 2004). Dessa forma, atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de novos compósitos atenuadores de radiação que sejam capazes de proteger parte do feixe incidente de raios X, buscando minimizar as lesões cutâneas do paciente (VIEGAS *et al.*, 2017).

Viegas *et al.* fabricaram nanocompósitos de PVDF/OG com 1,88% em peso de OG capazes de atenuar os raios X, mostrando um coeficiente de atenuação de massa semelhante ao coeficiente do alumínio, para energias de fótons de 6,9, 8,1 e 22,1 keV. Os coeficientes de atenuação de massa para os compósitos a base de PVDF preenchidos com 1,88% em peso de grafite pirolítica, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e fuligem também foram investigados para comparação. A partir dos estudos realizados, conseguiram demonstrar o aumento na eficiência de atenuação de raios X nos nanocompósitos a base de grafeno e observaram que para 6,9 keV o coeficiente de atenuação de massa foi quatro vezes maior para o PVDF/OG que o encontrado para os demais compósitos (VIEGAS *et al.*, 2017).

Da mesma forma, Silva *et al.* desenvolveram filmes de PVDF e seus copolímeros fluorados preenchidos com nanopartículas metálicas e óxidos de grafeno para produzir nanocompósitos com maior eficiência na atenuação de raios X de baixa energia. Sendo assim, amostras de PVDF/OGR, PVDF(TrFE)-BaO foram sintetizadas e, em uma segunda etapa, ensanduichadas entre camadas de Kapton® e expostas à fonte de raios X com 8,5 keV. O compósito PVDF(TrFE)-BaO apresentou atenuação linear de 45,8% em comparação com



a amostra de referência de quartzo. Após a estratificação, onde as amostras de PVDF foram colocadas na frente das amostras de PVDF(TrFE), a melhora na atenuação variou de 45,8% a 53,9%, com a camada de PVDF/OGR, justificando o arranjo para a obtenção do material na atenuação de raios X (SILVA *et al.*, 2017).

#### **3.4.6. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO**

A preocupação quanto à poluição da água e o desenvolvimento de possíveis tratamentos para reverter essa situação e reutilizá-la sempre foram importantes e presentes em discussões do dia a dia. Sendo assim, a tecnologia de ultrafiltração (UF) é um método eficaz e bastante utilizado na remoção de contaminantes, podendo ser operada com uma quantidade mínima de aditivos químicos, pouca energia, fácil automação, excelente qualidade no tratamento da água e eficiência na remoção de poluentes como matéria orgânica dissolvida, particulados e microorganismos (MÉRICQ *et al.*, 2015; NGANG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2020).

Devido ao seu baixo custo, alta eficiência e flexibilidade, as membranas poliméricas são bastante promissoras no processo de ultrafiltração (XU *et al.*, 2016). Pensando nisso, o polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um dos materiais poliméricos mais empregados em membranas de UF devido à sua atividade antioxidante específica, elevada resistência mecânica, boa inércia química e estabilidade térmica (MÉRICQ *et al.*, 2015; SAFARPOUR *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2020). No entanto, apesar de suas vantagens e satisfatórias características e propriedades, o PVDF possui uma natureza hidrofóbica que contribui para a incrustação através de matéria orgânica causando uma redução acentuada na permeabilidade da membrana. Recentemente diversos estudos estão sendo realizados com a finalidade de melhorar o desempenho das membranas de UF, aumentando as propriedades de hidrofiliidade e fotocatalise, proporcionando não só uma inibição no acúmulo de poluentes hidrofóbicos como também a sua degradação, melhorando a resistência do

material (MÉRICQ *et al.*, 2015; SAFARPOUR *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2016).

Wang *et al.* fabricaram uma membrana de PVDF, misturada com o compósito TiO<sub>2</sub>/OGR dopado com La<sup>+3</sup> e Yb<sup>+3</sup>, com a intenção de se obter um melhor desempenho anti-incrustante fotoinduzido. A adição bem distribuída de TiO<sub>2</sub>/OGR dopado com propriedade hidrofílica, melhorou as estruturas de poros e a polaridade da superfície da membrana, tornando melhor o seu desempenho de permeação e anti-incrustação sob irradiação de luz visível fraca. A redução solvotérmica por meio de etilenoglicol também contribuiu para uma maior atividade fotocatalítica e afinidade entre o compósito e o PVDF. A taxa de recuperação do fluxo da membrana excedeu 69% após a iluminação e atingiu cerca de 96% após iluminação seguida de lavagem (WANG *et al.*, 2020).

Safarpour *et al.* desenvolveram nanocompósitos formados por TiO<sub>2</sub>/OG, de diferentes concentrações, com a intenção de incorporá-los a uma matriz de PVDF de membrana de ultrafiltração, de maneira a melhorar as propriedades de hidrofiliabilidade e anti-incrustação. As membranas mostraram hidrofiliabilidade e permeabilidade melhoradas devido aos vários grupos hidrofílicos oxigenados na superfície do compósito TiO<sub>2</sub>/OG. A deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na superfície do OG, diminuiu a agregação e aumentou o fluxo de água pura na membrana (SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2015).

Da mesma maneira, Xu *et al.* produziram uma membrana híbrida de PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, que exibiu menor rugosidade superficial e maior porosidade em comparação ao PVDF puro e aos compósitos de PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub> em membranas, resultando em uma maior eficiência na propriedade anti-incrustação e na performance de separação. A membrana de PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG também obteve uma significativa melhora na hidrofiliabilidade e na permeabilidade da água. Além disso, a integração de TiO<sub>2</sub> e OG teve um efeito sinérgico, induzindo a uma melhor propriedade fotocatalítica (XU *et al.*, 2016).

Desta forma, as membranas de PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG apresentam um elevado desempenho, quando empregadas na redução de contaminantes no tratamento da água.

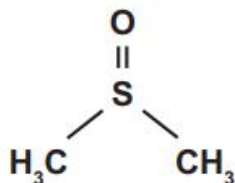
## 4. METODOLOGIA

### 4.1. SÍNTESES

#### 4.1.1. ÓXIDO DE GRAFENO

O OG foi fornecido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano-UFGM). A síntese desse material segue o procedimento descrito na patente BR 102016005632-2 A2 (CASTRO *et al.*, 2017). Resumidamente, uma solução de 360 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Synth, 98%) e 15 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , Neon, 99%) são inicialmente preparadas sob agitação em banho de gelo. Em seguida, 7,5 g de grafite em pó (CBG Mining) são adicionados à solução. O material preparado é mantido sob agitação em um sistema de micro-ondas (Milestone Star D) a 250 W e 70 °C por 10 min. Em seguida, a suspensão é dispersa em água deionizada, seguido por adição de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio 35 %vol. para remoção de impurezas. A suspensão é filtrada e o restante do sólido (óxido de grafite – OGRA) é continuamente lavado por filtração com água deionizada até atingir pH 7. O OG é posteriormente obtido por esfoliação ultrassônica do OGRA em água por 30 min. A suspensão é centrifugada a 4000 rpm por 20 min e o OG é coletado como sobrenadante. A suspensão obtida possui concentração em torno de 4 g/L.

Após a obtenção da suspensão, foi realizada a dispersão do OG no solvente dimetilsulfóxido (DMSO -  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , Aldrich, 99,9%), representado através da Figura 4.1. Para isso, foi necessário remover a água presente na suspensão por evaporação através de agitação e aquecimento, controlando a quantidade necessária a ser evaporada através da medição do peso. O uso desse solvente teve como objetivo atingir uma melhor homogeneização dos materiais inorgânicos na matriz polimérica dos filmes produzidos. Além disso, trata-se de um solvente mais ambientalmente correto, com baixa toxicidade.



**Figura 4.1:** Estrutura química do dimetilsulfóxido (DMSO).

#### 4.1.2. TITÂNIA SOL-GEL E MISTURA TiO<sub>2</sub>/OG

A síntese do TiO<sub>2</sub> envolveu as etapas de preparação de uma solução denominada solução-mãe (SM) a partir do alcóxido metálico tetraisopropóxido de titânio (TIPT, Aldrich, 98%) por processamento sol-gel e tratamento hidrotermal. Inicialmente foram preparados 109 mL de uma solução com concentração de TIPT igual a 0,4 M e pH 1,27. A razão molar H<sub>2</sub>O/TIPT foi mantida em 0,82. Em dois recipientes de 100 mL (frascos A e B) foram adicionados 53,7 mL e 41,5 mL de álcool etílico absoluto (EtOH, Aldrich, ≥ 98%), respectivamente. Em seguida, foram adicionados 0,26 mL de água deionizada Milli-Q e 0,5 mL de ácido hidrocloreto (HCl, Aldrich, 37%) no frasco I. No frasco II foram acrescentados 13,0 mL de TIPT. Os recipientes são então vedados com filme plástico e mantidos sob agitação por 30 min. O conteúdo do frasco II foi vertido no frasco I, sendo a solução obtida mantida em agitação por mais 30 min de modo a garantir sua completa homogeneização. Por fim, essa solução foi mantida em repouso à temperatura ambiente por 2 dias antes de sua utilização.

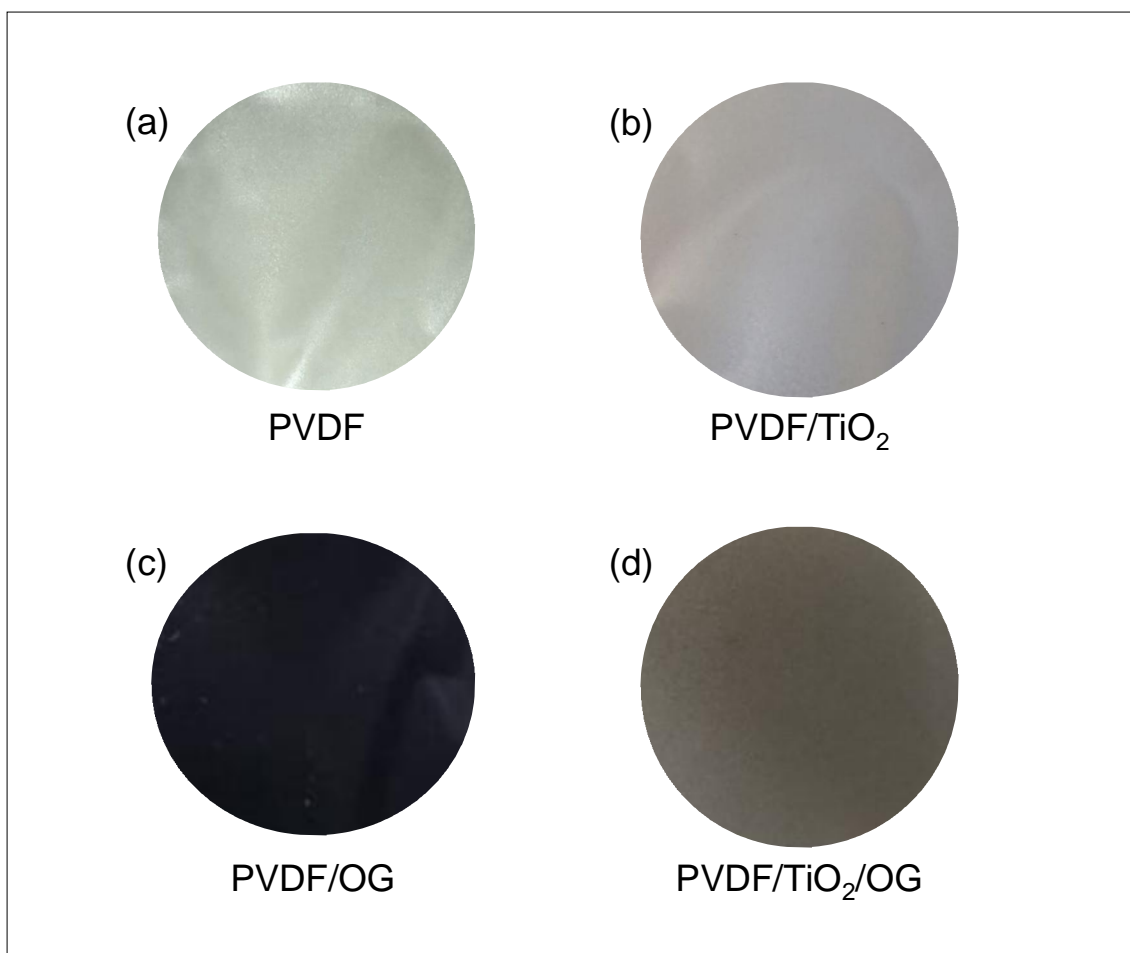
O tratamento hidrotermal da mistura obtida foi realizado posteriormente. Em um béquer foram adicionados 109 mL da SM e 71 mL de água deionizada, a fim de ajustar a razão molar H<sub>2</sub>O: TIPT para 90: 1. A adição ocorreu de forma lenta e a mistura foi mantida sob agitação durante todo o processo, de modo a evitar a precipitação prematura das partículas de TiO<sub>2</sub>. Para a obtenção da titânia nanocristalina, a suspensão foi submetida a tratamento hidrotermal. Ela é transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon e, em seguida, aquecida em estufa a 130 °C por 6 h. Por meio da quantidade de

líquido presente na autoclave e pelo controle de temperatura, o sistema gera uma pressão suficiente para a cristalização do material de modo que quanto maior o volume de líquido, maior a pressão interna no sistema. A literatura reporta que o tratamento hidrotermal promove a cristalização do  $\text{TiO}_2$  em anatásio.

