

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Vinicius de Menezes Schiefferdecker

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE  
VINILIDENO) COM MONTMORILONITA-POLPIRROL PARA APLICAÇÃO  
EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Blumenau

2019

VINICIUS DE MENEZES SCHIEFFERDECKER

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) COM MONTMORILONITA-POLPIRROL PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Trabalho apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Claudia Merlini

Blumenau

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Schiefferdecker, Vinicius de Menezes  
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE  
VINILIDENO) COM MONTMORILONITA-POLPIRROL PARA APLICAÇÃO EM  
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA / Vinicius de Menezes  
Schiefferdecker ; orientador, Claudia Merlini, .  
p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, .

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Eletrofiliação. 3.  
Compósitos Poliméricos Condutores. 4. Blindagem  
Eletromagnética. I. Merlini, Claudia. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de  
Materiais. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

VINICIUS DE MENEZES SCHIEFFERDECKER

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE  
VINILIDENO) COM MONTMORILONITA-POLPIRROL PARA APLICAÇÃO  
EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Este Trabalho de Graduação foi julgado adequado para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela Banca Examinadora e pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

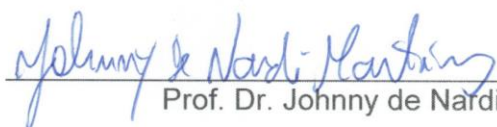
Blumenau, 01 de Julho de 2019

  
Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.  
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

  
Prof. Dra. Claudia Merlini

  
Prof. Dra. Andrea Cristianê Krause Bierhalz

  
Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins

Às minhas mães Pollyana e Veronica  
e às minhas irmãs Paula e Bruna.

## **AGRADECIMENTOS**

Meu primeiro agradecimento vai à minha professora e orientadora durante quase 3 anos de graduação. Profa. Dra. Claudia Merlini, muito obrigado pela oportunidade de trabalhar com você, conseguistes me ensinar muito, da maneira mais simples e eficaz, através de atitudes. Com toda sabedoria e experiência suas atitudes me inspiram, e mesmo que as vezes possa ser difícil, levarei sempre comigo, toda sua determinação, capricho e tranquilidade.

Ao Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, gostaria de agradecer por toda educação, simpatia e suporte neste período em que participei como estudante IC e estagiário no POLICOM. Com certeza fostes mais uma inspiração como pessoa e como Professor.

Aos colegas de trabalho fica aqui meu muito obrigado, às Dras. Bruna Rosa, Adriana Silveira, Débora Schmitz, Giseli Contri e Silvia Ramoa, às mestres Vanessa Oliveira, Patrícia Vargas, Mayara Bertolini e José Carlos e aos engenheiros Philippi Rachadel e Mauricio Marquevicz, por todo conhecimento compartilhado e experiências laboratoriais vividas.

Não posso deixar de agradecer também à turma Protogonos (eternos 14.1) e também futuros engenheiros e engenheiras, Bruna Loro, Jean Carlos Adriano Jr., Letícia Oliveira, Letícia de Bortoli, Michele Theobald, Rodrigo Antunes, Thais Rosana e Vinicius Alves, por todo companheirismo, parceria, caminhadas até o Fest Haus e trabalhos desenvolvidos, vocês fizeram diferença na minha graduação.

Aos professores que não só fizeram seus papéis de licenciadores, mas também criaram um vínculo muito forte com toda turma. Profs. Drs. Ismael Bellettini, Cristiano Teixeira, Johnny Martins, Larissa Carli e novamente Claudia Merlini. Muito obrigado por todo ensinamento e companheirismo neste período.

Por último gostaria de agradecer a minha família, em especial minhas mães Pollyana e Veronica e minhas irmãs Paula e Bruna. Sem vocês isso com certeza não seria possível, vocês me ensinam, me instigam, me fazem feliz, esticam meus braços até a lua, mas também conseguem manter meu pé no chão. Como diz Vero, “o preço do sucesso custa caro, mas a recompensa é gratificante”, tenham certeza que com todo apoio que recebo de vocês não será difícil alcançar o sucesso, por isso muito obrigado. Sou eternamente grato e espero ainda dar muito orgulho pra essa família.

Viver em um mundo sem tomar consciência do significado do mundo é como vagar por uma imensa biblioteca sem tocar os livros.

Dan Brown

## RESUMO

Neste trabalho, membranas fibrosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) contendo diferentes frações mássicas (2,5, 5, 10 e 12,5% em massa) de um aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol dopado com ácido dodecilbenzeno sulfônico (Mt-PPy .DBSA) foram preparados por eletrofiação. O efeito do teor de Mt-PPy.DBSA nas propriedades da solução de PVDF, na morfologia das membranas, nas propriedades térmicas e elétricas foi investigado. O polimorfismo das membranas de PVDF/Mt-PPy.DBSA foi investigado via espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Além disso, a eficácia da blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) e o mecanismo de atenuação de EMI foram investigados. Para realizar um estudo comparativo, nanocompósitos com a mesma fração mássica de Mt-PPy.DBSA foram preparados por solução em casting. Foi observado que as membranas eletrofiadas de PVDF/Mt-PPy.DBSA exibem fibras com diâmetros menores que o PVDF puro, devido ao incremento na condutividade iônica da solução, que facilita o estiramento das fibras. A incorporação do aditivo melhorou ligeiramente a condutividade elétrica das membranas eletrofiadas, as quais se comportam como materiais eletricamente isolante ( $10^{-14}$  S.cm<sup>-1</sup>), devido à sua porosidade, que impede a formação de uma rede condutora. Por fim, observou-se que a EMI SE das membranas eletrofiadas é praticamente nulo, indicando que elas são praticamente transparentes às ondas magnéticas. Por outro lado, os nanocompósitos densos, fabricados pelo processo de solução em casting, apresentam condutividade elétrica superior ( $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) e os resultados para EMI SE alcançaram valores de -5 dB, para a amostra com 12,5% do aditivo condutor nanoestruturado.

**Palavras chave:** Eletrofiação, solução em casting, poli(fluoreto de vinilideno), montmorilonita, polipirrol, blindagem eletromagnética.



## ABSTRACT

In this work, nanofiber membranes poly(vinylidene fluoride) (PVDF) containing different weight fractions (2.5, 5, 10 and 12.5 wt%) of a nanostructured conductive additive based on montmorillonite - dodecylbenzenesulfonic acid - doped polypyrrole (Mt-PPy.DBSA) were prepared by electrospinning. The effect of Mt-PPy.DBSA content on the properties of the PVDF solution, the morphology of the mats, thermal and electrical properties was investigated. The polymorphism of the PVDF/Mt-PPy.DBSA membranes was analysed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In addition, the electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) and the EMI attenuation mechanism were investigated. To perform a comparative study, nanocomposites with the same weight fraction of Mt-PPy.DBSA were prepared by the solution in casting method. It was examined that PVDF/Mt-PPy.DBSA electrospun mats exhibit fibers with smaller diameters than those found of pure PVDF, due to the increase in the solution ionic conductivity. The incorporation of additive slightly improved electrical conductivity of the films and they behave as an electrically insulating material ( $10^{-14}$  S.cm<sup>-1</sup>), due to its high porosity, which prevents the formation of a conductive network. Finally, the EMI SE of the electrospun mats are practically null, indicating that they are almost transparent to magnetic waves. On the other hand, dense nanocomposites manufactured by the casting solution process, presented superior electric conductivity ( $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) and the results for EMI SE reached values of -5 dB, for the sample with 12.5 wt% of the nanostructured conductive additive.

**Keywords:** Electrospinning, solution in casting, poly(vinylidene fluoride), montmorillonite, polypyrrole, electromagnetic shielding.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático do aparato experimental do processo de eletrofição. Adaptado de LUZIO et al., 2014. ....	30
Figura 2. Fenômeno de eletropulverização (BERA, 2016). ....	31
Figura 3. Formação do cone de Taylor. (LIMA, 2013).....	31
Figura 4. Caminho percorrido pelo jato eletrofiado apresentando o comportamento instável do mesmo a) desenho esquemático adaptado de LIAO et al., 2018; b) Imagem selecionada de um vídeo (RENEKER; YARIN, 2008). 32	
Figura 5. Membrana eletrofiada de poli(fluoreto de vinilideno) com 10% em massa do aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita-polipirrol dopado com ácido dodecilbenzenosulfônico (PVDF/Mt-PPy.DBSA [10% <i>m</i> ]) e sua respectiva morfologia (aumento de 5000x). Produzido pelo autor. ....	32
Figura 6. Micrografias de membranas eletrofiadas de PCL (A, B e C) e PVOH (D, E e F) com o aumento gradativo da concentração, (a) 12% <i>m/v</i> ; (b) 15% <i>m/v</i> ; (c) 18% <i>m/v</i> ; (d) 9% <i>m</i> ; (e) 13% <i>m</i> e (f) 17% <i>m</i> . Adaptado de (CASTRO, 2018; MITCHELL, 2015). ....	35
Figura 7. Esquema ilustrativo da variação na morfologia das nanofibras eletrofiadas com a viscosidade. Adaptado de (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). ....	36
Figura 8. Evolução do jato polimérico com aumento gradativo da tensão aplicada no processo de eletrofição. Adaptado de (TAYLOR, 1964). ....	40
Figura 9. Desenho esquemático representando a formação de jatos da solução polimérica a medida que a vazão aumenta, crescente da esquerda para direita. Adaptado de (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).....	41
Figura 10 Representação esquemática da poluição eletromagnética presente no meio. Adaptado de (GUPTA; TAI, 2019). ....	45
Figura 11 Representação esquemática da formação da onda eletromagnética (SCHETTINI, 2011). ....	46
Figura 12 Esquema ilustrativo da conservação de energia da onda eletromagnética quando incidida sobre um determinado material com espessura "x". Adaptado de (NOHARA, 2003). ....	47
Figura 13 Sistema de guia de ondas (VARGAS, 2016). ....	48
Figura 14 Desenho esquemático dos parâmetros "S" (SCHETTINI, 2011). ....	49

Figura 15 Estrutura química dos monômeros dos principais PIC's. Adaptado de (BHADRA et al., 2009). .....	54
Figura 16 Condutividade de alguns PIC's comparados com cobre e mercúrio líquido (BHADRA et al., 2009). .....	55
Figura 17 Polimerização química do polipirrol (PPy) (RAMOA, 2015). .....	56
Figura 18 Estrutura química da montmorilonita sódica (tipo 2:1). Adaptado de (NURUZZAMAN et al., 2016). .....	59
Figura 19 Representação esquemática da polimerização oxidativa in situ do Pirrol (Py) nas galerias de Montmorilonita (Mt). Adaptado de (KARIM; YEUM, 2008). .....	60
Figura 20 Possíveis estruturas do aditivo nanoestruturado Mt-PPy, após a polimerização química da argila. Adaptado de (VALAPA et al., 2017). .....	60
Figura 21 Representação da estrutura do mero de PVDF. Desenvolvido pelo autor. ....	62
Figura 22 Configuração espacial da fase $\beta$ do PVDF. Figura acima: visão ao longo das cadeias; figura abaixo: visão perpendicular às cadeias. Adaptado de (MIRFAKHRAI; MADDEN; BAUGHMAN, 2007). .....	63
Figura 23 Desenho esquemático das principais etapas da metodologia. Desenvolvido pelo autor. ....	66
Figura 24 Ilustração do procedimento de síntese dos aditivos condutores nanoestruturados (RAMOA, 2015). .....	67
Figura 25 Ilustração do procedimento de preparação das membranas eletrofiadas. Desenvolvido pelo autor. ....	68
Figura 26 Ilustração do procedimento de preparação das membranas densas. Desenvolvido pelo autor. ....	69
Figura 27 Condutímetro 4 pontas. Desenvolvido pelo autor. ....	71
Figura 28 Condutímetro 2 pontas. Desenvolvido pelo autor. ....	72
Figura 29 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para soluções com diferentes concentrações em massa de Mt-PPy.DBSA. Desenvolvido pelo autor. ....	74
Figura 30 Gráfico de viscosidade e condutividade iônica das soluções contendo diferentes frações mássicas de Mt-PPy.DBSA. Desenvolvido pelo autor. ....	75
Figura 31 MEV-FEG do aditivo condutor nanoestruturado de Mt-PPy.DBSA. Desenvolvido pelo autor. ....	76

Figura 32 Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas (coluna do meio) e fabricadas por solução em casting (coluna à direita) constituídas por: (A, F) PVDF, (B, G) PVDF/Mt-PPy.DBSA [2,5 %m], (C, H) PVDF/Mt-PPy.DBSA [5,0 %m], (D, I) PVDF/Mt-PPy.DBSA [10,0 %m] e (E, J) PVDF/Mt-PPy.DBSA [12,5 %m], com o respectivo histograma da frequência de distribuição de diâmetro das fibras. Desenvolvido pelo autor. ....	78
Figura 33 Curvas de DMTA apresentando módulo de armazenamento ( $\epsilon'$ ) (gráficos acima) e tangente de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) (gráficos abaixo) em função da temperatura, para membranas eletrofiadas e densas de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA com 5 e 12,5% em massa do aditivo condutor. Desenvolvido pelo autor. ....	80
Figura 34 Espectro FTIR de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA (2.5, 5.0, 10.0 e 12.5 % em massa) para membranas (A) eletrofiadas e (B) densas. Desenvolvido pelo autor. ....	82
Figura 35 Condutividade elétrica de membranas (a) eletrofiadas e (b) densas. Desenvolvido pelo autor. ....	83
Figura 36 EMI SE na faixa de frequência de bandas-X para (A) membranas eletrofiadas (com espessura média de 0,01 mm) e (B) membranas fabricadas via solução em casting (com espessura média de 0,25 mm) compostas por PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA com diferentes frações mássicas. Desenvolvido pelo autor. ....	87
Figura 37 Efeito da concentração da carga condutora na blindagem eletromagnética total (EMI SE), contribuição da absorção ( $\text{SE}_A$ ) e reflexão ( $\text{SE}_R$ ) das membranas de PVDF/Mt-PPy.DBSA membranas fabricadas via casting, com uma espessura média de 0,25 mm. Desenvolvido pelo autor. ....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos solventes usualmente utilizados para eletrofição. .....	37
Tabela 2. Parâmetros de processo e suas influências na morfologia das fibras. .....	39
Tabela 3 Relação entre EB (dB) e porcentagem de radiação atenuada (%). Adaptado de (FAEZ; REZENDE; MARTIN, 2000).....	50
Tabela 4 Desempenho de diferentes compósitos poliméricos condutores em eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE). Adaptada de (SAINI, 2019). .....	52
Tabela 5 Parâmetros experimentais utilizados para obtenção das membranas eletrofiadas (técnica de eletrofição) e densas (técnica de solução em casting). Desenvolvido pelo autor.....	69
Tabela 6 Diâmetro médio das fibras das membranas desenvolvidas pelo processo de eletrofição. ....	79
Tabela 7 Condutividade elétrica de diferentes membranas eletrofiadas com cargas condutoras.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância Total Atenuada
CB	Termo do inglês <i>Carbon Black</i> – Negro de fumo
CNT	Termo do inglês Carbon Nanotube – Nanotubo de Carbono
CPC	Compósito polimérico condutor
CPC's	Compósitos poliméricos condutores
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
DBSA	Ácido dodecil-benzeno sulfônico
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
EB	Eficiência de Blindagem
EMI SE	Termo do inglês <i>Eletromagnetic Interference Shielding Effectiveness</i> – Eficiência de Blindagem Eletromagnética
EMI	Termo do inglês <i>Electromagnetic Interference</i> – Interferência Eletromagnética
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
MARE	Material absorvedor de radiação eletromagnética
MARE's	Materiais absorvedores de radiação eletromagnética
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MEV-FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo
Mt	Montmorilonita
Mt-PPy	Compósito de montmorilonita com polipirrol
Mt-PPy.DBSA	Aditivo condutor nanoestruturado de Montmorilonita com polipirrol doado em ácido dodecil-benzeno sulfônico
MWCNT	Termo do inglês Multi-walled carbon nanotube – Nanotubo de Carbono com paredes múltiplas
Na <sup>+</sup> Mt	Bentonita sódica

NRL	Termo do inglês <i>Naval Research Laboratories</i> - Laboratório de Pesquisa Naval
P <sub>3</sub> OT/EVA	Blenda de poli(3-octil tiofeno) com acetato-vinílico de etileno
P <sub>3</sub> OT/PS	Blenda de poli(3-octil tiofeno) com poliestireno
P <sub>3</sub> OT/PVC	Blenda de poli(3-octil tiofeno) com policloreto de vinila
PA	Poliacetileno
PA	Pureza analítica
PA6/PANI.DBSA	Blenda de Poliamida 6 com polianilina dopado em ácido dodecil-benzeno sulfônico
PAN	Poliacrilonitrila
PAN/5CNT-10CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nanocompósito de poliacrilonitrila com 5% em massa de nanotubo de carbono e 10% em massa de ferrita de cobalto
PAN/10CNT-5CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nanocompósito de poliacrilonitrila com 10% em massa de nanotubo de carbono e 5% em massa de ferrita de cobalto
PANI	Polianilina
PANI/CB	Compósito de polianilina com negro de fumo
PANI/PEO	Blenda de polianilina e poli(óxido de etileno)
PANI/Poliacrilato	Blenda de polianilina com poliácrlato
PANI/PVC	Blenda de polianilina com policloreto de vinila
PANI-DBSA/epoxy	Blenda de polianilina dopada com ácido dodecil-benzeno sulfônico com resina epóxi (do inglês <i>epoxy</i> )
PANI-NTC/EVA	Nanocompósito de polianilina com nanotubo de carbono e acetato-vinílico de etileno
PANI-NTCPM/PS	Nanocompósito de polianilina com nanotubo de carbono de parede múltipla e poliestireno
PANI-PU	Blenda de polianilina com poliuretano
PCL	Policaprolactona
PEG/PVP	Blenda de poli(etileno glicol) e poli(vinil pirrolidona)
PEO/PPy(SO <sub>3</sub> H)-DEHS	Blenda de poli(óxido de etileno) com polipirrol ácido sulfônico e di(2-etilhexil sulfato)
PIC	Polímero intrinsecamente condutor

PIC's	Polímeros intrinsecamente condutores
PP/Mt-PPy	Nanocompósito de polipropileno com montmorilonita e polipirrol
PP/PPy	Blenda de polipropileno com polipirrol
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
PPy	Polipirrol
PPy.DBSA	Polipirrol dopado com ácido dodecil-benzeno sulfônico
PPy/EVA	Blenda de polipirrol com acetato-vinílico de etileno
PPy/PE	Blenda de polipirrol com polietileno
PPy/PU	Blenda de polipirrol com poliuretano
PT	Politiofeno
PTSA	Ácido p-tolueno sulfônico
PU	Poliuretano
PU/Mt-PPy.DBSA	Nanocompósito de poliuretano com montmorilonita e polipirrol dopado em ácido dodecil-benzeno sulfônico
PVA/ODA-Mt	Blenda de poli(álcool vinílico-co-vinil acetato)/octadecilamina-montmorilonita (PVA/ODA-Mt)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVDF/Mt-PPy.DBSA	Nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno)/montmorilonita-polipirrol dopado com ácido dodecil-benzeno sulfônico
PVDF/PANI	Blenda de poli(fluoreto de vinilideno) com polianilina
PVDF/PANI.DBSA	Blenda de poli(fluoreto de vinilideno) com polianilina dopado com ácido dodecil-benzeno sulfônico
PVDF/PANI/MWCNT	Nanocompósito de poli(fluoreto de vinilideno) com polianilina e nanotubo de carbono de parede múltipla
PVDF/PPy	Blenda de poli(fluoreto de vinilideno) com polipirrol
PVOH	Poli(álcool vinílico)
PVP/PEDOT:PSS	Blenda de poli(vinil pirrolidona) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato



Py	Monômero de pirrol
RAM	Termo do inglês <i>Radar Absorbing Materials</i> – Materiais Absorvedores de Radiação
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TPU	Poliuretano termoplástico
TPU/Mt-PPy	Nanocompósito de poliuretano termoplástico com montmorilonita e polipirrol
TPU/Mt-PPy.DBSA	Nanocompósito de poliuretano termoplástico com montmorilonita e polipirrol dopado com ácido dodecil-benzeno sulfônico
TPU/PPy.DBSA	Blenda de poliuretano termoplástico com polipirrol dopado em ácido dodecil-benzeno sulfônico
TTT	Conformação tipo <i>zig-zag</i> planar trans
X	Banda de frequência das microondas

## LISTA DE SÍMBOLOS

% m/v	Porcentagem em massa por volume
%	Porcentagem
%m	Fração mássica
%vol	Fração volumétrica
:	Razão entre dois números
~	Aproximadamente
±	Mais ou menos
μ	Permeabilidade do vácuo
μm	Micrômetro
μS.cm <sup>-1</sup>	MicroSiemens por centímetro
A	Ampére
A	Área
A	Energia absorvida após incidência de uma onda eletromagnética
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio
Al <sup>3+</sup>	Cátion de Alumínio
AsF <sub>3</sub>	Trifluoreto de Arsênio
Br	Bromo
C=C	Ligação dupla Carbono Carbono
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	Estrutura química do Polipirrol
Ca <sup>+</sup>	Cátion de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
C-C	Ligação simples Carbono Carbono
C-F	Ligação simples Carbono Flúor
C-H	Ligação simples Carbono Hidrogênio
Cl	Cloro
cm	Centímetro
cm <sup>-1</sup>	Centímetro à menos 1

C-N	Ligação Simples Carbono Nitrogênio
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ferrita de Cobalto
Cu	Cobre
d	Diâmetro
D	Momento de dipolo
d	Diâmetro do suporte da amostra para análise de resistividade elétrica
dB	Decibéis
E	Campo elétrico
E	Repulsão eletrostática
$E' = \epsilon'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
$E_A = SE_A$	Absorção da onda
EB	Eficiência de Blindagem
EB <sub>A</sub>	Eficiência de Blindagem por absorção
EB <sub>M</sub> = SE <sub>M</sub>	Eficiência de Blindagem por reflexões múltiplas
EB <sub>R</sub> =SE <sub>R</sub>	Eficiência de Blindagem por reflexão
EB <sub>T</sub>	Eficiência de Blindagem por transmissão
E <sub>i</sub>	Incidência da onda
E <sub>R</sub>	Reflexão da onda
$E_T = SE_T$	Transmissão da onda
F	Flúor
Fe <sup>2+</sup>	Cátion de Ferro
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de Ferro (II III)
FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Hexa hidrato de Cloreto de Ferro (III)
g	Gramas
g	Distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança do equipamento para análise de resistividade elétrica
g.cm <sup>-3</sup>	Gramas por centímetro cúbico

$\text{g.mol}^{-1}$	Gramas por mol
GHz	GigaHertz
H	Campo Magnético
H	Hidrogênio
h	Hora
$\text{H}_2\text{O}$	Água
HF	Ácido fluorídrico
Hz	Hertz
I	Corrente elétrica
I	lôdo
I	Energia de onda eletromagnética quando incidida em um material
K	Potássio
$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de Potássio
kV	KiloVolts
L	Litro
Li	Lítio
$\text{Li}^+$	Cátion de Lítio
$\text{Li}^{2+}$	Cátion de Lítio
log	Logaritmo
m	Massa
m	Metro
m/m	Metro por metro
$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Metro quadrado por grama
$\text{mg.cm}^{-2}$	Miligrama por centímetro quadrado
$\text{Mg}^{2+}$	Cátion de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
MHz	MegaHertz
mL	Mililitro
$\text{mL.h}^{-1}$	Mililitro por hora

Mm	Milímetro
mN.m <sup>-1</sup>	MiliNewton por metro
mol	Mol
MPa	MegaPascal
mPa.s	MiliPascal vezes segundo
ms	Milisegundo
M <sub>x</sub> (Al <sub>4-x</sub> Mg <sub>x</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Fórmula química da montmorilonita
Na	Sódio
Na <sup>+</sup>	Cátion de sódio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sódio
nm	Nanômetro
°	Ângulo direcional
O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
°C.min <sup>-1</sup>	Graus Celsius por minuto
pH	Unidade de medida de acidez
poise	Unidade de medida de viscosidade
R	Energia refletida após incidência de uma onda eletromagnética
S	Parâmetro de espalhamento
S.cm <sup>-1</sup>	Siemens por centímetro
s <sup>-1</sup>	Segundo à menos 1
S <sub>11</sub> , S* <sub>11</sub> e S <sub>22</sub>	Parâmetros S de reflexão
S <sub>21</sub> , S* <sub>21</sub> e S <sub>12</sub>	Parâmetros S de transmissão
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silício
Si-O-Si	2 Silícios ligados a 1 oxigênio
S <sub>xy</sub>	Parâmetros S da porta de saída (x) e porta de entrada (y)
T	Energia transmitida após incidência de uma onda eletromagnética

Tan $\delta$	Tangente de delta
Tg	Temperatura de transição vítrea
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
V	Diferença de potencial ou voltagem
V	Volts
V	Volume
w	Espessura
W	Watts
x	Direção no plano cartesiano
X	variável
y	Direção no plano cartesiano
z	Direção no plano cartesiano
$\alpha$	Fase cristalina alfa do poli(fluoreto de vinilideno)
B	Boro
$\gamma$	Fase cristalina gama do poli(fluoreto de vinilideno)
$\gamma$	Tensão superficial
$\delta$	Fase cristalina delta do poli(fluoreto de vinilideno)
$\epsilon$	Permissividade eletromagnética
$\pi$	Número matemático aproximadamente 3,1415265
$\rho$	Resistividade elétrica
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\Omega$ .cm	Ohms vezes centímetro

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>24</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
3.1 ELETROFIAÇÃO .....	29
3.2 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA .....	44
3.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PIC'S) .....	53
3.4 POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) .....	62
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>65</b>
4.1 MATERIAIS .....	65
4.2 MÉTODOS .....	65
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	69
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>74</b>
5.1 PROPRIEDADES DA SOLUÇÃO.....	74
5.2 PROPRIEDADES DA MEMBRANA .....	76
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>90</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>APENDICE A .....</b>	<b>102</b>
<b>APENDICE B .....</b>	<b>103</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, há um forte interesse científico e tecnológico na produção de compósitos poliméricos condutores (CPC's) devido à grande flexibilidade de design e propriedades que podem ser obtidas pela combinação de diferentes materiais. Além disso, os CPC's podem exibir as vantagens dos polímeros orgânicos, como leveza, flexibilidade e facilidade em moldar, e a funcionalidade de aditivos condutores, especialmente a condutividade elétrica. (DAS et al., 2009; KIM et al., 2003; LAKSHMI et al., 2009; LUZIO et al., 2014; MERLINI et al., 2017; PIRVU et al., 2011; QIN; BROSSEAU, 2012; RAM; RAHAMAN; KHASTGIR, 2019; RAMOA et al., 2018; YAN et al., 2012).

