



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

Suchilla Garcia Leão

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE**  
**NANOMEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO-**  
**CO-HEXAFLUORPROPILENO) (PVDF HFP), DOPADAS**  
**COM NANOTUBO DE CARBONO E APLICADAS NA**  
**ATENUAÇÃO DE RUÍDO**

Belo Horizonte

2022

Suchilla Garcia Leão

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOMEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO-  
CO-HEXAFLUORPROPILENO) (PVDF HFP), DOPADAS  
COM NANOTUBO DE CARBONO E APLICADAS NA  
ATENUAÇÃO DE RUÍDO**

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

Área de Concentração: Processos e Manufatura

Orientador: Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD.

Belo Horizonte

2022

L437d

Leão, Suchilla Garcia.

Desenvolvimento e caracterização de nanomembranas de poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) (PVDF HFP), dopadas com nanotubo de carbono e aplicadas na atenuação de ruído [recurso eletrônico] / Suchilla Garcia Leão. - 2022.

1 recurso online (163 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Antônio Ferreira Ávila.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 133-163.

Bibliografia: f. 115-132.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Acústica - Teses. 3. Som - Equipamento e acessórios - Teses. 4. Nanomembranas - Teses. 5. Nanotubos de carbono - Teses. 6. Ruído elétrico - Teses. I. Ávila, Antônio Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



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

### FOLHA DE APROVAÇÃO

*"DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMEMBRANAS MULTIFUNCIONAIS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO-CO-HEXAFLUORPROPILENO) (PVDF HFP) DOPADAS COM NANOTUBO DE CARBONO E APLICADAS NA ATENUAÇÃO DE RUÍDO"*

**SUCHILLA GARCIA LEÃO**

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr. Antônio Ferreira Ávila (Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Eduardo Bauzer Medeiros (Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Juan Carlos Campos Rubio (Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Tulio Hallak Panzera (Universidade Federal de São João Del-Rei/UFSJ) e Dr<sup>a</sup>. Patricia Santiago de Oliveira Patricio (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET-MG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **"Doutora em Engenharia Mecânica"**, na área de concentração de "Engenharia de Manufatura e Materiais".

Tese aprovada no dia 18 de novembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Ferreira Avila, Professor do Magistério Superior**, em 29/12/2022, às 18:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Hallak Panzera, Usuário Externo**, em 30/12/2022, às 13:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Santiago de Oliveira Patricio, Usuária Externa**, em 02/01/2023, às 13:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Bauzer Medeiros, Presidente de comitê**, em 05/01/2023, às 09:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juan Carlos Campos Rubio, Professor do Magistério Superior**, em 05/01/2023, às 22:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1826169** e o código CRC **626B791C**.

---

Referência: Processo nº 23072.260991/2022-53

SEI nº 1826169

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu filho Caetano por me ensinar uma nova forma de amar todos os dias. Ao meu marido Felipe pelo amor, apoio, companheirismo e compreensão nos momentos desafiadores. Obrigada por caminhar ao meu lado e por encarar meus planos como seus planos também.

Aos meus pais, a minha irmã Joyce e a Aurélia que cuidaram do meu bebê em vários momentos para que eu pudesse concluir este trabalho.

Ao professor Antônio Ávila, pela orientação, pelo conhecimento e experiência compartilhado, pelo incentivo em momentos desafiadores e sobretudo pela amizade construída ao longo desses anos.

Aos meus amigos Elvis, Milvia e Matheus do laboratório de Mecânica de Compósitos da UFMG, pelo carinho e suporte para a realização deste trabalho.

Aos professores, Tulio Hallak Panzera, Juan Carlos Campos Rubio, Patrícia Santiago de Oliveira Patricio e Eduardo Bauzer Medeiros por aceitarem fazer parte da banca de defesa de tese e pelas contribuições oferecidas ao longo deste trabalho.

Agradeço também alguns anjos que tive nesse caminho, em especial à Marina da Secretaria da Pós Graduação de Engenharia Mecânica, à minha terapeuta Ana Luiza Melo e ao meu cachorro Gael, que nunca me deixam esquecer as coisas mais importante da vida.

## RESUMO

Nanomembranas multifuncionais de poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) (PVDF HFP) dopadas com nanotubo de carbono (CNT) foram produzidas utilizando a técnica de *electrospinning*. A morfologia e as propriedades acústicas do material foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostram uma diminuição significativa do diâmetro médio das fibras com a incorporação de CNT, devido ao aumento da condutividade elétrica da solução. A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram usadas para avaliar a cristalinidade das amostras. Os resultados obtidos evidenciam que a técnica de *electrospinning* pode induzir a formação de fase  $\beta$  e que a adição de nanotubo de carbono também pode promover a cristalização dessa fase desde que seja adicionado em pequenas concentrações. A hidrofobicidade dos nanofios foi estudada a partir do ângulo de contato formado ao aplicar uma gota d'água na superfície das fibras, evidenciando um caráter hidrofóbico para a maioria das nanomembranas. As nanomembranas de PVDF HFP foram associadas a materiais de suporte (aerogel ou melamina) e o comportamento acústico do material composto foi afetado por cada um de seus constituintes individuais. A hipótese de um comportamento semelhante ao ressonador de Helmholtz causado pela combinação nanomembranas e material suporte foi comprovada experimentalmente e por modelos analíticos. A correção analítica proposta do coeficiente de absorção sonora ( $\alpha$ ) foi capaz de capturar o efeito ressonante. O aerogel por si só não é um componente de isolamento acústico eficaz, mas a associação nanomembrana + aerogel pode levar a coeficientes de absorção sonora em torno de 0,7, na frequência de 6000 Hz. As mudanças na frequência de espuma de melamina de alta (5500 Hz) para média (1600 Hz), com a adição de nanomembranas de PVDF HFP aponta o potencial de uso do compósito produzido, na atenuação de ruído.

Palavras-chave: PVDF HFP, espuma de melamina, *electrospinning*, isolamento acústico, ressonador de Helmholtz.

## ABSTRACT

Multifunctional poly(vinylidene-co-hexafluoropropylene fluoride) (PVDF HFP) nanomembranes doped with carbon nanotube (CNT) were produced using the *electrospinning* technique. The morphology and acoustic properties of the material were analyzed by different characterization techniques. The images transmitted by Scanning Electron Microscopy (SEM) show a significant decrease in the average diameter of the fibers with the incorporation of CNT, due to the increase in the electrical conductivity of the solution. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique and the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique were used to evaluate the crystallinity of the samples. The results show that the *electrospinning* technique can induce the formation of  $\beta$  phase and that the addition of carbon nanotube can also promote the crystallization of this phase as long as it is added in small concentrations. The hydrophobicity of the nanowires was studied from the contact angle formed when applying a drop of water on the surface of the fibers, showing a hydrophobic character for most nanomembranes. PVDF HFP nanomembranes were associated with support materials (aerogel or melanin) and the acoustic behavior of the composite material was affected by each of its constituent individuals. The hypothesis of a behavior similar to the Helmholtz resonator caused by the combination of nanomembranes and material support has been confirmed experimentally and by analytical models. The proposed analytical correction of the sound absorption coefficient ( $\alpha$ ) was able to capture the resonant effect. The aerogel by itself is not an effective sound insulation component, but the nanomembrane + aerogel association can lead to sound absorption coefficients around 0.7 at 6000 Hz frequency. The changes in the frequency of melamine foam from high range (5500 Hz) to mid-range (1600 Hz), with the addition of PVDF HFP nanomembranes, point to the potential for using the composite produced in noise attenuation.

Keywords: PVDF HFP, melamine foams, *electrospinning*, sound insulation, Helmholtz's resonator

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nanomembrana de PVDF HFP. ....	20
Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas. ....	21
Figura 3 - Representação das estruturas moleculares dos diferentes alótropos do carbono. (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono de parede simples, (e) nanotubo de carbono de parede múltipla, (f) grafeno. ....	22
Figura 4 - Representação das estruturas dos nanotubos de carbono; a) nanotubo de paredes múltiplas; b) nanotubo de parede simples ....	23
Figura 5 - Enrolamento de uma folha de grafeno para formação das estruturas de SWCNTs. ....	24
Figura 6- Representação da síntese de nanotubos de carbono a partir da técnica de descarga por arco. ....	25
Figura 7- Representação do mecanismo de formação do nanotubo a partir da técnica por ablação por laser. ....	25
Figura 8 - Representação esquemática de um forno utilizado no método de deposição química de vapor, para a obtenção de nanotubos de carbono. ....	26
Figura 9 - Fórmula estrutural do PVDF.....	28
Figura 10 - Representação esquemática das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ . ....	30
Figura 11 - Representação molecular das fases $\alpha$ e $\beta$ .....	31
Figura 12 - Variação na polarização elétrica conforme a força aplicada. ....	33
Figura 13- Sensor nanogerador produzido utilizando o PVDF TrFE, com aplicação em dispositivos portáteis. ....	33
Figura 14 - Exemplos de sensores com aplicações biomédicas. ....	34
Figura 15 - Representação esquemática de uma superfície hidrofílica, cujo ângulo de contato com a água é menor que $90^\circ$ ; (b) superfície hidrofóbica com ângulo de contato com água maior que $90^\circ$ e (c) superfície superhidrofóbica que exhibe um ângulo de contato com água maior que $150^\circ$ .....	36
Figura 16 - Representação de como as nanofibras de PVDF HFP podem ser aplicadas no monitoramento de alimentos. ....	38
Figura 17 - Representação esquemática do processo de <i>electrospinning</i> .....	40
Figura 18 - Representação esquemática do processo de <i>electrospinning</i> , seus principais componentes e as diferentes morfologias de fibras que podem ser obtidas. ....	41

Figura 19 - Concentração do polímero versus diâmetro das fibras. ....	42
Figura 20 - O aumento da concentração do polímero na solução diminui o aparecimento de <i>beads</i> . ....	44
Figura 21 – Tipos de materiais absorventes porosos. ....	47
Figura 22- Modelo de um ressonador de Helmholtz .....	49
Figura 23- Aplicação de materiais isolantes na construção civil.....	51
Figura 24- (a) Chapa de alumínio perfurada, (b) Chapa de alumínio perfurada com nanomembrana no meio, (c) Chapa de alumínio perfurada com nanomembrana no meio aplicadas em prateleiras de luz, para atenuação de ruídos. ....	52
Figura 25- Aplicação de materiais absorvedores de som em auditório. ....	52
Figura 26 – Vista superior em 3D do interior do cineteatro de Esmoriz, no qual é possível ver como os materiais absorvedores acústicos podem ser empregados. ....	53
Figura 27- (a) Cabine, (b) Isolamento acústico na parede lateral de uma aeronave, (c) Material poroso aplicado no tratamento acústico de uma cabine de avião. ....	55
Figura 28- Principais fontes de ruído em um automóvel. ....	55
Figura 29 - Sistema de exaustão de um automóvel. ....	56
Figura 30 - (a) silenciador acústico dissipativo, (b) silenciador acústico reativo.....	56
Figura 31- Redução do ruído em subestações utilizando enclausuramento parcial construído com materiais absorvedores acústicos. ....	57
Figura 32 – Fluxograma com as etapas do procedimento experimental .....	62
Figura 33 - Equipamento de <i>electrospinning</i> , utilizado para a síntese das nanomembranas. ..	65
Figura 34- Nanomembranas de PVDF HFP 15%.....	65
Figura 35 - Gota d’água depositada na nanomembranas.....	68
Figura 36 - Medição do ângulo de contato da gota. ....	69
Figura 37 - Janela do plugin LB-ADSA do ImageJ para ajuste dos parâmetros e exibição do valor do ângulo de contato.....	69
Figura 38 – Grupo 1: Aerogel + Espuma + Nanomembrana.....	71
Figura 39 – Grupo 2: Espuma + Nanomembrana.....	73
Figura 40- Esquema ilustrativo do sistema de medição do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) sonora, proposto pela norma ASTM C384. ....	74
Figura 41 - Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios acústicos, segundo a norma ASTM C384. ....	75
Figura 42 – Esquema ilustrativo do sistema de medição da resistividade, proposto pela norma ASTM C 522 .....	75

Figura 43 - Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios acústicos, segundo a norma ASTM C522 .....	76
Figura 44 - Fluxograma da sequência de etapas para a implementação do modelo matemático .....	82
Figura 45 - (a) Histograma da nanomembrana PVDF HFP Puro, (b) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP Puro.....	83
Figura 46 - (a) Histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,15% CNT, (b) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,15% CNT, (c) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,30% CNT, (d) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,30% CNT, (e) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,60% CNT, (f) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,60% CNT. ....	85
Figura 47 - (a) Histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,15% CNT + SDBS, (b) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,15% CNT + SDBS, (c) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,30% CNT + SDBS, (d) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,30% CNT + SDBS (e) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,60% CNT + SDBS, (f) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,60% CNT + SDBS.....	87
Figura 48 - (a) Imagem obtida por MEV do aerogel (b) imagem obtida por MEV da espuma de melamina .....	88
Figura 49 – Histogramas dos diâmetros de Feret para as nanomembranas de PVDF.....	90
Figura 50 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,30% CNT. ....	92
Figura 51 - FTIR da nanomembrana PVDF HFP Puro. ....	94
Figura 52 - (a) FTIR da nanomembrana PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS, (b) MEV da nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS. ....	96
Figura 53 – (a) FTIR da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,15% de nanotubo de carbono, (b) FTIR da nanomembrana PVDF Tr HFP 14% + 0,30% CNT, (c) FTIR da nanomembrana PVDF HFP 14% + 0,60% CNT. ....	97
Figura 54 - (a) Curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP Puro, (b) Curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,15% CNT + SDBS, (c) Curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,30% CNT + SDBS, (d) curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,60% CNT + SDBS.....	98
Figura 55 – Imagem obtida por MEV do aerogel.....	101
Figura 56 – Modelo x Experimento (a) Pure PVdF-HFP; (b) PVdF-HFP+0.15 % CNT; (c) PVdF-HFP+0.15 % CNT+SDBS; (d) PVdF-HFP+0.30% CNT; (e) PVdF-HFP+0.30 % CNT+SDBS; (f) PVdF-HFP+0.60 % CNT; (g) PVdF-HFP+0.60 % CNT+SDBS.....	110

Figura 57 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% PURO. ....	133
Figura 58 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,15% CNT. ....	134
Figura 59 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,30% CNT. ....	135
Figura 60 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,60% CNT. ....	136
Figura 61 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS. ....	137
Figura 62 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS. ....	138
Figura 63 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS. ....	138
Figura 64 - FTIR para o PVDF HFP 14% Puro. ....	139
Figura 65 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,15% CNT. ....	140
Figura 66 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,30% CNT. ....	141
Figura 67 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,60% CNT. ....	142
Figura 68 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS. ....	143
Figura 69 - PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS. ....	144
Figura 70 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS. ....	145
Figura 71 - Curva de DSC para a nanomembrana de PVDF HFP 14% PURO. ....	146
Figura 72 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,15% CNT. ....	147
Figura 73 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,30% CNT. ....	148
Figura 74 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,60% CNT. ....	149
Figura 75 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS. .....	150
Figura 76 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS. .....	151
Figura 77 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS. .....	152

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Propriedades físicas do PVDF.....	29
Tabela 2 – Descrição dos grupos de teste.....	63
Tabela 3 – Grupo 1 empregado para uma análise exploratória das propriedades acústicas.....	72
Tabela 4 – Grupo 2 de amostras para análise do desempenho acústico.....	73
Tabela 5 - Resultados obtidos para o diâmetro das fibras, diâmetro dos poros e porosidade..	91
Tabela 6 - Ângulo de contato para as amostras de PVDF HFP.....	93
Tabela 7 - Concentração de fase $\beta$ obtida das amostras de PVDF HFP.....	95
TABELA 8 – Entalpia e grau de cristalinidade obtidos a partir das curvas de DSC para as nanomembranas de PVDF HFP.....	99
Tabela 9 - Resistividade ao fluxo de ar grupo aerogel + nanomembranas.....	105
Tabela 10 - Resistividade ao fluxo de ar combinação espuma de melamina + nanomembranas.....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Ângulo de contato
CNT	Nanotubo de carbono
CVD	Deposição química a vapor
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPP	Painel microperfurado inteligente
MWCNT	Nanotubo de carbono de múltiplas camadas
NMB	Nanomembranas de PVDF TrFE Pura
NMC	Nanomembranas de PVDF TrFE dopadas com CNT
PVA	Álcool polivinílico
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVDF HFP	Poli (fluoreto de vinilideno-hexafluorpropileno)
PVDF TrFE	Poli (fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)
PVP	Polivinilpirrolidona
PZT	Titanato de zirconato de chumbo
P78	Aerogel Puro
P78G	Aerogel dopado com grafeno
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede única
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UR	Umidade relativa
8B	Oito camadas de nanomembranas de PVDF TrFE puras
8C	Oito camadas de nanomembranas de PVDF TrFE dopadas com CNT

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
3.1. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS .....	20
3.1.1. <i>Nanotubos de Carbono (CNT)</i> .....	22
3.2. POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) - PVDF.....	28
3.2.1. <i>Polimorfismo/Mudanças de fase</i> .....	30
3.2.2. <i>Piezoelectricidade</i> .....	32
3.3. HIDROFOBICIDADE .....	35
3.4. <i>ELECTROSPINNING</i> .....	38
3.5. <i>NANOMEMBRANAS APLICADAS NO ISOLAMENTO ACÚSTICO</i> .....	44
3.5.1. <i>Materiais porosos</i> .....	45
3.5.1.1. <i>Materiais absorvedores sonoros não convencionais</i> .....	48
3.5.2. <i>Ressonador de Helmholtz</i> .....	48
3.5.3. <i>Aplicações materiais absorvedores de som</i> .....	50
3.5.3.1. <i>Isolamento acústico construção civil</i> .....	50
3.5.3.2. <i>Isolamento acústico aeronaves</i> .....	53
3.5.3.3. <i>Isolamento acústico automóveis</i> .....	55
3.5.3.4. <i>Isolamento acústico indústrias</i> .....	57
3.5.4. <i>Modelos analíticos para materiais porosos</i> .....	58
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>61</b>
4.1. PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA .....	62
4.2. FUNCIONALIZAÇÃO DO NANOTUBO DE CARBONO .....	64
4.3. SÍNTESE DAS NANOMEMBRANAS NO <i>ELECTROSPINNING</i> .....	64
4.4. CARACTERIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	66
4.4.1. <i>Diâmetro das fibras</i> .....	66
4.4.2. <i>Porosidade</i> .....	66
4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	67
4.6. HIDROFOBICIDADE DAS NANOMEMBRANAS .....	68
4.7. CARACTERIZAÇÃO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	70

4.8.	ENSAIOS ACÚSTICOS DAS NANOMEMBRANAS .....	70
4.8.1.	Caracterização acústica: Determinação do coeficiente de absorção sonora.....	74
4.8.2.	Caracterização acústica: Determinação da resistividade ao fluxo de ar .....	75
4.8.3.	Modelo matemático para a caracterização da absorção acústica das nanomembranas .....	76
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>83</b>
5.1.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	83
5.1.1.	Diâmetro das fibras.....	83
5.1.2.	Porosidade .....	89
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE DAS NANOMEMBRANAS.....	91
5.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	93
5.4.	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC) .....	98
5.5.	CARACTERIZAÇÃO ACÚSTICA DAS NANOMEMBRANAS.....	99
5.5.1.	Coeficiente de absorção acústica .....	100
5.5.2.	Resistividade ao fluxo de ar .....	104
5.5.3.	Modelo Matemático.....	106
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>115</b>
	<b>ANEXO A – FOTOGRAFIAS TESTE DE HIDROFOBICIDADE .....</b>	<b>133</b>
A.1	FOTOGRAFIA DAS GOTAS DE ÁGUA NAS SUPERFÍCIES DAS NANOMEMBRANAS DE PVDF HFP PRODUZIDAS .....	133
	<b>ANEXO B – ESPECTROS DE FTIR .....</b>	<b>139</b>
B.1	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS NANOMEMBRANAS DE PVDF HFP PRODUZIDAS.....	139
	<b>ANEXO C – IMAGENS DSC.....</b>	<b>146</b>
C.1	CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC) DAS NANOMEMBRANAS DE PVDF HFP PRODUZIDAS .....	146
	<b>ANEXO D - PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>153</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento do tráfego de veículos e aeronaves, além da crescente exposição da população ao ruído industrial tem motivado o estudo sobre o impacto gerado pelo ruído na vida das pessoas. As consequências do ruído na saúde humana são diversas, como irritabilidade, dificuldade de compreensão da comunicação oral, insônia e até mesmo perda auditiva (RODRIGUES, 2009). O excesso de ruído também pode diminuir a produtividade, reduzir a concentração, causar fadiga e aumentar o risco de acidentes no trabalho.

Uma alternativa para diminuir o ruído consiste no uso de materiais como isolantes acústicos. A lã de vidro, assim como a lã de rocha, e as espumas de poliuretano são os materiais convencionais amplamente empregados como revestimento acústico (BISTAFA, 2006). Apesar do bom desempenho destes materiais absorvedores de som, comumente é necessário a aplicação de uma camada espessa destes isolantes para o controle do ruído. Quanto maior a espessura da espuma ou fibra empregada, aumenta-se o peso e o custo do produto final, inviabilizando o uso em diversas aplicações onde é desejável um material mais leve e econômico.

Nos últimos anos o aumento crescente do tráfego aéreo fomentou a pesquisa acadêmica por novos materiais capazes de reduzir o ruído na cabine dos aviões e melhorar o conforto dos passageiros. Conforme discutido por He et al. (2019), o ruído dentro da cabine do avião pode ser controlado por métodos de controle de ruído ativo ou passivo. Neste trabalho, os autores sugeriram um sistema ativo constituído por metamateriais. No entanto, tal sistema é caro e pesado quando comparado com materiais de isolamento acústico passivo. Além disso, os sistemas passivos de controle de ruído são, em geral, mais simples de serem implementados. Dentre os sistemas passivos, os materiais de isolamento acústico são os que apresentam melhor relação custo/benefício. Conforme comentado por Casalino et al. (2008), as espumas de poliuretano, conhecidas também como espumas de melamina, são hoje um dos materiais de isolamento acústico mais utilizados pela indústria aeronáutica. Sua grande aplicação se deve principalmente à sua baixa densidade e bom coeficiente de absorção acústica em altas frequências. O aerogel é um material comumente empregado como isolante térmico em diversas aplicações e apresenta uma porosidade elevada. Nesse contexto, uma alternativa consiste no

uso de nanomembranas poliméricas produzidas no *electrospinning*, associadas a materiais de suporte de baixo peso, como as espumas de melamina e o aerogel.

O poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) (PVDF HFP) foi o polímero utilizado nesta pesquisa para a síntese das nanomembranas poliméricas. Ele é conhecido como um copolímero eletroativo, que pertencente a classe dos chamados materiais inteligentes. O PVDF HFP apresenta uma ampla gama de aplicações como membranas de separação e filtração, na geração e armazenamento de energia, no desenvolvimento de sensores e atuadores, entre outras (MARTINS et al. 2014).

O uso de nanofibras para aplicações acústicas é recente. O trabalho desenvolvido por Xu et al. (2021) sugere que membranas podem ser empregadas para atenuação de som em baixas frequências, inferiores a 500 Hz. Avossa et al. (2018) também discutiram o uso de nanomembranas como materiais de atenuação sonora em baixas e médias frequências (200-1600 Hz). Mohrova e Kalinova (2012), apontaram que nanomembranas à base de Álcool Polivinílico (PVA) podem ser aplicadas para atenuação de ruído até uma frequência de 6100 Hz. Asmatulu et al. (2009) investigaram as propriedades acústicas e a morfologia de três polímeros diferentes: polivinilpirrolidona (PVP), poliestireno (PS) e PVC. Com base nos estudos acústicos desenvolvidos por estes pesquisadores, as fibras de alta área superficial são capazes de absorver o som em faixas de frequência maiores. No entanto, essas frequências são altamente dependentes do peso, tipo e espessura das fibras.

Além disso, os benefícios da adição de materiais nanoestruturados, como por exemplo, nanotubos de carbono (CARLEY et al. 2013) ou nanoargilas (AVILA e MORAIS, 2009), em compósitos tem sido relatado pela literatura. De acordo com Avila et al. (2008), essas nanoestruturas são capazes de afetar não apenas propriedades mecânicas e morfológicas, como também podem influenciar seus comportamentos vibracionais. Portanto, nanomembranas poliméricas dopadas com nanotubos de carbono, preparadas através da técnica de *electrospinning* podem ser um material potencial para atenuação de ruído em diversas aplicações, como por exemplo, na construção civil, em carros e aeronaves.

A indústria aeronáutica busca continuamente maneiras de melhorar o conforto acústico dos aviões, como estratégia de melhorar o conforto dos passageiros e ganhar espaço no mercado. No entanto, o peso e custos de produção dos materiais empregados como isolantes acústicos

ainda é um fator limitante. Uma vez que as nanomembranas apresentam uma espessura pequena, a associação desse material com a espuma de melamina e o aerogel como isolante acústico pode diminuir o peso e o custo final do produto. Além disso, segundo Pereira (2017) a cabine dos aviões é exposta a uma elevada taxa de transferência e calor que permite a formação de gotículas de água que se acumulam na estrutura da aeronave. Isso ocorre devido as diferentes condições de temperatura e pressão entre o ambiente externo e o interior da aeronave. Neste sentido, as nanomembranas de PVDF HFP com características hidrofóbicas podem ser uma solução para repelir as gotículas e evitar o acúmulo de água na fuselagem.

Nesta pesquisa, nanomembranas de PVDF HFP foram dopadas com nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados e não funcionalizados e posteriormente associadas em série à espumas de melamina e aerogel, para aplicação como isolante acústico. A faixa de frequência alvo analisada é entre 200 Hz e 2000 Hz. Foi feita uma análise da morfologia, piezoelectricidade, hidrofobicidade e acústica do material produzido. Uma vez que diversos mecanismos aeroacústicos podem ser melhor compreendidos a partir da modelagem numérica, comparou-se os dados experimentais obtidos com um modelo matemático proposto.

Esta tese foi organizada em sete capítulos, sobre os quais fazemos uma breve descrição a seguir. O capítulo 1 é composto por esta introdução. No capítulo 2 será apresentado o objetivo geral e objetivos específicos, que direcionaram este trabalho. O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais nanoestruturados, com ênfase na piezoelectricidade e hidrofobicidade de nanomateriais poliméricos produzidos, utilizando a técnica de *electrospinning*. Alguns conceitos importantes para a compreensão das propriedades acústicas das nanomembranas são apresentados neste capítulo, além das principais aplicações para os materiais absorvedores de som e os modelos analíticos encontrados na literatura para materiais porosos. O capítulo 4 descreve os materiais, equipamentos e a procedimentos experimentais utilizados neste estudo, com foco nas técnicas de caracterização que inclui microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial exploratória (DSC), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), teste de hidrofobicidade e as técnicas de caracterização acústica. Neste capítulo é também apresentado o modelo matemático desenvolvido para a caracterização das propriedades acústicas das nanomembranas. O capítulo 5 vai apresentar a discussão e os resultados obtidos. Por fim, no capítulo 6 será apresentado as principais conclusões desse estudo e sugestões para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver nanomembranas poliméricas de PVDF HFP, dopadas com nanotubos de carbono, multifuncionais com propriedades piezoelétricas, hidrofóbicas e isolantes acústicas.

### 2.1. Objetivos Específicos

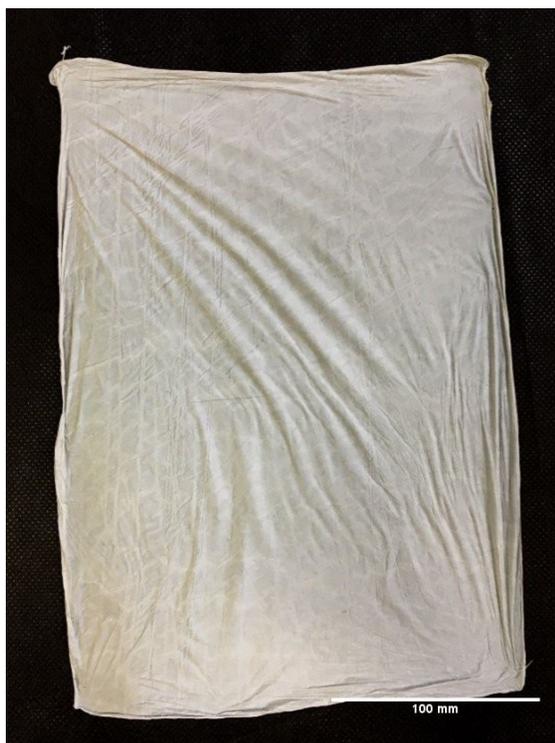
- Analisar as características morfológicas das nanomembranas desenvolvidas;
- Avaliar a influência da dopagem das nanomembranas com nanotubo de carbono na capacidade de atenuação acústica e na formação da fase cristalina;
- Estudar o comportamento hidrofóbico/hidrofílico das nanomembranas;
- Avaliar a piezoelectricidade de forma qualitativa a partir da técnica de FTIR;
- Investigar o comportamento acústico das nanomembranas associadas a diferentes materiais de suporte;
- Propor um modelo para previsão do coeficiente de absorção acústica da associação de nanomembranas e material suporte;
- Avaliar o efeito da funcionalização não covalente dos nanotubos de carbono na síntese de nanomembranas de PVDF HFP.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Materiais nanoestruturados

A nanotecnologia é uma área de conhecimento da ciência que permite o desenvolvimento de materiais com diferentes características e aplicações, através do controle do tamanho e da forma das partículas (ZARBIN, 2007). Dentre os materiais nanoestruturados existentes, as nanomembranas configuram-se como um conjunto de nanofibras emaranhadas, com alta área superficial específica, flexibilidade e resistência direcional elevada. Na Figura 1 é mostrado uma nanomembrana de PVDF HFP, produzida utilizando a técnica de *electrospinning* e depositada no papel alumínio.

Figura 1 - Nanomembrana de PVDF HFP.

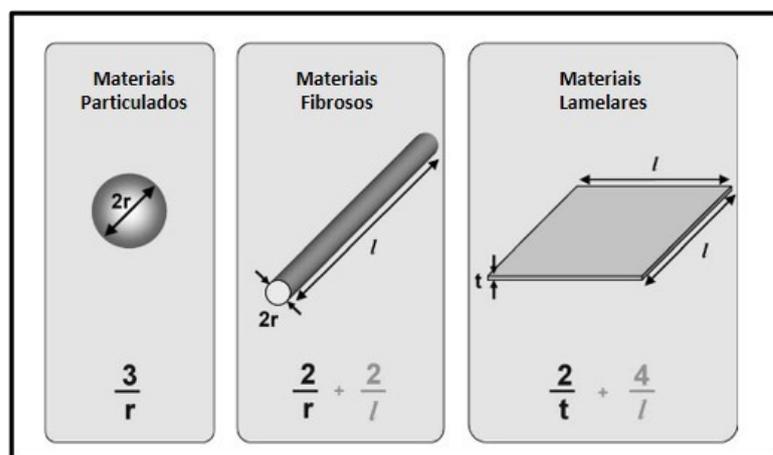


Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Thostenson et al. (2005), os nanomateriais podem ser classificados quanto à geometria em materiais fibrosos (nanofibras ou nanotubos), em camadas (nanopartículas lamelares) ou particulados (nanopartículas tridimensionais), conforme mostrado na Figura 2. Embora as nanoestruturas de carbono, incluindo os nanotubos de carbono (CNT), se enquadrem nessa

classificação, tais nanoestruturas são comumente relacionadas em um grupo separado, devido ao grande potencial de aplicação tecnológico (HUSSAIN et al., 2006).

Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Thostenson; Li; Chou (2005).

As nanoestruturas podem ser adicionadas a matrizes poliméricas e cerâmicas para a formação de nanocompósitos, que são materiais constituídos de dois ou mais materiais, sendo que, pelo menos um deles, apresenta estrutura nas dimensões entre 1nm a 100nm (POTTS et al., 2011). Quando comparados aos materiais compósitos tradicionais, os compósitos nanoestruturados tem apresentado diversas vantagens, como por exemplo, maior resistência à fratura, resistência às variações bruscas de temperatura, resistência ao desgaste, entre outras (CHOI; AWAJI, 2005). Para a dispersão de nanopartículas/nanoestrutura em materiais dois fatores são considerados: o primeiro é que quando dispersos na matriz/material essas nanopartículas/nanoestruturas raramente formam regiões de concentração de tensão, o que permite preservar a ductilidade da matriz. O segundo fator que é que há um aumento na área interfacial do compósito (AJAYAN et al., 2003).

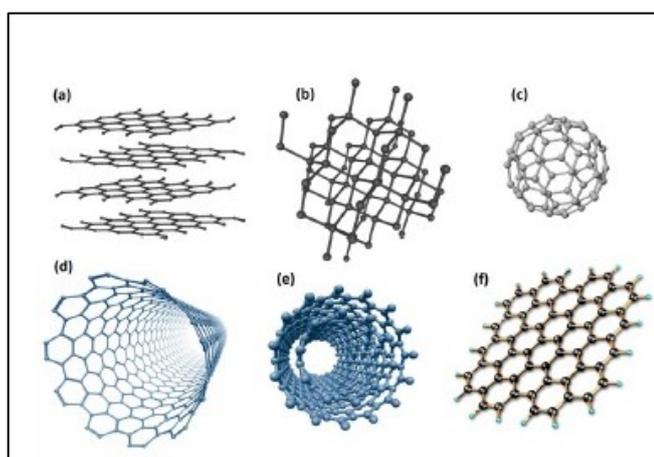
A razão de área superficial/volume dos materiais nanoestruturados é maior quando comparado aos materiais convencionais, e segundo Hussain et al. (2006), para fibras, a área superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro do material, ou seja, quanto menor o diâmetro, tem-se uma maior área superficial por unidade de volume. A alta relação da área superficial pelo volume confere aos nanomateriais características únicas e atribui a eles comportamento óptico, mecânico, cinético e químico distinto dos materiais em micro e

macroescala (ÁVILA JÚNIOR, 2010), (CERQUEIRA et al., 2018), (CHAUDHARY et al., 2020).

### 3.1.1. Nanotubos de Carbono (CNT)

O carbono é um elemento químico que apresenta alta reatividade e possui quatro elétrons de valência que tendem a interagir entre si e formar diferentes alótropos de carbono, conforme mostrado na Figura 3. Na natureza, o carbono é encontrado em três formas alotrópicas: carvão, grafite e diamante. Existem ainda a classe de alótropos de carbono sintéticos, dentre eles, destacam-se os nanotubos de carbono (CNT), o grafeno e o fulereno (SCARSELLI et al., 2012). O nanotubo de carbono (CNT) são nanoestruturas cilíndricas, formadas por uma rede hexagonal de átomos de carbono, conectados por ligação covalente. As propriedades dos CNTs dependem de muitos fatores, como o método de síntese empregado, o número de paredes, tipo de defeitos, diâmetro, comprimento e concentração. (DE ARAUJO, 2020). Segundo Choudhary et al. (2014), as fortes ligações C=C presentes no nanotubo conferem a esse material excelente resistência mecânica e flexibilidade. Devido as propriedades excepcionais que os CNTs apresentam, como elevada resistência química, flexibilidade, resistência a ruptura elevada, diversas foram as aplicações estudadas nos últimos anos utilizando este material, como por exemplo, sensores de gases e sensores biológicos, em compósitos com polímeros, cerâmicas e metais, em dispositivos eletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em supercapacitores, etc (ZARBIN, 2007).

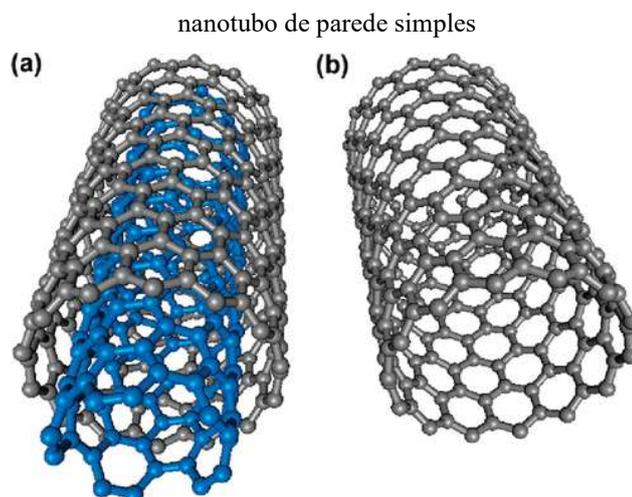
Figura 3 - Representação das estruturas moleculares dos diferentes alótropos do carbono. (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono de parede simples, (e) nanotubo de carbono de parede múltipla, (f) grafeno.



Fonte: Adaptado de Zarbin e Oliveira (2013).

O nanotubo pode ser classificado em dois grupos: nanotubos de camadas simples (SWNTs: *single-wall carbon nanotubes*) e nanotubos de camadas múltiplas (MWNTs: *multi-wall carbon nanotubes*), conforme mostrado na Figura 4. Os nanotubos de carbono de parede simples são estruturas formadas por uma única folha de grafeno enrolada, de modo que os átomos das extremidades sejam superpostos. (LOREÇON, 2012). Quando mais de uma folha de grafeno concêntricas são enroladas, obtém-se um nanotubo de carbono de paredes múltiplas. (EATEMADI et al., 2014; BREUER; SUNDARARAJ, 2004). Os MWNTs consistem no grupo de nanotubos mais utilizado, uma vez que possui um menor custo, maior disponibilidade e pode ser produzido mais facilmente (MCCARTHY et al., 2014).

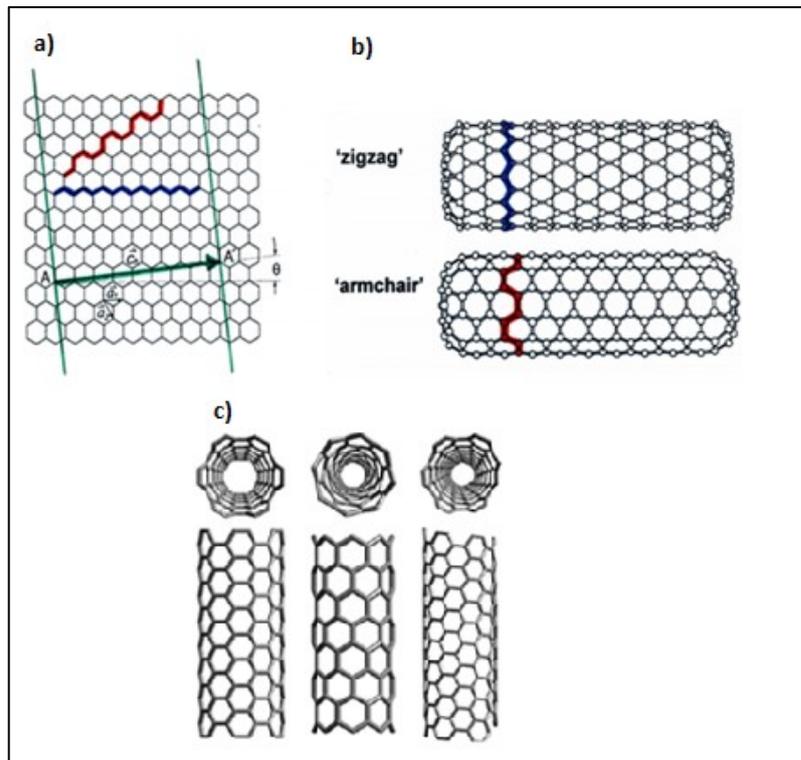
Figura 4 - Representação das estruturas dos nanotubos de carbono; a) nanotubo de paredes múltiplas; b)



Fonte: Adaptado de Zhao e Stoddart (2009).

Conforme o diâmetro e a forma com que a folha de grafeno é enrolada, os nanotubos de parede simples podem apresentar três diferentes simetrias: “armchair”, “zigzag” e quirais. Na Figura 5 são mostradas as 3 possíveis representações. O eixo de simetria do cilindro, representado pelo vetor translação  $T$ , é sempre perpendicular ao vetor  $C$ . Quando  $m = 0$  tem-se nanotubos do tipo “zig-zag”, e quando  $n = m$  tem-se nanotubos de tipo “armchair”. Para todos os outros conjuntos de  $(n,m)$  os nanotubos são quirais. (LORENÇON, 2012).

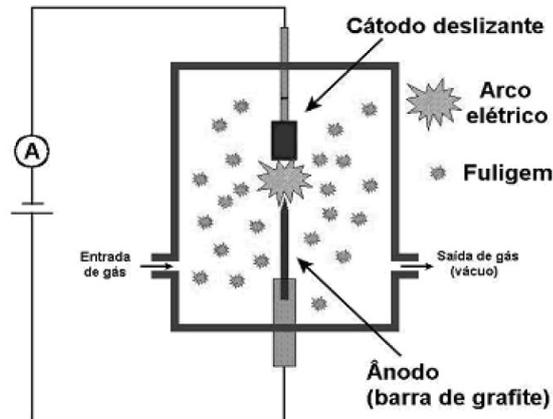
Figura 5 - Enrolamento de uma folha de grafeno para formação das estruturas de SWCNTs.



Fonte: Adaptado de Scarselli, et al. (2012).

Os nanotubos de carbono podem ser sintetizados por diferentes métodos, no qual se destacam a descarga de arco, deposição química de vapor (CVD) e a ablação por laser. A descarga por arco, Figura 6, foi a primeira técnica utilizada para a produção de nanotubos de carbono e consiste na passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos de grafite sob atmosfera inerte, utilizando comumente gás hélio ou argônio. Os eletrodos são mantidos separados a uma distância de aproximadamente 1mm, obtendo-se uma corrente entre 50-100 A. Nessas condições, tem-se a formação de um arco elétrico, o carbono do ânodo é evaporado e recondensado no cátodo, formando o nanotubo de carbono e outros materiais, como por exemplo, o fulereno (RODRIGUES, 2011).

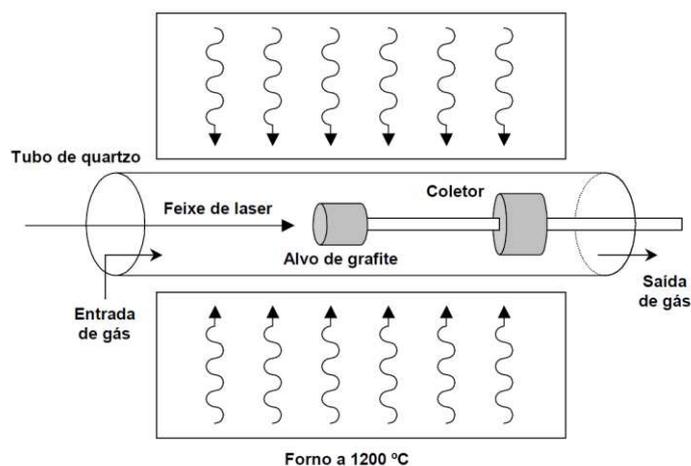
Figura 6- Representação da síntese de nanotubos de carbono a partir da técnica de descarga por arco.



Fonte: Adaptado de Droppa Junior (2004)

Segundo Duarte (2021), a síntese de nanotubos de carbono a partir da técnica por ablação por laser ocorre através da vaporização de uma barra de grafite por um feixe de laser, em um tubo de quartzo, a altas temperaturas, em torno de  $1200^{\circ}\text{C}$ , e em atmosfera inerte. O carbono vaporizado é carregado pelo gás inerte e condensado em um coletor. As principais limitações desse método são a alta demanda de energia e o baixo rendimento. Na Figura 7 é mostrado uma representação da síntese do nanotubo de carbono por ablação por laser.

Figura 7- Representação do mecanismo de formação do nanotubo a partir da técnica por ablação por laser.

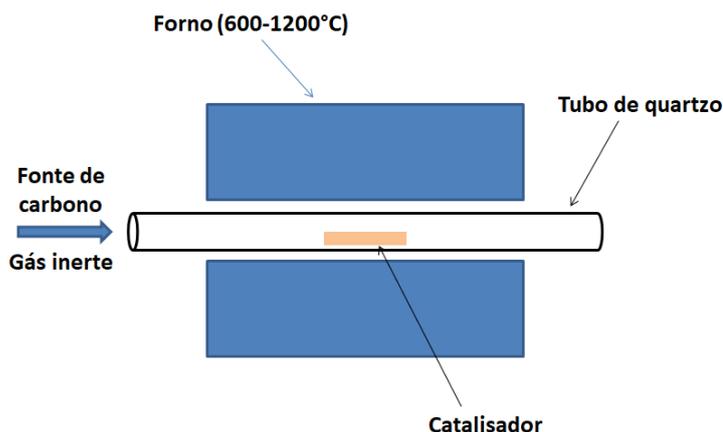


Fonte: Adaptado de Droppa Junior (2004)

A deposição química de vapor (CVD) é um dos métodos mais empregados para a produção de nanotubos em larga escala, devido ao baixo custo e simplicidade da técnica. O método,

representado na Figura 8, consiste na decomposição térmica de uma fonte de carbono, geralmente hidrocarbonetos, a uma temperatura de 600°C a 1200°C, na presença de um catalisador metálico (DUARTE, 2021).

Figura 8 - Representação esquemática de um forno utilizado no método de deposição química de vapor, para a obtenção de nanotubos de carbono.



Fonte: Adaptado de Duarte (2021)

A aplicação do nanotubo de carbono é limitada pela forte interação entre as moléculas de nanotubos que tendem a formar aglomerados, e pela insolubilidade desse tipo de nanoestrutura na maioria dos solventes. A formação de aglomerados das camadas das nanoestruturas de base carbono, CNT e grafeno, é indesejável, pois, algumas propriedades dessas estruturas são associadas às camadas individuais e mantê-las separadas torna-se, portanto, fundamental em diversas aplicações. Uma solução para esse problema consiste na funcionalização do nanotubo de carbono. De acordo com Pereira (2021), além de melhorar a solubilidade e processabilidade, a funcionalização do CNT contribui para o desenvolvimento de nanocompósitos, combinando dessa forma as propriedades excepcionais dos CNT com as características de outros materiais.

Para a dispersão dos nanotubos, podem ser empregados métodos de funcionalização covalente ou não covalente, funcionalização endohédrica ou funcionalização por defeitos (PASTRANA-MARTINEZ et al., 2013). A funcionalização covalente é um método direto de dispersão de estruturas de carbono em solventes polares e apolares. Uma vez que o CNT são estruturas quimicamente estáveis e a interação direta com outras moléculas é dificultada, utiliza-se comumente sistemas muito reativos para a dispersão, como por exemplo, a oxidação ácida. No entanto, a exposição dos nanotubos de carbono a meios agressivos e oxidantes, como ácidos

concentrados, podem ocasionar a destruição do sistema eletrônico  $\pi$  das paredes dos tubos e gerar defeitos (MUNHOZ, 2016).

Uma alternativa encontrada para a reduzir formação de defeitos nas nanoestruturas durante o processo de funcionalização, consiste na dispersão do CNT pela funcionalização não covalente. Nesse método, a dispersão ocorre por meio de interações secundárias do tipo  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio ou interações carga-carga, preservando, portanto, as propriedades físicas e químicas. Outras vantagens do uso da funcionalização não covalente consistem na simplicidade do método, reprodutibilidade em pequena e grande escala, não utilizar solventes tóxicos ou inflamáveis (MUNHOZ, 2016).

Na funcionalização não covalente são utilizados como agentes dispersantes os surfactantes ou polímeros, que além de quebrar aglomerados durante o processo, podem auxiliar na estabilização das camadas de CNT (LEE et al., 2011; JU et al., 2012; WANG, 2009). A interação do surfactante e do polímero com o nanotubo de carbono forma micelas, que encapsulam os nanotubos de carbono formando dispersões estáveis com a água. Segundo Lee et al., (2011), a funcionalização não covalente utilizando o surfactante inicia-se com a dispersão de CNT em água, com o auxílio de um equipamento de ultrassom. Esse processo promove a esfoliação das nanoestruturas de base carbono em nanoestruturas individuais e o rompimento das interações de van der Waals, devido a energia mecânica fornecida no processo. A região hidrofílica do surfactante se associa com a água e a região hidrofóbica adsorve na superfície das nanoestruturas de carbono, evitando a formação de aglomerados quando a energia do ultrassom cessa (TKALYA et al., 2012; WANG, 2009).

Segundo Tkalya et al. (2012), a desvantagem que este método apresenta consiste na possível deterioração das propriedades mecânicas do material nanoestruturado, menor resistência à tração e baixo módulo de elasticidade quando comparado ao material não funcionalizado, dependendo da quantidade de surfactante utilizada para estabilizar a solução.

No trabalho desenvolvido por Pastrana-Martinez et al. (2013), os autores descrevem além da funcionalização covalente e não covalente, a funcionalização por defeito, que consiste em estabelecer transformações químicas nos defeitos existentes no CNT e a funcionalização endohédrica, que se baseia no preenchimento dos nanotubos com outros átomos ou moléculas. A vantagem desses dois métodos consiste na maior força das ligações quando comparado ao

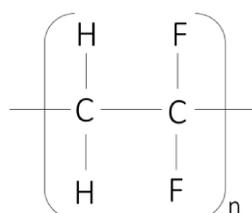
método de funcionalização não covalente, o que resulta em um aumento na eficiência de transferência de carga. Porém, a funcionalização por defeito e endohédrica podem causar danos na estrutura do CNT, alterando as propriedades físico-químicas do material (SHAH; BATRA, 2014).

### 3.2. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVdF

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de numerosas unidades de moléculas simples, denominadas monômeros (PEREIRA, 2017). Quando os polímeros são formados por uma unidade repetitiva monomérica, eles são chamados de homopolímeros. A classe de polímeros constituída por macromoléculas, obtidas a partir de duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, é denominada copolímero. Os polímeros semicristalinos são constituídos de regiões cristalinas dispersas no remanescente amorfo. Nas fases cristalinas ocorre a formação de cristalitos com diferentes morfologias como, por exemplo, esferulitas ou lamelas. A esferulita são cristalitos de cadeia dobrada, tipo fita, que se irradia a partir do centro para fora. Essas estruturas muitas vezes crescem através de estágios, primeiro agulhas lamelares, em seguida, feixes lamelares, agregados lamelares semelhantes a carretéis e, finalmente, as esferulitas com ramificação lamelar (CALLISTER, 2008).

Dentre os polímeros semicristalinos, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e seus copolímeros se destacam devido as propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas que apresentam (MARTINS et al., 2014). O PVDF é um polímero produzido por meio de adições sucessivas do monômero fluoreto de vinilideno ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ), em um processo denominado polimerização (BARBOZA, 2015). Na Figura 9 é apresentado a fórmula estrutural do polímero PVDF. Os copolímeros do PVDF são formados pela introdução aleatória dos monômeros trifluoretileno (TrFE) e hexafluorpropileno (HFP) na cadeia polimérica (SENCADAS, 2005).

Figura 9 - Fórmula estrutural do PVDF.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 1 são listadas algumas propriedades físicas do PVDF. As propriedades físico-químicas do PVDF são influenciadas pelas ligações químicas que ocorrem entre as moléculas de carbono e flúor. A alta estabilidade térmica que este polímero apresenta é atribuída a alta dissociação de energia dispendida da ligação C-F e da alta eletronegatividade dos átomos de flúor. O PVDF é resistente à maioria das substâncias químicas e solventes, mesmo ácidos e bases fortes (PEREIRA, 2017). A temperatura de fusão do PVDF varia entre 165 e 189°C, dependendo da quantidade de fase cristalina presente no material, e a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PVDF é de aproximadamente -34°C (NASCIMENTO, 2015; AHMED, 2007). O baixo ponto de fusão deste polímero garante boa processabilidade a partir de várias técnicas de processamento. De acordo com Song et al. (2000), os copolímeros PVDF-TrFE e o PVDF-HFP apresentam maior grau de cristalinidade quando comparados ao homopolímero PVDF, o que confere aos materiais produzidos a partir destes copolímeros, melhores propriedades piezoelétricas.