Posteriormente, um procedimento de troca para substituir a fase líquida por DMSO é realizado. O produto do tratamento hidrotermal descrito foi então disperso em DMSO sob agitação por 30 min e banho de ultrassom por 1 h, assim como a suspensão de OG preparada no item 4.1.1, de maneira a padronizar a homogeneização desses materiais inorgânicos no mesmo solvente e facilitar a obtenção de filmes poliméricos uniformes. Em seguida, a suspensão de OG foi adicionada a solução cristalina de  $\text{TiO}_2$ , formando uma suspensão com nanopartículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  e OG. Essa suspensão foi mantida sob agitação até sua completa homogeneização para a formação do compósito  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  e em seguida passou por banho de ultrassom durante 1 h. A concentração de OG foi mantida constante em 2,5 %p/p em relação à massa de  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.1.3. FILME COMPÓSITO PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG**

O PVDF utilizado nesse estudo foi adquirido da Sigma-Aldrich e possui peso molecular médio ( $M_w$ ) igual a 180.000 g/mol. Esse material foi dissolvido em DMSO sob ultrassom a aproximadamente 55 °C. Cada 0,03 g de PVDF foram dissolvidos em 1 mL do solvente DMSO (1 %p/p.). Para comparação, foram obtidos filmes de PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG, conforme apresentado na Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Filmes compósitos auto-suportados de (a) PVDF puro; (b) PVDF/TiO<sub>2</sub>; (c) PVDF/OG e (d) PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG.

A fabricação do filme de PVDF puro consistiu apenas na dissolução do polímero no solvente em banho de ultrassom, como descrito anteriormente. Para o filme PVDF/TiO<sub>2</sub>, a suspensão cristalina de TiO<sub>2</sub> obtida no item 4.1.2 é adicionada à solução de PVDF em DMSO e em seguida colocada em banho de ultrassom a aproximadamente 55°C por 1h30 para completa solubilização. Para o PVDF/OG, o OG obtido no item 4.1.1 é misturado à solução de PVDF em DMSO também em banho de ultrassom a aproximadamente 55°C por 1h30. Por fim, para o filme PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, a solução obtida de PVDF em DMSO foi misturada na solução TiO<sub>2</sub>/OG em DMSO previamente preparada em banho de ultrassom a aproximadamente 55°C por 1h30.

Foram obtidos materiais com 2% de parte inorgânica (TiO<sub>2</sub>, OG e TiO<sub>2</sub>/OG) em relação a matriz polimérica de PVDF. As soluções preparadas contendo PVDF puro, PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG foram colocadas em placas Petri e em seguida evaporadas em uma mufla a 100 °C durante 20 horas, formando filmes flexíveis auto-suportados que são posteriormente retirados da vidraria. A influência da irradiação nas amostras contendo OG foi avaliada após exposição dos filmes preparados à luz UV-A (18 W, Osram Dulux S Blue com emissão máxima em 354 nm) por 90 e 180 min. A lâmpada é mantida a 3 cm de distância dos filmes irradiados.

#### 4.2. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

As amostras preparadas foram examinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). Os ensaios de DRX foram conduzidos em difratômetro *Philips-PANalytical PW 1710* utilizando um passo de 0,06°/s e radiação CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Os espectros foram obtidos entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> considerando 6 aquisições por minuto. Os ensaios de FTIR foram realizados em espectrômetro *Bruker Alpha*, utilizando uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras. Foi empregado um acessório de refletância total atenuada (ATR) equipado com cristal de diamante.

As análises térmicas de DSC foram realizadas em um equipamento da série TA Q10, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min sob fluxo de N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>), em um intervalo de temperatura de 25 °C a 200 °C. Foram realizadas duas corridas para cada amostra, sendo considerada a segunda para as interpretações dos resultados. A literatura reporta o uso da segunda corrida como uma forma de garantir a coleta de dados mais reprodutíveis. O peso das amostras para realização dessa análise variaram de 8,9 a 11,6 mg. Os ensaios de MEV foram conduzidos a tensões de aceleração de 20 kV em microscópio *FEI Quanta 200*. A MFA foi conduzida em microscópio *Asylum*



*Research MFP-3D* no modo de operação não-contato, com um cantilever de silício com constante de mola de 26 N/m e frequência de ressonância igual a 30 kHz.

#### **4.3. ENSAIOS DE MOLHABILIDADE**

A molhabilidade dos filmes preparados foi avaliada medindo seu ângulo de contato com a água. Esse ângulo foi avaliado à temperatura ambiente usando um microscópio digital Dino-Lite AM2111. Uma fotografia é obtida cerca de 10 s após gotejar água deionizada sobre o substrato. O valor do ângulo de contato foi medido considerando ao menos três gotas sésseis com 3  $\mu$ L cada. Esta propriedade foi inicialmente avaliada antes da exposição a luz UV-A para avaliar o efeito dos materiais preparados sobre seu comportamento de molhabilidade. Em seguida, o ângulo de contato foi medido após a iluminação de amostras com luz UV-A durante 90 e 180 minutos para investigar a denominada hidroflicidade fotoinduzida. Tais testes foram conduzidos utilizando uma câmara equipada com uma lâmpada de 18 W (Osram Dulux S Blue / emissão máxima em 354 nm). As amostras foram mantidas a 5 cm de distância da lâmpada UV-A e ventiladas com ar para inibir seu aquecimento.

#### **4.4. AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE ELÉTRICA**

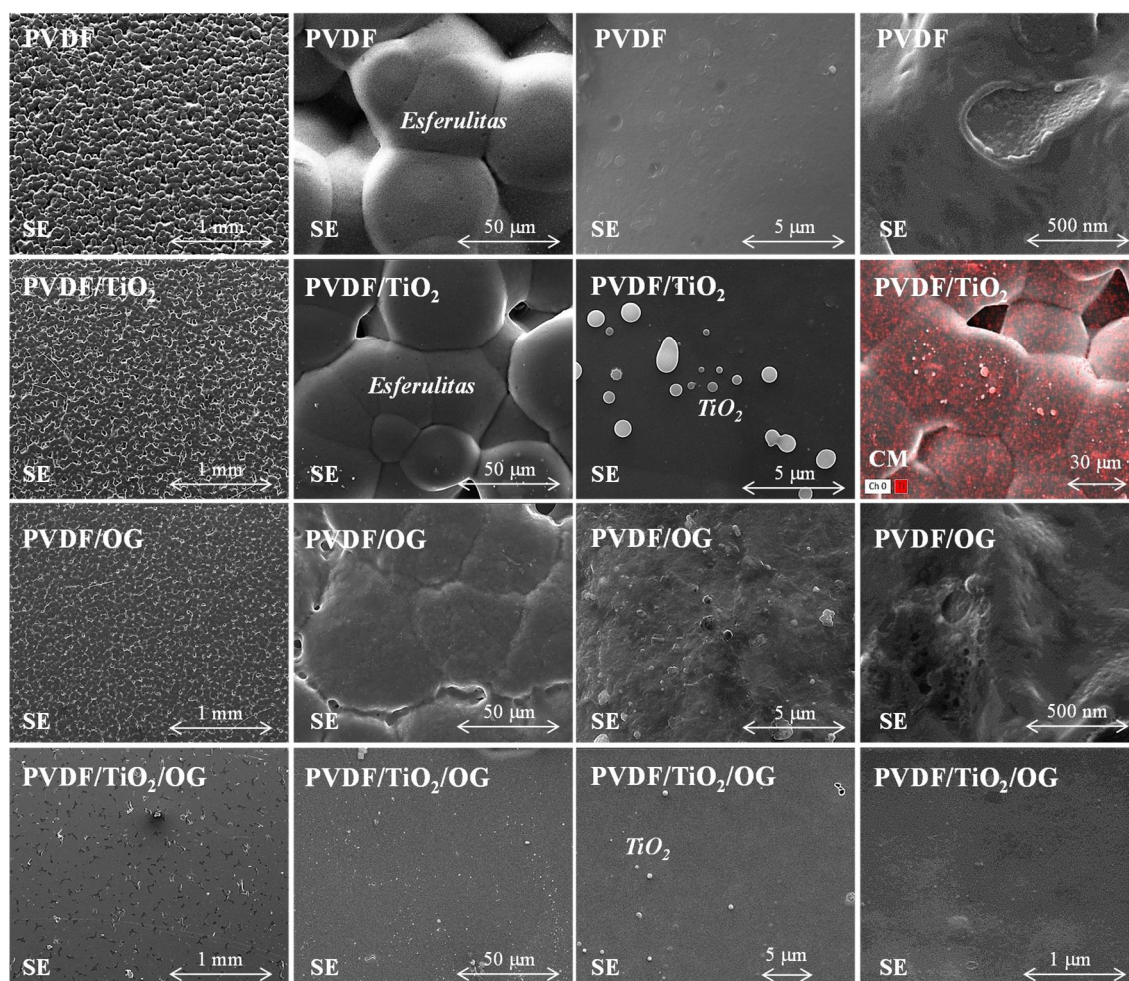
Foi avaliado o comportamento elétrico dos compósitos produzidos. Estudos recentes da literatura demonstram que compósitos de PVDF como matriz de base e aditivos de titânia e grafeno possuem grande capacidade de apresentar propriedades dielétricas. Esses testes foram realizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) usando um sistema PGSTAT AUTOLAB 302 com um módulo de impedância e o software FRA. Nesses testes, as amostras em formato de disco com cerca de 1,0 cm<sup>2</sup> de área e 0,05 mm de espessura, foram mantidas entre dois eletrodos de aço. A frequência utilizada variou de 0,1 a 10 kHz, enquanto a amplitude se manteve constante em 0,1 V para o sinal de onda senoidal de entrada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

#### 5.1.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível investigar a morfologia dos diferentes materiais ( $\text{TiO}_2$ , OG e  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ ) quando dispersos na matriz de PVDF. As imagens obtidas para o PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2/\text{OG}$  são apresentadas na Figura 5.1.



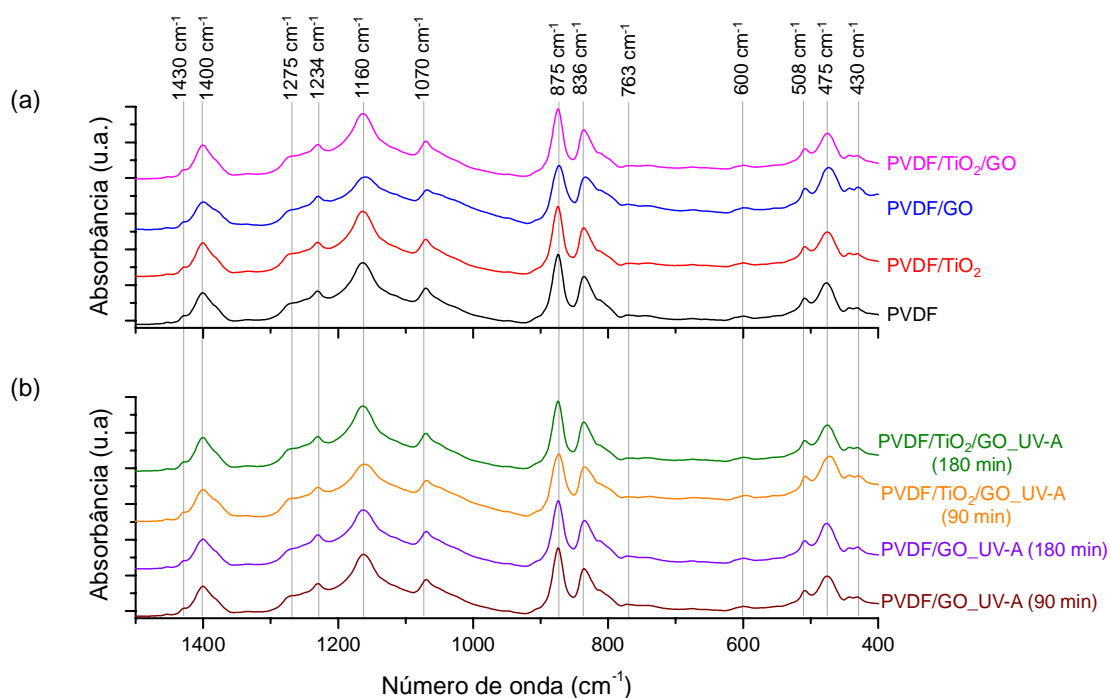
**Figura 5.1:** Micrografias de elétrons secundários (SE) obtidas para os filmes de PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2/\text{OG}$  e mapa composicional (CM) com representação do Ti em vermelho para o filme de PVDF/ $\text{TiO}_2$ .

