

Ana Paula Wunsch Boitt

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ELETRICAMENTE  
CONDUTORES DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) COM  
ADITIVOS CARBONÁCEOS PARA BLINDAGEM CONTRA  
INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens

Florianópolis  
2018

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

Boitt, Ana Paula Wunsch  
Compositos poliméricos eletricamente condutores  
de poli (fluoreto de vinilideno) com aditivos  
carbonáceos para blindagem contra interferência  
eletromagnética / Ana Paula Wunsch Boitt ;  
orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra,  
coorientador, Carlos Henrique Ahrens, 2018.  
104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. poli  
(fluoreto de vinilideno). 3. aditivos carbonáceos.  
4. líquido iônico. 5. blindagem eletromagnética. I.  
Barra, Guilherme Mariz de Oliveira . II. Ahrens,  
Carlos Henrique . III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Ana Paula Wünsch Boitt

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ELETRICAMENTE  
CONDUTORES DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) COM  
ADITIVOS CARBONÁCEOS PARA BLINDAGEM CONTRA  
INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 24 de setembro de 2018.

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Bluma G. Soares, Dr<sup>ª</sup>.  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof. Pedro H. H. Araujo, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



À Deus.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por toda a força, paciência e persistência.

Agradeço à minha mãe e meu irmão que sempre me apoiaram nas minhas escolhas! Amo vocês!

Agradeço meu companheiro, Bruno, que sempre me acalmou nos momentos difíceis! Obrigada pela paz, te amo!

Agradeço meu orientador, Guiga, por todo o conhecimento, disposição e experiência, e ao meu coorientador Ahrens, que sempre se mostrou disposto para contribuir. Obrigada por confiarem em mim!

Aos laboratórios IMA-UFRJ pelas análises de reologia e de blindagem, ao Laboratório LEBm-UFSC pela cordialidade em realizar as análises de DSC, e ao Renan e Nicolás do LABMAT-UFSC pela ajuda nas análises de espectroscopia Raman. As análises foram essenciais para a realização deste trabalho, muito obrigada a todos!

Agradeço meus colegas do laboratório POLICOM que sempre foram muito atenciosos e prestativos, principalmente à Débora e a Giseli, que contribuíram diretamente na execução das análises.

Ao Rogério do PGMAT que sempre me ajudou a manter minhas obrigações acadêmicas em dia. Obrigada!

À CAPES pelo apoio financeiro.

À UFSC, especialmente ao PGMAT pelas oportunidades.

E a todos que de alguma forma fizeram parte desta trajetória.

Muito obrigada!



“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)



## RESUMO

Neste trabalho, foram obtidos compósitos poliméricos eletricamente condutores (CPECs) com matriz de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e diferentes aditivos carbonáceos condutores, tais como, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC), nanoplaquetas de grafeno (GnP) ou negro de fumo (NF). Foi avaliada a influência da concentração e morfologia dos aditivos condutores frente às propriedades elétricas, reológicas e eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos. Determinadas concentrações de aditivos foram misturadas com líquido iônico (LI) trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Otf]) e adicionadas à matriz de PVDF para verificar o efeito nas propriedades eletromagnéticas dos compósitos. As análises dos espectros obtidos por espectroscopia Raman evidenciaram que o LI apresenta maior interação com NTC e NF do que com GnP. O compósito de PVDF/NTC apresentou menor limiar de percolação elétrico ( $p_c = 0,5$  %m) e maior eficiência de blindagem (SE), quando comparados aos compósitos com NF e GnP, atingindo SE de  $-90$  dB com 7 e 10 %m do aditivo. Embora o compósito PVDF/GnP tenha apresentado menor valor de  $p_c$  (1,5 %m) comparado à PVDF/NF (3 %m), os CPECs com NF apresentaram maior potencial para serem utilizados na blindagem contra interferência eletromagnética, atingindo valores de SE duas vezes maiores do que os CPECs contendo GnP em todas as concentrações estudadas. A incorporação de LI induziu um aumento da condutividade elétrica dos compósitos PVDF/GnP em até 4 ordens de grandeza quando comparados aos compósitos com mesma concentração de GnP sem a presença de LI. Para o compósito de PVDF/NF, a adição de LI promove o aumento em até 6 ordens de grandeza quando a concentração do aditivo carbonáceo está próxima ao limiar de percolação do compósito. A adição de LI não alterou a condutividade elétrica e eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética dos compósitos de PVDF/NTC, entretanto a eficiência de blindagem para o compósito de PVDF/3%NF aumentou de aproximadamente  $-10$  dB para  $-20$  dB com a adição de LI. Os resultados apresentados neste estudo demonstraram que o LI tem grande potencial de ser usado como agente dispersante de aditivos condutores na matriz de polímeros isolantes, de modo a aumentar a eficiência contra a interferência eletromagnética de CPECs.

**Palavras-chave:** Poli (fluoreto de vinilideno), aditivos carbonáceos, líquido iônico, blindagem eletromagnética.



## ABSTRACT

In this work, electrically conductive polymer composites (ECPCs) based on poly (vinylidene fluoride) (PVDF) matrix loaded with different conductive carbonaceous fillers, such as multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), graphene nanoplatelets (GnP) or carbon black (CB) were obtained. The influence of the concentration and morphology of the conductive fillers were evaluated against electrical, rheological and electromagnetic shielding properties of the composites. Certain concentrations of the pristine fillers were mixed with ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([BMIM][Otf]), and added to the PVDF matrix to verify the effect on the electromagnetic properties of the composites. The Raman spectroscopy analyzes have evidenced that the IL has higher interaction with MWCNT and CB than with GnP filler. The PVDF/MWCNT composite showed lower electrical percolation threshold ( $p_c = 0.5$  wt.%) and higher shielding effectiveness (SE), in comparison to the CB and GnP composites, reaching SE of -90 dB with 7 and 10 wt.% of MWCNT. Although the PVDF/GnP composite presented a lower value of  $p_c$  (1.5 wt.%) compared to PVDF/CB (3 wt.%), the ECPCs loaded with CB presented greater potential to be used as electromagnetic interference shielding material, reaching SE values twice as high as ECPCs filled with GnP at all studied concentrations. The incorporation of IL induced an increasing on electrical conductivity of the GnP-loaded composites, increasing up to four orders of magnitude when compared to the composites with the same concentration of GnP without IL. For PVDF/CB composite, the addition of IL promotes the increase in up to six orders of magnitude when the concentration of the carbonaceous filler is close to the percolation threshold of the composite. The addition of IL did not modify the electrical conductivity and electromagnetic shielding properties of the PVDF/MWCNT composites, however, the shielding effectiveness for the PVDF/3wt.% CB composite increased from about -10 dB up to -20 dB with the addition of IL. The results showed in this study demonstrated that the IL has big potential as dispersive agent of conductive fillers in polymeric insulation matrix, in order to increase the shielding effectiveness against electromagnetic interference of the ECPCs.

**Keywords:** Poly (vinylidene fluoride), carbonaceous fillers, ionic liquid, electromagnetic shielding.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Estrutura molecular do [BMIM][Otf]. .....	31
Figura 02. Polimerização do fluoreto de vinilideno. ....	32
Figura 03. Estruturas cristalinas das quatro conformações de PVDF. ....	32
Figura 04. Guia de ondas retangular localizado no IMA-UFRJ .....	42
Figura 05. Espectro raman (esquerda) e imagem microscópica com aumento de 20x (direita) para os aditivo puros: (a) NTC; (b) NF e (c) GnP .....	44
Figura 06. FEG-SEM dos aditivo em pó: a) NTC, b) NF e c) GnP. ....	46
Figura 07. Ilustração do mecanismo de dissipação de enrgia durante a obtenção dos compósitos de PVDF. ....	47
Figura 08. Torque final da mistura em função da concentração de aditivo. ....	48
Figura 09. Módulo de armazenamento em função da frequência angular de PVDF/NTC com diferentes concentrações de NTC. ....	49
Figura 10. Módulo de armazenamento em função da frequência angular de PVDF/NF com diferentes concentrações de NF. ....	49
Figura 11. Módulo de armazenamento em função da frequência angular de PVDF/GnP com diferentes concentrações de GnP. ....	50
Figura 12. Parâmetros reológicos através do método Winter-Chambon para os compósitos de PVDF com NTC, NF e GnP. ....	52
Figura 13. Parâmetros reológicos conforme gráfico Van Gurp-Palmen para os compósitos de PVDF com NTC (a), NF (b) e GnP (c). ....	53
Figura 14. Condutividade elétrica em relação a concentração de aditivo e imagens de FEG-SEM dos compósitos de PVDF. ....	54
Figura 15. Eficiência de blindagem (SE) para PVDF/NTC: a) mecanismos de atenuação e b) dependência da frequência com diferentes concentrações de NTC. ....	56
Figura 16. Eficiência de blindagem para PVDF/NF: a) mecanismos de atenuação e b) dependência da frequência com diferentes concentrações de NF. ....	57
Figura 17. Eficiência de blindagem para PVDF/GnP: a) mecanismos de atenuação e b) dependência da frequência com diferentes concentrações de GnP. ....	58
Figura 18. Média da eficiência total de blindagem (SEt) em relação a concentração de aditivo dos compósitos .....	59
Figura 19. Espectros Raman e imagens microscópicas de NTC (a) e das duas regiões da pasta de NTC/LI: brilhante <sup>1</sup> (b) e escura <sup>2</sup> (c). ....	63
Figura 20. Espectros Raman e imagens microscópicas de NF (a) e das duas regiões da pasta de NF/LI: brilhante <sup>1</sup> (b) e escura <sup>2</sup> (c). ....	64