Tabela 1 - Propriedades físicas do PVDF.

<b>Propriedade</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores Médio</b>
<b>Peso molecular</b>	g/mol	64,034
<b>Densidade</b>	g/cm <sup>3</sup>	1,78
<b>Ponto de Fusão</b>	°C	160 – 172
<b>Cristalinidade</b>	%	35 – 70
<b>Absorção de água</b>	%	Máximo 0,04
<b>Dureza (Shore D)</b>	-	78
<b>Máxima resistência a tração</b>	MPa	35 – 50
<b>Alongamento na ruptura</b>	%	20 – 50
<b>Módulo de elasticidade</b>	GPa	2,5
<b>Condutividade térmica a 25°C</b>	W/m.K	0,17 – 0,19
<b>Coefficiente linear de expansão térmica</b>	K <sup>-1</sup>	0,7 – 1,5 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Constante dielétrica</b>	-	9 – 10
<b>Coefficiente piezoelétrico (β)</b>	pC/N <sup>-1</sup>	20 – 30
<b>Coefficiente piroelétrico fase (β)</b>	μC/m <sup>2</sup> K <sup>-1</sup>	30 – 40

Fonte: Adaptado de Barboza (2015).

Por ser um material atóxico, flexível e apresentar biocompatibilidade desejável, o PVDF pode ser empregado em diversas aplicações biomédicas. Além disso, o PVDF exibe alta

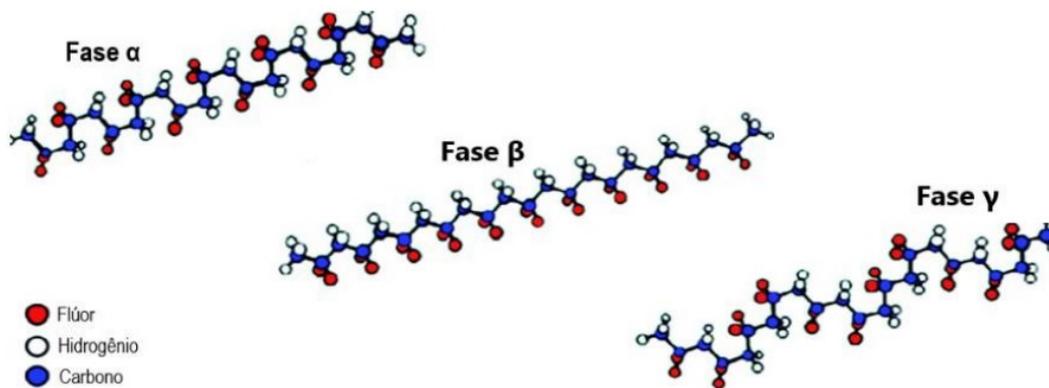
hidrofobicidade, o que permite sua aplicação em diversas áreas da saúde e do meio ambiente (PASCHOAL, 2003).

### 3.2.1. Polimorfismo/Mudanças de fase

O polimorfismo é uma característica importante apresentada pelo PVDF. Uma vez que o raio atômico do flúor é pequeno, não se tem um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que permite a formação de diferentes fases cristalinas (CUI et al. 2015, NASCIMENTO, 2015).

O PVDF possui 4 formas cristalinas distintas, conhecidas como como alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ), conforme mostrado na Figura 10. De acordo com Pereira (2021) as fases cristalinas são responsáveis pela resistência mecânica e térmica, enquanto as fases amorfas conferem ao material tenacidade e flexibilidade. As fases cristalinas se diferenciam pela conformação da ligação carbono-carbono ao longo da cadeia principal do polímero. Essas conformações podem apresentar monômeros que formam entre si ângulos de  $120^\circ$ , originando as ligações “trans” (T), ou monômeros de aproximadamente  $60^\circ$ , originando a ligação “gauche  $\pm$ ” (G  $\pm$ ) (SALIMI & YOUSEFF., 2003; e ROCHA., 2019).

Figura 10 - Representação esquemática das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .



Fonte: Adaptado de Wan e Bowen (2017).

A fase  $\alpha$  é a fase cristalina mais comum do PVDF. Nessa fase as cadeias estão posicionadas em configuração trans-gauche (TGTG), o que permite um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo das cadeias e torna a energia potencial menor em relação às outras

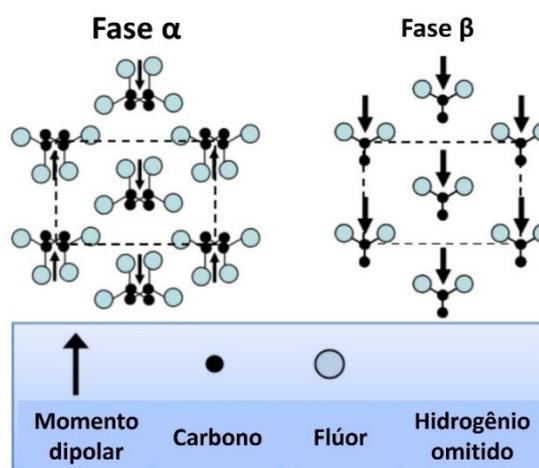
formas cristalinas do PVDF (BATISTA, 2012). O empacotamento das cadeias gera momentos dipolares opostos, atribuindo características apolares a fase alfa.

A fase  $\beta$  é comumente obtida a partir do estiramento mecânico uni ou biaxial da fase  $\alpha$ . Suas cadeias seguem uma estrutura conformacional all-transplanar do tipo zig-zag (TTT). Esta é uma fase polar, na qual os átomos de flúor estão dispostos do lado oposto aos átomos de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 11, com um leve desvio causado pela deflexão de ligações carbono-flúor adjacentes. A fase  $\beta$  apresenta propriedades piezoelétricas e piroelétricas oriundas do dipolo formado entre as cadeias de  $\text{CF}_2$  e  $\text{CH}_2$ , tornando objeto de estudo para aplicações como sensores, transdutores, células solares, atuadores poliméricos, dentre outras (MARTINS et al., 2014).

A fase gama ( $\gamma$ ) é uma fase polar, formada por uma estrutura intermediária entre a forma helicoidal da fase  $\alpha$  e zig-zag da fase  $\beta$ , no qual a cada três conformações trans há uma gauche (T3G+T3G) (NASCIMENTO, 2015), (COSTA, 2009). A fase delta é uma fase polar obtida após submeter a fase alfa a um intenso campo elétrico. A estrutura conformacional é a mesma da fase alfa, com distinção na forma em que ocorre o empacotamento das cadeias, formando uma célula unitária ortorrômbica (PEREIRA, 2017).

Segundo Lovinger (1983) diversos fatores podem ocasionar transições estruturais entre as várias fases de cristalização do PVDF, como os métodos de síntese, os tratamentos térmicos e mecânicos, a pressão e a polarização aplicada ao polímero.

Figura 11 - Representação molecular das fases  $\alpha$  e  $\beta$



Fonte: Adaptado de Selvan et al. (2020)

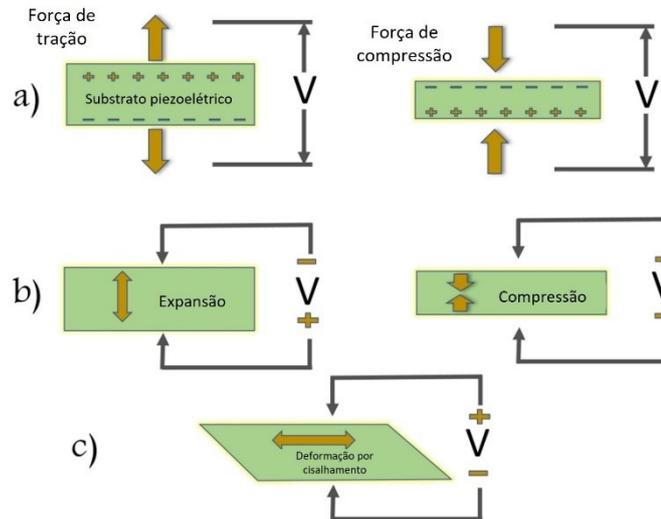
### 3.2.2. Piezoelasticidade

A piezoelasticidade pode ser definida como uma característica apresentada por alguns materiais que, ao receberem um estímulo mecânico, como exemplo a um movimento corporal, vibrações acústicas e ultrassônicas, são capazes de produzir um sinal elétrico como resposta, ou, inversamente, mecanicamente deformar quando submetido à estímulos elétricos (YU et al., 2013). Os materiais eletroativos tem sido utilizados na síntese de atuadores e sensores, para as mais diversas aplicações, como por exemplo, biosensores (COSTA et al., 2019), para investigar o comportamento mecânico das estruturas ao impacto causado por uma força (SINGH et al., 2020), nanogeradores (CHAUHAN et al., 2020).

Segundo Rahman et al. (2013), dentre os materiais cerâmicos piezoelétricos, o titanato de zirconato de chumbo (PZT) se destaca devido ao seu alto coeficiente piezoelétrico. No entanto, a toxicidade, bem como a fragilidade, a deformação limitada e alta densidade de massa dos materiais cerâmicos tem impulsionado a substituição desses materiais por polímeros piezoelétricos (HE, 2011).

De acordo com Paschoal (2003), a piezoelasticidade do polímero PVDF foi identificada pela primeira vez em 1969, pelo pesquisador Kawai. O PVDF é o polímero sintético investigado com maior piezoelasticidade, porém, este efeito é identificado em maior concentração na fase beta ( $\beta$ ). A fase cristalina apolar  $\alpha$  não apresenta resposta piezoelétrica e nas fases  $\delta$  e  $\gamma$ , os momentos de dipolo são muito menores do que o da fase  $\beta$ , gerando uma constante piezoelétrica significativamente menor. Algumas pesquisas têm sido feitas para aumentar a fase  $\beta$  do polímero PVdF e melhorar o efeito piezoelétrico do material. Lopes (2013) cita a adição de argila montmorilonita, Salimi e Yourself (2003) o alongamento mecânico, e Martins (2014) o processamento do PVDF a partir da técnica de *electrospinning*. Segundo Branciforti (2007), a orientação dos cristalitos também influencia no efeito piezoelétrico do PVDF. A orientação dipolar pode ser obtida durante a polarização por um campo elétrico perpendicular à superfície do filme, desde que o eixo cristalográfico esteja paralelamente orientado a essa superfície. A Figura 12 mostra o efeito piezoelétrico em diferentes direções, conforme o tipo de tensão aplicada ao material.

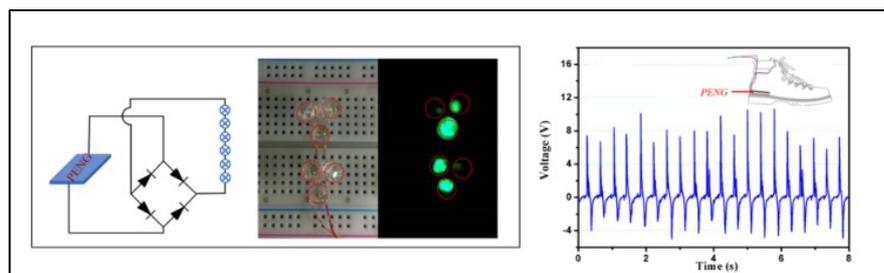
Figura 12 - Variação na polarização elétrica conforme a força aplicada.



Fonte: Adaptado de Sappati e Bhadra (2018).

Os sensores constituídos de nanomembrana de PVDF são materiais promissores no setor energético, já que podem ser aplicados em dispositivos portáteis e desempenhar a função de nanogeradores de energia elétrica, utilizando fontes de energia mecânica encontrada em abundância, tanto na natureza como no movimento do corpo. You et al. (2019) produziram um sensor nanogerador utilizando o PVDF TrFE, com potencial aplicação em dispositivos portáteis, utilizando como fonte de energia o movimento do corpo. O protótipo foi capaz de alimentar cargas elétricas aplicando carga dinâmicas com o movimento dos dedos das mãos e de pisadas durante uma corrida. Conforme pode ser visto na Figura 13, a energia produzida foi capaz de ascender 6 LED ao aplicar uma carga nos dedos e gerou uma tensão de 8V, quando o dispositivo foi acoplado ao sapato de uma pessoa de 75 Kg, movimentando a uma velocidade de 2 a 3 passos por segundo.

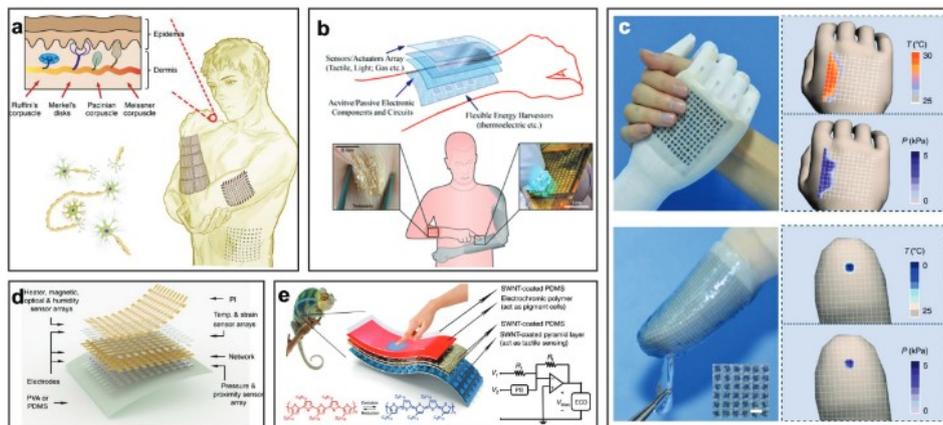
Figura 13- Sensor nanogerador produzido utilizando o PVDF TrFE, com aplicação em dispositivos portáteis.



Fonte: Adaptado de You et al. (2019).

Na Figura 14 é mostrado diversas possibilidades de aplicação dos sensores na área biomédica. A revisão de literatura elaborada por Costa et al.(2019) aborda os principais materiais e métodos de síntese empregados atualmente para o desenvolvimento de sensores, incluído, PVDF. Outra aplicação explorada para o PVDF por Singh et al. (2020) consiste em sensores para investigar o comportamento mecânico das estruturas ao impacto causado por uma força.

Figura 14 - Exemplos de sensores com aplicações biomédicas.



Fonte: Adaptado de Costa et al. (2019).

Segundo Li et al. (2020), um fator limitante do uso do PVDF como nanogeradores consiste nos baixos coeficientes piezoelétricos intrínsecos que este polímero apresenta. Uma alternativa proposta pelos autores para aumentar a potência de saída do dispositivo baseia-se no desenvolvimento de uma estrutura sanduiche constituída por 3 camadas 3D contendo: PVDF, polipirrol (PPy) e  $\text{CsPbX}_3$ . Os autores Sun et al. (2020) também propõe uma estrutura sanduiche de  $\text{AlN}/\text{KNbO}_3/\text{PVDF}$  capaz de ser aplicada no armazenamento de energia elétrica. Já Chauhan et al. (2020) e Selvan et al. (2020) indicam resultados promissores para a aplicação de nanomembranas de PVDF em dispositivos nanogeradores, utilizando revestimentos condutores.

Alguns estudos apontam um aumento da piezoelectricidade do PVDF a partir da dopagem do polímero com nanopartículas. De acordo com Chamankara et al. (2020), a dopagem do polímero PVDF com titanato (PZT) induzem a formação de fase  $\beta$ , aumentando assim a constante dielétrica e a tensão de saída. O aumento das propriedades piezoelétricas do PVDF também é indicado com a dopagem de nanopartículas de prata (Wu e Chou, 2020) e com

nanopartículas de ferrita de níquel magnético ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) (PONNAMMA et al., 2020). A escolha do material nanoestruturado capaz de intensificar a fase piezoelétrica deve considerar a adesão e o efeito na cristalinidade do polímero como um todo. Quando um material piezoelétrico como o PVDF é submetido a uma força, ele gera um potencial elétrico ou tensão proporcional à força aplicada. Um transdutor de áudio piezoelétrico é capaz de converter a pressão sonora em tensão elétrica e a tensão em pressão sonora. Assim, materiais piezoelétricos podem ser usados para reduzir vibrações e ruídos, e em aplicações para a atenuação de ruído (MOHROVA et al., 2012). Este trabalho traz uma análise do efeito da adição de CNT na nucleação da fase piezoelétrica das nanomembranas de PVDF HFP e avalia a possível aplicação desses materiais no isolamento acústico.

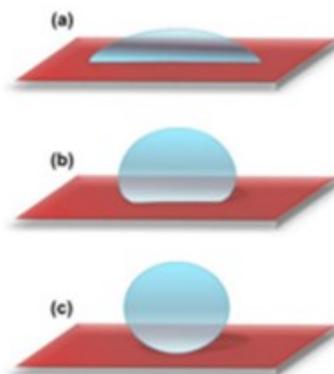
### **3.3.Hidrofobicidade**

A hidrofobicidade é um fenômeno presente na natureza, que pode ser observado em diversas plantas, nas sedas das teias de aranha, nas asas das borboletas (LI et al. 2021). A superfície superhidrofóbica das folhas de lótus (*Nelumbo nucifera*) se destaca entre as plantas que repelem água, por apresentarem um ângulo de contato com a água superior a  $160^\circ$  e um ângulo de deslizamento inferior a  $5^\circ$ . Uma característica observada nos materiais hidrofóbicos consiste na sua superfície autolimpante. As folhas de lótus permanecem sempre limpas, mesmo em lagoas sujas, pois, as partículas contaminantes são levadas por gotículas de água. Esse fenômeno ocorre devido a área de contato e a adesão entre as partículas com a superfície da folha serem reduzidas pela rugosidade dos cristais da cera hidrofóbica presente na superfície da planta. Por outro lado, a área entre as partículas e gotículas de água bem como a adesão é menor, possibilitando então o carreamento dessas partículas pela água (LATTHE et al. 2014).

O estudo da molhabilidade da superfície sólida é comumente empregado para aferir a propriedade hidrofóbica de um material, medindo o ângulo de contato com a água (BURKARTER 2010). Na Figura 15 é mostrado os ângulos de contato que podem ser formados entre a linha que tangencia a gota d'água na superfície e a linha horizontal que compreende a superfície. Quando o ângulo de contato com a água é menor que  $90^\circ$ , tem-se um material hidrofílico. Os materiais cujo ângulo de contato com a água é maior que  $90^\circ$  são considerados hidrofóbicos. Quando os materiais exibem um ângulo de contato com a água superior a  $150^\circ$ ,

eles são considerados materiais superhidrofóbicos e são capazes de repelir completamente as gotículas de água (ZHAI et al., 2004; BURKARTER, 2006).

Figura 15 - Representação esquemática de uma superfície hidrofílica, cujo ângulo de contato com a água é menor que  $90^\circ$ ; (b) superfície hidrofóbica com ângulo de contato com água maior que  $90^\circ$  e (c) superfície superhidrofóbica que exhibe um ângulo de contato com água maior que  $150^\circ$ .



Fonte: Adaptado de Latthe et al. (2014)

Segundo Hooda et al. (2020), a hidrofobicidade está relacionada à rugosidade e a baixa energia superficial. Neste sentido, Yoshimitsu et al. (2002) sugeriram que, a rugosidade superficial adequada associada à baixa energia superficial, estabelece as condições necessárias para a obtenção de um ângulo de contato (CA) maior que  $150^\circ$ , característico de materiais superhidrofóbicos. A correlação entre a rugosidade da superfície e a molhabilidade pode ser explicada com base nos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter. No modelo proposto por Wenzel, o líquido preenche completamente a estrutura rugosa da superfície sólida após o contato. No entanto, o modelo apresenta limitações para estrutura de superfície de escala dupla. O modelo de Cassie-Baxter sugere que a gota de líquido fica retida nas asperezas superiores da estrutura de superfície de dupla escala, ou seja, ocorre a apreensão das gotas de água sobre bolhas de ar, resultando em um alto ângulo de contato com a água (LATTHE et al. 2014). Apesar de nenhum dos modelos representar o conceito de hidrofobicidade em sua completude, quando associados, fornecem uma compreensão sobre o fenômeno.

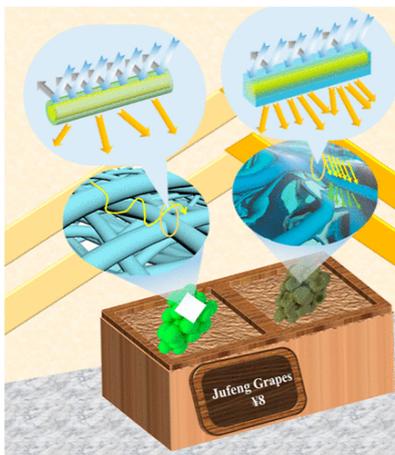
A aplicação de materiais hidrofóbicos em escala industrial inclui a produção de compósitos resistentes à corrosão (LIN et al. 2022; LI et al. 2021), materiais filtrantes (BHATTACHARJEE et al., 2020; JI et al. 2021), medicamentos de liberação controlada (DONG et al. 2022),

dispositivos médicos que vão desde a substituição de vasos sanguíneos até o gerenciamento de feridas (LUM et al. 1999) a filtros em equipamentos de proteção individual, contra o vírus COVID-19 (CAMPOS et al. 2020). Asim et al. (2021) descrevem os avanços recentes em embalagens hidrofóbicas de alimentos à base de celulose, empregada como revestimento de filmes finos ou adicionadas como agente de reforço a uma matriz polimérica na fabricação de nanocompósitos. Ma e Hill (2006) destacam a aplicação de materiais hidrofóbicos no controle de plantas daninhas, resistentes aos herbicidas convencionais à base de água. No trabalho desenvolvido por estes autores, um herbicida sintetizado com propriedades hidrofóbicas foi capaz de vencer a barreira hidrofóbica produzida pela cera presente na superfície da planta *Ulex europeus*.

De acordo com Shang et al., (2005), materiais nanoestruturados também podem ser empregados na síntese de superfícies super hidrofóbicas, devido à grande área superficial que estes materiais apresentam. Li et al., (2001) produziram compósitos hidrofóbicos de nanotubo de carbono e fluoroalquilsilano (FAS), cujo ângulo de contato com a água formado foi de aproximadamente 170°. Conforme descrito pelos autores, a hidrofobicidade do material está associada à grande área de superfície do CNT e a baixa energia de superfície do polímero fluoroalquilsilano. Segundo Jiang et al (2004), a rugosidade superficial necessária para a formação de superfícies hidrofóbicas pode ser obtida utilizando a técnica de *electrospinning* e um polímero de baixa energia superficial. Neste trabalho, os pesquisadores desenvolveram nanofibras de poliestireno (PS) por eletrospinação, cujos ângulos de contato obtidos entre as superfícies das fibras e a gota d'água variaram de 139° a 162°, dependendo da proporção matriz/solvente.

A utilização do polímero PVDF e dos seus copolímeros vem sendo bastante investigada na síntese de nanoestruturas com molhabilidade controlada. Xiao et al. (2022) produziram nanofibras hidrofóbicas de PVDF HFP aplicadas como embalagens inteligentes, Figura 16, para o monitoramento de alimentos.

Figura 16 - Representação de como as nanofibras de PVDF HFP podem ser aplicadas no monitoramento de alimentos.



Fonte: Adaptado de Ji et al. (2021)

Ji et al. (2021) produziram membranas de nanofiltração estáveis, quimicamente resistentes e hidrofóbicas, utilizando o polímero poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e nanoestruturas de siloxeno. Lalia et al. (2013) destacam a capacidade de membranas de PVDF-HFP preparadas pela técnica de *electrospinning* associada a prensagem à quente de removerem sal da água. Segundo os autores, as nanomembranas apresentaram um ângulo de contato de  $125^\circ$  e rejeitaram até 98% do sal contido na água. A hidrofobicidade das nanomembranas de PVDF também pode ser útil na separação de óleo e água. Ma et al. (2016) prepararam nanomembranas de PVdF via *electrospinning*, cujos ângulos de contato com a água exibidos foi de aproximadamente  $152^\circ$ , capazes de repelir água e fazer a separação do óleo. No trabalho de Shao et al (2021) a alta hidrofobicidade da membrana de PVDF foi transformado em superhidrofilicidade pela combinação de química e mineralização biomimética, com potencial aplicação como membranas de separação multifuncionais para remediação ambiental.

### 3.4. *Electrospinning*

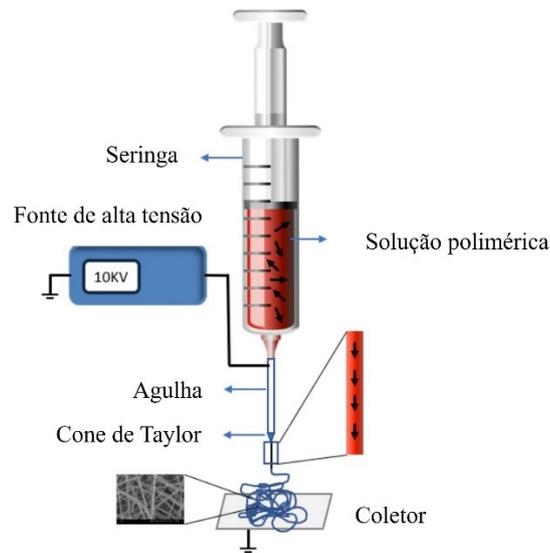
O *electrospinning* é um método que permite a síntese de fibras que variam de micrometros a nanômetros. A técnica de eletrofiação foi observada pela primeira vez em 1897 por Rayleigh, no entanto, o termo “*electrospinning*” começou a ser mais conhecido e utilizado a partir de 1994. No início da década de noventa, Formhals descreveu uma série de configurações experimentais para a produção de filamentos de polímeros a partir de uma força eletrostática (HUANG et al., 2003). Segundo Braga (2015), o *electrospinning* pode ser empregado em

escala laboratorial e industrial. A partir desse método é possível sintetizar fibras com as propriedades desejadas, ou seja, é possível ajustar os parâmetros operacionais da máquina para produzir fibras com determinados diâmetros e porosidade. Outras vantagens relacionadas à produção de nanomembranas utilizando a técnica de *electrospinning*, consiste na simplicidade e baixo custo do processo.

A técnica de *electrospinning* é amplamente empregada para a produção de nanomembranas para diferentes aplicações, por exemplo, armazenamento de energia (LIU et al., 2021), filtração (YANG, et al., 2022), (MAGGAY et al., 2021), isolamento acústico (MOHROVA e KALINOVA., 2021), embalagens de alimentos (PANWAR et al., 2022), engenharia de tecidos (YUAN,et al., 2022), liberação controlada de medicamentos (CHIU et al., 2020; WILLIAMS et al., 2022) e aplicações biomédicas (VAN DE VOORDE et al., 2022; DA COSTA et al., 2022; KONG et al., 2022), (PARK et al., 2016).

A Figura 17 mostra uma representação esquemática do dispositivo de *electrospinning*. O equipamento de *electrospinning* é composto basicamente por uma fonte de alta tensão, uma bomba de vazão, uma seringa contendo a solução polimérica e um coletor, que pode ser plano estacionário ou cilíndrico rotativo. O funcionamento do *electrospinning* baseia-se na aplicação de um campo elétrico em uma solução polimérica, utilizando-se fontes de alta tensão de corrente alternada ou fontes de corrente contínua. A diferença de potencial é gerada por dois eletrodos que são conectados na agulha e ao rolo coletor. A solução polimérica é forçada a escoar por uma agulha por ação da gravidade ou com o auxílio de uma bomba de infusão, na direção do coletor, a uma taxa constante e controlada (VELEIRINHO, 2007; ÁVILA JÚNIOR, 2010).

Figura 17 - Representação esquemática do processo de *electrospinning*.

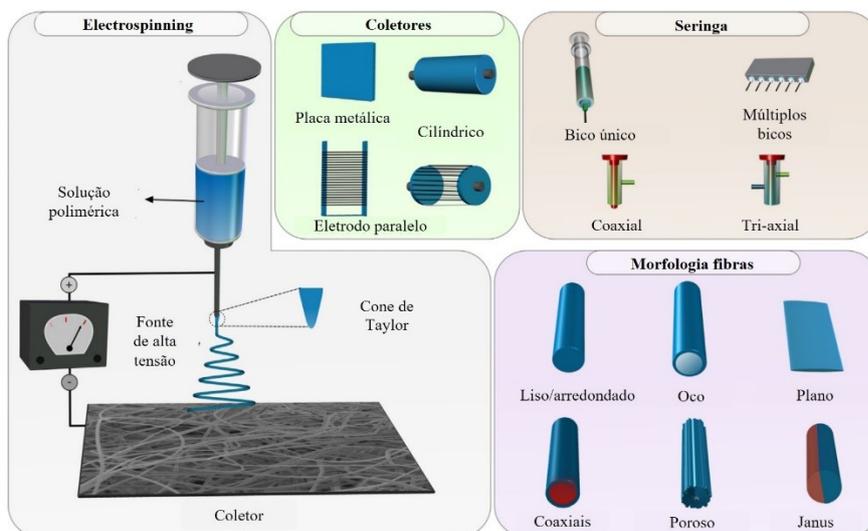


Fonte: Adaptado de Selvan et al. (2020).

O princípio de funcionamento do equipamento consiste na aplicação de um campo elétrico em uma solução polimérica, o que resulta na polarização das moléculas e formação de um jato em direção ao coletor, conhecido como cone de Taylor. Isso ocorre devido a diferença de potencial entre a agulha e o coletor ultrapassar um valor crítico e a força eletrostática que atua no polímero tornar-se maior do que a tensão interfacial na ponta da agulha. Neste instante, tem-se um balanço de forças: força gravitacional, tensão superficial, tensão aplicada pelo campo elétrico e uma força oposta a tensão elétrica normal. Assim, quando a força de repulsão de carga excede a tensão superficial, o jato líquido é ejetado da ponta da agulha em direção ao coletor, vai se afinando e formando as fibras (AHMED et al., 2015).

Segundo Mohammadi et al. (2020) e Topuz (2020), é possível ajustar os parâmetros de processo, o tipo de agulha e as propriedades da solução para obter fibras com diferentes morfologias, conforme mostrado na Figura 18.

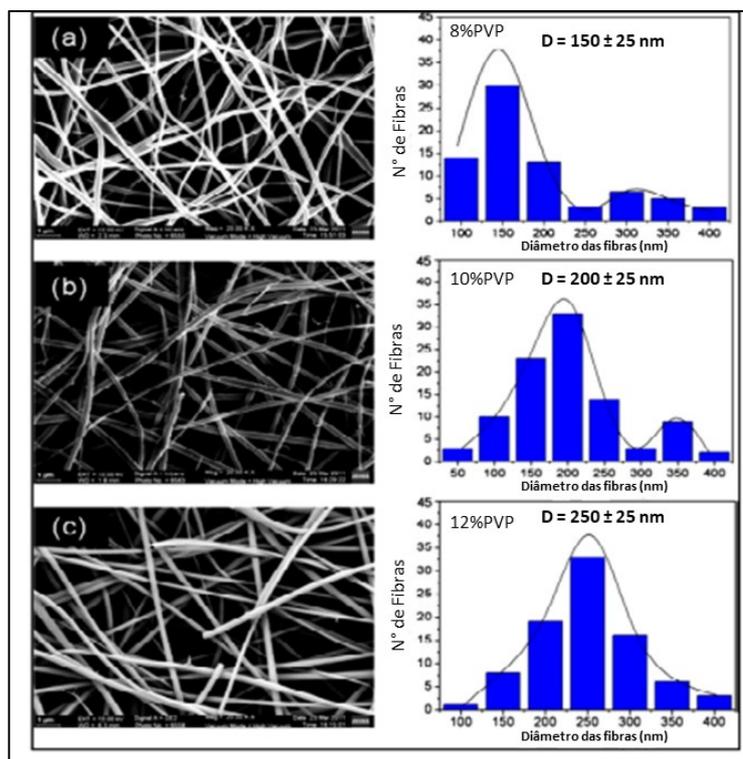
Figura 18 - Representação esquemática do processo de *electrospinning*, seus principais componentes e as diferentes morfologias de fibras que podem ser obtidas.



Fonte: Topuz e Uyar (2020)

Os parâmetros de processamento empregados (voltagem, vazão e distância do coletor), as condições ambientais (temperatura e umidade), bem como os parâmetros da solução polimérica (concentração, tensão superficial, condutividade e solvente) influenciam na morfologia e nas propriedades das nanomembranas produzidas no *electrospinning*. Na revisão produzida por Mohammadi et al. (2020) os autores trazem informações sobre o efeito dos parâmetros de solução, operacionais e ambientais nas propriedades das fibras. O preparo da solução polimérica consiste em uma etapa muito importante do processo de eletrofiação. De acordo com Yang et al. (2004) existem vários solventes que podem ser utilizados na dissolução do polímero, e cada um deles exercem diferentes tensões superficiais. No trabalho desenvolvido por Vats et al. (2022) é possível observar o impacto da composição do solvente na viscosidade da solução e no volume do cone de Taylor formado durante o processo de *electrospinning*, para a síntese de fibras de poli(ácido acrílico) (PAA). Sahoo e Panda (2012) observaram que um aumento da concentração do polímero de 8% para 12% resultou num aumento de 50nm do diâmetro da fibra, devido a mudança da viscosidade da solução polimérica. É possível observar na Figura 19 que o aumento da concentração do polímero, parâmetro de solução, afeta a variação da distribuição e do valor nominal do diâmetro.

Figura 19 - Concentração do polímero versus diâmetro das fibras.



Fonte: Adaptado de Thenmozhi et al. (2017).

O estudo desenvolvido por Nista et al. (2012) avaliou a influência dos parâmetros do electrospinning na morfologia de nanofibras de acetato de celulose. A menor condutividade proporcionou melhores resultados em relação à morfologia e ao diâmetro da fibra. Segundo Thenmozhi et al., (2017) o ajuste da condutividade elétrica da solução polimérica pode facilitar o alongamento e a formação de jatos, gerando fibras mais homogêneas e com diâmetros menores.

A vazão é definida por Xue et al. (2019) como a quantidade de solução de polímero fluindo da agulha para o cone de Taylor por tempo. Ao aplicar uma vazão menor, a polimerização da solução polimérica ocorre em um tempo adequado, gerando fibras com diâmetros menores. No entanto, quando a taxa de fluxo usada é significativamente alta, as fibras produzidas apresentam um diâmetro maior, devido ao curto tempo de secagem e a baixa força de estiramento (MERCANTE et al., 2017).

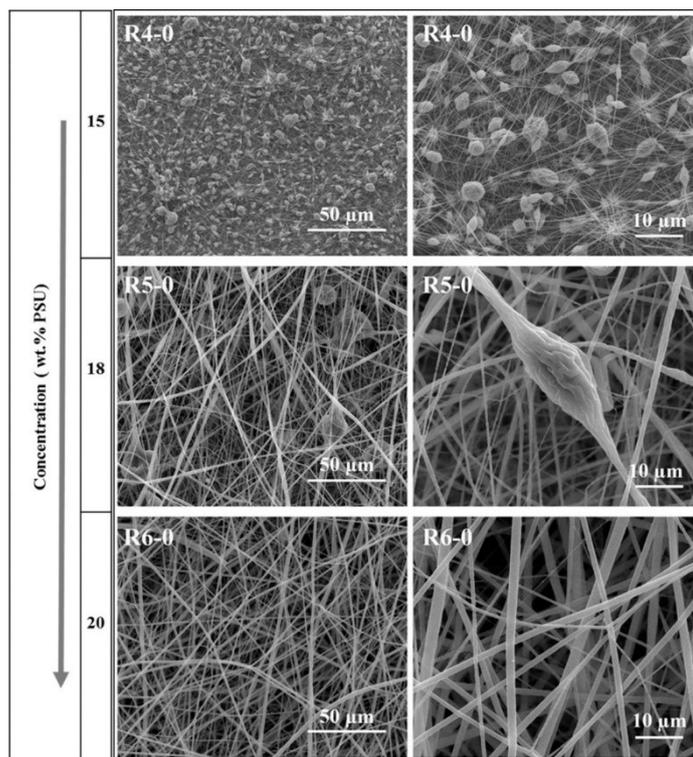
A distância entre o coletor e a agulha é um parâmetro operacional que também pode afetar a morfologia das fibras. Supaphol e Chuangchote (2008) observaram uma diminuição no diâmetro das fibras de PVA com o aumento da distância entre a agulha e o coletor. Neste

sentido, Long et al. (2017) ainda acrescenta que a uma distância muito curta, tem-se a formação de fibras não uniformes, pois o solvente não tem tempo suficiente para evaporar, esticar e alongar, antes de atingir o coletor.

Shahabadi et al. (2015) investigaram a influência da temperatura na morfologia das fibras produzidas a partir da técnica de *electrospinning*. Eles notaram que, com o aumento da temperatura, de 20°C para 30°C, o solvente evaporou mais rápido, gerando fibras com diâmetros menores. De Vrieze et al. (2009) investigaram o impacto da temperatura e umidade relativa (UR) no diâmetro das fibras de acetato de celulose (CA) e poli(vinilpirrolidona) (PVP). Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que o diâmetro médio de nanofibras produzidas usando a técnica de *electrospinning* mudam significativamente com a variação de temperatura e umidade. Com o aumento da temperatura houve um aumento da viscosidade da solução polimérica e uma maior taxa de evaporação do solvente.

O controle dos parâmetros de solução, operacionais e ambientais também são importantes para evitar a formação de defeitos indesejáveis nas fibras, como os *beads*, cujo aparecimento resulta em diâmetros não homogêneos e alterações nas propriedades das fibras, conforme mostrado na Figura 20. No trabalho desenvolvido por Thenmozhi et al (2017) os autores observaram que com o aumento da vazão da solução, o diâmetro das fibras e o tamanho dos *beads* tendem a aumentar. Por outro lado, Ávila Júnior (2010) e Rasouli et al. (2020) observaram que uma maior concentração de polímero na solução tende a reduzir o aparecimento de *beads*, conforme mostrado na Figura 20. Neste sentido, Liu et al. (2008) acrescenta que o aumento da tensão superficial, pode reduzir a quantidade e o diâmetro dos *beads* nas fibras.

Figura 20 - O aumento da concentração do polímero na solução diminui o aparecimento de *beads*.



Fonte: Adaptado RASOULI et al. (2020)

### 3.5. Nanomembranas aplicadas no isolamento acústico

O som é definido como a variação de pressão ou oscilações, em um meio como a água ou ar. A variação de pressão é causada pelos choques sucessivos das partículas no meio, no qual ocorre o fluxo de energia na forma de ondas sonoras. O número de variações da pressão, por segundo, é denominado frequência sonora e mensurada em ciclos por segundo, ou Hertz (Hz) (MACHADO, 2016).

Quando o som é indesejável, ele é denominado ruído, e pode causar inúmeros danos à saúde humana, como irritabilidade, o aumento da pressão arterial, perturbações no sono e até mesmo perda auditiva (RODRIGUES, 2009). O ruído crônico pode ainda ser mais prejudicial. Através de um estudo realizado com pessoas saudáveis, Walker et al. (2016) notaram que a exposição ao ruído pode afetar a frequência cardíaca e interferir o funcionamento de todo o sistema cardiovascular.

O excesso de ruído também compromete o desempenho no trabalho e aumenta o risco de acidentes. Dentro dos aviões, o impacto ocasionado pelo ruído na saúde dos passageiros e tripulantes é considerável, podendo comprometer a comunicação e o desempenho da tripulação, dificultar estas pessoas de ouvir alarmes ou outros sinais auditivos importantes, como o som de um mau funcionamento do equipamento (PETRONE et al., 2019).

Segundo He et al. (2019), existem basicamente duas formas de reduzir o ruído, através do controle de ruído ativo e passivo. No controle ativo, uma segunda fonte sonora é adicionada ao sistema, de tal forma que o sinal emitido por esta segunda fonte seja capaz de provocar uma interferência destrutiva no sinal sonoro emitido pela fonte primária, que se deseja controlar (SIVIERO, 2011). Segundo Donadon (2002), o controle ativo é constituído fundamentalmente por processadores de controle, atuadores e sensores. Porém, o custo desses materiais é um fator limitante. De acordo com Siviero (2011), o controle ativo de ruídos é empregado comumente quando não é possível conter o ruído apenas com o controle passivo de ruídos, pela limitação de espaço ou eficiência.

O controle passivo fundamenta-se na aplicação de barreiras no caminho das ondas acústicas, de tal forma que parte da energia acústica se dissipe, sem adição de energia extra ao sistema (SIVIERO, 2011). Normalmente, estas barreiras são constituídas de material poroso que ao colidir com o som absorve parte da energia acústica e dissipa na forma de calor. O controle passivo é um método mais simples e econômico quando comparado ao controle ativo, no entanto, não é muito eficaz para o controle do ruído em baixas frequências.

### 3.5.1. Materiais porosos

Um material absorvente poroso é constituído por uma fase sólida e uma fase fluida (geralmente o ar). A dissipação da energia sonora ocorre através da interação entre as duas fases, havendo a conversão da energia sonora em calor. De acordo com Almeida (2019), o desempenho acústico de um material poroso pode ser compreendido a partir da análise de alguns parâmetros acústicos macroscópicos, como resistividade ao fluxo, porosidade, tortuosidade, comprimentos característicos (viscoso e térmico) e permeabilidade (viscosa e térmica).

Baseado na morfologia, os materiais porosos são classificados em três grupos: celulares, fibrosos ou granulares. Na Figura 21 são mostrados os principais tipos de materiais, sua

morfologia e geometria. Os materiais celulares são formados pelas espumas, por polímeros com diferentes níveis de rigidez e materiais metálicos. A espuma é uma classe de materiais amplamente empregados na indústria aeroespacial e construção civil como revestimento acústico, por serem leves e exibirem um ótimo desempenho de atenuação de ruídos em altas frequências, mesmo em baixas temperaturas (FLACH, 2012). Segundo Jaouen et al. (2008) a porosidade, associada à espessura da parede/fibra e sua distribuição espacial influenciam no desempenho acústico das espumas de melamina. Os materiais de estruturas metálicas não são tão bons absorvedores acústicos quanto as espumas, porém, a elevada rigidez, elevada capacidade de absorção de energia de impacto e elevada resistência térmica, são propriedades atraentes que, combinadas com a capacidade de atenuação acústica, permite que os materiais porosos metálicos sejam empregados em diversas aplicações (MAREZE, 2013).

Os materiais fibrosos são constituídos por um conjunto de filamentos contínuos que prendem o ar entre eles. Esta classe é formada por fibras naturais ou sintéticas. As fibras naturais podem ser vegetais (algodão, kenaf, cânhamo, linho, madeira, etc.), animais (lã, feltro de pele) ou minerais (amianto). As fibras sintéticas podem ser celulose (fibra de bambu, por exemplo), mineral (fibra de vidro, lã mineral, lã de vidro, grafite, cerâmica, etc.), ou polímero (poliéster, polipropileno, Kevlar, etc.) (ARENAS e CROCKER, 2015).

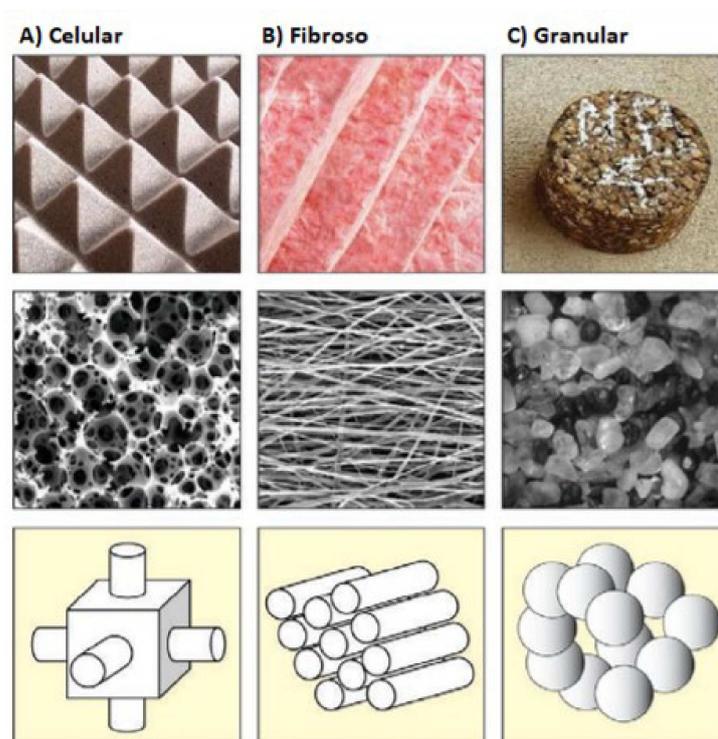
A lã de vidro é um material produzido a partir de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e sódio, substâncias que durante o processo de síntese são aglomerados por uma resina sintética, a altas temperaturas. A lã de vidro é um produto comercializado comumente na forma de rolos, painéis, mantas, feltros e pode ser encontrada em diversas espessuras e densidades. As fibras entrecruzadas desordenadamente que constituem este material, quando em contato com a onda sonora possibilita a sua absorção, e por isso, esses materiais possuem grande capacidade de atenuação de ruído. Além de apresentar um elevado coeficiente de absorção acústica em altas frequências, as fibras de vidro são de fácil manuseio, leves e incombustível. No entanto, o contato com as fibras de vidro pode ocasionar incômodos e alergias na pele (FLACH, 2012).

A lã de rocha é também um material bastante utilizado na atenuação de ruídos, que exhibe como principais vantagens não ser um produto corrosivo, alta durabilidade, resistência a vibrações, baixa condutividade térmica e alto índice de absorção acústica. É um material fibroso que pode ser rígido ou flexível, com densidades que variam de 30 a 200  $\text{kg/m}^3$ . A lã de rocha é produzida a partir da fusão de rochas basálticas aglomeradas com resina sintética, e tem sido

comercializada na forma de flocos, feltros e painéis. Os flocos são indicados para o preenchimento de cavidades. Já os painéis são empregados comumente em forros e coberturas. Os feltros podem ser aplicados em tubulações, forros, equipamentos térmicos e coberturas (FLACH, 2012). A principal desvantagem deste material consiste no manuseio da lã de rocha poder ser prejudicial à saúde. Costa (2013) aponta que os materiais fibrosos, incluindo as fibras de vidro e de lã, são comumente mais eficazes na atenuação de ruídos das altas frequências, não sendo, portanto, materiais eficazes para o controle de ruídos em baixas frequências.

Os absorventes porosos granulares são materiais rígidos, cujas dimensões excedem os vazios internos em muitas ordens de grandeza (aglomerados). Os materiais absorventes granulares incluem alguns tipos de asfalto, concreto poroso, argilas granulares, areias, cascalho e solos (ARENAS e CROCKER, 2015). A porosidade dos materiais granulares é comumente menor quando comparado aos materiais fibrosos, no entanto, esses materiais apresentam como vantagem maior resistência mecânica e menor custo de produção (MAREZE, 2013).

Figura 21 – Tipos de materiais absorventes porosos.



Fonte: Adaptado de Arenas e Crocker (2015)

### 3.5.1.1. Materiais absorvedores sonoros não convencionais

Nos últimos anos, com o avanço da nanotecnologia, houve um aumento significativo da fabricação dos materiais acústicos. Dentre os avanços, Arenas e Crocker (2015) apontam o uso de uma variedade de materiais como absorvedores de som, incluindo o uso de fibras naturais, polímeros, materiais reciclados, metais porosos, materiais inteligentes e novos compósitos.

Para o controle do ruído na região de baixas frequências, Rizzatti (2019) desenvolveu um metamaterial acústico utilizando uma impressora 3D. Ele observou uma variabilidade significativa nas frequências de sintonia das amostras produzidas, ocasionada, segundo o autor, pelas variações nas dimensões do metamaterial.

Fouladi et al. (2011) investigaram as características acústicas da fibra de coco fresca e da fibra submetida a um processo de industrialização, no qual ela é misturada com aglutinante. Neste estudo, dois modelos teóricos foram utilizados: o de Delany-Bazley e o de Biot-Allard. Os resultados experimentais apresentam uma média do coeficiente de absorção sonora da fibra fresca, com espessura de 20 mm, de 0,8 para frequências acima de 1.360 Hz. Com o aumento de espessura os pesquisadores notaram um aumento do coeficiente de absorção em baixas frequências. Quanto aos modelos utilizados, os resultados apontam que o modelo de Delany-Bazley pode ser aplicado para ambos os tipos fibras de coco, no entanto, o modelo de Biot-Allard é aplicável apenas para a fibra com aglutinante.

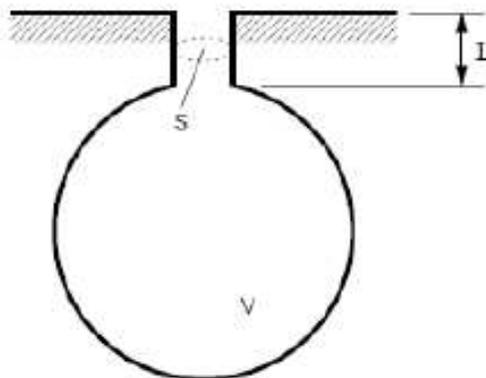
De acordo com Arenas e Crocker (2015), os absorvedores de painel perfurado são empregados também no controle de ruído. Quando as ondas sonoras penetram no painel perfurado, o atrito entre as moléculas de ar em movimento e a superfície interna das perfurações (orifícios ou ranhuras) dissipa a energia acústica em calor. Liu et al. (2021) desenvolveram um painel microperfurado inteligente (MPP) como isolante acústico. Os resultados apontam que o dispositivo é capaz de absorver em baixas frequências, no entanto, o peso deste material é um fator limitante.

### 3.5.2. Ressonador de Helmholtz

O controle de ruído também pode ser feito a partir do uso de ressonadores. Neste dispositivo de absorção acústica, o som passa por uma região e se aprisiona, perdendo energia, devido às

forças de arrasto entre as partículas de ar e a superfície dos poros. No estudo desenvolvido por Mohrova e Kalinova (2012) as autoras apresentam uma hipótese de que a associação de nanomembranas com materiais de suporte (por exemplo, materiais porosos/aerogel ou espuma poroelástica/espuma de melamina) podem atuar como ressonadores de Helmholtz. De acordo com Kalinova (2018), o efeito ressonador é uma condição viável devido às mudanças do fluxo de ar dentro das nanomembranas com base nas vibrações das nanofibras. Essas mudanças parecem aumentar as interações parede/partícula de ar que levam a uma alta dissipação de energia das ondas sonoras e o consequente aumento do coeficiente de absorção sonora. Um ressonador de Helmholtz consiste em um sistema acústico formado por uma cavidade com volume ( $V$ ), que se comunica com o meio externo através de um canal de comprimento ( $l$ ) e abertura de raio ( $r$ ). A forma mais simples de representar um ressonador de Helmholtz é como se fosse uma garrafa vazia, conforme mostrado na Figura 22.

Figura 22- Modelo de um ressonador de Helmholtz



Fonte: Adaptado de Urzunicok (2003)

O princípio de funcionamento de um ressonador de Helmholtz é semelhante a um sistema mecânico massa-mola, no qual a massa em movimento é o ar contido no pescoço do ressonador e a mola é correlacionada com o ar presente no interior do volume. Quando uma fonte sonora externa exerce uma pressão na abertura do canal, a massa de ar contida no pescoço do ressonador vibra e o ar no interior da cavidade é comprimido e expandido, tal como uma mola (ALMEIDA, 2019). A frequência de ressonância  $f_H$  em um ressonador de Helmholtz é descrita através da seguinte Equação (1):

$$f_H = \frac{c_a}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{LV}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde  $C_a$  representa a velocidade de propagação das ondas (m/s), S a área da abertura ( $m^2$ ), V expressa o volume da cavidade ( $m^3$ ) e L o comprimento da abertura (pescoço).