Para o filme de PVDF puro é possível observar agregados esféricos correspondentes a estrutura cristalina denominada “esferulita” e também um grande número de poros. Esse tipo de estrutura foi relatado na literatura e está relacionado à presença da fase  $\alpha$  do PVDF (JALEH; JABBARI, 2014). A presença de partículas dispersas, em sua maioria de formato esférico, ancoradas nas esferulitas mostram a incorporação de  $\text{TiO}_2$  na matriz polimérica. Esse tipo de morfologia sugere que a mistura das suspensões iniciais de PVDF e  $\text{TiO}_2$  foi conduzida com sucesso. Microestruturas similares foram encontradas por Shi *et al.* em membranas de PVDF contendo partículas de  $\text{TiO}_2$  e por BISPO-JR *et al.* em membranas de PVDF/BO com a incorporação de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (SHI *et al.*, 2012; BISPO-JR *et al.*, 2019).

No filme de PVDF/OG se nota que houve boa dispersão homogênea de óxido de grafeno em matriz de PVDF. Isso pode estar relacionado à forte interação entre os grupos oxigenados, principalmente C=O nas superfícies do OG e do grupo fluorita  $\text{CF}_2$  na matriz de PVDF. Verifica-se ainda que a cristalização de esferulitas é afetada pela presença de folhas de OG, sendo restringida em compósitos PVDF/OG (VIEGAS, *et al.*, 2017; LU; ZUO; CHUNG, 2017). Por fim, para o compósito PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG observa-se que tanto as partículas de  $\text{TiO}_2$  quanto as folhas de OG se encontram bem distribuídas no PVDF. A natureza hidrofílica do compósito  $\text{TiO}_2$ /OG é capaz de melhorar a taxa de transferência de massa entre o solvente e não solvente, reduzindo o tamanho dos poros e levando conseqüentemente à formação de canais macroporosos (SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2014; XU *et al.*, 2016). Além disso, não há formação de esferulitas na matriz polimérica, uma vez que a forte interação entre os grupos OH presentes no  $\text{TiO}_2$  e ligações C-F do PVDF podem também restringir o movimento e o arranjo das cadeias poliméricas, inibindo a formação de esferulitas (AN *et al.*, 2011).

### 5.1.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 5.2 representa os espectros de FTIR obtidos nas faixas de 1500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de PVDF puro, PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/OG (antes e após irradiação) e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG (antes e após irradiação). Através da Figura 5.2 (a) é possível determinar a fase cristalográfica do PVDF puro e nos compósitos, levando em consideração as principais fases cristalinas do polímero conhecidas como alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ). A Tabela 5.1 traz uma correlação entre os modos vibracionais observados com bandas de absorção características do PVDF.



**Figura 5.2:** Espectros FTIR das amostras de PVDF puro, PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG obtidos em faixas de 1500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (a) antes e (b) após irradiação com luz UV-A durante 90 e 180 minutos.

**Tabela 5.1:** Modos vibracionais e bandas de absorção características das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Fase cristalina do PVDF	Referências
1430	CH <sub>2</sub> (dobramento)	Todas as fases	(Boccaccio <i>et al.</i> , 2002)
1400	CH <sub>2</sub> (dobramento no plano)	$\beta$	(Cai <i>et al.</i> , 2017; Pradhana <i>et al.</i> , 2021)
1275	CF <sub>2</sub> (estiramento simétrico)	$\gamma$	(Cai <i>et al.</i> , 2017; Arshad <i>et al.</i> , 2019)
1234	CF <sub>2</sub> (vibração assimétrica)	$\beta + \gamma$	(Boccaccio <i>et al.</i> , 2002; TAHA; MAHMOUD, 2021; PARK; KANG; PARK, 2005)
1160	CH (dobramento)	$\beta$	(Ahmad; Farooqui; Hamid, 2018; Razavi; Iannucci; Smith Greenhalgh, 2020)
1070	CF <sub>3</sub> (deformação fora do plano)	$\alpha + \beta$	(Cai <i>et al.</i> , 2017; Li <i>et al.</i> , 2014; Khurana; Chandra, 2019)
875	CH <sub>2</sub> (dobramento)	$\beta$	(Cai <i>et al.</i> , 2017; Sharma; Madras; Bose, 2014)
836	CH <sub>2</sub> (dobramento do tipo rocking)	$\beta$	(Yuan <i>et al.</i> , 2015; Nath; Kumar, 2013)
763	CF <sub>2</sub> (dobramento esquelético)	$\alpha$	(Mohammadi; Yousefi; Bellah, 2007)
600	CH (dobramento do tipo wagging)	$\alpha + \beta$	(Thakur <i>et al.</i> , 2015; Low <i>et al.</i> , 2013)
508	CF <sub>2</sub> (estiramento)	$\beta$	(Salimi; Yousefi, 2003; Ma <i>et al.</i> , 2018)
475	CF <sub>2</sub> (deformação)	$\beta$	(Ma <i>et al.</i> , 2018)
430	CF <sub>2</sub> (dobramento do tipo rocking)	$\beta$	(Viegas <i>et al.</i> , 2017)

A maioria dos modos vibracionais observados no FTIR são correspondentes aos grupos CF<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>. A banda de absorção em 1430 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao modo vibracional do grupo CH<sub>2</sub> e normalmente é observada para todas as fases cristalinas do PVDF (BOCCACCIO *et al.*, 2002). A identificação das diferenças entre as fases  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF por FTIR é dificultada devido às suas conformações similares. As bandas em 1400 cm<sup>-1</sup>, 1234 cm<sup>-1</sup>, 1160 cm<sup>-1</sup>, 875 cm<sup>-1</sup>, 836 cm<sup>-1</sup>, 508 cm<sup>-1</sup>, 475 cm<sup>-1</sup> e 430 cm<sup>-1</sup> correspondem à fase  $\beta$  e as bandas em 1275 cm<sup>-1</sup> e 1234 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a fase  $\gamma$ . A fase  $\gamma$

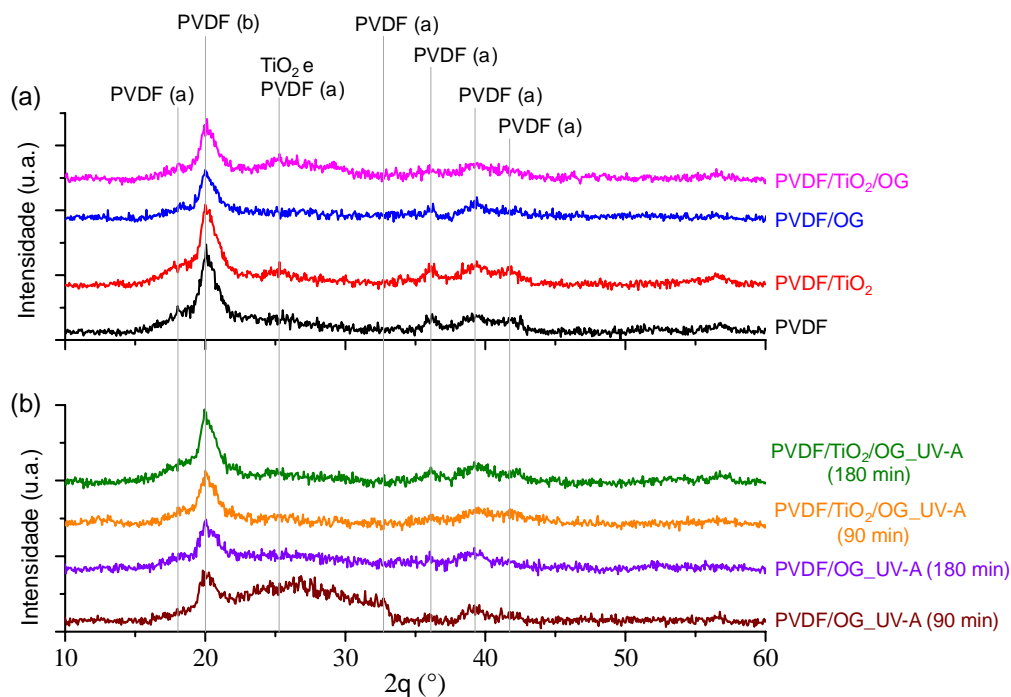
dificilmente é observada em amostras de PVDF, como mencionado anteriormente. As bandas de absorção em  $763\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a fase  $\alpha$ . Como pode ser analisado, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  são as que aparecem mais nas amostras, sendo a  $\beta$  a principal fase cristalina. De acordo ainda com alguns estudos, a ausência ou baixa intensidade de modos vibracionais correspondente ao grupo  $\text{CF}_2$  em bandas de absorção entre  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  relacionadas às fases  $\alpha$  e/ou  $\gamma$ , é um indicativo de que o PVDF e os compósitos estão em sua maioria na fase ferroelétrica  $\beta$  (SILVA *et al.*, 2019; Viegas *et al.*, 2017). Bandas de adsorção em torno de  $450\text{ cm}^{-1}$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  são características de picos de  $\text{TiO}_2$ , confirmando a presença deste nos compósitos de PVDF/ $\text{TiO}_2$  e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG (KHASSI *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2017).

Khassi *et al.* sugerem que o fato de não serem encontradas novas ligações nos espectros, indica que não houve interações químicas entre os materiais inorgânicos e a cadeia polimérica do PVDF, reforçando a condição de miscibilidade (KHASSI *et al.*, 2020). Os filmes compósitos foram expostos à irradiação UV com o objetivo de avaliar sua influência nas propriedades das amostras. Os espectros na Figura 5.2 (b) demonstram que mesmo após serem irradiados com luz UV, os filmes compósitos de PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG não sofreram alteração em seus espectros, comprovando que a iluminação não interferiu na degradação da matriz de PVDF.

### 5.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A técnica de Difractometria de raios X permitiu a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais. O difratograma obtidos para os filmes de PVDF puro, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG antes e após irradiação com luz UV-A durante 90 e 180 min são mostrados na Figura 5.3. No padrão de difração do PVDF puro, o pico centrado em torno de  $20^\circ$  é um indicativo das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a fase  $\alpha$  associada a um  $2\theta$  mais próximo de  $20^\circ$  e a fase  $\beta$  a um  $2\theta$  mais próximo de  $19^\circ$  (ISHAQ *et al.*, 2020; MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014; ONGUN *et al.*, 2019). Esse pico se mantém nos

demais difratogramas, indicando a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a  $\beta$  a fase cristalina majoritária, reforçando a não degradação da matriz polimérica apesar da incorporação dos materiais inorgânicos e das irradiações, conforme observado também nos resultados de FTIR.



**Figura 5.3:** Padrões de DRX obtidos para os filmes de PVDF puro, PVDF/TiO<sub>2</sub>, PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG (a) antes e (b) após irradiação com luz UV-A por 90 e 180 minutos. A ficha cristalográfica JCPDS 21-1272 foi utilizada para determinação da fase anatásio.

A fase  $\alpha$  também pode ser identificada nos padrões obtidos através dos valores de  $2\theta = 18,4^\circ, 33,2^\circ, 35,9^\circ, 38,8^\circ$  e  $41,1^\circ$ , correspondentes aos planos cristalinos (020), (130), (200), (002) e (111) (CAI *et al.*, 2017). As linhas destacadas na figura estão associadas ao PVDF e TiO<sub>2</sub>. Nesta última, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1272, a linha correspondente a  $2\theta = 25,6^\circ$  está associada ao plano cristalino (101) da fase anatásio. Além disso, a fase  $\alpha$  do PVDF correspondente a  $2\theta = 26,6^\circ$  associada ao plano (021) também é identificada nesse mesmo pico (CAI *et al.*, 2017). A dificuldade em analisar os demais picos da fase anatásio de forma nítida é decorrente da pequena

quantidade desse material nos filmes produzidos. Entretanto, de acordo com estudos realizados anteriormente do material na forma particulada, a cristalização do  $\text{TiO}_2$  em anatásio através do tratamento hidrotermal foi efetiva (GONÇALVES *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021).