Figura 21. Espectros Raman e imagens microscópicas de GnP (a) e das duas regiões da pasta de GnP/LI: brilhante <sup>1</sup> (b) e escura <sup>2</sup> (c). .....	65
Figura 22. Espectros de FTIR para PVDF, PVDF/LI e LI.....	67
Figura 23. Espectros de FTIR para o sistema PVDF/NTC e PVDF/NTC/LI com proporção de 1:5 (NTC:LI). .....	68
Figura 24. Espectros de FTIR para o sistema PVDF/NF e PVDF/NF/LI com proporção de 1:5 (NF:LI). .....	69
Figura 25. Espectros de FTIR para o sistema PVDF/GnP e PVDF/GnP/LI com proporção de 1:5 (GnP:LI). .....	69
Figura 26. G' e G'' para os compósitos: a) PVDF/NTC/LI e b) PVDF/NTC. ....	71
Figura 27. G' e G'' para os compósitos: a) PVDF/NF/LI e b) PVDF/NF. ....	73
Figura 28. G' e G'' para os compósitos: a) PVDF/GnP/LI e b) PVDF/GnP. ....	74
Figura 29. FEG-SEM: a) PVDF/0,5NTC e b) PVDF/0,5NTC/2,5LI....	76
Figura 30. FEG-SEM: a) PVDF/3NF e b) PVDF/3NF/15LI. ....	77
Figura 31. a) Efeito do LI na condutividade elétrica dos compósitos com GnP e FEG-SEM de b) PVDF/GnP/LI e c) PVDF/GnP. ....	78
Figura 32. Mecanismos de blindagem para PVDF/NTC e PVDF/NTC/LI. ....	79
Figura 33. Mecanismo de blindagem para PVDF/NF e PVDF/NF/LI. ....	79
Figura 34. Mecanismo de blindagem para PVDF/GnP e PVDF/GnP/LI. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados no desenvolvimento dos compósitos ...	35
Tabela 2 – Compósitos obtidos na primeira etapa do trabalho.....	37
Tabela 3 – Compósitos obtidos na segunda etapa do trabalho.....	38
Tabela 4 - Resultados espectroscopia Raman para os aditivos. ....	45
Tabela 5 - Limiar de percolação reológicos dos compósitos de PVDF.	51
Tabela 6- Limiar de percolação elétrico para os compósitos calculado pelo modelo clássico. ....	55
Tabela 7- EMI SE para os diferentes compósitos. ....	61
Tabela 8 - Propriedades elétricas, reológicas e de blindagem dos compósitos.....	62
Tabela 9- Resultados espectroscopia Raman para os aditivos após adição de LI. ....	66
Tabela 10 – Comparativo das amostras com e sem LI.....	70
Tabela 11 – Comportamento reológico dos compósitos de PVDF com e sem LI.....	75
Tabela 12 – Condutividade elétrica dos compósitos sem e com LI. ....	76
Tabela 13- Resultados de eficiência de blindagem e condutividade elétrica. ....	81



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1	OBJETIVOS.....	23
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>23</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>25</b>
2.1	INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA (EMI) .....	25
2.2	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE (CPCs) .....	26
<b>2.2.1</b>	<b>Aditivos carbonáceos.....</b>	<b>28</b>
2.3	LÍQUIDO IÔNICO (LI) .....	30
2.4	POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) .....	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1	MATERIAIS .....	35
3.2	MÉTODOS.....	36
<b>3.2.1</b>	<b>Obtenção dos compósitos.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Moldagem por Compressão.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Caracterizações estruturais .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Propriedades reológicas .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Propriedades elétricas e eletromagnéticas .....</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>
4.1	INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES TIPOS DE ADITIVOS CARBONÁCEOS NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS .....	43

<b>4.1.1</b>	<b>Caracterização dos aditivos carbonáceos.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Propriedades reológicas dos compósitos .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Condutividade elétrica.....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Blindagem contra interferência eletromagnética .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Considerações finais.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2</b>	<b>INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO NOS COMPÓSITOS DE PVDF COM DIFERENTES ADITIVOS CARBONÁCEOS.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Caracterizações estruturais dos aditivos e dos compósitos com e sem líquido iônico .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Propriedades térmicas .....</b>	<b>70</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Propriedades reológicas.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Propriedades elétricas.....</b>	<b>76</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Blindagem contra interferência eletromagnética .....</b>	<b>78</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Considerações finais.....</b>	<b>81</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>
	<b>APÊNDICE A – Reometria De Torque.....</b>	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE B – Limiar de Percolação Reológico .....</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE C – Limiar de Percolação Elétrico .....</b>	<b>99</b>
	<b>APÊNDICE D – Análise Térmica (DSC) .....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A interferência eletromagnética (EMI) afeta negativamente o desempenho dos equipamentos eletrônicos reduzindo seu tempo de vida útil. Para que a EMI não danifique equipamentos ou até mesmo afete a saúde dos seres vivos, uma das soluções empregadas é o desenvolvimento de sistemas protegidos contra essas radiações. (GEETHA, 2009) Historicamente, esta preocupação surgiu devido ao avanço dos produtos militares nos anos 1930 (TONG, 2009), e desde então, muitos estudos são realizados para desenvolver materiais capazes de atuar como barreira contra EMIs. De forma geral, uma barreira contra EMI é obtida pela utilização de materiais condutores ou magnéticos capazes de prevenir a propagação de ondas eletromagnéticas de uma região para outra. (THOMASSIN, 2013)

Compósitos poliméricos eletricamente condutores (CPECs) têm sido explorados devido a sua capacidade de atuar como material absorvedor de EMI. (TONG, 2009) (BELOV, SMOLSKIY & KOCHMASOV, 2012). Os CPECs são materiais obtidos pela mistura de uma matriz polimérica isolante e praticamente transparente às EMIs, com partículas condutoras. As partículas condutoras induzem a dissipação das ondas eletromagnéticas no material por mecanismos de absorção e/ou reflexão. (THOMASSIN, 2013) A utilização de aditivos condutores carbonáceos apresenta a vantagem em relação aos aditivos metálicos, principalmente devido a menor densidade e maior resistência a corrosão. (THOSTENSON, REN, & CHOU, 2001) (TONG, 2009) (BHATTACHARYA, 2016)

Uma das principais dificuldades em produzir compósitos com aditivos condutores nanoestruturados é dispersar a fase do aditivo condutor na matriz do polímero isolante, uma vez que nanopartículas tendem a formar aglomerados microscópicos ou até mesmo macroscópicos, impactando nas propriedades finais do compósito. (PAUL & ROBESON, 2008). Para que um aditivo apresente boa dispersão na matriz polimérica é necessário que ocorra um efeito sinérgico entre os componentes da formulação, o que irá influenciar as propriedades elétricas e de eficiência de blindagem. (KUESTER, DEMARQUETTE, FERREIRA JR., SOARES, & BARRA, 2017)

Para obter compósitos com alta eficiência de blindagem contra a interferência eletromagnética, estratégias como a utilização de aditivos com diferentes morfologias, combinados ou não, têm sido exploradas. (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013) (SHARMA, GUPTA, TANDON, & SACHDEV, 2016) (KUESTER,

DEMARQUETTE, FERREIRA JR., SOARES, & BARRA, 2017) (MERLINI, et al., 2017) Também são alvos de estudo a formação de estruturas intercaladas de filmes nanoestruturados (SONG, 2014), (PANDE, et al., 2009), a utilização de blendas poliméricas (SOARES, TOUCHALEAUME, CALHEIROS, & BARRA, 2015) e de polímeros intrinsecamente condutores (MERLINI, et al., 2015) (RAMOA S. D., 2015). Além disso, a utilização de aditivos com alta razão de aspecto (D/L >1000), como nanotubos de carbono (NTC), facilita a formação da rede condutora e conseqüentemente aumenta a eficiência de blindagem (SE) no compósito. (AL-SALEH & SUNDARARAJ, 2009)

Devido às suas propriedades elétricas e de reforço mecânico, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) têm encontrado várias aplicações em eletrônica, sensores e especialmente em compósitos para a indústria automotiva e aeroespacial, sendo provavelmente um dos aditivos mais discutidos na literatura para obtenção de CPECs. (RAWAL, BRANTLEY, & KARABUDAK, 2013) (POURZAHEDI, ZHAI, ISAACS, & ECKELMAN, 2017) Assim como NTC, nanoplaquetas de grafeno (GnP) oferecem uma combinação única de módulo de elasticidade, condutividade térmica e elétrica, podendo ser uma alternativa de menor custo para substituição de NTC. (RAWAL, BRANTLEY, & KARABUDAK, 2013) (ANSARI & GIANNELIS, 2009) O negro de fumo (NF) é outra alternativa de menor custo para ser utilizado em CPECs. O NF foi um dos primeiros aditivos a ser estudado (WANG, et al., 2003), e após a evolução dos processos de produção e obtenção, continua apresentando potencial para a incorporação em matrizes de polímeros isolantes. (CHUNG, 2004) (SÁNCHEZ-GOLZÁLES, 2005) (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013) (MERLINI, et al., 2017)

Considerando que a dispersão dos aditivos na matriz polimérica tende a facilitar a formação de uma rede condutora (COELHO P. H., 2014), estratégias como funcionalização do aditivo (ANSARI & GIANNELIS, 2009), dispersão em solução (ZHAO, ZHENG, YU, & LONG, 2009) (RAM, RAHAMAN, & KHASTGIR, 2015) esfoliação mecânica (DENG, et al., 2016) e o uso de líquidos iônicos para atuar como compatibilizantes na matriz polimérica são alvos de estudos. (SOARES, RIANY, SILVA, BARRA, & LIVI, 2016)

Dentre as possibilidades, este trabalho visa a obtenção de CPECs com matriz de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), comparando diferentes aditivos carbonáceos (NTC, NF e GnP) com e sem a adição de líquido iônico (LI) trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Otf]). Lis são considerados alternativas para os

solventes convencionais e apresentam alta estabilidade térmica e condutividade iônica. O [BMIM][Otf] é um LI comercial aprótico, neutro (SHAMSIPUR, BEIGI, TEYMOURI, & IRANDOUST., 2010) (McNICHOLAS, et al., 2017) e apresenta boa compatibilidade e miscibilidade com PVDF (FERNICOLA, SCROSATI, & OHNO, 2006) (MALIS, MAZÚR, SCHAUER, PAIDAR, & BOUZEK, 2013) (KIM, 2015) (SCHUTTE, et al., 2017). PVDF é um polímero termoplástico, semicristalino, com boas propriedades mecânicas e térmicas. Exibe ainda uma variedade de características elétricas dependendo da sua estrutura cristalina, exibe propriedades piezoelétricas. (DUBOIS, 1995) Por isso, PVDF apresenta grande potencial como matriz para a fabricação de compósitos poliméricos eletricamente condutores, CPECs. (LINARES, et al., 2014) (SHARMA, et al., 2014) (RAM, RAHAMAN, & KHASTGIR, 2015) (DENG, et al., 2016)

Desta forma, este trabalho propõe o desenvolvimento de CPECs com propriedades de barreira contra interferência eletromagnética devido a incorporação de várias concentrações de NTC, NF ou GnP, com e sem adição de líquido iônico [BMIM][Otf].