Polímeros intrinsecamente condutores (PIC's), tais como polipirrol (PPy) e polianilina (PANI), têm sido usados como carga condutora para produzir CPC's (JIN et al., 2016; MERLINI et al., 2017; MOUČKA et al., 2011; RAMOA et al., 2018). Esforços consideráveis têm sido feitos para melhorar a distribuição dos PIC's na matriz polimérica isolante e reduzir a quantidade de carga necessária para atingir altos valores de condutividade elétrica (o mais próximo possível da condutividade intrínseca do PIC). Trabalhos na literatura relatam que a síntese do PPy em material inorgânico lamelar, como a montmorilonita (Mt), resulta em carga condutora nanoestruturada de Mt/PPy, com estrutura intercalada ou esfoliada, com elevada área superficial e alta condutividade elétrica (JIN et al., 2016; MERLINI et al., 2017; MOUČKA et al., 2011; RAMOA et al., 2018).

A polimerização química *in situ* tem sido o método mais estudado para a produção de aditivo condutor nanoestruturado de Mt/PPy. Esta técnica consiste em inserir PPy entre as camadas de Mt através da polimerização química *in situ* do monômero de pirrol (Py) na presença de uma suspensão de Mt, utilizando um oxidante. RAMOA et al., 2015 investigaram o efeito dos surfactantes aniônicos e catiônicos utilizados na polimerização do pirrol, com relação a sua morfologia e propriedades. Os autores concluíram que a Mt atua como um suporte para a polimerização do Py, induzindo maior orientação das cadeias de PPy entre as camadas da argila. Além disso, os surfactantes aniônicos (como o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA)) promoveram a intercalação e a esfoliação parcial da argila. Neste contexto, o uso de carga condutora nano estruturada com base em Mt-PPy.DBSA pode ser uma estratégia para melhorar a dispersão da



carga e a condutividade elétrica do CPC, quando comparada com o PPy puro (RAMOA et al., 2018).

Dentre as possíveis aplicações de compósitos poliméricos eletricamente condutores contendo carga condutora nanoestruturada, estudos na literatura (RAMOA, 2015; VARGAS et al., 2018) demonstraram o potencial para aplicações de blindagem eletromagnética (do inglês *Eletromagnetic Interference Shielding Effectiveness* (EMI SE)) (RAMOA et al., 2018). Atualmente, devido à crescente usabilidade de dispositivos eletrônicos no cenário comercial e militar, a interferência eletromagnética tornou-se um sério problema ambiental (IDRIS et al., 2015; LIU; HUANG; ZHANG, 2015; NI et al., 2015; RAMOA et al., 2018). A maioria dos CPC's utilizados como materiais atenuantes são processados a partir de métodos convencionais de fabricação, como solução ou fusão de polímeros, a fim de formar uma rede condutora de partículas na matriz (AL-SALEH; GELVES; SUNDARARAJ, 2011; MERLINI, 2014; RAMOA et al., 2013).

No entanto, trabalhos recentes demonstraram o potencial do uso de compósitos nanofibrosos para EMI SE (IM; KIM; LEE, 2009). Entre as abordagens relatadas para fabricar membranas fibrosas não tecidas para aplicações em EMI SE, a eletrofiação pode ser considerada uma técnica simples, barata e versátil (AGARWAL; GREIMER; WENDORFF, 2009; GREINER; WENDORFF, 2007b; LI; XIA, 2004; LIAO et al., 2018; LONG et al., 2011; LUZIO et al., 2014; NI et al., 2015; OBAID et al., 2016; QIAO et al., 2018). Basicamente, utiliza-se uma seringa preenchida com a solução polimérica desejada, onde é aplicado uma diferença de potencial elétrica a fim de superar a tensão superficial do fluido e expeli-lo como fibra (AGARWAL; GREINER; WENDORFF, 2013; JI et al., 2018; LUZIO et al., 2014; NTHUMBI; ADELODUN; NGILA, 2017). A formação da nanofibra passa por três etapas: i) alongamento e desenvolvimento de um jato retilíneo; ii) jato de deformação com trajetórias em *looping* e em espiral, e iii) solidificação da fibra com evaporação do solvente resultando em solidificação da fibra depositada em um coletor (LIAO et al., 2018; RENEKER; FONG, 2018).

A eletrofiação de compósitos poliméricos utilizando PIC's, é uma abordagem amplamente utilizada, a fim de fornecer novas funcionalidades às membranas. O principal desafio no desenvolvimento das membranas eletrofiadas é conseguir uma boa dispersão do aditivo condutor para obter fibras livres de defeitos

(MERLINI et al., 2014, 2016). O uso de aditivo condutor também aumenta a densidade de carga e viscosidade da solução, porém, geralmente dificulta o preparo das membranas eletrofiadas. Além disso, grandes esforços têm sido feitos para desenvolver membranas baseadas em PIC com boa condutividade elétrica, já que a quantidade e tipo de carga condutora, tipo de dopante e surfactante, compatibilidade química entre os componentes e estrutura porosa afetam o comportamento elétrico (YANILMAZ; SARAC, 2014). Neste contexto, em trabalho anterior (MERLINI et al., 2018), investigou-se o efeito da Mt-PPy.DBSA e PPy.DBSA nas propriedades das matrizes de TPU. As membranas de TPU/Mt-PPy.DBSA exibiram fibras mais uniformes e propriedades mecânicas e elétricas mais altas do que as encontradas para membranas de TPU/PPy.DBSA.

Relativamente poucas publicações sobre membranas eletrofiadas baseadas em nanocompósitos condutores para aplicações em EMI SE foram relatadas na literatura. JIN et al., 2012 estudaram o EMI SE de nanocompósitos de fibras de poliacrilonitrila (PAN) contendo nanotubos de carbono (do inglês *Carbon Nanotubes* (CNTs)) e nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), fabricada por eletrofição. A membrana com 5% em massa (wt%) de NTC e 10 wt% de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PAN/5CNT-10 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) exibiu um EMI SE variando de -0,4 a -0,5 dB na faixa de frequência de 8 - 12 GHz. Em outro trabalho, relatado por (IM; KIM; LEE, 2009), fibras eletrofiadas com negro de fumo fluorado (do inglês *carbon black* (CB)) foram tratadas termicamente e a condutividade elétrica do composto de carbono atingiu  $\sim 38 \text{ S.cm}^{-1}$ , e uma alta eficiência de blindagem de EMI foi obtida (-50 dB), em uma faixa de frequência de 800 MHz a 8,5 GHz. É importante destacar que os trabalhos que relatam análises comparativas dos valores de condutividade, morfologia e EMI SE ainda são limitados, sendo necessário o desenvolvimento de estudos com essa abordagem.

Considerando este contexto, no presente estudo foram fabricadas membranas eletrofiadas de PVDF/Mt-PPy.DBSA e sua estrutura, propriedades e EMI SE na região do microondas (8,2 a 12,4 GHz) foram avaliadas em função da quantidade de carga condutora. O uso de Mt-PPy.DBSA em vez de PPy puro pode ser uma estratégia para garantir a distribuição homogênea do polímero condutor e produzir fibras livres de defeito. O desenvolvimento de fibras eletrofiadas pode melhorar a área superficial que permite uma melhor interação

com a onda eletromagnética, no entanto, a morfologia e a condutividade elétrica devem ser avaliadas. Na literatura científica aberta não foram encontrados estudos que relatem a fabricação de membranas eletrofiadas contendo aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita/polipirrol (Mt-PPy) e avaliação do potencial para aplicações em EMI SE. Para fins de comparação, as membranas contendo diferentes concentrações de Mt-PPy.DBSA também foram produzidas pelo processo de solução em *casting*. Neste estudo, poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi usado como matriz devido à sua fase piezoelétrica/piroelétrica (fase cristalina  $\beta$ ), associada a propriedades mecânicas superiores e fácil processabilidade (MERLINI et al., 2014; SARVI et al., 2013).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver membranas de poli(fluoreto de vinilideno) com o aditivo condutor nanoestruturado baseado em montmorilonita e polipirrol dopado com ácido dodecilbenzenosulfônico (PVDF/Mt-PPy.DBSA) visando aplicação como material atenuador de ondas eletromagnéticas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar a influência da concentração mássica de aditivo condutor nanoestruturado (Mt-PPy.DBSA) na morfologia e propriedades das membranas eletrofiadas e densas;
- Correlacionar a estrutura, propriedades e eficiência de blindagem (EB) dos compósitos de PVDF/Mt-PPy.DBSA a partir de um estudo comparativo entre as membranas produzidas pelos dois diferentes métodos.
- Avaliar a viabilidade de utilizar as membranas desenvolvidas como material atenuador de ondas eletromagnéticas, na região do microondas.

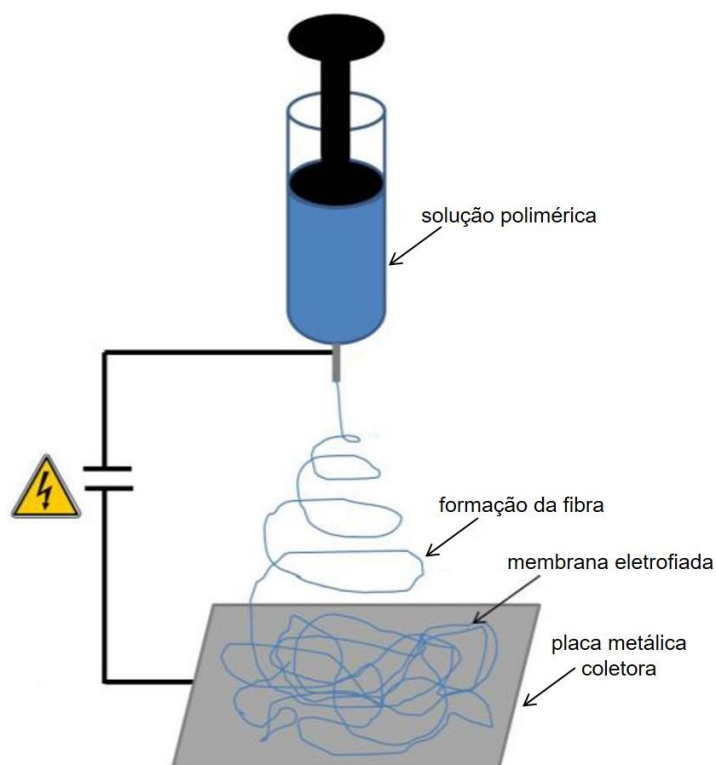
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ELETROFIAÇÃO

O período entre 1964 e 1969 foi marcado pela contribuição de Geoffrey Ingram Taylor (TUCKER et al., 2012). (TAYLOR, 1964) desenvolveu um modelo matemático que descreve o perfil do cone formado pela gota de fluído sob influência do campo elétrico, atualmente conhecido como “*cone de Taylor*”. Mesmo com a quantidade de pesquisas e patentes já desenvolvidas, o processo de eletrofiação foi popularizado apenas no início da década de 1990. Neste período, a técnica tornou-se um alvo frequente entre cientistas e pesquisadores, devido às propriedades únicas apresentadas pelos nanomateriais gerados, como elevada área superficial e porosidade inter/intra fibrosa (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

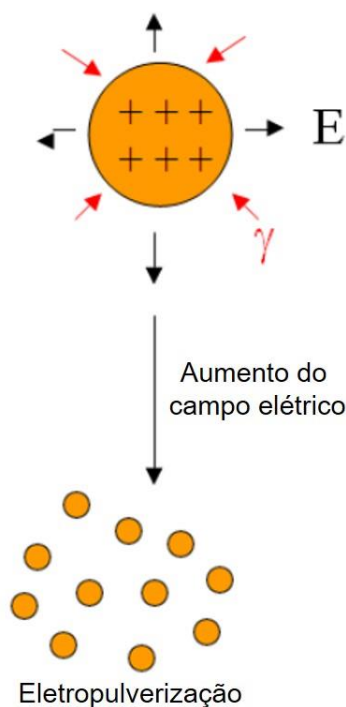
Com relativa versatilidade e simplicidade (MERLINI, 2014), o processo de eletrofiação é capaz de gerar fibras sub-micrométricas que demonstram elevado potencial para numerosas aplicações (KENRY; LIM, 2017). Esta técnica, possibilita a produção de membranas fibrosas a partir de uma ampla variedade de polímeros (MERLINI, 2014), as quais possuem morfologia com elevada porosidade e fibras com alta razão de aspecto ( $L/d$ ; onde  $L$  = comprimento;  $d$  = diâmetro), caracterizadas por diâmetros entre 10 nanômetros (nm) - 10 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) (FRIDRIKH et al., 2003), e comprimento que podem alcançar a ordem quilométrica. Consequentemente, possuem elevada área superficial, além disso, apresentam notável permeabilidade e alta flexibilidade estrutural (CHRONAKIS, 2010; LUZIO et al., 2014; MERLINI et al., 2014; RAMOA et al., 2018).

Basicamente, o aparato experimental utilizado para produção das membranas eletrofiadas, consiste em uma fonte de alta tensão, um dispositivo de alimentação ligado a um sistema sob pressão hidrostática (neste trabalho foi usado uma seringa contendo uma agulha metálica) e uma placa metálica coletora, conforme ilustrado pela **Figura 1**.

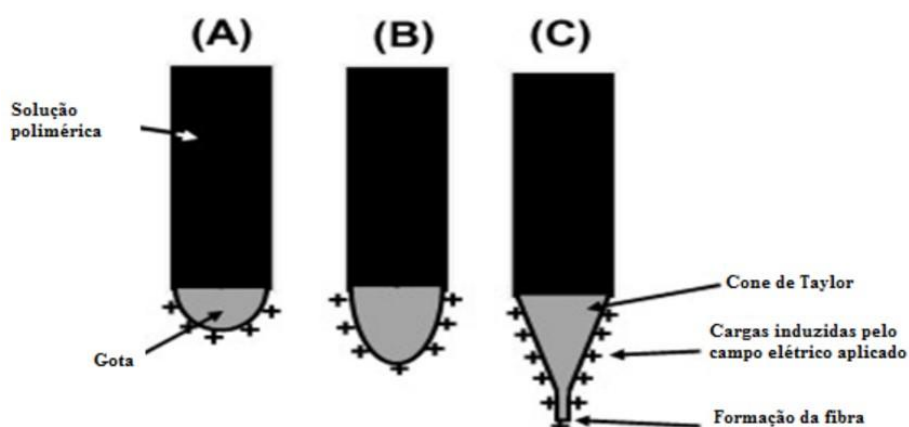


**Figura 1.** Desenho esquemático do aparato experimental do processo de eletrofição. Adaptado de LUZIO et al., 2014.

O processo de eletrofição consiste na aplicação de uma diferença de potencial (normalmente entre 10 e 30 kV) (LUZIO et al., 2014) entre uma solução polimérica previamente dissolvida - a qual está, geralmente, em uma seringa com uma agulha na ponta - e uma placa metálica aterrada (MERLINI, 2014). A tensão aplicada produz um acúmulo de íons presentes no fluido (LUZIO et al., 2014) e a gota pendente na ponta da agulha adquire cargas elétricas (MERLINI, 2014), as quais são distribuídas homogeneamente na superfície do mesmo (CHRONAKIS, 2010; LI; XIA, 2004). Conseqüentemente, quando a repulsão eletrostática (representado por “E” na **Figura 2**) supera a tensão superficial (representado por “ $\gamma$ ” na **Figura 2**), ocorre o fenômeno de *electrospray* ou eletropulverização – **Figura 2**, logo, um jato da solução é ejetado, pelo qual, junto ao efeito da atração perante as cargas de sinais opostos, proveniente do coletor aterrado, formam a configuração cônica (cone de Taylor – **Figura 3** (a - c)) (BERA, 2016; LIMA, 2013; MERLINI, 2014; RENEKER; YARIN, 2008).



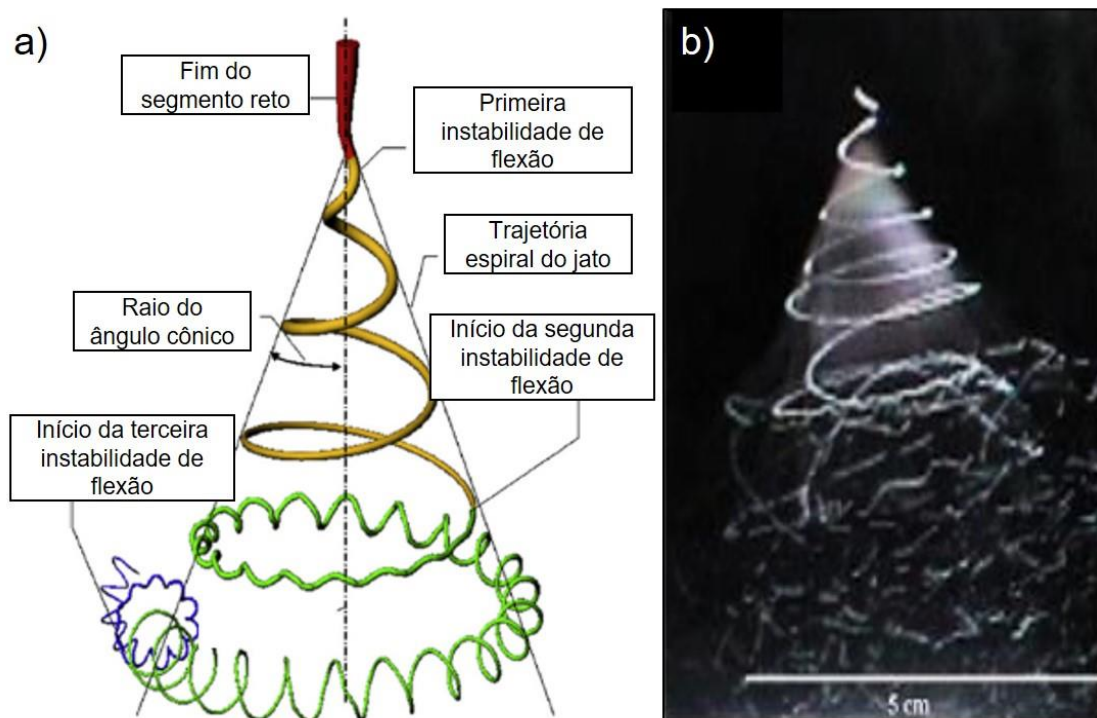
**Figura 2.** Fenômeno de eletropulverização (BERA, 2016).



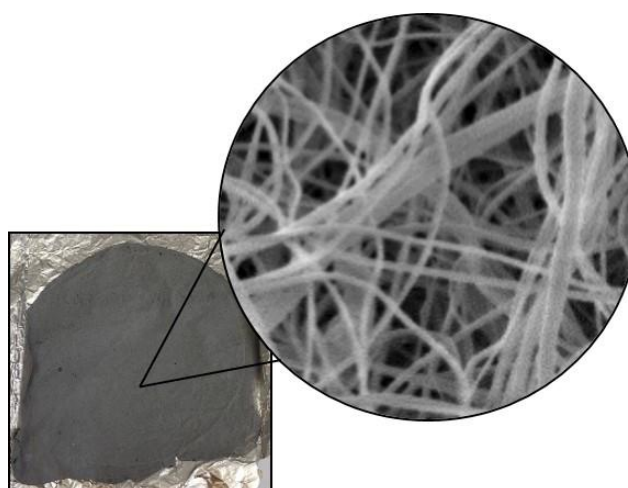
**Figura 3.** Formação do cone de Taylor. (LIMA, 2013)

É importante destacar que no início do processo, são formadas pequenas gotículas, como destacado na **Figura 2**. Com o aumento da tensão aplicada, a solução ejetada inicia um processo de alongamento, levando a formação de um jato do fluido (também chamado de fio), longo e fino. O caminho pelo qual o jato percorre, começa com um segmento reto, sendo que o diâmetro do fio neste segmento inicial, diminui de maneira uniforme à medida que se distancia da agulha, passando por três estágios de instabilidade (**Figura 4** (a, b)). Devido às forças elétricas presentes na solução polimérica, o jato continua a se alongar conforme aproxima-se da placa coletora, até que finalmente, após completa

evaporação do solvente o fino fluido ejetado solidifica no coletor metálico como fibra, gerando uma membrana constituída de fibras aleatoriamente distribuídas (**Figura 5**) (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LI; XIA, 2004; LIAO et al., 2018; MERLINI, 2014; MITCHELL, 2015; RAMAKRISHNA et al., 2005; RENEKER; YARIN, 2008).



**Figura 4.** Caminho percorrido pelo jato eletrofiado apresentando o comportamento instável do mesmo a) desenho esquemático adaptado de LIAO et al., 2018; b) Imagem selecionada de um vídeo (RENEKER; YARIN, 2008).



**Figura 5.** Membrana eletrofiada de poli(fluoreto de vinilideno) com 10% em massa do aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita-polipirrol dopado com ácido dodecilbenzenosulfônico (PVDF/Mt-PPy.DBSA [10% m]) e sua respectiva morfologia (aumento de 5000x). Produzido pelo autor.



A grande maioria dos artigos e trabalhos publicados têm como alvo o processo como um todo, assim como nas metodologias de fabricação e principalmente, caracterização das fibras. Por mais importante que estes fatores sejam, não se deve deixar de lado os parâmetros que podem ser manipulados para produzir diferentes arquiteturas das fibras. Estes são agrupados em três categorias principais, dentre os quais, as condições ambientais, as variáveis do processo e os parâmetros da solução. Neste contexto, a seção a seguir trata estes três parâmetros fundamentais, de modo detalhado, para produção de fibras eletrofiadas com morfologia estável e boas propriedades, a fim de compreender como a geração das fibras é influenciada por cada fator (MITCHELL, 2015).

### **3.1.1 Parâmetros da solução**

Devido a facilidade de variância, um dos parâmetros mais estudados para fabricação de fibras pela técnica de *eletrofição*, são os correspondentes à solução (MITCHELL, 2015). Estes estão relacionados com as propriedades individuais dos constituintes, como exemplo; massa molar do polímero, volatilidade do solvente, concentração, viscosidade, tensão superficial e condutividade iônica (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERLINI, 2014; OLIVEIRA, 2011; SOARES, 2013). Estas variáveis têm grande influência nas propriedades finais da membrana formada (principalmente morfologia e comportamento) por conta do efeito causado durante o processo (OLIVEIRA, 2011; PORTELA, 2010). Dessa forma, torna-se difícil a análise individual de cada efeito, devido a influência que cada fator tem nos demais (MERLINI, 2014; MITCHELL, 2015). Fica evidente que no momento que a concentração é alterada, modifica-se também a viscosidade da solução, por isso um cuidado maior deve ser tomado antes da preparação experimental (MITCHELL, 2015). Sem o controle adequado destes parâmetros o processo pode ser interrompido por conta de impedimento da passagem do polímero por entre a agulha (SOARES, 2013).

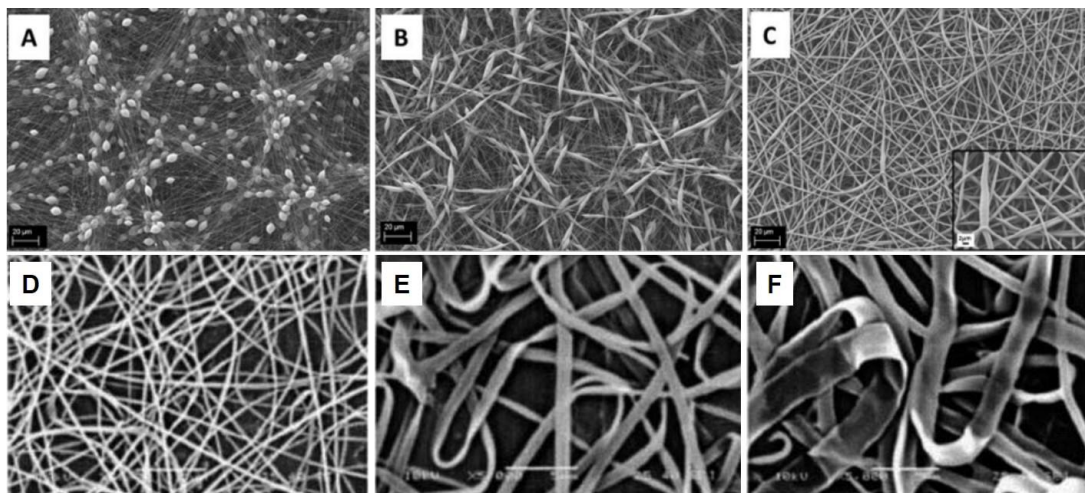
### 3.1.1.1 Concentração da solução

A concentração da solução, afeta principalmente a morfologia, o tipo de fibra a ser obtido (ALCOBIA, 2013). De modo geral, na produção de uma membrana eletrofiada, espera-se a obtenção de fibras uniformes e livres de defeito, assim sendo, a concentração da solução polimérica deve ser suficiente tal que, permita o emaranhamento das cadeias, entretanto não pode ultrapassar o limite que impeça a movimentação polimérica induzida pelo campo elétrico (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERLINI, 2014). Dentro desta faixa, ao aumentar a concentração do polímero, é possível observar fibras com maiores diâmetros (BERA, 2016).

Soluções com baixa concentração podem não apresentar material suficiente no jato polimérico, gerando instabilidade do mesmo e espalhamento eletrostático, o que forma partículas esféricas ou fibras com defeitos (*beads*) (ALCOBIA, 2013; MERLINI, 2014). Em contrapartida, soluções com elevada concentração exibem maior tempo de relaxação por conta da elevada viscosidade, formando fibras mais espessas devido ao impedimento do fluxo por entre a agulha (ALCOBIA, 2013; MITCHELL, 2015). Cabe destacar que a concentração ideal varia para cada sistema polimérico, podendo ser de 5 a 30% em massa, dependendo da massa molar do polímero (MITCHELL, 2015).

As imagens da **Figura 6**, mostram a evolução da morfologia de uma membrana eletrofiada com o aumento gradativo da concentração da solução em massa por volume (m/V) para membranas eletrofiadas de policaprolactona (PCL) e de poli(álcool vinílico) (PVOH). Na série de imagens, fica evidente os diferentes fenômenos provocados pela alteração do mesmo fator (concentração da solução). Para as membranas de PCL observa-se maior estabilidade com o aumento da concentração até 18% m/v, enquanto que para as amostras de PVOH é visto que o aumento da concentração em valores até 17% m provocam brusco aumento dimensional no diâmetro das fibras.