De acordo com a literatura, o pico de difração de identificação do óxido de grafeno é obtido em torno de  $12^\circ$  (ONGUN *et al.*, 2019; SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2014). Porém, o desaparecimento desse pico no difratograma é relatado como consequência do processo de redução do OG, devido à remoção de grupos funcionais contendo oxigênio da estrutura e ao rompimento do empilhamento regular das camadas de óxido de grafeno (ONGUN *et al.*, 2019). Nos resultados obtidos neste trabalho, os padrões de DRX das amostras que possuem OG não apresentam esse pico característico antes e após a irradiação com luz UV, como foi observado também por Ishaq *et al.* (2020) para padrões de nanocompósitos em matriz de PVDF. Esse comportamento pode ser explicado pela pequena quantidade de OG empregada na fabricação dos filmes e pela interferência da matriz polimérica nos padrões dos nanocompósitos.

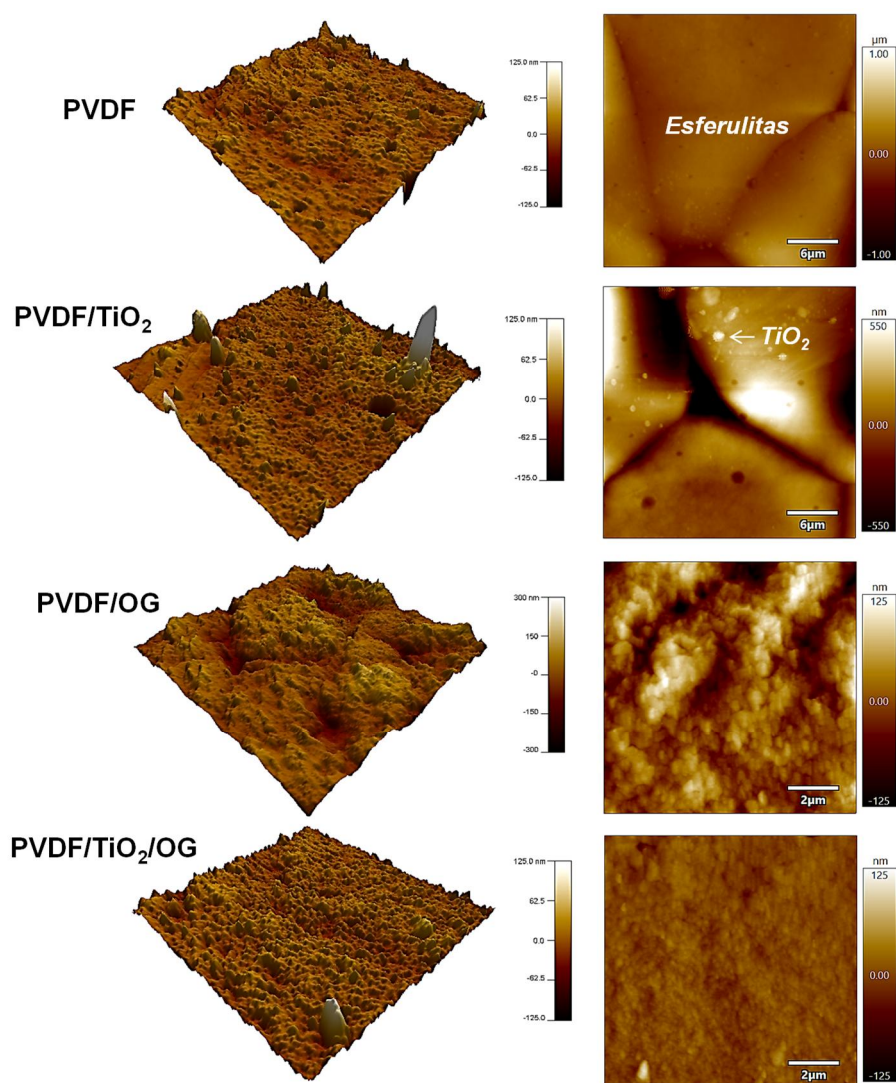
É possível analisar através da Figura 5.3 (b) que para as amostras irradiadas não foram observadas mudanças expressivas nos padrões, demonstrando que a matriz polimérica se manteve estável mesmo após exposição à luz UV-A. Esses resultados estão compatíveis com o que foi obtido nas análises de FTIR. O aparecimento de uma perturbação centrada em torno de  $25^\circ$ , mais visível para a amostra de PVDF/OG irradiada durante 90 min, pode estar associado a uma redução do OG em OGR (HIDAYAH *et al.*, 2017; QIAO *et al.*, 2015).

#### **5.1.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)**

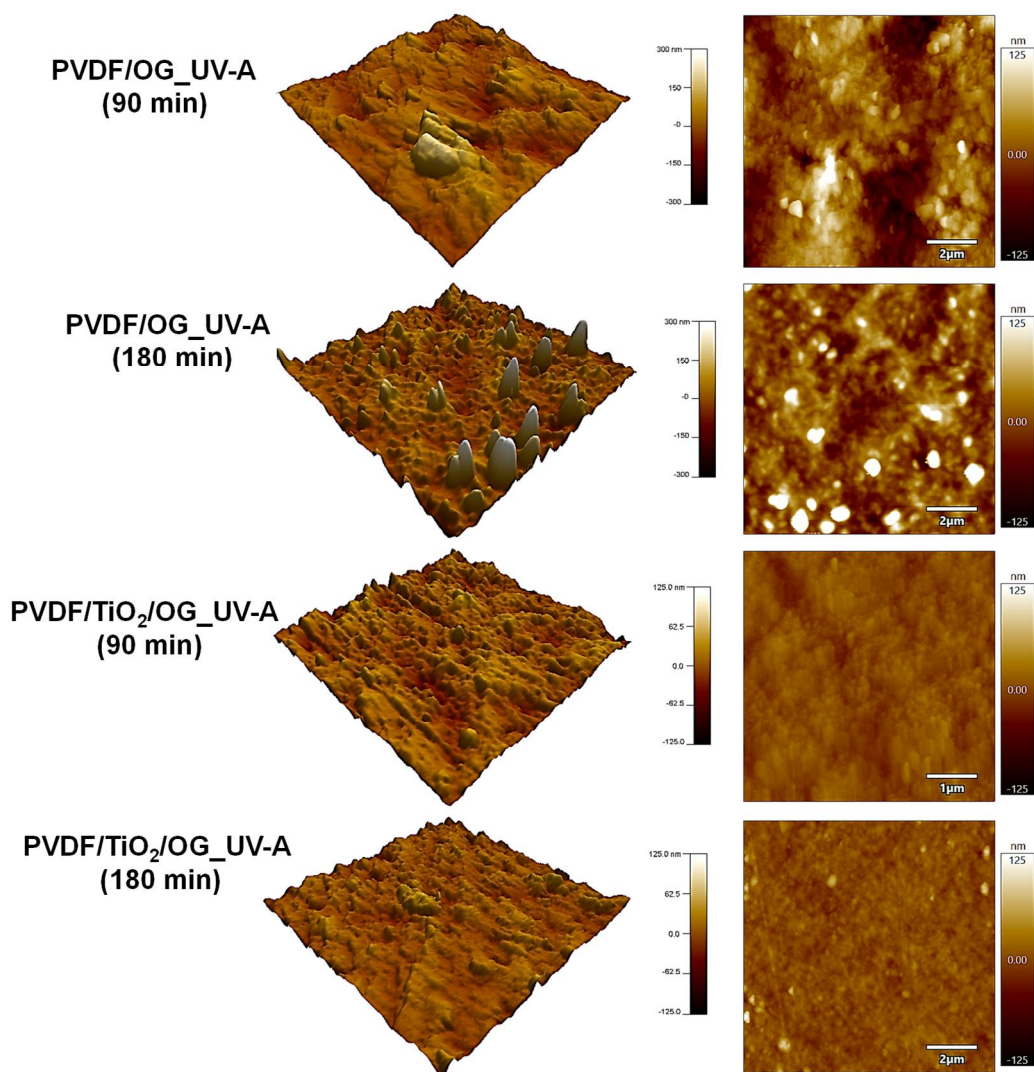
A técnica de Microscopia de Força Atômica permitiu avaliar a topografia e a rugosidade superficial dos filmes. As imagens de AFM obtidas do PVDF, PVDF/ $\text{TiO}_2$ , PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG são ilustradas na Figura 5.4 e as dos compósitos irradiados na Figura 5.5. Nessas imagens, as regiões mais claras



correspondem aos pontos mais altos da superfície dos filmes e as mais escuras representam os mais baixos. Como pode se observar, a topografia da superfície das amostras preparadas varia e sofre influência com a adição dos nanomateriais inorgânicos na matriz polimérica e também com a exposição a luz UV. Esferulitas são observadas nos filmes de PVDF e PVDF/TiO<sub>2</sub> e picos pontiagudos relacionados às partículas de titânia podem ser visualizados nas amostras contendo TiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.4:** Imagens bi e tridimensionais obtidas por AFM dos filmes sintetizados.



**Figura 5.5:** Imagens bi e tridimensionais obtidas por AFM dos filmes sintetizados após irradiação com luz UV-A.

Os parâmetros de rugosidade  $R_a$  e  $R_q$  são apresentados na Tabela 5.2.  $R_a$  é definida como a média da rugosidade da superfície examinada, enquanto  $R_q$  é a raiz quadrada média da rugosidade. Esses dois parâmetros levam em consideração as mesmas medidas de altura dos picos e vales da superfície, mas a maneira de calcular cada um deles é diferente (SILVA *et al.*, 2021).

**Tabela 5.2:** Parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes de PVDF puro e dos compósitos produzidos.

Condição	Amostra	Rugosidade	
		R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
Não irradiadas	PVDF	7,5	11,2
	PVDF/TiO <sub>2</sub>	9,8	16,7
	PVDF/OG	27,6	35,1
	PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG	8,8	13,2
Irradiadas com luz UV-A	PVDF/OG_UV-A (90 min)	29,3	38,6
	PVDF/OG_UV-A (180 min)	29,4	41,9
	PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG_UV-A (90 min)	10,1	13,9
	PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG_UV-A (180 min)	8,2	12,0

Observa-se que tanto os valores de R<sub>a</sub> quanto os valores de R<sub>q</sub> aumentaram com a adição de TiO<sub>2</sub>, OG e TiO<sub>2</sub>/OG, assim como após a irradiação, em relação ao filme de PVDF puro obtido. A incorporação do compósito TiO<sub>2</sub>/OG (R<sub>a</sub> = 8,8 nm) proporcionou um aumento menos significativo da rugosidade em relação a incorporação da titânia (R<sub>a</sub> = 9,8 nm) e do óxido de grafeno (R<sub>a</sub> = 27,6 nm). A superfície menos rugosa do PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG pode estar relacionada a uma distribuição mais homogênea dos nanocompósitos no polímero. No estudo realizado por Al Saygh *et al.* (2017), foi observado um resultado similar, onde a adição do TiO<sub>2</sub> ou do OG no PVDF aumentaram a rugosidade da superfície do material, enquanto que o compósito PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG apresentou uma rugosidade menor.

O aumento da rugosidade com a adição de TiO<sub>2</sub> pode estar associado à presença das partículas de titânia na superfície da amostra. A maior rugosidade nos filmes de PVDF/OG em relação aos demais pode estar associado a um empilhamento mais acentuado das folhas de OG. A forte

interação entre o OG e o PVDF pode contribuir para uma maior dispersão, mas inibe a formação de esferulitas e favorece um aumento de rugosidade. Além disso, o PVDF/OG apresenta 2% p/p de OG em relação ao PVDF, enquanto que o PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG possui 2% p/p de TiO<sub>2</sub>/OG, o que configura esse último com uma quantidade menor de óxido de grafeno no filme. A relação entre o aumento do teor de OG com o aumento da rugosidade na amostra foi relatada também por estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa (SILVA *et al.*, 2021).

Como pode ser observado na Figura 5.5, a exposição dos filmes à luz UV-A aumentou a rugosidade superficial. Para o PVDF/OG, picos agudos são observados na superfície após a irradiação e se tornam mais evidentes no tempo de exposição de 180 min. Esse fenômeno pode ser devido a defeitos induzidos pela luz UV-A, que são acompanhados pela remoção de grupos funcionais do OG, como hidroxila e carboxila. Esse efeito foi menos evidente para a exposição com luz UV-A nas amostras de PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG. Provavelmente isso se deve por parte dos fótons UV-A recebidos que são absorvidos pelas partículas de titânia, blindando a matriz polimérica e levando a uma menor concentração de defeitos nos filmes irradiados. Esse mesmo comportamento foi relatado por Liu *et al.* (LIU *et al.*, 2021). É importante ressaltar também que nenhum tipo de dano foi observado nas amostras irradiadas, mesmo após 180 min.