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Produzir compósitos condutores de eletricidade a base de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) com aditivos carbonáceos para aplicações de blindagem contra interferência eletromagnética.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da incorporação de diferentes tipos e quantidades de aditivos carbonáceos, tais como, nanotubos de carbono (NTC), negro de fumo (NF) e nanoplaquetas de grafeno (GnP) na estrutura e propriedades dos compósitos de PVDF;
- Investigar o efeito da adição de líquido iônico na microestrutura e propriedades dos compósitos de PVDF comparando diferentes aditivos carbonáceos;
- Avaliar a viabilidade dos compósitos condutores desenvolvidos para aplicações de blindagem contra interferência eletromagnética.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA (EMI)

A interferência eletromagnética (EMI, do inglês “electromagnetic interference”) é uma perturbação que bloqueia, destrói ou interfere no desempenho operacional de um circuito eletrônico, por exemplo, devido a indução eletromagnética ou a radiação eletromagnética emitida por uma fonte externa. (BELOV, SMOLSKIY & KOCHMASOV, 2012)

Os sistemas de comunicação operam em uma ampla faixa de frequência abrangendo várias bandas do espectro eletromagnético, sendo que cada uma delas é utilizada dependendo da aplicação. A banda L (1-2 GHz) é utilizada para satélites de órbita terrestre baixa e sistemas wireless, por exemplo. A banda S (2-4 GHz) é muito utilizada em sistemas multimídia, como celulares e televisores, a banda C (4-5,8 GHz) é aplicada para sistemas de comunicação de longa distância, como em dispositivos Wi-Fi. A banda X (8-12 GHz) é geralmente utilizada em sistemas de monitoramento do tráfego aéreo, das mudanças climáticas e defesa nacional. Finalmente, a banda Ku (12-18 GHz) é utilizada em sistemas de estação terrestre de comunicação bidirecional via satélite (VSAT). (BELOV, SMOLSKIY & KOCHMASOV, 2012) (KUMAR, VISHNUPRIYA, JOSHI, DATAR, & PATRO, 2015)

Historicamente, a preocupação com EMI surgiu basicamente pelo avanço dos produtos militares, nos anos 1930 e desde então muitos estudos são realizados para desenvolver materiais capazes de atuar como barreira. (TONG, 2009) Para que a interferência eletromagnética, particularmente na radiofrequência, RF, (3 kHz a 300 GHz) não danifique equipamentos ou até mesmo afete a saúde dos seres vivos, a melhor solução é projetar sistemas protegidos contra esta radiação. (GEETHA, 2009). De forma geral, uma barreira contra EMI é obtida pela utilização de materiais condutores de eletricidade ou magnéticos capazes de prevenir a propagação de ondas eletromagnéticas de uma região para outra. (THOMASSIN, 2013)

A blindagem contra interferência eletromagnética ocorre através de mecanismos de absorção e/ou reflexão, sendo que a reflexão múltipla ainda pode ocorrer no interior do material. Para que o mecanismo de atenuação seja por reflexão, as ondas incidentes devem interagir com o material a partir da mobilidade das cargas elétricas (elétrons); e portanto, depende principalmente da condutividade elétrica do material. Por outro lado, o mecanismo de absorção depende tanto das propriedades eletromagnéticas, pois é necessário que o material apresente portadores

de carga (elétron/ buraco) ou dipolos elétricos e magnéticos capazes de interagir com o campo EM. O mecanismo de perda por absorção também depende da espessura da amostra. (GEETHA, 2009) (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2016)

Atualmente folhas metálicas, principalmente compostas de alumínio, são os materiais mais utilizados para estas aplicações. Devido ao elevado valor de condutividade elétrica dos metais ( $\sim 10^6$  S.cm<sup>-1</sup>), o mecanismo de blindagem ocorre principalmente por reflexão, a conhecida gaiola de Faraday. (THOMASSIN, 2013) Porém, esta solução apresenta baixa flexibilidade mecânica, alta densidade, propensão a corrosão, além de não ter a capacidade de eliminar a poluição eletromagnética, protegendo somente o sistema que possui o “escudo”. (TONG, 2009) Neste contexto, sistemas baseados em compósitos poliméricos condutores de eletricidade são considerados estratégias versáteis para atuar em aplicações de blindagem contra EMI, devido a baixa densidade, baixo custo efetivo em larga escala, resistência à corrosão, flexibilidade e facilidade de processamento, e principalmente pela capacidade em absorver as ondas eletromagnéticas de maneira mais eficiente quando comparado aos materiais metálicos. (THOMASSIN, 2013) (RAWAL, BRANTLEY, & KARABUDAK, 2013) (AL-SALEH M. H., 2016)

Compósitos poliméricos condutores são materiais compostos basicamente por duas fases. Uma é formada pela matriz polimérica, que é praticamente transparente às ondas eletromagnéticas, e outra fase dispersa constituída por partículas condutoras. As partículas condutoras induzem a dissipação da energia no material pela absorção das ondas eletromagnéticas, limitando a reflexão na superfície do material. (THOMASSIN, 2013)

## 2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE (CPCs)

As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos são determinadas pela quantidade de aditivo condutor, tamanho e forma das partículas, assim como da técnica de processamento. (KUESTER, BARRA, FERREIRA JR., SOARES, & DEMARQUETTE, 2016) (LU, et al., 2017) (AMELI, JUNG, & PARK, 2013) (SACHDEV, SHARMA, TOMAR, GUPTA, & TANDON, 2016)

Quando uma concentração crítica do aditivo condutor, conhecida como limiar de percolação elétrico ( $p_c$ ), é incorporada na matriz polimérica, ocorre o aumento abrupto da condutividade elétrica do compósito. (YANG, GUPTA, & DUDLEY, 2007) Portanto, a

condutividade elétrica neste compósitos baseia-se na formação de uma rede capaz de portar cargas na matriz do polímero isolante. (KUESTER, BARRA, FERREIRA JR., SOARES, & DEMARQUETTE, 2016)

O limiar de percolação elétrico depende da estrutura e propriedade da matriz polimérica; da geometria, área de superfície e condutividade elétrica intrínseca do aditivo, assim como das interações entre matriz-aditivo (dispersão e distribuição) e aditivo-aditivo (aglomeração). (KUESTER, et al., 2015)

A medida que a concentração do aditivo aumenta, um maior número de contatos entre as partículas condutoras é formado, tendo como consequência uma maior condutividade elétrica. Porém quando a concentração está muito acima do limiar de percolação, há muitos caminhos condutores e a interação interfacial torna-se menos importante para a melhora da condutividade elétrica. (YANG, GUPTA, & DUDLEY, 2007) Portanto, para produzir compósitos com maiores valores de condutividade elétrica e com a mínima concentração necessária de aditivos, a fim de reduzir custos, evitar problemas de processamento e consequente redução de propriedades, é necessário reduzir o limiar de percolação elétrico no compósito. (YANG, GUPTA, & DUDLEY, 2007) A redução de  $pc$  é possível pelo uso de aditivos nanoestruturados devido a alta razão de aspecto e condutividade intrínseca de suas partículas. (KUESTER, et al., 2015) (AL-SALEH M. H., 2015) (ARENHART, 2012) (THOMASSIN, 2013)

Considerando então, que um aditivo condutor incorporado a um polímero isolante, pode conferir diferentes valores de condutividade elétrica (YU, ZHANG, WU, WANG, & DENG, 2017), diversas aplicações podem ser vislumbradas (ZHANG, et al., 2016), incluindo a atenuação de ondas eletromagnéticas. Uma vez que a eficiência na blindagem (SE, do inglês “shielding effectiveness”) do compósito também depende dos aditivos condutores e da sua dispersão na matriz (YANG, GUPTA, & DUDLEY, 2007), partículas em escala nanométrica tem sido amplamente estudadas, embora ainda não tenham interpretações teóricas da relação entre conectividade das partículas, condutividade elétrica e eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE). (AL-SALEH & SUNDARARAJ, 2009) Além disso, aditivos condutores nanoestruturados baseados no carbono, como nanotubos de carbono, grafeno e negro de carbono, apresentam a vantagem em relação aos aditivos baseados em metais, pela mesma tendência em substituir os materiais metálicos pelos poliméricos (menor densidade e maior resistência a corrosão). (YANG, GUPTA, & DUDLEY, 2007) (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013) (BHATTACHARYA,

2016) Portanto, para obter compósitos com alta eficiência de blindagem estratégias como a utilização de aditivos com diferentes morfologias combinados ou não têm sido exploradas. (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013) (SHARMA, GUPTA, TANDON, & SACHDEV, 2016) (KUESTER, DEMARQUETTE, FERREIRA JR., SOARES, & BARRA, 2017) (MERLINI, et al., 2017)

Além disso, também são alvos de estudo a formação de estruturas intercaladas de filmes nanoestruturados (SONG, 2014) (PANDE, et al., 2009), a utilização de blendas poliméricas (SOARES, TOUCHALEAUME, CALHEIROS, & BARRA, 2015) e o uso de polímeros intrinsecamente condutores (MERLINI, et al., 2015) (RAMOA S. D., 2015).

### **2.2.1 Aditivos carbonáceos**

Nanotubos de carbono (NTC) são materiais derivados do carbono e dependendo do processo de fabricação pode apresentar única parede (*single-walled carbon nanotubes – SWCNT*) ou múltiplas paredes (*multiwalled carbon nanotubes – MWCNT*) (VIDU, et al., 2014). São semicondutores, unidimensionais (1D), apresentam alta resistência mecânica (BHATTACHARYA, 2016), condutividade elétrica e térmica variável (THOSTENSON, REN, & CHOU, 2001), e baixa densidade. (THOSTENSON, REN, & CHOU, 2001) (ZHANG, et al., 2016). Apresentam alta razão de aspecto (> 1000), formato cilíndrico, e embora ainda existam problemas de dispersão e incorporação em matrizes poliméricas (MA, SIDDIQUI, MAROM, & KIM, 2010), pequenas concentrações de NTC (< 1 %m, dependendo da matriz) são necessárias para que o limiar de percolação elétrico no compósito seja atingido. (KUESTER, et al., 2015) (MERLINI, et al., 2017) (YU, ZHANG, WU, WANG, & DENG, 2017) (KUESTER, BARRA, FERREIRA JR., SOARES, & DEMARQUETTE, 2016), (LU, et al., 2017)

Devido às suas propriedades, os NTC têm encontrado várias aplicações em eletrônica, sensores e, especialmente, compósitos para uso em produtos de consumo, e indústrias automotivas e aeroespacial. (POURZAHEDI, ZHAI, ISAACS, & ECKELMAN, 2017) Uma comparação das tecnologia atuais para EMI apontou que nanotubos de carbono incorporados em matriz polimérica tem potencial para substituir as convencionais folhas de alumínio utilizadas comercialmente como material de blindagem em motores de aeronaves espaciais (RAWAL, BRANTLEY, & KARABUDAK, 2013).