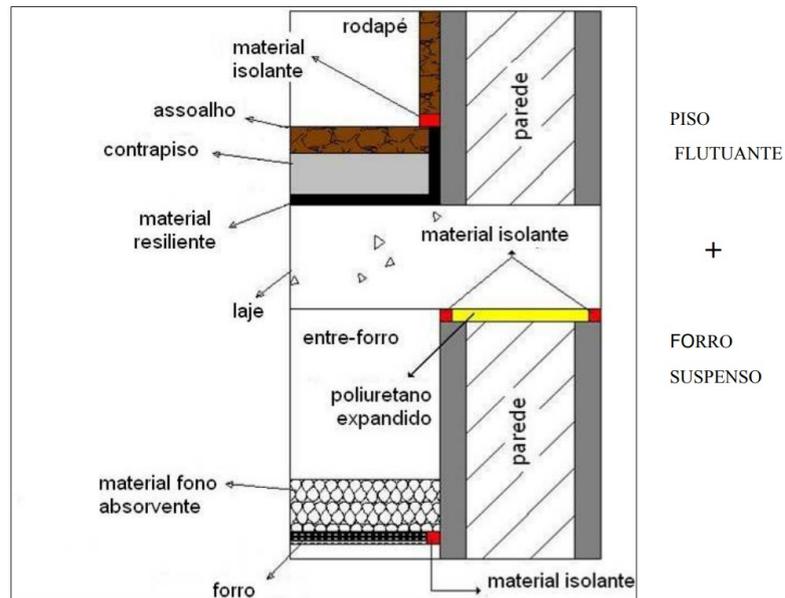
### 3.5.3. Aplicações materiais absorvedores de som

Os materiais absorvedores de som são utilizados para melhorar o conforto, a saúde e as condições de trabalho das pessoas. Eles também são capazes de garantir uma adequada audição em um determinado espaço, através do controle do ruído interno e externo. Os materiais absorvedores de som são amplamente aplicados na construção civil, em salas de aula, auditórios, teatros, cinemas, no setor industrial para reduzir o ruído de equipamentos, na indústria automobilística, em aeronaves, dentre outras aplicações.

#### 3.5.3.1. Isolamento acústico construção civil

Na construção civil, os materiais absorvedores de som podem ser adicionados, por exemplo, nos pisos, paredes ou nos revestimentos de forro. No trabalho desenvolvido por Ferraz (2006) forros suspensos de painel duplo de gesso acartonado foram fabricados para reduzir o ruído em construções civis. No desenho técnico desenvolvido pelo autor, mostrado na Figura 23, é possível observar como os materiais absorvedores de som podem ser aplicados.

Figura 23- Aplicação de materiais isolantes na construção civil

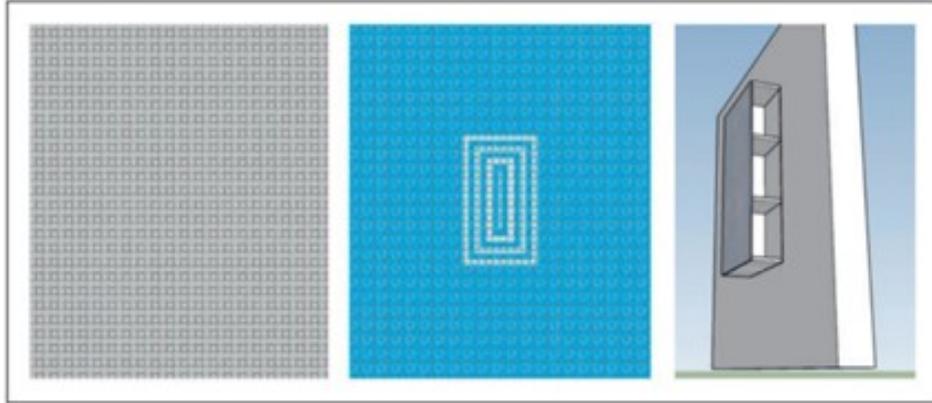


Fonte: Adaptado de Ferraz (2006)

Amorim (2014) desenvolveu um compósito a partir de resíduos das indústrias de construção civil com características termoacústicas. O material produzido pode ser usado como recheio de painéis de divisórias ou em paredes e forros como isolante acústico. As amostras produzidas utilizando 25% de partículas lignicelulosicas (serragem de madeira de pinus e painéis) recolhidos pela empresa de limpeza pública do Distrito Federal e 35% de partículas de forro de fibras minerais (proveniente do descarte da reforma de escritórios e órgãos públicos) mostrou melhor desempenho acústico na faixa entre 2000 e 4500 Hz.

Kalinova (2018) desenvolveu um protótipo utilizando nanomembranas e chapas de alumínio perfurada, para atenuação de ruídos em baixas frequências (Figura 24). Segundo a autora, o sistema acústico produzido pode ser aplicado em paredes de separação para interiores, objetos leves, prateleiras, barras laterais, portas de cozinha, biombos e persianas, dentre outras aplicações.

Figura 24- (a) Chapa de alumínio perfurada, (b) Chapa de alumínio perfurada com nanomembrana no meio, (c) Chapa de alumínio perfurada com nanomembrana no meio aplicadas em prateleiras de luz, para atenuação de ruídos.



Fonte: Adaptado de Kalinova (2018)

De acordo com Brandão (2016), para determinar o isolamento acústico necessário de um ambiente, é preciso considerar a sua destinação, se é por exemplo um auditório, Figura 25, em que a qualidade do som é indispensável, e qual o tipo de ruído interno e externo precisa ser controlado. A aplicação de materiais absorvedores adequados permite que a acústica do ambiente interno seja menos reverberante. As portas desses locais, assim como os pisos e as paredes laterais são comumente revestidos por materiais capazes de absorver o som.

Figura 25- Aplicação de materiais absorvedores de som em auditório.



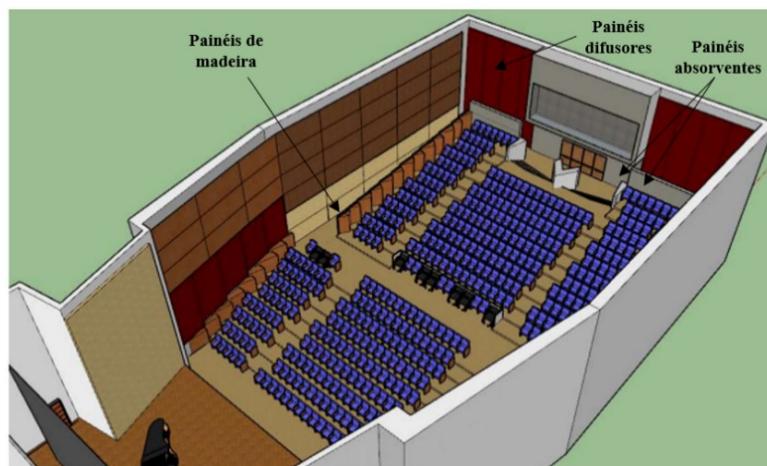
Fonte: Adaptado de Cichinelli (2019)

O cinema também é um espaço que deve ser projetado para reduzir os ruídos a níveis muito baixos. Com o avanço da tecnologia, dos materiais absorvedores e do estudo de acústica, é possível atualmente aperfeiçoar estes espaços, para obter um mais conforto e segurança.

Tamanini (2011) utilizou o método de modelagem para reconstruir acusticamente as salas de cinema projetadas pelo arquiteto Rino Levi. As simulações desenvolvidas permitiram analisar as técnicas e soluções empregadas pelo arquiteto nas décadas de 1930 e 1940, quando as obras foram construídas. Os resultados obtidos evidenciam que a metodologia aplicada pelo arquiteto para a realização do tratamento acústico das salas de cinema foi eficaz e inovadora para a época, apesar de algumas técnicas utilizadas serem atualmente questionáveis.

Da Silva (2020) desenvolveu um estudo do cineteatro de Esmoriz e propôs algumas intervenções acústicas, que permitem tornar o espaço funcional para espetáculos/eventos multiculturais. Dentre as intervenções propostas para o isolamento acústico do local, o autor propõe o uso de painéis de madeira nas laterais, aplicação de materiais absorventes porosos nas paredes traseiras e no pavimento (Figura 26).

Figura 26 – Vista superior em 3D do interior do cineteatro de Esmoriz, no qual é possível ver como os materiais absorvedores acústicos podem ser empregados.



Fonte: Adaptado de Da Silva (2020)

#### 3.5.3.2. Isolamento acústico aeronaves

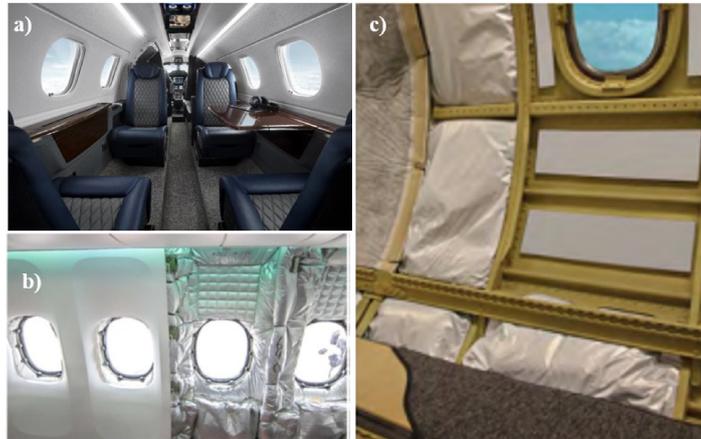
O ruído dos aviões, segundo Sadeghian e Bandpy (2020), pode ser causado por fontes externas e internas. O ruído externo é ocasionado principalmente pelos motores e fuselagem, enquanto o ruído interno ocorre devido a interações entre componentes internos como vibrações intrapainéis, ar-condicionado e ventiladores. Casalino et al. (2008) descreve cinco mecanismos que contribuem significativamente para o ruído de fuselagem:

- (1) a camada limite turbulenta, que transforma a energia cinética em energia acústica na borda de fuga da asa;
- (2) o escudo do vórtice, resultado da interação da estrutura com a borda de fuga na asa e a possível excitação através da interação não linear das coberturas do flap com a estruturada asa;
- (3) a instabilidade do escoamento na recirculação do fluido atrás do bordo de ataque da asa;
- (4) o vórtice circular na lateral dos flaps;
- (5) o vórtice de grande escala gerado pelo trem de pouso e a força gerada pela resistência do fluido ao componente.

A turbulência que é gerada perto da saída de escape do avião produz um ruído de alta frequência e mais no escapamento inferior, a turbulência gera um ruído de baixa frequência. A quantidade de ruído produzido em um avião pode diferir de acordo com a forma que o avião está voando. Quanto mais rápido o avião, maior o atrito e turbulência, ocasionando ondas sonoras (SADEGHIAN; BANDPY,2020). Misol (2020) realizou uma análise em escala real de um avião Dornier (Do728) e identificou um ruído mais forte na faixa de frequência de 100-500 Hz. No estudo de Petrone et al. (2019) foi determinado o espectro de ruído interno de banda para uma empresa de jato, até 800 Hz. Para aviões comerciais de médio porte com até 140 passageiros, segundo Gély e Bennett (2019) o ruído pode ser expandido para a faixa de 1000-1200 Hz.

Muitas pesquisas acadêmicas e investimentos de fabricantes de aeronaves têm sido feitas em busca de novas abordagens e soluções para a redução do ruído. Os pesquisadores Leylekian et al. (2014) produziram um estudo abrangente sobre as tecnologias mais atuais empregadas na redução de ruído de aeronaves, incluindo o revestimento acústico. Na Figura 27 é possível observar a cabine de uma aeronave na ausência dos painéis de interior, evidenciando o material poroso para isolamento acústico, revestindo a fuselagem. Segundo Cavalheiro (2021), são utilizados comumente nos aviões materiais porosos de baixa densidade, sobrepondo-se a uma manta fina e flexível de material de maior densidade.

Figura 27- (a) Cabine, (b) Isolamento acústico na parede lateral de uma aeronave, (c) Material poroso aplicado no tratamento acústico de uma cabine de avião.

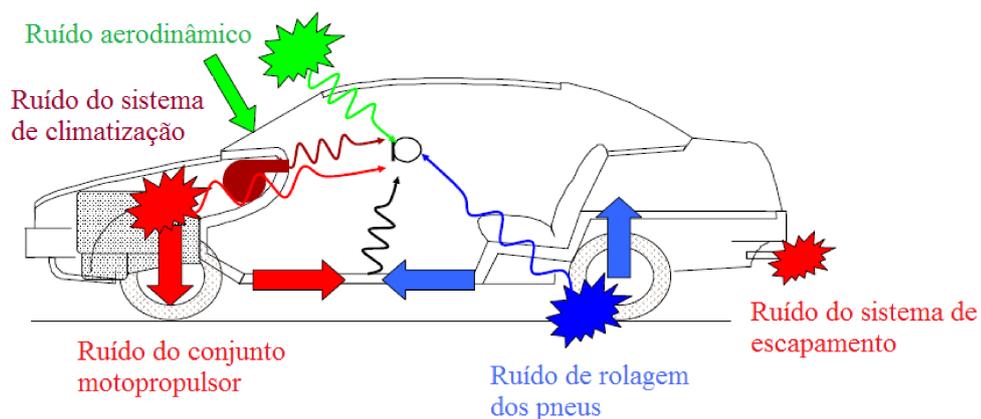


Fonte: (a) Adaptado de Embraer (2022), (b) Adaptado de Petrone (2019), (c) Adaptado de Skandia (2018)

### 3.5.3.3. Isolamento acústico automóveis

Os materiais absorventes porosos também podem ser aplicados em veículos, para reduzir as fontes de ruído, mostradas na Figura 28. Segundo Machado (2016), o processo de admissão e exaustão dos gases em cada cilindro do motor geram ondas de pressão audíveis, criando assim, as duas principais fontes de ruído de um veículo, provenientes dos sistemas de aspiração e exaustão.

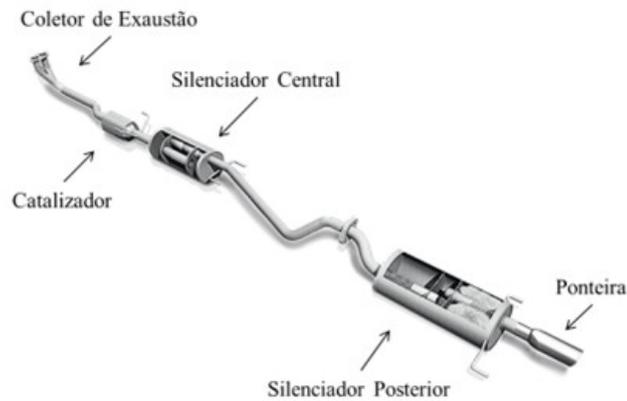
Figura 28- Principais fontes de ruído em um automóvel.



Fonte: Adaptado de Dassi et al. (2015)

Para reduzir o ruído gerado pelo sistema de exaustão, são empregados comumente silenciadores ativos ou passivos. Na Figura 29 é mostrado um sistema de exaustão automotivo, contendo silenciadores.

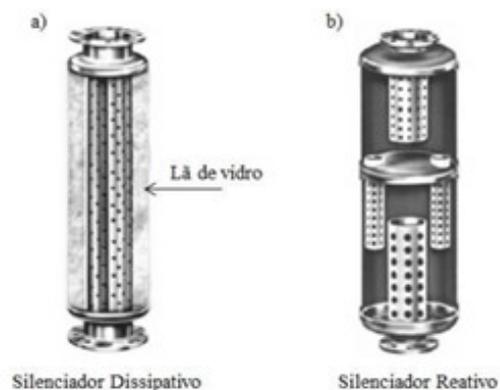
Figura 29 - Sistema de exaustão de um automóvel.



Fonte: Adaptado de Neto (2019)

Os silenciadores ativos são compostos por atuadores, ou alto-falantes. Os materiais absorventes passivos são divididos em duas categorias: dissipativos e reativos, conforme mostrado na Figura 30. Os silenciadores dissipativos são aplicados para atenuação sonora de frequências acima de 700 Hz e são constituídos por materiais absorventes, como por exemplo, a lã de vidro. Nos silenciadores reativos, aplicados para a redução de ruídos na faixa de frequência de até 700 Hz, a energia acústica é refletida de volta ao motor através da impedância causada pela mudança geométrica abrupta da secção transversal do silenciador. Estes silenciadores são compostos comumente por uma câmara de expansão, ressonador de Helmholtz, tubo estendido e tubo perfurado (NETO, 2019).

Figura 30 - (a) silenciador acústico dissipativo, (b) silenciador acústico reativo



Fonte: Adaptado de Neto (2019)

#### 3.5.3.4. Isolamento acústico indústrias

Medeiros (2001) desenvolveu um trabalho para o controle de ruído em subestações, onde as principais fontes de ruído são provenientes da vibração estrutural dos transformadores e do sistema de ventilação dos transformadores. Uma das soluções propostas pelo autor para o controle do ruído baseou-se no uso de materiais absorvedores acústicos associados a uma solução construtiva, ou seja, a elaboração de um enclausuramento parcial dos transformadores, conforme mostrado na Figura 31, utilizando materiais convencionais, de baixo custo e que desempenham função acústica.

Figura 31- Redução do ruído em subestações utilizando enclausuramento parcial construído com materiais absorvedores acústicos.



Fonte: Adaptado de Medeiros (2001).

A compreensão de como o som se comporta no interior de ambientes como auditórios, teatros, indústrias, igrejas e cinemas é muito importante, pois permite que o ambiente seja projetado para apresentar uma resposta acústica adequada às funções a qual está destinado. No entanto, o custo dos materiais que proporcionem maior atenuação acústica e sejam leves ainda é bastante elevado. Por isso, é necessário o desenvolvimento de novos materiais, ou combinações de materiais já utilizados para o isolamento acústico, que possam garantir um bom desempenho acústico, além disso, sejam funcionais e economicamente viáveis.

### 3.5.4. Modelos analíticos para materiais porosos

Alguns modelos e hipóteses foram desenvolvidas com o objetivo de prever o comportamento das ondas sonoras em materiais porosos. Estes modelos podem ser baseados em procedimentos experimentais (modelos empíricos), ou modelos mais complexos que propõem a formulação de uma nova equação de onda a partir dos parâmetros acústicos macroscópicos (resistividade ao fluxo, porosidade, tortuosidade, comprimentos característicos e permeabilidade) (CARNEIRO, 2008). O modelo empírico desenvolvido por Delany e Bazley (1970) é um dos mais conhecidos e estudado para descrever o comportamento dos materiais absorventes porosos, devido a simplicidade do método e eficiência. Neste trabalho, os pesquisadores realizaram uma série de medições do coeficiente de absorção acústica de um grande número de amostras de materiais fibrosos, utilizando o tubo de impedância. Os resultados obtidos permitiram o ajuste de funções gerais que descrevem como a impedância característica e o número de ondas variam de acordo com a resistividade ao fluxo de ar. A impedância característica é obtida a partir da seguinte Equação (2):

$$Z_c = \rho_0 c_0 (1 + 0,0571X^{-0,754} - j0,087X^{-0,732}) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde  $Z_c$  é a impedância característica,  $\rho_0$  é a densidade e  $c_0$  a velocidade do som no ar. O número de onda ( $k$ ) e a velocidade angular ( $X$ ) são calculados a partir das equações (3) e (4).

$$k = \frac{\omega}{c_0} (1 + 0,0978X^{-0,700} - j0,189X^{-0,595}) \quad \text{Equação (3)}$$

$$X = \frac{\rho_0 f}{\sigma} \quad \text{Equação (4)}$$

onde  $f$  é a frequência e  $\sigma$  a resistividade ao fluxo do material poroso. Segundo Allard e Champoux (1992), o modelo de Delany-Bazley apresenta algumas restrições e pode ser aplicável desde que porosidade ( $\epsilon$ ) seja próxima de 1,0. Além disso, a velocidade angular ( $X$ ) deve ser maior que 0,01 e menor que 1,0, o que significa que a equação funciona apenas em

uma determinada faixa de frequência. A resistividade ao fluxo de ar ( $\sigma$ ) deve ser maior que  $1000 \text{ rayls/m}^{-1}$  e menor que  $50.000 \text{ rayls/m}^{-1}$ .

Baseado no modelo de Delany e Bazley, Jones e Kessissoglou (2015) propuseram algumas modificações nas equações matemáticas para facilitar a caracterização acústica de espumas poroelásticas, quando não se tem os dados de resistividade do fluxo de ar do material. As propriedades acústicas de uma espuma de poliuretano foram obtidas a partir de um modelo de elementos finitos de um silenciador dissipativo e experimentalmente usando o método de tubo de impedância. Os resultados numéricos mostraram boa concordância com os resultados experimentais.

Garai e Pompoli (2005) descreveram a constante de propagação de onda complexa ( $\gamma_f$ ) e a impedância característica ( $Z_c$ ) para materiais fibrosos, utilizando também como base as equações de Delany-Bazley. O modelo desenvolvido pelos autores foi capaz de prever as propriedades acústicas de fibras de poliéster, para qualquer combinação de densidade e espessura.

Uma formulação teórica foi proposta por Pelegrinis et al. (2016), para prever a resistividade ao fluxo de ar de um material poroso, composto por fibras de poliéster. O modelo descrito neste trabalho foi baseado na equação de Kozeny-Carmen, criada a partir da derivada da equação de Poiseuille para escoamento laminar, no qual apresenta uma relação teórica entre a resistividade do escoamento, diâmetro da fibra e a densidade do material. Pelegrinis utilizou o método indireto de inversão de parâmetros para obter os valores de resistividade a partir dos coeficientes de absorção acústica. Os valores de resistividade encontrados se aproximam dos valores previstos pelo modelo Kozeny-Carman.

Uma alternativa ao modelo de Peregrinis foi proposta por Chevillote (2012) para prever a resistividade ao fluxo de ar em um sistema de multicamadas, composto por uma tela têxtil combinada com uma cavidade de ar e com fibras de vidro. Uma equação matemática foi estabelecida para uma ampla gama de parâmetros de camada resistiva. Os resultados apontam uma boa correlação entre as medições experimentais e simulações numérica para configurações de multicamadas têxtil-ar e têxtil-lã de vidro.

Hurrel et al. (2021) desenvolveu uma equação matemática capaz de descrever o comportamento acústico de nanofibras de polimetilmetacrilato (PMMA), colocadas em um substrato de espuma. Neste trabalho os autores aplicaram os modelos matemáticos do tipo Biot e Darcy para explicar a acústica observada nas nanofibras.

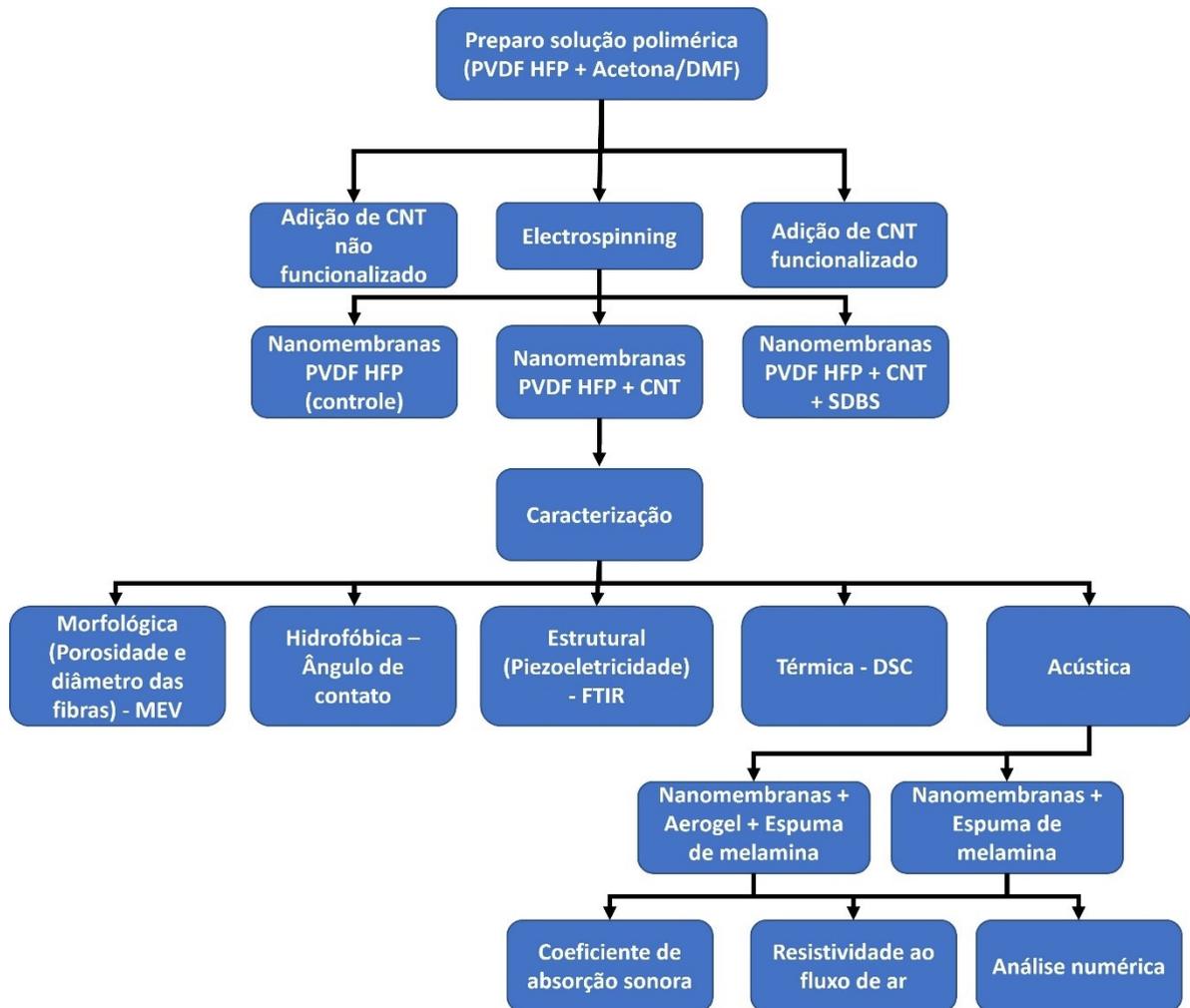
Oliva e Hongisto (2013) estudaram diferentes métodos para predição da impedância acústica superficial, como os modelos de: Delany-Bazley, Qunli, Miki, Mechel-Vér, Komatsu e Allard-Champoux. Segundo os autores, todos os modelos apresentam como variáveis independentes, a resistividade ao fluxo e a espessura do material.

## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as etapas de síntese das nanomembranas, assim como as técnicas utilizadas para caracterizar o material produzido, visando avaliar seu potencial piezoelétrico, hidrofóbico e como isolante acústico. Note que o último item desse capítulo é a descrição do modelo acústico para a previsão do coeficiente de absorção acústica. Outro item importante da análise acústica é a associação em série de diferentes materiais. O primeiro grupo é formado por espuma de poliuretano (espuma melamina), aerogel e nanomembranas. Já o segundo grupo teve seu foco na associação espuma de poliuretano e nanomembranas. Na Figura 32 é mostrado um fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.

As soluções poliméricas foram preparadas utilizando o copolímero PVDF HFP. Como solventes empregou-se uma mistura de dimetilformamida - N, N (DMF) –  $C_3H_7NO$  e acetona ( $(CH_3)_2CO$ ). Algumas soluções foram dopadas com nanotubos de carbono e avaliadas quanto à influência do material nanoestruturado na fase cristalina e nas propriedades acústicas do material produzido. As soluções poliméricas foram submetidas ao processo de *electrospinning*, em seguida, caracterizadas e divididas em 2 grupos para avaliação das propriedades acústicas das nanomembranas.

Figura 32 – Fluxograma com as etapas do procedimento experimental



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.1. Preparo da Solução Polimérica

A síntese das nanomembranas foi feita utilizando o copolímero PVDF HFP da marca Sigma Aldrich, em concentração de 15% p/p. No preparo da solução polimérica utilizou-se como solventes uma mistura de acetona ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) com teor 99,5% e dimetilformamida - N, N (DMF) – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, com teor 99,8%, adquiridos da Sigma Aldrich, em uma proporção volumétrica sugerida por Lee et al., (2016), de 60/40. Tanto a concentração de PVDF quanto a proporção dos solventes foram definidas baseado em estudos anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Mecânica de Nanocompósitos da UFMG, por Menezes (2017) e Leão (2018). Os materiais foram pesados utilizando uma balança analítica modelo AR3130, com resolução de 0,001g. Para a dispersão do polímero nos solventes utilizou-se um agitador magnético com

aquecimento da marca IKA, modelo CERAMAG Midi, ajustado para gerar uma rotação no interior da solução de, aproximadamente, 800 rpm e um aquecimento de 75°C Celsius durante 1 hora. Em seguida, a solução polimérica foi transferida para um misturador de ponteira/desruptor de célula ultrassônica da marca Unique, modelo DES500, com ajuste de potência em 99% e frequência ultrassônica de 20 kHz, por 30 minutos. Após o preparo da solução e homogeneização, a mesma foi deixada em repouso por, aproximadamente, 30 minutos, até que fosse possível verificar a liberação das bolhas de ar contidas na solução.

O projeto de experimento prevê o estudo da influência do nanotubo de carbono nas propriedades acústicas, piezoelétrica e hidrofóbicas das fibras, para isso 7 amostras de nanomembranas de PVDF HFP foram produzidas e dividido em 3 grupos, conforme mostrado na Tabela 2. O primeiro grupo, denominado CNT-N, agrupou as nanomembranas dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizado, em concentrações (m/m) 0,15%, 0,30% e 0,60%. O segundo grupo, CNT-F, foi composto por nanomembranas dopadas com nanotubos de carbono funcionalizados com surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), em concentrações (m/m) 0,15%, 0,30% e 0,60%. As concentrações de nanotubo de carbono foram determinadas baseado em observações feitas por Menezes (2017). Para controle, foi sintetizada uma nanomembrana de PVDF HFP sem a adição de nanotubos de carbono. Após o preparo das soluções poliméricas, estas foram colocadas em seringas para a síntese das nanomembranas no *electrospinning*.

Tabela 2 – Descrição dos grupos de teste

<b>Grupo 1 (CNT-N)</b>	<b>Grupo 2 (CNT-F)</b>	<b>Grupo 3 (controle)</b>
PVDF HFP 15% + 0,15% CNT PVDF HFP 15% + 0,30% CNT PVDF HFP 15% + 0,60% CNT	PVDF HFP 15% + 0,15% CNT + SDBS PVDF HFP 15% + 0,30% CNT + SDBS PVDF HFP 15% + 0,60% CNT + SDBS	PVDF HFP 15%

Fonte: Elaborado pela autora.

## 4.2. Funcionalização do nanotubo de carbono

A funcionalização dos nanotubos de carbono foi feita para a dispersão da nanoestrutura na matriz polimérica, conforme descrito por Ávila et al. (2016). Para a funcionalização utilizou-se nanotubos de carbono de parede múltipla, sintetizados e fornecidas pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), água destilada, fornecida pelo Laboratório de Compósitos e o surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), da marca Sigma Aldrich. A escolha do surfactante SDBS foi baseada nos resultados mecânicos obtidos por Munhoz (2018), que apontam maior eficiência da funcionalização não covalente de nanoestruturas de carbono, quando se utiliza surfactantes não iônicos. Uma solução aquosa de 0,01% de nanotubo de carbono (CNT) e 200 ppm de surfactante (SDBS) foi preparada e colocada em um banho de ultrassom digital da marca Kondortech - Modelo CD-4820, por 2 horas até verificar a completa homogeneização do CNT e SDBS em água. Posteriormente a solução foi acondicionada em uma estufa de 1100kW de potência, da marca Forno Magnu's, para a secagem a uma temperatura de 100°C por 48 horas.

## 4.3. Síntese das nanomembranas no *electrospinning*

Um equipamento de *electrospinning* da marca Keskato, Figura 33, disponível no Laboratório de Mecânica dos Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG, foi utilizado para a produção das nanomembranas de PVDF HFP. Após o preparo, 20 ml da solução polimérica foi colocada em uma seringa hipodérmica de 20 ml, com agulha de aço inoxidável de ponta G18 (0,84 mm de diâmetro interno e 1,27 mm de diâmetro externo).

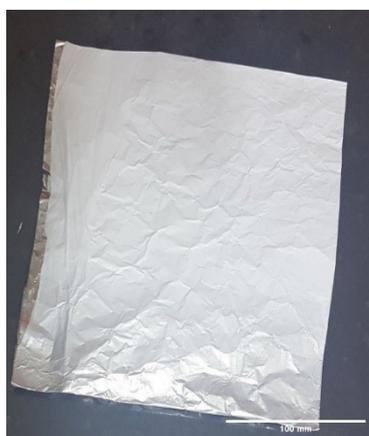
Figura 33 - Equipamento de *electrospinning*, utilizado para a síntese das nanomembranas.



Fonte: Adaptado de Ávila Júnior, (2010).

Os parâmetros operacionais do *electrospinning* foram selecionados a partir dos estudos prévios, realizados por Leão (2018) e Menezes (2017). Ajustou-se os parâmetros operacionais e de solução com o objetivo de garantir uma maior concentração da fase piezoelétrica. Para todas as soluções, os parâmetros de *electrospinning* utilizados foram uma vazão de 1,0 ml/h, a velocidade de deslocamento transversal empregada foi de 6,25 cm/min, a distância entre o coletor e a agulha foi mantida em 15 cm, a rotação do coletor do equipamento foi 19 rpm e uma tensão de 15 kV foi aplicada. As nanomembranas foram depositadas por 2 horas no coletor cilíndrico que foi coberto com um papel alumínio, facilitando assim a retirada das nanomembranas sem danificar as fibras. Na Figura 34 é mostrada uma das nanomembranas obtidas após o processo de *electrospinning*.

Figura 34- Nanomembranas de PVDF HFP 15%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4. Caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia das amostras foi realizada para a análise morfológica das fibras. A partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é possível caracterizar o material e analisar a superfície das fibras, a presença de *beads*, a porosidade e os diâmetros das nanomembranas produzidas. As amostras de nanomembranas foram colocadas em *stubs* e submetidas ao processo de metalização, no qual as nanomembranas foram recobertas com uma camada de 1nm de ouro. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200-FEG, disponível no Centro de Microscopia da UFMG, com os aumentos de 500X, 1000X, 5000X, 10000X, 50000X e 100000X.

##### 4.4.1. Diâmetro das fibras

O diâmetro das fibras é um parâmetro importante para avaliar a eficiência do processo de síntese, bem como para investigar as propriedades acústicas das nanomembranas. Han et al. (2019) aponta que existe uma relação entre a morfologia das fibras e as propriedades acústicas do material. A partir das imagens com magnitude de 25.000X foram feitas 50 medições de diâmetro de cada amostra, utilizando o software *Image J* (SCHNEIDER et al. 2012). Em seguida, foi feito um tratamento estatístico utilizando o software *Origin*, para avaliar a distribuição do diâmetro das fibras.

##### 4.4.2. Porosidade

Segundo Giesbrecht (2007) a partir da porosidade é possível quantificar a relação de ocupação das fases sólida e fluida dentro do volume do material poroso, e por isso, é um parâmetro de grande relevância nas teorias de propagação do som em materiais porosos. Para a determinação da porosidade das nanomembranas de PVDF HFP foi utilizado um porosímetro disponível no Laboratório de Vibrações e Acústica da Universidade Federal de Santa Catarina. O tamanho dos poros foi analisado a partir das micrografias com magnitude de 50.000X, obtidas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram feitas 100 medições utilizando o software *Image J* e posteriormente realizou-se um tratamento estatístico utilizando o software *Origin*, para analisar a distribuição dos diâmetros de Feret das fibras.

#### 4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para analisar a cristalização das nanomembranas produzidas e quantificar o teor de fase  $\beta$ . Os ensaios foram realizados em ambiente seco e com temperatura controlada, mantida a 20°C, no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. Utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1, com resolução de 4  $cm^{-1}$  na faixa de comprimento de onda de 600-4000  $cm^{-1}$ , foi feito inicialmente a leitura do “branco”, e, na sequência, realizou-se o espectro de cada amostra em triplicata. De posse dos resultados, foi possível obter os gráficos e fazer a normalização utilizando o software Origin.

Para o cálculo da quantidade de fase  $\beta$  presente em cada nanomembrana, foram utilizados os valores das bandas de absorção em 766 e 840  $cm^{-1}$ , que representam a quantidade relativa da fase  $\alpha$  e fase  $\beta$  presentes nas amostras respectivamente (TSONOS et al., 2015).

Utilizando os fundamentos da lei de Lambert-Beer e os valores de absorvância em 766 e 840  $cm^{-1}$  tem-se as Equações (5) e (6).

$$A_{\alpha} = \log \frac{I_{\alpha}^0}{I_{\alpha}} = K_{\alpha} C X_{\alpha} L \quad \text{Equação (5)}$$

$$A_{\beta} = \log \frac{I_{\beta}^0}{I_{\beta}} = K_{\beta} C X_{\beta} L \quad \text{Equação (6)}$$

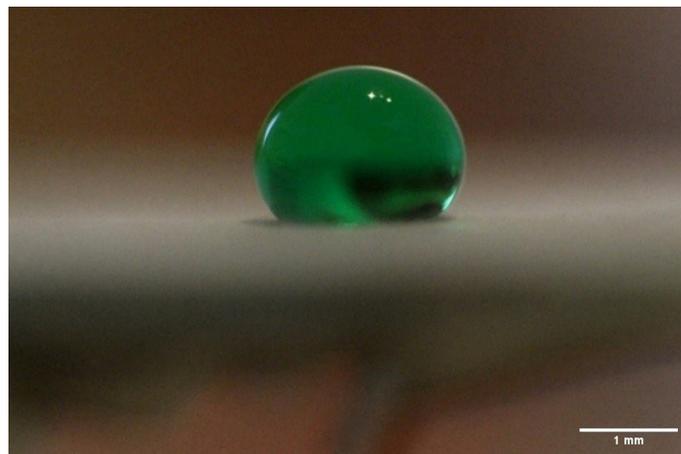
Através dos valores fornecidos pela literatura para os coeficientes, torna-se possível a simplificação das equações e obtenção da Equação (7), que foi utilizada para calcular a fase  $\beta$  de todas as nanomembranas. Sabendo que os subscritos correspondentes às duas fases cristalinas  $\alpha$  (1,925  $g/cm^3$ ) e  $\beta$  (1,973  $g/cm^3$ ), a variável C que é a concentração média total de monômero (igual a 0,0305  $mol/cm^3$ ),  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ , coeficientes de absorção para determinado comprimento de onda, que são iguais a 6,1 x 10<sup>4</sup> e 7,7 x 10<sup>4</sup>  $cm^2 /mol$ , temos que (MARTINS et al, 2014):

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1,26 A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad \text{Equação (7)}$$

#### 4.6. Hidrofobicidade das nanomembranas

A hidrofobicidade das nanomembranas foi avaliada pela possibilidade desse material repelir a água que se acumula na cabine dos aviões, local onde também são inseridos os materiais aplicados como isolantes acústicos. Os materiais hidrofílicos apresentam um ângulo de contato baixo, uma vez que, a gota d'água quando em contato com a superfície do material se espalha. Já em materiais hidrofóbicos, o ângulo de contato com a água é maior que  $90^{\circ}$  e os materiais super hidrofóbicos exibem ângulo de contato com a água igual ou superior a  $150^{\circ}$ . Para os testes de hidrofobicidade das nanomembranas, foi medido o ângulo de contato formado ao aplicar-se uma gota d'água na superfície das fibras. Com o auxílio de um pipetador automático, uma gota com volume de  $5\mu\text{l}$  de água destilada com corante verde foi depositada na superfície das nanomembranas. Em seguida realizou-se o registro fotográfico das gotas utilizando uma câmera Canon EOS Rebel T5, conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35 - Gota d'água depositada na nanomembranas.

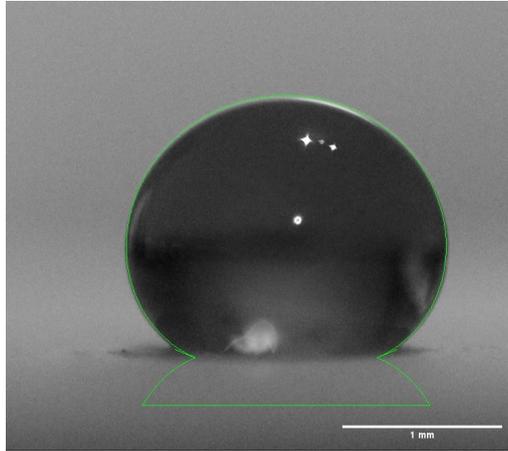


Fonte: Elaborado pela autora.

De posse das imagens, foi possível medir o ângulo de contato das nanomembranas com a gota d'água baseado no ajuste da equação de Young-Laplace, utilizando o plugin Drop-Analysis, desenvolvido por Stalder et al. (2010), disponível no software ImageJ (Figura 36). As etapas de medição consistiram no ajuste dos parâmetros desta equação ajustando a curva obtida com o

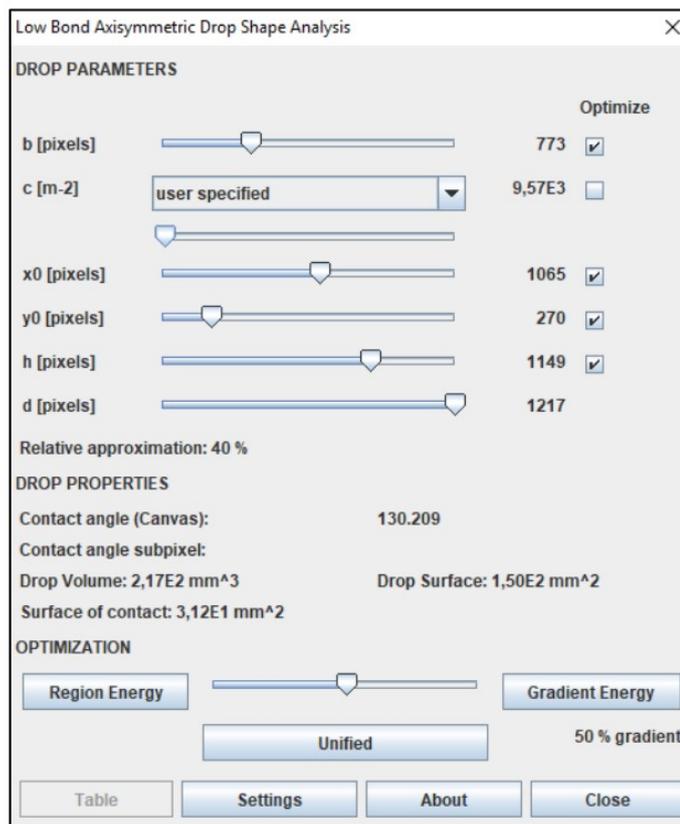
formato da gota. Após o ajuste, o valor do ângulo é exibido pelo programa, conforme mostrado na Figura 37.

Figura 36 - Medição do ângulo de contato da gota.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 37 - Janela do plugin LB-ADSA do ImageJ para ajuste dos parâmetros e exibição do valor do ângulo de contato.



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.7. Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O grau de cristalinidade é um parâmetro que tem bastante influência na morfologia das nanomembranas, e por isso, sua determinação foi uma etapa importante na caracterização das nanomembranas. O grau de cristalinidade das amostras assim como as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão das nanomembranas foram analisadas por meio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi um modelo Q2000, da marca TA Instruments, disponível no Departamento de Química da UFMG. A varredura ocorreu entre 10°C e 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram realizadas duas corridas de aquecimento e entre elas o resfriamento. O cálculo do grau de cristalinidade das amostras foi feito utilizando a Equação (8), citada por Abreu (2012):

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde  $\Delta H_m$  corresponde ao coeficiente de entalpia de fusão da amostra (J/g) e  $\Delta H_{100}$  a entalpia de fusão de uma amostra de PVDF puro 100% cristalino, cujo o valor é igual a 104,7 J/g (ABREU, 2012).

#### 4.8. Ensaios acústicos das nanomembranas

Para avaliação do desempenho acústico das nanomembranas de PVDF HFP, as amostras foram cortadas em círculos com diâmetro de 25 mm, de forma a obter de 3 a 10 camadas de nanofibras<sup>1</sup>. Como a espessura das nanomembranas é uma variável importante nos ensaios acústicos, porém muito difícil de ser mensurada, por ser muito pequena, foi realizada uma estimativa da espessura baseada nos parâmetros utilizados na máquina de *electrospinning*. Visto que a folha de alumínio onde a nanomembrana é depositada possui 210 mm de largura e o jato leva 3,36 min para percorrer toda essa seção (velocidade transversal de 62,5 mm/min), estima-se que as nanomembranas são compostas por 36 camadas de nanofibras. Com o valor médio do diâmetro das fibras, temos a espessura de cada camada e, por consequência, conseguimos calcular a espessura total da nanomembranas, multiplicando por 36. Segundo Na

---

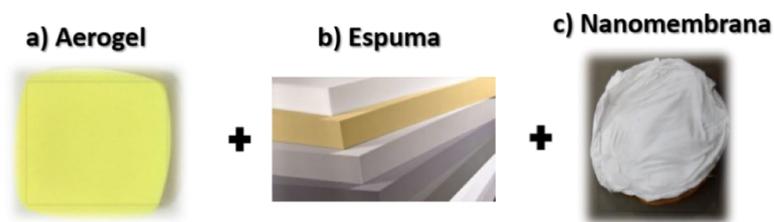
<sup>1</sup> O número de camadas depende da configuração a ser estudada.

et al. (2012) devido à baixa rigidez e pequena espessura das nanomembranas, é necessário utilizar um material de suporte para a realização dos ensaios acústicos. Dentre os diferentes materiais porosos, o aerogel e a espuma de melamina foram selecionados como material suporte, com base na morfologia e rigidez.

O aerogel (P78) foi sintetizado por Ferreira (2020) no SENAI e cedido para essa pesquisa. O método de secagem supercrítica foi empregado para a obtenção do material, utilizando como reagentes o dianidrido 4,4'-Oxidifáltico (ODPA), a diamina 4,4'-isopropilidenodifenil-1,1'-diildioxi)dianilina (BAPP) e o solvente N,N-Dimetilacetamida (DMAc). A espuma de melamina com espessura de 12 mm e 14 mm também foi testada como material suporte, pelas excelentes propriedades acústicas e porosidade elevada. A espuma de melamina empregada em todos os testes acústicos foi a Basotect® UF, produzida pela BASF (2020). O aerogel é um material sólido poroso, que demonstra ótimo desempenho quanto a isolamento térmica e apresenta uma porosidade em torno de 95%.

Um primeiro grupo de teste, constituído por diferentes combinações de aerogel, nanomembranas de PVDF HFP e espuma de melamina foi feito para compreender as propriedades acústicas das nanomembranas e a influência do material de suporte, conforme mostrado na Figura 38. Para proceder a análise exploratória, foram avaliadas 4 configurações: somente aerogel, aerogel + nanomembranas, somente espuma de melamina, espuma + nanomembranas (Tabela 3).

Figura 38 – Grupo 1: Aerogel + Espuma + Nanomembrana



Fonte: (a) Ferreira (2020), (b) BASF (2020), (c) elaborado pela autora

Tabela 3 – Grupo 1 empregado para uma análise exploratória das propriedades acústicas

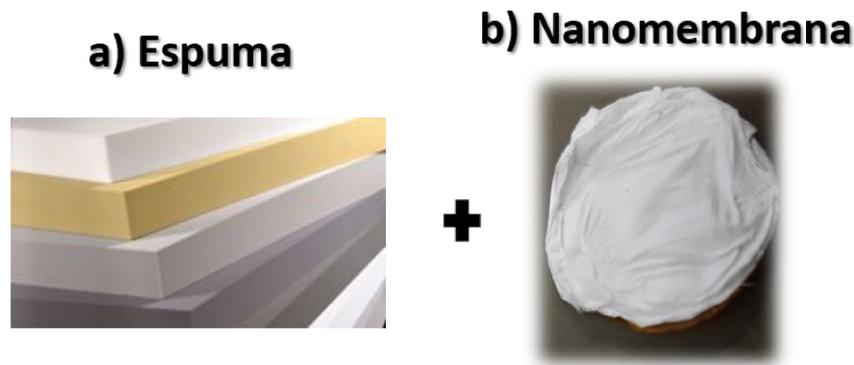
<b>Grupo</b>	<b>Identificação</b>	<b>Amostra</b>
01	(P78)	Aerogel
	(P78 + 3C)	Aerogel + 3 camadas nanomembranas CNT + SDBS
	(P78 + 6C)	Aerogel + 6 camadas nanomembranas CNT + SDBS
	(P78 + 10C)	Aerogel + 10 camadas nanomembranas CNT + SDBS
	(P78 + 8B)	Aerogel + 8 camadas nanomembranas pura
	(P78 + 8B + 10C)	Aerogel + 10 camadas nanomembranas CNT+ SDBS + 8 camadas nanomembranas pura
	(Melamina 1)	Espuma de melamina 12 mm
	(Melamina 1 + 8B + 10C)	Espuma de melamina 12 mm + 10 camadas nanomembranas CNT+ SDBS + 8 camadas nanomembranas pura
	(Melamina 2)	Espuma de melamina 14 mm
	(Melamina 2 + 8B + 10C)	Espuma de melamina 14 mm + 10 camadas nanomembranas CNT+ SDBS + 8 camadas nanomembranas pura

Fonte: Elaborado pela autora

Das diferentes combinações testadas neste primeiro grupo, a que apresentou melhor desempenho acústico foi a associação de espuma de melamina + nanomembranas. Além disso, não foi observado melhoria no desempenho ao usar a espuma de 14 mm ao invés de 12 mm. Então, foi criado um segundo grupo, conforme mostrado na Figura 39, com amostras constituídas de espuma de melamina 12 mm e nanomembranas, de forma a encontrar a melhor

associação entre elas. Nesse segundo grupo, as nanomembranas de PVDF HFP foram associadas em séries a espumas de melamina, conforme descrito na Tabela 4.

Figura 39 – Grupo 2: Espuma + Nanomembrana



Fonte: (a) BASF (2020), (b) elaborada pela autora

Tabela 4 – Grupo 2 de amostras para análise do desempenho acústico.

<b>Grupo</b>	<b>AMOSTRA</b>
02	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP Puro
	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP 0,15% CNT
	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP 0,15% CNT + SDBS
	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP 0,30% CNT
	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP 0,30% CNT + SDBS
	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP 0,60% CNT
	Melamina 1+ Nanomembrana de PVDF HFP 0,60% CNT+ SDBS
	Melamina 1

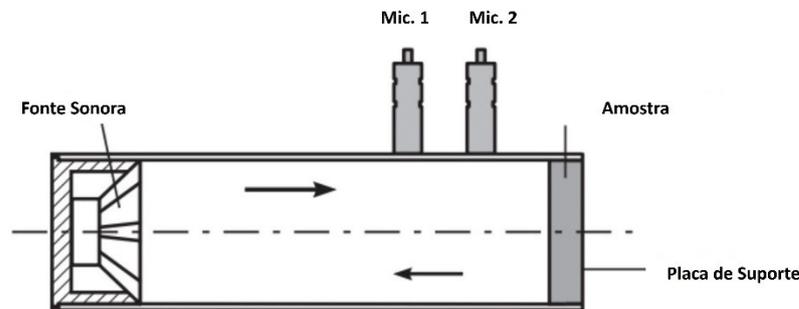
Fonte: Elaborado pela autora

Neste estudo, partiu-se da hipótese de que as nanomembranas de PVDF HFP em série com os materiais suporte pudessem agir como um ressonador de Helmholtz. Foram realizados os ensaios não destrutivos de impedância acústica, resistividade ao fluxo de ar e um modelamento matemático para testar essa hipótese.