A relação entre a viscosidade e a concentração do polímero depende significativamente da natureza do polímero, assim como da interação intermolecular dentro da solução polimérica (BERA, 2016; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

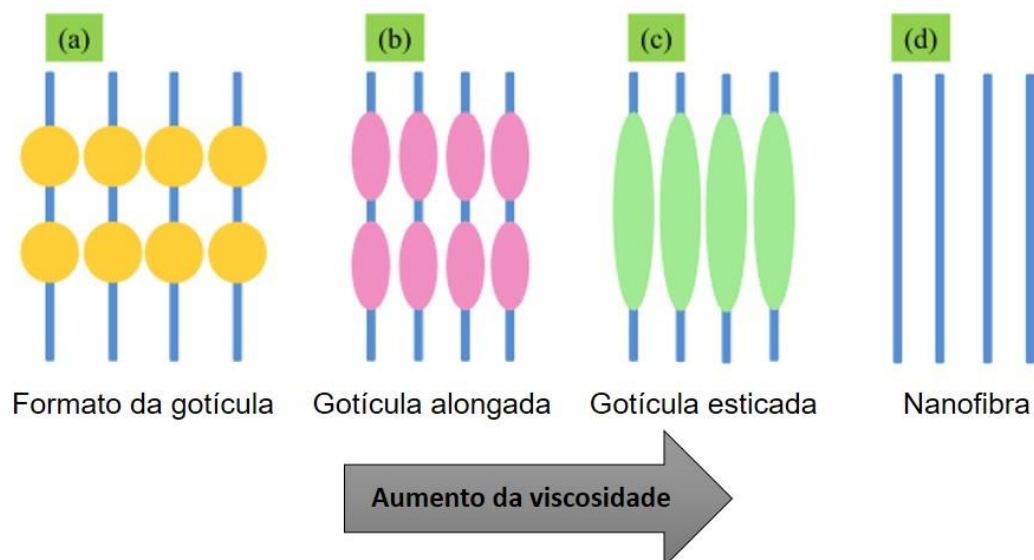


**Figura 6.** Micrografias de membranas eletrofiadas de PCL (A, B e C) e PVOH (D, E e F) com o aumento gradativo da concentração, (a) 12% m/v; (b) 15% m/v; (c) 18% m/v; (d) 9% m; (e) 13% m e (f) 17% m. Adaptado de (CASTRO, 2018; MITCHELL, 2015).

### 3.1.1.2 Viscosidade da solução

A viscosidade possui papel fundamental na capacidade da solução polimérica ser eletrofiada (ALCOBIA, 2013; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). Segundo estudos realizados por RENEKER e seu grupo, há uma faixa de viscosidade (assim como de concentração) em que a eletrofiação ocorre de maneira estável (DOSHI; RENEKER, 1995). Ela depende da massa molar e concentração de polímero, e está relacionada com o grau de emaranhamento das cadeias do polímero na solução (ALCOBIA, 2013; MERLINI, 2014). No caso de sistemas com cargas, estas, tem influência proporcional direta com a viscosidade da solução (MITCHELL, 2015).

FONG; CHUN; RENEKER, 1999 em seus estudos relacionados ao poli (óxido de etileno) (PEO) analisaram a formação das nanofibras eletrofiadas com diferentes viscosidades. Foi observado que para a produção adequada de nanofibras uniformes, é necessária uma solução com viscosidade entre 1 e 20 poise (mPa.s). As imagens da **Figura 7** apresentam de forma objetiva a influência na morfologia das fibras provocada pelo aumento da viscosidade.



**Figura 7.** Esquema ilustrativo da variação na morfologia das nanofibras eletrofiadas com a viscosidade. Adaptado de (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

### 3.1.1.3 Propriedades do solvente

As propriedades do solvente utilizado são de extrema importância, pois determinam a tensão superficial e o processo de evaporação (BERA, 2016; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LIAO et al., 2018). Fortes solventes tendem a dar origem a defeitos tipo *beads*, sistemas de solubilidade parcial conduzem a produção de nanofibras estáveis, enquanto que fracos solventes podem não suportar o processo de eletrofição devido à má formação das fibras, essa força descrita é caracterizada pela constante dielétrica do solvente, uma vez que esta, apresenta uma correlação direta com o diâmetro médio da fibra eletrofiada (BERA, 2016; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LIAO et al., 2018).

Diante destes fatores, fica evidente a extrema importância em selecionar o solvente ideal para compor a solução polimérica do sistema (LIAO et al., 2018). A **Tabela 1**, adaptada de MITCHELL, 2015, fornece as principais propriedades de diversos solventes, os quais são os mais utilizados para preparar soluções poliméricas, visando o processo de eletrofição. Estas propriedades também possuem influência significativa no processo em questão, em primeiro lugar, o ponto de ebulição determina a pressão de vapor, que pode ter efeito sob a morfologia do polímero; em segundo lugar, a polaridade, esta por sua vez, afeta a condutividade e conseqüentemente, a interação com o campo elétrico; a tensão superficial, em terceiro lugar, é uma força necessária a ser superada pelo

campo elétrico; e por fim, a constante dielétrica, como já dito, interfere diretamente no diâmetro médio das fibras (LIAO et al., 2018; MITCHELL, 2015).

**Tabela 1.** Propriedades dos solventes usualmente utilizados para eletrofiiação. Adaptado de (MITCHELL, 2015).


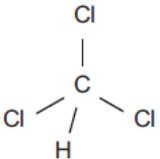
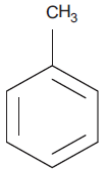
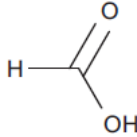
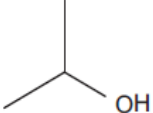
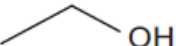
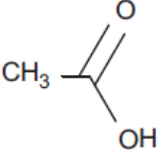
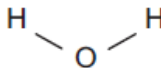
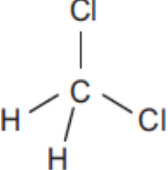
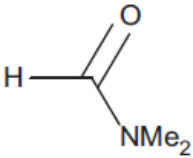
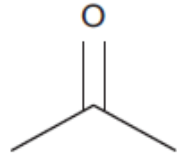
Solvente	Composto químico	Ponto de ebulição (°C)	Tensão superficial (mN.m <sup>-1</sup> )	Constante dielétrica	Momento de dipolo (D)
Hexano		69	18,43	2,0	0,00
Clorofórmio		61	27,14	4,8	1,04
Tolueno		111	28,50	2,4	0,36
Ácido fórmico		101	37,60	58	1,41
2 Propanol		82	21,70	18	1,66
Etanol		79	22,75	30	1,69
Metanol	CH <sub>3</sub> - OH	65	22,61	33	1,70
Ácido acético		118	27,80	6,2	1,74
Água		100	73,05	80	1,85
Dicloro - metano		40	26,52	9,1	1,6

Tabela 1. Continuação.

Solvente	Composto químico	Ponto de ebulição (°C)	Tensão superficial (mN.m <sup>-1</sup> )	Constante dielétrica	Momento de dipolo (D)
Dimetil - formamida		158	37,10	38	3,82
Acetona		56	23,70	21	2,88
Acrilonitrila	CH <sub>3</sub> - CN	82	29,30	37	3,92

#### 3.1.1.4 Condutividade iônica

A transferência de carga da fonte de tensão para a solução polimérica está intimamente ligada à condutividade do solvente (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MITCHELL, 2015). Com base nisso, quanto maior a condutividade, maior será a quantidade de íons formados nas cadeias poliméricas, conseqüentemente, o crescimento de cargas elétricas/iônicas tende a formar fibras mais finas, uma vez que o efeito de repulsão é favorecido (BERA, 2016). Logo, pode-se dizer que com o aumento da condutividade nas cadeias poliméricas, alcançado pelo caminho entre o solvente/polímero, a morfologia das membranas fica constituída de fibras menos espessas, além disso, por conta da dominância do efeito de repulsão, há maior estiramento, o que favorece também, o crescente alongamento das fibras. (BERA, 2016; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

O efeito da adição de surfactantes tem sido estudado, e mostra que a condutividade da solução aumenta, enquanto a tensão superficial reduz, entretanto, pode também causar, o aumento de forças viscoelásticas, devido à elevada de viscosidade, logo, durante o processo, maiores tensões seriam

necessárias (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERLINI, 2014; MITCHELL, 2015).

### 3.1.2 Parâmetros do processo

Os parâmetros de processo influenciam significativamente o desempenho do mesmo, assim como, acarretam em alterações na morfologia e no diâmetro das fibras eletrofiadas. Desta forma, para cada sistema polimérico, é necessário realizar um ajuste adequado de cada parâmetro, a fim de obter membranas estáveis e fibras livre de defeitos. A **Tabela 2** apresenta os três parâmetros operacionais e um resumo geral sobre os principais efeitos provocados por cada um.

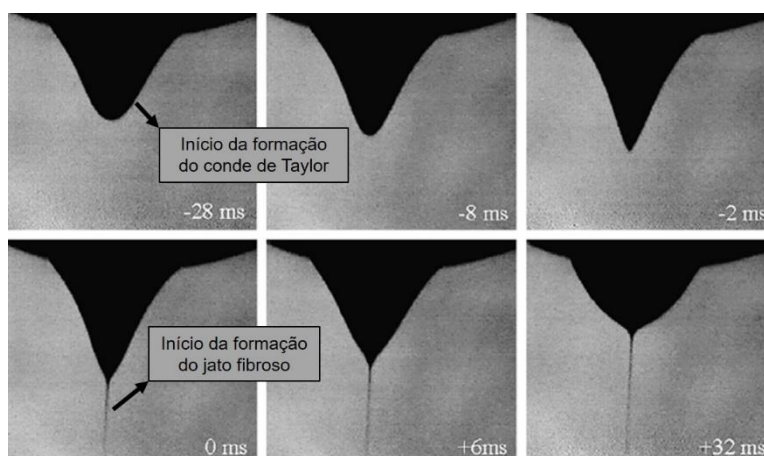
**Tabela 2.** Parâmetros de processo e suas influências na morfologia das fibras. Adaptado de (MITCHELL, 2015).

<b>Parâmetros de processo</b>	<b>Propriedades influenciadas</b>
<b>Tensão aplicada</b>	A medida que as forças elétricas sob a fibra aumentam, seu diâmetro é reduzido, e pela elevada força, a taxa de produção de fibras pode aumentar
<b>Distância agulha/coletor</b>	Para completo estiramento das fibras, faz se necessário uma distância suficiente, a fim de garantir formação das fibras secas e sem defeitos
<b>Vazão de alimentação</b>	Uma vazão muito pequena pode dificultar o desenvolvimento do cone de Taylor, enquanto que uma vazão muito elevada pode ocasionar pulsações

#### 3.1.2.1 Tensão do campo elétrico

A tensão elétrica aplicada antes de qualquer fator, sustenta o processo de eletrofiação, graças ao campo elétrico formado (razão entre a tensão aplicada e a distância agulha/coletor), um jato polimérico é ejetado e a evaporação do solvente ocorre, formando as fibras que constituem as membranas eletrofiadas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MITCHELL, 2015). Dentre os valores mais utilizados, há uma faixa de significativo desenvolvimento entre os 7 kV até 20 kV

(MITCHELL, 2015). Esta diferença de potencial aplicada à solução polimérica determina então, o início da formação do jato (apresentado pela série de imagens na **Figura 8**) e posteriormente das fibras (MERLINI, 2014). Além disso, a formação de membranas com fibras menos espessas é altamente favorecida pela aplicação de um campo elétrico elevado (LIAO et al., 2018). Deste modo, quanto mais forte o campo aplicado, maior o alongamento das fibras, até alcançarem o alvo metálico aterrado, de modo que se tornam mais finas e próximas da nanoescala.



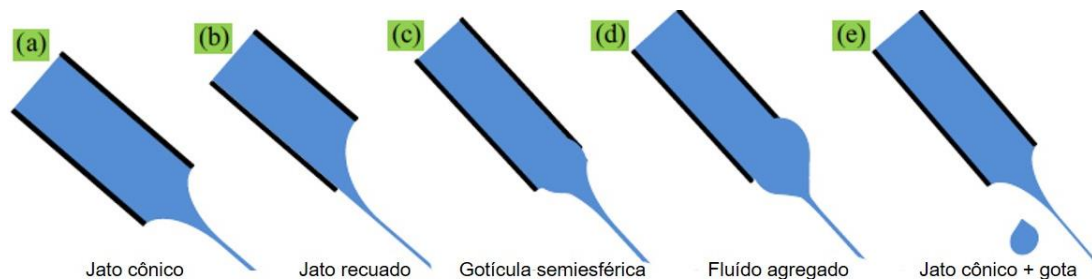
**Figura 8.** Evolução do jato polimérico com aumento gradativo da tensão aplicada no processo de eletrofiação. Adaptado de (TAYLOR, 1964).

### 3.1.2.2 Vazão de alimentação

O controle da vazão de alimentação é um aspecto crucial para o processo de eletrofiação (MITCHELL, 2015). Muitos estudos reportaram que a vazão de alimentação é proporcional ao diâmetro das fibras (BROWN et al., 2014; BROWN; DALTON; HUTMACHER, 2011; DETTA et al., 2010). Isto ocorre, pois este parâmetro determina nada mais do que a quantidade de material que chega a ponta da agulha, de modo que, deva estar sincronizada com a tensão aplicada (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERLINI, 2014). A grande questão ainda pendente nesse parâmetro é que, cada sistema polimérico deve ter seu ajuste individual. Estudos reportam valores de vazão normalmente utilizados entre 0,1 e 2,5 mL.h<sup>-1</sup> (MERLINI, 2014)), isto ocorre, pois, a vazão está altamente ligada às propriedades da solução, principalmente à viscosidade. Conseqüentemente, o aumento da vazão resulta em fibras com diâmetros maiores, devido à elevada quantidade de material, que faz com que o campo elétrico seja insuficiente para fazer a evaporação efetiva do solvente, o que pode ainda acarretar no



aparecimento de defeitos na estrutura da membrana (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). A sequência de imagens da **Figura 8** apresenta o comportamento para diferentes valores de vazão de alimentação, com o aumento gradativo do mesmo (da esquerda para a direita).



**Figura 9.** Desenho esquemático representando a formação de jatos da solução polimérica a medida que a vazão aumenta, crescente da esquerda para direita. Adaptado de (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

### 3.1.2.3 Distância entre agulha e coletor

É importante reportar aqui, que não há evidências claras de que a distância entre a agulha e o coletor interfira no diâmetro das fibras. Entretanto, o efeito de grande importância neste parâmetro é a solidificação do jato da solução polimérica, e a morfologia da fibra (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LIAO et al., 2018; MITCHELL, 2015), que é influenciada pela evaporação do solvente. Logo, distâncias relativamente elevadas (25 – 30 cm (MERLINI, 2014)) favorecem a evaporação completa do solvente e a formação de fibras com morfologia mais estável (LIAO et al., 2018; MITCHELL, 2015). Por outro lado, com distâncias mais curtas (5 – 10 cm), as fibras acabam unindo-se umas às outras, pela solubilização causada pelo excesso de solvente, o que reduz consideravelmente a porosidade da membrana (MERLINI, 2014; MITCHELL, 2015), devido ao curto período de evaporação do mesmo ao longo do campo elétrico.

### 3.1.3 Parâmetros ambientais

Considerações devem ser feitas com relação ao ambiente no qual o processo está sendo desenvolvido isto, pois sabe-se que as condições atmosféricas influenciam diretamente diversas propriedades de extrema importância para o processo de eletrofiação (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; WONGCHITPHIMON; WANG; JIRARATANANON, 2011).

### 3.1.3.1 Temperatura

Devido a quantidade de propriedades influenciadas pela temperatura, é difícil descobrir o efeito individual da temperatura no processo de eletrospinning (MITCHELL, 2015; WONGCHITPHIMON; WANG; JIRARATANANON, 2011). Entretanto, sabe-se que o aumento deste parâmetro afeta diretamente a viscosidade do fluido polimérico de forma a diminuí-la, sendo assim o processo de evaporação torna-se favorecido, o que resulta em fibras com diâmetros reduzidos (DING et al., 2006; RAMAKRISHNA et al., 2005). Além da redução no diâmetro, sabe-se que a diminuição na viscosidade afeta diretamente a morfologia das fibras (MITCHELL, 2015; WONGCHITPHIMON; WANG; JIRARATANANON, 2011). Segundo estudos realizados por MEHRDAD; TALEBI; AKBARZADEH, 2009, o aumento na temperatura em 10 K, mostrou uma redução na viscosidade intrínseca da solução da blenda de poli(etileno glicol)/poli(vinil pirrolidona) (PEG/PVP) de 9,2%.

### 3.1.3.2 Umidade

O controle do aparecimento de poros na superfície das fibras é influenciado pela umidade (HU et al., 2011; MERLINI, 2014; MITCHELL, 2015; WONGCHITPHIMON; WANG; JIRARATANANON, 2011). Em condições secas (baixa umidade), superfícies lisas e suaves podem ser produzidas (LIAO et al., 2018; MITCHELL, 2015; WONGCHITPHIMON; WANG; JIRARATANANON, 2011), contudo, muito cuidado deve ser tomado, pois em algumas situações a taxa de evaporação do solvente pode ser mais rápida que o fornecimento de material o que provocará solidificação do polímero na própria agulha, interrompendo o processo (DING et al., 2006; LIAO et al., 2018; MERLINI, 2014; WANG et al., 2011). De todo modo o aparecimento de pequenos poros circulares na superfície das fibras começa a ocorrer à medida que aumenta-se a umidade (MERLINI, 2014; MITCHELL, 2015; WANG et al., 2011; WONGCHITPHIMON; WANG; JIRARATANANON, 2011), geralmente acima dos 60% dependendo da solução polimérica (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERLINI, 2014).

### 3.1.4 Relevância atual

De acordo com estudos realizados por KENRY; LIM, 2017, nanofibras tem demonstrado elevado potencial para geração e armazenamento de energia, tratamento de água e remediação ambiental e também na engenharia biomédica. Estudos acadêmicos e pesquisas sobre nanofibras estão avançando em um ritmo incrivelmente rápido, com novas técnicas e aplicações. O autor reforça que, com a superação de todos os desafios à frente, a ciência será capaz de realizar avanços significativos na transição do estado atual da tecnologia de nanofibras para a viabilidade comercial e implementação em nossas vidas cotidianas.

#### 3.1.4.1 Estratégias emergentes

A tecnologia de foto-catálise “verde” ganhou interesse considerável nos últimos anos, além do tradicional “*watersplitting*” (reação química pelo qual a molécula de água é quebrada entre as moléculas de oxigênio e hidrogênio ( $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}$ )) para geração de hidrogênio, a fotocatalise baseada em nanofibras tem sido intensamente investigada para a degradação de poluentes e vários químicos ambientais tóxicos. Por conta da elevada atividade fotocatalítica, estabilidade fotoquímica e baixa toxicidade, nanofibras de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) emergiram como um dos foto-catalisadores mais eficientes (LIU et al., 2014; SHANG et al., 2013; SHI et al., 2014).

Como um campo extremamente interdisciplinar que combina várias especialidades biológicas e de engenharia, a engenharia de tecidos e a medicina regenerativa procuram restaurar ou regenerar as funções teciduais e orgânicas normais. Como um dos biomateriais mais pesquisados, *scaffolds* baseados em nanofibras surgem como uma alternativa versátil (OSTROVIDOV et al., 2014; ZHANG et al., 2005)

A piezoelectricidade representa uma das mais importantes fontes alternativas de energia. Os dispositivos piezoelétricos normalmente geram energia pela remoção de pequenas forças mecânicas, como pressão, vibração, compressão, alongamento e flexão, convertendo-as em energia elétrica utilizável. De todos os polímeros piezoelétricos, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e seus copolímeros estão gerando enorme interesse devido ao excelente desempenho de conversão de energia mecânica a elétrica e às

propriedades piezoelétricas gerais, além de apresentar alta flexibilidade mecânica e estabilidade (FANG et al., 2013; GHEIBI et al., 2014). De fato, suas nanofibras exibiram forças distintas em termos de resposta piezoelétrica e funcionalidade do material (FANG; WANG; LIN, 2011).

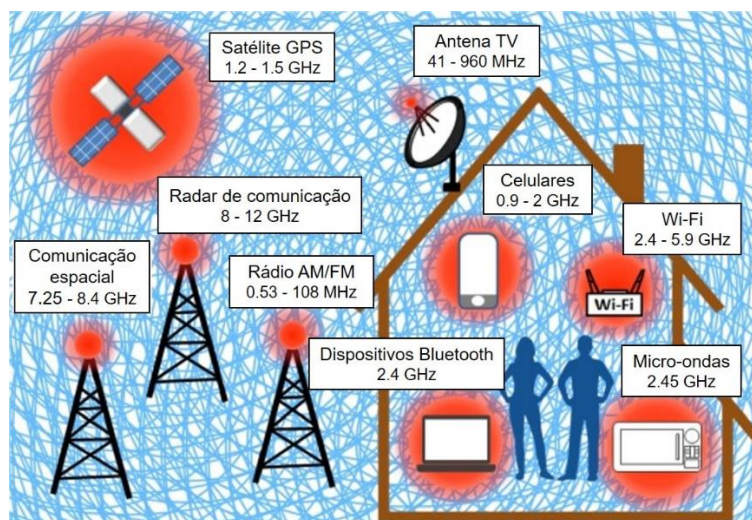
Membranas eletrofiadas fabricadas a partir de compósitos poliméricos condutores (CPC's) composto por cargas nanoestruturadas baseadas em polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) têm atraído muito interesse no meio científico e tecnológico para aplicações de blindagem eletromagnética (do inglês – *Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness* (EMI SE)). Isto por conta de diversas propriedades apresentadas pela nanofibras fabricadas por eletrofiação destes CPC's, como: leveza, resistência à corrosão, flexibilidade de design, boa processabilidade, propriedades físicas de materiais poliméricos (MERLINI et al., 2018; MOUČKA et al., 2011; PIRVU et al., 2011; RAMOA et al., 2018). JIANG et al., 2019 em um trabalho de revisão sobre polímeros e nanocompósitos para aplicações em EMI SE, escreveram que nanocompósitos com arquitetura tridimensional e matriz polimérica com boas propriedades mecânicas e alta estabilidade térmica realizam blindagem altamente eficiente para várias aplicações.

### **3.2 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

A eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EMI SE), refere-se a reflexão, multi-reflexão e/ou absorção na superfície, das ondas eletromagnéticas, por um determinado material, o qual age como “escudo” contra a penetração da radiação através do mesmo (SONG et al., 2005). Como um dos fatores mais determinantes para EMI SE, a condutividade elétrica influencia de forma direta os valores de blindagem (NI et al., 2015), assim sendo, materiais metálicos (como, aços, cobre e alumínio) são comumente utilizados (NI et al., 2015). Uma vez que os materiais metálicos possuem certa deficiência relacionada ao seu peso, processo de corrosão e rigidez física, compósitos de matriz polimérica com carga condutora descontínua – tais como partículas metálicas, polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) e fibras de carbono – são ativamente empregados para EMI SE (CHUNG, 2001; HEISER et al., 2004). Para estes compósitos, o valor de EMI SE cresce com o aumento da

concentração da carga empregada ou até mesmo, com o aumento da razão de aspecto (LEE et al., 2002).

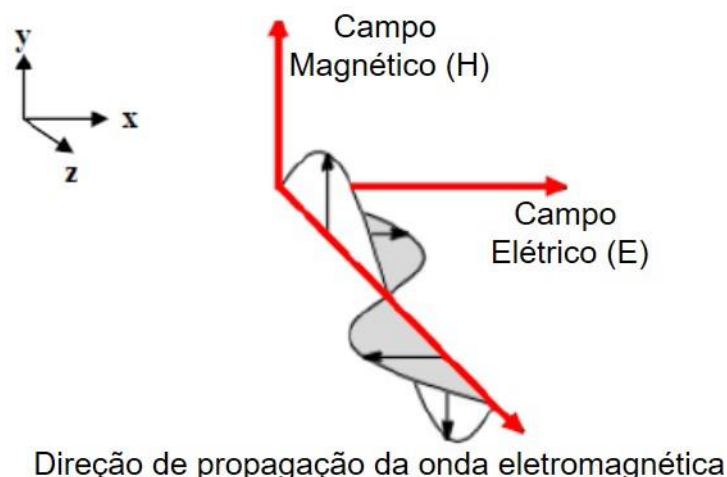
A necessidade de gerar materiais com habilidade de blindagem de ondas eletromagnéticas é proveniente da crescente poluição radioativa que hoje cerca a população (**Figura 10**), devido ao rápido progresso dos dispositivos eletrônicos e de comunicação (JI et al., 2018). Entretanto o maior desafio é o desenvolvimento de materiais para EMI SE com elevada eficiência e leveza, ligado a flexibilidade para ser aplicado na prática (JI et al., 2018).



**Figura 10** Representação esquemática da poluição eletromagnética presente no meio. Adaptado de (GUPTA; TAI, 2019).

### 3.2.1 Técnica de blindagem eletromagnética

Quando há oscilações perpendiculares entre um campo elétrico (E) e magnético (H), ocorre a formação de ondas eletromagnéticas, pela qual, propaga-se perpendicularmente aos campos de origem, como representado pela imagem da **Figura 11**. Estas ondas são capazes de se propagar em qualquer meio, inclusive o vácuo (VARGAS, 2016).

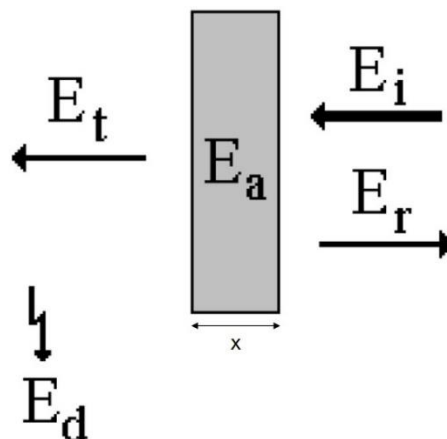


**Figura 11** Representação esquemática da formação da onda eletromagnética (SCHETTINI, 2011).

A emissão das ondas eletromagnéticas é proveniente de circuitos eletrônicos, radares, rádios, dentre outros (como visto na **Figura 10**). Sabe-se que, para um dispositivo trabalhar idealmente, o seu funcionamento não pode ser afetado pela presença de qualquer radiação, entretanto há casos onde ocorre interferência eletromagnética. Nestes, há necessidade em utilizar um material capaz de realizar uma barreira contra a interferência, posicionado entre a fonte de radiação e o dispositivo em que se deseja preservar (RAMOA, 2015; SCHETTINI, 2011; VARGAS, 2016).