Assim como NTC, nanoplaquetas de grafeno (GnP) oferecem uma combinação única de módulo de elasticidade, condutividade térmica e elétrica podendo ser uma boa alternativa para substituição de NTC. (RAWAL, BRANTLEY, & KARABUDAK, 2013) (ANSARI & GIANNELIS, 2009) GnP são placas de grafeno obtidos através da esfoliação do grafite natural, com espessuras que podem variar de 0,34 a 100 nm. É considerado como uma alternativa de baixo custo para a produção de compósitos poliméricos condutores. (SENGUPTA, BHATTACHARYA, BANDYOPADHYAY, & BHOWMICK, 2011). Apesar disso, análises comparativas encontradas na literatura demonstram que são necessárias concentrações 3 vezes maiores de GnP para que os valores de EMI SE sejam comparáveis aos compósitos contendo NTC. (AL-SALEH M. H., 2016)

Como outra alternativa de menor custo para ser utilizado como aditivo condutor na produção de CPECs, encontra-se o negro de carbono, mais conhecido como negro de fumo (NF). O NF foi um dos primeiros aditivos a serem estudados, porém a sua utilização como material condutor só evoluiu após a melhoria dos processos para sua de produção e obtenção. (WANG, et al., 2003). Consequentemente, nas últimas décadas houve um aumento nas publicações utilizando NF condutor para a produção de compósitos poliméricos. (CHUNG, 2004) (SÁNCHEZ-GOLZÁLES, 2005) (MERLINI, et al., 2017) O NF é uma forma amorfa do carbono, com estrutura similar ao grafite desordenado. (WANG, et al., 2003). Obtido pela decomposição térmica de hidrocarbonetos aromáticos, pode se apresentar como uma partícula esférica tridimensional (3D) com diâmetro de 10 a 100 nm dependendo do processo de obtenção. (SÁNCHEZ-GOLZÁLES, 2005) O tamanho e a forma do agregado de NF determinam sua classificação estrutural, sendo de alta estrutura quando os agregados são longos, e de baixa estrutura para agregados com menos ramificações e menos partículas. Estruturas irregulares e maiores permitem que os agregados formem redes condutivas com menor teor de aditivo, uma vez que sua condutividade elétrica aumenta, com a redução da densidade. (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013)

Neste contexto, para que se obtenha propriedades desejáveis nos compósitos é necessário que ocorra um efeito sinérgico entre os componentes da formulação. (ZHANG, et al., 2015) (WU, et al., 2016) (SHARMA, GUPTA, TANDON, & SACHDEV, 2016) (KUESTER, DEMARQUETTE, FERREIRA JR., SOARES, & BARRA, 2017) (CHE, WU, LIN, WANG, & FU, 2017) Um dos fatores amplamente discutido na literatura é a dispersão e distribuição dos aditivos na matriz polimérica. A dispersão e distribuição dos aditivos na matriz de polímero isolante

tende a facilitar a formação de uma rede condutora (COELHO P. H., 2014), e consequentemente irá contribuir para o aumento de SE. Porém, uma das principais dificuldades em produzir compósitos com aditivos nanoestruturados é obter uma dispersão homogênea, uma vez que nanopartículas tendem a coalescer em aglomerados macroscópicos, podendo impactar nas propriedades finais do compósito. (PAUL & ROBESON, 2008). Por isso, estratégias como funcionalização do aditivo (ANSARI & GIANNELIS, 2009), dispersão em solução (ZHAO, ZHENG, YU, & LONG, 2009) (RAM, RAHAMAN, & KHASTGIR, 2015) e esfoliação mecânica (DENG, et al., 2016), são utilizadas para melhorar a dispersão dos aditivos na matriz polimérica. Dentre estas possibilidades, vislumbra-se o uso de líquido iônico para atuar como dispersante e compatibilizante na matriz polimérica. (SOARES, RIANY, SILVA, BARRA, & LIVI, 2016)

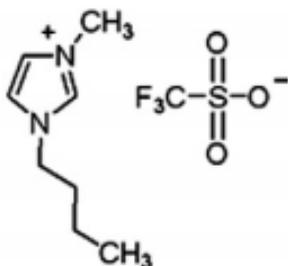
### 2.3 LÍQUIDO IÔNICO (LI)

O Líquido iônico (LI) é um sal orgânico líquido a temperatura ambiente e suas propriedades físico-químicas dependem da estrutura do seu cátion e ânion. A maioria dos LIs são não-voláteis, não-inflamáveis e compatíveis com muitos materiais orgânicos e inorgânicos. São também considerados alternativas “verdes” para solventes convencionais. (EARLE, McCORMAC, & SEDDON, 1999) (SHAMSIPUR, BEIGI, TEYMOURI, & IRANDOUST., 2010) Apresentam alta estabilidade térmica, pois são líquidos em uma ampla faixa de temperatura (de aproximadamente 20 até 200 °C), além de alta condutividade elétrica e potencial eletroquímico. (MAKINO, KANAKUBO, & URAGAMI, 2015)

Devido a estas características, LIs receberam maior atenção vislumbrando uma ampla variedade de aplicações. Dentre os comerciais, o trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM][Otf] (Figura 1), é um dos LIs mais utilizados por ser aprótico e neutro (estável em água). (SHAMSIPUR, BEIGI, TEYMOURI, & IRANDOUST., 2010)

O [BMIM][Otf] apresenta temperatura de fusão em 17 °C e temperatura de degradação em 409 °C. A condutividade iônica, medida a 20 °C, é de  $3,7 \times 10^{-3} \text{ } \sigma / \text{S cm}^{-1}$ . (FERNICOLA, SCROSATI, & OHNO, 2006) Muito utilizado como catalisador em reações de Diels-Alder (síntese de compostos cíclicos), em substituição ao uso da mistura de perclorato de lítio e dietil éter (LPDE) que é explosiva e apresenta menor seletividade. (EARLE, McCORMAC, & SEDDON, 1999)

Figura 01. Estrutura molecular do [BMIM][Otf].



Fonte: SHAMSIPUR, BEIGI, TEYMOURI, & IRANDOUST (2010).

Devido a sua estabilidade eletroquímica combinada com a alta condutividade, os LIs são muito estudados, para aplicações em eletroquímica como eletrólitos em baterias de lítio, células combustíveis, e supercapacitores. (FERNICOLA, SCROSATI, & OHNO, 2006) (McNICHOLAS, et al., 2017) Para estas aplicações, são desenvolvidos misturas de LI com polímeros, devido a maior facilidade de processamento e flexibilidade. (LEWANDOWSKI & SWIDERSKA, 2004). Os polímeros fluorados como o poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) (PVDF-HFP) e o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), são os mais utilizados para sua mistura, pois apresentam boa compatibilidade e miscibilidade. (MALIS, MAZÚR, SCHAUER, PAIDAR, & BOUZEK, 2013) Dentre as possíveis aplicações para estes materiais, já foram realizados estudos de PVDF com [BMIM][Otf] para obtenção de membranas absorvedoras de gases (MAKINO, KANAKUBO, & URAGAMI, 2015), síntese de nanopartículas metálicas fluoradas (SCHUTTE, et al., 2017), e como eletrólito para baterias impressas por manufatura aditiva. (WISLOW, 2013) (KIM, 2015). Até o momento não foi encontrada a sua mistura para obtenção de material absorvedor de ondas eletromagnéticas.

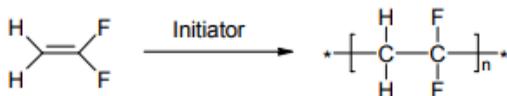
## 2.4 POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, é um polímero semicristalino com unidades de repetição  $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ . Apresenta boas propriedades mecânicas e boa resistência química, sendo solúvel em solventes comuns como N,N-dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). (KANG & CAO, 2014) Tem ampla estabilidade térmica ( $T_g = -35\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_m = 171\text{ }^\circ\text{C}$ ) e boa resistência ao envelhecimento.

(FELDMAN & BARBALATA, 1996) É um fluoropolímero comercial e o segundo mais vendido atrás somente do PTFE. (GARDINER, 2015)

Produzido pela polimerização radicalar do monômero fluoreto de vinilideno (Figura 02) que pode ser por suspensão ou emulsão. Polimerizações por suspensão produzem PVDFs com muitas estruturas cabeça-cauda ou seja, com poucos defeitos, o que resulta em maior cristalinidade, temperatura de fusão e melhores propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. (TENG, 2012)

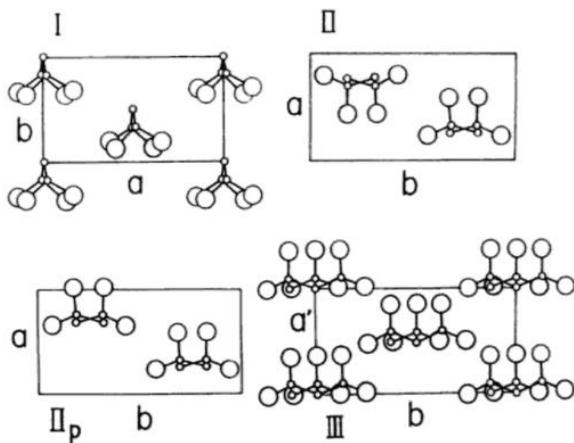
Figura 02. Polimerização do fluoreto de vinilideno.



Fonte: TENG (2012)

A sua estrutura química apresenta tanto flexibilidade (devido ao grupo  $-\text{CH}_2$ , cabeça) como limitações estereoquímicas (devido ao grupo  $-\text{CF}_2$ , cauda). Por isso, o PVDF pode se apresentar com diferentes estruturas cristalinas, que alteram dependendo do método de preparação. São conhecidas quatro conformações moleculares do PVDF:  $\beta$  (I),  $\alpha$  (II),  $\gamma$  (III),  $\delta$  (IV ou  $\text{II}_p$  – forma polarizada de II), conforme apresentado na Figura 03. (DUBOIS, 1995)

Figura 03. Estruturas cristalinas das quatro conformações de PVDF.



Fonte: DUBOIS (1995)

Dependendo da forma cristalina, o PVDF exibe uma variedade de características elétricas como piezoeletricidade<sup>1</sup>, o maior entre os polímeros sintéticos; piroeletricidade<sup>2</sup> e ferroeletricidade<sup>3</sup>. A fase cristalina  $\beta$  (I) é de maior interesse pois apresenta o maior momento dipolo por célula unitária e exibe ferroeletricidade. (DUBOIS, 1995) Sendo assim, devido principalmente as suas propriedades dielétricas, o PVDF apresenta grande potencial como matriz para fabricação de compósitos condutores. (LINARES, et al., 2014) (SHARMA, et al., 2014) (RAM, RAHAMAN, & KHASTGIR, 2015) (DENG, et al., 2016)

---

<sup>1</sup>Capacidade de gerar energia elétrica quando submetido a um estresse mecânico e se deforma quando um campo elétrico é aplicado. <sup>2</sup>Alteração reversível na polarização da molécula com temperatura. <sup>3</sup>Alteração da direção da polarização na célula unitária pela aplicação de um campo elétrico (DUBOIS, 1995).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para a obtenção dos compósitos condutores de eletricidade com matriz de poli (fluoreto de vinilideno) e aditivos carbonáceas foram utilizados os materiais descritos na Tabela 1.

Todos os materiais, exceto o líquido iônico, foram previamente secos em estufa a 60 °C por 24 horas.