#### 4.8.1. Caracterização acústica: Determinação do coeficiente de absorção sonora

Foi realizado um ensaio não destrutivo de absorção acústica, segundo a norma ASTM C384, na qual determinou-se o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) sonora através do teste de impedância. Na Figura 40 é mostrado um esquema ilustrativo do sistema de medição empregado. Os coeficientes de absorção foram medidos na faixa de frequência de 200Hz a 6400Hz. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Vibrações e Acústica da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis.

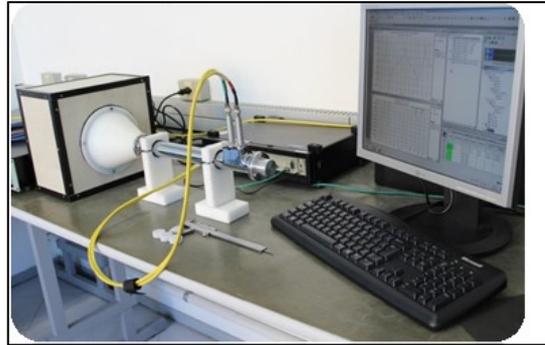
Figura 40- Esquema ilustrativo do sistema de medição do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) sonora, proposto pela norma ASTM C384.



Fonte: Adaptado de Brüel&Kjær (2019).

Na Figura 41 é mostrado o tubo de impedância empregado para a realização das análises. A amostra foi fixada a uma das extremidades do tubo e na outra extremidade posicionou-se um alto falante previamente conectado a um gerador de sinais senoidais e a um amplificador, de modo a produzir ondas planas no interior do tubo. Os microfones posicionados perpendicularmente à parede do tubo captam a pressão sonora em dois pontos distintos. Os sinais obtidos pelos microfones foram processados por um analisador digital de frequência e posteriormente tratados em um programa computacional específico para se determinar a curva de absorção acústica do material, em função da frequência.

Figura 41 - Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios acústicos, segundo a norma ASTM C384.

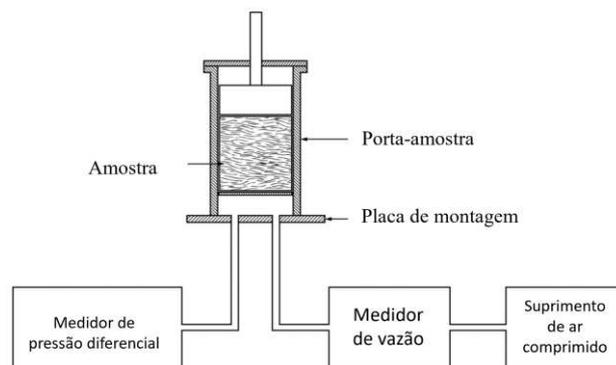


Fonte: Elaborado pela autora

#### 4.8.2. Caracterização acústica: Determinação da resistividade ao fluxo de ar

As propriedades de absorção de som de um material podem ser determinadas pela resistência específica ao fluxo de ar. Segundo a norma ASTM C522, o teste pode ser utilizado para a medição de valores de resistência específica ao fluxo de ar variando de 100 a 10.000 (Pa·s/m), com velocidades lineares de fluxo de ar variando de 0,5 a 50 mm/s e diferenças de pressão ao longo da amostra variando de 0,1 a 250 Pa. Na Figura 42 é mostrado um esquema ilustrativo do sistema utilizado para a medição da resistividade.

Figura 42 – Esquema ilustrativo do sistema de medição da resistividade, proposto pela norma ASTM C 522



Fonte: Adaptado de ASTM C 522 (2009)

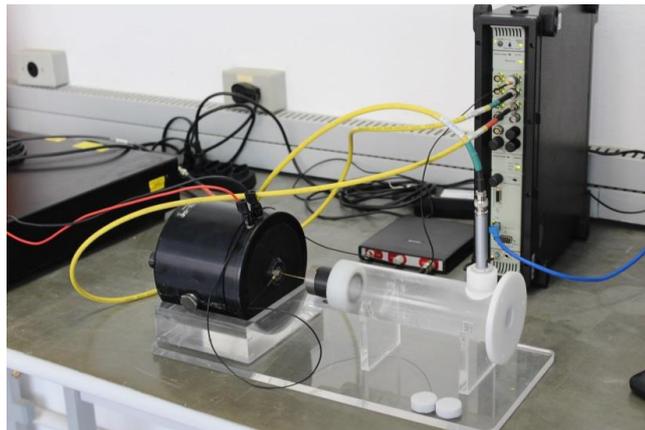
A diferença de pressão através da amostra e a vazão foram determinadas a partir de um manômetro digital e de um medidor de vazão. Iniciou-se os ensaios com uma velocidade de fluxo de ar bem abaixo de 50 mm/s. Realizou-se várias medições no regime linear, usando uma taxa de fluxo de ar cada vez maior e posteriormente foi feita a média destas medições. As medições no qual os valores de resistência ao fluxo tiverem diferença maior que 5 % em relação

à média foram ser desconsideradas. Segundo Giesbrecht (2007) o limite máximo do escoamento é o ponto onde o fluxo de ar através da amostra da maioria dos materiais porosos está na completa ou parcial transição entre escoamento laminar para turbulento. Foi feito o ensaio de três amostras de cada nanomembranas, sob a mesma condição de montagem. Após as medições a resistência ao fluxo pode ser determinada pela Equação (9):

$$r = \frac{SP}{U} \quad \text{Equação (9)}$$

Onde  $r$  é a resistência ao fluxo (rayls),  $P$  a diferença de pressão (Pa),  $U$  é a vazão volumétrica do fluxo de ar ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) e  $S$  é a área da sessão do tubo ( $\text{m}^2$ ). Os ensaios também foram feitos no Laboratório de Vibrações e Acústica da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, utilizando o equipamento apresentado na Figura 43.

Figura 43 - Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios acústicos, segundo a norma ASTM C522



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.8.3. Modelo matemático para a caracterização da absorção acústica das nanomembranas

Diversos fenômenos aeroacústicos podem ser melhor compreendidos a partir da modelagem numérica. Neste processo, a determinação de parâmetros físicos, como a resistividade do fluxo de ar, porosidade, densidade do ar, velocidade do som no ar e morfologia do material devem ser considerados. Neste trabalho, nanomembranas de PVDF HFP foram associadas a materiais celulares de suporte (aerogel e espumas de melamina) para o isolamento acústico. Já que a combinação nanomembranas + material suporte é formada por diferentes materiais, os modelos matemáticos devem ser capazes de descrever individualmente cada material.

A resistividade do fluxo de ar é um parâmetro resultante da formação de uma camada limite viscosa à medida que o fluido se desloca no interior dos poros, empregada para descrever o comportamento acústico de materiais porosos. A medição da resistividade ao fluxo em materiais acústicos é padronizada pela norma ASTM C 522 e pode ser feita utilizando dois métodos: direto e alternada. No método direto, a resistividade ao fluxo é determinada a partir da relação entre a vazão de ar escoando pela amostra e a diferença de pressão antes e após a mesma. O segundo método é feito utilizando uma amostra com resistência ao fluxo conhecida em série com a amostra testada. A resistência ao escoamento de uma das duas amostras é conhecida e o escoamento nas duas é o mesmo, uma vez que estão associadas em série, sendo possível então determinar a resistência ao fluxo da amostra de teste (DRAGONETTI et al., 2011; GIESBRECHT 2007). Segundo Horoshenkov et al (2018), os materiais de fibra acústica apresentam porosidade superior a 80%. Assim, o modelo de Langmuir baseado em forças de arrasto pode ser empregado para prever a resistividade do fluxo de ar. Segundo Hurrell et al. (2021), a resistividade efetiva do fluxo de ar ( $\sigma_e$ ), para a combinação de material suporte e nanomembrana, pode ser calculada pela Equação (10):

$$\sigma_e = \frac{1}{V} \frac{\Delta P_{sm} + \Delta P_{nm}}{h_{sm} + h_{nm}} = \frac{\mu}{k_e} \quad \text{Equação (10)}$$

onde  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do ar ( $18,37 \times 10^{-6}$  Pa.s a  $25^\circ\text{C}$ ),  $k_e$  é a permeabilidade efetiva do material combinado,  $V$  é a velocidade do fluxo de ar,  $\Delta P_{sm}$  e  $\Delta P_{nm}$  são a queda de pressão para o material de suporte e a nanomembrana. Finalmente,  $h = h_{sm} + h_{nm}$  é a espessura total da associação (material de suporte e nanomembrana). De acordo com Pelegrinis et al. (2016), a resistividade do fluxo de ar pode ser descrita pela Equação (11).

$$\sigma = \frac{180\mu(1-\phi^2)}{\phi^3 d^2} \quad \text{Equação (11)}$$

onde ( $\phi$ ) é a porosidade da fibra,  $\mu$  é a viscosidade da dinâmica do ar e  $d$  é o diâmetro da fibra. Porém, segundo Tang e Yan (2020) este modelo não é adequado para materiais em escala micro/nano. Uma alternativa ao modelo de Pelegrinis consiste em uma modificação do modelo proposto por Chevillotte (2012) para materiais porosos/fibras, conforme mostrado na Equação (12),

$$\sigma = \frac{32\mu}{\phi\bar{D}^2} \quad \text{Equação (12)}$$

onde  $(\phi)$  é a porosidade da fibra,  $\mu$  é a viscosidade da dinâmica do ar e  $\bar{D}$  é o diâmetro poroso médio. A resistividade efetiva do fluxo de ar para um material compósito, com base em Hurrel et al. (2021) e na equação de Chevillotte (2012), pode ser definida pela Equação (13)

$$\sigma_e = 32\mu \left[ A \left( \frac{1}{\phi\bar{D}^2} \right)_{nm} + B \left( \frac{1}{\phi\bar{D}^2} \right)_{sm} \right] \quad \text{Equação (13)}$$

onde nm representa a nanomembranas e sm representa o material de suporte. As constantes A e B definem a contribuição individual do material com base em cada espessura, ou seja,  $A=hn_m/h$  e  $B= hsm/h$ .

Como este estudo trabalha com materiais distintos, e com base na afirmação de Hurrel et al. (2021) é possível supor que os modelos acústicos tradicionais, e.g. Delany-Bazley, pode ser aplicado a cada material individual. A equação de Chevillotte (Eq. 12) pode ser usada para prever a resistividade do fluxo de ar e a equação (13) empregada para “decompor” a resistividade efetiva do fluxo de ar medida experimentalmente. Ao aplicar tal estratégia, pode-se identificar a contribuição de cada material individualmente. Para poder implementar tal estratégia, os modelos acústicos tradicionais devem ser identificados para cada classe de material, ou seja, materiais fibrosos, espuma poroelástica e materiais porosos. De acordo com Oliva e Hongisto (2013) modelo Delany-Bazley que pode ser empregado para calcular a constante de propagação de onda complexa e a impedância característica, para uma relação entre a frequência e a resistividade do fluxo de ar menor que  $0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Estas propriedades são críticas para calcular o coeficiente de absorção sonora ( $\alpha$ ) em função da frequência (f). Garai e Pompoli (2005) descreveram, para materiais fibrosos, a constante de propagação de onda complexa ( $\gamma_f$ ) e a impedância característica ( $Z_c$ ) usando as equações de Delany-Bazley (DB) (Equação (14) e (15)) como:

$$\gamma_f = \frac{2\pi f}{c_a} [0,1590X^{-0,5710} + i(1 + 0,121X^{-0,530})] \quad \text{Equação (14)}$$

$$Z_c = C_a \rho_a [1 + 0,0781X^{-0,6230} - i0,074X^{-0,660}] \quad \text{Equação (15)}$$

onde  $C_a$  é a velocidade do som no ar a 20 °C (343 m/s),  $\rho_a$  é a densidade do ar a 20 °C (1,213 kg/m<sup>3</sup>), e  $X$  é uma variável auxiliar definida pela Equação (16) como:

$$X = \frac{\rho_a f}{\sigma} \quad \text{Equação (16)}$$

As espumas de melamina podem ser descritas como materiais celulares, e devem ser modeladas de forma diferente. Um modelo acústico adequado para espumas é o descrito por Jones e Kessissoglou (2015). Os autores definiram a constante de propagação de onda complexa ( $\gamma f$ ) e a impedância característica ( $Z_c$ ), com base no modelo Delany-Bazley –DB, (Equação (17) e (18))

$$\gamma_f = \frac{2\pi f}{c_a} [0,1682X^{-0,5728} + i(1 + 0,12549X^{-0,4657})] \quad \text{Equação (17)}$$

$$Z_c = C_a \rho_a [1 + 0,2814X^{-0,3659} - i0,0974X^{-0,6144}] \quad \text{Equação (18)}$$

Para os materiais porosos, os autores Tang e Yan [30] propõe, com base no modelo de Delany-Bazley – DB, que a constante de propagação de onda complexa ( $\gamma f$ ) e a impedância característica ( $Z_c$ ) podem ser descritas pelas Equações (19) e (20).

$$\gamma_f = \frac{2\pi f}{c_a} [0,1890X^{-0,5950} + i(1 + 0,0978X^{-0,699})] \quad \text{Equação (19)}$$

$$Z_c = C_a \rho_a [1 + 0,0571X^{-0,7540} - i0,0870X^{-0,7320}] \quad \text{Equação (20)}$$

Embora os modelos sejam diferentes, o coeficiente de absorção acústica ( $\alpha$ ) pode ser definido individualmente, para espumas, materiais fibrosos e porosos, usando as Equações (21) e (22)

$$\alpha = 1 - \left| \frac{Z_s - C_a \rho_a}{Z_s + C_a \rho_a} \right|^2 \quad \text{Equação (21)}$$

$$Z_s = Z_c \cos(y_f h_s) \quad \text{Equação (22)}$$

onde  $h_s$  é a espessura do material, seja para espuma poroelástica ou materiais porosos de materiais fibrosos. De acordo com Kalinova (2011), para as nanomembranas também é preciso considerar a frequência de ressonância. Como as nanomembranas são estruturas finas e porosas, a pressão sonora incidente nas superfícies do absorvedor de som induz vibrações na nanomembrana como um todo. A frequência ressonante é definida pela massa total, sua distribuição espacial e suas condições de contorno. Apesar da Equação (20) prever o coeficiente de absorção sonora, as frequências ressonantes não são consideradas nos modelos acústicos descritos anteriormente. Portanto, é necessária uma modificação desse coeficiente. As frequências sonoras podem alterar a resposta acústica geral do composto formado pelas nanomembranas + material suporte, pois os dois materiais podem vibrar em frequências diferentes. Além disso, conforme descrito por Mohrova e Kalinova (2012), a combinação de nanomembranas e materiais celulares de suporte (por exemplo, materiais porosos/aerogel ou espuma poroelástica/espuma de melamina) podem atuar como ressonadores de Helmholtz. Neste caso, o pescoço de Helmholtz é representado pela nanomembrana enquanto a cavidade é definida como o suporte de materiais porosos celulares. De acordo com Kalinova (2018), a frequência de ressonância ( $f_H$ ) pode ser calculado utilizando a Equação (23):

$$f_H = \frac{c_a}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{LV}} \quad \text{Equação (23)}$$

onde  $V$  é o volume da cavidade (no nosso caso, a cavidade do material de suporte/volume poroso),  $S$  é a área do colo (área porosa da nanomembrana) e  $L$  é o comprimento efetivo do colo de Helmholtz. Wang et al. (2019) propõe para determinar o comprimento efetivo do pescoço de Helmholtz a Equação (24):

$$L = l + 0,96\sqrt{A_0} \quad \text{Equação (24)}$$

onde  $l$  é a espessura da nanomembrana e  $A_0$  é a área da seção transversal da área média porosa das nanomembranas. Segundo Komkin et al. (2017), o valor pico/máximo do coeficiente de absorção do ressonador de Helmholtz é observado em sua frequência natural. O coeficiente refletivo ( $\beta$ ) com a perda por atrito dentro do ressonador, que tem seu pico ( $\sim +1,0$ ) na

frequência natural do ressonador. Portanto, é possível prever o pico do coeficiente de absorção no pico do coeficiente refletivo. Matematicamente, temos a Equação (25):

$$\beta_{peak} = \frac{[Re(Z_c f_H) - 1]}{[Re(Z_c f_H) + 1]} \quad \text{Equação (25)}$$

onde  $Re(Z_c, f_H)$  é a parte real da impedância característica do suporte do material na frequência de ressonância de Helmholtz. Com base nas hipóteses desenvolvidas por Kalinova (2018) e na análise feita por Komkin et al. (2017), o coeficiente de absorção sonora efetivo ( $\alpha_e$ ) pode ser reformulado como,

$$\alpha_{peak} = \beta_{peak} \quad \text{Equação (26)}$$

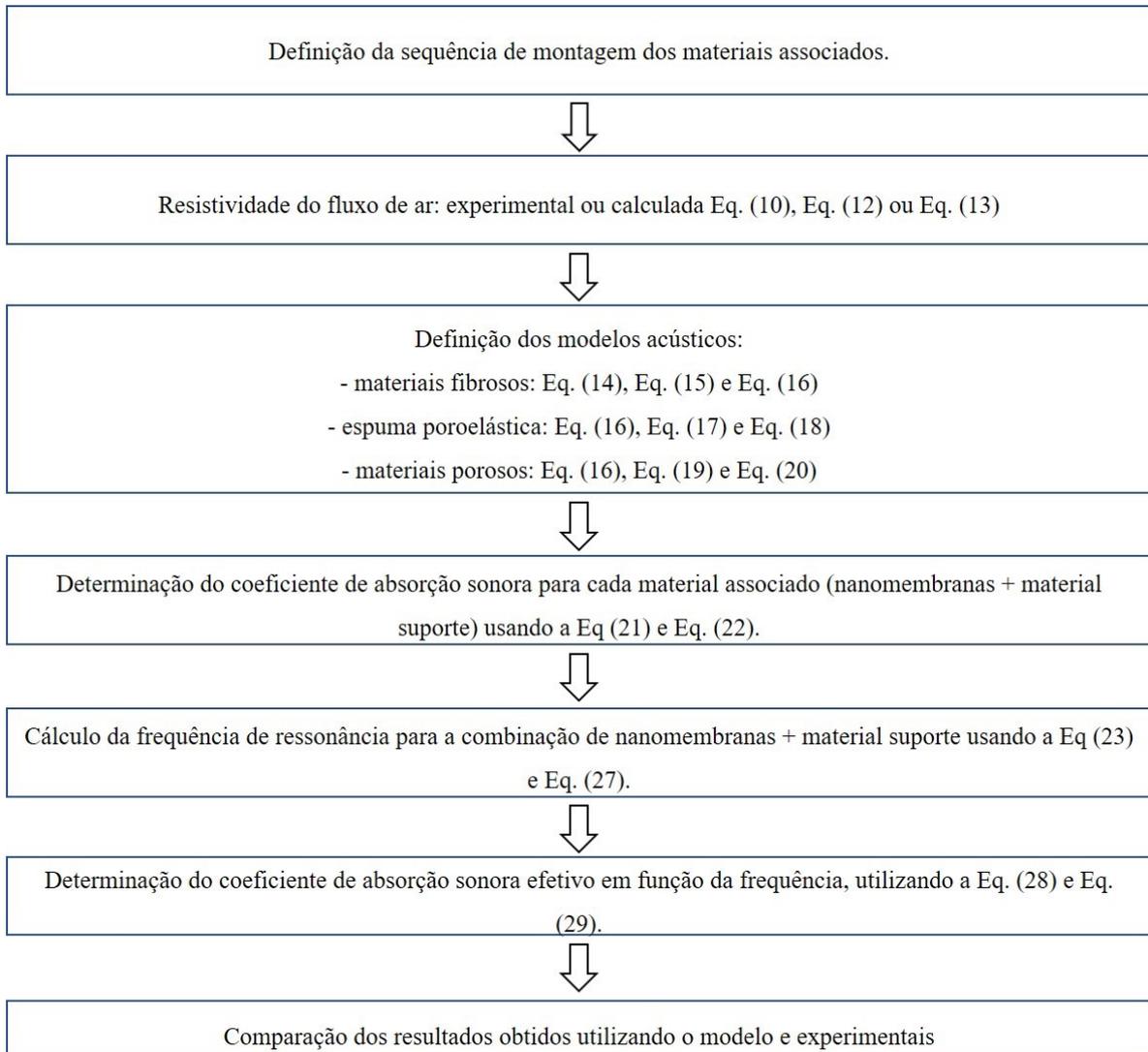
$$\Delta_\alpha = \alpha_{peak} - \alpha_{f_H^*} \quad \text{Equação (27)}$$

$$se f \leq f_H^* \therefore \alpha_e = \left[ \alpha + \Delta_\alpha \left( \frac{f}{f_H^*} \right) \right] \quad \text{Equação (28)}$$

$$se f > f_H^* \therefore \alpha_e = \left[ \alpha + \Delta_\alpha \left( \frac{f_H^*}{f} \right) + (1 - \Delta_\alpha) \right] \quad \text{Equação (29)}$$

Neste modelo, assume-se que a frequência de ressonância como frequência de pico é  $\alpha \rightarrow 1$ . De posse dos valores de porosidade, espessuras e frequências, as equações foram implementadas em um script no software MATLAB e os coeficientes de absorção sonora foram calculados. Os dados obtidos foram tratados no Origin e comparados com os valores experimentais. Na Figura 44 é mostrado o fluxograma contendo as etapas para a implementação do modelo matemático.

Figura 44 - Fluxograma da sequência de etapas para a implementação do modelo matemático



Fonte: Elaborado pela autora

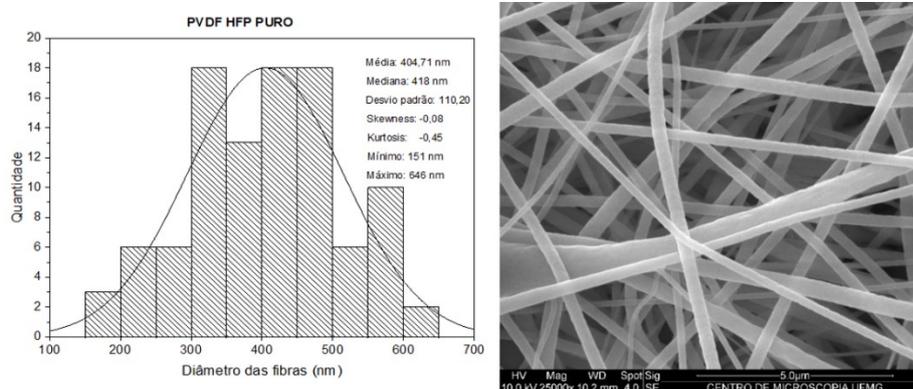
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização Morfológica

#### 5.1.1. Diâmetro das fibras

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para calcular o diâmetro médio das fibras e o diâmetro de Feret. O diâmetro médio das fibras foi medido a partir das imagens com magnitude de 5.000X obtidas por MEV. Para cada imagem realizou-se 50 medições e como a distribuição do diâmetro das fibras não segue uma distribuição normal, foi feito o tratamento estatístico, utilizando o software Origin. Na Figura 45 pode ser visto o histograma e a imagem obtida por MEV das fibras de PVDF HFP Puro. O diâmetro médio das fibras foi de  $404,71 \pm 110,20$  nm e nota-se a presença de poucos *beads*, o que sugere uma distribuição homogênea das fibras. Foram produzidos nanofios maiores quando comparados aos resultados obtidos por Xiao et al. (2022), na síntese de nanofibras de PVA/PVDF HFP. No entanto, era esperado que a nanomembrana produzida neste estudo contendo apenas o polímero PVDF HFP tivesse um diâmetro maior, pela viscosidade e tensão superficial da solução ser menor. Além disso, os parâmetros de *electrospinning* utilizados como a vazão e a tensão foram diferentes, o que permite uma comparação apenas qualitativa dos dois materiais.

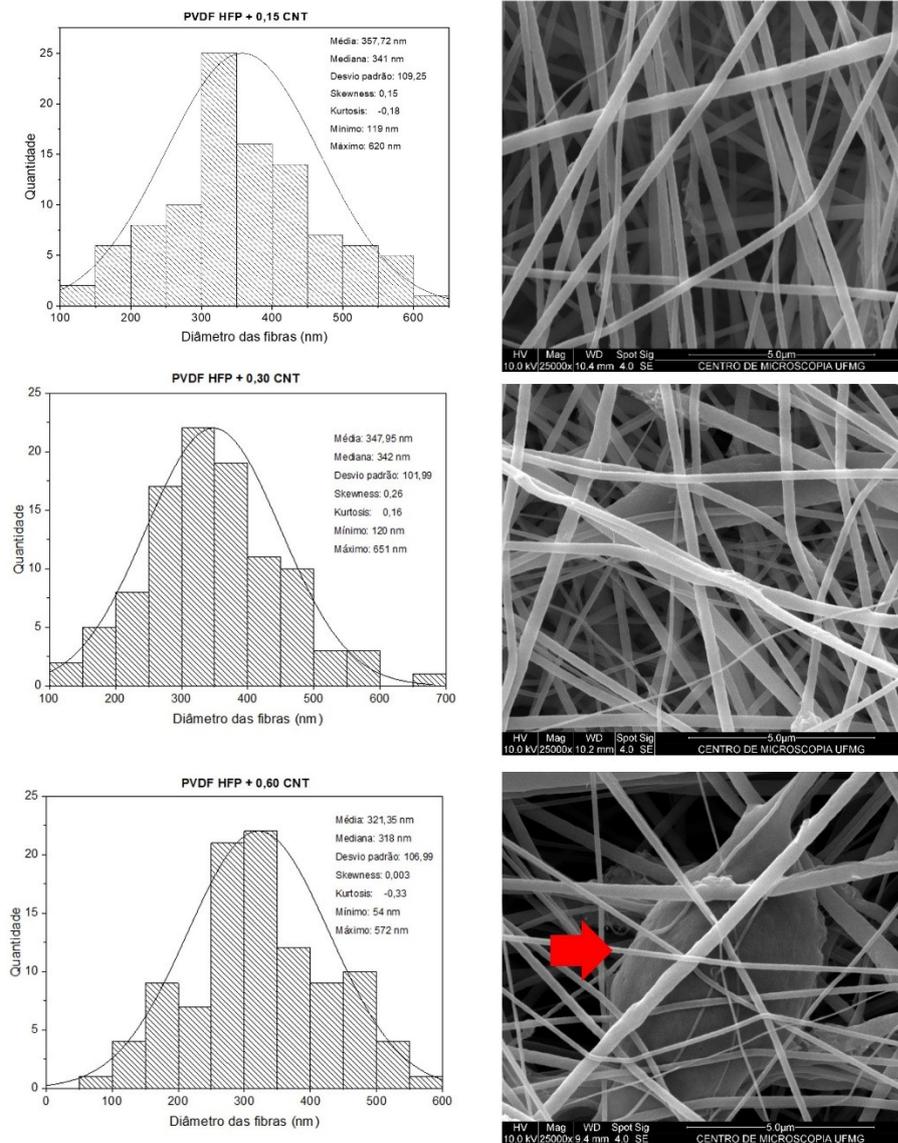
Figura 45 - (a) Histograma da nanomembrana PVDF HFP Puro, (b) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP Puro



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 46 é mostrado os histogramas das nanomembranas dopadas com nanotubos de carbono não funcionalizados. A adição inicial de nanotubo garantiu uma redução significativa no diâmetro das fibras, bem como no desvio padrão, garantindo uma distribuição mais uniforme das diversas medidas de diâmetro. O posterior incremento da concentração de nanotubo de carbono reduziu ainda mais o diâmetro médio das fibras. À medida em que aumentamos a concentração de CNT não funcionalizado, o diâmetro das fibras diminui em até 20,6%, com a dopagem de 0,60 % de CNT. Segundo Menezes (2017), a diminuição do diâmetro da fibra ocorre devido ao aumento da condutividade elétrica da solução. Han et al (2019) explica que esse aumento da condutividade elétrica está associado ao aumento das forças de tração durante o processo de estiramento dos fios, gerando como resultado pequenos diâmetros de fibra. A dopagem das fibras com nanotubo de carbono também aumenta a tensão superficial da solução e promove um aumento na densidade de carga do jato no processo de eletrofiação, que causa a diminuição do diâmetro do nanofio (LIU et al., 2013). No entanto, ao utilizar altas concentrações de nanotubo de carbono, a dispersão das nanoestruturas na solução polimérica não ocorre de forma homogênea, ocasionando uma descontinuidade do fluxo durante o processo de *electrospinning* e consequente formação de aglomerados e *beads* nas nanomembranas. O aparecimento de *beads* também pode ter sido ocasionado pela aglomeração dos nanotubos de carbono promover uma variação da condutividade elétrica da solução, criando uma instabilidade do jato durante o processo de *electrospinning*.

Figura 46 - (a) Histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,15% CNT, (b) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,15% CNT, (c) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,30% CNT, (d) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,30% CNT, (e) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,60% CNT, (f) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,60% CNT.



Fonte: Elaborado pela autora.

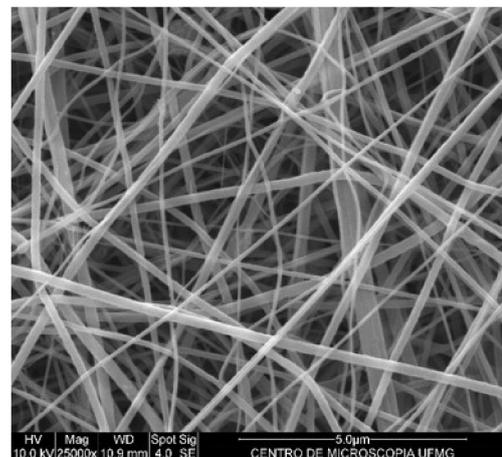
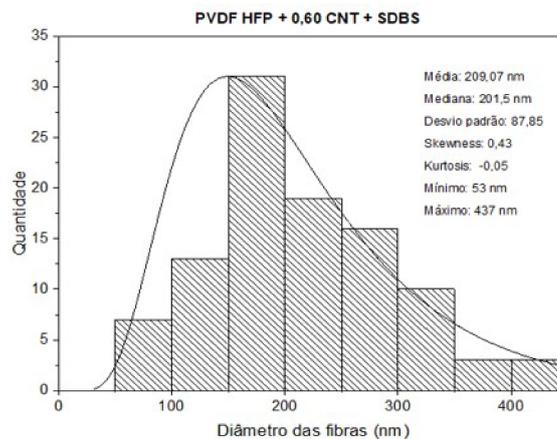
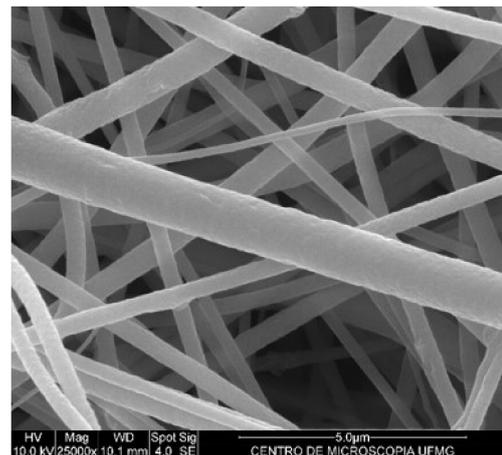
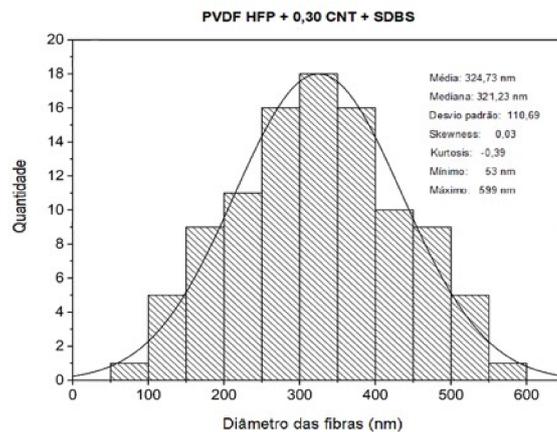
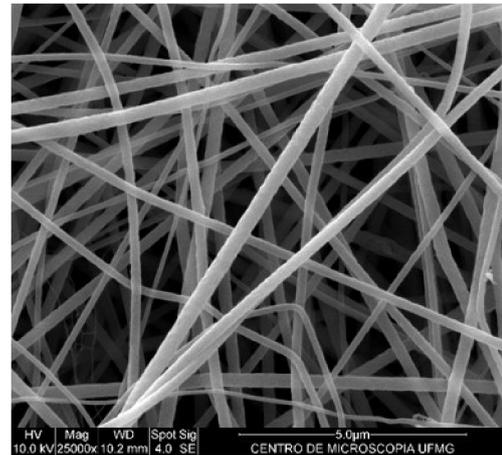
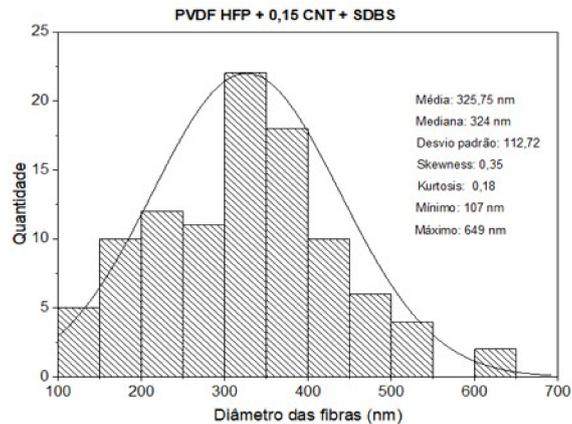
Da mesma forma que foi observado para as amostras com nanotubo de carbono não funcionalizado, o incremento da concentração de nanotubos funcionalizados também gerou uma redução no diâmetro das fibras em até 48,35% com a dopagem de 0,60CNT. Observa-se que a funcionalização dos nanotubos gerou um resultado de diâmetro ainda menor, quando comparado ao não funcionalizado, o que pode ser atribuído a um maior estiramento do fio durante o processo de *electrospinning*. Segundo Menezes a adição do surfactante produz uma dispersão aquosa de nanotubo na solução polimérica, gerando um fluxo mais estável e nanofios

mais homogêneos. Quando comparamos as fibras não funcionalizadas com fibras funcionalizadas, é possível verificar a redução de diâmetro de 5% para a dopagem com baixas concentrações (0,15%) e uma redução de 34,9% para a dopagem com altas concentrações de nanotubo de carbono (0,60%). Foi possível notar, no entanto, que a funcionalização dos nanotubos de carbono com o surfactante SDBS permitiu a formação de fibras mais uniformes, conforme pode ser visto pela Figura 47 com diâmetros menores e com menor quantidade de *beads*<sup>2</sup> quando comparado as fibras dopadas com nanotubo não funcionalizado.

---

<sup>2</sup> *Beads* são defeitos indesejáveis nas fibras, cujo aparecimento resulta em diâmetros não homogêneos.

Figura 47 - (a) Histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,15% CNT + SDBS, (b) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,15% CNT + SDBS, (c) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,30% CNT + SDBS, (d) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,30% CNT + SDBS (e) histograma da nanomembrana PVDF HFP + 0,60% CNT + SDBS, (f) imagem obtida por MEV das fibras PVDF HFP + 0,60% CNT + SDBS.



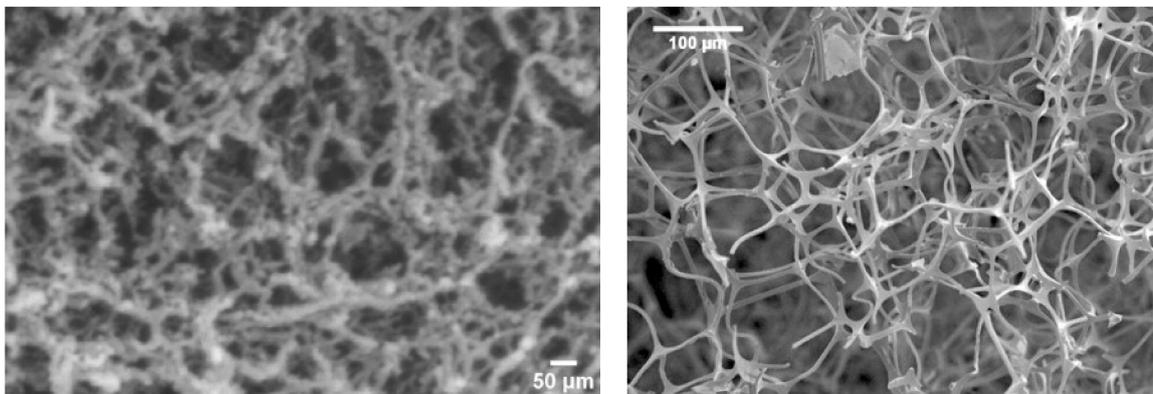
Fonte: Elaborado pela autora.

A distribuição geral das fibras parece ser homogênea, pois em todos os casos, a distribuição da fibra está próxima de uma distribuição normal com assimetria variando de -0,08 a 0,43,

enquanto o fator de Kurtosis variou de -0,45 a 0,16, uma indicação de uma cauda leve de distribuição normal. Percebeu-se que houve a formação de nanomembranas com diferentes morfologias, e que o incremento de nanotubo de carbono produziu fibras mais finas, devido ao aumento da condutividade elétrica da solução. A esta hipótese deve-se acrescentar um segundo fenômeno, o efeito surfactante (SDBS). A adição de SDBS diminui a tensão superficial, o que diminui as forças de atrito entre a solução e as paredes internas da agulha. A combinação de menor resistência ao atrito e o aumento das forças elétricas na solução polimérica promoveu um aumento na força efetiva de tração. Este aumento trouxe como consequência um aumento no estiramento das fibras, o que levou a uma diminuição do diâmetro total da fibra.

A imagem obtida por MEV da espuma de melamina e do aerogel são mostrados na Figura 48. Para a espuma de melamina o diâmetro médio da fibra é da ordem de microm ( $\sim 5,0 \mu\text{m}$ ), o tamanho médio dos poros de  $84,97 \pm 14,55 \mu\text{m}$ , enquanto a porosidade é em torno de 97% (0,97). Estas características morfológicas parecem ser adequadas para permitir que a espuma de melamina atue como cavidade para o ressonador de Helmholtz e as nanomembranas como pescoço ressonador de Helmholtz. Embora a porosidade do aerogel seja alta ( $\sim 95\%$ ), a relação entre o tamanho médio poroso ( $77,06 \pm 12,71 \mu\text{m}$ ) e a espessura da parede ( $30,34 \pm 11,37 \mu\text{m}$ ) é pequena, uma indicação de um material rígido. A morfologia não uniforme pode resultar em variações das propriedades acústicas em diferentes frequências e o pequeno tamanho poroso/espessura da parede espessa pode levar a uma alta resistividade do fluxo de ar, pois as ondas sonoras têm mais “barreiras” para passar. Tais observações preliminares serão analisadas cuidadosamente nos ensaios experimentais acústicos e no modelo numérico.

Figura 48 - (a) Imagem obtida por MEV do aerogel (b) imagem obtida por MEV da espuma de melamina

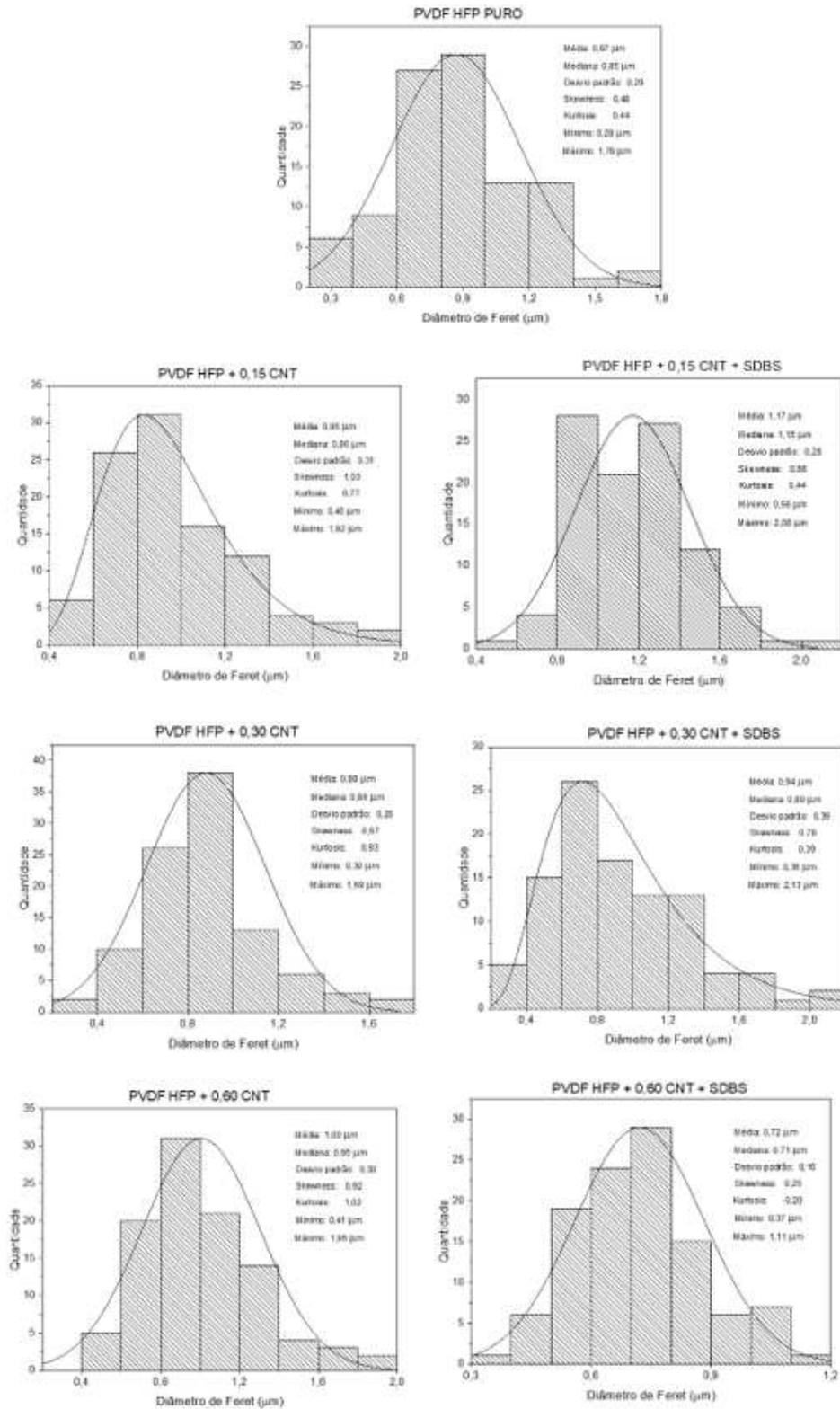


Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.1.2. Porosidade

Na Figura 49 é mostrado o histograma das nanomembranas, com os diâmetros de Feret. Ao analisar o tamanho dos poros das nanomembranas de PVDF produzidas foi observado uma distribuição quase normal para todas as amostras. A assimetria variou de 0,48 a 1,03, enquanto o fator Kurtosis -0,20 a 1,02. Observe que o fator Kurtosis pequeno para a maioria das amostras pode ser interpretado como a falta de outliers (cauda leve de distribuição normal). O tamanho médio dos poros na escala micrométrica para as nanomembranas de PVDF HFP dopadas com nanotubo de carbono não funcionalizado é  $2,16 \pm 0,67 \mu\text{m}$  e para o grupo de nanomembranas de PVDF HFP + CNT + SDBS o tamanho médio dos poros é de  $2,35 \pm 0,72 \mu\text{m}$ . Segundo Kalinova (2011), os grandes tamanhos porosos permitem que o fluxo de ar passe por ele com menor perda de energia.

Figura 49 – Histogramas dos diâmetros de Feret para as nanomembranas de PVDF



Fonte: Elaborado pela autora.

A porosidade foi estimada utilizando um porosímetro disponível no Laboratório de Vibrações e Acústica, da Universidade Federal de Santa Catarina. É possível observar a partir dos dados

da Tabela 5 que as nanomembranas apresentam uma porosidade média ( $\phi$ ) em torno de 91%. Os pesquisadores Kino e Ueno (2007) apontam uma dependência entre mudanças morfológicas, em micro e macroescalas, e as propriedades acústicas. Os parâmetros como diâmetro da fibra, porosidade e espessura da amostra, têm influência direta não apenas no pico do coeficiente de absorção sonora ( $\alpha$ ), mas também na frequência correspondente. Um aumento na porosidade leva a um alto  $\alpha$ , enquanto um aumento no diâmetro da fibra tem um efeito oposto na frequência. Portanto, as nanomembranas preparadas por *electrospinning* podem ser um material potencial para a redução de ruídos.

Tabela 5 - Resultados obtidos para o diâmetro das fibras, diâmetro dos poros e porosidade

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro das fibras [nm]</b>	<b>Diâmetro dos poros [<math>\mu</math>m]</b>	<b>Porosidade [%]</b>
PVDF HFP Puro	404,71 $\pm$ 110,20	0,87 $\pm$ 0,29	89
PVDF HFP + 0,15 CNT	357,72 $\pm$ 109,25	0,95 $\pm$ 0,31	91
PVDF HFP + 0,15 CNT + SDBS	325,75 $\pm$ 112,72	1,16 $\pm$ 0,29	91
PVDF HFP + 0,30 CNT	347,95 $\pm$ 110,99	0,88 $\pm$ 0,26	90
PVDF HFP + 0,30 CNT + SDBS	324,73 $\pm$ 110,69	0,94 $\pm$ 0,39	90
PVDF HFP + 0,60 CNT	321,35 $\pm$ 106,99	1,01 $\pm$ 0,30	91
PVDF HFP + 0,60 CNT + SDBS	209,07 $\pm$ 87,85	0,72 $\pm$ 0,16	90

Fonte: Elaborado pela autora

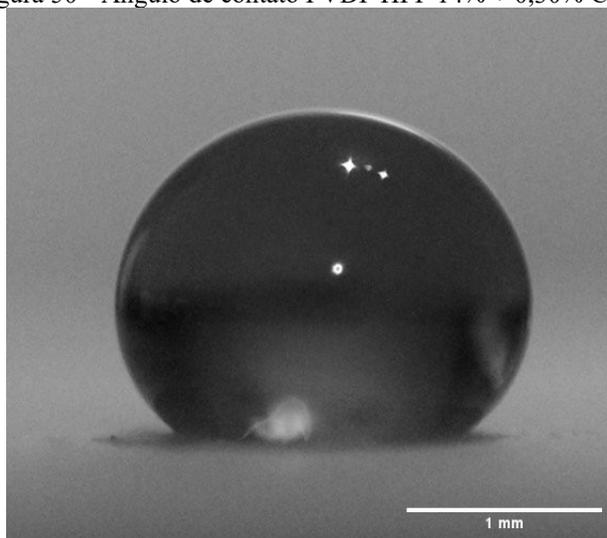
## 5.2. Caracterização da hidrofobicidade das nanomembranas

Concluída a análise morfológica, o próximo passo é a caracterização hidrofóbica. Para avaliar a capacidade hidrofóbica das nanomembranas, aplicou-se uma gota d'água na superfície das fibras e mediu o ângulo de contato formado. Os materiais podem ser classificados como hidrofílicos, hidrofóbicos ou superhidrofóbicos. Segundo Furmidge (1962) os materiais hidrofílicos são aqueles que apresentam um ângulo de contato menor que 90°C ( $CA < 90^\circ$ ) e os hidrofóbicos são os materiais que apresentam um ângulo de contato com a gota d'água maior que 90° e menor que 150° ( $CA \text{ entre } 90^\circ < \theta < 150^\circ$ ). Os materiais que apresentam um ângulo

de contato (CA) igual ou superior a  $150^\circ$  são classificados como superhidrofóbicos e podem repelir a gotícula de água completamente (ZHAI et al., 2004).

Na Figura 50 é mostrado a imagem obtida durante a medição do ângulo de contato para a nanomembrana de PVDF HFP dopada com 30% de nanotubo de carbono não funcionalizado. O ângulo de contato obtido foi de  $157,68^\circ$ , o que indica um caráter superhidrofóbico gerado pelo aumento da porosidade das fibras e pela rugosidade superficial adequada (YOSHIMITSU et al., 2002). Como a maioria das nanomembranas de PVDF HFP apresentaram um caráter hidrofóbico, sugere-se que a técnica de *electrospinning* e a baixa energia superficial do PVDF promoveram um maior ângulo de contato da superfície das nanomembranas com a molécula de água (MENEZES, 2017).

Figura 50 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,30% CNT.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 6 são apresentados os ângulos de contato (CA) obtidos para as nanomembranas de PVDF HFP. Os resultados apontam um aumento do caráter hidrofóbico para as nanomembranas dopadas com nanotubo de carbono não funcionalizado e um potencial de aplicação desse material em cabine de aviões onde há um acúmulo de água indesejável. Segundo Oliveira (2015), o comportamento hidrofóbico das nanomembranas de PVDF são provenientes da rugosidade do material e pela formação de ligações C-F na superfície, conferindo ao material polimérico à insolubilidade, e dependendo do grau de hidrofobicidade, até mesmo a capacidade de repelir completamente as moléculas de água. Houve uma diminuição nos índices de hidrofobicidade para as nanomembranas dopadas com CNT funcionalizado, sugerindo que o surfactante SDBS aumenta o caráter hidrofílico das fibras,

possivelmente por ele possuir grupos polares na sua composição e apresentar um caráter iônico. Para a nanomembrana PVdF HFP 0,60% CNT + SDBS o ângulo de contato obtido foi de 40,40°, o que indica um caráter hidrofílico. Possivelmente isso ocorreu devido à presença de aglomerados nas fibras diminuïrem a quantidade de ar aprisionado entre os vazios das fibras, capaz de suportar a gota d'água (MENEZES, 2017).