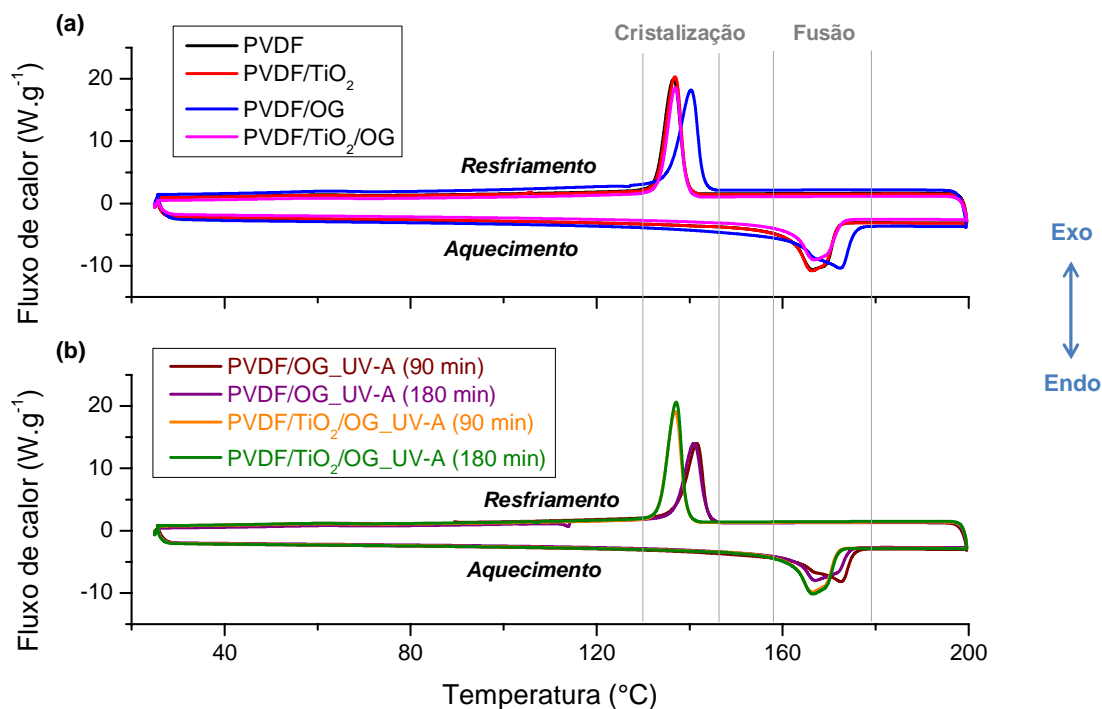
De acordo com estudos reportados na literatura, a irradiação com luz UV-A é capaz de promover a degradação de hidrocarbonetos (RH) através dos mecanismos de iniciação, propagação e terminação da cadeia, representados através das reações (5.1) a (5.5) (LEE *et al.*, 2016). Durante a exposição da irradiação UV-A no polímero, ocorre a formação de radicais livres (R $\cdot$  e H $\cdot$ ), representada através da reação (5.1). O radical do hidrocarboneto gerado (R $\cdot$ ) pode reagir com o oxigênio formando radicais peróxi (ROO $\cdot$ ), de acordo com a reação (5.2), além de suprimir o hidrogênio da cadeia polimérica. Essa reação pode ocasionar a formação de radicais hidroperóxido (ROOH), conforme a reação (5.3). Além disso, a decomposição desse radical pode levar à quebra

das ligações O-O e uma consequente cisão da cadeia polimérica. A terminação da propagação radical ocorre quando dois radicais se combinam, representado através das reações (5.4) e (5.5). Assim, a morfologia do polímero é modificada significativamente com a ocorrência dessas reações e, levando em consideração os resultados encontrados, pode-se assumir que o PVDF foi afetado pela luz UV-A.



#### 5.1.5. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizados para avaliar o efeito nas entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ), nas temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) e no grau de cristalinidade ( $X_c$ ) com a adição de  $TiO_2$ , OG e  $TiO_2+OG$  na matriz polimérica, assim como a influência da irradiação UV-A. A Figura 5.6 mostra as curvas de cristalização (etapa de resfriamento, exotérmica) e fusão (etapa de aquecimento, endotérmica) para as amostras a uma taxa de 10 °C/min na faixa de temperatura entre 25 e 200 °C e os resultados obtidos foram indicados na Tabela 5.3.



**Figura 5.6:** Termogramas de DSC obtidos para os filmes de PVDF puro e compósitos: (a) não irradiados; e (b) irradiados com luz UV-A. Duas corridas foram realizadas para as amostras e o segundo ciclo foi considerado.

**Tabela 5.3:** Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_f$ ), entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) obtidos da Figura 5.7.

Condição	Amostras	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )
Não irradiadas	PVDF	166,5	-45,4	43,3	136,4	20,8
	PVDF/TiO <sub>2</sub>	166,4	-50,8	48,3	136,8	21,2
	PVDF/OG	172,4	-50,4	48,0	141,1	15,9
	PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG	166,8	-43,7	41,6	137,3	19,2
Irradiadas com luz UV-A	PVDF/OG_UV-A (90 min)	172,6	-46,2	44,0	142,2	18,3
	PVDF/OG_UV-A (180 min)	167,0	-46,5	44,3	141,2	17,8
	PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG_UV-A (90 min)	166,4	-47,0	44,8	137,0	18,7
	PVDF/TiO <sub>2</sub> /OG_UV-A (180 min)	166,6	-46,9	44,6	137,0	19,3

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi obtido através da seguinte equação:

$$x_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0, \quad (5.6)$$

onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão para os materiais compósitos e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão de um material 100% cristalino de PVDF considerado igual a  $-105 \text{ J.g}^{-1}$  (AL SAYGH *et al.*, 2017). Para o PVDF puro, o valor para a temperatura de cristalização encontrado foi de  $136,4 \text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 5.6 (a) mostra que a temperatura de cristalização se manteve praticamente a mesma para a adição de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2+\text{OG}$ , enquanto apresentou um aumento significativo para a adição de OG. O aumento dessa temperatura indica a facilidade da cristalização com a adição de OG e a sua compatibilidade com a matriz. Isso acontece devido ao fato desses materiais inorgânicos atuarem como agentes nucleantes, promovendo a formação e o crescimento dos cristalitos no polímero (AL SAYGH *et al.*, 2017; PONNAMMA *et al.*, 2018). Através da Figura 5.6 (b) é possível observar que para os compósitos que foram irradiados, houve também um aumento da temperatura de cristalização em relação ao PVDF puro, principalmente para as amostras de PVDF/OG expostas. Portanto, a incidência de irradiação contribuiu para essa variação na  $T_c$ .

É possível observar que os picos de fusão das amostras possuem dois ombros, que segundo alguns autores podem indicar dois tipos de cristalitos diferentes (ISLAM *et al.*, 2020) ou estarem associados a uma anomalia e a formação de cristais (SILVA *et al.*, 2019; Viegas *et al.*, 2017). De acordo com Islam *et al.*, o pico de fusão com temperatura mais baixa pode ser atribuído à fase  $\alpha$  do PVDF, enquanto que o pico de fusão de temperatura mais alta é atribuído à fase  $\beta$  do PVDF (ISLAM *et al.*, 2020). Esse resultado é compatível com as análises apresentadas de FTIR e DRX, onde foram identificadas essas mesmas fases nas amostras. Segundo Silva *et al.* e Viegas *et al.* o aumento de  $T_f$  está relacionado ao aumento de  $X_c$ , que é proporcional à fração de volume cristalino. Portanto, a adição de nanomateriais inorgânicos e a exposição à irradiação são responsáveis por uma desordem na estrutura cristalina, aumentando o volume cristalino e promovendo defeitos no material. Pode-se

notar que a adição de OG na matriz polimérica também fez com que o pico se deslocasse para temperaturas mais altas, em relação ao PVDF puro e aos demais compósitos, indicando uma possível maior concentração da fase  $\beta$ . O óxido de grafeno possui uma maior capacidade de fortalecer essa fase na matriz de PVDF devido aos seus grupos funcionais (ISLAM *et al.*, 2020).

Para as amostras de PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG irradiadas, a exposição à luz UV durante 90 e 180 min não influenciou em mudanças na temperatura de fusão em relação à amostra não irradiada. Já para as amostras de PVDF/OG irradiadas, o tempo de exposição de 90 min também não provocou mudança na temperatura de fusão, mas para um tempo maior de 180 min foi observado um aumento em torno de 5 °C em relação a amostra não irradiada.

O aumento da  $T_f$  pode indicar um aumento no tamanho dos cristais e o aumento do  $X_c$  pode ser atribuído ao aumento do número de cristais de PVDF (SHI *et al.*, 2012), mas  $T_f$  não garante o aumento de  $X_c$  (AL SAYGH *et al.*, 2017).

Conforme é observado na Tabela 5.3, os resultados mostram que a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade estão relacionados. Quanto maior é o  $\Delta H_f$ , maior é também o  $X_c$  e esse aumento tanto na entalpia quanto no grau de cristalinidade acontece tanto para a incorporação de TiO<sub>2</sub> quanto para a de OG, em relação ao PVDF puro. Isso sugere que a formação da fase cristalina a partir do rearranjo da cadeia do polímero é afetada pela presença de TiO<sub>2</sub> ou OG na matriz, que atuam como agentes nucleantes. Relacionado a isso pode-se destacar que apesar de a incorporação de óxido de grafeno proporcionar um aumento na quantidade de cristais, um maior valor de  $T_f$  encontrado para o filme PVDF/OG garantiu também o aumento do tamanho deles, o que provocou uma certa deformação no formato das esferulistas, como observado nas imagens de MEV obtidas anteriormente.

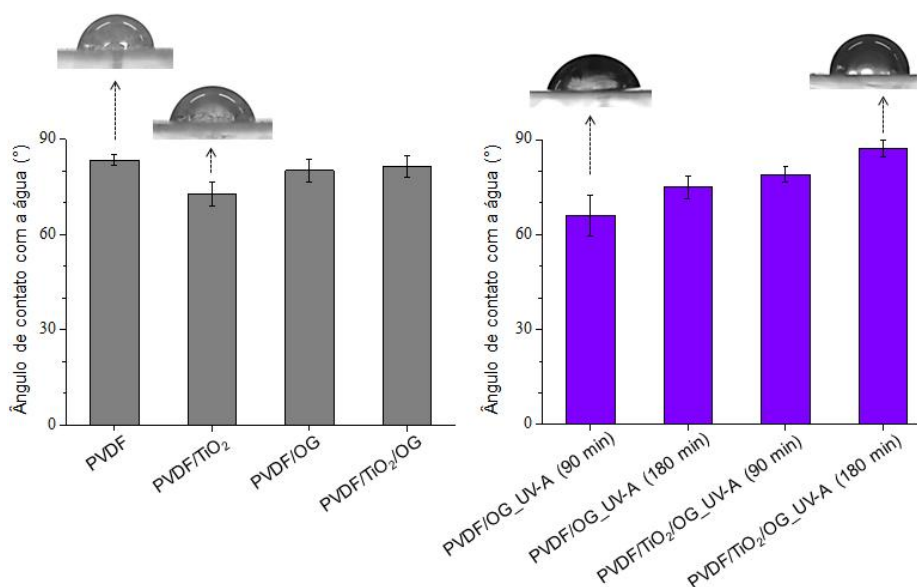
Já para o filme PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, a adição dos dois materiais inorgânicos em conjunto reduziu brevemente os valores de  $\Delta H_f$  e de  $X_c$  devido a forte interação com o PVDF, provocando uma certa dificuldade na formação dos



crístais. Nas amostras irradiadas, a incidência de luz UV-A provocou uma certa mudança nos parâmetros termodinâmicos, sendo mais pronunciada para o PVDF/OG. Isso sugere que esse material foi bastante afetado pela radiação UV-A. Para o PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, a amostra não foi tão afetada, sugerindo que possui maior resistência à luz UV-A. Esse resultado está de acordo com o encontrado nas análises de MFA, em que menos defeitos induzidos pela radiação são observados para esse compósito. Portanto, pode-se dizer que o TiO<sub>2</sub> protege parcialmente a matriz polimérica, inibindo assim a formação de defeitos. Essa maior resistência à luz UV-A observada para os compósitos contendo TiO<sub>2</sub> merece destaque e sugere um potencial uso desses materiais em dispositivos de proteção UV.

## **5.2. ENSAIOS DE MOLHABILIDADE**

A capacidade de molhabilidade da superfície dos filmes poliméricos produzidos foi determinada através da medição do ângulo de contato com a água e os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.7. O ângulo de contato é um parâmetro significativo que investiga a hidrofílicidade da superfície do material e, geralmente, um menor ângulo representa um material mais hidrofílico.



**Figura 5.7:** Ângulo de contato avaliado para gotas de água séssil depositadas em filmes à base de PVDF preparados neste estudo. Inserções: fotografia de gotas de água pingando sobre os substratos examinados.