Tabela 1 - Materiais utilizados no desenvolvimento dos compósitos

Material	Fabricante	Nome comercial	Características
Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)	Solvay	Solef ® 11010/1001	Temperatura de fusão: 160 °C Transição vítrea: -35 °C Densidade: 1,78 g cm <sup>-3</sup> Resistividade Volumétrica: >1,0x10 <sup>14</sup> ohms.cm
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC)	Nanocyl	Nanocyl TM NC 7000	Pureza: > 90 % Densidade: 2,15 g cm <sup>-3</sup> Condutividade elétrica: 1,3 ± 0,1 × 10 <sup>1</sup> S cm <sup>-1</sup> Área Superficial: 250-300 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Diâmetro médio: 9,5 nm Comprimento médio: 1,5 µm
Nanoplaquetas de grafite/grafeno (GnP)	XG Science	xGnP® Grade M	Pureza: > 99,5% Densidade: 2,2 g cm <sup>-3</sup> Condutividade elétrica: 3,4 ± 0,4 × 10 <sup>2</sup> S cm <sup>-1</sup> Área Superficial: 120-150 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Espessura média: 6-8 nm Comprimento médio: 5, 15 ou 20 µm
Negro de Fumo Condutor (NF)	Orion Engineered Carbons LLC	Printex ® XE-2B Beads	Pureza: > 99,9% Densidade: 1,93 g cm <sup>-3</sup> (20 °C) Condutividade elétrica: 2,1 S cm <sup>-1</sup> Área superficial: 1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Diâmetro médio: 30 nm
Líquido Iônico (LI) [BMIM][Otf]	Sigma-Aldrich	Trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio	Fórmula molecular: C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S Massa Molar: 288,29 g mol <sup>-1</sup> Temperatura de fusão: 17 °C Densidade: 1,292 g mL <sup>-1</sup> (20 °C) Condutividade iônica: 3,7 × 10 <sup>-3</sup> σ / S cm <sup>-1</sup>

Fonte: Dados fornecidos pelos fabricantes.

## 3.2 MÉTODOS

A metodologia do trabalho foi dividida em duas etapas. Primeiramente foram preparadas e fabricadas amostras dos compósitos a partir da mistura dos aditivos condutores e PVDF em reômetro de torque seguida pela moldagem por compressão. Foram realizadas caracterizações estruturais, reológicas, elétricas e de eficiência de blindagem contra a interferência eletromagnética das amostras obtidas. A segunda etapa desta dissertação consistiu em avaliar o efeito da adição de líquido iônico (LI) na microestrutura, propriedades reológicas e elétricas, assim como para a eficiência de blindagem eletromagnética dos compósitos contendo PVDF com concentrações pré-estabelecidas de NTC, NF e GnP e utilizando proporção fixa de LI em relação ao teor de aditivo adicionado.

### 3.2.1 Obtenção dos compósitos

Os compósitos de PVDF com diferentes tipos de aditivos carbonáceos tais como, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC), negro de fumo (NF) ou nanoplaquetas de grafeno (GnP)) foram obtidos em um reômetro de torque (misturador interno de laboratório) modelo Haake Rheomix série 600, marca Thermo Fisher Scientific, localizado no laboratório de materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis.

Na preparação dos compósitos, o PVDF foi adicionado na câmara de mistura do reômetro de torque e, após 2 min, as determinadas concentrações de cada aditivo foram incorporadas. As condições operacionais utilizadas para o processamento dos compósitos de matriz PVDF foram: i) velocidade nominal dos rotores: 60 rpm; ii) temperatura da parede da câmara: 210 °C; iii) massa da batelada: 50 g e iv) tempo de processamento: 15 min. As concentrações utilizadas para a preparação dos compósitos são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Compósitos obtidos na primeira etapa do trabalho.

Aditivo	Concentração (% m)	Identificação Compósito
NTC	0,5	PVDF/0,5NTC
	0,75	PVDF/0,75NTC
	1	PVDF/1NTC
	1,5	PVDF/1,5NTC
	1,75	PVDF/1,75NTC
	3	PVDF/3NTC
	5	PVDF/5NTC
	7	PVDF/7NTC
	10	PVDF/10NTC
	NF	1
3		PVDF/3NF
5		PVDF/5NF
7		PVDF/7NF
10		PVDF/10NF
15		PVDF/15NF
GnP	1	PVDF/1GnP
	3	PVDF/3GnP
	5	PVDF/5GnP
	7	PVDF/7GnP
	10	PVDF/10GnP
	15	PVDF/15GnP
	20	PVDF/20GnP

Fonte: A Autora.

### 3.2.1.1 Adição de líquido iônico

Com o objetivo de melhorar a dispersão e distribuição dos aditivos na matriz de PVDF foi adicionado o líquido iônico (LI) trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Otf]) nos compósitos em uma proporção de 1:5, aditivo:LI, em % de massa. (PEREIRA & SOARES, 2016). O líquido iônico (LI) [BMIM][Otf] foi incorporado ao aditivo carbonáceo a partir da mistura dos materiais em almofariz por 15 min, até a obtenção de uma pasta denominada como “aditivo não-covalentemente funcionalizado”. Para fins comparativos, foi adicionado somente o LI (5% m), na matriz de PVDF (95% m), seguindo o mesmo procedimento descrito para obtenção dos compósitos.

A Tabela 3 apresenta a composição dos sistemas obtidos com adição de líquido iônico.

Tabela 3 – Compósitos obtidos na segunda etapa do trabalho.

Aditivo/LI	Concentração (%m)		Identificação Compósito
	Aditivo	LI	
NTC/LI	0,5	2,5	PVDF/0,5NTC/LI
	1	5	PVDF/1NTC/LI
	3	15	PVDF/3NTC/LI
NF/LI	1,5	7,5	PVDF/1,5NF/LI
	3	15	PVDF/3NF/LI
	5	25	PVDF/5NF/LI
GnP/LI	1,5	7,5	PVDF/1,5GnP/LI
	3	15	PVDF/3GnP/LI
	5	25	PVDF/5GnP/LI

Fonte: A Autora.

### 3.2.2 Moldagem por Compressão

Após a obtenção dos compósitos, os corpos de prova foram fabricados pela moldagem por compressão utilizando uma termoprensa hidráulica BOVENAU, modelo P15 ST, localizada no Laboratório de polímeros e compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC - Florianópolis). As condições de moldagem foram: i) temperatura das placas: 210 °C; ii) tempo para amolecimento (0 MPa): 2 min; iii) tempo de compressão: 5 min e iv) pressão: ~ 100 MPa (2 Ton = 101,8 kgf/cm<sup>2</sup>). Para confecção dos corpos de prova foram utilizados moldes com especificações de largura e espessura adequados para cada ensaio de caracterização realizado.

### 3.2.3 Caracterizações estruturais

#### 3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)

A microestrutura dos aditivos condutores foi avaliada antes e após a adição de LI. Foram também realizadas análises microestruturais da região de fratura dos filmes fraturados criogenicamente. A microscopia eletrônica de varredura (do inglês “scanning electron microscope”, SEM) foi realizada em equipamento de alta resolução devido a formação de um campo elétrico que promove a emissão de elétrons, do inglês “field emission gun” (FEG). Foram obtidas imagens com resolução de 10 kV e aumentos de 2, 10 50 e 100 mil vezes. O equipamento JSM – 6390LV, marca JOEL, está localizado no Laboratório Central de Microscopia (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis.

### 3.2.3.2 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho, do inglês “Fourier transform infrared spectroscopy”, foi utilizada para identificação da estrutura química das ligações e dos grupos funcionais presentes em cada um dos compósitos com e sem líquido iônico. Também foi possível identificar as frações das fases  $\alpha$  ( $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\beta$  ( $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ ) presentes nas diferentes morfologias do PVDF, assumindo que a absorção no IR segue a lei de Lambert-Beer. Conforme apresentado na Equação 1, onde  $X$  é o grau de cristalinidade em cada fase e  $K$  é o coeficiente de absorção no respectivo comprimento de onda, considerando  $K_\beta = 7,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  e  $K_\alpha = 6,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . (SENCADAS, LANCEROS-MENDÉZ, GREGORIO FILHO, CHINAGLIA, & POUZADA, 2005)

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

Os espectros dos compósitos com e sem líquido iônico foram obtidos com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , após 32 varreduras na região de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ , em equipamento da marca Bruker, modelo Tensor 27, com dispositivo de reflexão atenuada (ATR, do inglês “attenuated total reflectance”), localizado no laboratório de materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis.

### 3.2.3.3 *Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho para verificar possíveis alterações na microestrutura dos aditivos após a adição de líquido iônico. Esta é uma técnica importante na caracterização de sistemas nano estruturados a base de carbono, devido ao forte efeito ressonante nestes materiais. As amostras dos aditivos na forma de pó foram comparadas com as pastas formadas após a homogeneização dos aditivos com o líquido iônico (aditivos não-covalentemente funcionalizados, item 3.2.1.1). Os espectros Raman foram obtidos na região de  $250$ - $3500 \text{ cm}^{-1}$ , após 3 acumulações, em equipamento marca Renishaw, modelo 2000, com laser de argônio para promover excitação com comprimento de onda de  $514,5 \text{ nm}$ . O foco do laser foi realizado através de um microscópio óptico acoplado, marca Leica, com lente de aumento em 20x. Para cada amostra três regiões distintas foram avaliadas.

### 3.2.3.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A análise térmica por DSC, do inglês “differential scanning calorimetry”, foi utilizada para avaliar as temperaturas de fusão, cristalização e grau de cristalinidade das amostras com e sem líquido iônico. Para calcular o grau de cristalinidade,  $\Delta X_c$  (%), a entalpia do pico de fusão ( $\Delta H_f$ ) é dividida pela entalpia de fusão do polímero caso ele fosse 100% cristalino, conforme apresentado na Equação 2. Sendo  $X_p$  a fração de PVDF no compósito e  $\Delta H_{100} = 103,40 \text{ J g}^{-1}$ . (SENCADAS, GREGORIO, & LANCEROS-MENDÉZ, 2006),

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \times X_p^{-1} \times 100 \quad (2)$$

Foram realizadas duas rampas de aquecimento e uma de resfriamento, de 30 a 220 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, com fluxo de 50 ml.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer, modelo DSC 6000, localizado no Laboratório de Engenharia Biomecânica do HU/UFSC (LEBm).

## 3.2.4 Propriedades reológicas

### 3.2.4.1 Reometria de torque

O reômetro de torque (item 3.2.1, Haake Rheomix série 600), fornece registros contínuos de torque (Z) em função do tempo (t). Z corresponde ao torque total fornecido para os dois rotores durante o processamento. (CANEDO & ALVES, 2015) A partir dos dados registrados de Z= Z (t) foi possível observar o mecanismo de dissipação de energia mecânica durante o processamento, complementando as informações sobre o comportamento reológico do material, principalmente em relação a viscosidade e limiar de percolação reológico.