Tabela 6 - Ângulo de contato para as amostras de PVdF HFP

<b>Amostras</b>	<b>Ângulo de Contato (°)</b>
PVdF HFP Puro	124,76
PVdF HFP 0,15% CNT	134,21
PVdF HFP 0,15% CNT + SDBS	126,17
PVdF HFP 0,30% CNT	157,68
PVdF HFP 0,30% CNT + SDBS	111,02
PVdF HFP 0,60% CNT	148,74
PVdF HFP 0,60% CNT + SDBS	40,40

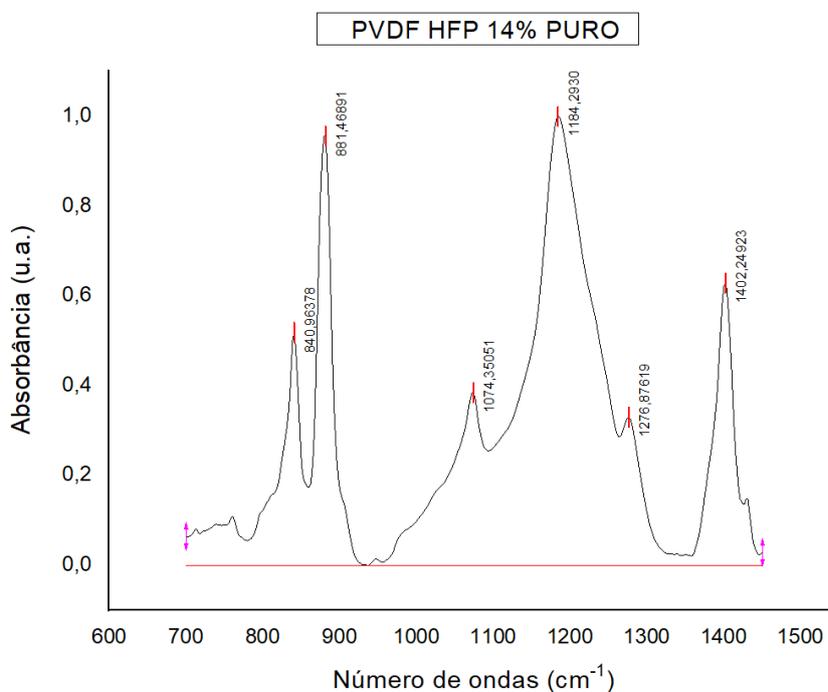
Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Neste trabalho, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, foi a principal técnica utilizada para analisar as fases cristalinas presentes nas nanomembranas e para avaliar a porcentagem de fase  $\beta$  em cada amostra. Segundo Braga (2015) a técnica de FTIR permite mensurar a absorção de radiação infravermelha por uma amostra em função do comprimento de onda. Uma vez que as condições de preparo do filme influenciam diretamente na cristalização, algumas amostras podem apresentar maior quantidade de fase cristalina. A análise qualitativa dos espectros permitiu identificar a fase amorfa do copolímero PVdF HFP em todas as amostras, cuja banda de absorção característica no infravermelho encontra-se em torno de  $1402\text{ cm}^{-1}$ , referentes à ligação C-F (NASCIMENTO, 2015). A ausência de bandas características da fase  $\alpha$  em todas as nanomembranas permite inferir que o estiramento da solução polimérica no *electrospinning* foi forte o suficiente para favorecer a transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . No espectro da nanomembranas de PVdF HFP Puro, mostrado na Figura 51, é

possível observar além da fase amorfa, as bandas de absorção em 840, 1074 e 1276, características da fase  $\beta$ .

Figura 51 - FTIR da nanomembrana PVDF HFP Puro.



Fonte: Elaborado pela autora.

As bandas em  $840\text{ cm}^{-1}$  característica da fase  $\beta$  estão presentes no espectro de todas as amostras. Vale pontuar que a opinião de alguns autores diverge sobre quais são as bandas características de cada fase cristalina do PVDF. Segundo Gregorio (2006) tal dificuldade é proveniente das bandas aparecem em números de onda muito próximas, não podendo ser distinguidas facilmente. O autor ainda ressalta que alguns pesquisadores confundem a temperatura de fusão de cada fase. Martins et al. (2014) acrescenta que a quantificação das fases  $\beta$  e  $\gamma$  a partir desta técnica pode ser difícil, devido a conformação da cadeia polimérica das duas fases ser semelhante e gerar algumas bandas de absorção em comum. Alguns autores classificam a banda em  $840\text{ cm}^{-1}$  como uma característica da fase  $\beta$ , outros como da fase  $\gamma$ . Atualmente considera-se que a banda em  $840\text{ cm}^{-1}$  é características de ambos os polimorfos, porém é uma banda forte apenas para a fase  $\beta$  (MARTINS et al., 2014).

Utilizando o Software Origin foi possível quantificar a presença de fase  $\beta$  em cada amostra. Assumindo que a absorção de FTIR segue a lei de Lambert Beer, utilizou-se os valores de absorbância em  $766\text{ cm}^{-1}$  referente a fase  $\alpha$  e  $840\text{ cm}^{-1}$  característico de fase  $\beta$ , para determinar

o teor de fase  $\beta$  na fase cristalina. A porcentagem de fase  $\beta$  obtida para as amostras de PVDF HFP produzidas é apresentada na Tabela 7.

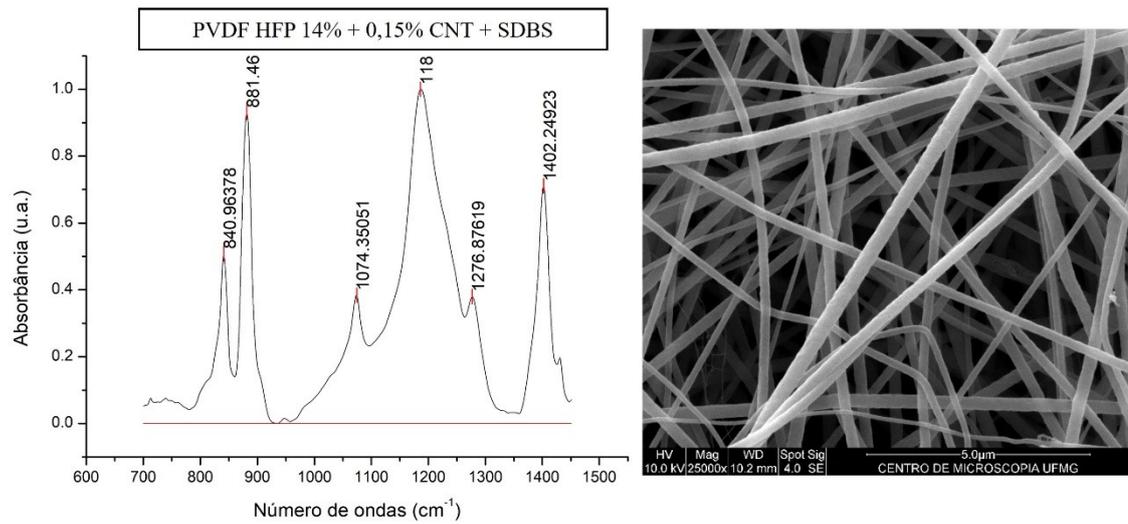
Tabela 7 - Concentração de fase  $\beta$  obtida das amostras de PVDF HFP

<b>PVDF HFP</b>	<b>FASE <math>\beta</math></b>
1 - PVDF HFP 14% PURO	0,835
2 - PVDF HFP 14% + 0,15% CNT	0,754
3 - PVDF HFP 14% + 0,30% CNT	0,693
4 - PVDF HFP 14% + 0,60% CNT	0,644
5 - PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS	0,875
6 - PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS	0,839
7 - PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS	0,787

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 52 é mostrado o espectro de FTIR da amostra 5 e a micrografia da nanomembrana que apresentou maior porcentagem de fase  $\beta$ . Ao comparar estes resultados com as análises prévias obtidas por MEV é possível afirmar que este resultado já era esperado, uma vez que a nanomembranas PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS foi uma das fibras com menor quantidade de *beads* e mais homogênea, favorecendo, portanto, a transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . Os autores MAGO *et al.*, 2008, observaram em seus estudos que a dopagem de 2% e 10% de nanotubo de carbono é capaz de promover a cristalização da fase  $\beta$  em filmes de PVDF. Porém, os autores KIM *et al.*, 2009, pontuam que há um limite para o aumento da fase  $\beta$  através da adição de nanotubo de carbono, sendo que o excesso pode dificultar a cristalização dessa fase. Pode-se verificar esse efeito ao observar os espectros de FTIR das amostras dopadas com nanotubos de carbono. Com o aumento da concentração de CNT, a porcentagem de fase  $\beta$  diminuiu, contudo, a funcionalização do nanotubo influenciou na dispersão deste de forma mais homogênea nas fibras e conseqüentemente, promoveu uma melhor cristalização da fase piezoelétrica.

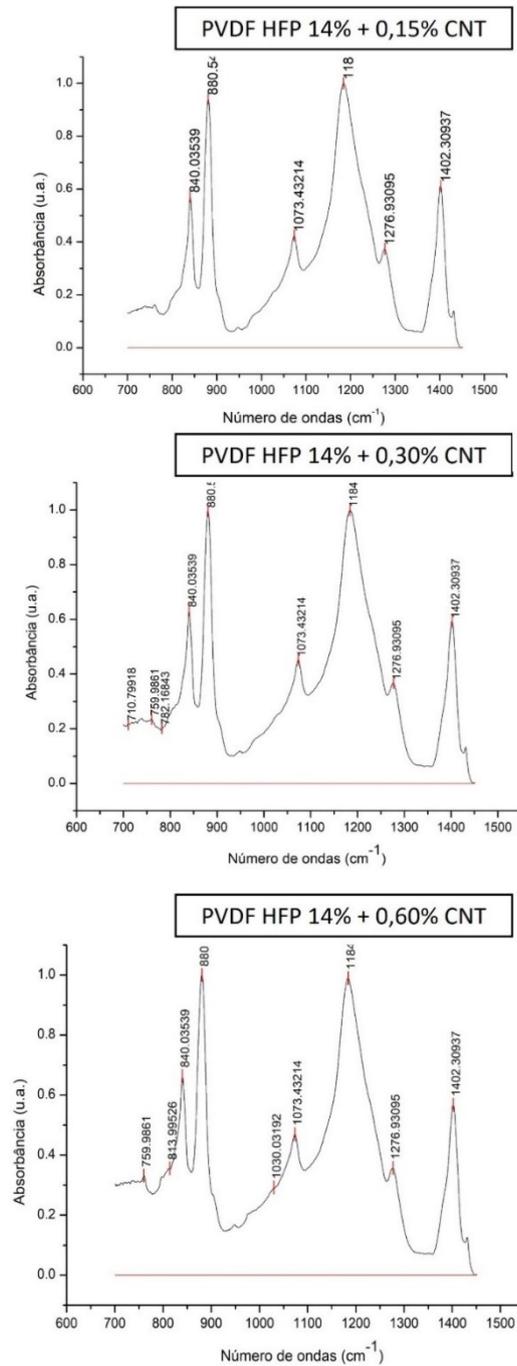
Figura 52 - (a) FTIR da nanomembrana PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS, (b) MEV da nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS.



Fonte: Elaborado pela autora.

Nos espectros de FTIR das nanomembranas de PVDF HFP dopadas com nanotubo de carbono não funcionalizado, Figura 53, não foi possível verificar a ocorrência vibracional em  $1074 \text{ cm}^{-1}$ , pico característico da fase  $\beta$ . Além disso, conforme vimos na TAB, para essas amostras a concentração de fase  $\beta$  foi menor, o que pode indicar que a aglomeração do nanotubo dificulta a cristalização da fase  $\beta$ .

Figura 53 – (a) FTIR da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,15% de nanotubo de carbono, (b) FTIR da nanomembrana PVDF Tr HFP 14% + 0,30% CNT, (c) FTIR da nanomembrana PVDF HFP 14% + 0,60% CNT.



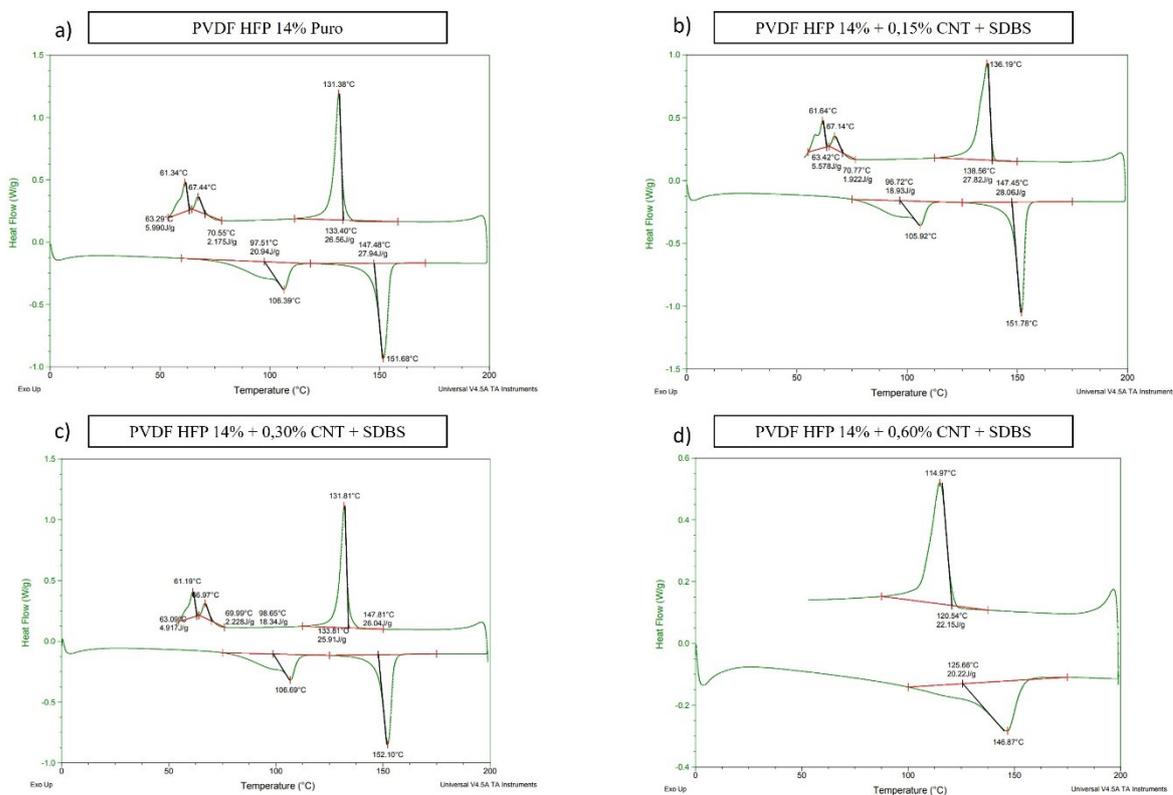
Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Martins et al. (2014), a proximidade das bandas de absorção características de cada fase do PVDF, pode influenciar os resultados obtidos utilizando a técnica de FTIR. Por isso, sugere-se que também seja feita uma análise complementar utilizando a técnica de DSC, para uma análise estrutural mais detalhada do PVDF.

## 5.4. Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise térmica do PVDF foi feita utilizando a técnica de DSC. A técnica de DSC pode ser empregada para medir as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), fusão cristalina ( $T_m$ ), cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), grau de cristalinidade (%C), calor específico ( $c_p$ ), etc (CANEVAROLO, 2007). O pico endotérmico detectado nas nanomembranas na faixa de temperatura de 147° C a 155° C corresponde ao cristal fundindo, ou seja, a fusão do PVDF. Na Figura 54 são mostradas as curvas de DSC obtidas para as nanomembranas de PVDF HFP puro e dopadas com nanotubo de carbono funcionalizado. É possível verificar um maior alargamento do pico endotérmico em quase todas amostras de nanomembranas dopadas com CNT, devido a incorporação de nanotubo de carbono na superfície da fibra (NASCIMENTO, 2015).

Figura 54 - (a) Curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP Puro, (b) Curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,15% CNT + SDBS, (c) Curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,30% CNT + SDBS, (d) curva de DSC da nanomembrana PVDF HFP dopada com 0,60% CNT + SDBS.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 8 são mostrados os resultados da entalpia obtida pela área do gráfico, selecionando o pico do aquecimento (endo), assim como o grau de cristalinidade calculado. A análise térmica

das nanomembranas de PVDF HFP utilizando a técnica de DSC indica a presença da fase cristalina em todas as amostras. As nanomembranas PVDF HFP Puro, PVDF HFP 0,15% CNT + SDBS e PVDF HFP 0,30% CNT + SDBS apresentaram melhor grau de cristalização, o que confirma os resultados obtidos a partir da técnica FTIR e MEV. Para a nanomembrana PVDF HFP 0,15% de CNT + SDBS o grau de cristalinidade obtido foi de 26,80% de fase cristalina total em relação à fase amorfa. De acordo com os resultados de FTIR, 87,5% dessa fase é constituída de fase  $\beta$ .

TABELA 8 – Entalpia e grau de cristalinidade obtidos a partir das curvas de DSC para as nanomembranas de PVDF HFP

<b>Amostras</b>	<b><math>\Delta H_m</math> J/g</b>	<b>Grau de Cristalinidade</b>
PVDF HFP Puro	27,94	26,69%
PVDF HFP + 0,15 CNT	18,70	17,86%
PVDF HFP + 0,15 CNT + SDBS	28,06	26,80%
PVDF HFP + 0,30 CNT	19,95	19,05%
PVDF HFP + 0,30 CNT + SDBS	26,04	24,87%
PVDF HFP + 0,60 CNT	20,52	19,60%
PVDF HFP + 0,60 CNT + SDBS	20,22	19,31%

Fonte: Elaborado pela autora.

Verifica-se que houve uma diminuição do grau de cristalinidade para quase todas as amostras dopadas com nanotubo de carbono, o que sugere que o formato do nanotubo pode ter dificultado o crescimento dos cristais a partir dele. No entanto, verifica-se também que a incorporação de nanotubos de carbono funcionalizado pode atuar como agente de nucleação, promovendo a cristalização do PVDF HFP, desde que adicionado em pequenas concentrações.

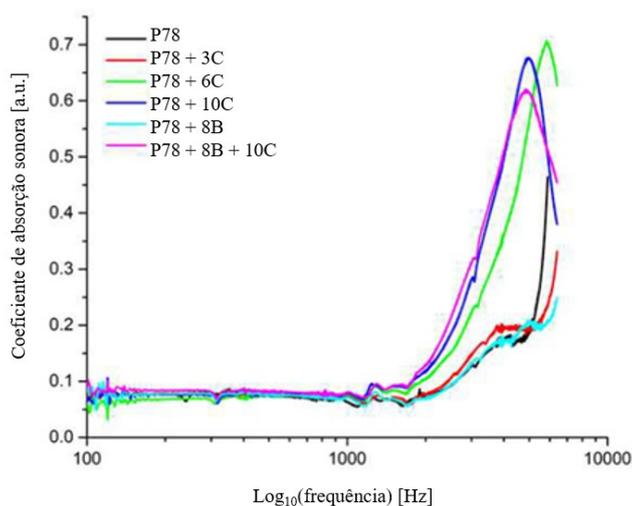
### 5.5. Caracterização acústica das nanomembranas

Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de nanomembranas de PVDF HFP como isolante acústico, com possível aplicação na indústria aeroespacial. O aerogel de 4 mm de espessura e a espuma de melamina de 12mm e 14mm foram empregados como materiais de suporte para realizar os ensaios acústicos.

### 5.5.1. Coefficiente de absorção acústica

Foram realizados ensaios acústicos combinando o aerogel produzido pelo Senai e as nanomembranas de PVDF HFP com o objetivo de avaliar o coeficiente de absorção do compósito formado. No Gráfico 1 são mostrados os valores do coeficiente de absorção acústica calculados, segundo a norma ASTM C384. Como pode ser observado todas as amostras apresentam um comportamento semelhante em frequências baixas/médias até ~2000. Uma hipótese que pode explicar este fenômeno consiste no comportamento dominante do aerogel até atingir a frequência ~2000 Hz.

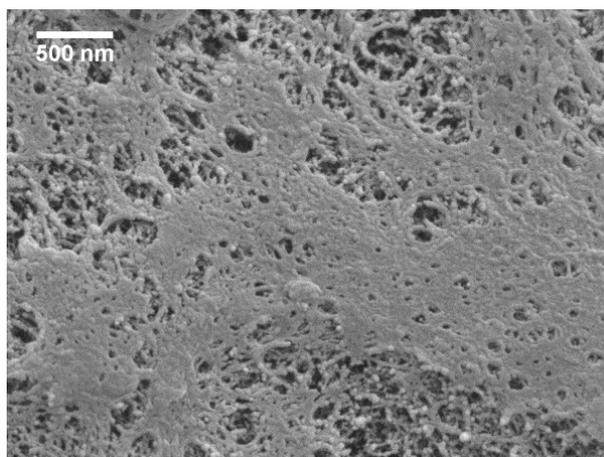
Gráfico 1 - Valores do coeficiente de absorção acústica para o Aerosol P78 + nanomembranas de PVDF HFP pura e dopada com CNT + SDBS.



Fonte: Elaborado pela autora

A curva preta expressa a amostra de aerogel puro (P78), no qual verifica-se os baixos valores do coeficiente de absorção acústica do aerogel em baixas, médias e altas frequências. O processo de síntese empregado para a produção do aerogel resultou em um material sólido com baixa porosidade, conforme mostrado na Figura 55. O diâmetro poroso muito pequeno (77  $\mu\text{m}$ ) do aerogel pode ter ocasionado o bloqueio da onda acústica, o que explica o baixo desempenho acústico do material.

Figura 55 – Imagem obtida por MEV do aerogel.



Fonte: Elaborado pela autora.

A associação do aerogel + 3 camadas CNT (P78 + 3C) é apresentado pela curva vermelha. A pequena espessura dessa amostra ( $6,54\mu\text{m}$ ) leva a pequenas alterações no coeficiente de absorção sonora. Conforme discutido por Horoshenkov et al. (2018), nanomembranas de pequena espessura apresentam alta frequência ressonante, o que pode explicar o pequeno aumento no coeficiente de absorção da onda sonora em frequências acima de 5000 Hz.

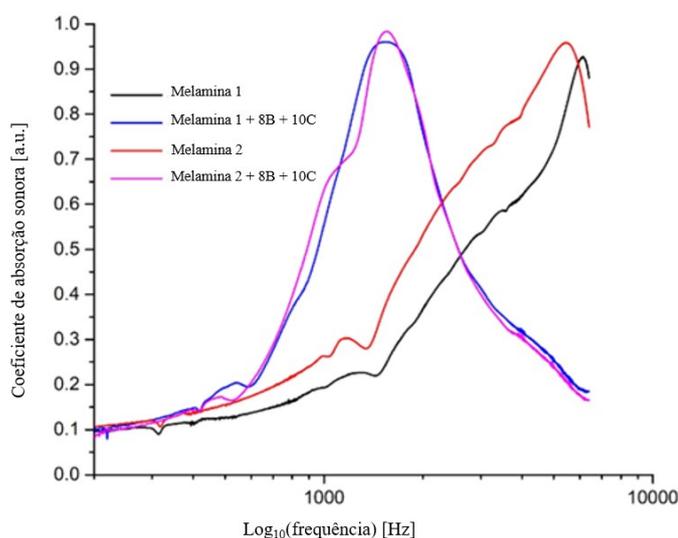
A configuração aerogel + 8 nanomembranas brancas (P78+8B) é apresentado no gráfico pela curva azul claro. O baixo desempenho desse grupo parece ser devido a uma combinação de grande tamanho poroso ( $2,38\mu\text{m}$ ) e pelo comportamento dominante do aerogel. As curvas verde, azul escuro mostradas no gráfico compreendem respectivamente as amostras de aerogel + 6 camadas de nanomembranas dopadas com CNT+SDBS (P78 + 6C) e aerogel + 10 camadas de nanomembranas dopadas com CNT+SDBS (P78 + 10C). Nota-se que a adição das nanomembranas puras não apresentou um bom resultado de atenuação acústica, porém, ao incorporar as nanomembranas dopadas com nanotubo de carbono os valores do coeficiente de absorção em altas frequências aumentaram significativamente. Segundo Wu e Chou (2016), a adição de nanoestruturas pode influenciar não só as propriedades mecânicas e a morfologia, com também afetar o comportamento vibracional das fibras.

A associação de aerogel + 10 camadas de nanomembranas dopadas com CNT+SDBS + 8 camadas de nanomembranas puras (P78 + 10C+8B) é representada no gráfico 1 pela curva rosa. Quando agrupou-se nanomembranas brancas, que são as nanomembranas de PVDF HFP puras, com as nanomembranas cinzas, que consiste nas nanomembranas de 0,60% CNT + SDBS, observou-se uma redução no coeficiente de absorção acústica. É importante pontuar que ao agrupar em camadas

as nanomembranas, a espessura inicial foi alterada. Possivelmente o agrupamento das oito camadas ocasionou uma densificação dessas camadas, pois a espessura final é menor e a simples somatória das espessuras não pode ser aplicada. Além disso, na primeira fase de teste muitas amostras foram danificadas, devido a problemas de manipulação das nanomembranas. Note que no grupo 2 não foi necessário agrupar 8 camadas de nanomembranas e foi possível manipular as nanomembranas sem danificar as amostras.

Para comparar o efeito entre nanomembranas e espuma, também foram realizados ensaios acústicos combinando nanomembranas de PVDF HFP com a espuma de melamina. Os resultados podem ser vistos no Gráfico 2. É possível observar que as espumas de melamina com espessura de 12 mm e 14 mm (Melamina 1 e Melamina 2, respectivamente), têm um pico de coeficiente de absorção sonora em altas frequências (5500-6000 Hz). Quando as nanomembranas foram adicionadas, essas frequências mudaram para frequências intermediárias (1200-1600 Hz). Esses resultados exploratórios sugeriram uma análise mais detalhada da combinação acústica nanomembranas + espuma de melamina.

Gráfico 2 - Valores do coeficiente de absorção acústica para a espuma melamina com diferentes espessuras + nanomembranas de PVDF HFP puro e dopado com CNT + SDBS.

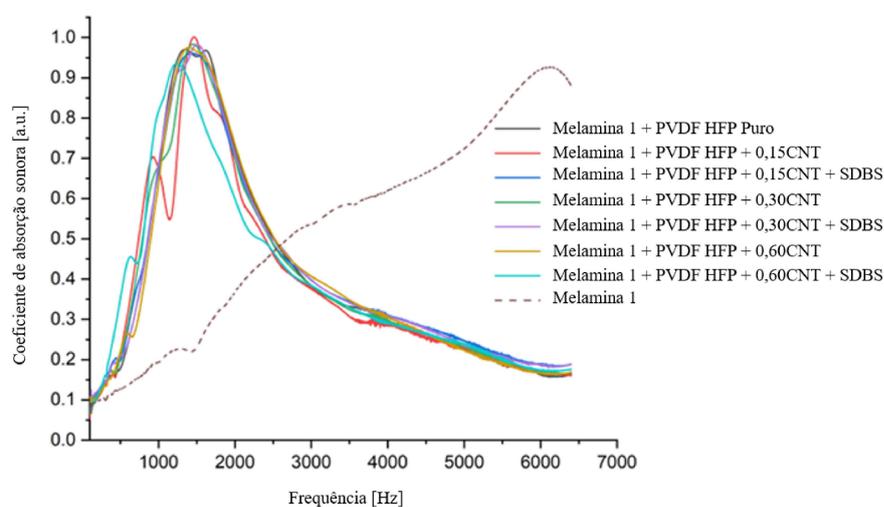


Fonte: Elaborado pela autora

Novos ensaios acústicos foram realizados associando cada amostra de nanomembranas com a espuma de melamina. Os resultados de coeficiente de absorção acústica do grupo 2 são apresentados no Gráfico 3. Confirmou-se os resultados obtidos anteriormente de que a espuma

de melamina por si só, apresenta um bom desempenho acústico ( $\sim 0,94$ ) em altas frequências (5500-6000 Hz). Conforme descrito por Tang e Yan [31] o coeficiente de absorção de energia de pico da espuma melamina está entre 5000-6500 Hz, dependendo da espessura e densidade da espuma, portanto, o valor encontrado está dentro do esperado. A adição de nanomembranas, no entanto, altera o comportamento acústico da espuma, passando a ser um material com excelente capacidade de atenuação acústica em frequências intermediárias (1200 a 1600Hz). Uma hipótese para tal comportamento é o efeito ressonador de Helmholtz. Quando as ondas sonoras se propagam dentro das nanomembranas, as nanofibras vibram livremente e esta vibração altera o fluxo de ar que entra na espuma de melamina. Este fluxo de ar “perturbado” dentro da espuma de melamina dissipa energia devido às forças de arrasto entre as partículas de ar e a superfície dos poros. Conforme explicado por Kalinova [38], o aumento da espessura da nanomembrana não só diminui a frequência de ressonância, mas também altera o fluxo de ar que sai das nanomembranas e entra no material de suporte (neste caso a espuma de melamina). Observe que após a frequência de pico (1200-1600Hz), o coeficiente de absorção das ondas sonoras diminui exponencialmente. Este comportamento pode ser devido à diminuição da força de arrasto como explicado por Horoshenkov et al. (2018). No entanto, outra questão importante deve ser adicionada à hipótese, a frequência ressonante da melamina é em torno de 5500 Hz. Portanto, a diminuição do coeficiente de absorção sonora após a frequência de pico pode ser explicada pela diminuição das interações entre as paredes da espuma e as partículas de ar.

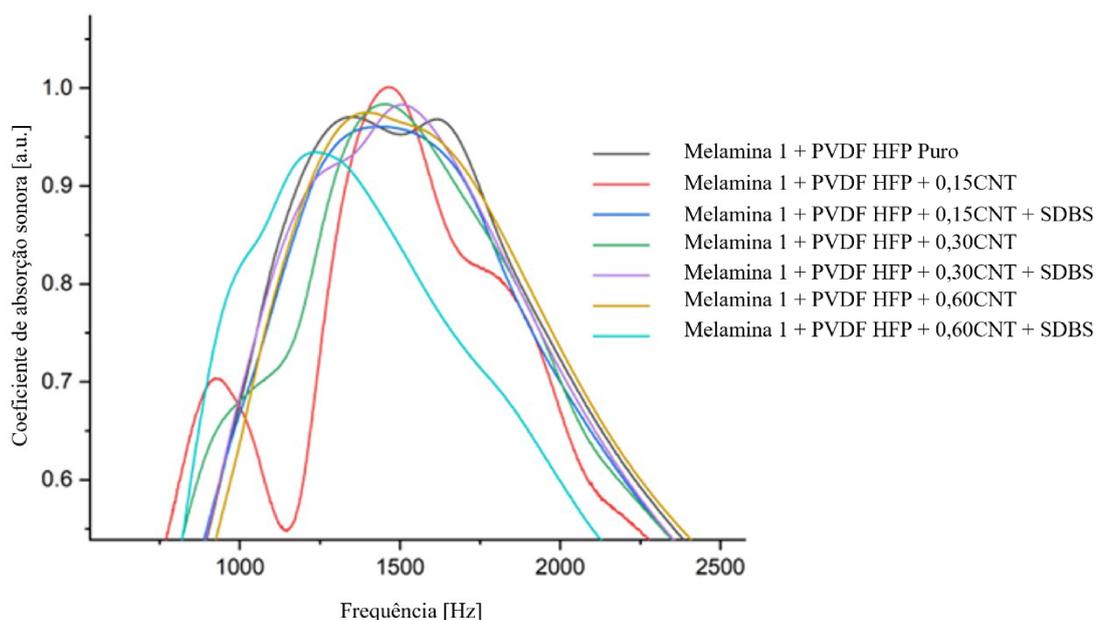
Gráfico 3 - Valores do coeficiente de absorção acústica para a espuma de Melamina 1 + nanomembranas de PVDF HFP puro e dopado com CNT + SDBS



Fonte: Elaborado pela autora

Como pode ser visto no Gráfico 4, a amostra de 0,15 CNT têm dois picos distintos, um em ~1340 Hz e outro em ~1620 Hz. Este fenômeno pode ser devido às mudanças no caminho do ar e no comportamento vibracional das nanofibras devido às interações ar/fibra.

Gráfico 4 - Valores do coeficiente de absorção acústica para a espuma de Melamina 1 + nanomembranas de PVDF HFP puro e dopado com CNT + SDBS, com zoom na região de pico.



Fonte: Elaborado pela autora

### 5.5.2. Resistividade ao fluxo de ar

A resistividade efetiva do fluxo de ar ( $\sigma$ ) foi medida seguindo a norma ASTM C522. Segundo Giesbrecht (2007) a resistividade ao fluxo consiste em uma medida do acoplamento viscoso entre as fases fluida e sólida do material poro-elástico, sendo, então, uma medida do potencial de dissipação do som. Na Tabela 9 são mostrados os valores de resistividade ao fluxo de ar, das nanomembranas associadas ao aerogel. A pequena proporção do tamanho poroso/espessura do aerogel pode levar a uma alta resistividade do fluxo de ar, pois as ondas sonoras têm mais “barreiras” para passar. É possível notar que as nanomembranas puras não foram capazes de alterar o fluxo de ar dentro do aerogel. A diminuição de ~ 20% na resistividade do fluxo de ar, para a associação do aerogel + 8 nanomembranas puras (P78 + 8B), pode ter ocorrido devido ao tamanho dos poros das nanomembranas e sua frequência vibracional. Como afirmado por

Hurrell et al [15], a frequência natural das nanomembranas é controlada pelo diâmetro da fibra, pelo tamanho dos poros e pela espessura. Observe que, conforme discutido por Mohrova e Kalinova [12], diâmetros de fibra maiores levam a mais massa e frequências naturais menores, pois as frequências são inversamente proporcionais à massa.

Tabela 9 - Resistividade ao fluxo de ar grupo aerogel + nanomembranas

<b>Grupo</b>	<b>AMOSTRA</b>	<b><math>\sigma</math> [Pa.s/m<sup>2</sup>]</b>
01	Aerogel	65420
02	Aerogel + 3 camadas nanomembranas CNT + SDBS (P78 + 3C)	66122
03	Aerogel + 6 camadas nanomembranas CNT + SDBS (P78 + 6C)	66429
04	Aerogel + 10 camadas nanomembranas CNT + SDBS (P78 + 10C)	66945
05	Aerogel + 8 camadas nanomembranas pura (P78 + 8B)	52614
06	Aerogel + 10 camadas nanomembranas CNT+ SDBS + 8 camadas nanomembranas pura (P78 + 10C + 8B)	67470

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados experimentais listados na Tabela 10 mostram a influência das nanomembranas na resistividade do fluxo de ar para a espuma de melamina (~ 142%). Segundo Kalinova (2018), o fluxo de ar dentro do material combinado é alterado devido a diferentes morfologias que levam a diferentes respostas ressonantes. A resposta vibracional das nanomembranas associada ao grande tamanho de poro da espuma de melamina pode levar a uma diminuição da velocidade da onda sonora no interior da espuma de melamina. Esta diminuição na velocidade da onda sonora produz um fluxo suave de partículas de ar dentro da espuma de melamina. À medida que a espessura aumenta, as forças de arrasto entre as partículas de ar e a superfície dos poros também aumentam, e como os poros não são homogêneos em tamanho e distribuição, as mesmas mudanças na resistividade do fluxo de ar são observadas.

Tabela 10 - Resistividade ao fluxo de ar combinação espuma de melamina + nanomembranas

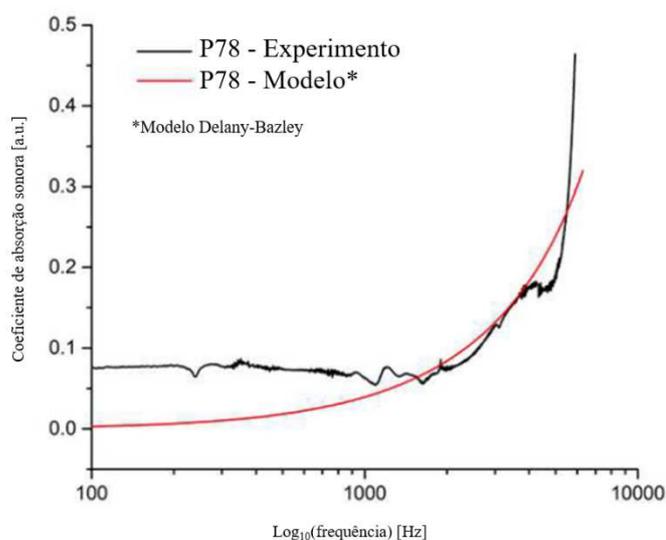
AMOSTRA	$\sigma$ [Pa.s/m <sup>2</sup> ]
Nanomembrana de PVDF HFP Puro + espuma de melamina	18372
Nanomembrana de PVDF HFP 0,15% CNT + espuma de melamina	22949
Nanomembrana de PVDF HFP 0,15% CNT + SDBS + espuma de melamina	21315
Nanomembrana de PVDF HFP 0,30% CNT + espuma de melamina	22418
Nanomembrana de PVDF HFP 0,30% CNT + SDBS + espuma de melamina	21601
Nanomembrana de PVDF HFP 0,60% CNT + Espuma de melamina	21437
Nanomembrana de PVDF HFP 0,60% CNT+ SDBS + Espuma de melamina	16908
Espuma de melamina pura	8337

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.5.3. Modelo Matemático

Após a análise da resistividade ao fluxo de ar e do coeficiente de absorção acústica das nanomembranas, foi feita uma análise comparativa entre os dados experimentais obtidos usando o tubo de impedância e do modelo matemático proposto. O Gráfico 5 mostra as previsões do modelo Delany-Bazley comparado com o resultado experimental do coeficiente de absorção sonora do aerogel. É possível notar que o modelo não corresponde aos dados experimentais. Uma hipótese para essa diferença é que o modelo não leva em consideração a rigidez do aerogel. Além disso, o pequeno diâmetro poroso do aerogel não foi suficiente para dissipar a energia ocasionada pelo atrito do ar.

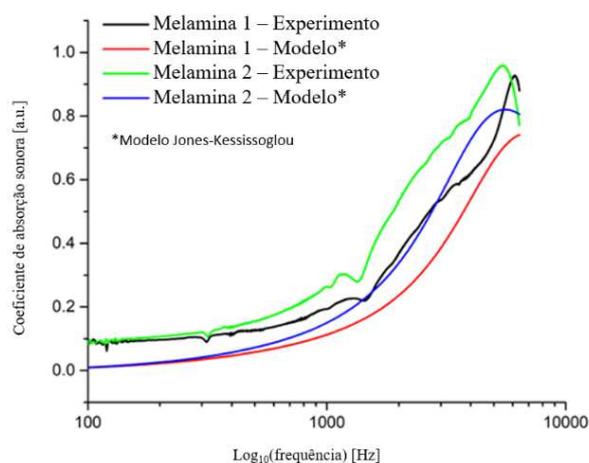
Gráfico 5 – Valores do coeficiente de absorção acústica para o aerogel, modelo x experimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

As previsões do modelo Jones-Kessissoglou (J-K) para a espuma de melamina, mostrado no Gráfico 6, foi capaz de prever o comportamento dos dados experimentais, porém, não é capaz de prever o coeficiente de absorção sonora. Uma justificativa para este comportamento é que o modelo J-K que não leva em consideração as possíveis variações na resistividade do fluxo de ar e do comportamento vibracional que ocorre dentro da espuma.

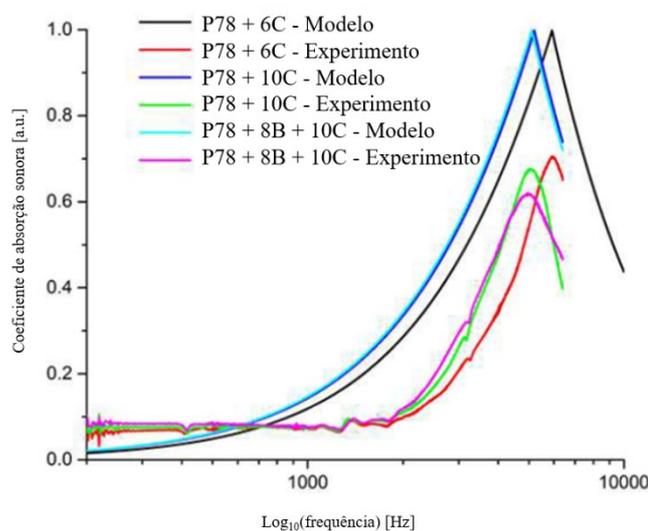
Gráfico 6 – Valores do coeficiente de absorção acústica para a espuma de melamina, modelo x experimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

No Gráfico 7 é mostrado a correlação analítica e experimental para as amostras constituídas de aerogel + nanomembranas. O modelo assume um pico do coeficiente de absorção sonora ( $\alpha$ ) na frequência de ressonância de Helmholtz similar ao pico experimental. Há uma diferença entre a previsão de frequência do modelo e os resultados experimentais em torno de 2,0%. No entanto, quando se considera  $\alpha$ , há uma diferença significativa entre a previsão do modelo e os resultados experimentais, pois, nos dados experimentais o pico do coeficiente de absorção sonora é identificado em de 0,7. Essa diferença pode ser explicada pela impossibilidade de modelar adequadamente o aerogel.

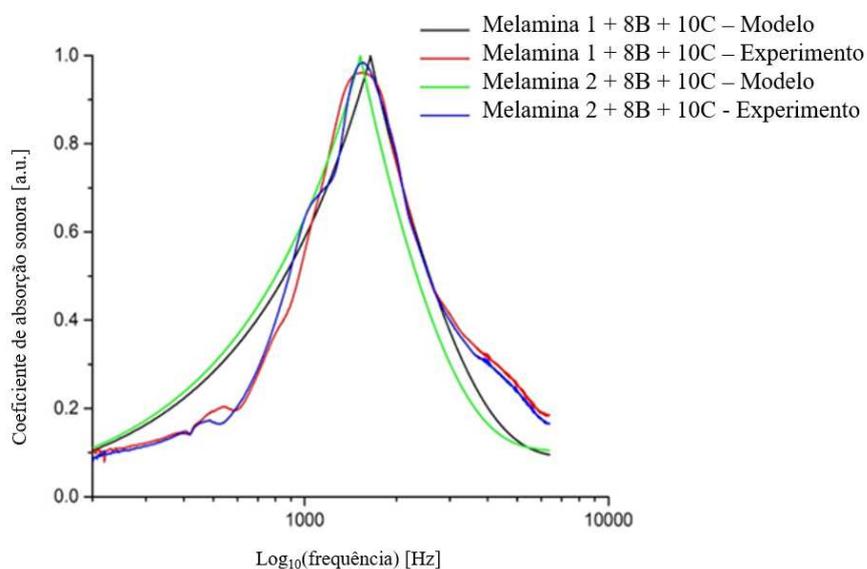
Gráfico 7 - Valores do coeficiente de absorção acústica para o aerogel + nanomembranas, modelo x experimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 8 mostra a comparação entre as previsões numéricas e os resultados experimentais para as amostras nanomembranas + espuma de melamina, do grupo 1. O modelo foi capaz de capturar não apenas a frequência ressonante, mas também foi capaz de prever o coeficiente de absorção sonora, ambos com precisão. A grande espessura da espuma de melamina (12 e 14 mm) permitiu que as ondas sonoras fossem “perturbadas” pela nanomembrana e, passando pelos poros, diminuíssem sua energia e ao mesmo tempo induzisse vibrações nas paredes da espuma. No entanto, foi preciso supor que na frequência de ressonância o coeficiente de absorção sonora é igual a 1. Como as nanomembranas possuem uma morfologia e tamanhos porosos muito heterogêneos, essa suposição pode ser válida apenas localmente, para prever o pico do coeficiente de absorção.

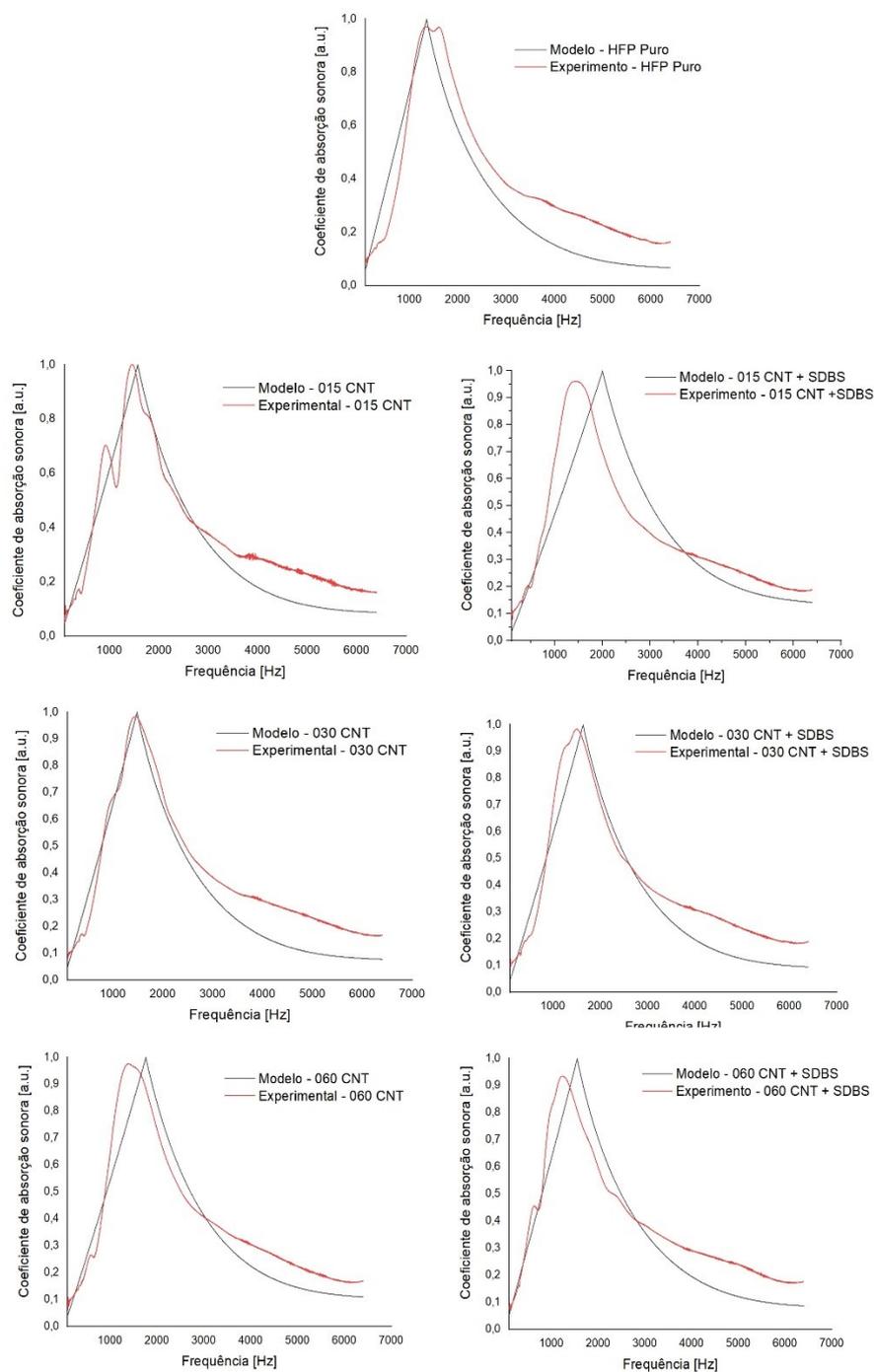
Gráfico 8 - Valores do coeficiente de absorção acústica para o melamina + nanomembranas, modelo x experimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 56 mostra as previsões do modelo em relação aos dados experimentais do grupo 2: nanomembranas + espuma de melamina. Observa-se novamente que o modelo permite prever a frequência ressonante e o coeficiente de absorção sonora. Além disso, o modelo foi capaz de prever corretamente a mudança nas frequências de pico da faixa alta (5500 Hz) para a faixa média (1600 Hz).

Figura 56 – Modelo x Experimento (a) Pure PVdF-HFP; (b) PVdF-HFP+0.15 % CNT; (c) PVdF-HFP+0.15 % CNT+SDBS; (d) PVdF-HFP+0.30% CNT; (e) PVdF-HFP+0.30 % CNT+SDBS; (f) PVdF-HFP+0.60 % CNT; (g) PVdF-HFP+0.60 % CNT+SDBS.



Fonte: Elaborado pela autora

Conforme comentado por Horoshenkov et al. (2018), a espessura da nanomembrana também é um parâmetro que influencia na atenuação do ruído, pois o fluxo de ar dentro da nanomembrana é afetado durante seu trajeto. Além disso, espessuras menores podem induzir uma menor

perturbação no fluxo de ar e, conseqüentemente, uma diminuição no coeficiente  $\alpha$ . Este fenômeno pode ser detectado na amostra de PVDF HFP + 060% CNT + SDBS, que apresentou o menor coeficiente  $\alpha$  experimental ( $\sim 0,93$ ), uma pequena espessura ( $\sim 7,6 \mu\text{m}$ ) e um diâmetro homogêneo. Apesar do modelo matemático permitir uma previsão próxima dos resultados experimentais, ainda é necessário implementar algumas melhorias, pois, ainda existem diferenças entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo. Essa diferença pode ser atribuída a não homogeneidade dos poros das nanomembranas e a vibração das nanomembranas induzida pelo escoamento. Esses dois fatores não foram levados em consideração no modelo de forma quantitativa, no entanto, podem ser considerados como sugestões para trabalhos futuros.

## 6. CONCLUSÕES

A síntese de nanomembranas de poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) - PVDF HFP, dopadas com nanotubo de carbono foi feita a partir da técnica de *electrospinning* e as propriedades observadas através dos testes de caracterização demonstram um extenso potencial de uso desse material na atenuação de ruídos. A cristalinidade das amostras, o caráter hidrofóbico das nanomembranas, bem como a influência da adição de nanotubo de carbono (CNT) na nucleação da fase piezoelétrica e no isolamento acústico foram analisadas por meio de diferentes técnicas de caracterização.

Nanomembranas com diferentes morfologias foram produzidas neste trabalho e a análise das imagens obtidas por MEV permitiu avaliar o efeito da dopagem das fibras com nanotubo de carbono. A adição de nanotubos de carbono não funcionalizado resultou na formação de nanomembranas mais finas. Isso possivelmente ocorreu devido a dopagem com CNT promover um aumento do campo elétrico durante o processo de eletrofiação e devido ao menor tempo de voo do jato formado da ponta da agulha até o coletor, resultando em um diâmetro menor. Para as nanomembranas de PVDF HFP dopadas com CNT+SDBS obteve-se melhores resultados quando comparado às fibras dopadas com nanotubo não funcionalizado. Essa melhora foi observada tanto para a diminuição do diâmetro médio, como para a diminuição de *beads* e aglomerados, devido à funcionalização permitir melhor dispersão do nanotubo de carbono na solução polimérica e, também, diminuir a tensão superficial da solução, gerando um fluxo constante durante o processo de *electrospinning*, sem o entupimento da agulha. A análise da porosidade das fibras evidencia que as nanomembranas podem ser empregadas em aplicações onde deseja-se materiais porosos e leves.

Os resultados de FTIR apontam que a técnica de *electrospinning* promove um aumento da concentração de fase  $\beta$  através do estiramento dos fios, capaz de induzir a transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . A dopagem das nanomembranas com nanotubo de carbono funcionalizado também pode influenciar na formação da fase cristalina, no entanto, a adição de altas concentrações de CNT altera tanto a morfologia quanto a cristalinidade das fibras, sugerindo um limite de 0,30% de CNT para a obtenção de fibras com maior concentração de fase  $\beta$  e menor teor de *beads*. A análise térmica das nanomembranas de PVDF HFP utilizando a técnica

de DSC indica a presença da fase cristalina em todas as amostras e sugere que o nanotubo de carbono pode atuar como agente de nucleação, promovendo a cristalização do PVDF HFP, desde que adicionado em pequenas concentrações.

Os resultados de hidrofobicidade indicaram um comportamento hidrofóbico para a maioria das nanomembranas, observando um caráter superhidrofóbico para a nanomembrana PVDF HFP 0,30% CNT e um aumento da hidrofiliidade com a utilização do surfactante. O controle da porosidade das fibras através da técnica de *electrospinning* e a baixa superficial do PVDF contribuíram para a formação de nanomembranas com caráter hidrofóbico, característica desejável em inúmeras aplicações em que a umidade precisa ser controlada. Por outro lado, para aplicações em que é necessário a absorção de água, as nanomembranas contendo o surfactante SDBS podem ser úteis.