Para o filme de PVDF puro, o ângulo de contato medido foi de  $81,1^\circ \pm 5,6^\circ$  e se apresentou como o maior ângulo encontrado dentre as amostras não irradiadas, resultado da característica hidrofóbica intrínseca do PVDF. A incorporação de  $\text{TiO}_2$  diminuiu consideravelmente o ângulo de contato com a água para  $73,0^\circ \pm 3,9^\circ$ . Esse fenômeno pode ser atribuído à alta afinidade do  $\text{TiO}_2$  pela água e hidrólise com grupos hidroxila (ARIF *et al.*, 2019; SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2015; XU *et al.*, 2016). Para os filmes de PVDF/OG e PVDF/ $\text{TiO}_2$ /OG os ângulos de contato foram próximos ao do PVDF puro e corresponderam a  $80,2^\circ \pm 3,6^\circ$  e  $81,3^\circ \pm 3,5^\circ$  respectivamente. Mesmo que pequena, a melhora na hidrofiliidade dessas amostras pode ser atribuída também à grande quantidade de grupos oxigenados na estrutura do OG dispersos na matriz polimérica (SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2015).

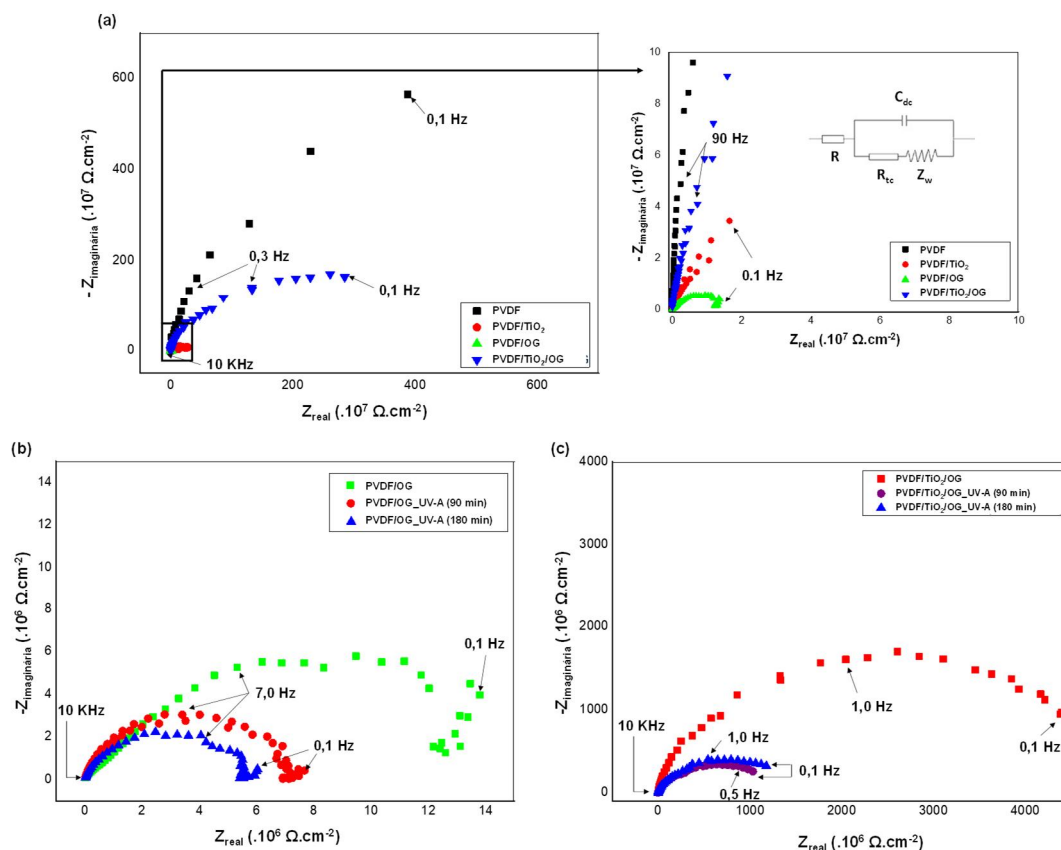
Os resultados indicaram que a adição de  $\text{TiO}_2$ , OG e do nanocompósito  $\text{TiO}_2$ -OG na matriz de PVDF melhoram a hidrofiliidade dos filmes. Isso ocorre

devido à migração espontânea dos nanomateriais inorgânicos em direção à interface superfície/água, diminuindo a sua energia e conseqüentemente o ângulo de contato com a água (ZENG *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2016). Entretanto, maiores redução do ângulo não puderam ser observadas provavelmente devido a uma maior rugosidade dos filmes compósitos em relação ao PVDF puro, como foi analisado nos ensaios de MFA.

De uma maneira geral, a irradiação com luz UV-A durante 90 minutos reduziu o ângulo de contato das amostras de PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG para  $65,9^\circ \pm 6,5^\circ$  e  $78,9^\circ \pm 3,0^\circ$  respectivamente. O mesmo não aconteceu para um tempo maior de irradiação por 180 minutos, em que os ângulos de contato do PVDF/OG e do PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG aumentaram para  $75,8^\circ \pm 3,5^\circ$  e  $87,6^\circ \pm 2,8^\circ$  respectivamente. Para o tempo menor de exposição, a diminuição do ângulo de contato pode estar associado à remoção de resíduos de grupos orgânicos que possuem caráter hidrofóbico. Além disso, a irradiação promove a decomposição pelo efeito fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>. Entretanto, em uma exposição mais prolongada, os grupos hidrofílicos do TiO<sub>2</sub> e do OG são também removidos contribuindo para um caráter mais hidrofóbico das amostras. Pode-se dizer ainda que o OGR é relatado como hidrofóbico devido à remoção de oxigênio do OG durante a etapa de redução (SOME *et al.*, 2013). Dessa forma, essa característica hidrofóbica do OGR pode ter contribuído para um maior ângulo de contato observado para as amostras irradiadas.

### 5.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os filmes produzidos foram submetidos a análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) com o intuito de se avaliar o comportamento elétrico como coletor de corrente desses materiais. Os resultados encontrados para as amostras não irradiadas e irradiadas são apresentados na Figura 5.8.



**Figura 5.8:** Espectros de impedância eletroquímica para filmes com matriz de PVDF (a) não irradiados e (b) e (c) irradiados com luz UV-A.

Os gráficos de Nyquist mostram a formação de um semicírculo, que está relacionado com a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (REN *et al.*, 2012; GONÇALVES *et al.*, 2019) e um comportamento capacitivo (SENGWA; CHOUDHARY; SANKHLA, 2010). Normalmente, o aumento desse semicírculo está associado a uma maior impedância, correspondendo a uma maior dificuldade dos eletrólitos em penetrarem o eletrodo. Além disso, em frequências mais altas é observada a resistência elétrica do material polimérico e de contato com os demais componentes do sistema (ABDULHAKEEM *et al.*, 2014). Na inserção da Figura 5.8 (a), é possível observar um simples modelo de circuito equivalente utilizado para analisar os espectros de impedância.

O PVDF é um material dielétrico e, para esse tipo de material, é esperado que ocorra a formação de uma dupla camada elétrica entre as superfícies do

eletrodo (neste caso o aço) e o material de estudo, devido à polarização dos eletrodos, o que leva a um acúmulo de portadores de carga elétrica nas interfaces eletrodo/material dielétrico. Esse tipo de comportamento é descrito como uma pseudo-capacitância dielétrica (ABDULHAKEEM *et al.*, 2014) e é característico dos materiais produzidos. No circuito equivalente proposto,  $R$  representa a resistência elétrica da matriz polimérica,  $Z_w$  é denominada impedância de Warburg,  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga e  $C_{dc}$  é a capacidade da dupla camada observada na interface eletrodo/filme.

Na Figura 5.8 (a) pode-se observar que o PVDF puro apresenta a maior resistência total, associada a um maior diâmetro do semicírculo em relação às outras amostras não irradiadas. Isso ocorre pois o PVDF inibe o transporte de carga e diminui a condutividade elétrica do material, resultando em um aumento da resistência elétrica. Esse acontecimento é atribuído ao fenômeno de isolamento, inatividade eletroquímica comum aos polímeros (HUANG *et al.*, 2013; QIU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2011). Para os filmes de PVDF/TiO<sub>2</sub> e PVDF/OG, a adição dos nanocompósitos promoveu uma diminuição no diâmetro do semicírculo, devido a uma menor resistência à transferência de cargas desses materiais (AN *et al.*, 2019). A adição de OG torna mais evidente a diminuição drástica da resistência, explicitando o excelente efeito na performance eletroquímica com essa inserção, causada, provavelmente, pela rede de grafeno e contato eficiente entre partículas eletroquímicas ativas (REN *et al.*, 2012). Em contrapartida, para o PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, a resistência a transferência de carga é maior que a dos compósitos citados, mas menor que a do PVDF puro. Esse comportamento pode estar associado a uma perda de contato entre as partículas eletricamente ativas, reduzindo a sua condutividade eletrônica. Esse efeito poderia ser melhorado, por exemplo, aumentando as interações ácido-base de Lewis entre as partículas de TiO<sub>2</sub> e as cadeias poliméricas, proporcionando assim mais vias de transferência de carga através do compósito (KHASSI; YOUSSEFI, SEMNANI, 2020). Além disso, deve-se considerar que a rugosidade da superfície também desempenha um papel fundamental na condutividade elétrica (JAVIDJAM *et al.*, 2018), uma vez que a

superfície menos rugosa observada para o PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG nas imagens de MEV e MFA também pode ter contribuído para esse comportamento.

As Figura 5.8 (b) e (c) mostram os resultados encontrados para as amostras de PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, respectivamente, que foram irradiadas. Pode-se observar que em ambos os casos houve redução da resistência à transferência, evidenciado pela diminuição do diâmetro do semicírculo, após a irradiação com luz UV-A. Sendo assim, para as amostras irradiadas, ocorre uma separação mais eficaz de pares elétron-buraco, aumentando o tempo de vida desses portadores de carga e confirmando a atividade fotoeletrônica (GONÇALVES *et al.*, 2019; PRABHU *et al.*, 2017). Isso pode estar associado à redução de OG em OGR sob iluminação UV-A. Foi relatado que o OGR não tem *bandgap* e possui maior condutividade elétrica do que o OG (GONÇALVES *et al.*, 2019). Essa redução foi mais visível para o PVDF/OG em comparação com o PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG. Como dito anteriormente, as partículas de TiO<sub>2</sub> parecem inibir a exposição de PVDF e OG à luz UV-A, causando uma blindagem parcial da fase polimérica. Esse comportamento pode comprometer a fotorredução de OG e inibir a formação de OGR.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados filmes auto-suportados à base de PVDF utilizando DMSO, um solvente ambientalmente seguro. Esses materiais foram obtidos por uma rota simples baseada na mistura e secagem das suspensões de PVDF, OG e TiO<sub>2</sub>. As principais fases do PVDF encontradas nas amostras preparadas foram as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a fase  $\beta$  a fase majoritária, o que é evidenciado nos resultados obtidos por DRX e FTIR. Estruturas esferoidais, denominadas esferulitas, foram observadas para o PVDF puro e PVDF/TiO<sub>2</sub>. A incorporação de OG ao PVDF inibiu a formação de tais estruturas, o que foi atribuído à forte interação entre as nanofolhas de OG e cadeias de PVDF. Filmes de baixa rugosidade foram preparados após adicionar ambos os nanomateriais, TiO<sub>2</sub> e OG, onde não foram observadas a formação de esferulitas. As mudanças estruturais induzidas pela adição de OG e TiO<sub>2</sub> ao PVDF foram acompanhadas por alterações dos parâmetros  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$ . A exposição do PVDF/OG à luz UV-A provocou a formação de defeitos em sua superfície, como evidenciado pela MFA. Em contrapartida, os compósitos contendo TiO<sub>2</sub> apresentaram alta resistência à luz UV-A, o que pode ser justificado pela blindagem promovida pelas partículas de anatásio. É possível que os fótons UV-A incidentes tenham sido absorvidos pelo TiO<sub>2</sub>, levando à formação de pares elétron-buraco e causando um efeito de blindagem. Nos ensaios de molhabilidade, de uma maneira geral, a irradiação com luz UV-A durante um menor tempo de exposição reduziu o ângulo de contato das amostras de PVDF/OG e PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG. Nesse caso, a diminuição do ângulo de contato pode estar associada à remoção de resíduos de grupos orgânicos que possuem caráter hidrofóbico. Entretanto, em uma exposição mais prolongada, os grupos hidrofílicos do TiO<sub>2</sub> e do OG são também removidos contribuindo para um caráter mais hidrofóbico das amostras. Testes de EIE revelaram que a adição de OG ou TiO<sub>2</sub> ao PVDF causou uma diminuição na resistência elétrica deste último. No entanto, a co-adição de OG e TiO<sub>2</sub> ao PVDF resultou em amostras com baixa capacidade de transferência de carga, provavelmente devido ao mau contato entre as partículas eletricamente ativas.