### 3.2.4.2 Reometria oscilatória de placas paralelas

O comportamento reológico dos compósitos de PVDF foi analisado a partir dos dados do módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ), módulo complexo ( $G^*$ ), viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), ângulo de fase ( $\delta$ ), em função da frequência angular ( $\omega$ ) em rad.s<sup>-1</sup>, e da concentração volumétrica do aditivo (v). O limiar de percolação reológico, ou volume crítico ( $v_c$ ), foi calculado a partir do modelo clássico

de percolação, conforme Equação 3, utilizando os dados de  $G'$  em função da menor frequência analisada ( $0,63 \text{ rad.s}^{-1}$ ), variando o valor de  $v_c$  até obter a maior correlação linear dos dados.

$$G' = G'_0 (v - v_c)^t \quad (3)$$

As propriedades viscoelásticas lineares foram obtidas em reômetro com sistema de placas paralelas (diâmetro 40 mm) a  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob deformação oscilatória de 0,1 % em um intervalo de frequências de  $\sim 0,6$  a  $600 \text{ rad.s}^{-1}$  (0,1 a 100 Hz). As amostras dos compósitos descritos nas tabelas 4 e 5 foram moldadas com  $\sim 1$  mm de espessura (*gap*) para esta análise. Foi utilizado o equipamento Discovery HR-1, marca TA Instruments, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

### 3.2.5 Propriedades elétricas e eletromagnéticas

#### 3.2.5.1 Condutividade elétrica volumétrica

A condutividade elétrica volumétrica ( $\sigma$ ) dos compósitos foi determinada pelo método duas pontas (dispositivo Keithley 8009) para amostras mais resistivas ( $\sigma < 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ) e quatro pontas (dispositivo Keithley 6220) para as amostras com condutividade acima de  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ , conectados em um eletrômetro Keithley modelo 6517A. O limiar de percolação elétrico ( $p_c$ ), também foi calculado a partir do modelo clássico conforme apresentado na Equação 4, onde  $t$  é o expoente crítico e  $p$  e  $p_c$  variam com a concentração volumétrica de aditivo condutor.

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (4)$$

As medidas foram realizadas em triplicata, sendo que cada valor médio foi determinado em pelo menos dois pontos da amostra (filmes de  $\sim 0,3$  mm de espessura). O equipamento está localizado no Laboratório de Polímeros de Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis

#### 3.2.5.2 Blindagem eletromagnética

Para avaliar a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente e determinar o mecanismo principal de blindagem

eletromagnética nos compósitos condutores foi utilizado um guia de ondas (Figura 04), acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co, com radiação na faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz (banda X – micro-ondas).

Figura 04. Guia de ondas retangular localizado no IMA-UFRJ



Fonte: RAMOA S. D. (2015).

A amostra, com 2 mm de espessura, foi colocada no interior do guia de ondas e o analisador de rede faz a comparação do sinal aplicado à amostra com o sinal que sai da amostra (resposta). A partir destes dados é possível obter os parâmetros S que correspondem a energia refletida ( $S_{11}$  ou  $S_{22}$ ) e transmitida ( $S_{12}$  ou  $S_{21}$ ).

A eficiência de blindagem (EMI SE, do inglês “electromagnetic interference shielding efficiency”), foi quantificada utilizando a Equação 5, onde  $|S_{12}|$  representa a energia transmitida da porta 1 para a 2.

$$EMI SE (dB) = 10 \log_{10} \frac{1}{|S_{12}|^2} + 10 \log_{10} \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad (5)$$

Estas análises foram conduzidas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES TIPOS DE ADITIVOS CARBONÁCEOS NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

#### 4.1.1 Caracterização dos aditivos carbonáceos

Os espectros Raman das amostras dos aditivos condutores são apresentados na Figura 05. As estruturas baseadas no carbono apresentam características específicas de cada material na região entre 800 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro Raman para excitações no espectro visível (comprimento de onda = 514,5 nm). As principais bandas são a “G” (grafítico) e “D” (desordem) com picos em torno de 1580 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. (CASIRAGUI, 2005)

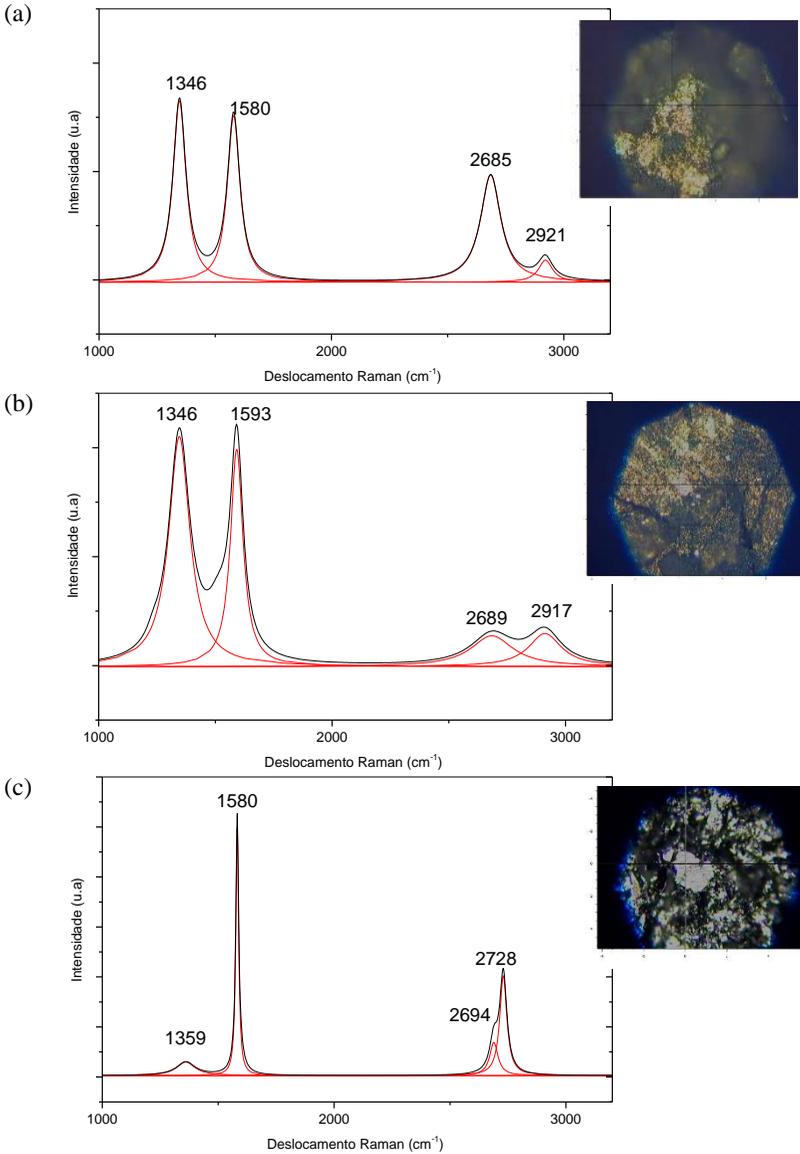
Para a caracterização avaliar as diferentes estruturas de carbono, foi utilizada a banda 2D (ou G’) com banda localizada próxima a 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda é proveniente do modo vibracional de segunda ordem da banda D e sua largura está relacionada com o nível de grafitação (desordem) dos materiais. (CASIRAGUI, 2005)

Outro parâmetro utilizado foi a intensidade (área integrada do pico) das bandas D e G, comumente chamadas de I(D) e I(G), cuja razão I(D)/I(G) proporciona uma estimativa do tamanho dos cristalitos ( $L_a$ ) de grafite (“clusters”), conforme Equação 6, onde 4,4 é o coeficiente utilizado para laser com 514,5 nm (PAWLYTA, ROUZAUD, & DUBER, 2015).

$$L_a = \frac{4,4}{I(D)/I(G)} \quad (6)$$

Observa-se na Figura 05-a que a intensidade e o formato das bandas G e D para os NTC são similares e por isso apresentam relação I(D)/I(G) mais próxima a 1. Por outro lado, NF (Figura 05-b) apresenta banda D mais intensa que a G, indicando maior nível de desordem, enquanto que a banda G para GnP (Figura 05-c) é muito mais intensa e predominante no espectro, evidenciando grande ordenamento na sua estrutura cristalina.

Figura 05. Espectro raman (esquerda) e imagem microscópica com aumento de 20x (direita) para os aditivo puros: (a) NTC; (b) NF e (c) GnP



Fonte: A autora.

Para um cristal de grafite perfeito (100%  $sp^2$ ) o espectro apresenta G bem definido, uma vez que esta banda está relacionada com as ligações do tipo  $sp^2$  (C=C). À medida que a estrutura se torna desordenada (amorfização) ocorrem mudanças nas posições e intensidades da banda D, relacionada com as ligações  $sp^2$  em anéis gráfiticos desordenados. (CASIRAGUI, 2005) Por isso, a banda D com baixa intensidade observada na Figura 05-c, sugere que existem poucas falhas presentes nas bordas das folhas de grafeno, mesmo após o processo de esfoliação. Outro indicativo de que a estrutura gráfitica se encontra na forma de um sólido cristalino ordenado, é a banda 2D que ocorre na forma de ombro em  $\sim 2694\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda, característica de materiais gráfiticos, perde sua forma de ombro com o aumento do nível de desordem no material. (CASIRAGUI, 2005)

Os valores de deslocamento Raman das bandas D, G, 2D e razão  $I(D)/I(G)$ , bem como tamanho dos cristalitos Com os resultados obtidos e descritos estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados espectroscopia Raman para os aditivos.

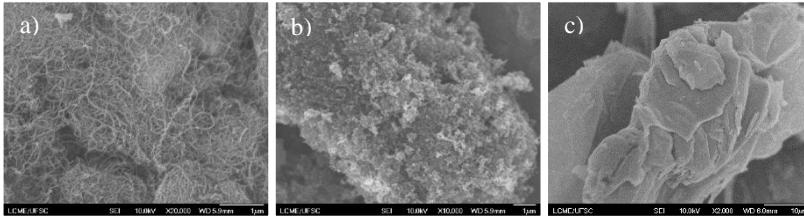
Aditivo	D	G	2D	D+G	$I(D)/I(G)$	La (nm)
NTC	$1346,17 \pm 0,38$	$1579,63 \pm 0,55$	$2685,35 \pm 0,35$	$2921,43 \pm 0,93$	$1,25 \pm 0,36$	3,52
NF	$1346,20 \pm 0,85$	$1592,95 \pm 2,19$	$2689,15 \pm 6,43$	$2917,35 \pm 7,99$	$1,87 \pm 0,23$	2,35
GnP	$1359,00 \pm 4,01$	$1580,70 \pm 2,96$	$2693,70 \pm 4,20$	$2728,37 \pm 3,37$	$0,53 \pm 0,23$	8,30

Fonte: A autora.