Os resultados obtidos nos ensaios acústicos evidenciam que o aerogel por si só não é um componente de isolamento acústico eficaz, mas a associação nanomembrana + aerogel pode levar a coeficientes de absorção sonora em torno de 0,7 com espessura em torno de 4,0 mm, na frequência de 6000 Hz. Nota-se que apenas a adição das nanomembranas puras não apresentou um bom resultado de atenuação acústica, porém, ao incorporar as nanomembranas dopadas com nanotubo de carbono os valores do coeficiente de absorção em altas frequências aumentaram significativamente. A espuma de melamina tem seu pico de coeficiente de absorção sonora em  $\sim 0,95$ , a 5500 Hz. O sistema composto de nanomembranas + espuma de melamina tem seus coeficientes de absorção sonora em torno de 0,97 na frequência de 1600 Hz. Tal comportamento se deve a dois efeitos simultâneos: o comportamento vibracional da nanomembrana ressonante e a espuma de melamina atuando como ressonador de Helmholtz. Portanto, a adição de nanomembranas a materiais acústicos convencionais, ou seja, a espuma de melamina, não apenas modificou o desempenho acústico geral, mas também criou uma nova classe de materiais muito úteis em frequências médias (1200-1600Hz).

Do ponto de vista da resistividade do fluxo de ar, os resultados apontam que as nanomembranas alteraram o fluxo de ar dentro do material combinado, tanto do aerogel quanto da espuma de melamina. A correção analítica proposta do coeficiente de absorção sonora foi capaz de capturar o efeito ressonante gerado pela combinação dos materiais suporte + nanomembrana. Para os compostos formados de espuma de melamina + nanomembranas, é possível inferir que o modelo foi capaz de seguir a tendência dos dados experimentais tanto da frequência

ressonante, como também do coeficiente de absorção sonora. Além disso, o modelo foi capaz de prever a mudança nas frequências de alta (5500 Hz) para a faixa média (1600 Hz). A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que os compostos produzidos com nanomembranas PVDF HFP + CNT associadas em série com espuma de melamina são materiais promissores para o isolamento acústico.

Como sugestão para a continuação do trabalho destacam-se a possibilidade de avaliar como diferentes espessuras de nanomembranas podem influenciar no fluxo de ar da espuma de melamina. Além disso, pode-se avaliar a flamabilidade e compatibilidade química das nanomembranas associadas ao material suporte para aplicação em aeronaves. Por fim, é possível aprimorar o modelo matemático para que ele considere a não homogeneidade dos poros das nanomembranas e a vibração das nanomembranas induzida pelo escoamento.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, F. G. Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Sob Carregamento Cíclico. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.
2. AHMED, F.E., LALIA B.S., HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. *Desalination*. v.356, p.15–30. 2015.
3. AHMED, T. S. Copolymerization of Vinylidene Fluoride with Hexafluoropropylene in Supercritical Carbon Dioxide 2007. Tese (Pós-Doutorado) – Engenharia Química, Universidade Estadual da Carolina do Norte, 2007.
4. AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V. *Nanocomposites Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VHC. 2003.
5. ALLARD, J. F.; CHAMPOUX, Y. New empirical equations for sound propagation in rigid frame fibrous materials. *J. Acoust. Soc. Am.* 91(6), 3346-3353, 1992.
6. ALMEIDA, G. D. N. Análise de um metamaterial acústico do tipo labiríntico na absorção sonora de baixas frequências. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2019.
7. AMORIM, P.G.R. Produção de compósitos termo acústicos a base de resíduos recicladas provenientes da construção civil. 107p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília. 2014.
8. ARENAS, J. P.; CROCKER, M. J. Recent trends in porous sound-absorbing materials. *Sound & vibration*, v. 44, n. 7, p. 12-18, 2010.
9. ASIM, N.; BADIEI, M.; MOHAMMAD, M. Recent advances in cellulose-based hydrophobic food packaging. *Emergent Materials*, p. 1-16, 2021.
10. ASMATULU, R.; KHAN, W.; YILDIRIM, M. B. Acoustical properties of electrospun nanofibers for aircraft interior noise reduction. In: *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2009.
11. ASTM C384-04. Standard Test Method for Impedance and Absorption of Acoustical Materials by Impedance Tube Method. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
12. ASTM C522-03. Standard Test Method for Airflow Resistance of Acoustical Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
13. ÁVILA, J. J. Nanomembranas Interlaminares para Compósitos de Alto Desempenho. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.

14. ÁVILA, A. F.; DONADON, L. V.; DUARTE, H. V. Modal analysis on nanoclay epoxy-based fiber-glass laminates. *Composite Structures*, v. 83, n. 3, p. 324-333, 2008.
15. AVILA, A. F.; MORAIS, David TS. Modeling nanoclay effects into laminates failure strength and porosity. *Composite structures*, v. 87, n. 1, p. 55-62, 2009.
16. AVILA, A. F.; MUNHOZ, V. C.; MENEZES, N. C.; SILVA, C. F. D.; LEÃO, S. G. Non-covalent functionalisation of carbon-based nanostructures and its application to carbon/epoxy composites. *International Journal of Nanotechnology*, v. 13, n. 8-9, p. 573-583, 2016.
17. AVOSSA, J.; BRANDA, F.; MARULO, F.; PETRONE, G.; GUIDO, S.; TOMAIUOLO, G.; COSTANTINI, A. Light electrospun polyvinylpyrrolidone blanket for low frequencies sound absorption. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 36, n. 12, p. 1368-1374, 2018.
18. BAKLANOV, V. 477. Role of structure noise for new airplane generation. *Journal of Vibroengineering*, v. 11, n. 3, 2009.
19. BARBOZA, T. D. Influência da Taxa de Carregamento no Comportamento Mecânico do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói. 2015.
20. BASF. Basotect® (MF) – The Versatile Melamine Resin Foam. 2020. Disponível em: <[https://plasticsrubber.basf.com/global/en/performance\\_polymers/products/basotect.html](https://plasticsrubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/basotect.html)>. Acesso em: 12 set. 2022.
21. 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. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.
22. BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 28, p. 325–347, 2010.
23. BRAGA, C. S. N. Produção de fibras de base renovável pela técnica de electrospinning. 117p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia Universidade do Minho. 2015.
24. BRANCIFORTI, M. C.; SENCADAS, V.; LANCEROS\_MENDEZ, S.; GREGORIO JUNIOR, R. New technique of processing highly oriented poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the  $\beta$  phase. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 45, p. 2793, 2007.
25. BRANDÃO, E. Acústica de salas: projeto e modelagem. São Paulo: Blucher, 2016.
26. BHATTACHARJEE, S. et al. Last-resort strategies during mask shortages: optimal design features of cloth masks and decontamination of disposable masks during the COVID-19 pandemic. *BMJ open respiratory research*, v. 7, n. 1, p. e000698, 2020.

27. BREUER, O.; SUNDARARAJ, U. Big returns from small fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. *Polymer Composites*. v. 25, No. 6, 2004.
28. BRUEL & KJAER. 2019. Product Data: Impedance Tube Kit (50 Hz – 6.4 KHz) Type 4206. Disponível em: <<https://www.bksv.com/media/doc/bp1039.pdf>>. Acesso em: 18 dez. 2022.
29. BILGINER, R.; YILDIZ, Ahu Arslan. A facile method to fabricate propolis enriched biomimetic PVA architectures by co-electrospinning. *Materials Letters*, v. 276, p. 128191, 2020.
30. BISTAFA, S. R. *Acústica Aplicada ao Controle de Ruído*. 1a edição. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.
31. BURKARTER, E. *Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílicos*. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
32. BURKARTER, E. *Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno*. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
33. CAI, M.; YUAN, D.; ZHANG, X.; PU, Y.; LIU, X.; HE, H.; ZHANG, L.; NING, X. Lithium ion battery separator with improved performance via side-by-side bicomponent electrospinning of PVDF-HFP/PI followed by 3D thermal crosslinking. *Journal of Power Sources*, v. 461, 2020.
34. CALLISTER, W. D. J. ; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 7 Edição. São Paulo, 2008.
35. CAMPOS, E. V. et al. How can nanotechnology help to combat COVID-19? Opportunities and urgent need. *Journal of Nanobiotechnology*, v. 18, n. 1, p. 1-23, 2020.
36. CARLEY, G.; GERALDO, V.; OLIVEIRA, S. D.; AVILA, A. F. Nano-engineered composites: interlayer carbon nanotubes effect. *Materials Research*, v. 16, p. 628-634, 2013.
37. CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. Artliber, 2007. 280 ISBN 8588098195.
38. CARNEIRO, E. B. *Aplicação de absorvedores tipo membrana em cavidades e filtros acústicos*. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.
39. CASALINO, D.; DIOZZI, F.; SANNINO, R.; PAONESSA, A. Aircraft noise reduction technologies: a bibliographic review. *Aerospace Science and Technology*, v. 12, n. 1, p. 1-17, 2008.
40. CAVALHEIRO, T. *Estudo Numérico do Comportamento Vibroacústico de Painéis duplos aeronáuticos com enfoque em redução de ordem de modelo*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2021.

41. CERQUEIRA, M. A. P. R.; LAGARON, J. M.; CASTRO, L. M. P.; VICENTE, A. A. M. O. S. (Ed.). *Nanomaterials for Food Packaging: Materials, Processing Technologies, and Safety Issues*. 2018
42. CHAMANKARA, N.; KHAJAVIB, R.; YOUSEFIC, A. A.; GOLESTANIFARD, A. R. F. A flexible piezoelectric pressure sensor based on PVDF nanocomposite fibers doped with PZT particles for energy harvesting applications. *Ceramics International*, v. 46, p. 19669–19681. 2020.
43. CHAUDHARY, P.; FATIMA, F.; KUMAR, A. Relevance of nanomaterials in food packaging and its advanced future prospects. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*, v. 30, n. 12, p. 5180-5192, 2020.
44. CHAUHAN, Sandeep Singh.; BHATT, Upendra Mohan.; GAUTAM, Piyush.; THOTE, Shruti JOGLEKAR, M.M.; MANHAS, Sanjeev Kumar. Fabrication and modeling of B-phase PVDF-TrFE based flexible piezoelectric energy harvester. *Sensors and Actuators A*, v. 304, 2020.
45. CHEVILLOTTE, F. Controlling sound absorption by an upstream resistive layer. *Applied Acoustics*, v. 73, n. 1, p. 56-60, 2012.
46. CHOI, S-M.; AWAJI, H. Nanocomposites—a new material design concept. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6, n. 1, p. 2-10, 2005.
47. CHIU, Y. J.; ZHANG, Z.; DZIEMIDOWICZ, K.; NIKOLETOPOULOS, C. G.; ANGKAWINITWONG, U.; CHEN, J. T.; WILLIAMS, G. R. The effect of solvent vapor annealing on drug-loaded electrospun polymer fibers. *Pharmaceutics*, v. 12, n. 2, p. 139, 2020.
48. CHOI, S. M.; AWAJI, Hideo. Nanocomposites—a new material design concept. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6, n. 1, p. 2-10, 2005.
49. CICHINELLI, G. 3 materiais que garantem ótima absorção acústica a teatros e auditórios. OWA Sonex, 2019. Disponível em: <<https://blog.owa.com.br/3-materiais-que-garantem-otima-absorcao-acustica-a-teatros-e-auditorios/>>. Acesso em: 15 ago 2022.
50. COSTA, A. F. F. A. P. Desenvolvimento de absorsores sonoros para baixas frequências. 2013. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2013.
51. COSTA, J. C.; SPINA, F.; LUGODA, P.; GARCIA, L. Ga.; ROGGEN, D.; MUNZENRIEDER, N. Flexible Sensors - From Materials to Applications. *Technologies*, v. 7, 35, 2019.
52. COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO FILHO, R. Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas. *Polímeros*, v. 19, No. 3, p. 183-189. 2009.
53. CHEVILLOTTE, F. Controlling sound absorption by an upstream resistive layer. *Applied Acoustics*, v. 73, n. 1, p. 56-60, 2012.

54. CHOUDHARY, N.; HWANG, S.; CHOI, W. Carbon nanomaterials: a review. Handbook of nanomaterials properties, p. 709-769, 2014.
55. CUI, Z.; HASSANKIADEH, N. T.; ZHUANG, Y.; DRIOLI, E.; LEE, Y. M. Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes. Progress in Polymer Science 51, p. 94–126, 2015.
56. DA COSTA, P. R. A.; DE MENEZES, L. R.; DIAS, M. L.; DA SILVA, E. O. Advances in the use of electrospinning as a promising technique for obtaining nanofibers to guide epithelial wound healing in diabetics—Mini-review. Polymers for Advanced Technologies, v. 33, n. 4, p. 1031-1046, 2022.
57. DA SILVA, R. F. M. Análise acústica na reabilitação do cineteatro de Esmoriz. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal. 2020.
58. DASSI, M. N.; GAUDIN, A.; ABBADI, Z.; GAGLIARDINI, L.; PEZERAT, C.; GAUTIER, F. Analysis of the performances of automotive car bodies with different structural contrasts. In 11th International Conference on Engineering Vibration. 2015.
59. DE ARAUJO, Marcus Henrique. Híbridos moleculares de politiofenos e nanotubos de carbono para aplicação em dispositivos eletrocromicos: preparação e caracterização. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.
60. DE VRIEZE, S. et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. Journal of materials science, v. 44, n. 5, p. 1357-1362, 2009.
61. DELANY, M. E. BAZLEY, E. N. Bazley. Acoustical properties of fibrous absorbent materials. Applied acoustics, v. 3, n. 2, p. 105-116, 1970.
62. DONADON, L. V. Análise teórica e experimental de estratégias de controle ativo de ruído. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.
63. DONG, S.; TANG, Y.; HE, P.; MA, S.; SONG, W.; DENG, M.; TANG, Z. Hydrophobic modified poly (l-glutamic acid) graft copolymer micelles with ultrahigh drug loading capacity for anticancer drug delivery. Polymer International, v. 71, n. 4, p. 487-494, 2022.
64. DRAGONETTI, R.; IANNIELLO, C.; ROMANO, R. A. Measurement of the resistivity of porous materials with an alternating air-flow method. The Journal of the Acoustical Society of America, v. 129, n. 2, p. 753-764, 2011.
65. DROPPA JUNIOR, R. Síntese e Caracterização de Nanotubos e Fullerenos Nitrogenados Gerados por Arco Elétrico. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

66. DUARTE, M. P. Síntese de nanotubos de carbono a partir de fontes alternativas para aplicação na adsorção de contaminantes emergentes. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2021.
67. EATEMADI, A.; DARAEI, H.; KARIMKHANLOO, H.; KOUHI, M.; ZARGHAMI, N.; AKBARZADEH, A.; ABASI, M.; HANIFEHPOUR, Y.; JOO, S. W. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*. 9:393, 2014.
68. EFIMTSOV, B. M.; LAZAREV, L. A. The possibility of reducing the noise produced in an airplane cabin by the turbulent boundary layer by varying the fuselage stiffening set with its mass being invariant. *Acoustical Physics*, v. 61, n. 5, p. 580-584, 2015.
69. EMBRAER. Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A. 2022. Disponível em: <[https://embraer.bynder.com/m/17e8e1aa87964119/original/Phenom300E\\_Interior-Cabin.jpg](https://embraer.bynder.com/m/17e8e1aa87964119/original/Phenom300E_Interior-Cabin.jpg)>. Acesso em: 15 ago 2022.
70. FERRAZ, R. Atenuação de ruído de impacto em pisos de edificações de múltiplos pavimentos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
71. FERREIRA, F. Projeto AeroNano. Comunicação Privada. 2020.
72. FLACH, F. Investigação do potencial de absorção acústica de compósitos de argamassa com materiais reciclados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo. 2012.
73. FOULADI, M. H.; AYUB, M.; NOR, M. J. M. Analysis of coir fiber acoustical characteristics. *Applied Acoustics*, v. 72, n. 1, p. 35-42, 2011.
74. FURMIDGE, C. G. L. Studies at Phase Interfaces. *Journal of Colloid Science*, v.17, No. 4, p.309-324, 1962.
75. GARAI, M.; POMPOLI, F. A simple empirical model of polyester fibre materials for acoustical applications. *Applied Acoustics*, v. 66, n. 12, p. 1383-1398, 2005.
76. GÉLY, D.; BENNETT, G. J. Aeroacoustics research in Europe: The CEAS-ASC report on 2018 highlights. *Journal of Sound and Vibration*, v. 463, p. 114950, 2019.
77. GIESBRECHT, P. K. Incerteza na medição das características acústicas dos materiais. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
78. GREGORIO, R. J. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 4, p. 3272-3279, 2006.
79. GUO, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, v. 243, n. 1-2, p. 49-54, 1995.

80. HAN, J.; LI, D.; ZHAO, C.; WANG, X.; LI, J.; WU, X. Highly sensitive impact sensor based on PVDF-TrFE/Nano-ZnO composite thin film. *Sensors*, v. 19, n. 4, p. 830, 2019.
81. HE, F.; SARKAR, M.; LAU, S.; FAN, J.; CHAN, L.H. Preparation and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer membranes via electrospinning and further hot pressing. *Article in Polymer Testing* 30(4), p. 436-441. 2011.
82. HE, Z.; WANG, Y.; WANG, Y.. Active feedback control on sound radiation of elastic wave metamaterials. *AIAA Journal*, v. 57, n. 10, p. 4536-4547, 2019.
83. HOODA, A. et al. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 142, p. 105557, 2020.
84. HOROSHENKOV, K.; HURRELL, A.; JIAO, M.; PELEGRINIS, M. What Is The Actual Influence Of A Nano-Fibrous Membrane On The Acoustical Property Of Porous Substrate?. In: *Proceedings of the Institute of Acoustics Institute of Acoustics (Great Britain)*. Institute of Acoustics, 2018.
85. HUANG, Z. M.; ZHANG, Z. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Oxford, v. 63, No. 15, p. 2223-2253, 2003.
86. HURRELL, A.; HOROSHENKOV, K. V.; KING, S. G.; STOLOJON, V. On the relationship of the observed acoustical and related non-acoustical behaviours of nanofibers membranes using Biot-and Darcy-type models. *Applied Acoustics*, v. 179, p. 108075, 2021.
87. HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: Polymermatrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*. v. 40, No.17, p.1511-1575. 2006.
88. JAOUEN, L.; RENAULT, A.; DEVERGE, M. Elastic and damping characterizations of acoustical porous materials: Available experimental methods and applications to a melamine foam. *Applied acoustics*, v. 69, n. 12, p. 1129-1140, 2008.
89. JI, J. et al. Hydrophobic poly (vinylidene fluoride)/siloxene nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 635, p. 119447, 2021.
90. JIANG, L.; ZHAO, Y.; ZHAI, J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics, *Angew. Chem.* 116(15). p. 4438-4441, 2004.
91. JONES, P. W.; KESSISSOGLU, N. J. Simplification of the Delany–Bazley approach for modelling the acoustic properties of a poroelastic foam. *Applied Acoustics*, v. 88, p. 146-152, 2015.

92. JU, L.; ZHANG, W.; WANG, X.; HU, J.; ZHANG Y. Aggregation kinetics of SDBSdispersed carbon nanotubes in different aqueous suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.409, p. 159-166. 2012.
93. KALINOVA, K. Sound absorptive light comprising nanofibrous resonant membrane applicable in room acoustics. *Building Services Engineering Research and Technology*, v. 39, n. 3, p. 362-370, 2018.
94. KALINOVÁ, K. Nanofibrous resonant membrane for acoustic applications. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, 2011.
95. KHAN, W. S.; ASMATULU, R.; YILDIRIM, M. B. Acoustical properties of electrospun fibers for aircraft interior noise reduction. *Journal of Aerospace Engineering*, v. 25, n. 3, p. 376-382, 2012.
96. KIM, C.H.; JUNG, Y.H.; KIM, H.Y.; LEE, D.R.; DHARMARAJ, N.; CHOI, K.E. Effect of collector temperature on the porous structure of electrospun fibers *Macromolecules*, 14, p. 59–65. 2006.
97. KIM, G.; HO, H. S. M.; SEO, Y. Piezoelectric properties of Fluoreto de polivinilideno and carbon nanotube blends:  $\beta$ -phase development. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11. 2009.
98. KOMKIN, A. I.; MIRONOV, M. A.; BYKOV, A. I. Sound absorption by a Helmholtz resonator. *Acoustical Physics*, v. 63, n. 4, p. 385-392, 2017.
99. KONG, Y.; XU, J.; HAN, Q.; ZHENG, T.; WU, L.; LI, G.; YANG, Y. Electrospinning porcine decellularized nerve matrix scaffold for peripheral nerve regeneration. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 209, p. 1867-1881, 2022.
100. LALIA, B.S.; BURRIEZA, E. G., ARAFAT, H. A.; HASHAIKEH. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.428, p. 104–115, 2013.
101. LANCEROS-MENDEZ, S. et al. FTIR and DSC studies of mechanically deformed  $\beta$ -PVDF films. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 40, n. 3-4, p. 517-527, 2001.
102. LATTHE, S. S. et al. Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. *Molecules*, v. 19, n. 4, p. 4256-4283, 2014.
103. LEÃO, S G. Desenvolvimento e Caracterização morfológica e cristalina de nanomembranas piezoelétricas de poli(fluoreto de vinilideno) HFP e TRFE dopadas com nanotubo de carbono, 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2018.
104. LEE, N.K.; PARK, S.H.; LEE, H. B.; YEON, S. M.; PARK, J. Flexible and Stretchable Piezoelectric Sensor with Thickness-Tunable ConFiguration of Electrospun Nanofiber Mat and Elastomeric Substrates. *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, p. 24773-24781, 2016.

105. LEE, Y. S.; G, C.; ARINZEH, T.L. Neurite extension of primary neurons on electrospun piezoelectric scaffolds. *Acta Biomater*, 7(11), p.3877-86, 2011.
106. LEYLEKIAN, L.; LEBRUN, M.; LEMPEREUR, P. An overview of aircraft noise reduction technologies. *Aerospace Lab*, n. 6, p. p. 1-15, 2014.
107. LI, F.; BIAN, C.; LI, D.; SHI, Q. Spider Silks: An Overview of Their Component Proteins for Hydrophobicity and Biomedical Applications. *Protein and Peptide Letters*, v. 28, n. 3, p. 255-269, 2021.
108. LI, H.; WANG, X.; SONG, Y.; LIU, Y.; LI, Q.; JIANG, L.; ZHU, D. Super “amphiphobic” align carbon nanotube films, *Angew. Chem Int. Ed.* 40(14), p. 1743-1746, 2001
109. LI, S. et al. Bio-inspired (GO+ CNTs)-PU hydrophobic coating via replication of Lotus leaf and its enhanced mechanical and anti-corrosion properties. *Progress in Organic Coatings*, v. 159, p. 106414, 2021.
110. LI, Y.; XU, M.; XIA, Y.; WU, J.; SUN, X.; WANG, S.; HU, G.; XIONG, C. Multilayer assembly of electrospun/electrosprayed PVDF-based nanofibers and beads with enhanced piezoelectricity and high sensitivity. *Chemical Engineering Journal*, v. 388, 2020.
111. LIN, Z. et al. Fabrication of Ni–Co/Cu super-hydrophobic coating with improved corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, v. 277, p. 125503, 2022.
112. LIU, X.; WANG, C.; ZHANG, Y.; HUANG, L. Investigation of broadband sound absorption of smart micro-perforated panel (MPP) absorber. *International Journal of Mechanical Sciences*, v. 199, p. 106426, 2021.
113. LIU, L.; XU, T.; GUI, X.; GAO, S.; SUN, L.; LIN, Q.; XU, K. Electrospun Silsequioxane-grafted PVDF hybrid membranes for high-performance rechargeable lithium batteries. *Composites Part B: Engineering*, v. 215, p. 108849, 2021.
114. LIU, Y. et al. Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers. *Polymer International*, v. 57, n. 4, p. 632-636, 2008.
115. LIU, Z.H.; PAN, C.T.; LIN, L.W.; LAI, H.W. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning. *Sensors and Actuators A* 193, p. 13–24, 2013.
116. LONG, F. et al. The influence of electrospinning distances on fibre diameter of poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibres. *Proc. MERD*, v. 2017, p. 377-378, 2017.
117. LOPES, A.C.; FERREIRA, J.C.C.; COSTA, C.M.; MÉNDEZ, S, L. Crystallization kinetics of montmorillonite/poly(vinylidene fluoride) composites and its correlation with the crystalline polymer phase formation *Thermochimica Acta*. 2013.
118. LORENÇON, Eudes. Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

119. LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers, *Science* 220 (1983) 1115-1121.
120. LUM, K.; CHANDLER, D., WEEKS, J.D. Hydrophobicity at small and large length scales, *J. Phys. Chem. B*, 103(12), p. 4570-4577, 1999.
121. MA, M.; HILL, R.M. Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(2), p. 193-202, 2006.
122. MA, W.; ZHANG, Q.; HUA, D.; XIONG, R.; ZHAO, J.; RAO, W.; HUANG, S.; ZHAN, X.; CHEN, F.; HUANG, C. Electrospun fibers for oil–water separation. *RSC Adv.*, 6, p. 12868, 2016
123. MACHADO, W. D. Estudo experimental e simulação de Fontes de ruído aerodinâmico veicular. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
124. MAGGAY, I. V.; WU, C. J.; GUO, H. R.; LIAO, X. L.; CHOU, C. J.; CHANG, Y.; VENAULT, A. Superhydrophobic SiO<sub>2</sub>/poly (vinylidene fluoride) composite membranes for the gravity-driven separation of drug enantiomers from emulsions. *Journal of Membrane Science*, v. 618, p. 118737, 2021.
125. MAREZE, P. H. Análise da influência da microgeometria na absorção sonora de materiais porosos de estrutura rígida. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2013.
126. 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.
127. MOHROVA, J.; KALINOVA, K. Different structures of PVA nanofibrous membrane for sound absorption application. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 2012.
128. MCCARTHY, M. A.; BYRNE, E. M.; O'BRIEN, N. P.; MURMU, T. Improved Mechanical Performance of CNTs and CNT Fibers in Nanocomposites Through InterWall and Inter-Tube Coupling. In: *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. v. 188, 2014.
129. MEDEIROS, E. B. CONTROLE DE RUÍDO EM SUBESTAÇÕES ELÉTRICAS. Artigo Científico. Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, 2001.
130. MENEZES, N. C. F. Desenvolvimento de Nanomembranas Poliméricas Piezoelétricas com adição de nanotubo de carbono. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2017.
131. MERCANTE, L. A. et al. Electrospinning-based (bio) sensors for food and agricultural applications: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 91, p. 91-103, 2017.
132. MISOL, M. Full-scale experiments on the reduction of propeller-induced aircraft interior noise with active trim panels. *Applied Acoustics*, v. 159, p. 107086, 2020.

133. MOHAMMADI, M. A; HOSSEINI, S. M.; YOUSEFI, M. Application of electrospinning technique in development of intelligent food packaging: A short review of recent trends. *Food Science & Nutrition*, v. 8, n. 9, p. 4656-4665, 2020.
134. MOHROVA, J.; KALINOVA, K. Different structures of PVA nanofibrous membrane for sound absorption application. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 2012.
135. MOLNÁR, K. et al. Biocompatibility study of poly (vinyl alcohol)-based electrospun scaffold for hernia repair. *eXPRESS Polymer Letters Vol.12, No.8*, p. 676–687. 2018.
136. MUNHOZ, V. C. Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi. 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2016.
137. MURAYAMA, N.; NAKURAMA, K.; OBARA, H.; SEGAWA, M. The Strong piezoelectricity in polyvinylidene fluoroide (PVDF) *Ultrasonics*, v.14(1), p.15-24, 1976.
138. NA, Y.; AGNHAGE, T.; CHO, G. Sound absorption of multiple layers of nanofiber webs and the comparison of measuring methods for sound absorption coefficients. *Fibers and Polymers*, v. 13, n. 10, p. 1348-1352, 2012.
139. NASCIMENTO, A. F. Obtenção e caracterização de mantas formadas por poli(fluoreto de vinilideno)obtidas por eletrofiação sob tratamento com plasma e dispersão de nanotubos de carbono. 64p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2015.
140. NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of botany*, v. 79, n. 6, p. 667-677, 1997.
141. NETO, B. G. Metodologia de avaliação da performance acústica experimental e virtual do sistema de exaustão automotivo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2019.
142. NISTA, S. V. G. et al. Nanostructured membranes based on cellulose acetate obtained by electrospinning, part 1: Study of the best solvents and conditions by design of experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, n. S1, p. E70-E78, 2012.
143. OLIVEIRA, D. F. Obtenção e caracterização de mantas fibrosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poli(o-metoxianilina) (POMA) pela técnica de "Solution Blow Spinning". 67p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira. 2016.
144. OLIVA, D.; HONGISTO, V. Sound absorption of porous materials—Accuracy of prediction methods. *Applied Acoustics*, v. 74, n. 12, p. 1473-1479, 2013.
145. PANWAR, S. et al. Electrospun Smart Oxygen Indicating Tag for Modified Atmosphere Packaging Applications: Fabrication, Characterization and Storage Stability. *Polymers*, v. 14, n. 10, p. 2108, 2022.

146. PARK, S. H.; LEE, H. B.; YEON, S. M.; PARK, J.; LEE, N. K. Flexible and stretchable piezoelectric sensor with thickness-tunable configuration of electrospun nanofiber mat and elastomeric substrates. *ACS applied materials & interfaces*, v. 8, n. 37, p. 24773-24781, 2016.
147. PASCHOAL, A. L. Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezoelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo. 112p. Tese(doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos. 2003.
148. PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *Química*, v. 128, p. 21-27, 2013.
149. PELEGRINIS, M. T.; HOROSHENKOV, K. V.; BURNETT, A. An application of Kozeny–Carman flow resistivity model to predict the acoustical properties of polyester fibre. *Applied Acoustics*, v. 101, p. 1-4, 2016.
150. PEREIRA, E. L. M. Produção e caracterização de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e Óxidos Metálicos como biomaterial para aplicações biomédicas. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2021.
151. PEREIRA, J. N.; SENCADAS, V.; CORREIRA, V.; ROCHA, J. G.; LANCEROS-MENDEZ, S. Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators A*, p. 55-62, 2013.
152. PEREIRA, J. V. Dosimetria em altas doses e atenuação de raios X de nanocompósitos poliméricos de PVDF/OG. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
153. PEREIRA, P. D. V. Análise teórico-experimental do processo de deposição de vapor d'água em janelas de aeronaves. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2017.
154. PEREZ-PUYANA, V.; JIMÉNEZ-ROSADO, M.; ROMERO, A.; GUERRERO, A.. Development of PVA/gelatin nanofibrous scaffolds for Tissue Engineering via electrospinning. *Materials Research Express*, v. 5, n. 3, p. 035401, 2018.
155. PETRONE, G.; MELILLO, G.; LAUDIERO, A.; DE ROSA, S. A Statistical Energy Analysis (SEA) model of a fuselage section for the prediction of the internal Sound Pressure Level (SPL) at cruise flight conditions. *Aerospace Science and Technology*, v. 88, p. 340-349, 2019.
156. PETRONE, G.; MELILLO, G.; LAUDIERO, A.; DE ROSA, S. A Statistical Energy Analysis (SEA) model of a fuselage section for the prediction of the internal Sound Pressure Level (SPL) at cruise flight conditions. 2019.

157. PONNAMMA, D.; ALJAROD, O.; PARANGUSAN, H.; AL-MAADEED, Mariam Al Ali. Electrospun nanofibers of PVDF-HFP composites containing magnetic nickel ferrite for energy harvesting application. *Materials Chemistry and Physics*, v. 239, 2020.
158. POTTS, J.R., DREYER, D.R., BIELAWSKI, C.W., RODNEY S.; RUOFF, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. v.52, p. 5-25, 2011.
159. PU, N-W.; WANG, C-A.; LIU, Y-M.; SUNG, Y.; WANG, D-S.; GER, M-D. Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v.43, p. 140-146, 2012.
160. RAHMAN, M. A; CHUNG, G.S. Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, p. 724–730, 2013.
161. RASOULI, M.; PIRSALAMI, S.; ZEBARJAD, S. M. Study on the formation and structural evolution of bead-on-string in electrospun polysulfone mats. *Polymer International*, v. 69, n. 9, p. 822-832, 2020.
162. RIZZATTI, R. S. Uso de metamaterial no tratamento acústico de painel duplo. Dissertação (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2019.
163. ROCHA, C. A. O. Preparação e caracterização de filmes de nanocompósitos de PVDF/KDP para aplicação em dispositivos piezoelétricos. 90p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade de Brasília, Brasília. 2019.
164. RODRIGUES, M. N. Metodologia para definição de estratégia de controle e avaliação de ruído ocupacional. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2009.
165. RODRIGUES, J. A. G. Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos de carbono funcionalizados. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
166. SAHOO, B; PANDA, P.K. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. *Ceramics International*, 38 (6), p. 5189–5193. 2012.
167. SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. Analysis method: FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing*, v. 22, n. 6, p. 699-704, 2003.
168. SADEGHIAN, M.; BANDPY, M. G. Technologies for Aircraft Noise Reduction: Review Paper. *J Aeronaut Aerospace Eng*, v. 9, p. 218, 2020.
169. SAPPATI, K. K.; BHADRA, Sharmistha. Piezoelectric Polymer and Paper Substrates: A Review. *Sensors*, v.18. 2018.

170. SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; DE CRESCENZI, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 24, p. 1-36. 2012. DOI: 10.1088/0953-8984/24/31/313202.
171. SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012.
172. SHAO, H. et al. Superhydrophilic membranes produced by biomimetic mineralization for water treatment. *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 2, p. 1347-1358, 2021.
173. SELVAN, R. Tamil.; JAYATHILAKA, W. A. D. M.; HILAAL, A.; RAMAKRISHNA, S. Improved Piezoelectric Performance of Electrospun PVDF Nanofibers with Conductive Paint Coated Electrode. *International Journal of Nanoscience*, v. 19, n. 2, 8p. 2020. DOI:10.1142/S0219581X1950008X.
174. SENCADAS, V. J. G. S. Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE). 107p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Minho, 2005.
175. SHAH, P. H.; BATRA, R. C. Effect of Covalent Functionalization on Young's Modulus of a Single-Wall Carbon Nanotube. In: *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. v. 188. 2014.
176. SHAHABADI, S. M. S.; KHERADMAND, A.; MONTAZERI, V.; ZIAEE, H.. Effects of process and ambient parameters on diameter and morphology of electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer Science Series A*, v. 57, n. 2, p. 155-167, 2015.
177. SHANG, H.M.; WANG, Y.; TAKAHASHI, K.; CAO, G.Z.; LI, D.; XIA, Y.N. Nanostructured superhydrophobic surfaces, *J. Mat. Sci.* 40(11), p. 3587-3591, 2005.
178. SINGH, R. K.; LYE, S. W.; MIAO, J. Measurement of impact characteristics in a string using electrospun PVDF nanofibers strain sensors. *Sensors and Actuators A*, v. 303, 2020.
179. SIVIERO, D. A. Controle acústico híbrido da perda de transmissão sonora. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2011.
180. SKANDIA. Soundproofing Solutions from Skandia, Brochura. 2018. Disponível em: <[https://skandiainc.com/site/wp-content/uploads/2018/11/SKA\\_SP\\_Brochure\\_Individual-Pages-2018-r2-sm.pdf](https://skandiainc.com/site/wp-content/uploads/2018/11/SKA_SP_Brochure_Individual-Pages-2018-r2-sm.pdf)>. Acesso em: 15 ago 2022.
181. SONG, J. Y.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C. Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Fluoreto de polivinilideno A Comprison with Polypropylene Separators. *J. Electrochem. Soc.* 147(9), p. 3219-3225, 2000.

182. STALDER, A. F.; MELCHIOR, T.; MULLER, M.; SAGE, D.; BLU, T.; UNSER, M. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 364, n. 1-3, p. 72-81, 2010.
183. SUN, Q. et al. Significantly enhanced dielectric and energy storage performance of AlN/KNbO<sub>3</sub>/PVDF sandwich-structured composites via introducing the AlN/PVDF insulating layers. *Ceramics International*, v. 46, n. 8, p. 9990-9996, 2020.
184. SUPAPHOL, P; CHUANGCHOTE, S. On the electrospinning of poly (vinyl alcohol) nanofiber mats: a revisit. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 2, p. 969-978, 2008.
185. TAMIZI, E. et al. Stabilized core/shell PVA/SA nanofibers as an efficient drug delivery system for dexpanthenol. *Polymer Bulletin*, v. 75, n. 2, p. 547-560, 2018.
186. TANG, X.; YAN, X. Airflow resistance of acoustical fibrous materials: Measurements, calculations and applications. *Journal of Industrial Textiles*, v. 49, n. 8, p. 981-1010, 2020.
187. THENMOZHI, S.; DHARMARAJ, N.; KADIRVELU, K.; KIM, H. Y. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. *Materials Science and Engineering B* 217, p. 36–48, 2017.
188. THOSTENSON, E T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 3-4, p. 491–516, 2005.
189. TKALYA, E.E.; GHISLANDI, M.; WITH, G.; KONING, C.E. The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current opinion in Colloid & Interface Science*. v. 17, p. 225-232. 2012.
190. TOPUZ, F.; UYAR, T. Antioxidant, antibacterial and antifungal electrospun nanofibers for food packaging applications. *Food Research International*, v. 130, p. 108927, 2020.
191. TSONOS C.; PANDIS C.; SOIN N.; SAKELLARI D.; MYROVALI E.; KRIPOTOU, S.; KANAPITSAS, A.; SIORES, E. Multifunctional nanocomposites of poly (vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles. *Express Polymer Letters*, 9, p. 1104-1118. 2015.
192. URZYNICOK, F. Separation control by flow-induced oscillations of a resonator. Tese (Doutorado) - Technischen Universität Berlin, Berlin 2003.
193. VAN DE VOORDE, B.; SENSU, B.; DE VOS, L.; COLENBIER, R.; BASKAN, H.; GELTMEYER, J.; VAN, V. S. Electrospinning of poly (decamethylene terephthalate) to support vascular graft applications. *European Polymer Journal*, v. 165, p. 111003, 2022.
194. VATS, S.; HONAKER, L. W.; FREY, M. W.; BASOLI, F.; LAGERWALL, J. P. Electrospinning Ethanol–Water Solutions of Poly (Acrylic Acid): Nonlinear Viscosity Variations and Dynamic Taylor Cone Behavior. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 307, n. 2, p. 2100640, 2022.

195. VELEIRINHO, M. B. R. Desenvolvimento de membranas nanofibras por electrospinning – potencial aplicação na clarificação de sumos. Dissertação de Mestrado. Bioquímica e química dos alimentos. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, 2007.
196. WALKER, E. D.; BRAMMER, A.; CHERNIACK, M. G.; LADEN, F.; CAVALLARI, J. M. Cardiovascular and stress responses to short-term noise exposures—A panel study in healthy males. *Environmental research*, v. 150, p. 391-397, 2016.
197. WAN, C.; BOWEN, C. R. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro-and macro-structure. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 7, p. 3091-3128, 2017.
198. WANG, H. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v.14, p.364-371. 2009.
199. WANG, X.; SUN, F.; YIN, G.; WANG, Y.; LIU, B.; DONG, M. Tactile-Sensing Based on Flexible PVDF Nanofibers via Electrospinning: A Review. *Sensors*, v. 18, 330. p. 16. 2018.
200. WANG, J.; RUBINI, P.; QIN, Q.; HOUSTON, B. A model to predict acoustic resonant frequencies of distributed Helmholtz resonators on gas turbine engines. *Applied Sciences*, v. 9, n. 7, p. 1419, 2019.
201. WILLIAMS, L. et al. Electrospinning of stimuli-responsive polymers for controlled drug delivery: pH-and temperature-driven release. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 119, n. 5, p. 1177-1188, 2022.
202. WILSON, M. et al. *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*. New York: Chapman & Hall/CRC, 2002.
203. WONG, H. -S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge University Press. 2011.
204. WU, C.M.; CHOU, M. H. Acoustic–electric conversion and piezoelectric properties of electrospun polyvinylidene fluoride/silver nanofibrous membranes. *eXPRESS Polymer Letters*, v.14, n<sup>o</sup>. 2, p. 103–114, 2020.
205. WU, C. M.; CHOU, M. H. Sound absorption of electrospun polyvinylidene fluoride/graphene membranes. *European Polymer Journal*, v. 82, p. 35-45, 2016.
206. WU, X. et al. Preparation and characterization of superhydrophobic PVDF/HMSNs hybrid membrane for CO<sub>2</sub> absorption. *Polymer*, v. 214, p. 123242, 2021.
207. XIAO, Y.; XIE, F.; LUO, H.; TANG, R.; HOU, J. Electrospinning SA@ PVDF-HFP Core–Shell Nanofibers Based on a Visual Light Transmission Response to Alcohol for

- Intelligent Packaging. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 14, n. 6, p. 8437-8447, 2022.
208. XU, Q.; QIAO, J.; SUN, J.; ZHANG, G.; LI, L. A tunable massless membrane metamaterial for perfect and low-frequency sound absorption. *Journal of Sound and Vibration*, v. 493, p. 115823, 2021.
  209. XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019.
  210. YANG, Q.; LI, Z.; HONG, Y.; ZHAO, Y.; QIU, S.; WANG, C.; WEI, Y. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42, p. 3721–3726. 2004.
  211. YANG, T.; XIE, D.; LI, Z.; ZHU, H. Recent advances in wearable tactile sensors: Materials, sensing mechanisms, and device performance. *Materials Science & Engineering R.* v.115, p.1-37. 2017.
  212. YANG, Z.; ZHANG, X.; QIN, Z.; LI, H.; WANG, J.; ZENG, G.; YAN, G. Airflow Synergistic Needleless Electrospinning of Instant Noodle-like Curly Nanofibrous Membranes for High-Efficiency Air Filtration. *Small*, v. 18, n. 14, p. 2107250, 2022.
  213. YOSHIMITSU, Z.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding of water droplets, *Langmuir*, 18(11), p. 5818-5822. 2002.
  214. YOU, S.; ZHANG, L.; GUI, J.; CUI, H.; GUO, S. A Flexible Piezoelectric Nanogenerator Based on Aligned P(VDF-TrFE) Nanofibers. *Micromachines (Basel)*, 10(5): 302, 2019.
  215. YU, H.; HUANG, T.; LU, M.; MAO, M.; ZHANG, Q.; WANG, H. Enhanced power output of an electrospun PVDF/MWCNTs-based nanogenerator by tuning its conductivity. *Nanotechnology*, 24(40), 2013.
  216. YUAN, Z. et al. Converging 3D printing and electrospinning: effect of poly (L-lactide)/gelatin based short nanofibers aerogels on tracheal regeneration. *Macromolecular Bioscience*, v. 22, n. 1, p. 2100342, 2022.
  217. ZHAO, Y; STODDART, J. F.. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, v. 42, n. 8, p. 1161-1171, 2009.
  218. ZARADOSNY, L. Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. 86p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
  219. ZARBIN, I. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? *Química Nova*, v.36, n°10, 2013.
  220. ZARBIN, A.J.G. Química de (nano)materiais. *Quim. Nova.* 30(6), p. 1469-1479. 2007.

221. ZHAI, L.; CEBECI, F.C.; COHEN, R.E.; RUBNER, M.F. Stable superhydrophobic coating from polyelectrolyte multilayers, *Nano Letters*, 4(7), p. 1349-1353, 2004.
222. ZHAO, Y.; STODDART, J. F. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, v. 42, n. 8, p. 1161-1171, 2009.
223. ZUO, J. et al. Hydrophobic/hydrophilic PVDF/Ultem® dual-layer hollow fiber membranes with enhanced mechanical properties for vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v. 523, p. 103-110, 2017.

## ANEXO A – FOTOGRAFIAS TESTE DE HIDROFOBICIDADE

### A.1 Fotografia das gotas de água nas superfícies das nanomembranas de PVDF HFP produzidas

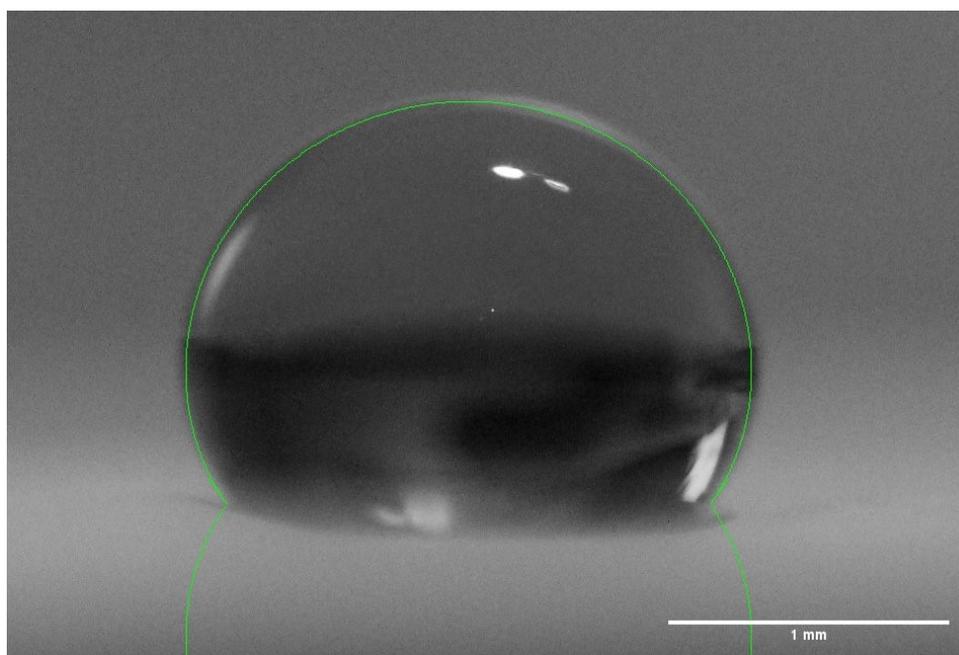


Figura 57 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% PURO.

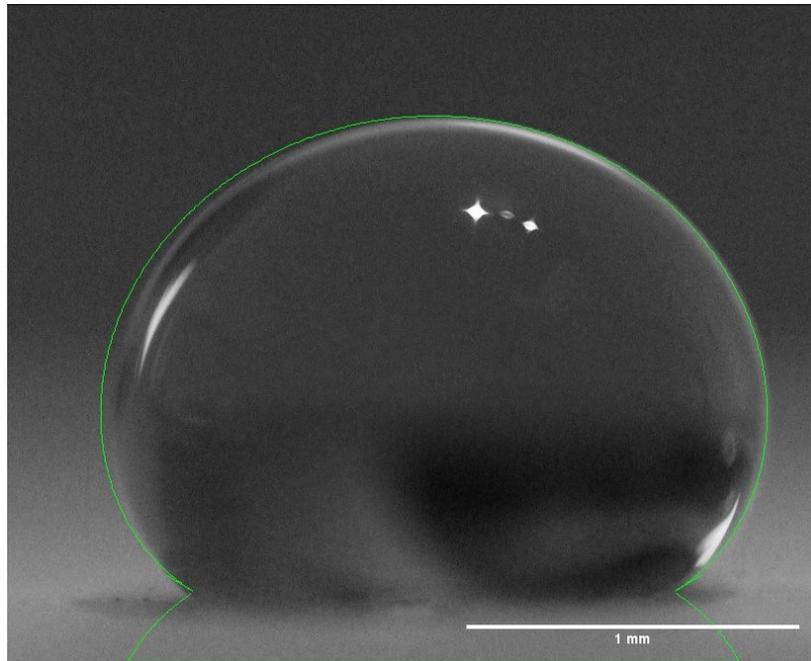


Figura 58 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,15% CNT.

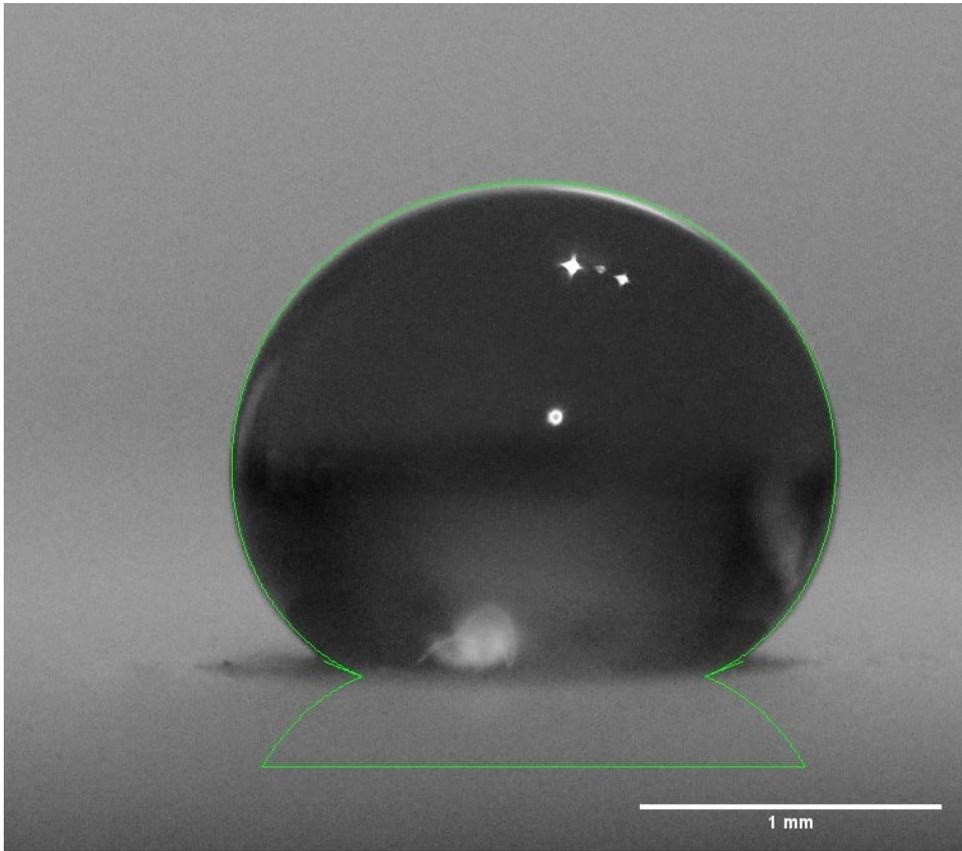


Figura 59 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,30% CNT.

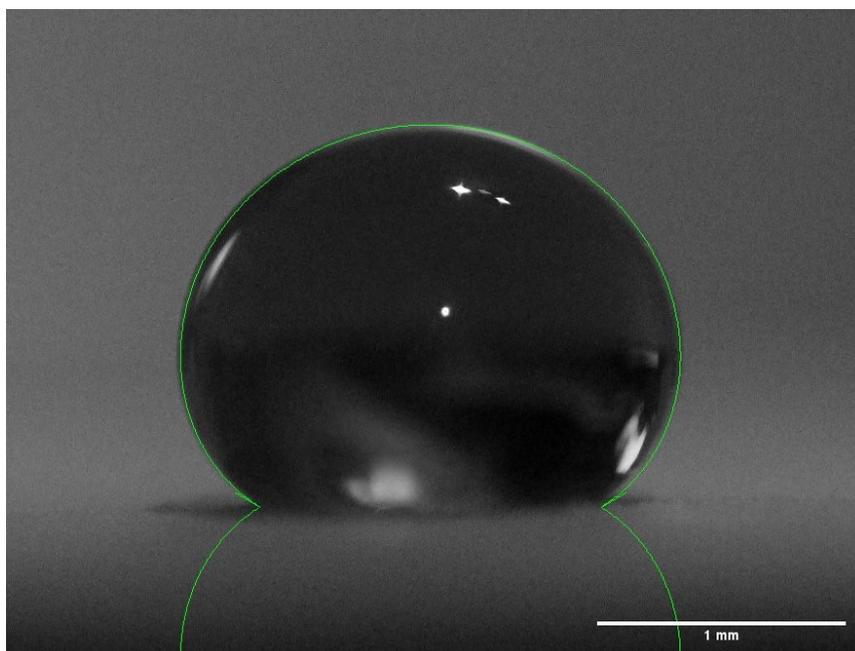


Figura 60 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,60% CNT.