Este estudo traz novas informações sobre a síntese e caracterização de filmes compósitos de PVDF/TiO<sub>2</sub>/OG, que podem ser úteis para diversas aplicações.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência de proporções diferentes de parte inorgânica ( $\text{TiO}_2$ , OG e  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ ) nos filmes com matriz de PVDF nas propriedades estruturais, elétricas e de molhabilidade.
- Investigar a capacidade de atenuação de radiações ionizantes como raios X pelos materiais preparados.
- Sintetizar os materiais a partir de solventes diferentes e avaliar o efeito sobre a morfologia e estrutura.
- Estudar e explorar o efeito dos filmes irradiados com luz UV-A quanto à fotodegradação e propriedade anti-incrustante.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAKEEM, B. *et al.* Morphological characterization and impedance spectroscopy study of porous 3D carbons based on graphene foam-PVA/phenol-formaldehyde resin composite as an electrode material for supercapacitors. **RSC Advances**, v. 4, n. 73, p. 39066–39072, 2014.

ABREU, F. G. *Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Sob Carregamento Cíclico*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012, 139 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

AHMAD, A. L.; FAROOQUI, U. R.; HAMID, N. A. Synthesis and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-co-HFP)/poly(aniline) (PANI)/graphene oxide (GO) ternary hybrid polymer electrolyte membrane. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 842–849, 2018.

ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.

AL-SAYGH, A. *et al.* Flexible pressure sensor based on PVDF nanocomposites containing reduced graphene oxide-titania hybrid nanolayers. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 33, 2017.

ANANDAN, S. *et al.* Superhydrophilic graphene-loaded TiO<sub>2</sub> thin film for self-cleaning applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 1, p. 207–212, 2013.

AN, C. SHENG *et al.* Binder-free carbon-coated TiO<sub>2</sub>@graphene electrode by using copper foam as current collector as a high-performance anode for lithium ion batteries. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p. 13144–13149, 2019.

AN, N. *et al.* Preparation and electroactive properties of a PVDF/nano-TiO<sub>2</sub> composite film. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 3831–3835, 2011.

AQEEL, M. *et al.* TiO<sub>2</sub> @ RGO (reduced graphene oxide) doped nanoparticles demonstrated improved photocatalytic activity. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, 2019.

ARIF, Z. *et al.* Antifouling behaviour of PVDF/TiO<sub>2</sub> composite membrane: a quantitative and qualitative assessment. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 28, n. 4, p. 301–312, 2019.

ARSHAD, A. N. *et al.* Dielectric and structural properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) filled with magnesium oxide nanofillers. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Environmental Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 2015.

BARZYKIN, A. V; TACHIYA, M. Mechanism of charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors: Random flight model. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 17, p. 4356–4363, 2002.

BATISTA, A. S. M. *Estudo dos efeitos da radiação gama na estrutura do homopolímero PVDF e seus copolímeros fluorados para aplicação em dosimetria gama de preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno.* Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 195 p. (Tese, Doutorado em Ciência das Radiações).

BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. **Energy and Environmental Science**, p. 3275–3286, 2011.

BAVYKIN, B. D. V; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 18, p. 2807–2824, 2006.

BERGAMONTI, L. *et al.* Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO<sub>2</sub> coating for Cultural Heritage. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 1–12, 2017.

BISPO-JR, A. G. *et al.* Evaluation of cryo-treatment in the luminescent properties of PVDF/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite obtained by using buriti oil as additive. **Solid State Sciences**, v. 92, n. June 2018, p. 24–30, 2019.

BOARETTI, C. *et al.* Electrospun Active Media Based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF)-Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Materials for Methanol and Acetaldehyde Gas-Phase Abatement. **Catalysts**, v. 10, p.1017-1030, 2020.

BOCCACCIO, T. *et al.* Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 210, n. 2, p. 315–329, 2002.

BOEHM, H. P. *et al.* Surface properties of extremely thin graphite lamellae. Proceedings of the fifth conference on carbono, 73, 1962.

BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L. E. Modeling of spin coating. **Journal of imaging technology**, v. 13, n. 4, p. 122–130, 1987.

BRAMBILLA, M. *et al.* Patient radiation doses and references levels in interventional radiology. **La Radiologia Medica**, v. 107, n. 4, p. 408-418, 2004.

BRANDÃO, F. D. *Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e*

*nanopartículas de TiO<sub>2</sub>*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 130 p. (Dissertação, Mestrado em Física).

BRINKER, C. J. *et al.* Fundamentals of sol-gel dip coating. **The Solid Films**, v. 201, p. 97-108, 1991.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 249-259, 1859.

CAI, X. *et al.* A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. **RSC Advances**, v. 7, n. 25, p. 15382–15389, 2017.

CASTRO, V. G. *et al.* *Processo de Obtenção de Óxido de Grafite e de Óxido de Grafeno, Produtos e Usos*. B82Y40/00. BR WO2017156607A1. 10 mar. 2017; 21 set. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959. 2007.

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO FILHO, R. Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 183–189, 2009.

DINADAYALANE, T. C.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. Graphene: Properties, biomedical applications and toxicity. *Nanoscience & Nanotechnology. Towards Efficient Designing of Safe Nanomaterials: Innovative Merge of Computational Approaches and Experimental Techniques*. Royal Society of Chemistry, 2012, Volume 25, Capítulo 1, p. 1-26.

DONG, C. *et al.* Self-powering/self-cleaning electronic-skin basing on PVDF/TiO<sub>2</sub> nanofibers for actively detecting body motion and degrading organic pollutants. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 424–431, 2017.

DORRAJ, M. *et al.* Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Copper-doped Titanium Oxide–Zinc Oxide Heterojunction for Methyl Orange Degradation. **Applied Surface Science**, v. 414, p. 251-261, 2017.

DROBNY, J. G. *Technology of fluoropolymers*, 2 Ed. New York: CRC Press, 2009.

DUBEY, P. K. *et al.* Synthesis of reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16282–16292, 2014.

ETACHERI, V. *et al.* Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts : Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.

EXNER, J.; FUIERER, P.; MOOS, R. Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 3, p. 717-723, 2014.

HIDAYAH, N. M. S. *et al.* Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. **AIP Conference Proceedings**, v. 1892, 2017.

FAN, W. *et al.* Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10694–10701, 2011.

FILHO, R. B. S. *Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio*. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2007. 100 p. (Dissertação, Mestrado em Química Inorgânica).

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GAN, W. Y. *et al.* Novel TiO<sub>2</sub> thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 10, p. 952–954, 2007.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. In: Gao W. *Graphene oxide*. Springer, 2015. p. 61–95.

GHOSH, S. *Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms and Applications*. Wiley-VCH, 2018, 640 p.

GIMENES, R. *Preparação e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial de aplicações médicas*. Araraquara: Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, 2001. 127 p. (Dissertação, Mestrado em Físico Química).

GONÇALVES, B. S. *et al.* Effect of the carbon loading on the structural and photocatalytic properties of reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposites

prepared by hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 6262–6274, 2019.

GONG, X. *et al.* Small Au and Pt Clusters at the Anatásio TiO<sub>2</sub> (101) Surface : Behavior at Terraces, Steps, and Surface Oxygen Vacancies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 130, n. 1, p. 370–381, 2008.

GOU, J. *et al.* Fabrication of Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-Zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 818–826, 2017.

HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOI, J. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 103-107, 2007.

HAN, J. T. *et al.* Enhanced electrical properties of reduced graphene oxide multilayer films by in-situ insertion of a TiO<sub>2</sub> layer. **ACS Nano**, v. 5, n. 11, p. 8884–8891, 2011.

HANFT, D. *et al.* An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. 147-182, 2015.

HARPER, C. A. *Modern Plastics Handbook*. New York: The McGraw-Hill, 2000.

HASAN, M. R.; HAMID, S. B. A.; BASIRUN, W. J. Charge transfer behavior of graphene-titania photoanode in CO<sub>2</sub> photoelectrocatalysis process. **Applied Surface Science**, v. 339, n.1, p. 22–27, 2015.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.



HOUMARD, M. Grenoble, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Politécnico de Grenoble, 2009, Tese de Doutorado, 232p.

HUANG, X. L. *et al.* Homogeneous CoO on graphene for binder-free and ultralong-life lithium ion batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 35, p. 4345–4353, 2013.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

HURUM, D. C. *et al.* Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 4545-4549, 2003.

ISHAQ, S. *et al.* Dielectric Properties of Graphene/Titania/Polyvinylidene Fluoride (G/TiO<sub>2</sub>/PVDF) Nanocomposites. **Materials**, v. 13, n. 1, p. 205, 2020.

ISLAM, A. *et al.* Strengthening of  $\beta$  polymorph in PVDF / FLG and PVDF / GO nanocomposites Strengthening of  $\beta$  polymorph in PVDF / FLG and PVDF / GO nanocomposites. **Materials Research Express**, v. 7, 2020.

JAFRY, H. R. *et al.* Simple route to enhanced photocatalytic activity of P25 titanium dioxide nanoparticles by silica addition. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 1563–1568, 2011.

JALEH, B.; JABBARI, A. Evaluation of reduced graphene oxide/ZnO effect on properties of PVDF nanocomposite films. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 339–347, 2014.

JAVIDJAM, A. *et al.* Effect of surface roughness on electrical conductivity and hardness of silvere plated copper. **Materials Research Express**, v. 6, n. 3, 2019.

JOHRA, F. T.; JUNG, W. G. RGO-TiO<sub>2</sub>-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 491, n. 5, p. 52-57, 2015.

KALEJI, B. K.; SARRAF-MAMOORY, R.; SANJABI S. Photocatalytic evaluation of a titânia thin film on glazed porcelain substrates via a TiCl<sub>4</sub> precursor. **Reaction Kinetics Mechanisms Catalysis**, v. 103, p. 289-298, 2011.

KARIMI, A. *et al.* The effect of different solvents on the morphology and performance of the ZIF-8 modified PVDF ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 253, n. August, p. 117548, 2020.

KARIMI, L. *et al.* Using graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3813–3827, 2014.

KESSELMAN, J. M. *et al.* Flux-Matching Conditions at TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes: Is Interfacial Electron Transfer to O<sub>2</sub> Rate-Limiting in the TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Photochemical Degradation of Organics?. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 50, p. 13385–13395, 1994.

KHASSI, K.; YOUSSEFI, M.; SEMNANI, D. PVDF/TiO<sub>2</sub>/graphene oxide composite nanofiber membranes serving as separators in lithium-ion batteries. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 23, p. 1-9, 2020.

KHURANA, S.; NEGI, S.; CHANDRA, A. Effect of surface modification of dispersoid on hybrid polymer electrolyte. **Polymer Testing**, v. 96, p. 107118, 2021.

LEE, M. J. *et al.* Degradation of PVDF-based composite membrane and its impacts on membrane intrinsic and separation properties. **Journal of Polymer Engineering**, v. 36, n. 3, p. 261–268, 2016.

LEONG, S. *et al.* TiO<sub>2</sub> based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167–184, 2014.

LIAO, Y.; XU, Y.; CHAN, Y. Semiconductor nanocrystals in sol–gel derived matrices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 33, p. 13694–13704, 2013.

LI, G. *et al.* A comparison of mixed phase titânia photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, p. 30-35, 2007.

LI, R. *et al.* A facile approach to superhydrophobic and superoleophilic graphene/polymer aerogels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 3057–3064, 2014.

LIU, G. *et al.* Synergistic Effects of B/N Doping on the Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub>. **Angewandte Chemie**, v. 47, n. 24, p. 4516-4520, 2008.

LÓPEZ, C. A. C. *et al.* Effect of the synthesis variables of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic activity towards the degradation of water pollutants. **Revista Facultad de Ingeniería**, n. 57, p. 49-56, 2011.

LOU, L. *et al.* Visible Light Photocatalytic Functional TiO<sub>2</sub>/PVDF Nanofibers for Dye Pollutant Degradation. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 36, n. 9, 2019.

LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers. **Science**, v. 220, n. 4602, p. 1115-1121, 1983.

LOW, Y. K. A. *et al.* Increasing solvent polarity and addition of salts promote  $\beta$ -phase poly(vinylidene fluoride) formation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2902–2910, 2013.

LU, K. J.; ZUO, J.; CHUNG, T. S. Novel PVDF membranes comprising n-butylamine functionalized graphene oxide for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. May, p. 34–42, 2017.

LUTTRELL, T. *et al.* Why is anatásio a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific reports**, v. 4, p. 1-8, 2014.