A **Equação 1** apresenta matematicamente o princípio de conservação de energia observado quando uma onda eletromagnética incide sob um material ( $E_I$ ). No momento da incidência, a onda pode sofrer reflexão ( $E_R$ ), absorção ( $E_A$ ), transmissão ( $E_T$ ) e ainda pode ser dissipada ( $E_D$ ) em forma de calor. Quando se diz “blindagem eletromagnética”, significa a reflexão total ou parcial e/ou absorção da radiação pelo material protetor, conforme apresentado pela imagem da **Figura 12**.

$$E_I = E_R + E_A + E_T \quad (1)$$



**Figura 12** Esquema ilustrativo da conservação de energia da onda eletromagnética quando incidida sobre um determinado material com espessura "x". Adaptado de (NOHARA, 2003).

Como já dito, os três mecanismos de blindagem são: reflexão, absorção e reflexões múltiplas. O mecanismo de blindagem por reflexão é de maneira geral muito simples, o material deve possuir portadores de elétrons ou lacunas (como os metais), a fim de ocorrer uma interação com o campo eletromagnético. Uma vez que a reflexão acontece na superfície do material, a espessura do mesmo não influencia na barreira. Entretanto, a blindagem por absorção é afetada pela espessura, permeabilidade e condutividade elétrica do material, uma vez que este deve possuir dipolos elétricos e/ou magnéticos para interação com a radiação. Por último o mecanismo de reflexões múltiplas ocorre no interior do material, quando o mesmo possui elevada área superficial ou interfacial e depende, assim como na absorção, da espessura, permeabilidade e condutividade elétrica do material (SAINI, 2019; VARGAS, 2016)

### 3.2.2 Eficiência de blindagem

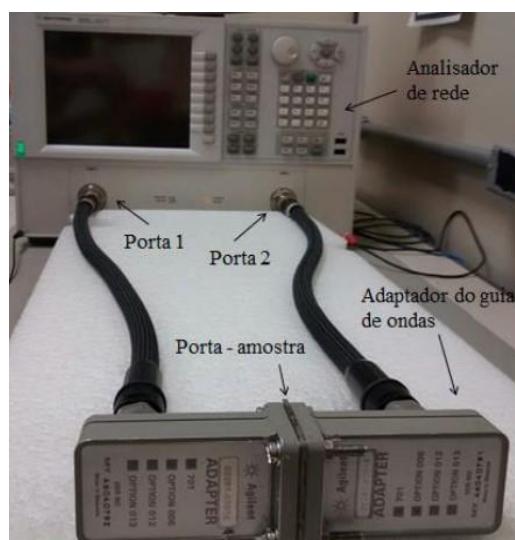
A eficiência de blindagem (EB) – do inglês, *Shielding Effectiveness* – é dada em decibéis (dB) e representa a quantidade de radiação eletromagnética atenuada por um determinado material, a partir de mecanismos de reflexão, absorção e/ou reflexões múltiplas (GUPTA; TAI, 2019; SAINI, 2019; VARGAS, 2016)

NOHARA, 2003 em sua tese, descreveu os principais métodos de caracterização eletromagnética utilizados na área de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), são eles: guia de onda, arco NRL (*Naval Research Laboratories*), perda por inserção entre antenas e seção reta radar.

Neste trabalho o método utilizado para caracterização das amostras desenvolvidas foi o guia de ondas, deste modo não se faz necessário a explicação detalhada dos demais métodos.

A avaliação das propriedades eletromagnéticas deve ser realizada em um meio livre de interferências eletromagnéticas externas, a fim de obter resultados confiáveis das propriedades avaliadas. Neste contexto o meio ambiente onde o processo é realizado é chamado de câmara anecóica (NOHARA, 2003).

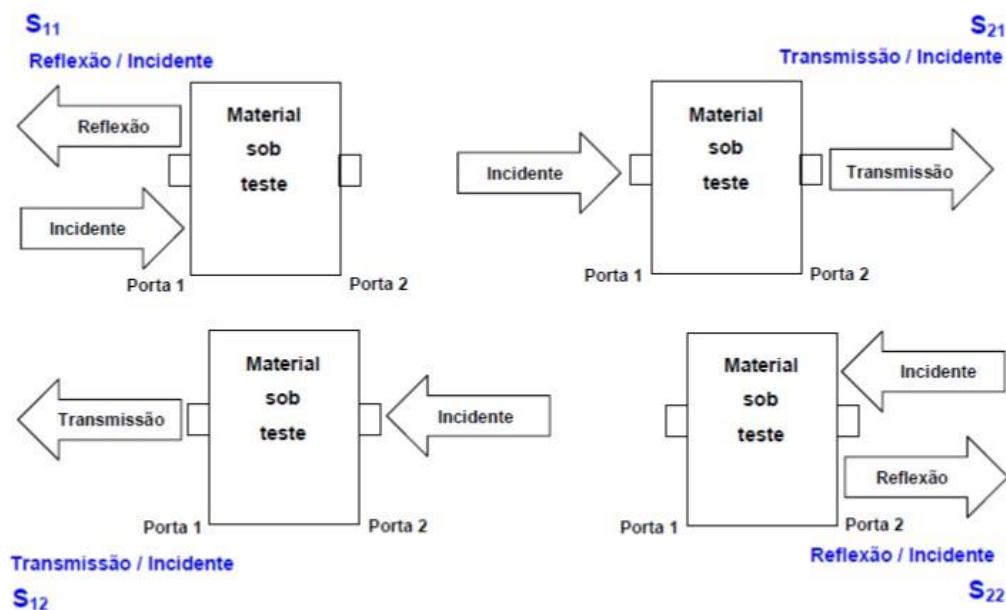
O sistema de guia de ondas (**Figura 13**) é composto por dois terminais, sendo um para geração dos sinais e o outro para analisar o espectro. A amostra é inserida no interior do guia de ondas, e de acordo com a posição do terminal ligado ao analisador do espectro é possível determinar a  $E_R$  e  $E_T$  pela amostra, para por fim obter a  $E_A$  de acordo com a **Equação 1**.



**Figura 13** Sistema de guia de ondas (VARGAS, 2016).

Os parâmetros de espalhamento, do inglês “*scattering parameters*” ( $S$ ), de reflexão ( $S_{11}$  e  $S_{22}$ ) e de transmissão ( $S_{21}$  e  $S_{12}$ ) correspondem ao modo pelo qual a amostra altera o fluxo do sinal incidente. As imagens da **Figura 14** apresentam esquematicamente as quatro possibilidades de entrada e saída da radiação pelo guia de onda. Sendo  $S_{XY}$ ; tem-se:  $X$  = porta de saída (reflexão ou transmissão);  $Y$  = porta de entrada (incidência).





**Figura 14** Desenho esquemático dos parâmetros "S" (SCHETTINI, 2011).

Uma vez que os parâmetros "S" são obtidos, a EB pode ser analisada, obtendo-a pelo cálculo da **Equação 2** (AL-SALEH; GELVES; SUNDARARAJ, 2011; RAMOA et al., 2013, 2018; VARGAS et al., 2018):

$$EB = 20\log(E_i/E_T) \quad (2)$$

A partir dos parâmetros "S" é possível também determinar o mecanismo principal de blindagem e a contribuição da reflexão e da absorção para a EB, logo, a quantidade de energia transmitida (T), refletida (R) e absorvida (A) são apresentadas pelas **Equações 3, 4 e 5** (AL-SALEH; GELVES; SUNDARARAJ, 2011; RAMOA et al., 2013, 2018; VARGAS et al., 2018):

$$T = |E_T/E_i|^2 = |S_{12}|^2 (= |S_{21}|^2) \quad (3)$$

$$R = |E_R/E_i|^2 = |S_{11}|^2 (= |S_{22}|^2) \quad (4)$$

$$I = 1 = A + R + T \quad (5)$$

tal que I = quantidade de energia incidente na amostra = 1 mW (MERLINI et al., 2017).

Deste modo, sabendo T e R torna-se possível identificar a contribuição da reflexão e absorção, ou melhor dizendo, a EB por reflexão ( $EB_R$ ) e por absorção

(E<sub>B</sub>), apresentado pelas **Equação 6 e 7** (AL-SALEH; GELVES; SUNDARARAJ, 2011; RAMOA et al., 2013, 2018; VARGAS et al., 2018):

$$E_{BR} = 10\log(I)/(I - R) \quad (6)$$

$$E_{BA} = 10\log(I - R)/(T) \quad (7)$$

Assim dizendo, é possível obter a EB total (E<sub>B</sub>T), dada pela **Equação 8**, em que representa a soma dos mecanismos de E<sub>B</sub>R, E<sub>B</sub>A e EB por reflexões múltiplas (E<sub>B</sub>M).

$$E_{BT} = E_{BR} + E_{BA} + E_{BM} \quad (8)$$

Por fim, de acordo com RAMOA et al., 2018 pode-se desprezar o mecanismo de E<sub>B</sub>M devido à dificuldade de quantificação experimental. Deste modo, a E<sub>B</sub>T pode ser obtida pela **Equação 9 e 10**.

$$E_{BT} = E_{BR} + E_{BA} = 10\log(I)/(I - R) + 10\log(I - R)/(T) \quad (9)$$

Ajustando matematicamente tem-se:

$$E_{BT} = 10\log(I)/(T) \quad (10)$$

A relação entre os valores de EB e porcentagem de energia atenuada do material foi descrita por VARGAS, 2016, adaptado de (FAEZ; REZENDE; MARTIN, 2000) e está exposta na **Tabela 3**.

**Tabela 3** Relação entre EB (dB) e porcentagem de radiação atenuada (%). Adaptado de (FAEZ; REZENDE; MARTIN, 2000).

Eficiência de Blindagem (dB)	Energia atenuada (%)
0	0,00
-3	50,00
-5	68,38
-7	80,05
-10	90,00
-13	94,99
-15	96,90
-20	99,00
-25	99,68
-28	99,84
-30	99,90
-40	99,99

### 3.2.1 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE)

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) – do inglês, *Radar Absorbing Materials* (RAM) – são constituídos por compostos que promovem perdas de energia da radiação eletromagnética. Como descrito por DA SILVA et al., 2009, estes materiais são capazes de atenuar (reduzir) a radiação da onda incidente e dissipar a energia absorvida sob forma de calor através de mecanismos internos, magnéticos e/ou dielétricos, sejam eles de natureza física, química ou até mesmo de ambas, simultaneamente.

Os materiais absorvedores são compósitos produzidos de várias formas, como placas elastoméricas, mantas flexíveis, tintas a base de resina e até espumas de precursores naturais e sintéticos (DIAS, 2000). Estes materiais, por serem compósitos, apresentam características específicas e versáteis (DA SILVA et al., 2009). São capazes de ter suas propriedades elétricas e magnéticas ajustáveis, de modo que torna possível a otimização da atenuação das micro-ondas incidentes (DA SILVA et al., 2009; DIAS, 2000). Entretanto, não só essas propriedades devem ser levadas em conta, mas também aquelas que consideramos relevantes para processamento e comercialização do produto, como: durabilidade, baixa densidade, custo, desempenho sob ampla faixa de frequência e claro, facilidade de aplicação.

Para o caso de compósitos poliméricos com cargas condutoras, a EB sofre influência de alguns fatores, são eles: campo eletromagnético incidente, espessura, propriedades intrínsecas, razão de aspecto da amostra e fração mássica do aditivo condutor incorporado na matriz (KUESTER, 2013).

RAMOA et al., 2018 desenvolveu compósitos de poliuretano (PU) com polipirrol (PPy) e montmorilonita-polipirrol (Mt-PPy) dopado com diferentes surfactantes, investigando assim a consequência da presença da argila lamelar (Mt), o efeito dos surfactantes e a influência do aumento da fração mássica do aditivo condutor na EB. De acordo com a autora a EB melhora com a presença da Mt, devido à elevada razão de aspecto que auxilia na formação dos caminhos condutores com menor concentração da carga. Com relação aos surfactantes, o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) foi o que apresentou maiores valores de condutividade elétrica e EB por conta da melhor dispersão e distribuição do

aditivo condutor na matriz polimérica causada pelo DBSA como dopante do PPy. E por fim, foi observado que com o aumento da concentração da carga, a EB torna-se mais elevada, resultado do maior número de interações entre o aditivo e a radiação incidente.

A **Tabela 4**, adaptada de (SAINI, 2019) apresenta alguns dos principais compósitos poliméricos investigados nos últimos anos, os quais foram preparados para aplicações eletromagnéticas, com diferentes cargas e matrizes poliméricas. A tabela apresenta o material utilizado pela análise, a concentração do aditivo condutor, o valor de EMI SE encontrado na caracterização, a frequência em que a operação foi realizada e a espessura da amostra incorporada, uma vez que esta, influencia significativamente nas propriedades de blindagem.

**Tabela 4** Desempenho de diferentes compósitos poliméricos condutores em eficiência de blindagem eletromagnética (EMI SE). Adaptada de (SAINI, 2019).

Materiais	Concentração do aditivo	EMI SE (dB)	Frequência	Espessura (mm)	Referências
PPy/EVA	25 %m	~30	1.0 - 300.0 MHz	3.2	(POMPOSO; RODRÍGUEZ; GRANDE, 1999)
PPy/PE	14 %m	~35 - 55	10.0 kHz - 1.0 GHz	0.1	(KATHIRGAMANATHAN, 1993)
PPy/PU	25 %m	~15 - 25	10.0 kHz - 1.0 GHz	0.5	(KATHIRGAMANATHAN, 1993)
P <sub>3</sub> OT/PVC	20 %m	~47	100.0 kHz - 1.0 GHz	3.0	(TAKA, 1991)
P <sub>3</sub> OT/PS	20 %m	~43	100.0 kHz - 1.0 GHz	3.0	(TAKA, 1991)
P <sub>3</sub> OT/EVA	20 %m	~50	100.0 kHz - 1.0 GHz	3.0	(TAKA, 1991)
PANI/Poliacrilato	65 %m	~30 - 79	14.0 kHz - 1.0 GHz	0.075	(JING; WANG; ZHANG, 2005)
PANI/PVC	30 %m	~70	1.0 MHz - 3.0 GHz	3.2	(COLANERI; SCHACKLETTE, 1992)
PANI-DBSA/epoxy	38 %m	~30 - 60	100.0 MHz - 1.0 GHz	1.3	(LIU et al., 2008)
PANI/PU	10 %m	~10 - 27	8.2 - 12.4 GHz	1.9	(LAKSHMI et al., 2009)
PANINTC/EVA	15 %m	~40 - 80	8.0 GHz	2.0	(SUDHA et al., 2009)
PANI-NTCPM/PS	7 %vol	~23	8.2 - 12.4 GHz	1.0	(SAINI; CHOUDHARY, 2013)
PANI-NTCPM/PS	30 %m	~46	12.4 - 18.0 GHz	2.0	(SAINI et al., 2013)

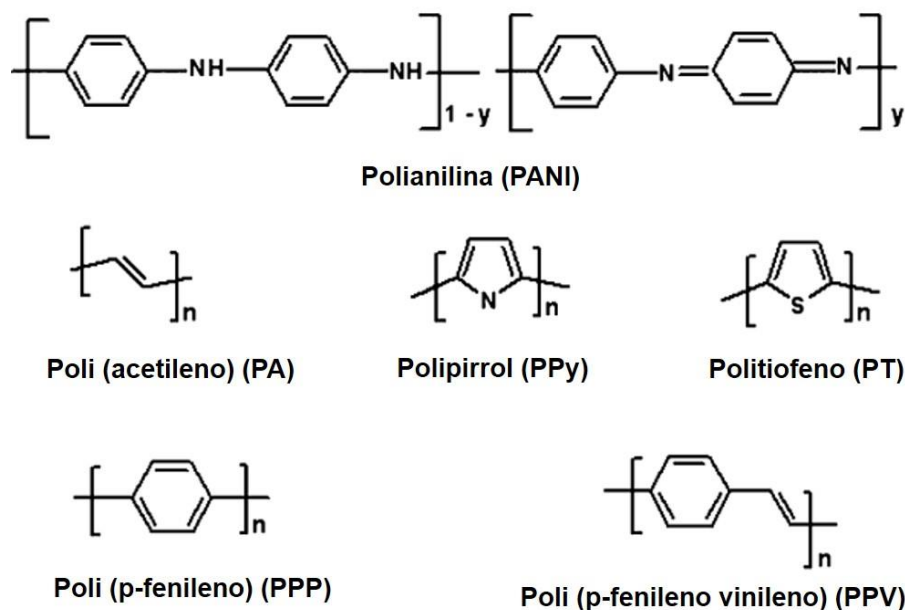
A deslocalização de elétrons  $\pi$  nas estruturas conjugadas de polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) chamou a atenção destes materiais para

aplicações em EMI SE, uma vez que é fornecido uma propriedade eletrônica única, que por sua vez pode ser ajustada por dopagem durante a síntese destes polímeros. A capacidade de blindagem eletromagnética dos PIC's tem origem nas cargas em movimento (polarons e bipolarons) assim como das cargas ligadas (dipolos) (JIANG et al., 2019).

Neste contexto, muitos pesquisadores vem trabalhando com estes materiais para aplicações em EMI SE. ZHANG et al., 2013 desenvolveram compósitos de  $Fe_3O_4$ /polianilina (PANI) em microesferas com estrutura core/shell e estudou a diferença de blindagem com a variação da espessura das amostras, foi observado que com o aumento de 60 nm para 100 nm de espessura da casca (shell), as propriedades de blindagem aumentam de 17,2 dB para 37,4 dB na frequência de 15,6 e 15,4 GHz respectivamente. WU et al., 2008 investigaram a influência da concentração de negro de fumo (do inglês *carbon black* (CB)) nas propriedades de blindagem da PANI, em matriz de resina epoxi, com isso demonstrou que os compostos de PANI/CB (20 e 30% em massa) exibiram desempenho dominante de absorção sobre a banda de frequência entre 2 e 40 GHz. Já GOPAKUMAR et al., 2018 prepararam compósitos com matriz de PANI e nanofibras de celulose via polimerização *in situ*. As amostras com espessura de 1,0 mm exibiram condutividade elétrica e EMI SE, respectivamente de  $0,831 \text{ S.cm}^{-1}$  e 23 dB.

### 3.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES (PIC'S)

Os PIC's são materiais extremamente versáteis que apresentam propriedades típicas de materiais metálicos, como elétricas ópticas e magnéticas; porém possuem características de materiais poliméricos, são leves, fáceis de moldar, flexíveis, e possuem cadeias orgânicas, estas por sua vez, conjugadas - ligações duplas (C=C) e simples (C-C) alternadas ao longo da cadeia – conforme mostrado pela **Figura 15** (BHADRA et al., 2009).



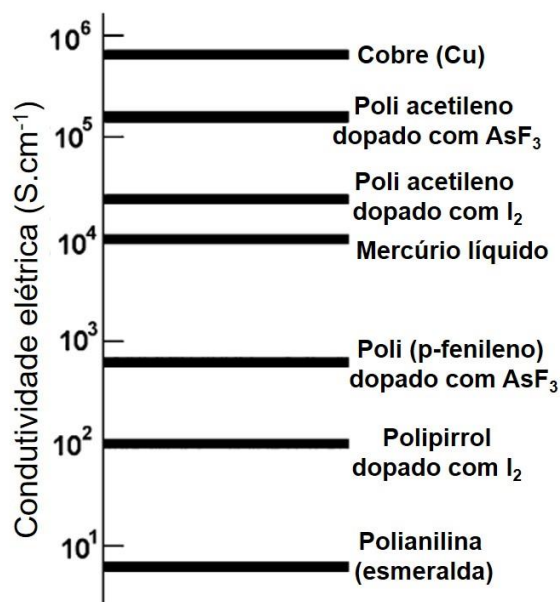
**Figura 15** Estrutura química dos monômeros dos principais PIC's. Adaptado de (BHADRA et al., 2009).

De acordo com BREDAS; STREET, 1985, o modelo de bandas foi pioneiro para explicar a condutividade destes materiais, levando em consideração que os elétrons originados pela dopagem eram retirados da banda de condução. Após a descoberta dos PIC's com estrutura aromática (como por exemplo o polipirrol (PPy) e o politiofeno (PT)) foi constatado que a condutividade destas macromoléculas estava relacionada a portadores de carga de spin nulo e não somente ao movimento dos elétrons desemparelhados (LIMA et al., 2018).

Em seu estado não dopado, os PIC's comportam-se como isolantes, com valores de condutividade elétrica na ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup>, entretanto, uma vez que são submetidos ao processo de dopagem, sua condutividade cresce abruptamente. Durante o processo, os elétrons  $\pi$  são removidos ou adicionados à cadeia pelos métodos de oxidação ou redução respectivamente, de forma a induzir a formação de cargas deslocalizadas positivas ou negativas, posteriormente neutralizadas com a incorporação de contraíons, seja através de métodos químicos ou exposição do monômero ao vapor dos agentes (agentes dopantes – I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, HF, Li, Na, K, Cl e AsF<sub>3</sub>) (BHADRA et al., 2009).

O controle adequado das variáveis de processo permite a obtenção de polímeros condutores com diferentes valores de condutividade elétrica, o que possibilita a aplicação em diversos setores tecnológicos (MERLINI, 2014; RAMOA, 2015). Dentre os polímeros observados pelas imagens da **Figura 15**,

o Poliacetileno (PA) alcança maiores valores de condutividade elétrica ( $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ) como pode ser observado pela **Figura 16**, entretanto o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) são os alvos mais frequentes entre os pesquisadores, pois apresentam melhor processabilidade, estabilidade ambiental e térmica (BARRA, 2001).

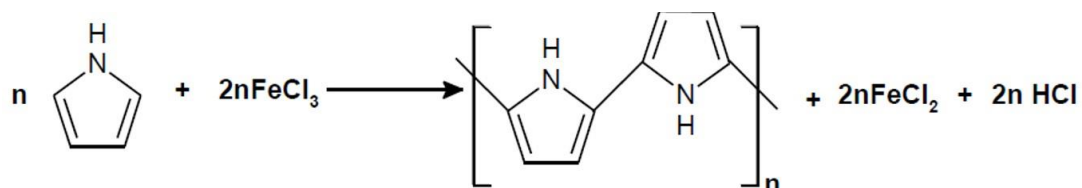


**Figura 16** Condutividade de alguns PIC's comparados com cobre e mercúrio líquido (BHADRA et al., 2009).

### 3.3.1 Polipirrol (PPy)

A estrutura planar ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ), pentagonal e aromática constitui as cadeias que formam as macromoléculas do PPy. Suas ligações  $\pi$ , movimentam-se dentro do anel como um híbrido de ressonância. Incolor, é capaz de se tornar escuro ao entrar em contato com o ar atmosférico, o PPy é higroscópico (CAMARGO, 2019). Algumas propriedades como alta condutividade (podendo chegar a  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$  dependendo do nível de dopagem, tipo de dopante e condições de polimerização (HÅKANSSON et al., 2006)), estabilidade química e síntese relativamente simples, fazem do PPy um dos principais alvos de estudo dentre os polímeros intrinsecamente condutores. Suas propriedades elétricas tornam-se potenciais para diversas aplicações, como dispositivos eletrocromáticos, baterias, capacitores eletrolíticos, supercapacitores e sensores (LIMA et al., 2018; ROCHA-FILHO, 2000; SANG-YONG, PARK JINTAEK, PARK HANSOO, KIM JUHYUCK, 2013).

Este material pode ser obtido através da síntese química do pirrol (Py) (CAMARGO, 2019) – esta rota, facilita a produção em larga escala por um baixo custo e na preparação de blendas (LIMA et al., 2018). Já na síntese eletroquímica o polímero sintetizado apresenta maior condutividade elétrica, entretanto, a produção deixa de ser em larga escala por conta do limite de área de trabalho do eletrodo (LIMA et al., 2018). A **Figura 17** apresenta de modo simplificado a polimerização química do PPy, método utilizado neste trabalho.



**Figura 17** Polimerização química do polipirrol (PPy) (RAMOA, 2015).

Basicamente, neste processo de polimerização, o Py em seu estado neutro perde um elétron  $\pi$  logo no início do processo de dopagem, o produto formado é conhecido como “polaron” – cátion radical – com estrutura quinoide. No decorrer do procedimento, outro elétron é removido da cadeia que contém o polaron, o que resulta em um “bipolaron” (mais estável que a formação de dois polarons) (VARGAS, 2016). Estes portadores de carga podem movimentar-se ao longo da cadeia (mobilidade intramolecular) ou até mesmo através de saltos entre as cadeias (mobilidade intermolecular) o que induz um grande aumento na condutividade elétrica do polímero condutor (RAMOA, 2015).

A técnica mais empregada para sintetizar este polímero é a polimerização oxidativa química em meio aquoso, utilizando cloreto férrico (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) como agente oxidante. Este método permite a obtenção do PPy com maiores valores de condutividade quando comparados com outros agentes (persulfatos e outros sais de ferro) (RAMOA, 2015).

O PPy, apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que provoca um dos principais problemas na utilização deste polímero, por conta da dificuldade em processá-lo. Uma das técnicas que vem sendo empregadas para melhorar sua solubilidade e sua processabilidade por fusão e em solução é a síntese oxidativa em solução aquosa contendo surfactantes (VARGAS, 2016). Isto pois, os surfactantes são capazes de diminuir a interação molecular entre os anéis da cadeia do PPy, de modo a aumentar sua solubilidade em muitos solventes orgânicos. Além disso, é ainda observado um acréscimo na sua



condutividade elétrica e estabilidade térmica (LEE; LEE; LEE, 2000). Dentre os principais surfactantes utilizados, são destacados: dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e o ácido p-toluenosulfônico (PTSA) (VARGAS, 2016).

### **3.3.1.1 Incorporação do polipirrol à matrizes poliméricas**

A incorporação do polipirrol (PPy) à matrizes poliméricas isolantes, forma um material conhecido como blenda polimérica, sua incorporação pode ser realizada através de três maneiras distintas, são elas: mistura em solvente comum; polimerização química ou eletroquímica na presença de um polímero isolante; e mistura mecânica por fusão (BISCARO et al., 2005). Neste trabalho, o processo utilizado foi misturar o polímero isolante, com o aditivo que contem o PPy em um solvente comum.