Nota-se que o tamanho dos cristalitos ( $La$ ) seguem a seguinte ordem:  $GnP > NTC > NF$ . Conforme os dados fornecidos pelos fabricantes de tamanho medio de partícula, o diâmetro médio do NF é de 30 nm, para NTC a razão de aspecto (diâmetro  $\sim 9,5$  nm e comprimento  $\sim 1500$  nm) é de aproximadamente 14.250 nm; enquanto o GnP possui razão de aspecto entre 30.000 a 160.000 nm, uma vez que a espessura pode variar de 6 a 8 nm e o comprimento de 5 a 20 $\mu$ . Portanto os dados de  $La$  foram utilizados para comparar as dimensões das partículas deste estudo.

A microestrutura dos aditivos, foi ainda avaliada pelas imagens obtidas por FEG-SEM, representadas na Figura 06. Nota-se que a estrutura de NTC e NF apresenta-se de forma aleatória, enquanto GnP apresenta um empilhamento organizado das lâminas de grafeno. Fato que corrobora com os dados obtidos por espectroscopia Raman.

Figura 06. FEG-SEM dos aditivo em pó: a) NTC, b) NF e c) GnP.



Fonte: A autora

Sabe-se que as propriedades eletromagnéticas de aditivos nanoestruturados baseadas no carbono estão associadas principalmente ao número de defeitos presentes nas suas estruturas. Quanto mais imperfeições, mais facilitado é o transporte de cargas elétricas na estrutura. (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013) (KUMAR & KAUR, 2018)

## 4.1.2 Propriedades reológicas dos compósitos

### 4.1.2.1 Reometria de torque

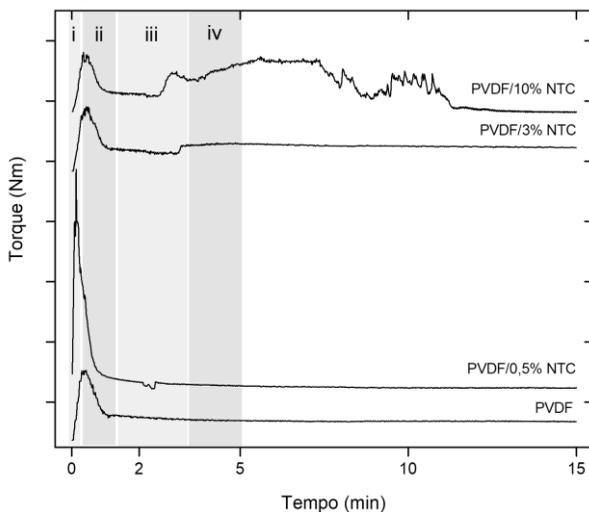
A Figura 07 apresenta a curva de torque em função do tempo,  $Z=Z(t)$ , para três composições de PVDF/NTC com o objetivo de ilustrar os mecanismos de dissipação de energia mecânica durante a obtenção dos compósitos, conforme apresentado na seção 3.2.1 e 3.2.4.1.

O mecanismo de dissipação de energia pode ser dividido em quatro etapas: i) deformação elástica das partículas sólidas com torque próximo a zero; ii) dissipação de energia pela deformação plástica das partículas poliméricas devido as tensões de cisalhamento, ocasionando aumento do torque; iii) o polímero semicristalino funde e a dissipação de energia ocorre pelo atrito viscoso provocando a redução do torque. O torque se mantém constante e o processo atinge a última etapa (iv). Nesta etapa, o mecanismo dominante é a dissipação viscosa (estabilização e ocorre o escoamento do fundido. (CANEDO & ALVES, 2015)

Nota-se ainda, que após a adição do aditivo, após 2 min, ocorre uma queda no torque para 0,5% de NTC, provavelmente devido liberação do pistão. Porém com o aumento da concentração de aditivo, o torque (após a etapa iii) aumenta até um limite em que a estabilização da mistura não é atingida (etapa iv), conforme observado para PVDF/10%NTC. O aumento do torque ocorre devido ao atrito entre os sólidos (partícula-polímero e partícula-parede da câmara de

processamento). (CANEDO & ALVES, 2015) Neste caso, para que a homogeneização da mistura é necessário fornecer mais energia mecânica, uma vez que quanto maior o número de partículas maior a força de atrito gerada.

Figura 07. Ilustração do mecanismo de dissipação de energia durante a obtenção dos compósitos de PVDF.

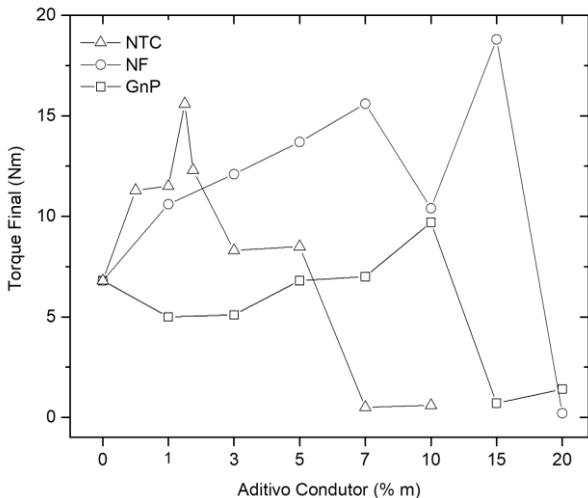


Fonte: A autora.

Comparando os compósitos de PVDF com diferentes aditivos, observa-se que com 7 e 10% de NTC, 15% NF e com 15 e 20% de GnP, o torque não estabiliza após a adição do aditivo, evidenciando o aumento na viscosidade do fundido devido ao menor escoamento. Os gráficos de Z versus t para cada tipo de aditivo é apresentado no Apêndice A.

O aumento na concentração do aditivo também provoca um aumento do torque final (após 15 minutos), considerando o valor para o polímero “puro” igual a 6,8 Nm, utilizando NTC o torque varia de 16 a 8,5 Nm, com NF a variação foi de 10 a 19 Nm, e para GnP a variação ocorreu entre 5 e 10 Nm. Para as misturas que não estabilizam o torque na etapa IV, o valor final é próximo a zero, conforme apresentado na Figura 08.

Figura 08. Torque final da mistura em função da concentração de aditivo.



Fonte: A autora.

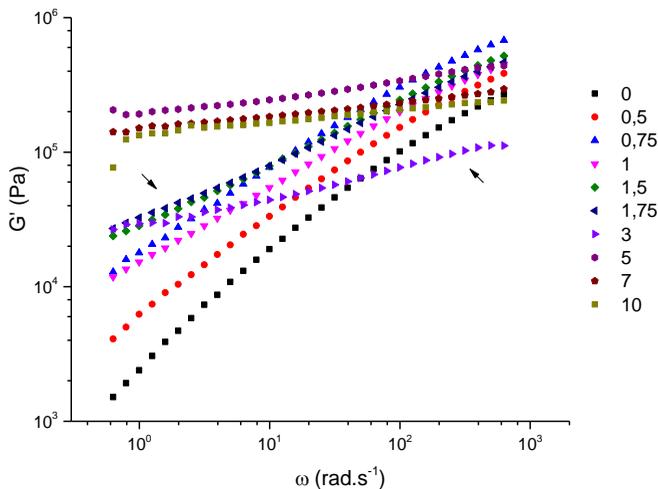
Nota-se que a mistura de PVDF com os aditivos apresentam diferentes comportamentos em relação ao torque final. A incorporação de até 1,5% m de NTC induz um aumento gradual do torque final. Após este valor, o torque diminui até atingir valores de 8 Nm, próximo ao da matriz (6,8 Nm). Por outro lado, a adição de NF na matriz de PVDF resulta no aumento do torque final de até 7% m, sendo que com 15% m de NF, o torque atinge um limite máximo de 19 Nm. Entretanto, para quantidades inferiores à 5% m de GnP, a adição do GnP na matriz de PVDF contribui para a diminuição do torque final. Este comportamento indica que o GnP está atuando como lubrificante. Acima dessa concentração, o torque aumenta gradativamente de 6,8 a 10 Nm. A partir destes resultados, pode-se inferir que o limiar de percolação reológico está próximo das concentrações de 3, 7 e 10 % m para NTC, NF e GnP, respectivamente.

#### 4.1.2.2 Reometria oscilatória de placas paralelas

As Figuras 09 a 11 apresentam a relação do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em dependência da frequência angular ( $\omega$ ) para cada um dos compósitos. Para os sistemas PVDF/NTC (Figura 09) e PVDF/NF (Figura 10),  $G'$  aumentam conforme o acréscimo na frequência. Porém, quando o aumento da concentração é observado, nota-se que em determinado ponto a propriedade torna-se menos dependente da

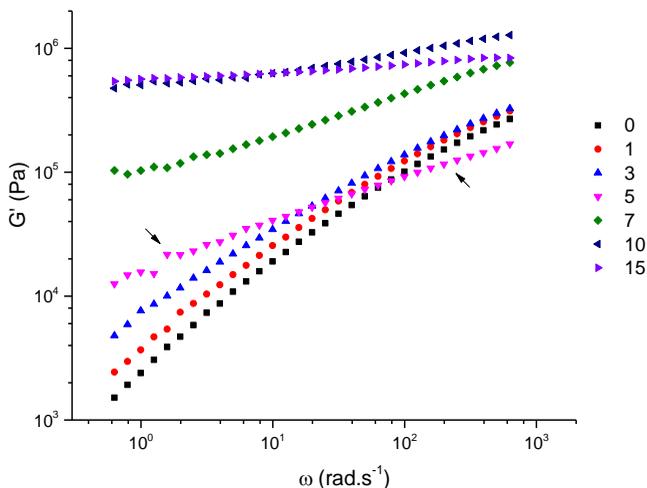
frequência, sendo que para concentrações acima de 3 %m de NTC e 5% m de NF,  $G'$  é praticamente linear em relação a  $\omega$ , mostrando que os compósitos passam se comportar como pseudo-sólido (gel).

Figura 09. Módulo de armazenamento em função da frequência angular de PVDF/NTC com diferentes concentrações de NTC.



Fonte: A autora.

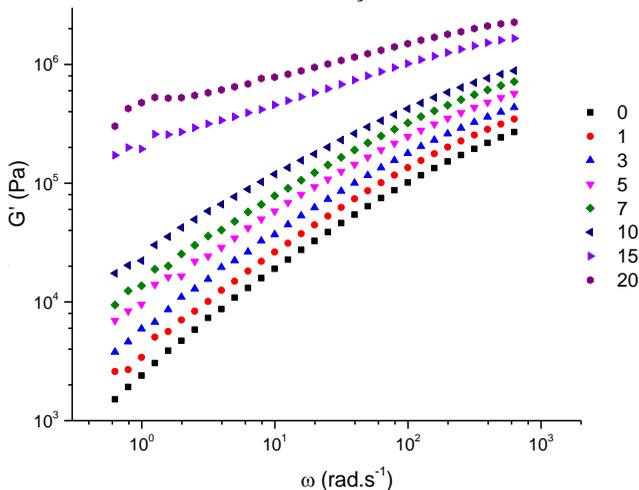
Figura 10. Módulo de armazenamento em função da frequência angular de PVDF/NF com diferentes concentrações de NF.