MA, Y. *et al.* Montmorillonite/PVDF-HFP-based energy conversion and storage films with enhanced piezoelectric and dielectric properties. **Composites Science and Technology**, v. 168, n. October, p. 397–403, 2018.

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N. A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 466, p. 3669-3686, 2011.

MALLICK, S. *et al.* Improvement of humidity sensing properties of PVDF-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films using acetone etching. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 288, p. 408-413, 2019.

MARTINS, P.; LOPES, A.C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene) fluoride: Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 683-706, 2014.

MCKIM, A. S.; STRUB, R. Dimethyl sulfoxide USP, PhEur in approved pharmaceutical products and medical devices. **Pharmaceutical Technology**, v. 32, n. 5, p. 74–85, 2008.

MÉRICQ, J.-P. *et al.* High performance PVDF-TiO<sub>2</sub> membranes for water treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 283-291, 2015.

MILLER, D. L. *et al.* Radiation Doses in Interventional Radiology Procedures: The RAD-IR Study Part I: Overall Measures of Dose. **Journal of Vascular and Interventional Radiology**, v. 14, n. 6, p. 711-727, 2003.

MONTES, P. J. R. *Produção e caracterização de nano pós fosforescentes dopados com íons de terras raras*. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2009. 153 p. (Tese, Doutorado em Física).

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, n. 1, p. 42–50, 2007.

MOTT, N. F.; ALLGAIER R. S. Localized States in Disordered Lattices. **Physica Status Solidi**, v. 21, n. 1, p. 343-356, 1967.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOWBRAY, D. J. Stability and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanostructures With and Without B and N Doping. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12301-12308, 2009.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NALWA, H. S. *Ferroelectric Polymers*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.

NASCIMENTO, A. F. *Obtenção e caracterização de mantas formadas por poli(fluoreto de vinilideno) obtidas por eletrofiliação sob tratamento com plasma e dispersão de nanotubos de carbono*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2015, 64p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

NATH, A. K.; KUMAR, A. Ionic transport properties of PVdF-HFP-MMT intercalated nanocomposite electrolytes based on ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. **Ionics**, v. 19, n. 10, p. 1393–1403, 2013.

NGANG, H.P. *et al.* Preparation of PVDF–TiO<sub>2</sub> mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 359-367, 2012.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OHNO, T. *et al.* Synergism between rutile and anatásio TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 244, n. 2, p. 383-391, 2003.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; ABE, D. L. R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 179–182, 2010.

OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 141-144, 2005.

ONGUN, Z. M. *et al.* Enhancement of piezoelectric energy-harvesting capacity of electrospun  $\beta$ -PVDF nanogenerators by adding GO and rGO. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 3, p. 1960–1968, 2020.

PADMANABHAN, N. T.; JAYARAJ, M. K.; JOHN, H. Graphene hybridized high energy faceted titanium dioxide for transparent self-cleaning coatings. **Catalysis Today**, v. 348, n. 15, p. 63–71, 2020.

PADMANABHAN, N. T.; JOHN, H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104211, 2020.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009.

PARK, Y. J.; KANG, Y. S.; PARK, C. Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 5, p. 1002–1012, 2005.

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*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, 2003, 112p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).

PELAEZ, M. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysis for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PEREIRA, J. N. *et al.* Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 196, p. 55–62, 2013.

PERERA, S. D. *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene-TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 949–956, 2012.

PRABHU, S. *et al.* Superhydrophilic and self-cleaning rGO-TiO<sub>2</sub> composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 169, p. 304–312, 2017.

PONNAMMA, D. *et al.* Controlling the sensing performance of rGO filled PVDF nanocomposite with the addition of secondary nanofillers. **Synthetic Metals**, v. 243, n. June, p. 34–43, 2018.

PRABHU, S. *et al.* Superhydrophilic and self-cleaning rGO-TiO<sub>2</sub> composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 169, n. April, p. 304–312, 2017.

PRADHANA, E. A. *et al.* The Functionalization Study of PVDF/TiO<sub>2</sub> Hollow Fibre Membranes under Vacuum Calcination Exposure. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1912, n. 1, 2021.

QIAO, X. *et al.* Phosphorus and nitrogen dual doped and simultaneously reduced graphene oxide with high surface area as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. **Catalysts**, v. 5, n. 2, p. 981–991, 2015.

QIU, H. *et al.* In situ synthesis of GeO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite on Ni foam substrate as a binder-free anode for high-capacity lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 4, p. 1619–1623, 2015.

RAZAVI, S.; IANNUCCI, L.; SMITH GREENHALGH, E. A Piezo Smart-Braid Harvester and Damper for Multifunctional Fiber Reinforced Polymer Composites. **Energy Technology**, v. 8, n. 12, 2020.



REKIK, H. *et al.* Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 1199–1206, 2013.

REN, H. M. *et al.* Flexible free-standing TiO<sub>2</sub> /graphene/PVdF films as anode materials for lithium-ion batteries. **Applied Surface Science**, v. 263, n. 15, p. 54–57, 2012.

RIBEIRO, H. *Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo de Estrutura e Propriedades Físico-Químicas*. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2015, 105 p. (Tese, Doutorado em Química).

RUI, Z. *et al.* Comparison of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 with anatásio and rutile crystalline phases for methane combustion. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, n.1, p. 254–264, 2014.

RUSSO, F. *et al.* Innovative poly (Vinylidene fluoride) (PVDF) electrospun nanofiber membrane preparation using DMSO as a low toxicity solvent. **Membranes**, v. 10, n. 3, 2020.

SAFARPOUR, M.; KHATAEE, A.; VATANPOUR, V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced graphene oxide/titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 34, p. 13370–13382, 2014.

SAFARPOUR, M. *et al.* Effect of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with diferente molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 140, p. 32-42, 2015.

SAKAI, N.; KAMANAKA, K.; SASAKI, T. Modulation of photochemical activity of titânia nanosheets via heteroassembly with reduced graphene oxide. enhancement of photoinduced hydrophilic conversion properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 42, p. 23944–23950, 2016.

SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 699–704, 2003.

SCANLON, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatásio  $\text{TiO}_2$ . **Nature materials**, v. 12, n. 9, p. 798, 2013.

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)*. Universidade do Minho, 2005, 107p. (Dissertação, Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais).

SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S.; SANKHLA, S. Dielectric properties of montmorillonite clay filled poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) blend nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 11, p. 1621–1627, 2010.

SHAN, A.Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 1-8, 2010.

SHARMA, M.; MADRAS, G.; BOSE, S. Process induced electroactive  $\beta$ -polymorph in PVDF: Effect on dielectric and ferroelectric properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 28, p. 14792–14799, 2014.

SHI, F. *et al.* Effect of quenching temperatures on the morphological and crystalline properties of PVDF and PVDF-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 6, p. 980–988, 2012.

SHI, F. *et al.* Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes with different dosage of nano-TiO<sub>2</sub>. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 522–531, 2012.

SILVA, L. A. *et al.* Enhancement of X-ray Shielding Properties of PVDF/BaSO<sub>4</sub> Nanocomposites Filled with Graphene Oxide. **MRS Advances**, v. 4, n. 3–4, p. 169–175, 2019.

SILVA, L. *et al.* Investigation of Multilayered Nanocomposites as Low Energy X-rays Attenuators. In: INAC 2017: International Nuclear Atlantic Conference, Belo Horizonte. MG (Brazil), 2017, p. 22-27.

SILVA, L. M. C. *Desenvolvimento e caracterização de recobrimentos compósitos de TiO<sub>2</sub>-óxido de grafeno com propriedades elétricas e de molhabilidade controladas*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2020. 122 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).

SILVA, L. M. C. *et al.* Preparation of titania-reduced graphene oxide composite coatings with electro- and photosensitive properties. **Applied Surface Science**, v. 538, 2021.

SMITH, A. T. *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.

SOME, S. *et al.* Highly sensitive and selective gas sensor using hydrophilic and hydrophobic graphenes. **Scientific Reports**, v. 3, p. 19–22, 2013.

SONG, J. Y.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C. Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride) A Comparison with Polypropylene Separators. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 9, p. 3219, 2000.

SOUZA, D. H. P. *Investigação de Reações Fotoinduzidas sob Luz Visível em Filmes Mesoporosos de TiO<sub>2</sub> Puros e Modificados com Nanopartículas de Ouro via Espectrometria de Massas*. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2018, 115 p. (Dissertação, Mestrado em Química).

STANKOVICH, S. *et al.* Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

SU, J. *et al.* Self-assembly graphitic carbon nitride quantum dots anchored on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: An efficient heterojunction for pollutants degradation under solar light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 159–168, 2016.

SUN, J.; GAO, L.; ZHANG, Q. Synthesizing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatásio Titania Nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 10, p. 1677–1682, 2003.

TAHA, T. A.; MAHMOUD, M. H. Synthesis and characterization of PVDF-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymer nanocomposites for energy storage applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 270, n. June, p. 124827, 2021.

THAKUR, P. *et al.* In situ synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> nanobelt modified electroactive poly(vinylidene fluoride) thin films: Remarkable improvement in dielectric properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 19, p. 13082–13091, 2015.

TERRONES, M. *et al.* Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges. **Advanced Materials**, v. 23, n. 44, p. 5302–5310, 2011.

US SAQIB, N.; ADNAN, R.; SHAH, I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic remediation of wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 15941–15951, 2016.

VIEGAS, J. *et al.* Increased X-ray Attenuation Efficiency of Graphene-Based Nanocomposite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 41, p. 11782–11790, 2017.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical review**, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.

WANG, C. C.; YING, J. Y. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatásio and Rutile Titania Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3113–3120, 1999.

WANG, R. *et al.* Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 388, p. 431-432, 1997.

WANG, R. *et al.* Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 135–138, 1998.

WANG, T. *et al.* Photo-induced antifouling polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane driven by weak visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 89, p. 476–484, 2020.

WANG, W. *et al.* Synthesis of Rutile ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>) Nanocrystals with Controlled Size and Shape by Low-Temperature Hydrolysis: Effects of Solvent Composition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n.39, p. 14789–14792, 2004.

WANG, X. *et al.* Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3571–3573, 2011.

WANG, X. *et al.* Tactile-sensing based on flexible PVDF nanofibers via electrospinning: A review. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 2, 2018.

WEN, J. *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2049-2070, 2015.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações*. 1 Ed. Artliber, 2005.

YANG, J.; MEI, S.; FERREIRA, J. M. F. Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders : Influence of Tetraalkyl Ammonium Hydroxides on Particle Characteristics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 8, p. 1696-1702, 2004.

YOSHIDA, T. *et al.* Effective nitrogen doping into TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) for visible light response photocatalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 447, p. 278–281, 2015.

YOUNG, T. III. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical transactions of the royal society of London**, v. 95, p. 65–87, 1805.

YUAN, D. *et al.*  $\beta$  phase PVDF-hfp induced by mesoporous SiO<sub>2</sub> nanorods: Synthesis and formation mechanism. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 15, p. 3708–3713, 2015.

XU, Z. *et al.* Photocatalytic antifouling PVDF ultrafiltration membranes based on synergy of graphene oxide and TiO<sub>2</sub> for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 281-293, 2016.

ZENG, G. *et al.* Preparation and characterization of a novel PVDF ultrafiltration membrane by blending with TiO<sub>2</sub> -HNTs nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 624–632, 2016.

ZHANG, H; BANFIELD, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n.15, p. 3481-3487, 2000.

ZHANG, H. *et al.* P25 graphene composite as a high performance photocatalyst. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 380–386, 2009.

ZHANG, Q.; GAO, L.; GUO, J. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 26, n. 3, p. 207–215, 2000.

ZHANG, Q. M. *et al.* Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers **Encyclopedia of Smart Materials**, v. 1–2, p. 807–825, 2002.

ZHANG, X. J. *et al.* Fabrication of multi-functional PVDF/RGO composites via a simple thermal reduction process and their enhanced electromagnetic wave absorption and dielectric properties. **RSC Advances**, v. 4, n. 38, p. 19594–19601, 2014.

ZHANG, Z. *et al.* Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10871–10878, 1998.

ZHAO, J. *et al.* Molecularly imprinted nanocomposite membranes based on GO/PVDF blended membranes with an organic-inorganic structure for selective separation of norfloxacin. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 24, p. 14966–14976, 2017.

ZHU, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

ZHU, J.; CAO, Y.; HE, J. Facile fabrication of transparent, broadband photoresponse, self-cleaning multifunctional graphene-TiO<sub>2</sub> hybrid films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p. 119–126, 2014.

ZUBKOV, T. *et al.* Ultraviolet light-induced hydrophilicity effect on TiO<sub>2</sub> (110)(1×1). Dominant role of the photooxidation of adsorbed hydrocarbons causing wetting by water droplets. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 32, p. 15454–15462, 2005.