Segundo MERLINI et al., 2014 o método de solubilização do polímero isolante em um solvente apropriado e posterior dispersão do PIC, previamente obtido por polimerização oxidativa é o método mais utilizado para obtenção de membranas eletrofiadas. De todo modo, os PIC's costumam ser compostos insolúveis à solventes orgânicos, além disso, sua baixa massa molar desfavorece a formação de emaranhados das cadeias poliméricas, o que é um pré-requisito para formação das fibras por eletrofiação, por conta disso uma das maneiras para aumentar a solubilidade do PPy é a utilização de surfactantes que formam um complexo com o polímero condutor promovendo ao mesmo tempo, dopagem e melhor solubilidade em solventes orgânicos (MERLINI, 2014).

Sendo assim, um dos desafios que ainda perdura na preparação das blendas é encontrar a forma mais adequada de dispersar e distribuir o polímero condutor, de forma a garantir a formação de uma rede condutora na matriz de polímero isolante, a fim de contribuir com o aumento da condutividade elétrica e consequente, blindagem de radiação eletromagnética (RAMOA, 2015). De acordo com a literatura, as propriedades do PPy podem ser modificadas através da incorporação de materiais inorgânicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Mt, dentre outros). A montmorilonita, dentro desta classe, é um dos materiais mais atraentes para inserção em PIC's, devido ao seu tamanho nanométrico e elevada área superficial, é um composto natural e de baixo custo que apresenta elevada

resistência química e térmica (KASSIM; MAHMUD; ADZMI, 2007; KIM et al., 2004; RAMÔA et al., 2015).

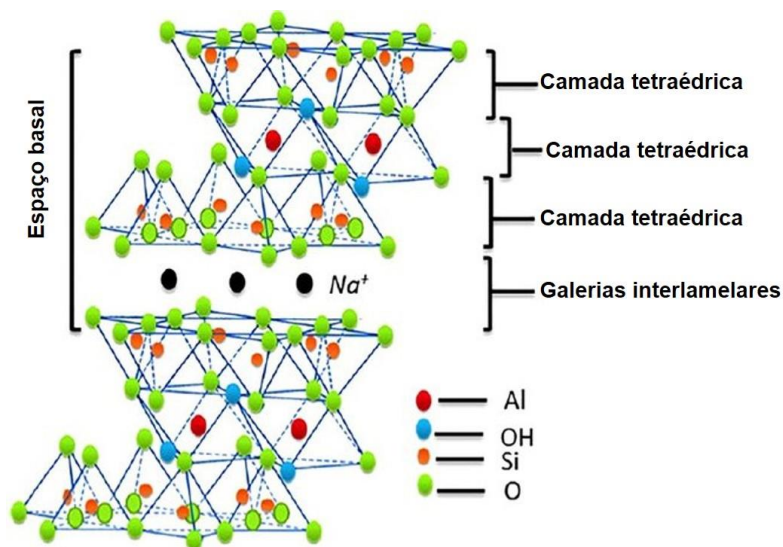
### **3.3.1.2 Aditivos nanoestruturados baseados em materiais lamelares com polipirrol**

Estudos recentes demonstraram que a incorporação de compostos nanoestruturados baseados em materiais lamelares (argilas e silicatos) aos polímeros intrinsecamente condutores, induzem a matriz polimérica melhorias em muitas propriedades – como por exemplo a condutividade elétrica – quando comparados aos valores encontrados para blendas ou compósitos com o PIC puro (RAMOA, 2015). Este comportamento é atribuído à maior razão de aspecto e melhor distribuição/dispersão que o aditivo nanoestruturado fornece as cadeias da matriz (MOUČKA et al., 2011; RAMOA et al., 2018). Além destes aspectos, a incorporação dos aditivos nanoestruturados aos PIC's oferecem também um aumento na área de superfície (razão entre área e volume –  $A/V$ ), o que, por sua vez causa redução no limiar de percolação elétrico dos compósitos condutores, devido a maior interação aditivo/matriz (VARGAS, 2016).

A Montmorilonita (Mt) vem ganhando destaque nos últimos anos dentre as argilas e silicatos que podem ser utilizados na obtenção do aditivo em questão, isto pois, este material envolve não só uma elevada razão de aspecto, como também propriedades químicas e térmicas de excelência e ainda, como já foi dito, possui origem natural e conseqüentemente, baixo custo (VARGAS, 2016). RAMOA, 2015 em seu estudo, observou que as dimensões nanométricas da Mt, ligado ao ambiente restrito entre suas lamelas, favorecem a obtenção do PPy com elevado grau de ordenação.

Pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1, a Mt tem fórmula química razoavelmente complexa –  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  – essa argila é encontrada na natureza sob a forma de montmorilonita sódica. Sua estrutura é composta por duas folhas (camadas) tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, ligadas por átomos de oxigênio presentes em ambas as folhas, a combinação dessas três camadas formam uma única “lamela” com espessura próxima de 1 nanômetro (nm), em contrapartida, suas dimensões laterais podem variar entre 30 nm até “x” micrômetros ( $\mu m$ ). Entre cada lamela, galerias intermediárias (ou interlamelares) são encontradas, pelas quais possuem cátions

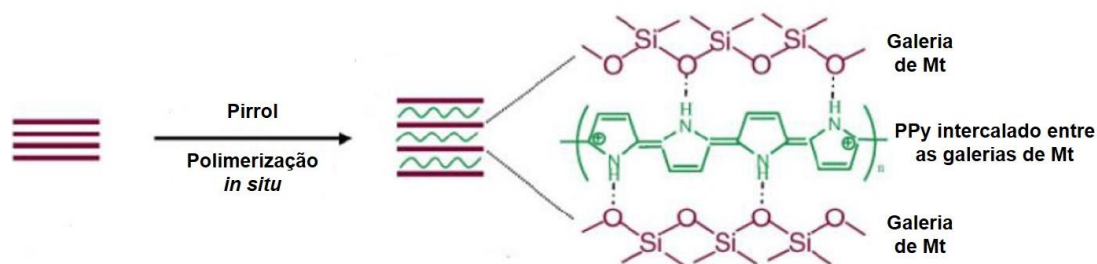
trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Li}^{2+}$ , conectados eletrostaticamente, que possuem por função, compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que por ventura podem ocorrer no reticulado, tais como:  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ; ou ainda,  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^{2+}$  (RAMOA, 2015; SANTOS, 2011; VARGAS, 2016). A **Figura 18** mostra um desenho esquemático da estrutura da Mt.



**Figura 18** Estrutura química da montmorilonita sódica (tipo 2:1). Adaptado de (NURUZZAMAN et al., 2016).

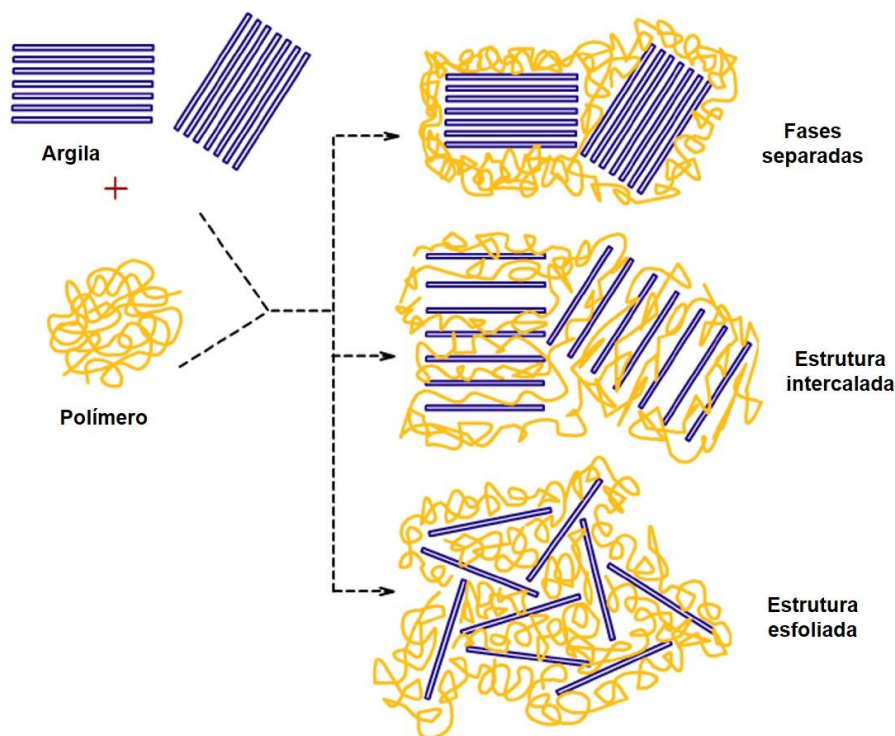
Existem diversas técnicas para obtenção de aditivos condutores nanoestruturados, dentre as mais utilizadas destacam-se: intercalação direta do polímero condutor nas galerias da argila, polimerização eletroquímica e polimerização oxidativa *in-situ*. Neste trabalho a técnica utilizada foi a polimerização oxidativa *in-situ* e por isso as demais não serão detalhadamente abordadas.

Considerada como a técnica mais empregada (VARGAS, 2016), este método ajuda a melhorar a compatibilidade entre as partículas do PIC na Mt. O monômero é adicionado em uma dispersão de argila e a polimerização ocorre preferencialmente entre as galerias interlamelares, como esquema apresentado pela **Figura 19**. Este processo possibilita ainda, realizar técnicas de processamento secundário (VALAPA et al., 2017; VARGAS, 2016).



**Figura 19** Representação esquemática da polimerização oxidativa in situ do Pirrol (Py) nas galerias de Montmorilonita (Mt). Adaptado de (KARIM; YEUM, 2008).

Com a total e aleatória dispersão do PIC nas lamelas da argila, o produto final, um aditivo condutor nanoestruturado com estrutura esfoliada (ver **Figura 20**), o que por ventura dentre as possibilidades pós polimerização química é a mais desejada, uma vez que esta configuração permite maior interação entre o PIC e a Mt devido à maior exposição da área de superfície das camadas argilosas (RAMOA, 2015; VALAPA et al., 2017; VARGAS, 2016).



**Figura 20** Possíveis estruturas do aditivo nanoestruturado Mt-PPy, após a polimerização química da argila. Adaptado de (VALAPA et al., 2017).

De acordo com VARGAS, 2016, tem sido reportado na literatura que a incorporação da Mt-PPy em matrizes poliméricas isolantes resulta em compósitos com menores limiares de percolação quando comparados as blendas contendo apenas o PPy como aditivo. RAMOA, 2015 observou que o

limiar de percolação de Mt-PPy em matriz de Poliuretano (PU) foi de 10%*m*, enquanto que para o composto de PU/PPy (sem a argila lamelar) foi de 30%*m*. A mesma autora, reportou em nova pesquisa realizada com matriz de Poliuretano termoplástico (TPU) e aditivo condutor nanoestruturado baseado em PPy e Mt-PPy dopados com DBSA que, a incorporação da Mt-PPy resultou em valores de eficiência de blindagem (EB) de aproximadamente -8.4 dB enquanto que para os compostos de TPU/PPy.DBSA o resultado foi cerca de -4.1 dB, utilizando-se 10 wt% (RAMOA et al., 2018).

### **3.3.2 Membranas eletrofiadas com nanoaditivos condutores para blindagem eletromagnética**

No panorama atual, a eletrofição é uma das técnicas mais consagradas e amplamente adotadas dentre todas as estratégias para sintetizar nanofibras tridimensionais (GREINER; WENDORFF, 2007a). O simples controle de processo torna a técnica muito versátil, possibilitando não só o domínio de diferentes morfologias e concentrações de porosidade, como também das dimensões e direções de deposição das nanofibras (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

Poucos estudos na literatura, reportam o desenvolvimento de membranas eletrofiadas contendo cargas condutoras para aplicação em blindagem eletromagnética. JIN et al., 2012, produziram membranas eletrofiadas de poliacrilonitrila (PAN) contendo nanotubos de carbono (CNT) e cobalto ferrita ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) visando aplicação como material atenuador de radiação eletromagnética. As fibras do nanocompósito de PAN/10CNT-5 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , com 38,8 mg.cm<sup>-2</sup> de densidade de área, apresentaram eficiência de blindagem (EB) de aproximadamente -3,9 dB. Foi visto que a EB para esses nanocompósitos é influenciada pela concentração de CNT, e aumenta com o aumento do mesmo, isto pois, a condutividade elétrica é considerada um fator extremamente significativo para blindagem, assim sendo, uma elevada condutividade deve favorecer a EB.

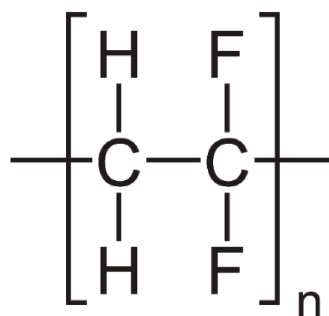
Contudo, trabalhos já realizados apontam uma certa dificuldade em se obter membranas constituídas por fibras eletrofiadas contendo o polímero condutor puro. Neste contexto novas alternativas foram buscadas para eletrofição deste material. MERLINI et al., 2018 preparou membranas de

TPU/Mt-PPy.DBSA e TPU/PPy.DBSA eletrofiadas usando um coletor estacionário e outro rotativo, os nanocompósitos de TPU/Mt-PPy.DBSA exibiram fibras mais uniformes e propriedades mecânicas e elétricas maiores que as blendas de TPU/PPy.DBSA. Este trabalho tomou como foco aplicações biomédicas, assim sendo testes preliminares de viabilidade celular foram realizados. Entretanto não há na literatura qualquer pesquisa que aborde as membranas eletrofiadas constituídas de uma matriz polimérica isolante com Mt-PPy para aplicações em blindagem eletromagnética.

Neste sentido, faz-se viável a produção destes nanocompósitos a fim de avaliar seu comportamento em meio a radiação eletromagnética. Assim sendo o polímero isolante deve ser escolhido adequadamente, a fim de induzir maior grau de mistura do aditivo condutor, de maneira que permita a obtenção de compósitos condutores com a combinação das propriedades de ambos componentes. O polímero isolante estará atuando como veículo, facilitando o processo do PIC por eletrofição, o que permitirá a incorporação de suas propriedades mecânicas às membranas eletrofiadas (MERLINI, 2014).

### 3.4 POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

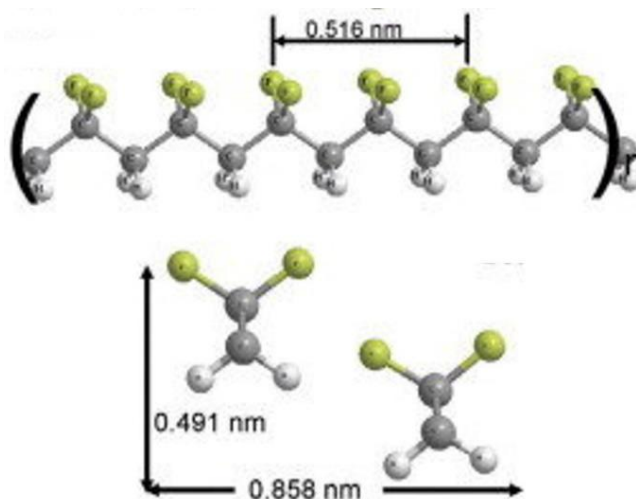
Dentre todos os polímeros piezoelétricos, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e seus copolímeros estão gerando grande interesse devido ao excelente desempenho de conversão de energia mecânica a elétrica, assim como, às propriedades piezoelétricas em geral, alta flexibilidade e estabilidade (FANG et al., 2013; FANG; WANG; LIN, 2011; GHEIBI et al., 2014; JIANG; CARROLL; ABRAHAM, 1997). A **Figura 21** apresenta uma representação da estrutura de repetição do PVDF.



**Figura 21** Representação da estrutura do mero de PVDF. Desenvolvido pelo autor.

Pesquisas relacionadas ao PVDF estudam a formação da fase  $\beta$  (piezoelétrica) por uma gama de processos poliméricos, entretanto essa estrutura cristalina é difícil de ser obtida através de métodos convencionais (BERA, 2016). Logo, a eletrofiação entra como uma maneira eficaz na formação da fase  $\beta$ , que combina campo elétrico e alongamento uniaxial em uma única etapa (BERA; MANDAL; DAS SARKAR, 2016).

A fase  $\beta$  do PVDF, como pode ser analisada pelas imagens da **Figura 22**, tem uma conformação do tipo *zig-zag* planar *trans* (TTT), onde os átomos de flúor (F) – em amarelo – encontram-se no mesmo lado da cadeia. Nesta fase os dipolos são induzidos a uma orientação preferencial na direção do campo, aumentando a resposta eletroativa do material (GOMES et al., 2010).



**Figura 22** Configuração espacial da fase  $\beta$  do PVDF. Figura acima: visão ao longo das cadeias; figura abaixo: visão perpendicular às cadeias. Adaptado de (MIRFAKHRAI; MADDEN; BAUGHMAN, 2007).

Como já foi discutido, o uso do polímero isolante facilita a processabilidade do polímero condutor por eletrofiação, todavia este pode acarretar negativamente sobre as propriedades elétricas da membrana eletrofiada. Uma vez que o polímero condutor se distribui ao longo das fibras, o contato entre as partículas tende a ser menor do que em uma membrana densa, logo, a membrana eletrofiada pode apresentar menor condutividade elétrica (MERLINI, 2014). Adicionalmente, MERLINI, 2014 destacou que interação dipolo-dipolo entre os grupos  $H^+$  ( $-N-H$ ) do PPy com os grupos  $F^-$  ( $-C-F$ ) do PVDF, o que pode facilitar a dispersar e contribuir para a obtenção de membranas eletrofiadas com melhores propriedades.

Membranas processadas por métodos convencionais baseadas em PVDF para aplicações em blindagem eletromagnética têm sido desenvolvidas com sucesso e descrito por diversos autores (ESWARAIAH; SANKARANARAYANAN; RAMAPRABHU, 2011; KETEKLAHIJANI; ARJMAND; SUNDARARAJ, 2017; MIRKHANI et al., 2017; SRIVASTAVA; MITTAL, 2017). Além disso, diversos trabalhos na literatura reportaram a produção de membranas eletrofiadas da blenda de PVDF/PPy ou PANI para diferentes aplicações (COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010; MERLINI, 2014; MERLINI et al., 2014, 2016; SANCHEZ; ALLOIN; SAUNIER, 2005; ZHANG et al., 2014). Em contrapartida, não foram encontrados na literatura trabalhos abordando o desenvolvimento de membranas eletrofiadas de PVDF com aditivo condutor nanoestruturado para aplicação.



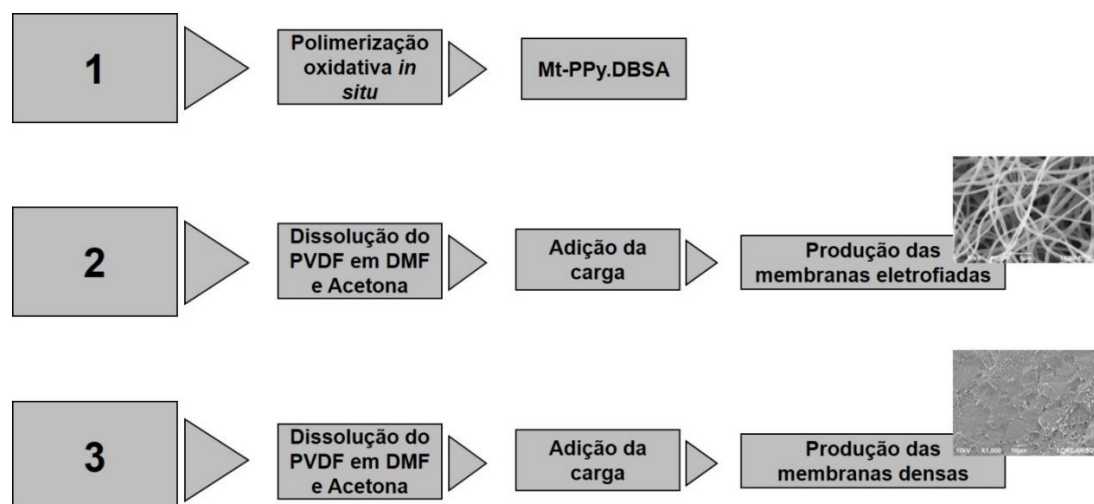
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Neste trabalho, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), Solef® 6010 foi fornecido por Solvay. De acordo com o fabricante, o PVDF exibe densidade de  $1,74 \text{ g.cm}^{-3}$ , temperatura de transição vítrea de  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão variando entre  $170$  à  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizou-se também, monômero de pirrol (Py) (Aldrich 98%), este por sua vez apresenta massa molar de  $67,09 \text{ g.mol}^{-1}$ . A montmorilonita (Mt), bentonita sódica ( $\text{Na}^+\text{Mt}$ ), (VULGEL CN 45) de alta pureza foi produzida pela *Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda*, com pH de 5,5 e condutividade elétrica de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . A composição química da Mt seca é  $\text{SiO}_2$  (64,75%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,90%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,55%),  $\text{MgO}$ (3,00%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,35%),  $\text{CaO}$  (0,60%),  $\text{TiO}_2$  (0,40%) e  $\text{K}_2\text{O}$  (0,15%). Hexa-hidrato de cloreto de ferro (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de grau analítico ( $270,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (VETEC), ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) (Aldrich) com massa molar de  $326,54 \text{ g.mol}^{-1}$ , acetona e dimetilformamida (DMF), com grau de pureza analítica (PA), da VETEC, foram utilizados como fornecido.

### 4.2 MÉTODOS

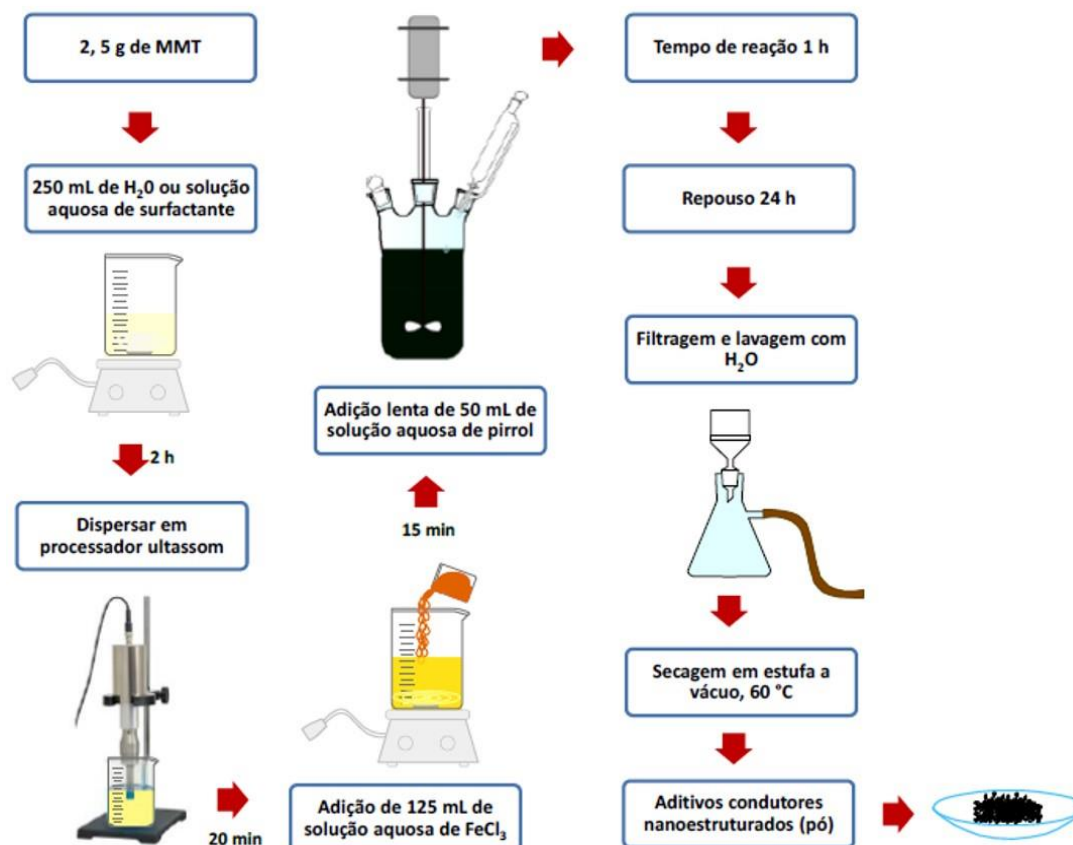
A metodologia experimental deste trabalho divide-se em três etapas principais (**Figura 23**). Na primeira etapa foi realizada a síntese do aditivo condutor nanoestruturado de acordo com o procedimento previamente estudado e defendido por RAMOA, 2015. A segunda etapa foi a incorporação do aditivo na solução contendo o polímero isolante, a fim de obter a suspensão final de PVDF/Mt-PPy.DBSA e por fim, preparar as membranas com diferentes frações mássicas do aditivo pela técnica de eletrofiação. Por fim, a terceira e última etapa foi a incorporação (da mesma maneira como realizado na segunda etapada) e preparação das membranas densas pela técnica de solução em casting.



**Figura 23** Desenho esquemático das principais etapas da metodologia. Desenvolvido pelo autor.

#### 4.2.1 Síntese da Mt-PPy.DBSA

A síntese do aditivo condutivo nanoestruturado (Mt-PPy.DBSA) foi realizada através da polimerização oxidativa *in situ*, seguindo o procedimento descrito por (Ramoá, 2015). Inicialmente, 2,5 g de argila foram misturados em 250 mL de água destilada contendo 7,15 g de DBSA (0,0219 mol), o que representa uma razão molar de surfactante/pirrol (DBSA/Py) de 1:5. Esta suspensão foi agitada durante 2 horas sob agitação magnética à temperatura ambiente. Posteriormente, foi dispersa em um processador ultrassônico (Sonics VCX 750) com 35% de potência (263 W). Em seguida, 125 mL de solução aquosa contendo 0,2541 mol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados em uma razão molar oxidante/Py de 2,3:1 à dispersão de Mt, sob agitação. Após 15 minutos, 50 mL de solução aquosa contendo Py (0,1103 mol) foram adicionados gota a gota à dispersão. A reação foi realizada durante 1 hora sob agitação magnética à temperatura ambiente. Ao final de 24 horas de repouso, o aditivo condutor nanoestruturado foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada e seco em estufa à 60 °C, até massa constante. A ilustração da **Figura 24** apresenta todos os passos detalhadamente.