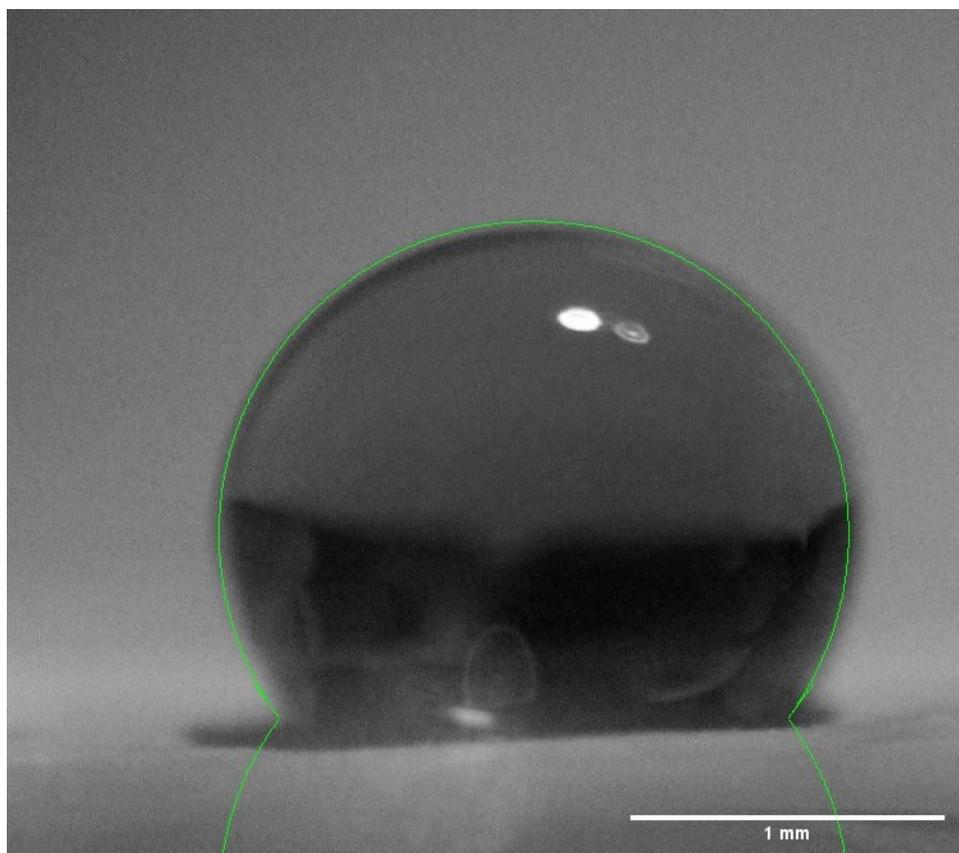


Figura 61 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS.

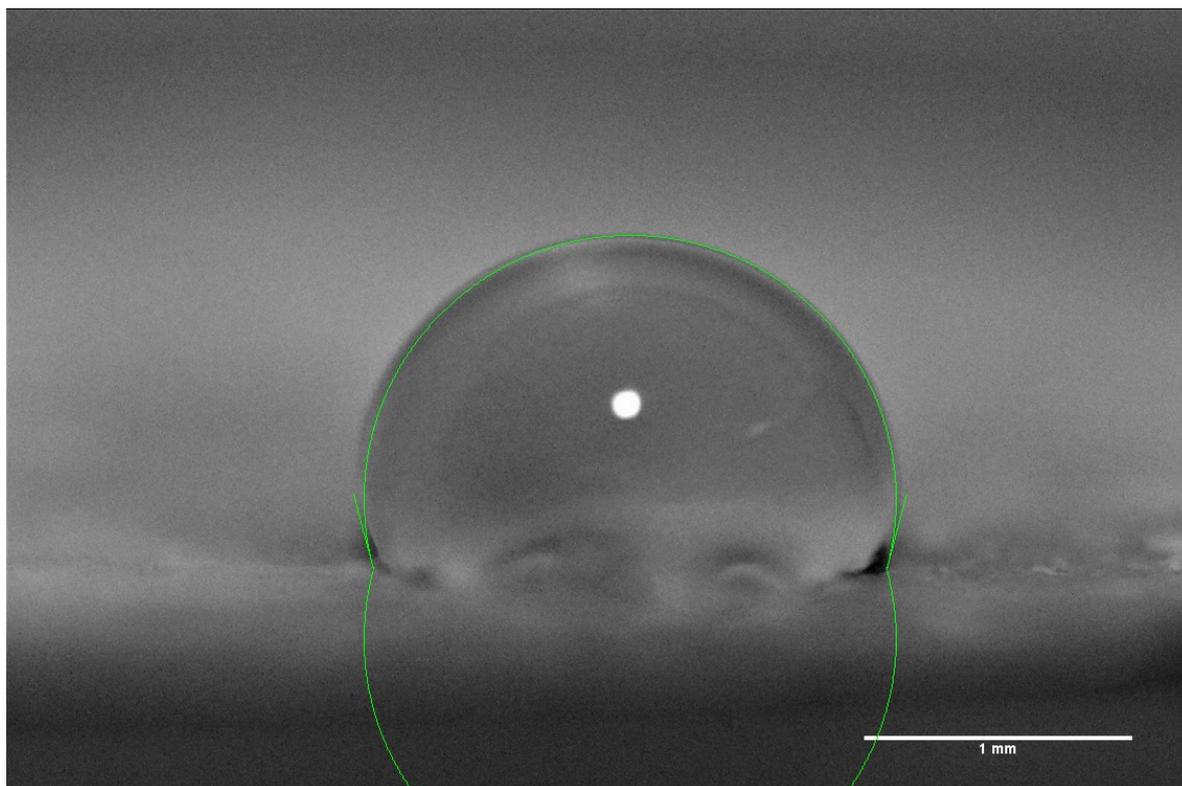


Figura 62 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS.

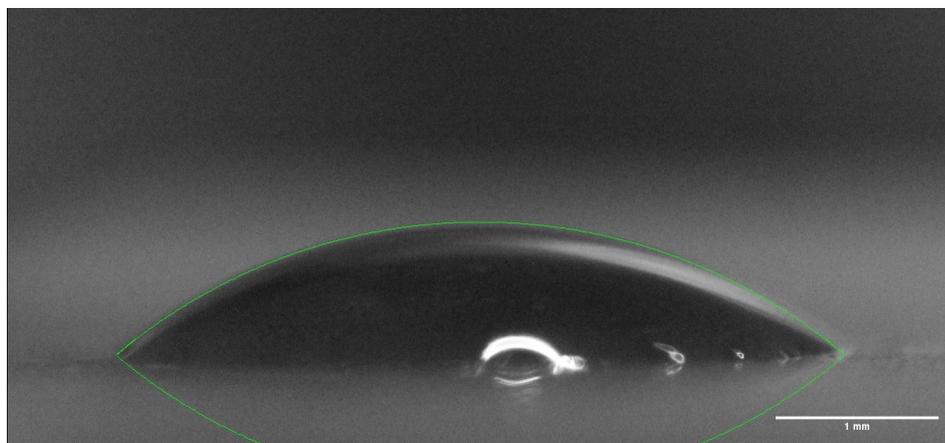


Figura 63 - Ângulo de contato PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS.

## ANEXO B – ESPECTROS DE FTIR

### B.1 Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das nanomembranas de PVDF HFP produzidas

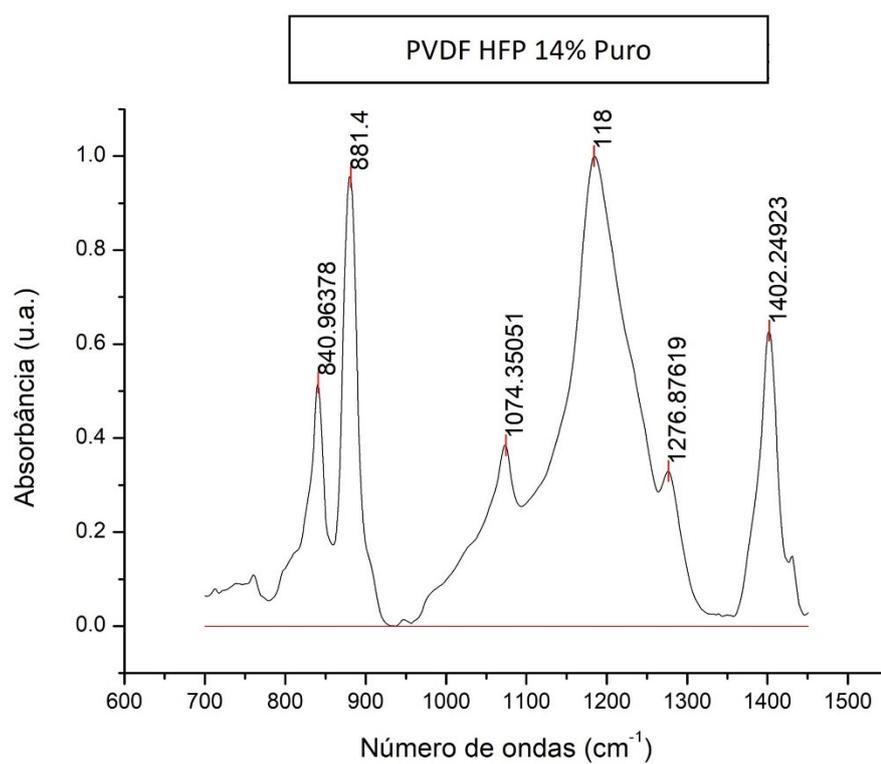


Figura 64 - FTIR para o PVDF HFP 14% Puro.

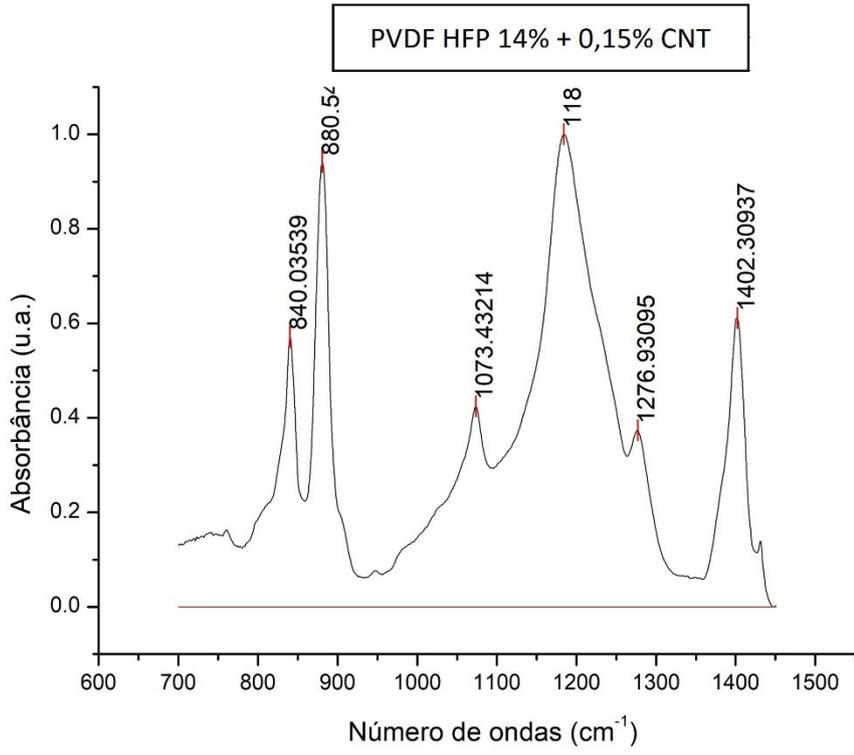


Figura 65 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,15% CNT.

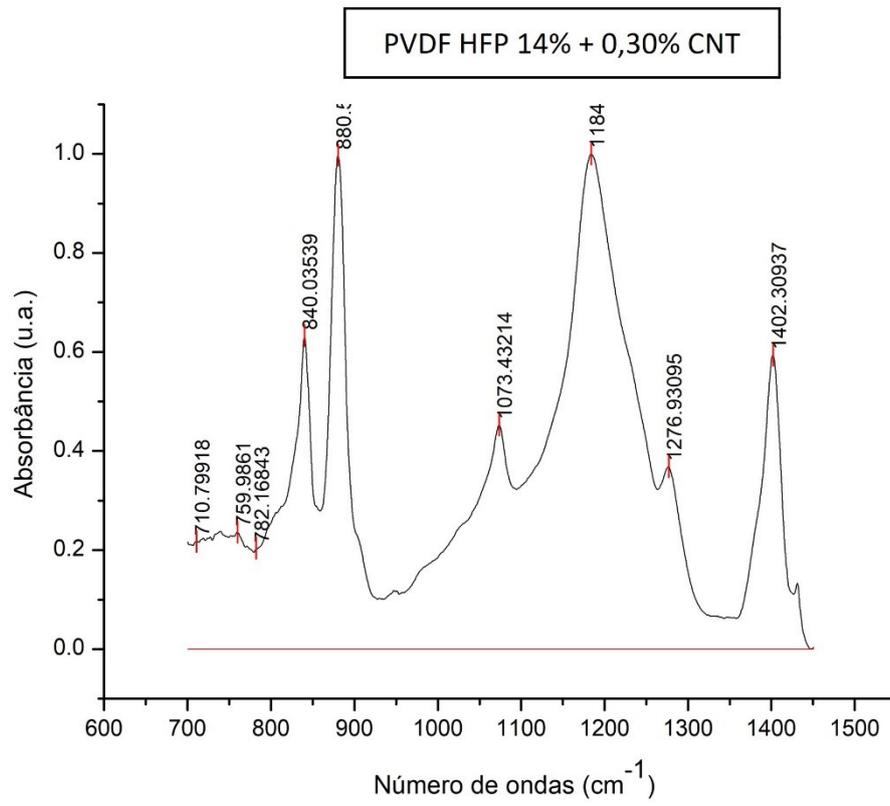


Figura 66 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,30% CNT.

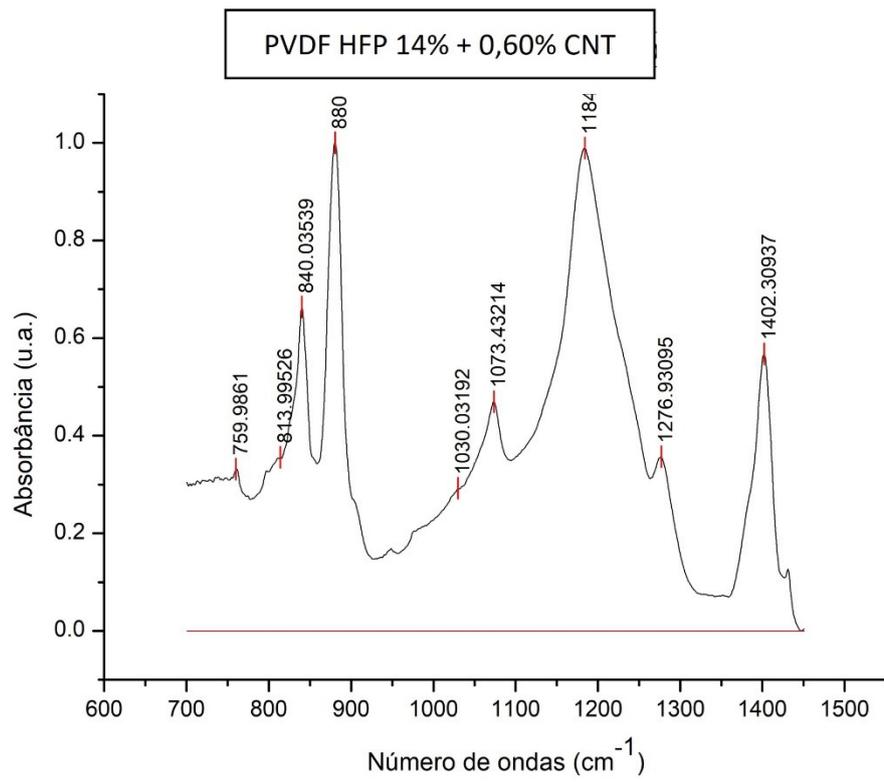


Figura 67 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,60% CNT.

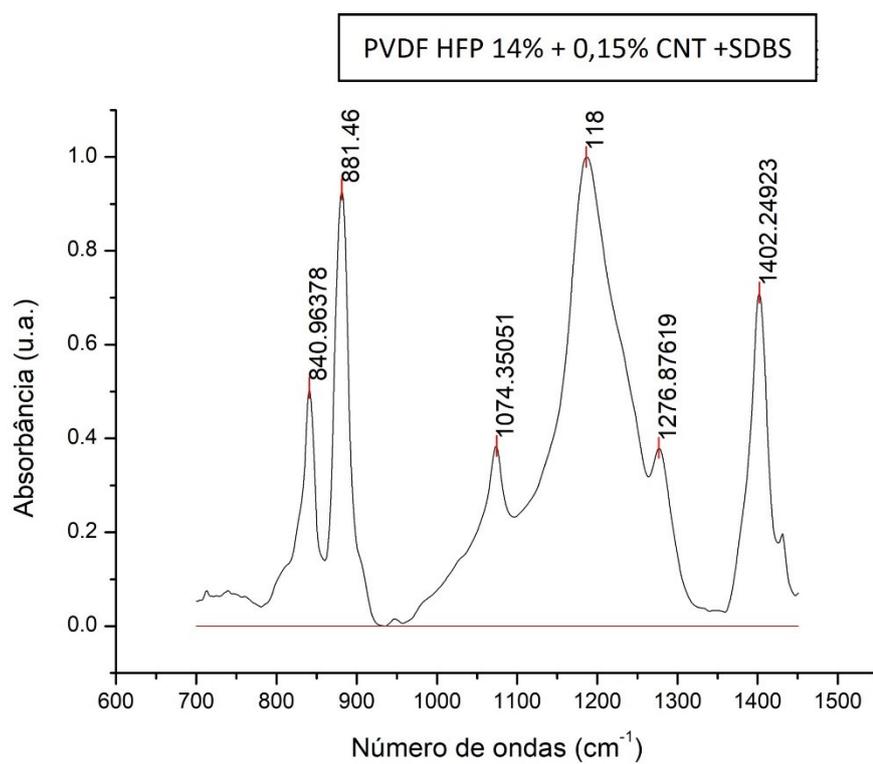


Figura 68 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS.

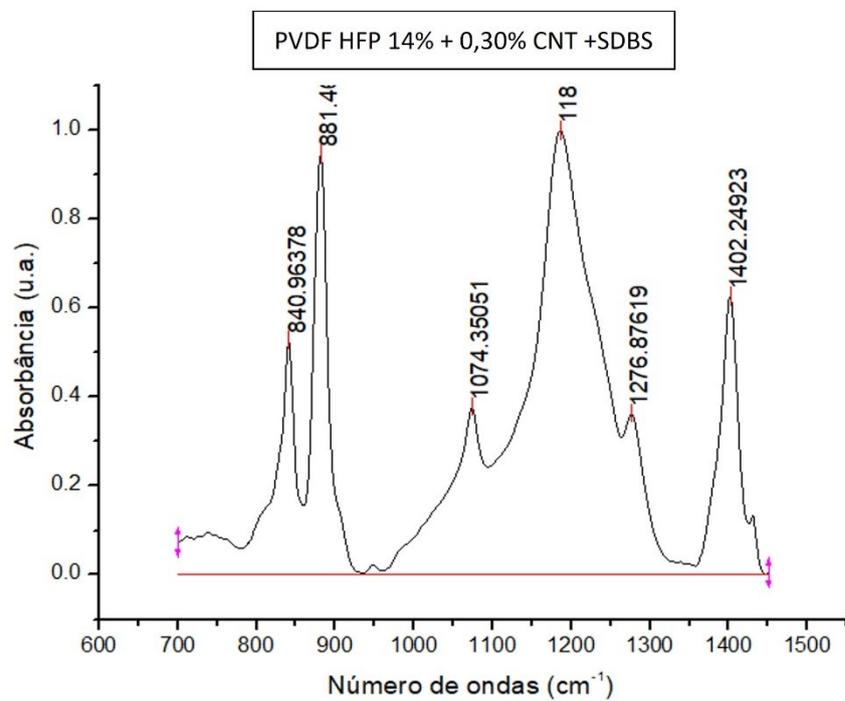


Figura 69 - PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS.

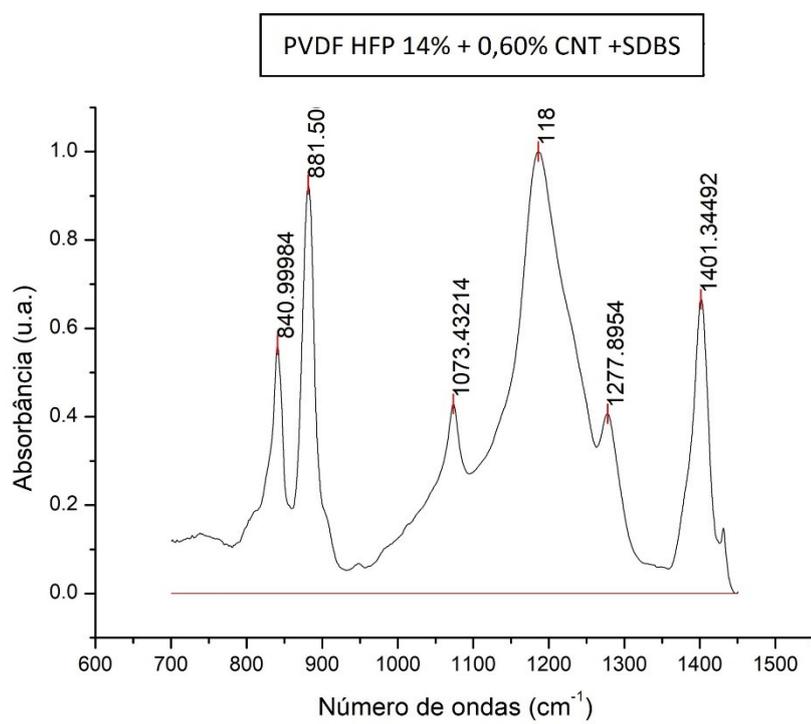


Figura 70 - FTIR para o PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS.

## ANEXO C – IMAGENS DSC

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

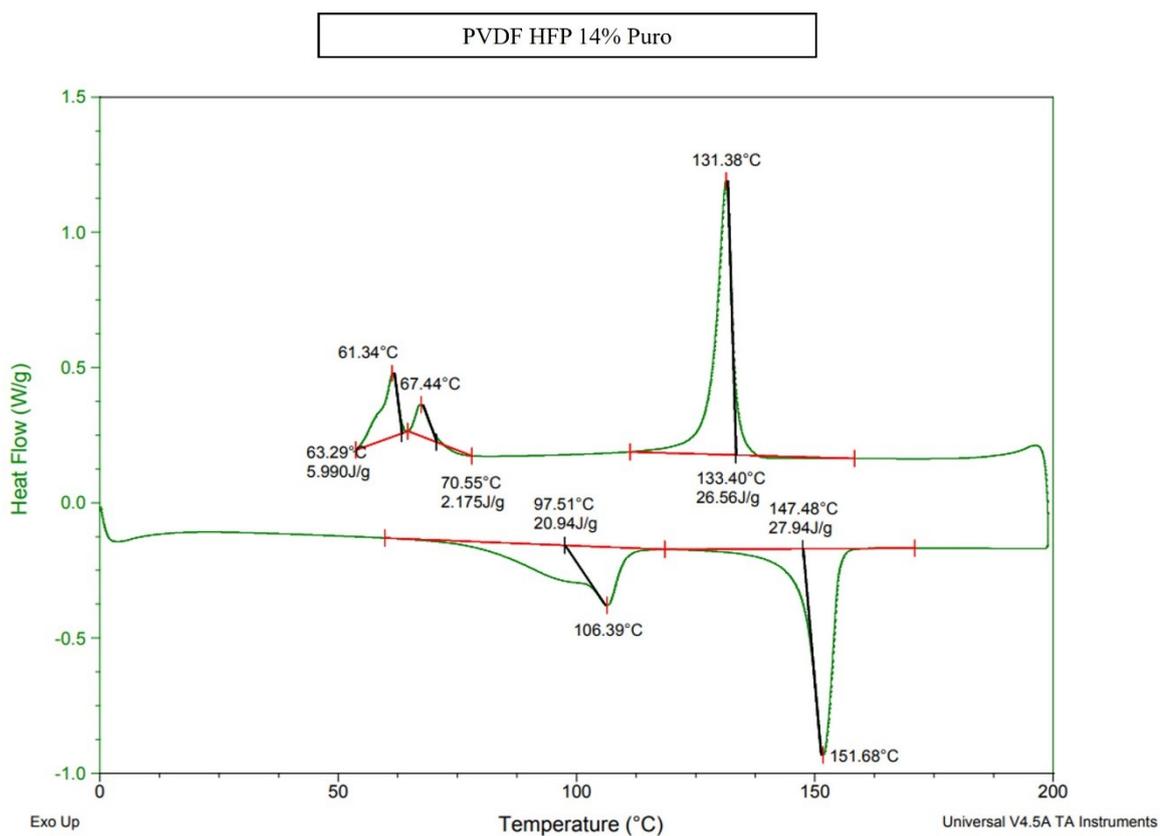


Figura 71 - Curva de DSC para a nanomembrana de PVDF HFP 14% PURO.

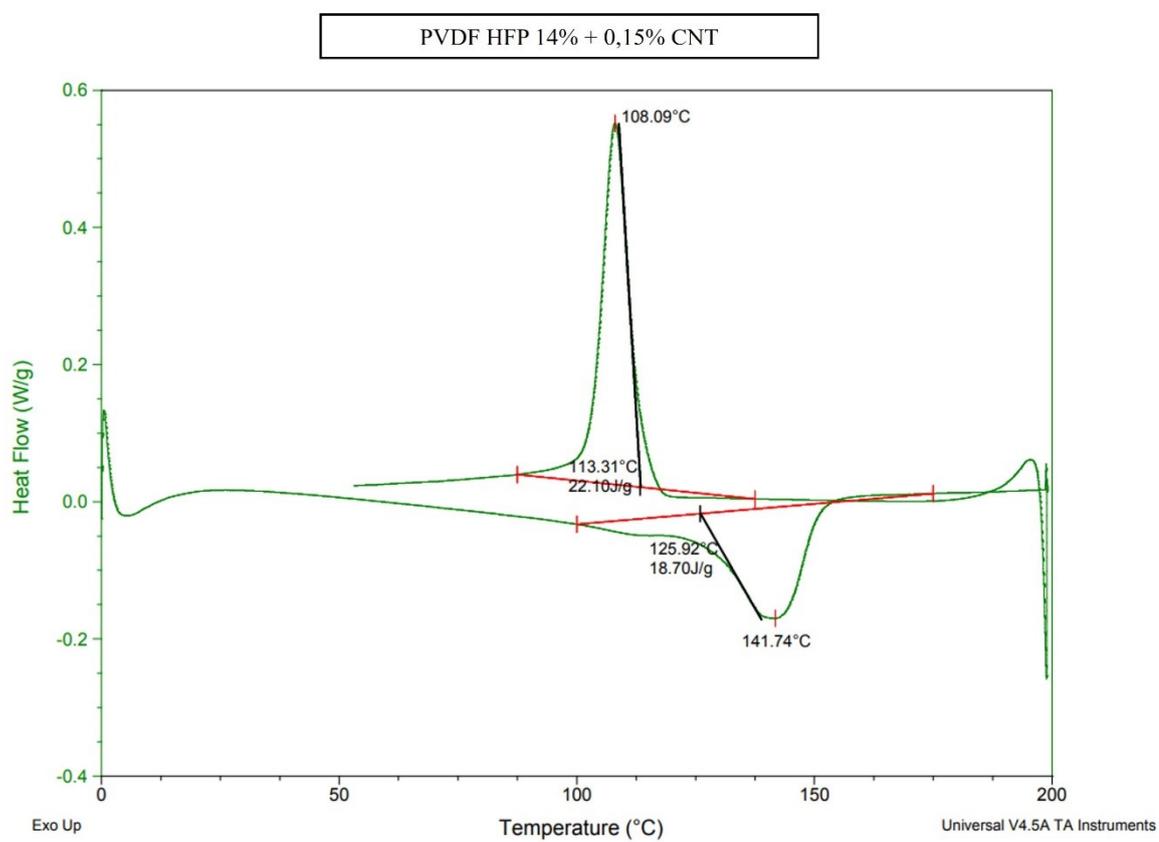


Figura 72 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,15% CNT.

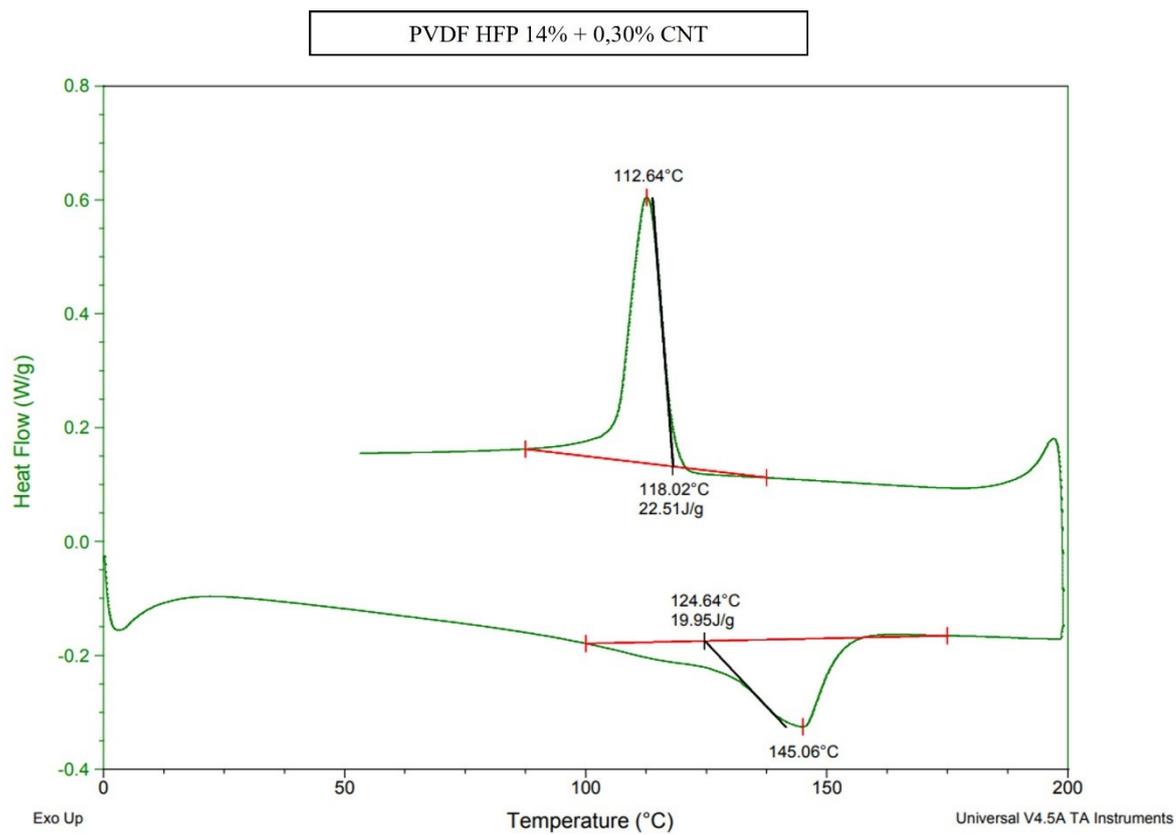


Figura 73 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,30% CNT.

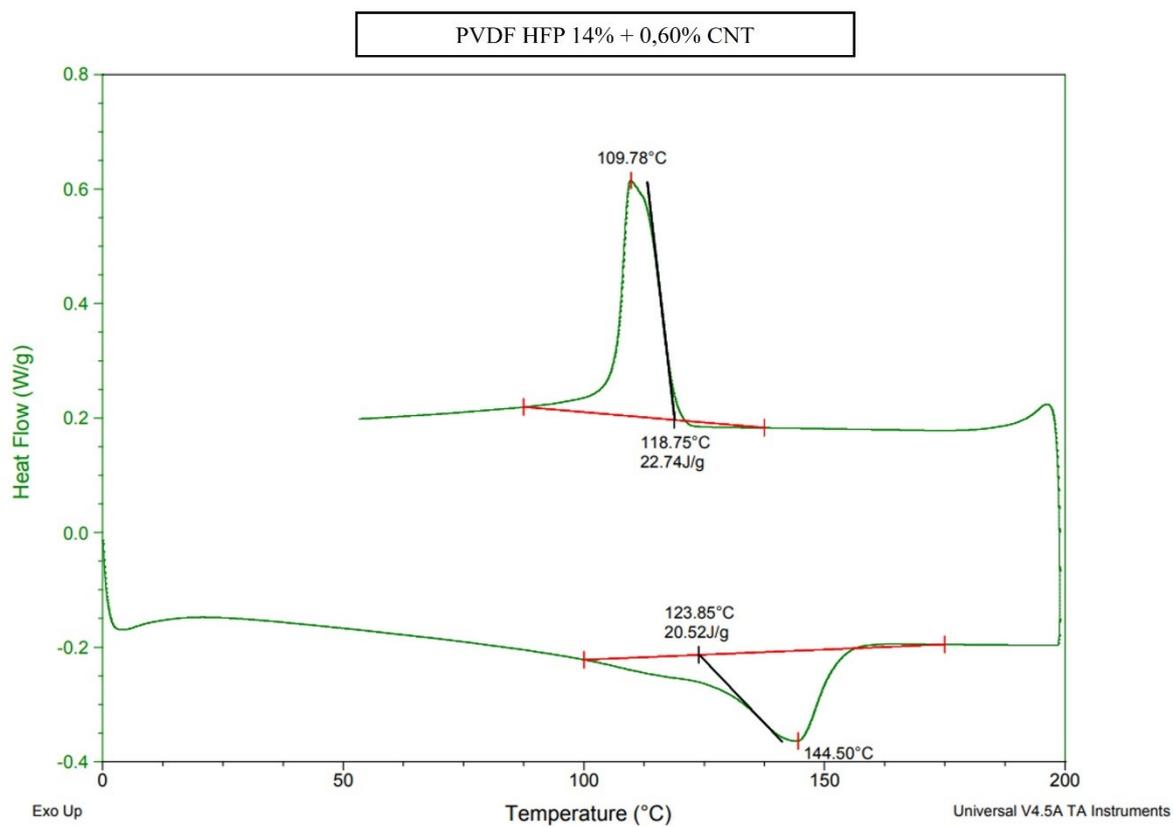


Figura 74 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,60% CNT.

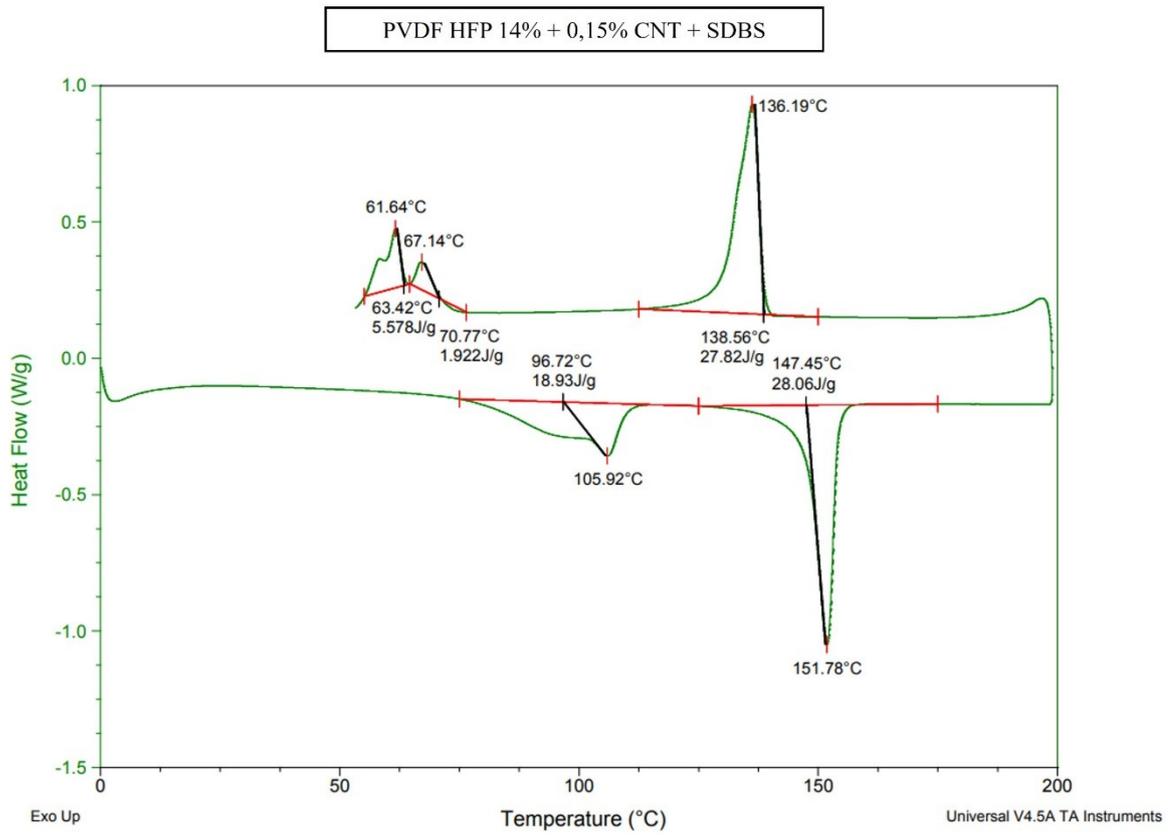


Figura 75 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,15% CNT + SDBS.

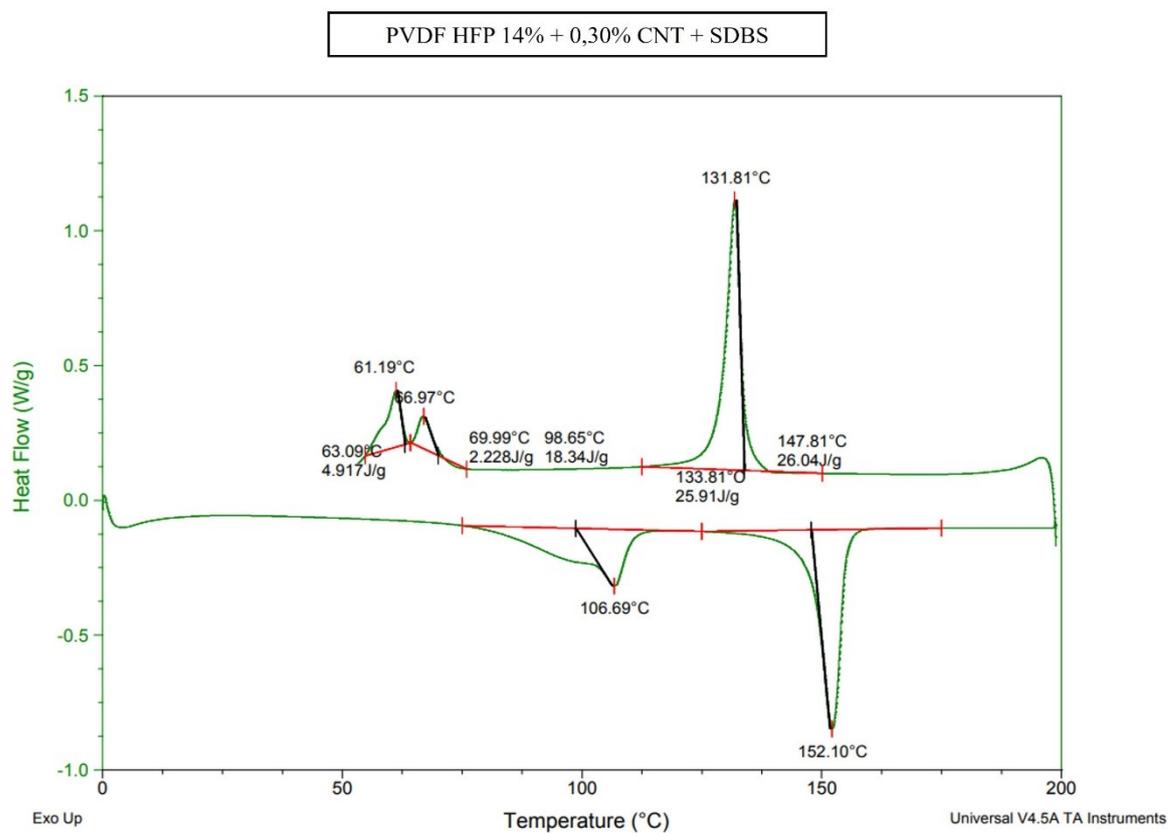


Figura 76 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,30% CNT + SDBS.

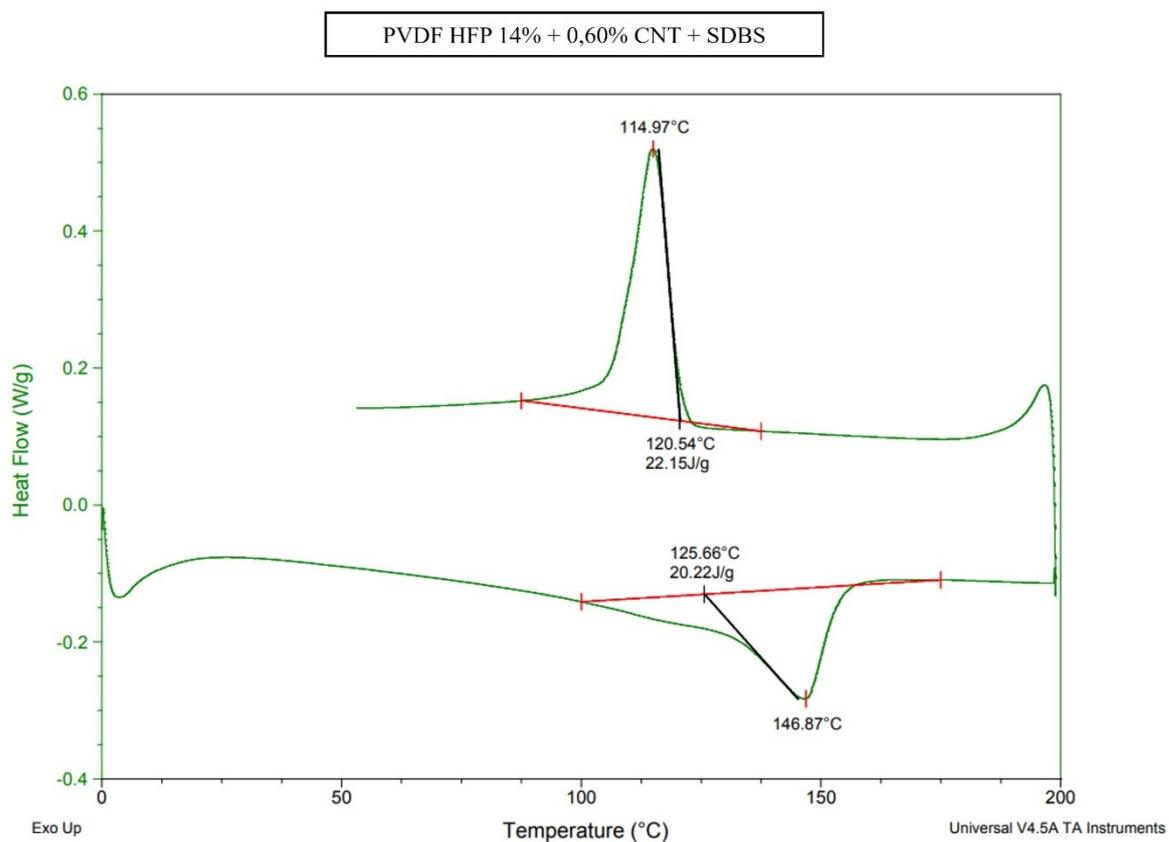


Figura 77 - Curva de DSC para a nanomembranas de PVDF HFP 14% + 0,60% CNT + SDBS.

## **ANEXO D - PUBLICAÇÕES**

A pesquisa desenvolvida nessa tese possibilitou a elaboração do artigo Noise Attenuation Inside Airplane Cabin: Preliminary Results on Combined Porous/Nano-Fibrous Materials. Texto completo em anexo.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Acoustics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apacoust](http://www.elsevier.com/locate/apacoust)

## Noise attenuation inside airplane cabin: Preliminary results on combined porous/nano-fibrous materials



Suchilla G. Leão<sup>a</sup>, Elvis C. Monteiro<sup>b</sup>, Milvia O. dos Reis<sup>a</sup>, Lidianne P.P. Mapa<sup>a</sup>, Antonio F. Avila<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Mechanical Engineering Graduate Studies Program, 6627 Antonio Carlos Avenue, Center of Experimentation IV Building, Belo Horizonte, MG 312790-901 Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Department of Mechanical Engineering, 6627 Antonio Carlos Avenue, College of Engineering Hall, Belo Horizonte, MG 312790-901, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 October 2021

Received in revised form 16 August 2022

Accepted 27 August 2022

Available online xxxxx

#### Keywords:

Nanomembranes

Foams

Analytical modeling

Acoustic properties

Aerogel

Experimental tests

### ABSTRACT

A series of light weight and cost-effective combined system made of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) nanomembranes doped with carbon nanotubes and cellular materials (aerogel and melamine foams) were prepared and tested. The overall composite system acoustic behavior was affected by each of its individual constituents. The hypothesis of a Helmholtz resonator-like behavior caused by the combination of nanomembranes and cellular materials was proved experimentally and by analytical models. The proposed analytical correction of sound absorption coefficient ( $\alpha$ ) was able to capture the resonant effect "physical phenomenon". The aerogel by itself is not an effective sound insulation component, but the nanomembrane + aerogel association can lead to sound absorption coefficients of around 0.7 with a thickness around 4.0 mm at 6000 Hz frequency. The melamine foam + nanomembrane has its sound absorption coefficient peak at  $\sim 0.97$ , at 1600 Hz with a thickness of 12 mm. The changes in melamine foam (density  $\sim 6 \text{ kg/m}^3$ ) frequency from high range (5500 Hz) to mid-range (1600 Hz) with the addition of  $\sim 60.00 \mu\text{m}$  thick nanomembrane, opened a new venue for a new class of cellular composites for acoustic insulation of commercial airplanes cabins.

© 2022 Published by Elsevier Ltd.

### 1. Introduction

The aeronautic industry is continuously seeking ways to improve cabin comfort as a strategy for competing in the global market. However, this "search for a noiseless cabin" is constrained by requirements of weight and production costs. Furthermore, as discussed by Walker et al. [1], short- and long-term exposure to noise can cause health issues. This problem is more evident in airplanes' cabins and noisy spaces.

As discussed by Sadeghian and Bandpy [2], aircraft noise can be divided into two major sources, i.e. external and internal. In general, engines and airframe are responsible for the external noise, while the internal noise is basically due to interactions between internal components such as intra-panels and secondary structure

vibrations, as well as internal systems, e.g., air-conditioning and ventilation. A comprehensive study on noise sources and their effects on the airplane cabin was developed by Casalino et al. [3]. The aeroacoustics research area was examined by Gély and Bennett [4] considering not only the airframe noise but also issues such as noise from landing gears, fan and jet noise and their influence on cabin noise. According to Gély and Bennett [4], one source of cabin noise is the coincidence between the flow excitation and the internal panels vibration. In this case, the frequency range is between 800 Hz and 2000 Hz. As discussed by these authors, the engine type and location affect the cabin noise. Turboprop engines, for example, produce frequencies in the range of 60–400 Hz, while jet aircraft with tail mounted engines create noise into the 100–500 Hz frequency range. Furthermore, boundary layer noise, or wind noise, is audible in the entire cabin and it is, in general, above the 400 Hz range. To be more precise, Misol [5] performed a full scale analysis of a twin turboprop airplane, i.e., Dornier Do728 aircraft, and identified that the strongest excitation occurs in the frequency range of 100–500 Hz. Petrone et al. [6] went further, as they established the narrow-band interior noise spectrum for a business jet up to 800 Hz. For commercial mid-size jet airplanes with up to 140 passengers, Gély and Bennett [4] expanded this

Abbreviations:  $C_a$ , air velocity;  $D$ , porous diameter;  $d$ , fiber diameter;  $f$ , frequency;  $f_0$ , resonator frequency;  $L$ , effective length of Helmholtz's resonator neck;  $l$ , nanomembrane's thickness associated with the resonator;  $\text{Re}(Z_{T(f_0)})$ , real part of characteristic impedance at resonant frequency;  $Z_0$ , characteristic impedance;  $\alpha$ , absorption coefficient;  $\beta$ , reflective coefficient;  $\mu$ , air dynamic viscosity;  $\rho_a$ , air density;  $\sigma$ , airflow resistivity;  $\phi$ , porosity.

\* Corresponding author.

E-mail address: [avila@ufmg.br](mailto:avila@ufmg.br) (A.F. Avila).

<https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2022.109009>

0003-682X/© 2022 Published by Elsevier Ltd.

noise band to a 1000–1200 Hz range. In sum, the search for a sound proof material for an airplane cabin must consider a conservative frequency range between 800 and 1800 Hz. Moreover, different strategies can be applied to solve the problem.

The usage of micro-perforated panels (MPP) as a sound absorption strategy was discussed by Liu et al. [7]. Although MPP is effective as a sound absorption device at low frequencies, the problem with MPPs is their weight. As discussed by Tao et al. [8], there are some alternatives to MPP devices. Polyurethane foams and sandwich panels are among those commonly used in the automotive industry. These low-density cellular materials are very efficient as noise absorption materials at high frequencies. Fabrics and textile-based sound absorption materials are also attractive due to two major characteristics, low-weight, and cost. Although these materials are an economical choice for passive noise control, their applications are limited. As discussed by Bahl et al. [9], for aircraft the issue of different sources of noise and different frequencies makes the usage of textile-based materials even more limited. A new class of active noise control devices has been introduced recently, the so-called elastic waves metamaterials. He et al. [10] discussed the application of such devices for sound radiation control. The usage of small resonators allows these metamaterials to tailor the acoustic-structure response. Furthermore, according to Li et al. [11], resonant based acoustic metamaterials can be “tuned” to different frequencies with good results. Gao et al. [12] went further as they reviewed different configurations of metamaterials/metastructures as active and passive noise reduction systems. Unfortunately, although these options are valuable, their applications in the aeronautical industry are not cost-effective. A possible solution for the aeronautical industry is to modify the existing materials to target specific problems. As discussed by Kalinova [13], the usage of nanofibers, made by electrospinning, can be a solution for the transition between conventional materials and metamaterials.