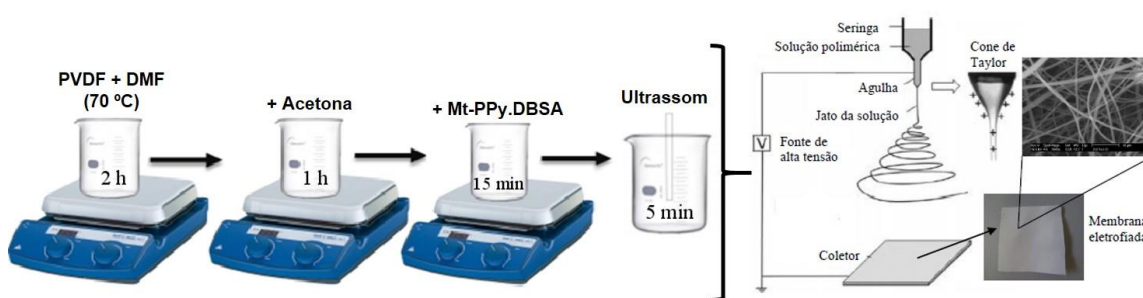
**Figura 24** Ilustração do procedimento de síntese dos aditivos condutores nanoestruturados (RAMOA, 2015).

#### 4.2.2 Preparação das membranas eletrofiadas

O procedimento de preparação das membranas eletrofiadas de PVDF/Mt-PPy.DBSA foi baseado no método descrito por MERLINI et al., 2014, 2015. Em primeiro lugar, uma quantidade determinada de PVDF foi dissolvida em DMF por agitação magnética num banho termostático durante 2 horas a 70 °C. Quando a temperatura baixou para 25 °C (temperatura ambiente), a acetona foi adicionada sob agitação para diminuir a viscosidade da solução (proporção de DMF/acetona - 3:1 em volume). A solução (com uma concentração de PVDF de 20% em massa) foi agitada magneticamente durante 1 hora. O aditivo condutor nanoestruturado em diferentes concentrações mássicas (2,5, 5, 10 e 12,5%) foi adicionado à solução e mantido sob agitação magnética durante 15 minutos, posteriormente, dispersado com uma sonda ultra-sônica durante 5 minutos.

As suspensões foram eletrofiadas utilizando-se uma seringa de 6 mL (agulha com diâmetro interno de 0,66 mm) acoplada a uma bomba de seringa (Instor Apparatus). O coletor metálico foi coberto com uma folha de alumínio e

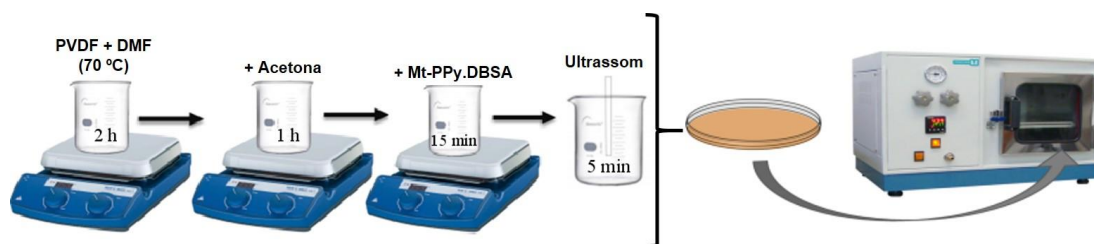
aterrado, enquanto, o polo positivo foi conectado à seringa. A fonte de alimentação usada para gerar o campo elétrico tem corrente direta de até 30 kV (Instor Apparatus). A solução foi então eletrofiada utilizando-se uma vazão de  $2,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , tensão de 17,5 kV e distância agulha-coletor de 30 cm, de acordo com os parâmetros de processo utilizados por MERLINI, 2014 para membranas eletrofiadas de PVDF/PPy.DBSA. A eletrofição foi realizada em ambiente com temperatura de aproximadamente  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa próxima dos 50%. As amostras foram indicadas como PVDF/Mt-PPy.DBSA [x], onde x representa o teor em massa do aditivo condutor na membrana. As imagens da **Figura 25** mostram resumidamente como o processo foi realizado.



**Figura 25** Ilustração do procedimento de preparação das membranas eletrofiadas. Desenvolvido pelo autor.

#### 4.2.3 Preparação das membranas densas pelo processo de solução em casting

Para realizar um estudo comparativo, membranas densas com as mesmas concentrações de aditivo foram desenvolvidas pelo processo de solução em casting. As suspensões foram preparadas seguindo o mesmo procedimento do processo de eletrofição com um volume total de 6 mL. Por fim, foram depositadas em placas de Petri com 15 cm de diâmetro e colocadas em uma estufa à vácuo sob  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 15 horas. No final do processo, as placas de Petri foram retiradas do forno e a membrana cuidadosamente removida. As amostras foram também indentificadas como PVDF/Mt-PPy.DBSA [x], onde x representa o teor em massa do aditivo condutor na membrana. As imagens da **Figura 26** mostram como o processo foi realizado de maneira resumida. A **Tabela 6** apresenta os parâmetros de processo para as duas técnicas utilizadas.



**Figura 26** Ilustração do procedimento de preparação das membranas densas. Desenvolvido pelo autor.

**Tabela 5** Parâmetros experimentais utilizados para obtenção das membranas eletrofiadas (técnica de eletrofição) e densas (técnica de solução em casting). Desenvolvido pelo autor.

Técnica	Parâmetros	
Eletrofição	Tensão	17,5 kV
	Vazão	2,5 mL.h <sup>-1</sup>
	Distância agulha/coletor	30 cm
Solução em casting	Temperatura	70 °C
	Tempo	15 h

## 4.3 CARACTERIZAÇÕES

### 4.3.1 Viscosidade e condutividade iônica

A fim de analisar a viscosidade das soluções utilizadas em ambos processos, utilizou-se um viscosímetro rotativo de laboratório vertical HAAKE™ VISCOTESTER™ 550 – DC 10. Em cada medida a taxa de cisalhamento foi de 0,46 s<sup>-1</sup>. Uma vez que a viscosidade depende da temperatura, todas as medidas foram realizadas à aproximadamente 25 °C. Já a condutividade iônica das soluções foi determinada com temperatura controlada de 24 a 27 °C em um medidor de condutividade modelo mCA150 da MS TECNOPON. As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis

### **4.3.2 Microscopia**

Micrografias do aditivo condutor nanoestruturado (na forma de pó) foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), Jeol modelo JSM – 6701F. A morfologia das membranas eletrofiadas e densas produzidas respectivamente por eletrofiação e solução em casting, foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Jeol, modelo JSM-6390LV), com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis. Membranas produzidas por solução em casting foram previamente fraturadas em nitrogênio. As amostras foram fixadas com fita dupla face de carbono em um porta amostras, cobertas com ouro e analisadas sob tensão de aceleração entre 10 e 15 kV. Com as imagens de MEV das membranas eletrofiadas foi calculado o diâmetro médio das fibras com auxílio do software livre *ImageJ*, sendo que para cada amostra foram realizadas 40 medidas.

### **4.3.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada em um DMA Q-800 (TA Scientific) sob modo de tração em amostras retangulares com 6,4 mm de largura e 30 mm de comprimento. As análises foram realizadas de -100 a 130 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, usando uma frequência de 1 Hz e um deslocamento pico-a-pico de 64 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis

### **4.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectro Bruker (modelo TENSOR 27) equipado com uma sonda de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos em números de onda de 1600 a 600 cm<sup>-1</sup>, por acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal

de Santa Catarina, Campus Florianópolis. As amostras de Mt-PPy em pó foram previamente prensadas e analisadas em forma de pastilhas. As membranas de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA obtidas por diferentes métodos foram analisadas em forma de filme.

#### 4.3.5 Condutividade elétrica pelo método 4 pontas

A condutividade elétrica da Mt-PPy.DBSA e das membranas densas (com condutividade superior à  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>), foi medida usando o método padrão de quatro sondas com uma fonte de corrente Keithley 6220 para aplicar a corrente e um eletrômetro modelo Keithley 6517A para medir a diferença de potencial. As amostras de Mt-PPy.DBSA em pó foram prensadas obtendo-se um corpo de prova com diâmetro de aproximadamente 1,8 cm, enquanto que as membranas de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA obtidas por solução em casting, foram analisadas em forma de filme com as mesmas dimensões. Foram realizadas 4 medidas para cada amostra, a fim de diminuir o erro de medida. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) (S.cm<sup>-1</sup>) foi determinada pela **Equação 11**, onde,  $I$  é a corrente elétrica (A),  $V$  é a diferença do potencial elétrico (V) e  $w$  é a espessura da amostra (cm).

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{V \pi w} \quad (11)$$

As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Nesse método, a corrente é aplicada entre os terminais externos, e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos como apresentado pela imagem da **Figura 27**.



**Figura 27** Condutivímetro 4 pontas. Desenvolvido pelo autor.

### 4.3.1 Condutividade elétrica pelo método 2 pontas

A condutividade elétrica das membranas de PVDF e aquelas com baixa condutividade (entre  $10^{-7}$  e  $10^{-17}$  S.cm<sup>-1</sup>) foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, usando um eletrômetro Keithley 6517A conectado a um dispositivo de teste Keithley 8009, em amostras circulares de 90 mm de diâmetro e a resistividade elétrica foi calculada pela **Equação 12**. Assim como feito no método 4 pontas, foram realizadas 4 medidas a fim de diminuir o erro de medida.

$$\rho = \frac{(d+g)^2\pi}{4w} \frac{V}{I} = \frac{1}{\sigma} \quad (12)$$

onde, d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança do equipamento (cm). A condutividade elétrica (S.cm<sup>-1</sup>) pode então ser definida como o inverso da resistividade.

A **Figura 28** ilustra a fotografia do dispositivo utilizado para a medida de resistividade pelo método de 2 pontas, com o suporte de amostra e os terminais de conexão.



**Figura 28** Condutímetro 2 pontas. Desenvolvido pelo autor.

### 4.3.2 Atenuação da radiação eletromagnética (EMI SE)



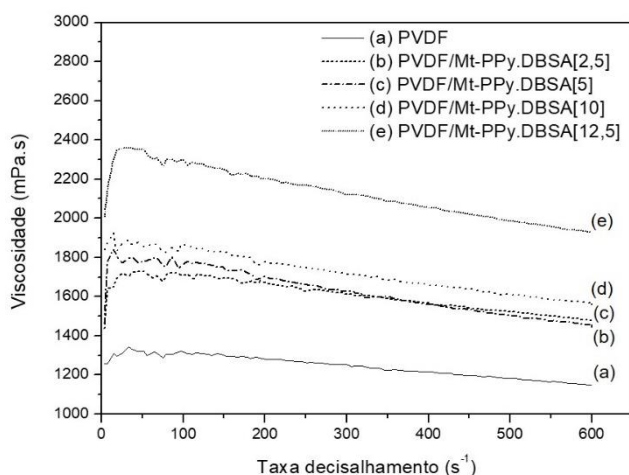
A caracterização da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EMI SE) na faixa de frequências X (8,2 a 12,4 GHz) foi realizada em um analisador de rede da série Agilent Technology PNA (N5230C Agilent PNA-L, Santa Clara, CA) com um guia de onda retangular padrão, a fim de avaliar a atenuação da energia de radiação eletromagnética e determinar o principal mecanismo de blindagem. A partir dos parâmetros de espalhamento (parâmetros S), que correspondem a reflexão ( $S_{11}^*$ ) e transmissão ( $S_{21}^*$ ), foram calculados o EMI SE, a energia refletida ( $SE_R$ ), a energia transmitida ( $SE_T$ ) e a energia absorvida ( $SE_A$ ) (RAMOA et al., 2018). As medidas de EMI SE foram realizadas em amostras retangulares com 10 mm de largura, 23 mm de comprimento e espessura de 0,01 e 0,25 mm, respectivamente para membranas eletrofiadas e densas. Este equipamento encontra-se localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PROPRIEDADES DA SOLUÇÃO

A solução formada após dissolução do polímero e dispersão do aditivo, apresenta algumas propriedades importantes, que afetam a morfologia final das fibras no caso de membranas eletrofiadas, assim como, influenciam na desempenho do processo. O parâmetro de viscosidade, altera o estiramento do jato de fluido carregado, sendo que com o aumento da viscosidade pode ocorrer o impedimento da movimentação do polímero sob o campo elétrico, desta forma as fibras tornam-se mais espessas. Por outro lado, baixos valores de viscosidade auxiliam este movimento, de modo que o estiramento ocorre de maneira prolongada, alongando as fibras adequadamente (YANILMAZ; SARAC, 2014). A condutividade iônica influencia significativamente a formação do cone de Taylor e por consequência, o diâmetro das fibras (MERLINI, 2014).

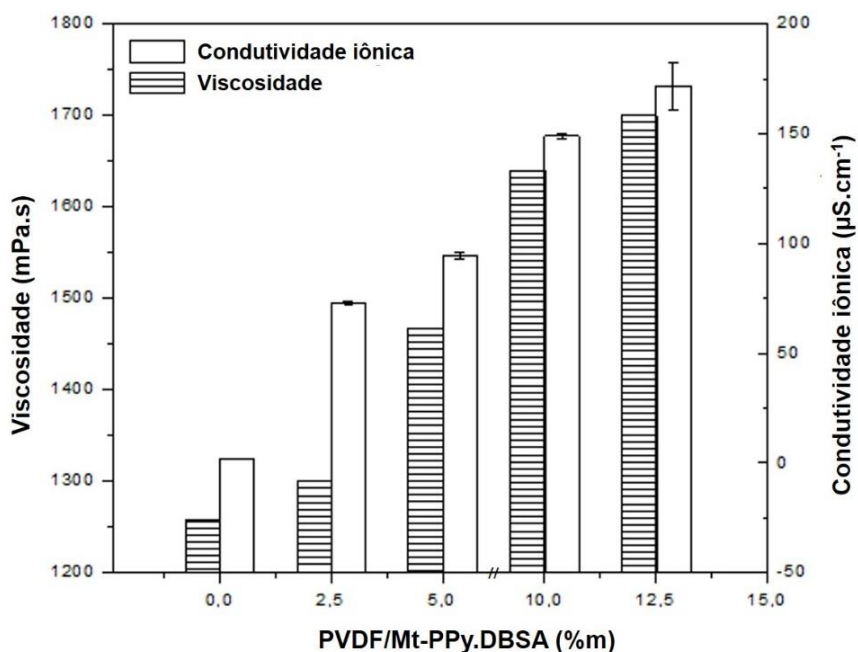
O gráfico da **Figura 29** mostra a viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções de DMF/Acetona (75/25 m/m) com 20% em massa de PVDF e diferentes concentrações de Mt-PPy.DBSA. Todas as amostras apresentaram um comportamento típico de pseudoplástico, característico de soluções poliméricas, o que, como pode ser observado pelas curvas, ocorre uma diminuição do valor de viscosidade a medida que aumenta-se a taxa de cisalhamento. Nota-se também que a viscosidade aparente aumenta levemente com o aumento da concentração do aditivo na matriz de PVDF. Neste trabalho foi utilizado uma viscosidade aparente a uma taxa de cisalhamento mínima mensurável ao equipamento ( $0,46 \text{ s}^{-1}$ ).



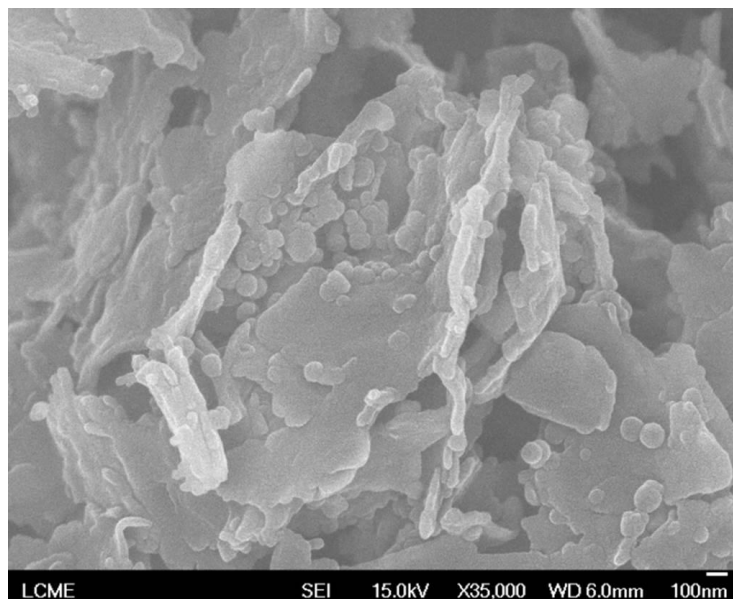
**Figura 29** Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para soluções com diferentes concentrações em massa de Mt-PPy.DBSA. Desenvolvido pelo autor.

Pela análise da **Figura 30**, é possível perceber que ambas propriedades tiveram um aumento significativo em seus valores, com a inserção do aditivo condutor nanoestruturado. Como já foi explicado anteriormente, a Mt-PPy.DBSA é um nanoaditivo com estrutura lamelar, tendo a espessura na ordem nanométrica. Quando o pirrol (Py) é sintetizado na presença das lamelas de montmorilonita (Mt), ocorre uma esfoliação parcial, e as partículas de PPy estabilizam-se por entre as lamelas da argila, (micrografia apresentada pela **Figura 31**), o que resulta em um aditivo com maior área superficial ( $3,52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) (VARGAS et al., 2018), se comparado com o PPy puro ( $2,06 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) (VARGAS et al., 2018). A elevada área superficial da Mt-PPy.DBSA fornece melhor dispersão e interação do aditivo com a matriz de PVDF, entretanto, causa restrições na mobilidade da cadeia polimérica, deste modo, a concentração de carga possível a ser inserida, é menor (12,5%*m*) do que a solução com apenas PPy.DBSA (23%*m*), utilizada em trabalho reportado por MERLINI et al., 2017.

O aumento na condutividade iônica, pode estar relacionado a três fatores: à elevada condutividade elétrica do aditivo ( $8,16 \pm 0,32$ )  $\times 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ ; à presença do modificador orgânico e íons  $\text{Na}^+$  localizado entre as lamelas de Mt (MERLINI et al., 2018); e à presença do surfactante (DBSA) usado durante a polimerização *in situ*, que por sua vez aumenta a dispersão e interação do aditivo condutor nanoestruturado com a matriz polimerica isolante.



**Figura 30** Gráfico de viscosidade e condutividade iônica das soluções contendo diferentes frações mássicas de Mt-PPy.DBSA. Desenvolvido pelo autor.



**Figura 31** MEV-FEG do aditivo condutor nanoestruturado de Mt-PPy.DBSA. Desenvolvido pelo autor.

## 5.2 PROPRIEDADES DA MEMBRANA

Micrografias de PVDF puro e PVDF/Mt-PPy.DBSA contendo diferentes quantidades de Mt-PPy.DBSA fabricadas por eletrofição e processo de solução em casting estão apresentadas na **Figura 32**. Histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras aleatoriamente distribuídas, medidas pelo software livre *ImageJ* também foram reportados. Para preparação das amostras eletrofiadas foi utilizada uma distância entre o coletor metálico aterrado e a agulha de saída da solução foi de 30 cm, a fim de gerar o campo elétrico necessário para o processo, uma tensão de 17,5 kV foi aplicada e o controle de vazão foi feito por uma bomba hidráulica a uma taxa de 2,5 mL.h<sup>-1</sup>.

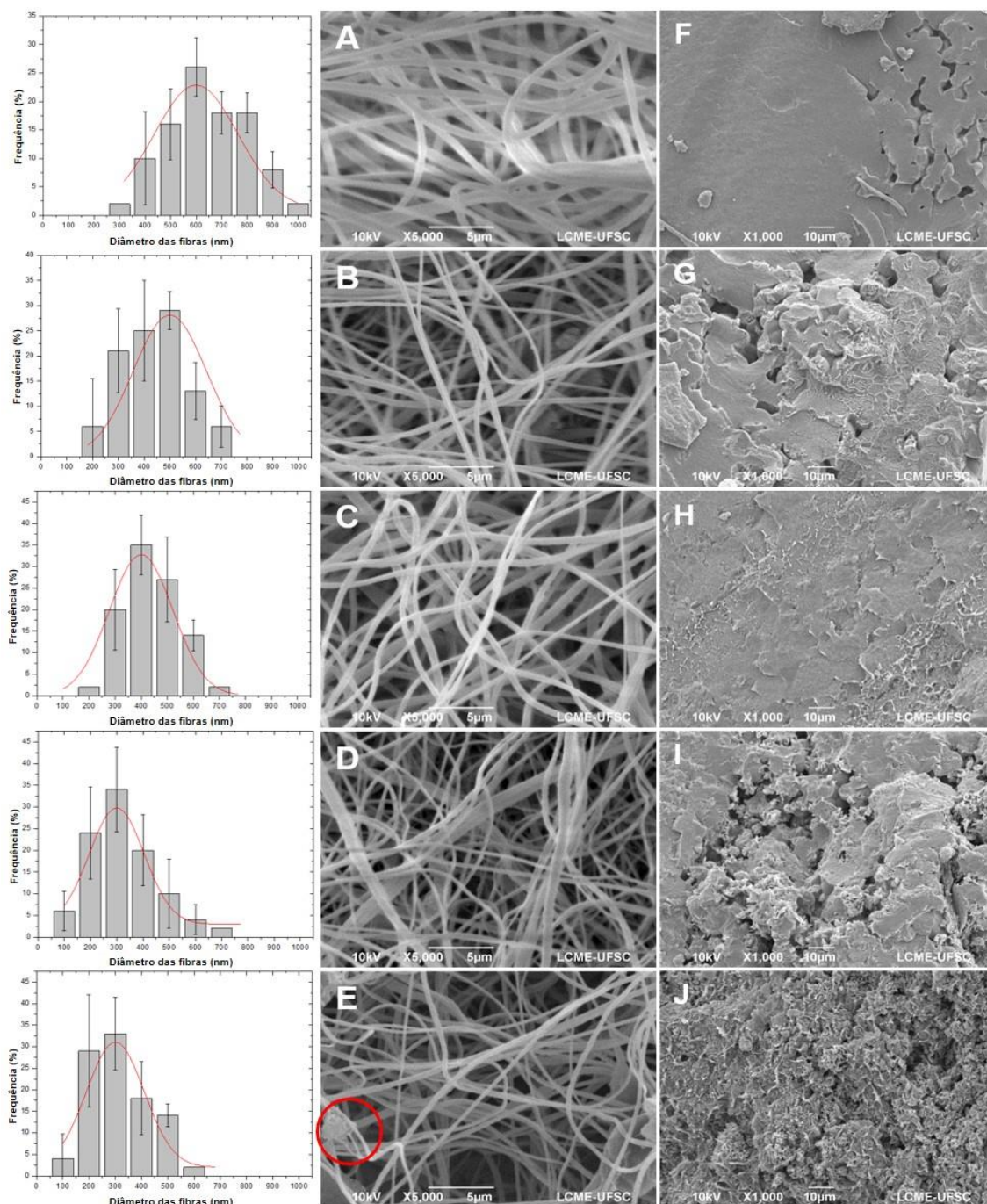
A membrana eletrofiada de PVDF (**Figura 32 A**), como já relatado por (MERLINI et al., 2015), possui uma estrutura de rede tridimensional com fibras aleatoriamente distribuídas, e diâmetro médio de  $642 \pm 153$  nm. A partir das micrografias das membranas contendo diferentes teores de Mt-PPy.DBSA, (**Figura 32 B, C, D e E**), é possível notar que a morfologia é bastante semelhante, entretanto, fica perceptível que o diâmetro das fibras sofreu uma leve alteração de uma membrana para outra. As fibras tornaram-se mais finas (vistas pelos gráficos de distribuição de diâmetro na coluna à esquerda) à medida que a concentração de carga aumentou (para até 12,5% em massa). Além disso, os

aglomerados presentes na estrutura (destacado em vermelho na imagem) podem ser vistos devido à maior quantidade de Mt-PPy.DBSA na solução, o que dificulta o trabalho do surfactante em distribuir as partículas do aditivo pela matriz de PVDF.

De acordo com estudos reportados por MERLINI et al., 2015, o aumento da viscosidade da solução resulta em fibras com maiores diâmetros (Tabela 6), devido à maior força necessária para a solução polimérica ser ejetada da seringa, assim como, devido ao maior tempo de relaxação da solução. Entretanto, como foi visto anteriormente, a condutividade iônica aumentou abruptamente, o que pode ter influenciado fortemente nos resultados (obtenção de fibras com menores diâmetros à medida que aumenta-se a fração de Mt-PPy.DBSA), uma vez que o transporte iônico é acelerado/reforçado pela corrente elétrica, induzindo um maior alongamento das fibras durante o processo. Conforme relatado por MERLINI et al., 2018 sob campo elétrico, aumentando-se a densidade de carga, há um forte alongamento imposto ao jato da solução, resultando em fibras mais finas e também na produção de fibras sem aglomerados.

As **Figuras 32 (F, G, H, I e J)** mostram as micrografias de todos os nanocompósitos contendo 0.0, 2.5, 5.0, 10.0 e 12.5% em massa de Mt-PPy.DBSA desenvolvido pelo processo de solução em casting. Uma morfologia completamente diferente é observada, quando comparada às membranas produzidas por eletrofição, com estrutura densa e baixa densidade de poros. Fica evidente que, com o aumento da concentração do aditivo, a microestrutura da amostra tornou-se mais rugosa, em outras palavras, a concentração de poros aumentou, devido à formação dos aglomerados após evaporação do solvente.

As Figuras do **Apendice A**, apresentam fotos da morfologia macroscópica das membranas preparadas pelos métodos de eletrofição (acima) e solução em casting (abaixo).



**Figura 32** Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas (coluna do meio) e fabricadas por solução em casting (coluna à direita) constituídas por: (A, F) PVDF, (B, G) PVDF/Mt-PPy.DBSA [2,5 %m], (C, H) PVDF/Mt-PPy.DBSA [5,0 %m], (D, I) PVDF/Mt-PPy.DBSA [10,0 %m] e (E, J) PVDF/Mt-PPy.DBSA [12,5 %m], com o respectivo histograma da frequência de distribuição de diâmetro das fibras. Desenvolvido pelo autor.

**Tabela 6** Diâmetro médio das fibras das membranas desenvolvidas pelo processo de eletrofiação.

<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>
<b>PVDF</b>	642 ± 153
<b>PVDF/Mt-PPy.DBSA [2,5%m]</b>	444 ± 130
<b>PVDF/Mt-PPy.DBSA [5,0%m]</b>	434 ± 105
<b>PVDF/Mt-PPy.DBSA [10,0%m]</b>	313 ± 118
<b>PVDF/Mt-PPy.DBSA [12,5%m]</b>	280 ± 116

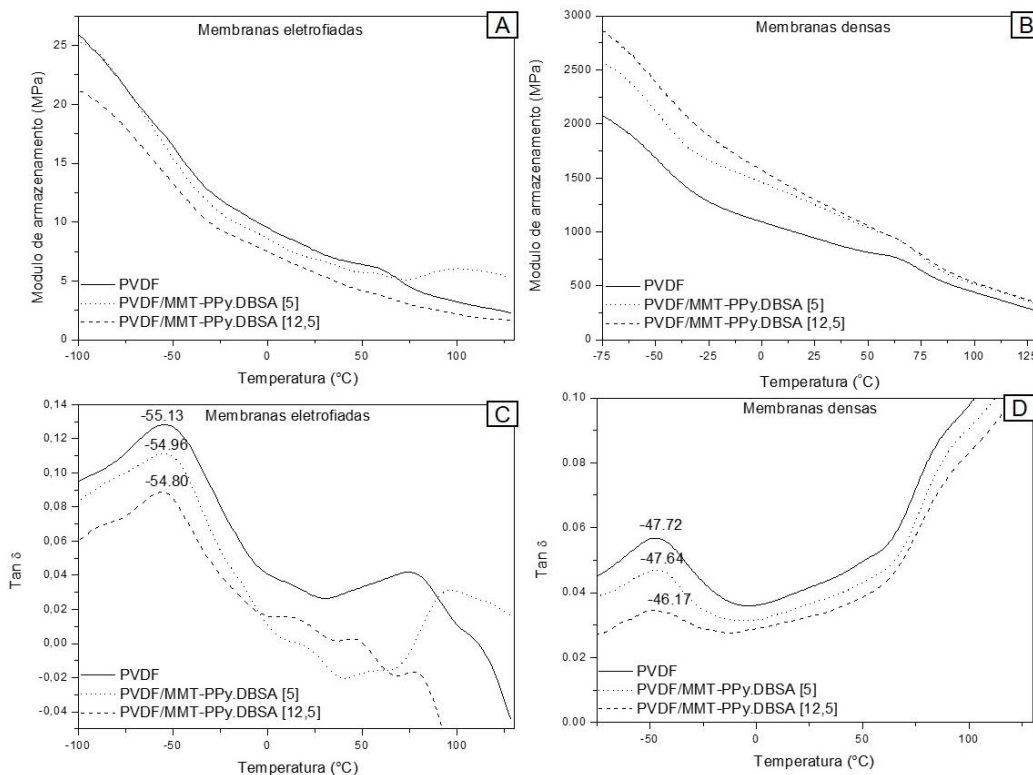
O módulo de armazenamento ( $E'$ ) e a  $\tan \delta$  em função da temperatura das membranas eletrofiadas e densas de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA são apresentados na **Figura 33 (A, B, C e D)**. É importante destacar a diminuição do  $E'$  (**Figura 33 A e B**) com o aumento da temperatura, devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Como pode ser observado pela figura, ao longo da faixa de temperatura para membranas produzidas por eletrofiação (**Figura 33 A**), os valores de  $E'$  para o PVDF puro mostram-se ligeiramente mais altos do que aqueles encontrados para as membranas com o aditivo condutor nanoestruturado. Este efeito pode ser atribuído à presença de aglomerados de Mt-PPy.DBSA, nas fibras eletrofiadas que induzem defeitos na estrutura, reduzindo o módulo de armazenamento. No entanto, esta variação, é muito baixa em comparação com a diferença entre os valores do módulo de armazenamento obtido para as membranas produzidas por solução em casting. Membranas densas, fabricadas pelo método de solução em casting (**Figura 33 B**), apresentaram módulo de armazenamento de 2000 MPa até quase 3000 MPa à  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cerca de 100 vezes maiores do que os valores das membranas eletrofiadas, que possuem alta porosidade e flexibilidade.

Além disso, as membranas fabricadas por solução em casting exibem um comportamento oposto quando comparado com aquelas produzidas por eletrofiação, para as quais, o módulo aumenta para maiores concentrações de Mt-PPy.DBSA, ao longo de toda a faixa de temperatura. Esse desempenho é explicado devido ao reforço mecânico causado pelo aditivo condutor que exhibe camadas parcialmente esfoliadas. O comportamento obtido neste trabalho para os filmes densos de PVDF/Mt-PPy.DBSA condiz com aqueles reportados na literatura para filmes de TPU/Mt-PPy.DBSA, observados por (MERLINI et al., 2018). Entretanto, MERLINI et al., 2018 relataram propriedades mecânicas muito baixas para membranas eletrofiadas de TPU/Mt-PPy.DBSA quando comparadas



aos nanocompósitos preparados por processo de fusão, no estudo relatado por RAMOA, 2015.

A partir das curvas de  $\text{Tan } \delta$  é possível ver o pico relacionado à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  para as membranas eletrofiadas (**Figura 33 C**) e  $-46\text{ }^\circ\text{C}$  para membranas fabricadas por solução em casting (**Figura 33 D**). Os valores mais baixos de  $T_g$  para as membranas eletrofiadas indicam que a eletrofiliação pode induzir a uma maior organização molecular, reduzindo a força das ligações secundárias entre as moléculas do polímero. Portanto, menor energia é necessária para atingir o movimento molecular da fase amorfa. Além disso, os valores de  $T_g$  não são influenciados pela quantidade de carga em ambos os nanocompósitos, mas a intensidade do pico relacionado à temperatura de transição vítrea reduz significativamente, à medida que a concentração de Mt-PPy.DBSA na matriz polimérica aumenta. Um segundo pico é observado em temperaturas superiores a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , que corresponde ao processo de relaxação associado aos movimentos moleculares da fração cristalina (MERLINI, 2014), e são afetados pela presença da Mt-PPy.DBSA.



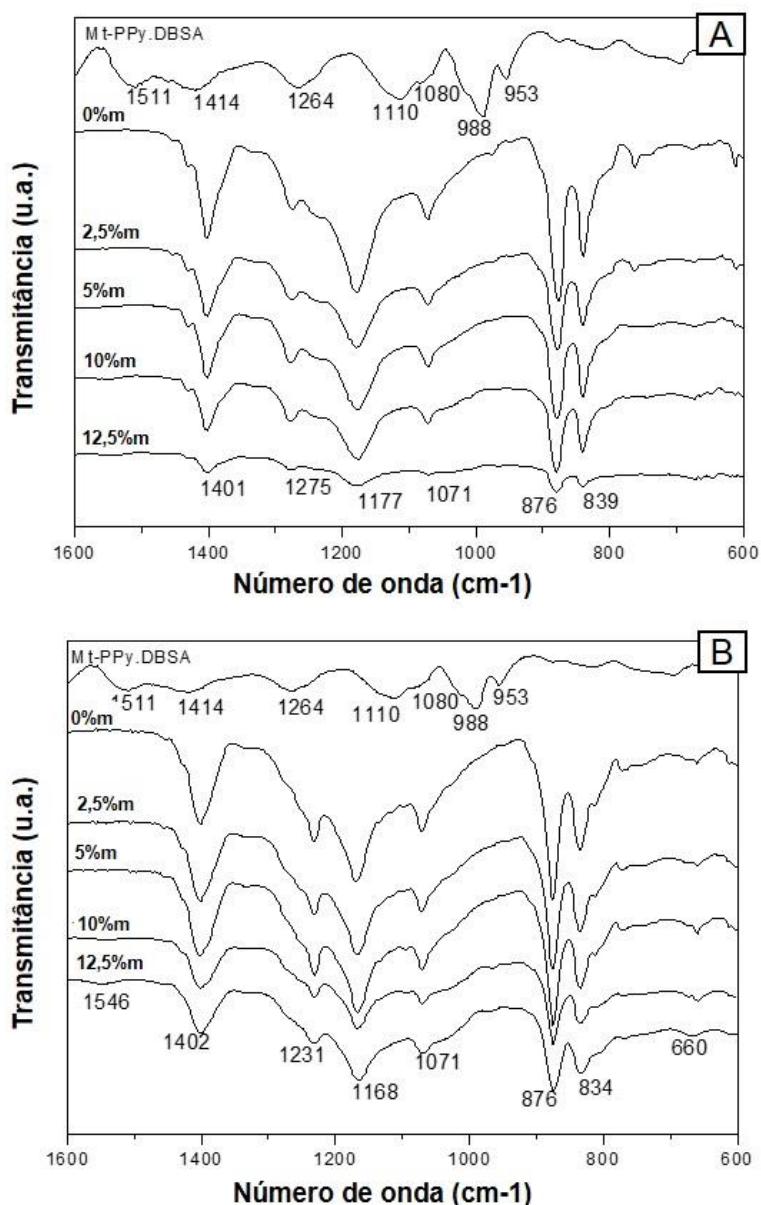
**Figura 33** Curvas de DMTA apresentando módulo de armazenamento ( $\epsilon'$ ) (gráficos acima) e tangente de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) (gráficos abaixo) em função da temperatura, para membranas eletrofiadas e densas de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA com 5 e 12,5% em massa do aditivo condutor. Desenvolvido pelo autor.



Os espectros de FTIR de Mt-PPy.DBSA, PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA estão mostrados na **Figura 34 A e B**. De acordo com estudos reportados por RAMOA, 2015, a Mt apresenta uma banda larga em  $995\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento dos grupos Si-O-Si. No entanto, nos espectros de Mt-PPy.DBSA a intensidade das bandas associadas ao modo de vibração dos grupos Si-O-Si diminuiu, indicando a presença de PPy nas lamelas da Mt. O espectro de Mt-PPy.DBSA exibe bandas de absorção em  $1511\text{ cm}^{-1}$  e  $1414\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações de estiramento dos grupos C-C e C-N do anel de pirrol. A banda de absorção em  $1264\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação no plano das ligações C-H ou C-N, enquanto a  $1110\text{ cm}^{-1}$  representa a deformação no plano das ligações C-H. Além disso, as deformações no plano vibracional de  $\text{N}^+\text{H}_2$  (formado em PPy dopado) envolvem a banda de absorção em  $1080\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas em  $988\text{ cm}^{-1}$  e  $953\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com a deformação vibracional dentro e fora das ligações C-H no plano do anel de pirrol.

O PVDF possui uma estrutura polimórfica e pode apresentar diferentes estruturas cristalinas dependendo de suas condições de processamento, tais como: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ) (ZHENG et al., 2007). A partir dos espectros de PVDF de membranas fabricadas por eletrofição e solução em casting, é possível notar que elas exibem bandas atribuídas a várias fases cristalinas. Membranas eletrofiadas apresentam bandas em  $1401\text{ cm}^{-1}$  e  $876\text{ cm}^{-1}$  (fase amorfa) correspondentes ao alongamento vibracional da ligação C-F e também em  $1177\text{ cm}^{-1}$ , que neste caso, é atribuída às ligações C-C (KIM et al., 2011; MERLINI, 2014). Além disso, bandas em  $1275\text{ cm}^{-1}$ ,  $1071\text{ cm}^{-1}$  e  $839\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à fase  $\beta$  (GREGORIO; BORGES, 2008; MERLINI, 2014). Nas membranas produzidas por solução em casting, foi observado bandas características da fase amorfa a  $1402\text{ cm}^{-1}$ ,  $876\text{ cm}^{-1}$  e  $1168\text{ cm}^{-1}$ , assim como, bandas associadas à fase  $\beta$  em  $1071\text{ cm}^{-1}$  e  $834\text{ cm}^{-1}$ , semelhantes aos das membranas produzidas por eletrofição (GREGORIO; BORGES, 2008; KIM et al., 2011; MERLINI et al., 2014). Além disso, as bandas em  $660\text{ cm}^{-1}$  e  $1231\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas, respectivamente, às fases  $\alpha$  e  $\gamma$  (WU et al., 2011; YU; CEBE, 2009). O espectro de membranas eletrofiadas apresentou predomínio de fases  $\beta$  (a qual oferece as propriedades piezelétricas), se comparado ao espectro de membranas densas. Este resultado sugere que a eletrofição pode induzir a formação da fase piezelétrica  $\beta$  nas membranas de PVDF. Os espectros

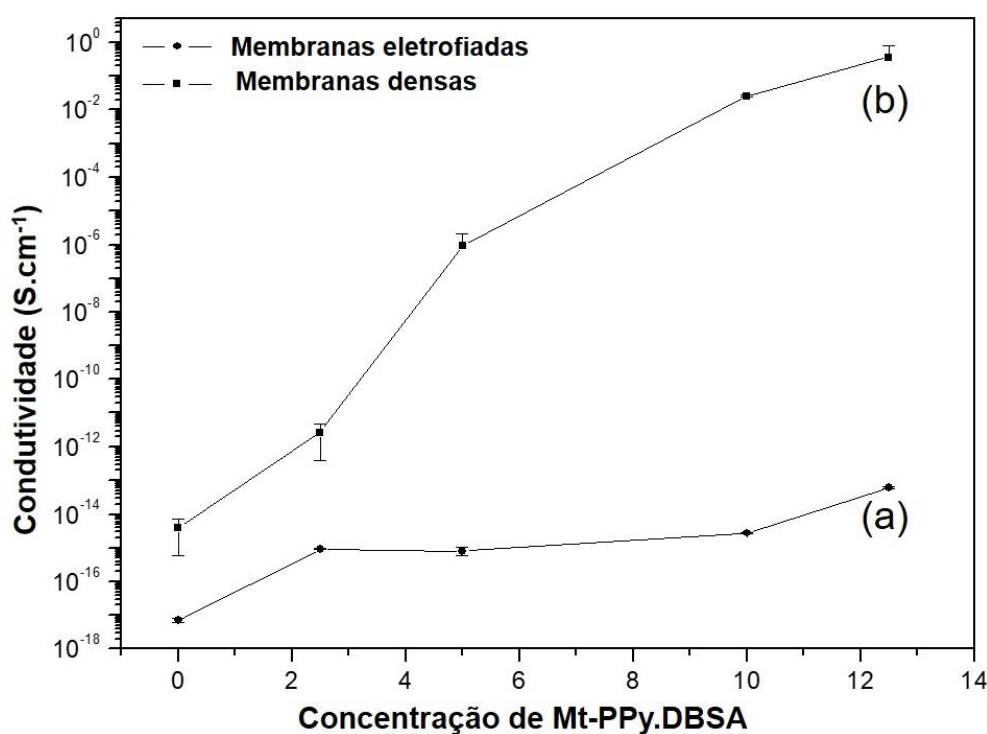
de FTIR de PVDF/Mt-PPy.DBSA mostram bandas de absorção semelhantes às do PVDF puro, no entanto, as membranas produzidas por casting com 12,5% em massa de carga apresentam uma banda mais forte em 1546  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado com a vibração do anel de pirrol.



**Figura 34** Espectro FTIR de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA (2.5, 5.0, 10.0 e 12.5 % em massa) para membranas (A) eletrofiadas e (B) densas. Desenvolvido pelo autor.

A **Figura 35** mostra a variação da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) como função da concentração de Mt-PPy.DBSA para membranas densas e eletrofiadas. Pode ser observado, que a condutividade elétrica das membranas densas, produzidas por casting, aumenta abruptamente de  $3,93 \times 10^{-15}$  para  $0,36$

S.cm<sup>-1</sup> com teores de Mt-PPy.DBSA de 0 a 12,5% em massa, respectivamente. No entanto, a condutividade elétrica obtida para as membranas preparadas por eletrofição não apresentou crescimento significativo com o incremento da concentração de Mt-PPy.DBSA, variando de  $7,06 \times 10^{-18}$  S.cm<sup>-1</sup> (PVDF puro) até  $6,13 \times 10^{-14}$  S.cm<sup>-1</sup> para o PVDF com 12,5% em massa do aditivo. Esse comportamento pode ser explicado pela morfologia, que exibe uma estrutura fibrosa e altamente porosa (apresentado pela **Figura 32 A – E**), bem como o fato de que o aditivo condutor nanoestruturado encontra-se encapsulado nas fibras, dificultando a formação de caminhos condutores.



**Figura 35** Condutividade elétrica de membranas (a) eletrofiadas e (b) densas. Desenvolvido pelo autor.

A **Tabela 7** apresenta uma análise comparativa de valores de condutividade elétrica de membranas eletrofiadas com composições diferentes, reportados na literatura. Os valores de condutividade elétrica obtidos neste trabalho são significativamente menores do que os relatados na literatura, no entanto, normalmente, uma quantidade significativamente alta de polímero condutor é utilizada para atingir esses valores elevados. Como pode ser visto pela **Tabela 7**, as membranas preparadas por eletrofição podem exibir diferentes faixas de condutividade dependendo de vários fatores, como por exemplo, tipos de polímeros, aditivos e outros produtos químicos (como solventes, dopantes, agentes oxidantes, etc.), além de proporções entre os

componentes e homogeneidade das membranas. YANILMAZ; SARAC, 2014, após investigar vários estudos, relataram que a alta porosidade da estrutura das membranas fibrosas limita o contato de caminhos condutores, e o alto nível de condutividade requerido para muitas aplicações pode não ser alcançado.

**Tabela 7** Condutividade elétrica de diferentes membranas eletrofiadas com cargas condutoras.

Membranas eletrofiadas	Concentração do aditivo (%m)	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	Referências
PVDF/PANI.DBSA	3	1.4 x 10 <sup>-14</sup>	(MERLINI et al., 2016)
	13	1.1 x 10 <sup>-14</sup>	
	23	6.7 x 10 <sup>-12</sup>	
PVDF/PANI/MWCNT	5	1.7 x 10 <sup>-12</sup>	(SARVI et al., 2013)
	10	4.1 x 10 <sup>-12</sup>	
PEO(1.5%m)/PPy(SO <sub>3</sub> H)-DEHS	50	3.5 x 10 <sup>-4</sup>	(CHRONAKIS; GRAPENSON; JAKOB, 2006)
PEO(2.5wt%)/PPy(SO <sub>3</sub> H)-DEHS	37.5	1.1 x 10 <sup>-4</sup>	
PA6/PANI.DBSA	25	6.2 x 10 <sup>-7</sup>	(HONG; KANG, 2006)
PVP/PEDOT:PSS	5	2.3 x 10 <sup>-12</sup>	(CHOI et al., 2010)

A EMI SE pode ser definida como a atenuação de ondas eletromagnéticas realizadas por um material atenuador (MERLINI et al., 2017). O EMI SE total é descrito como uma soma de três mecanismos de atenuação de EMI: perda de reflexão (SE<sub>R</sub>); absorção (SE<sub>A</sub>) e perda de reflexão interna múltipla na interface do material (SE<sub>M</sub>). De acordo com (RAMOA et al., 2018), a SE<sub>M</sub> não pode ser medida como fator separado; portanto, foram desconsiderados neste estudo (AL-SALEH; GELVES; SUNDARARAJ, 2011; IM et al., 2010).

Os cálculos necessários para a investigação da contribuição da reflexão e absorção para o total de EMI SE dos nanocompósitos, foram apresentados na seção de Revisão Bibliográfica (**Equações 2 a 10**) por isso será abordado nesta etapa apenas a análise dos gráficos com os resultados obtidos pela caracterização de onda eletromagnética atenuada.

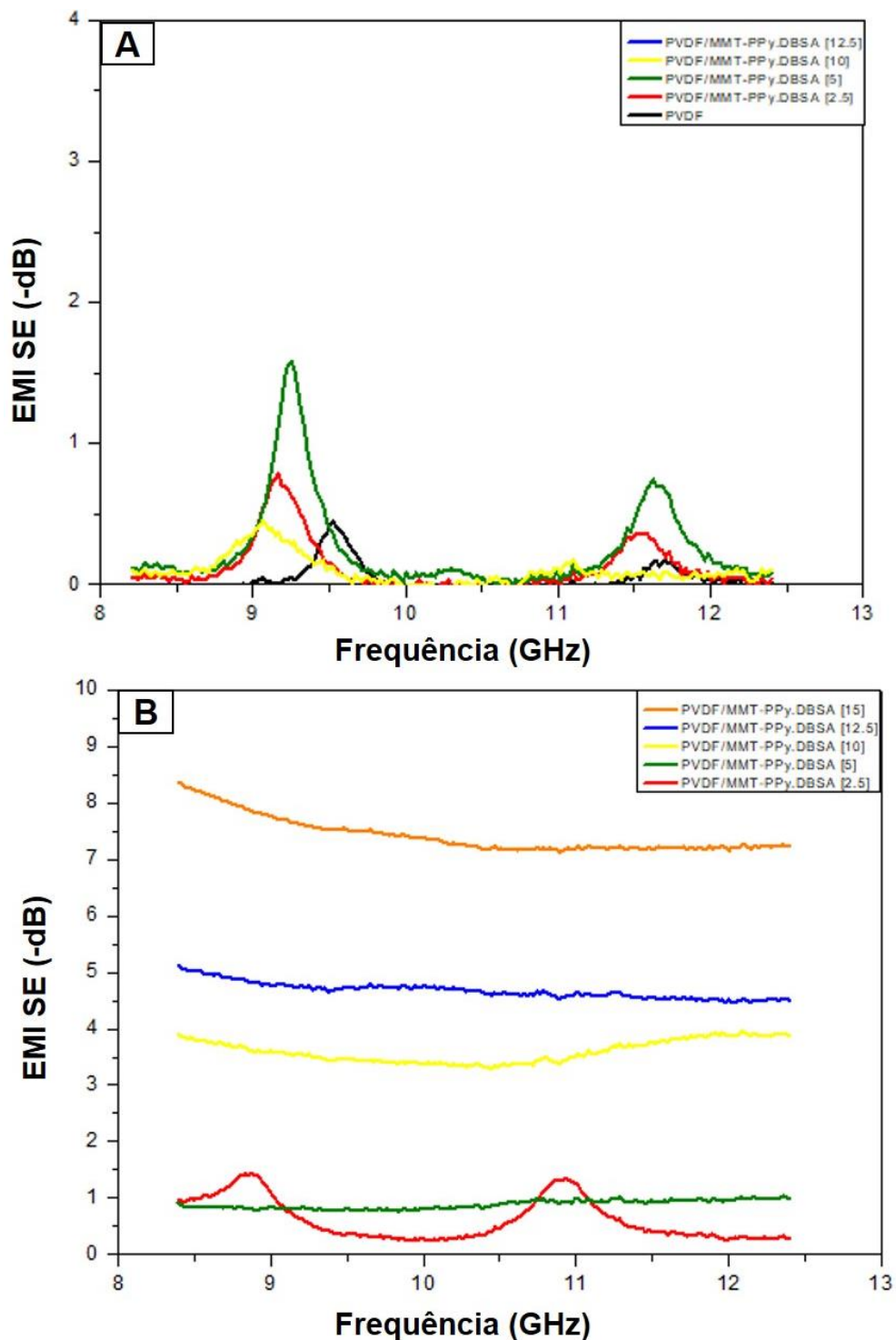
A **Figura 36** mostra a EMI SE das membranas eletrofiadas e densas investigadas em função da fração mássica de Mt-PPy.DBSA, na faixa de frequência de 8.2 - 12.4 GHz. É possível notar que a EMI SE das membranas preparadas por eletrofição é praticamente nulo, indicando que, estas amostras

são quase transparentes às ondas magnéticas, mesmo com maior concentração de aditivo (12,5% em massa). Esse comportamento não fora esperado, uma vez que trabalhos na literatura demonstraram o uso potencial de membranas eletrofiadas para aplicações de blindagem eletromagnética, especialmente devido à elevada área superficial para interagir com a radiação (IM et al., 2010). No entanto, IM et al., 2010 relataram um grande EMI SE de -42 dB para membranas fibrosas baseadas em PANI/PEO embebidas em MWCNT (do inglês *multi-walled carbon nanotube* – nanotubo de carbono de paredes múltiplas), quando uma quantidade muito alta de MWCNTs fluorados (120% em massa) foi incorporada nas fibras PANI/PEO.

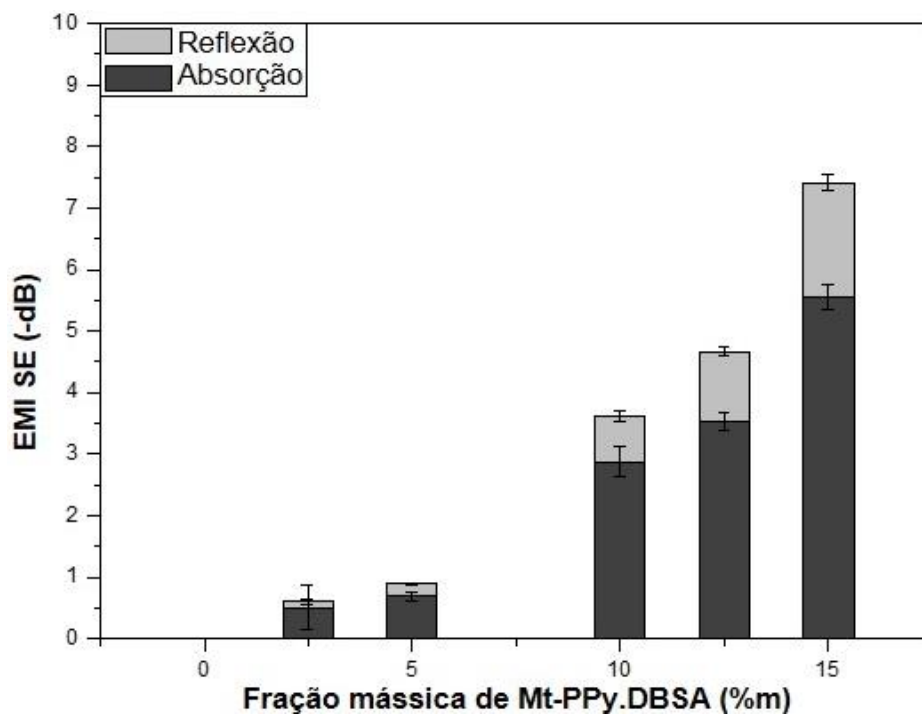
O baixo EMI SE de PVDF/Mt-PPy.DBSA pode ser explicado pelos baixos valores de condutividade elétrica das membranas, como relatado anteriormente, bem como pela baixa concentração de Mt-PPy.DBSA incorporada nas fibras. A condutividade elétrica tem se mostrado um fator crítico no desenvolvimento de materiais atenuadores de radiação eletromagnética e os níveis de condutividade necessários são maiores que  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$  para aplicações de blindagem eletromagnética (SUDHA et al., 2009). Além disso, estas membranas apresentam menor espessura ( $\sim 0,01 \text{ mm}$ ) quando comparados aos nanocompósitos convencionais utilizados para o EMI SE (2 mm). Segundo a literatura (VARGAS et al., 2018), a EMI SE é significativamente influenciada pela espessura dos nanocompósitos. VARGAS et al., 2018 relataram que, aumentando a espessura dos nanocompósitos de PU/Mt-PPy.DBSA de 2 a 8 mm, o EMI SE aumenta de -20,8 para -60,3 dB, quando adicionado 25% em massa de Mt-PPy.DBSA.