Traditionally, the electrospinning technique has been employed for nanomembranes’ synthesis in different applications, e.g. water harvesting [14], energy storage [15], filtration [16], oil–water separation [17] and CO<sub>2</sub> capture [18]. The usage of nanofibers for acoustic applications is a recent event. Xu et al. [19] pointed out that massless or near massless membranes can be tailored for high sound absorption at low frequencies. They even mention frequencies lower than 500 Hz. Avossa et al. [20] also discussed the usage of low weight membranes, in their case nanomembranes, as sound absorption materials at low and mid-range frequencies (200–1600 Hz). Mohrova and Kalinova [21] pointed out that Polyvinyl Alcohol (PVA) based nanomembranes can be employed as sound proof materials up to 6100 Hz frequency. Asmatulu et al. [22] investigated the acoustic properties and morphology of three different polymers: polyvinylpyrrolidone (PVP), polystyrene (PS), and polyvinyl chloride (PVC). Asmatulu main conclusion is that based on impedance tube studies, high–surface area fibers absorb the sound in larger frequency ranges. However, such frequencies are highly dependent on the weight, type, and thickness of the fibers. Kino and Ueno [23] also reported a dependence between morphological changes, at micro- and macro-scales, and the acoustic properties. Parameters such as fiber diameter, porosity, and sample thickness have a direct influence not only on the sound absorption coefficient ( $\alpha$ ) peak, but also on its correspondent frequency. An increase in porosity leads to high  $\alpha$ , while an increase in fiber diameter has an opposite effect on frequency. The  $\alpha$  peak frequency for larger fibers is smaller than the one for smaller fibers. Therefore, nanomembranes prepared by electrospinning can be a potential material for cabin noise reduction. Moreover, the potential benefits of the nanostructures addition, e.g. graphene/carbon nanoplatelets [24,25], carbon nanotubes [26] or nanoclays [27,28], to composites have been established by the literature.

These nanostructures are able to affect not only the mechanical properties/strength [26,28] and morphology/porosity [24,25], but they can also influence their vibrational behaviors [27]. The addition of nanostructures to nanofibers can be considered as one “extra layer” of possible improvement. This research investigates how nanomembranes doped with carbon nanotubes can affect the acoustic properties of cellular materials. The target frequency range is between 800 Hz and 1800 Hz, a typical range for cabin interior noise for mid-size jet airplanes (120–140 passengers). The final goal is to reduce the cabin noise in some frequencies between 800-Hz and 1800-Hz.

## 2. Modeling combined porous materials and algorithm

As discussed by Hurrell et al. [29], mathematical models for acoustic applications must take into consideration a series of properties such as airflow resistivity, air density, the sound velocity at the air, and material porosity and morphology. As we are dealing with a stack of two different materials, nanomembranes and support cellular materials (either porous materials/aerogel or poroelastic foams/melamine foams), the acoustic properties must reflect the effective behavior of these combined materials. In general, acoustic materials have fibers’ porosity higher than 80 %. The Langmuir model based on drag forces can be employed for predicting the airflow resistivity. According to Hurrell et al. [29], the effective airflow resistivity ( $\sigma_e$ ), for a combined stack of support material and nanomembrane, can be calculated by Eq. (1):

$$\sigma_e = \frac{1}{V} \frac{\Delta P_{sm} + \Delta P_{nm}}{h_{sm} + h_{nm}} = \frac{\mu}{\kappa_e} \quad (1)$$

where  $\mu$  is the air dynamic viscosity ( $18.37 \times 10^{-6}$  Pa.s at 25 C), and  $\kappa_e$  is the effective stacked material permeability. Notice that  $V$  is the air flow velocity, while  $\Delta P_{sm}$  and  $\Delta P_{nm}$  are the pressure drop for the support material and the nanomembrane. Finally,  $h = h_{sm} + h_{nm}$  is the total stacking thickness (support material and nanomembrane).

The traditional airflow resistivity equation based on porosity ( $\phi$ ) and fiber diameter ( $d$ ) described by Pelegrinis et al. [30] is an option. Eq. (2) describes such relationship.

$$\sigma = \frac{180\mu(1 - \phi^2)}{\phi^3 d^2} \quad (2)$$

However, as discussed by Tang and Yan [31], Eq. (2) was developed based on granular media at micro-size scale and, as our focus is on micro/nano scales, this model is not suitable. One alternative to Pelegrinis’ model is a modification of the model as proposed by Chevillotte [32] for porous/fiber materials that can be described as,

$$\sigma = \frac{32\mu}{\phi \bar{D}^2} \quad (3)$$

where the average porous diameter is defined as  $\bar{D}$ . The effective airflow resistivity for a stack composite material, based on Hurrell et al. [29] assumption and the Chevillotte [32] equation, can be defined as,

$$\sigma_e = 32\mu \left[ A \left( \frac{1}{\phi \bar{D}^2} \right)_{nm} + B \left( \frac{1}{\phi \bar{D}^2} \right)_{sm} \right] \quad (4)$$

The subscripts  $nm$  and  $sm$  represent the nanomembrane and the support material, respectively. The constants  $A$  and  $B$  define the individual material contribution based on each thickness, i.e.  $A = h_{nm}/h$  and  $B = h_{sm}/h$ .

As this research deals with distinct materials and based on the statement made by Hurrell et al. [29], it is possible to assume that traditional acoustic models, e.g. Delany–Bazley, can be applied to each individual material. The Chevillotte equation (Eq. (3)) can

be used to predict the airflow resistivity and Eq. (4) can be used to “decompose” the effective airflow resistivity measured experimentally. By deals with distinct materials and based on the of each individual material of the stack can be identified. To be able to implement such a strategy, the traditional acoustic models must be identified for each class of material, i.e., fibrous materials, poroelastic foam, and porous materials.

Oliva and Hongisto [33] suggested for a ratio between the frequency and the airflow resistivity smaller than  $0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$ , the use of the Delany-Bazley model which can be employed for calculating the complex wave propagation constant, and the characteristic impedance. These properties are critical for computing the sound absorption coefficient ( $\alpha$ ) as a function of frequency ( $f$ ). Garai and Pompili [34] described, for fibrous materials, the complex wave propagation constant ( $\gamma_f$ ) and the characteristic impedance ( $Z_c$ ) using Delany-Bazley (DB) equations (Eq. (5) and Eq. (6)) as:

$$\gamma_f = \frac{2\pi f}{c_a} \left[ 0.1590X^{-0.5710} + i(1 + 0.121X^{-0.530}) \right] \quad (5)$$

$$Z_c = C_a \rho_a \left[ 1 + 0.0781X^{-0.6230} - i0.074X^{-0.660} \right] \quad (6)$$

where  $C_a$  is the sound velocity of the air at  $20^\circ\text{C}$  (343 m/s),  $\rho_a$  is the air density at  $20^\circ\text{C}$  ( $1.213 \text{ kg/m}^3$ ), and  $X$  is an auxiliary variable defined by Eq. (6) as:

$$X = \frac{\rho_a f}{\sigma} \quad (7)$$

Jones and Kessissoglou [35], however, described, that for poroelastic materials (polyurethane foams), the complex wave propagation constant ( $\gamma_f$ ) and the characteristic impedance ( $Z_c$ ) based on Delany-Bazley (DB) model as,

$$\gamma_f = \frac{2\pi f}{c_a} \left[ 0.1682X^{-0.5728} + i(1 + 0.2549X^{-0.4657}) \right] \quad (8)$$

$$Z_c = C_a \rho_a \left[ 1 + 0.2814X^{-0.3659} - i0.0974X^{-0.6144} \right] \quad (9)$$

Tang and Yan [36] pointed out that for porous materials, the original Delany-Bazley (DB) model can describe the complex wave propagation constant ( $\gamma_f$ ) and the characteristic impedance ( $Z_c$ ) as,

$$\gamma_f = \frac{2\pi f}{c_a} \left[ 0.1890X^{-0.5950} + i(1 + 0.0978X^{-0.699}) \right] \quad (10)$$

$$Z_c = C_a \rho_a \left[ 1 + 0.0571X^{-0.7540} - i0.0870X^{-0.7320} \right] \quad (11)$$

Clearly, each equation has distinct coefficients. However, these coefficients are like each other if we consider the fibrous materials, poroelastic foams, and porous materials. In all cases, Gerai and Pompili [34], Jones and Kessissoglou [35], and Tang and Yan [36], define the noise absorption coefficient ( $\alpha$ ) as:

$$\alpha = 1 - \frac{|Z_s - C_a \rho_a|^2}{|Z_s + C_a \rho_a|^2} \quad (12)$$

where  $Z_s$  is defined as:

$$Z_s = Z_c \coth(\gamma_f h_s) \quad (13)$$

and  $h_s$  is the material thickness, either for poroelastic foam or porous materials of fiber materials.

Although Eq. (13) can predict the sound absorption coefficient, the resonant frequencies are not considered by the acoustic models described previously. Therefore, a modification of such coefficient is required. These frequencies can change the overall stack material acoustic response as the two materials can vibrate at different fre-

quencies. Moreover, as commented by Mohrova and Kalinova [21], the combination of nanomembranes and support cellular materials (e.g. porous materials/aerogel or poroelastic foam/melamine foam) can act as Helmholtz's resonators. In this case, the Helmholtz's neck is represented by the nanomembrane while the cavity is defined as the support cellular porous materials. According to Kalinova [13], Helmholtz's theoretical formula for calculating resonant frequency ( $f_H$ ) is as follows,

$$f_H = \frac{c_a}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{LV_c}} \quad (14)$$

where  $V_c$  is cavity volume (in our case, the support material cavity/porous volume),  $S$  is the neck area (nanomembrane porous area) and  $L$  is the effective length of the Helmholtz's neck. According to Wang et al. [37], the effective length ( $L$ ) can be defined as,

$$L = l + 0.96 \sqrt{A_0} \quad (15)$$

where  $l$ , in our case, is the nanomembrane thickness and  $A_0$  is the cross-sectional area of the nanomembranes' porous average area. Furthermore, according to Komkin et al. [38], the Helmholtz resonator absorption coefficient peak/maximum value is observed at its natural frequency. As commented by Komkin et al. [38], the reflective coefficient ( $\beta$ ) defines the friction loss inside the resonator, which has its peak ( $\sim +1.0$ ) at the resonator's natural frequency. Therefore, it is possible to predict the absorption coefficient peak at the reflective coefficient peak. Mathematically, we have:

$$\beta_{\text{peak}} = \frac{\text{Re}(Z_c, f_H) - 1}{\text{Re}(Z_c, f_H) + 1} \quad (16)$$

where  $\text{Re}(Z_c, \rho_a)$  is the real part of the characteristic impedance of material support at Helmholtz resonant frequency. Based on the assumptions developed by Kalinova [13] and the analysis made by Komkin et al. [38], the effective sound absorption coefficient ( $\alpha_e$ ) can be reformulated as,

$$\alpha_{\text{peak}} = \beta_{\text{peak}} \quad (17)$$

$$\Delta_\alpha = \alpha_{\text{peak}} - \alpha_{f_H} \quad (18)$$

$$\text{if } f \leq f_H \therefore \alpha_e = \left[ \alpha + \Delta_\alpha \left( \frac{f}{f_H} \right) \right] \quad (19)$$

$$\text{if } f > f_H \therefore \alpha_e = \left[ \alpha + \Delta_\alpha \left( \frac{f_H}{f} \right) + (1 - \Delta_\alpha) \right] \quad (20)$$

where  $\alpha_{f_H}$  is the resonator's sound absorption coefficient, and  $f_H$  is the frequency at the peak resonator's sound absorption coefficient.

A consequence of assuming the resonant frequency as the peak frequency is that  $\alpha \rightarrow 1$ . The algorithm for implementation can be defined in Fig. 1.

### 3. Materials and methods

According to Na et al. [39], due to the nanomembranes' small thickness and light stiffness, a support material is required. The support materials were selected based on their morphology and stiffness, i.e., one compliant material with a large porous size/wall thickness aspect ratio (BASF Basotect® UL - melamine foam with a density of  $6 \text{ kg/m}^3$ ) and another stiff material with a small porous and thick wall (aerogel). The experimental procedures were divided into two major groups, i.e., synthesis and experiments. The synthesis group had two sub-groups, i.e., aerogel and nanomembranes. The polyimide based aerogel was synthesized following the procedure described in Fan et al. [40]. In summary,

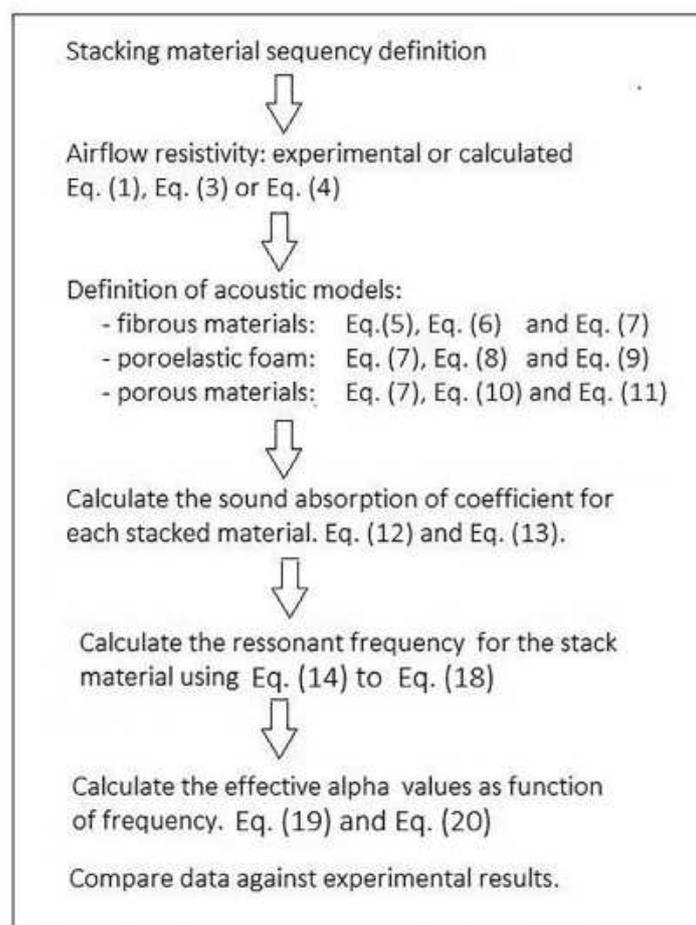


Fig. 1. Algorithm for model implementation.

the aerogels were prepared via a sol-gel process, followed by freeze-drying and thermal imidization process. A detailed description of the procedure employed to synthesize the aerogel can be found at Wang et al. [41].

The nanomembrane synthesis was performed by using the electrospinning technique. Electrospinning (ES) is a nanotechnology technique that employs an electric field to pull nanofibers from a polymer solution. PVdF-HFP powder, acetone, and N, N-dimethylformamide (DMF) were purchased from Sigma-Aldrich. The PVdF-HFP/DMF + Acetone solution was sonicated at 42 kHz for 4 h. The solution concentration was 18 % w/w. The carbon nanotubes were functionalized Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) at 100 ppm concentration as described by Ávila et al. [17]. The DMF/acetone mix was employed to control the solution viscosity and at same time to facilitate the solvent evaporation during the electrostatic fiber pull-out. The dispersion process, PVdF-HFP/DMF + Acetone + CNT, followed the same procedure as described by Avila et al. [17]. For all solutions, the electrospinning parameters employed were an applied voltage of 1.0 kV/cm, a flow

rate of 1.0 ml/h, and a transverse velocity of 62.5 mm/min. In all cases, the deposition time was one hour. Two different nanomembranes were prepared for this research. The first one was without CNT (called N1) and the second one (N2) with functionalized CNTs by SDBS at 0.6 wt% concentration. Such selection was based on observations reported by Menezes et al. [42]. The morphological analyses for both, aerogel and nanomembranes, were performed in a high-resolution scanning electron microscopy (SEM) FEG - Quanta 200 FEI.

The acoustic tests, sound absorption coefficient, were performed using an impedance tube following ASTM C384 [43]. The frequency range investigated was from 200 to 6400 Hz. The air flow resistivity was measured following the ASTM C522 standard [44]. Fig. 2A-B show the impedance tube and the airflow apparatus employed in this research.

Note that a typical aeronautical rigid foam [45], i.e. melamine, was employed as golden standard for effectiveness evaluation. As described by Jaouen et al. [45], the sound absorption coefficient ( $\alpha$ ) is also dependent on the material thickness. Therefore, it was

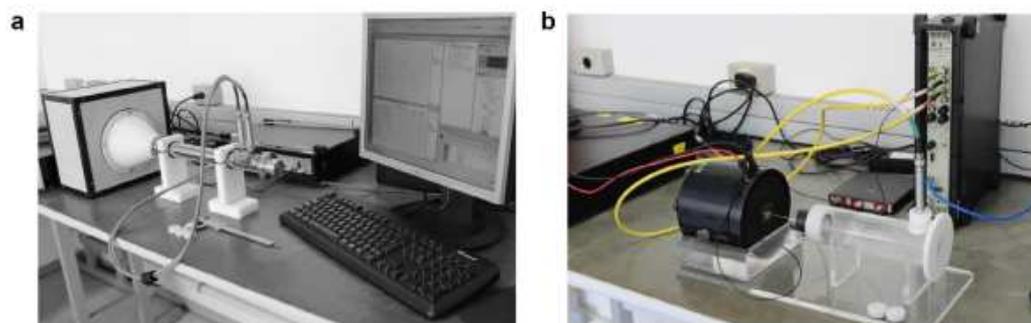


Fig. 2. Acoustics equipment used. (a) Impedance tube; (b) air flow resistivity apparatus.

assumed a constant thickness of 12 mm (close to ½ in) for the melamine foam as the golden standard. To examine how the foam thickness influence the noise absorption coefficient, another melamine foam with 14 mm thickness was included as part of the research. Notice that as discussed by Mazrouei-Sebdani et al. [46], the aerogel acoustic properties are more influenced by their morphology than by their thickness. Therefore, a constant thickness for the aerogel was employed. To understand how the nanomembrane changes the support material acoustic properties, two major groups were investigated, i.e., aerogel + nanomembrane and melamine foam + nanomembrane. Table 1 summarizes the groups studied.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Morphological analysis

As discussed by Wu et al. [47], the membranes' acoustic behavior, in special the sound absorption coefficient ( $\alpha$ ), is dictated by their morphology and fibers' porosity. Moreover, according to Gao et al. [48], nonwoven sound/noise absorption materials are also governed by viscous internal friction, heat conduction, and fiber relaxation. Notice that when sound waves spread through the porous materials, viscous friction between the air particles and the internal walls/fibers is developed. This phenomenon leads to an energy transfer from the air to the absorption material walls. As the energy conservation law must be maintained, the outgoing sound must have a lower intensity. As commented by Na et al. [39], the sound absorption coefficient is defined by the fraction of the incident sound energy absorbed or reflected by the surface. However, for nanomembranes Kalinova [49] added a new variable,

the resonant frequency. As the nanomembranes are thin and porous structures, the incident sound pressure on the sound absorber surfaces induces vibrations into the overall nanomembrane. Such vibration is damped, which is symbolized by energy loss and sound absorption. The resonant frequency is defined by the overall mass, its spatial distribution and its boundary conditions.

Fig. 3A-B show each nanomembrane group's morphology and fiber diameter distribution. Fig. 3A shows the basis sample (group N1) without CNT, while the N2 group is described at Fig. 3B. As it can be observed, the average fiber diameter was around  $243.33 \pm 0.75$  nm with a normal distribution for the pure PVdF-HFP nanofibers, while the addition of CNT seems to promote a decrease in fiber diameter (average of  $121.82 \pm 0.45$  nm with lognormal distribution). Moreover, the overall fiber distribution seems to be homogeneous. The fiber diameter decrease was explained by Menezes et al. [42] by the increase in the solution's electrical conductivity. According to Han et al. [50], the increase in the electrical conductivity is linked to an increase in the traction forces, generating as a result small fiber diameters. As described by Wu et al. [47], the usage of surfactants (SDBS) can also lead to a decrease in the solution viscosity, and an increase in the fiber diameter. In this research, it seems that there is a competing mechanism between the two effects, i.e., CNT addition and SDBS effect. In Fig. 3B, a decrease in fiber diameter was observed. The hypothesis of the CNT dominant effect in the electrospinning process, when compared against the surfactant effect, seems to be a feasible answer. The porous size is another important issue, both groups have an average porous size on micrometers scale of  $2.38 \pm 0.54$   $\mu\text{m}$  and  $2.02 \pm 0.33$   $\mu\text{m}$  for groups N1 and N2, respectively. The large porous sizes allow the air flow through it with minor loss of energy as reported by Kalinova [49]. Note that the average porosity ( $\phi$ ), around 91 % for both nanomembranes, was calculated using the procedure described in Akasaka et al. [51].

The next step is the morphological analysis of the two other materials, the melamine foam and the aerogel. As shown in Fig. 4A, the melamine foam average wall thickness is in the order of micron ( $4.73 \pm 0.76$   $\mu\text{m}$ ), with a normal distribution, and an average porous size of  $84.97 \pm 14.55$   $\mu\text{m}$ . As commented by Pellegrinis et al. [30], the wall thickness and the porous size are inversely proportional to the air flow resistivity ( $\sigma$ ). Therefore, a small value for ( $\sigma$ ) was expected. Moreover, melamine foam's high porosity (~99 %) can also contribute to the low air flow resistivity. These values are compatible to the ones reported by Feng and Yao [52]. The aerogel morphology shown in Fig. 4B is a different scenario. Although the aerogel's porosity is high (~95 %), the ratio between porous average size ( $77.06 \pm 12.71$   $\mu\text{m}$ ) and the wall thickness ( $30.34 \pm 11.37$   $\mu\text{m}$ ) is small, an indication of a stiff material. The large standard deviation is an indication of porous' shape

Table 1  
Groups analyzed.

Group ID	Support Materials Thickness [mm]		Nanomembrane Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	
	Melamine Foam	Aerogel	No CNT - (N1)	CNT - (N2)
1	-	4	-	-
2	-	4	-	6.54
3	-	4	-	13.08
4	-	4	-	17.44
5	-	4	43.74	-
6	-	4	43.74	17.44
7	12	-	-	-
8	12	-	43.74	17.44
9	14	-	-	-
10	14	-	43.74	17.44

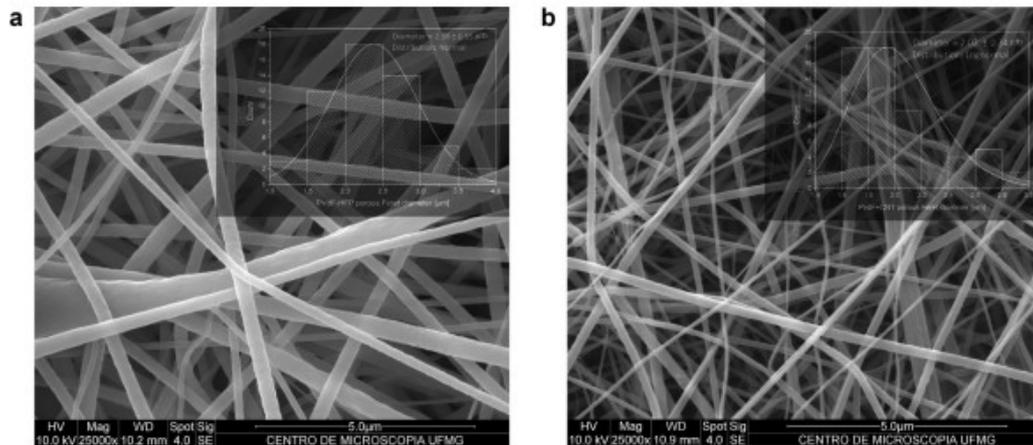


Fig. 3. Nanofibers. (a) PVdF-HFP pure; (b) PVdF-HFP + 0.6 wt% CNT + SDBS.

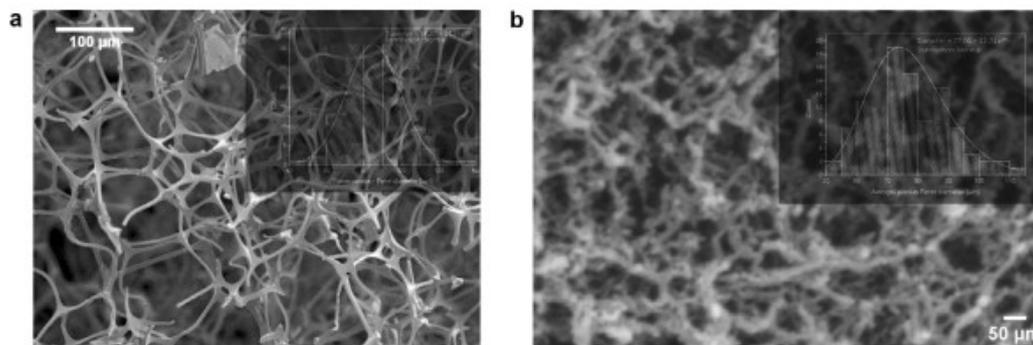


Fig. 4. SEM Observations: (a) Melamine foam; (b) aerogel.

non-homogeneity. Moreover, as commented by Bahrambeygi et al. [53], small porous with non-uniform distribution not only cause and increase air flow resistivity but it can also lead to variations in the acoustic properties at different frequencies. This phenomenon can be due to different resonant frequencies to non-uniform morphology.

These observations can lead to the following preliminary conclusions. Flexible/thin nanofiber diameters and large porous size are preferable, as they induce a low air flow resistivity. The same pattern was observed for the melamine foams. For aerogel, however, the small porous size/thick wall thickness could lead to high air flow resistivity as the sound waves have more “barriers” to pass through. Yet, such preliminary observations must be examined by experimental results and compared against analytical/numerical models.

#### 4.2. The acoustic analysis: sound absorption coefficient

The acoustic experiments were performed following ASTM standards for air flow resistivity ( $\sigma$ ) and sound absorption coefficient, i.e. ASTM C522 [44] and ASTM C384 [43], respectively. Table 2 shows the effective air flow resistivity ( $\sigma$ ) measured for

the case studied, and the calculated values of the average porous size, its volume, and the nanomembrane airflow resistivity.

As it can be seen in Table 2, the nanomembrane by itself has air flow resistivity predictions between 111 and 155 MPa.s/m<sup>2</sup>, which

Table 2  
Preliminary data obtained.

Group ID	Measured $\sigma_e$ [Pa.s/m <sup>2</sup> ]	Measured $\bar{D}$ [ $\mu$ m]	Calculated $\sigma_e$ for each nanomembrane, [MPa.s/m <sup>2</sup> ]
01	65420 ± 1571	77.06 ± 12.71 <sup>*</sup>	-----
02	66122 ± 1653	2.38 ± 0.55 <sup>**</sup>	111.59
03	66429 ± 1561	2.38 ± 0.55 <sup>**</sup>	111.59
04	66945 ± 1695	2.38 ± 0.55 <sup>**</sup>	111.59
05	52614 ± 1267	2.02 ± 0.34 <sup>**</sup>	154.91
06	67470 ± 1552	2.20 ± 0.45 <sup>**</sup>	130.60
07	8337 ± 167	84.97 ± 14.55 <sup>**</sup>	-----
08	20075 ± 422	2.20 ± 0.45 <sup>**</sup>	130.60
09	10153 ± 204	84.97 ± 14.55 <sup>**</sup>	-----
10	18658 ± 392	2.20 ± 0.45 <sup>**</sup>	130.60

<sup>\*</sup> Aerogel.

<sup>\*\*</sup> Nanomembrane.

<sup>\*\*\*</sup> Weighted average nanomembranes with and without CNT.

<sup>\*\*\*\*</sup> Melamine foam.

can be due to the small porous size (2.02–2.38  $\mu\text{m}$ ) and the small thickness (6.54–43.74  $\mu\text{m}$ ). To be able to experimentally measure the air flow resistivity and the sound absorption coefficient, a support material was required. In this research, the 4 mm thick aerogel and the 12–14 mm melamine foam were employed as support materials. From the air flow resistivity point of view, the thin nanomembranes changed the air flow inside the combined material (support + nanomembranes). The experimental results listed in Table 2 show the nanomembranes' influence on air flow resistivity for aerogel ( $\sim 20\%$  variation). For melamine foam, the nanomembrane influence was even more evident, i.e.  $\sim 142\%$  change. This phenomenon was explained by Kalinova [24], the air flow inside the combined material changes due to different morphologies that lead to different resonant responses. The nanomembranes' vibrational response associated the melamine foam large porous size can lead to a decrease in sound wave velocity inside the melamine foam. This decrease in sound wave speed yields a smooth air particle flow inside the melamine foam. As the thickness increases, the drag forces between the air particles and the pore surface also increase, and as the porous are not homogeneous in size and distribution, the same changes in air flow resistivity are observed. Unfortunately, due to the aerogel's small porous size/wall thickness aspect ratio, the nanomembranes' vibrational behavior could not change the air flow conditions inside the aerogel. The decrease of  $\sim 20\%$  in air flow resistivity, for case #5, seems to be due to nanomembranes' pore size and their vibrational frequency. As stated by Hurrell et al. [15], the nanomembranes' natural frequency is controlled by their fiber diameter, porous size, and thickness. Notice that, as discussed by Mohrova and Kalinova [12], larger fiber diameters lead to more mass and smaller natural frequencies, as frequencies are inversely proportional to mass. As the nanofibers from case #5 have an average diameter almost twice the size of the ones from cases #2–#4, it is natural to expect a smaller natural frequency, as the porous size is at the same order of magnitude. Another important issue that must be investigated is how the nanomembranes influence the sound energy dissipation inside the support material. The sound absorption coefficient as a function of frequency for each group studied is shown in Fig. 5A–B.

As it can be observed in Fig. 5A, all groups have a similar behavior at low/medium frequencies up to  $\sim 2000$  Hz. It could be an indication of the aerogel's dominant behavior up to this point. After the 2000 Hz "breaking point", two distinct behaviors can be identified. The first group can be defined as the group with a low sound absorption coefficient growth rate. This was expected for the aero-

gel as it (group #1) has porous and a very small diameter ( $\sim 77$   $\mu\text{m}$ ). The nanomembranes' small thickness (group #2 – with 6.54  $\mu\text{m}$ ) leads to small changes in the sound absorption coefficient. As discussed by Horoshenkov et al. [43], nanomembranes with small thickness have a high resonant frequency, which can explain the small increase in the sound wave absorption coefficient at frequencies above 5000 Hz. The poor performance of group #5 seems to be due to a combination of large porous size (2.38  $\mu\text{m}$ ) and the aerogel dominant behavior. The second group has completely different behavior. After the  $\sim 2000$  Hz frequency, the sound absorption coefficient rate growth is near exponential. This phenomenon can be explained by the nanomembrane's resonant frequencies. The increase in the nanomembrane thickness not only brought a decrease in resonant frequencies but the overall air flow inside the aerogel + nanomembranes changed. These changes seem to increase the wall/air particle interactions which lead to high sound waves energy dissipation and the consequent increase of the sound absorption coefficient. A completely different scenario is shown in Fig. 4B. The melamine foams, i.e., 12 mm and 14 mm (groups #7 and #9, respectively), have a sound absorption coefficient peak at high frequencies (5500–6000 Hz). When the nanomembranes were added, these frequencies changed to mid-range frequencies (1200–1600 Hz). A hypothesis for such behavior is the following: when sound waves propagate within the nanomembranes, the nanofibers freely vibrate, such vibration changes the air flow entering the melamine foam. This "disturbed" air flow inside the melamine foam dissipates energy due to the drag forces between the air particles and the pore surface. As explained by Kalinova [38], the increase in nanomembrane thickness not only decrease the resonant frequency but also changes the air flow leaving the nanomembranes and entering the support material (in this case the melamine foam). Notice that after the peak frequency (1200–1600 Hz), the sound waves absorption coefficient decreases exponentially. This behavior can be due to the decrease in drag force as explained by Horoshenkov et al. [43]. Horoshenkov states that air-flow resistivity is not constant. However, another important issue must be added to Horoshenkov hypothesis, i.e., the melamine resonant frequency is around 5500 Hz. Therefore, the decrease in the sound absorption coefficient after the peak frequency can be explained by the decrease in interactions between the foam walls and the air particles.

The final analysis is the comparison between the proposed analytical correction of  $\alpha$  and the experimental data. The goal is to establish some correlations between the two groups. Fig. 6A–6B show the models, i.e., Delany-Bazley and Jones- Kessissoglou,

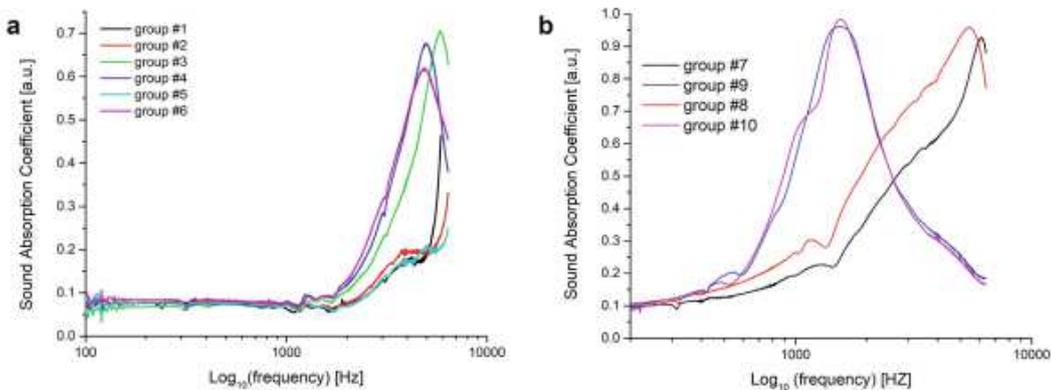


Fig. 5. Experimental sound absorption coefficient: (a) aerogel + nanomembranes; (b) melamine foams + nanomembranes.

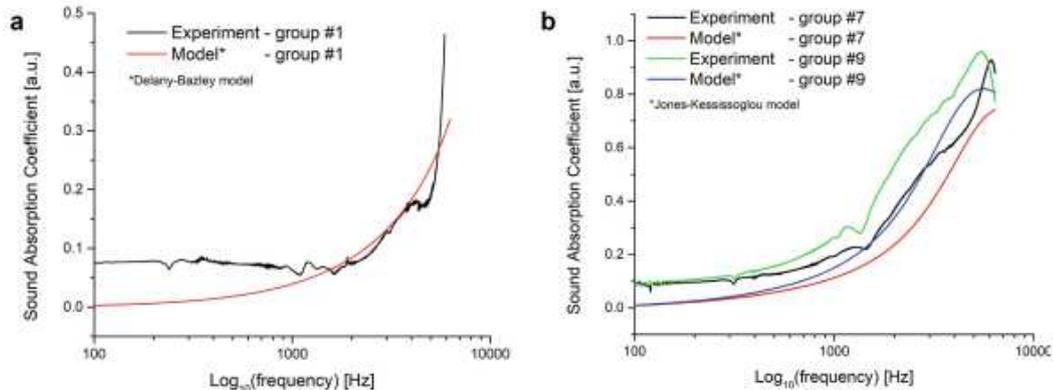


Fig. 6. Experiments versus modeling. (a) Aerogel; (b) Melamine foam.

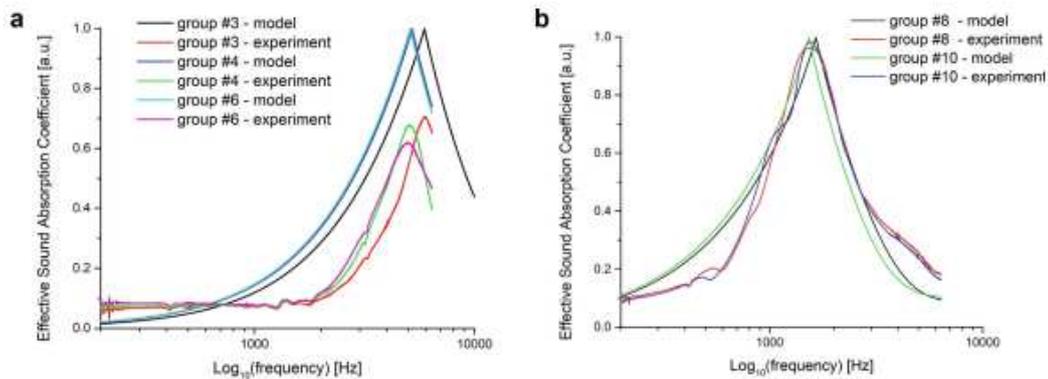


Fig. 7. Model versus experiments: (a) Groups #3, #4 and #6; (b) Groups #8 and #10.

compared against experimental results of non-stacked materials. For the aerogel case (Fig. 6A), the Delany-Bazley model barely matches the experimental data. This weak result could be due to the aerogel porous size and its wall/porous relative thickness which is high. Such a “stiff” condition is not considered in any acoustic model. The Jones-Kessissoglou (J-K) model, seems to capture the experimental data behavior with good accuracy. However, it underestimates the sound absorption coefficient. One possible explanation for such behavior is the J-K model does not take into consideration the possible variations in airflow resistivity and wall vibrational behavior inside the foam.

The next step is to compare the proposed model for stacked materials against experiments. For this case, we considered two systems, the first one aerogel + nanomembranes (groups #3, #4 and #6) and the second melamine foam + nanomembrane (groups #8 and #10). As can be seen in Fig. 7A, the model assumes a peak sound absorption coefficient ( $\alpha$ ) at Helmholtz resonant frequency and equals to the reflective coefficient peak. There is a difference between frequency model prediction and experimental results around 2.0%. These results reveal that the resonant phenomenon hypothesis is possible. However, when  $\alpha$  is considered, there is a significant difference between the model prediction and the experimental results as the peak experimental data was around 0.7. This difference can be explained by two major factors. The first one is the impossibility of modeling aerogel adequately. Note that the

“traditional” acoustic models can only approximate the experimental data (see Fig. 6A). The second factor is the small thickness. The small thickness (4.0 mm) was not enough to dissipate the energy by the air friction between the wall and its vibrations. Fig. 7B shows the comparison between the numerical predictions and the experimental results for groups #8 and #10 (nanomembranes + melamine foam). The model was able to capture not only the resonant frequency but it was also capable of predicting the sound absorption coefficient, both with accuracy (~98% accuracy). The reasons for such good results can be attributed to the good approximation “delivered” by the acoustic models for foams, but it was also due to its large thickness (12 and 14 mm). Such thickness allowed the sound waves “disturbed” by the nanomembrane decreased its energy and at the same time induce vibrations at the foam’s walls. Moreover, the model was able to correctly predict the change in peak frequencies from high-range (5500 Hz) to mid-range (1600 Hz).

## 5. Conclusions

Based on the aeronautical need for reducing the cabin noise at a frequency range of 800 Hz and 1800 Hz, an experimental investigation on a new class of composite system was developed. It was manufactured a series of light weight and cost-effective

sound absorption composite systems, in a series association, of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) nanomembranes doped with carbon nanotubes, polyimide aerogel, and melamine foams. The overall composite system acoustic behavior was affected by each of its individual constituents. The addition of nanomembranes introduces the possibility of resonant vibrations and an increase in viscous friction. Such an increase can lead to higher sound absorption coefficients. The proposed model was able to capture the physical phenomenon and its resonant effect. The aerogel by itself is not an effective sound insulation component, but the nanomembrane + aerogel association can lead to sound absorption coefficients around 0.7 with a thickness of around 4.0 mm at 6000 Hz frequency. The melamine foam has its sound absorption coefficient peak at ~0.95, at 5500 Hz. The composite system (nanomembranes + aerogel + melamine foam) has its sound absorption coefficients around 0.97 at 1600 Hz frequency. Such behavior is due to two simultaneous effects, the resonant vibrational nanomembrane behavior and the melamine foam acting as a Helmholtz resonator. Such a solution can be very helpful for acoustic insulation for commercial airplane cabins.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: the study was supported by the Brazilian Research Council (CNPq) under grant 304556/2018-1, the Minas Gerais State Research Foundation (FAPEMIG) and EMBRAER under the APQ-03642-17 grant, the student's research assistantships were provided by the UFMG's Mechanical Engineering Graduate Program (PPGMEC).

#### Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support provided by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) under grant 304556/2018-1, the Minas Gerais State Research Foundation (FAPEMIG) and EMBRAER under the APQ-03642-17 grant, the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) under grant 001, and UFMG's Mechanical Engineering Graduate Program (PPGMEC). The authors would like to acknowledge the UFMG's Microscopy Center and the CIT SENAI FIEMG for providing the technical support, in special for the aerogel samples. A special acknowledgement must be made to Dr. Fabio Augusto de Sousa Ferreira from CIT SENAI FIEMG for providing the aerogel samples and his valuable inputs regarding this class of porous composites.

#### References

- [1] Walker ED, Brammer A, Cherniack MG, Laden F, Cavallari JM. Cardiovascular and stress responses to short-term noise exposures – A panel study in healthy males. *Environ Res* 2016;150:391–7. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.016>.
- [2] Sadeghian M, Bandpy MG. Technologies for Aircraft Noise Reduction: A Review. *J Aeronaut Aeronaut Eng* 2020;9. 10.35248/2168-9792.20.9.219.
- [3] Casalino D, Diozzi F, Sannino R, Paonessa A. Aircraft noise reduction technologies: A bibliographic review. *Aerosp Sci Technol* 2008;12:1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2007.10.004>.
- [4] Gély D, Bennett GJ. Aeroacoustics research in Europe: The CEAS-ASC report on 2018 highlights. *J Sound Vib* 2019;463:114950. <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2019.114950>.
- [5] Misol M. Full-scale experiments on the reduction of propeller-induced aircraft interior noise with active trim panels. *Appl Acoust* 2020;159:107086. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2019.107086>.
- [6] Petrone G, Melillo G, Laudiero A, De Rosa S. A Statistical Energy Analysis (SEA) model of a fuselage section for the prediction of the internal Sound Pressure Level (SPL) at cruise flight conditions. *Aerosp Sci Technol* 2019;88:340–9. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2019.03.032>.
- [7] Liu X, Wang C, Zhang Y, Huang L. Investigation of broadband sound absorption of smart micro-perforated panel (MPP) absorber. *Int J Mech Sci* 2021;199:106426. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2021.106426>.
- [8] Tao Y, Ren M, Zhang H, Peijs T. Recent progress in acoustic materials and noise control strategies – A review. *Appl Mater Today* 2021;24:101141. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101141>.
- [9] Bahl S, Bagha AK, Sehgal S. Experimental investigations into sound transmission loss by different materials at aircraft noise. *Mater Today Proc* 2021;44:2048–53. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.153>.
- [10] He ZH, Wang YZ, Wang YS. Active feedback control of effective mass density and sound transmission on elastic wave metamaterials. *Int J Mech Sci* 2021;195:106221. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.106221>.
- [11] Li J, Wen X, Sheng P. Acoustic metamaterials. *J Appl Phys* 2021;129. 10.1063/5.0046878.
- [12] Gao N, Zhang Z, Deng J, Guo X, Cheng B, Hou H. Acoustic metamaterials for noise reduction: A review. *Adv Mater Technol* 2022;2100698:1–23. <https://doi.org/10.1002/admt.202100698>.
- [13] Kalinova K. Sound absorptive light comprising nanofibrous resonant membrane applicable in room acoustics. *Build Serv Eng Res Technol* 2018;39:362–70. <https://doi.org/10.1177/0143762417731404>.
- [14] Hou J, Zhou G, Wang Y, Guan D. Hierarchical structured PVA-PLA nanofibrous membrane with “water-chestnut-like” surface morphology for water harvesting. *Microporous Mesoporous Mater* 2021;324:111260. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111260>.
- [15] Liu L, Xu T, Gu X, Gao S, Sun L, Lin Q, et al. Electrospun Silsequioxane-grafted PVDF hybrid membranes for high-performance rechargeable lithium batteries. *Compos Part B Eng* 2021;215. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108843>.
- [16] Prakash H, Kalle L, Joo H. Composite membrane of polyacrylonitrile and spent alkaline battery powder for filtration of oil-in-water emulsions. *Microporous Mesoporous Mater* 2020;297:110026. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110026>.
- [17] Ávila AF, Munhoz VC, De Oliveira AM, Santos MCG, Lacerda GRBS, Gonçalves CP. Nano-based systems for oil spills control and cleanup. *J Hazard Mater* 2014;272:20–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.038>.
- [18] Heo YJ, Zhang Y, Rhee KY, Park SJ. Synthesis of PAN/PVDF nanofiber composites-based carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Compos Part B Eng* 2019;156:95–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.057>.
- [19] Xu Q, Qiao J, Sun J, Zhang G, Li L. A tunable massless membrane metamaterial for perfect and low-frequency sound absorption. *J Sound Vib* 2021;493:115823. <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2020.115823>.
- [20] Avossa J, Branda F, Marulo F, Petrone G, Guido S, Tomaiuolo G, et al. Light electrospun polyvinylpyrrolidone blanket for low frequencies sound absorption. *Chinese J Polym Sci (English Ed)* 2018;36:1368–74. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2154-3>.
- [21] Mohrova J, Kalinova K. Different structures of PVA nanofibrous membrane for sound absorption application. *J Nanomater* 2012;2012. <https://doi.org/10.1155/2012/633043>.
- [22] Asmatulu R, Khan W, Yildirim MB. Acoustical properties of electrospun nanofibers for aircraft interior noise reduction. *ASME Int Mech Eng Congr Expo Proc* 2010;15:223–7. <https://doi.org/10.1115/1.3196209-12339>.
- [23] Kino N, Ueno T. Experimental determination of the micro- and macrostructural parameters influencing the acoustical performance of fibrous media. *Appl Acoust* 2007;68:1439–58. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2006.07.008>.
- [24] Neto AS, Da Cruz DTL, Ávila AF. Nano-modified adhesive by graphene: The single lap-joint case. *Mater Res* 2013;16:592–6. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000027>.
- [25] Vidal FAC, Ávila AF. Tribological investigation of nanographite platelets as additive in anti-wear lubricant: A top-down approach. *J Tribol* 2014;136:1–9. <https://doi.org/10.1115/1.4027479>.
- [26] Carley G, Geraldo V, De Oliveira S, Ávila AF. Nano-engineered composites: Interlayer carbon nanotubes effect. *Mater Res* 2013;16:628–34. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000034>.
- [27] Ávila AF, Donadon LV, Duarte HV. Modal analysis on nanoclay epoxy-based fiber-glass laminates. *Compos Struct* 2008;83:324–33. <https://doi.org/10.1016/j.comstruct.2007.05.003>.
- [28] Ávila AF, Morais DTS. Modeling nanoclay effects into laminates failure strength and porosity. *Compos Struct* 2009;87:55–62. <https://doi.org/10.1016/j.comstruct.2007.12.008>.
- [29] Hurrell A, Horoshenkov KV, King SG, Stolojov V. On the relationship of the observed acoustical and related non-acoustical behaviours of nanofibers membranes using Biot- and Darcy-type models. *Appl Acoust* 2021;179:108075. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2021.108075>.
- [30] Pelegrinis MT, Horoshenkov KV, Burnett A. An application of Kozeny-Carman flow resistivity model to predict the acoustical properties of polyester fibre. *Appl Acoust* 2016;101:1–4. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2015.07.010>.
- [31] Tang X, Yan X. Airflow resistance of acoustical fibrous materials: Measurements, calculations and applications. *J Ind Text* 2020;49:981–1010. <https://doi.org/10.1177/1528083718805714>.
- [32] Chevillotte F. Controlling sound absorption by an upstream resistive layer. *Appl Acoust* 2012;73:56–60. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2011.07.005>.

- [33] Oliva D, Hongisto V. Sound absorption of porous materials - Accuracy of prediction methods. *Appl Acoust* 2013;74:1473-9. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2013.06.004>.
- [34] Garai M, Pompili F. A simple empirical model of polyester fibre materials for acoustical applications. *Appl Acoust* 2005;66:1383-98. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2005.04.008>.
- [35] Jones PW, Kessissoglou NJ. Simplification of the Delany-Bazley approach for modelling the acoustic properties of a poroelastic foam. *Appl Acoust* 2015;88:146-52. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2014.08.013>.
- [36] Tang X, Yan X. Acoustic energy absorption properties of fibrous materials: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;101:360-80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.002>.
- [37] Wang J, Rubini P, Qin Q, Houston B. A model to predict acoustic resonant frequencies of distributed Helmholtz resonators on gas turbine engines. *Appl Sci* 2019;9. <https://doi.org/10.3390/app9071419>.
- [38] Komkin AI, Mironov MA, Bykov AI. Sound absorption by a Helmholtz resonator. *Acoust Phys* 2017;63:385-92. <https://doi.org/10.1134/S1063771017003007>.
- [39] Na Y, Agrihage T, Cho G. Sound absorption of multiple layers of nanofiber webs and the comparison of measuring methods for sound absorption coefficients. *Fibers Polym* 2012;13:1348-52. <https://doi.org/10.1007/s12221-012-1348-5>.
- [40] Fan W, Zuo L, Zhang Y, Chen Y, Liu T. Mechanically strong polyimide / carbon nanotube composite aerogels with controllable porous structure. *Compos Sci Technol* 2018;156:186-91. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.12.034>.
- [41] Wang Y, Cui Y, Shao Z, Gao W, Fan W, Liu T, et al. Multifunctional polyimide aerogel textile inspired by polar bear hair for thermoregulation in extreme environments. *Chem Eng J* 2020;390:124623. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124623>.
- [42] Menezes NC, Leão SG, Lima FIRM, Ávila AF. Searching for optimum piezoelectric nanomembranes. 32nd Tech. Conf. Am. Soc. Compos. 2017;3:2017.
- [43] Astm c384. Standard test method for impedance and absorption of acoustical materials using a tube, two microphones and a digital frequency analysis system. *Am Soc Test Mater* 1990;04:1-12. <https://doi.org/10.1520/E1050-12.2>.
- [44] ASTM C522. Standard test method for airflow resistance of acoustical materials. *Am Soc Test Mater* 2015;87:3-7. <https://doi.org/10.1520/C0522-03R16.2>.
- [45] Jaouen L, Renault A, Deverge M. Elastic and damping characterizations of acoustical porous materials: Available experimental methods and applications to a melamine foam. *Appl Acoust* 2008;69:1129-40. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2007.11.008>.
- [46] Mazrouei-Sebdani Z, Begum H, Schoenwald S, Horoshenkov KV, Malfait WJ. A review on silica aerogel-based materials for acoustic applications. *J Non Cryst Solids* 2021;562:120770. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770>.
- [47] Wu CM, Chen JC, Chou MH, Lee JY, Cheng KB. Sound absorption of electrospun polyvinylidene fluoride/carbon nanotube membranes. *ICCM Int Conf Compos Mater* 2015;2015:19-24.
- [48] Gao B, Zuo L, Zuo B. Sound absorption properties of spiral vane electrospun PVA/nano particle nanofiber membrane and non-woven composite material. *Fibers Polym* 2016;17:1090-6. <https://doi.org/10.1007/s12221-016-6324-x>.
- [49] Kalinová K. Nanofibrous resonant membrane for acoustic applications. *J Nanomater* 2011;2011. 10.1155/2011/265720.
- [50] Han J, Li D, Zhao C, Wang X, Li J, Wu X. Highly sensitive impact sensor based on PVDF-TrFE/Nano-ZnO composite thin film. *Sensors (Switzerland)* 2019;19. 10.3390/s19040830.
- [51] Akasaka S, Kato T, Azuma K, Konosu Y, Matsumoto H, Asai S. Structure-sound absorption property relationships of electrospun thin silica fiber sheets: Quantitative analysis based on acoustic models. *Appl Acoust* 2019;152:13-20. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2019.03.016>.
- [52] Feng Y, Yao J. Design of melamine sponge-based three-dimensional porous materials toward applications. *Ind Eng Chem Res* 2018;57:7322-30. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01232>.
- [53] Bahrambeygi H, Sabetzadeh N, Rabbi A, Nasouri K, Shoushtari AM, Babaei MR. Nanofibers (PU and PAN) and nanoparticles (Nanoclay and MWNTs) simultaneous effects on polyurethane foam sound absorption. *J Polym Res* 2013;20. <https://doi.org/10.1007/s10985-012-0072-6>.