Por outro lado, o EMI SE de membranas densas (**Figura 36 B**) aumentou com a adição de Mt-PPy.DBSA. Esse comportamento é atribuído à formação de uma rede condutora na matriz de PVDF que aprimora a condutividade elétrica e a blindagem eletromagnética. Para membranas com menor conteúdo de carga, os valores de EMI SE variaram na faixa de frequência, mas se tornaram quase independentes da frequência com o aumento da concentração da carga. Este comportamento é explicado devido à redução da “profundidade da pele” (*skin deep*) do material com o aumento do conteúdo de carga nos nanocompósitos (AL-HARTOMY et al., 2011; CHOUDHARY; GUPT, 2011; RAMOA et al., 2018).

A contribuição da reflexão e absorção no total do EMI SE para membranas produzidas por solução em casting é apresentada na **Figura 37**. Os resultados são expressos como valores médios no intervalo de frequência de 8.2 - 12.4 GHz. É possível notar que a blindagem por reflexão e absorção contribuiu para a blindagem total de EMI, e o reforço de ambos os aumentos do mecanismo com a adição da carga, resultou em maior EMI SE. A  $SE_A$  tornou-se o principal mecanismo de blindagem contra EMI, similar aos resultados relatados por (VARGAS et al., 2018) para nanocompósitos contendo Mt-PPy.DBSA.



**Figura 36** EMI SE na faixa de frequência de bandas-X para (A) membranas eletrofiadas (com espessura média de 0,01 mm) e (B) membranas fabricadas via solução em casting (com espessura média de 0,25 mm) compostas por PVDF e PVDF/Mt-PPy,DBSA com diferentes frações mássicas. Desenvolvido pelo autor.



**Figura 37** Efeito da concentração da carga condutora na blindagem eletromagnética total (EMI SE), contribuição da absorção ( $SE_A$ ) e reflexão ( $SE_R$ ) das membranas de PVDF/Mt-PPy.DBSA membranas fabricadas via casting, com uma espessura média de 0,25 mm. Desenvolvido pelo autor.



## 6. CONCLUSÕES

Membranas fibrosas de PVDF contendo diferentes frações mássicas de Mt-PPy.DBSA foram obtidas com sucesso por eletrofiação. O diâmetro das fibras dessas membranas diminuiu com o aumento da concentração de aditivo condutor nanoestruturado, devido ao maior alongamento imposto à solução causado pela maior condutividade iônica. As membranas produzidas por eletrofiação exibem a fase piezelétrica (fase  $\beta$ ), indicando a eficácia desse processo para produzir a mesma. As amostras se comportaram como material isolante com condutividade elétrica variando de  $10^{-18}$  a  $10^{-14}$  S.cm<sup>-1</sup> devido à estrutura altamente porosa e ao encapsulamento da carga. Além disso, elas não alcançaram um EMI SE satisfatório devido à baixa condutividade elétrica e espessura. No entanto, membranas produzidas por solução em casting, mostraram propriedades mecânicas superiores, condutividade elétrica de aproximadamente  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> e atingiram valores de EMI SE de -5 dB com 12,5% em Mt-PPy.DBSA para espessura próxima de 0,25 mm. Os valores obtidos para ambos os sistemas permanecem abaixo do exigido para aplicação comercial (-20 dB), indicando que é necessário ampliar os estudos relacionados à eficiência de blindagem, a fim de concluir se esses materiais são viáveis para esta aplicação.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver membranas eletrofiadas de PVDF/Mt-PPy.DBSA com espessuras maiores em relação aquelas preparadas neste trabalho, a fim de reavaliar a eficiência de blindagem eletromagnética;
- Realizar o revestimento das membranas eletrofiadas de PVDF com PIC's;
- Estudar as propriedades adquiridas de condutividade elétrica e blindagem eletromagnética das membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com PIC's;
- Avaliar o efeito da espessura de revestimento das membranas eletrofiadas de PVDF revestidas com PIC's nas propriedades de blindagem eletromagnética.

## 8. REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; GREIMER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning of manmade and biopolymer nanofibers - Progress in techniques, materials, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 18, p. 2863–2879, 2009.
- AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 6, p. 963–991, 2013.
- AL-HARTOMY, O. A. et al. Influence of graphite nanosheets on the structure and properties of PVC-based nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 6, p. 3628–3634, 15 jun. 2011.
- AL-SALEH, M. H.; GELVES, G. A.; SUNDARARAJ, U. Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: Lower percolation threshold and higher EMI shielding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 1, p. 92–97, 2011.
- ALCOBIA, D. DE S. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais**. [s.l.: s.n.].
- BARRA, G. M. DE O. **Preparação e caracterização de polianilina e sua mistura com copolímeros de etileno-acetato de vinila**. Tese de Doutorado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, 2001.
- BERA, B. Literature Review on Electrospinning Process ( A Fascinating Fiber Fabrication Technique ). n. 8, p. 972–984, 2016.
- BERA, B.; MANDAL, D.; DAS SARKAR, M. Sensor Made of PVDF/graphene Electrospinning Fiber and Comparison between Electrospinning PVDF Fiber and PVDF/graphene Fiber. **Imperial Journal of Interdisciplinary Research** , v. 2, n. 5, p. 1411–1413, 2016.
- BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.
- BISCARO, R. S. et al. Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PANi-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz). **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 318–327, 2005.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, out. 1985.
- BROWN, T. D. et al. Melt electrospinning of poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds: Phenomenological observations associated with collection and direct writing. **Materials**

**Science and Engineering: C**, v. 45, p. 698–708, dez. 2014.

BROWN, T. D.; DALTON, P. D.; HUTMACHER, D. W. Direct Writing By Way of Melt Electrospinning. **Advanced Materials**, v. 23, n. 47, p. 5651–5657, 15 dez. 2011.

CAMARGO, F. R. DE. **OBTENÇÃO DE TECIDO REVESTIDO COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE CARBONO PARA OBTENÇÃO DE TECIDO CONDUTOR**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2019.

CASTRO, V. O. **MEMBRANAS ELETROFIADAS DE POLI (L - ÁCIDO LÁCTICO-CO-ÁCIDO GLICÓLICO) /  $\beta$  - FOSFATO TRICÁLCICO PARA APLICAÇÃO EM REGENERAÇÃO ÓSSEA GUIADA**. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2018.

CHOI, J. et al. Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 13–14, p. 1415–1421, jul. 2010.

CHOUDHARY, V.; GUPT, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. In: **Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites**. InTech, 2011.

CHRONAKIS, I. S. **Micro-/Nano-Fibers by Electrospinning Technology**. First Edit ed. Elsevier Ltd., 2010.

CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, n. 5, p. 1597–1603, 2006.

CHUNG, D. D. . Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, v. 39, n. 2, p. 279–285, fev. 2001.

COLANERI, N. F.; SCHACKLETTE, L. W. EMI shielding measurements of conductive polymer blends. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 41, n. 2, p. 291–297, abr. 1992.

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO, R. Effect of Solution Concentration on the Electro spray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, v. 01, n. 04, p. 247–252, 2010.

DA SILVA, V. A. et al. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons Co Ti e dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, n. 2, p. 255–263, 2009.

DAS, N. C. et al. Single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites for electromagnetic interference shielding. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 8, p. 1627–1634, ago. 2009.

DETTA, N. et al. Melt electrospinning of polycaprolactone and its blends with poly(ethylene glycol). **Polymer International**, v. 59, n. 11, p. 1558–1562, nov. 2010.

DIAS, J. DE C. OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (2-18 GHz) APLICADOS NO SETOR AERONÁUTICO. p. 175, 2000.

DING, B. et al. Formation of novel 2D polymer nanowebs via electrospinning. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p. 3685–3691, 2006.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. ELSEVIER Journal of Electrostatics 35 (1995) 151o160 Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. v. 35, p. 151–160, 1995.

ESWARAIAH, V.; SANKARANARAYANAN, V.; RAMAPRABHU, S. Functionalized Graphene-PVDF Foam Composites for EMI Shielding. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 10, p. 894–898, 12 out. 2011.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. v. 10, p. 130–137, 2000.

FANG, J. et al. Enhanced mechanical energy harvesting using needleless electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibre webs. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 7, p. 2196–2202, 2013.

FANG, J.; WANG, X.; LIN, T. Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibre membranes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11088–11091, 2011.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. <1-s2.0-S0032386199000683-main.pdf>. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585–4592, 1999.

FRIDRIKH, S. V. et al. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, p. 4, 2003.

GHEIBI, A. et al. Electrical power generation from piezoelectric electrospun nanofibers membranes: electrospinning parameters optimization and effect of membranes thickness on output electrical voltage. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 11, p. 571, 3 nov. 2014.

GOMES, J. et al. Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). **Smart Materials and Structures**, v. 19, n. 6, 2010.

GOPAKUMAR, D. A. et al. Cellulose Nanofiber-Based Polyaniline Flexible Papers as Sustainable Microwave Absorbers in the X-Band. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 23, p. 20032–20043, 13 jun. 2018.

GREGORIO, R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v. 49, n. 18, p. 4009–4016, 2008.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n.

30, p. 5670–5703, 2007a.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 23 jul. 2007b.

GUPTA, S.; TAI, N.-H. Carbon Materials and Their Composites for Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness in X-band. **Carbon**, 2019.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1165–1188, 2018.

HÅKANSSON, E. et al. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 18–20, p. 1194–1202, nov. 2006.

HEISER, J. A. et al. Shielding effectiveness of carbon-filled nylon 6,6. **Polymer Composites**, v. 25, n. 4, p. 407–416, 2004.

HONG, K. H.; KANG, T. J. Polyaniline-nylon 6 composite nanowires prepared by emulsion polymerization and electrospinning process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 3, p. 1277–1286, 2006.

HU, J. et al. One-step Electro-spinning/netting Technique for Controllably Preparing Polyurethane Nano-fiber/net. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 21, p. 1729–1734, 1 nov. 2011.

IDRIS, F. M. et al. Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 405, p. 197–208, 2015.

IM, J. S. et al. Enhanced adhesion and dispersion of carbon nanotube in PANI/PEO electrospun fibers for shielding effectiveness of electromagnetic interference. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 364, n. 1–3, p. 151–157, jul. 2010.

IM, J. S.; KIM, J. G.; LEE, Y.-S. Fluorination effects of carbon black additives for electrical properties and EMI shielding efficiency by improved dispersion and adhesion. **Carbon**, v. 47, n. 11, p. 2640–2647, set. 2009.

JI, H. et al. Lightweight and flexible electrospun polymer nanofiber/metal nanoparticle hybrid membrane for high-performance electromagnetic interference shielding. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 8, p. 749–760, 2018.

JIANG, D. et al. Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review. **Polymer Reviews**, v. 59, n. 2, p. 280–337, 2019.

JIANG, Z.; CARROLL, B.; ABRAHAM, K. M. Studies of some poly(vinylidene fluoride) electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 17, p. 2667–2677, jan. 1997.

- JIN, J. et al. Synthesis and Microwave Absorbing Characteristics of Flake-Like Polypyrrole Filled Composites in X-Band. v. 37, n. 4, p. 1137–1142, 2016.
- JIN, X. et al. Electrospun nanocomposite polyacrylonitrile fibers containing carbon nanotubes and cobalt ferrite. **Polymer Composites**, v. 33, n. 3, p. 317–323, mar. 2012.
- JING, X.; WANG, Y.; ZHANG, B. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of polyaniline/polyacrylate composite coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 5, p. 2149–2156, 5 dez. 2005.
- KASSIM, A.; MAHMUD, H. N. M. E.; ADZMI, F. Polypyrrole–montmorillonite clay composites: An organic semiconductor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 10, n. 6, p. 246–251, dez. 2007.
- KATHIRGAMANATHAN, P. Novel cable shielding materials based on the impregnation of microporous membranes with inherently conducting polymers. **Advanced Materials**, v. 5, n. 4, p. 281–283, abr. 1993.
- KENRY; LIM, C. T. Nanofiber technology: current status and emerging developments. **Progress in Polymer Science**, v. 70, p. 1–17, 2017.
- KETEKLAHIJANI, Y. Z.; ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, U. Cobalt Catalyst Grown Carbon Nanotube/Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites: Effect of Synthesis Temperature on Morphology, Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 31, p. 10271–10284, 31 out. 2017.
- KIM, B. H. et al. Electron spin resonance signal of nanocomposite of conducting polypyrrole with inorganic clay. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 5, p. 2697–2701, mar. 2004.
- KIM, H. K. et al. EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites. **Synthetic Metals**, v. 135–136, p. 105–106, 2003.
- KIM, Y. J. et al. Characteristics of electrospun PVDF/SiO<sub>2</sub> composite nanofiber membranes as polymer electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1–2, p. 137–142, 2011.
- KUESTER, S. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ESTIRENO-B-ETILENO-RAN-BUTILENO-B-ESTIRENO) COM GRAFITE EXPANDIDO: ESTUDO COMPARATIVO COM COMPÓSITOS CONTENDO NEGRO DE FUMO CONDUTOR**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.
- LAKSHMI, K. et al. Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite. **Acta Materialia**, v. 57, n. 2, p. 371–375, 2009.
- LEE, B. O. et al. Journal of Materials Science Volume 37 issue 9 2002 [doi 10.1023\_a-1014970528482] B. O. Lee; W. J. Woo; H. S. Park; H. S. Hahm; J. P. Wu; M. S. Ki --

- Influence of aspect ratio and skin effect on E.pdf. v. 7, p. 1839–1843, 2002.
- LEE, Y. H.; LEE, J. Y.; LEE, D. S. A novel conducting soluble polypyrrole composite with a polymeric co-dopant. **Synthetic Metals**, v. 114, n. 3, p. 347–353, set. 2000.
- LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, p. 1151–1170, 2004.
- LIAO, Y. et al. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 77, p. 69–94, 2018.
- LIMA, P. H. C. et al. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromáticas : Uma Revisão. v. 1, p. 1–17, 2018.
- LIMA, R. B. **Ricardo Batista Lima Nanofibras de Materiais Biológicos**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade do Minho. Portugal, 2013.
- LIU, C.-D. et al. Electrical Properties of Well-Dispersed Nanopolyaniline/Epoxy Hybrids Prepared Using an Absorption-Transferring Process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 41, p. 15956–15960, 16 out. 2008.
- LIU, P.; HUANG, Y.; ZHANG, X. Synthesis, characterization and excellent electromagnetic wave absorption properties of graphene@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@polyaniline nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 201, p. 76–81, 2015.
- LIU, Z. et al. Flexible polyaniline-coated TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanofiber membranes with enhanced visible-light photocatalytic degradation performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 49–55, 2014.
- LONG, Y. Z. et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 10, p. 1415–1442, 2011.
- LUZIO, A. et al. Electrospun polymer fibers for electronic applications. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 906–947, 2014.
- MEHRDAD, A.; TALEBI, I.; AKBARZADEH, R. Effect of temperature on the intrinsic viscosity of poly(ethylene glycol)/poly(vinyl pyrrolidone) blends in aqueous solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 284, n. 2, p. 137–143, 2009.
- MERLINI, C. **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) COM POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, 2014.
- MERLINI, C. et al. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15749–15758, 2014.



- MERLINI, C. et al. Electrically Conductive Polyaniline-Coated Electrospun Poly(Vinylidene Fluoride) Mats. **Frontiers in Materials**, v. 2, n. February, p. 1–6, 2015.
- MERLINI, C. et al. Electrospinning of doped and undoped-polyaniline/poly(vinylidene fluoride) blends. **Synthetic Metals**, v. 213, p. 34–41, 2016.
- MERLINI, C. et al. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Composites Based on Polyurethane Derived From Castor Oil and Nanostructured Carbon Fillers. v. 37, n. 4, p. 1137–1142, 2017.
- MERLINI, C. et al. A comparative study of aligned and random electrospun mats of thermoplastic polyurethane and conductive additives based on polypyrrole. **Polymer Testing**, v. 70, n. August, p. 486–497, 2018.
- MIRFAKHRAI, T.; MADDEN, J. D. W.; BAUGHMAN, R. H. Polymer artificial muscles. **Materials Today**, v. 10, n. 4, p. 30–38, 2007.
- MIRKHANI, S. A. et al. Impact of synthesis temperature on morphology, rheology and electromagnetic interference shielding of CVD-grown carbon nanotube/polyvinylidene fluoride nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 230, p. 39–50, ago. 2017.
- MITCHELL, G. R. **Electrospinning: Principles, Practice and Possibilities**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.
- MOUČKA, R. et al. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, v. 32, n. 4, p. 2006–2011, 2011.
- NI, Q.-Q. et al. Application of Electrospun Nanofibers in Electromagnetic Interference Shielding. In: DAVID J. LOCKWOOD; DING, B.; YU, J. (Eds.). . **Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications**. [s.l.] Springer, 2015. p. 518.
- NOHARA, E. L. **Tese apresentada à Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica como parte dos requisitos para a obtenção do título de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais . MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA ( 8-12 GHz ) OBTID**. São José dos Campos, 2003.
- NTHUMBI, R. M.; ADELODUN, A. A.; NGILA, J. C. Electrospun and functionalized PVDF/PAN composite for the removal of trace metals in contaminated water. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 100, p. 225–235, 2017.
- NURUZZAMAN, M. et al. Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 1447–1483, 2016.
- OBAID, M. et al. A novel strategy for enhancing the electrospun PVDF support layer of thin-film composite forward osmosis membranes. **RSC Advances**, v. 6, n. 104, p. 102762–102772, 2016.

- OLIVEIRA, L. M. B. **Automatização e controlo de um sistema de Electrospinning**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade do Minho. Portugal, 2011.
- OSTROVIDOV, S. et al. Myotube formation on gelatin nanofibers - Multi-walled carbon nanotubes hybrid scaffolds. **Biomaterials**, v. 35, n. 24, p. 6268–6277, 2014.
- PIRVU, C. et al. Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 9893–9903, 2011.
- POMPOSO, J. .; RODRÍGUEZ, J.; GRANDE, H. Polypyrrole-based conducting hot melt adhesives for EMI shielding applications. **Synthetic Metals**, v. 104, n. 2, p. 107–111, jul. 1999.
- PORTELA, P. M. D. Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica Industrial e Computadores). Programa de Pós Graduação em Eletrônica Industrial, Universidade do Minho, Porto. p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica Ind, 2010.
- QIAO, J. et al. Self-Assembled ZnO/Co Hybrid Nanotubes Prepared by Electrospinning for Lightweight and High-Performance Electromagnetic Wave Absorption. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 9, p. 5297–5306, 2018.
- QIN, F.; BROSSEAU, C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 6, 2012.
- RAM, R.; RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding Effectiveness (SE) of Polymer-Carbon Composites. In: [s.l: s.n.]. p. 339–368.
- RAMAKRISHNA, S. et al. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 2005.
- RAMOA, S. DAS et al. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites. **Polymer International**, v. 62, n. 10, p. 1477–1484, 2013.
- RAMOA, S. D. A. DA S. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVO CONDUTOR NANOESTRUTURADO À BASE DE MONTMORILONITA/POLIPIRROL EM MATRIZ DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2015.
- RAMOA, S. D. A. S. et al. Novel electrically conductive polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 10, p. 945–958, 2015.
- RAMOA, S. D. A. S. et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness and

microwave absorption properties of thermoplastic polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 5, p. 1377–1384, 2018.

RAMÔA, S. D. A. S. et al. Production of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites through in situ oxidative polymerization of pyrrole: Effect of anionic and cationic surfactants on structure and properties. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 160–167, 2015.

RENEKER, D. H.; FONG, H. Polymeric Nanofibers: Introduction. **Nanomaterials and Nanocomposites**, p. 217–232, 2018.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008.

ROCHA-FILHO, R. C. ATUALIDADES EM QUÍMICA Nobel 2000 Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 12, 2000.

SAINI, P. et al. High permittivity polyaniline–barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response. **Nanoscale**, v. 5, n. 10, p. 4330, 2013.

SAINI, P. Historical review of advanced materials for electromagnetic interference (EMI) shielding: Conjugated polymers, carbon nanotubes, graphene based composites. v. 57, n. May, p. 338–351, 2019.

SAINI, P.; CHOUDHARY, V. Enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline functionalized carbon nanotubes filled polystyrene composites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 1, p. 1415, 11 jan. 2013.

SANCHEZ, J.-Y.; ALLOIN, F.; SAUNIER, J. PVdF-based polymers for lithium batteries. In: **Fluorinated Materials for Energy Conversion**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 305–333.

SANG-YONG, PARK JINTAEK, PARK HANSOO, KIM JUHYUCK, C. W. United States Patent: 8257554 United States Patent: 8257554. v. 2, n. 12, p. 1–8, 2013.

SANTOS, S. M. DOS. **Influência Da Adição De Montmorilonita Nas Propriedades Térmicas E Mecânicas De Nanocompósitos Com Matriz De Epóxi**. [s.l.: s.n.].

SARVI, A. et al. Coaxial electrospun nanofibers of poly(vinylidene fluoride)/polyaniline filled with multi-walled carbon nanotubes. **Polymer Composites**, v. 37, n. 4, p. n/a-n/a, nov. 2013.

SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética**.

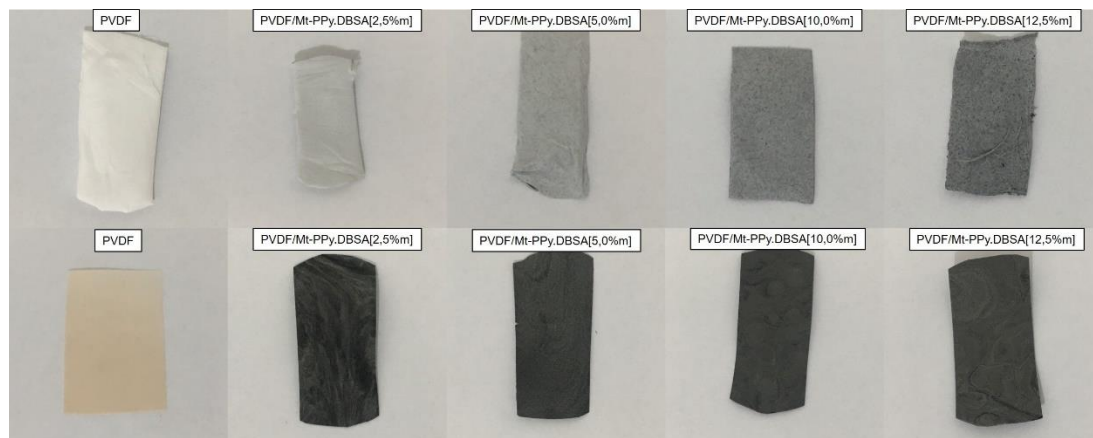
SHANG, M. et al. The design and realization of a large-area flexible nanofiber-based mat for pollutant degradation: An application in photocatalysis. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 5036–5042, 2013.

SHI, H. et al. Highly porous SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> electrospun nanofibers with high photocatalytic

- activities. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 10383–10393, 2014.
- SOARES, L. G. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e sua aplicação fotocatalítica**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPE3M. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.
- SONG, T. et al. Encapsulation of self-assembled FePt magnetic nanoparticles in PCL nanofibers by coaxial electrospinning. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4–6, p. 317–322, 2005.
- SRIVASTAVA, S. K.; MITTAL, V. Advanced Nanostructured Materials in Electromagnetic Interference Shielding. In: **Hybrid Nanomaterials: Advances in Energy, Environment, and Polymer Nanocomposites**. p. 544.
- SUDHA, J. D. et al. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3–4, p. 358–364, 2009.
- TAKA, T. EMI shielding measurements on poly(3-octyl thiophene) blends. **Synthetic Metals**, v. 41, n. 3, p. 1177–1180, maio 1991.
- TAYLOR, G. I. Disintegration of water drops in an electric field. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 280, n. 1382, p. 383–397, 28 jul. 1964.
- TUCKER, N. et al. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics Special Issue-Fibers**, v. 7, n. Special issue, p. 63–73, 2012.
- VALAPA, R. B. et al. An Overview of Polymer / Clay Nanocomposites An Overview of Polymer / Clay Nanocomposites. n. January, 2017.
- VARGAS, P. C. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA COM ADITIVOS CONDUTORES NANOESTRUTURADOS DE MONTMORILONITA/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO EM BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2016.
- VARGAS, P. C. et al. Conductive Composites Based on Polyurethane and Nanostructured Conductive Filler of Montmorillonite/Polypyrrole for Electromagnetic Shielding Applications. **Materials Research**, v. 21, n. 5, 2018.
- WANG, X. et al. Large-scale fabrication of two-dimensional spider-web-like gelatin nano-nets via electro-netting. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86, n. 2, p. 345–352, 2011.
- WONGCHITPHIMON, S.; WANG, R.; JIRARATANANON, R. Surface modification of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) hollow fiber membrane for

- membrane gas absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 381, n. 1–2, p. 183–191, 2011.
- WU, K. H. et al. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 483–488, fev. 2008.
- WU, N. et al. Study of a novel porous gel polymer electrolyte based on TPU/PVdF by electrospinning technique. **Solid State Ionics**, v. 203, n. 1, p. 42–46, 2011.
- YAN, D.-X. et al. Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 36, p. 18772, 2012.
- YANILMAZ, M.; SARAC, A. S. A review: effect of conductive polymers on the conductivities of electrospun mats. **Textile Research Journal**, v. 84, n. 12, p. 1325–1342, 3 jul. 2014.
- YU, L.; CEBE, P. Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of poly(vinylidene fluoride) with nanoclay. **Polymer**, v. 50, n. 9, p. 2133–2141, 2009.
- ZHANG, B. et al. Microwave absorption enhancement of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline core/shell hybrid microspheres with controlled shell thickness. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 3, p. 1909–1916, 5 nov. 2013.
- ZHANG, F. et al. Poly(vinylidene fluoride)/SiO<sub>2</sub> composite membranes prepared by electrospinning and their excellent properties for nonwoven separators for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 251, p. 423–431, abr. 2014.
- ZHANG, Y. et al. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, n. 10, p. 933–946, 2005.
- ZHENG, J. et al. Polymorphism control of poly(vinylidene fluoride) through electrospinning. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 22, p. 2159–2162, 2007.

**APÊNDICE A** – Fotos macroscópicas das membranas eletrofiadas (acima) e densas (abaixo).



**APÊNDICE B** – Análise térmica dinâmico-mecânica das amostras eletrofiadas e densas de PVDF e PVDF/Mt-PPy.DBSA com 5 e 12% em massa do aditivo condutor nanoestruturado apresentando as curvas de módulo de perda ( $E''$ ).