Fonte: A autora.

O mesmo comportamento não é observado no sistema com nanoplaquetas de grafeno (Figura 11).  $G'$  manteve-se dependente da frequência mesmo com o aumento da concentração de GnP, indicando um comportamento de líquido em toda a faixa de frequência avaliada (0,628 a 628  $\text{rad s}^{-1}$ ). (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2018)

Figura 11. Módulo de armazenamento em função da frequência angular de PVDF/GnP com diferentes concentrações de GnP.



Fonte: A autora.

Com o intuito de avaliar a influência do tipo de aditivo incorporado nas propriedades reológicas da matriz foi determinado o limiar de percolação de cada compósito. O limiar de percolação das misturas foi calculado por quatro diferentes métodos:

- Lei das potências ou teoria clássica de percolação.
- Método Winter-Chambon: o limiar de percolação reológico é considerado o ponto de gel (transição sólido-líquido), determinado a partir do gráfico de  $G''/G'$  ( $\tan \delta$ ) em diferentes frequências versus a concentração de aditivo. (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2018)
- Gráfico de Van Gorp-Palmen: relaciona o valor do módulo complexo ( $G^*$ ) com o ângulo de fase ( $\delta$ ), sob diferentes concentrações de aditivo. (ABDEL-GOAD, POTSCHEKE,

ZHOU, MARK, & HEINRICH, 2007) (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2018)

- Gráfico de Cole-Cole modificado: a relação do módulo de perda e de armazenamento ( $G''$  versus  $G'$ ), em baixa frequência específica e diferentes composições. (ABDEL-GOAD, POTSCHEKE, ZHOU, MARK, & HEINRICH, 2007)

A Tabela 5 apresenta o resumo dos dados do limiar de percolação reológico determinados pelos diferentes métodos.

Tabela 5 - Limiar de percolação reológicos dos compósitos de PVDF.

Parâmetro elétrico e reológico	NTC	NF	GnP
Lei das potências para $G'$ e $G''/G'$	0,43 %m (0,20 % vol)	1,00 %m (0,52 % vol)	1,00 %m (0,46 % vol)
Método Winter-Chambon	1,75 %m	3 %m	3 %m
Gráfico Van Gorp-Palmen	$>1,75 < 3$ %m	$> 5 < 7$ %m	$\sim 15$ %m
Gráfico Cole-Cole modificado	$> 3$ %m	$> 7$ %m	$\sim 15$ %m

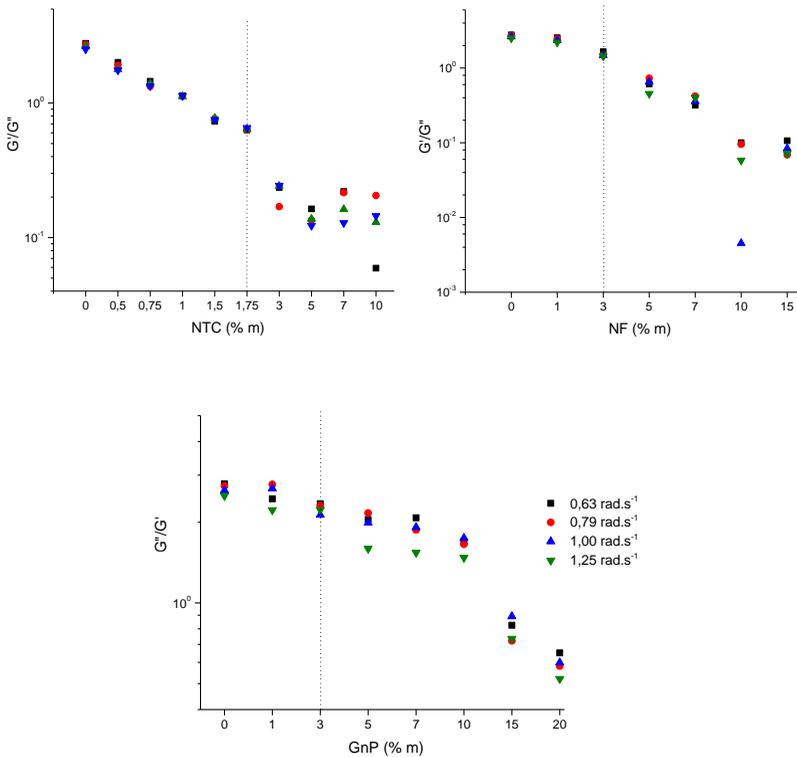
Fonte: A autora.

A partir destes resultados acredita-se que o método Winter-Chambon é que mais se aproxima de um sistema ideal como calculado pela lei das potências, pois ao observar a Figura 12, nota-se que ocorre uma mudança substancial no comportamento reológico em baixas frequências, à medida que o teor de aditivo aumenta. Em determinado ponto, a resposta do fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) deixa de ser linear com a frequência, o que indica uma mudança do comportamento líquido para predominantemente sólido.

A Figura 13 apresenta os gráficos de Van Gorp-Palmen obtidos para os compósitos. Observa-se em determinado ponto (limiar de percolação reológico) o ângulo de fase ( $\delta$ ) decresce com o aumento do módulo complexo ( $G^*$ ), devido ao desenvolvimento de uma estrutura mais rígida. Quanto menor  $\delta$ , mais próximo do comportamento de um pseudo-sólido. Com a adição de 10% m de NTC, o ângulo de fase do PVDF que é  $70^\circ$ , reduz para  $3,4^\circ$ . Comparativamente, utilizando 10 %m de NF  $\delta$  é igual a  $5,7^\circ$ . Porém, quando 10 %m de GnP são adicionados, o  $\delta$  é de  $59,5^\circ$ , e mesmo com a adição máxima de 20 %m de GnP o ângulo não ultrapassa  $30^\circ$ . Por isso, conclui-se que os compósitos de PVDF/GnP apresentam comportamento de pseudo-líquido mesmo com o aumento da concentração de aditivo. Resultado condizente com outro estudo em que o ângulo de fase foi de aproximadamente  $30^\circ$  para 15% GnP em matriz de poli (ácido láctico). (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, &

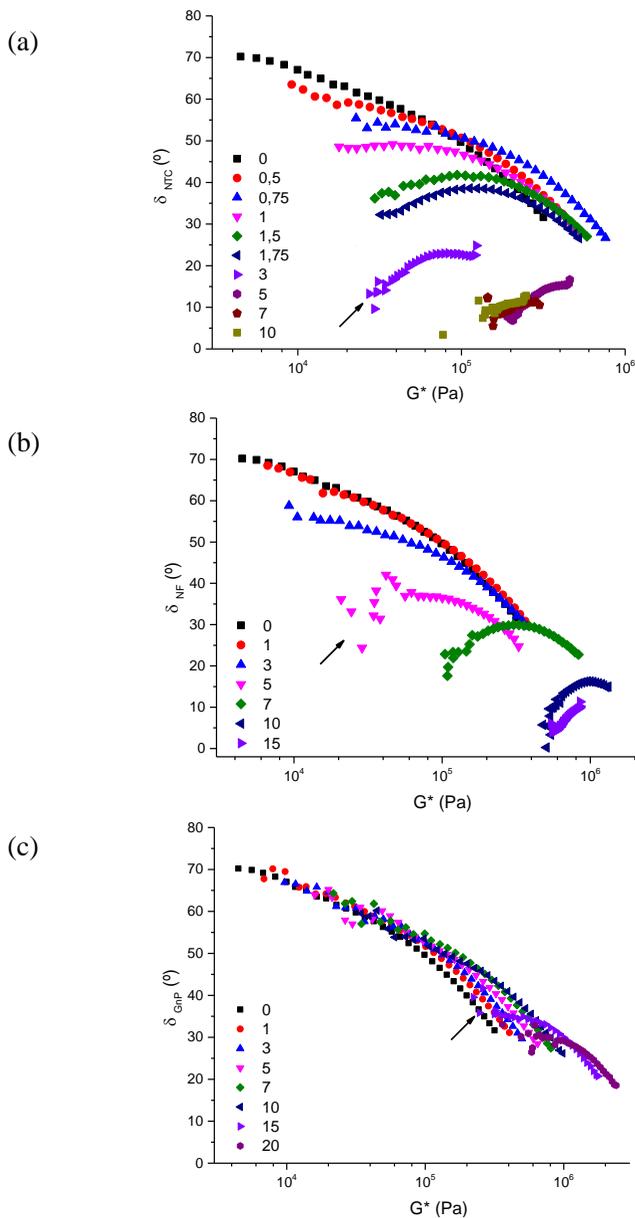
BHATTACHARYA, 2018) Este foi considerado como sendo o método de determinação do limiar de percolação reológico que mais se adequa aos compósitos de PVDF.

Figura 12. Parâmetros reológicos através do método Winter-Chambon para os compósitos de PVDF com NTC, NF e GnP.



Fonte: A autora.

Figura 13. Parâmetros reológicos conforme gráfico Van Gulp-Palmen para os compósitos de PVDF com NTC (a), NF (b) e GnP (c).

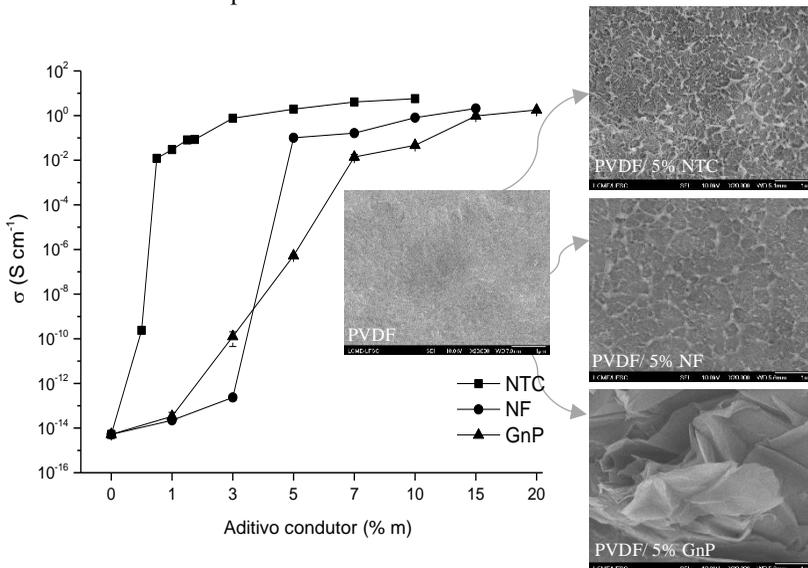


Fonte: A autora.

### 4.1.3 Condutividade elétrica

A Figura 14 ilustra a variação da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor, assim como as imagens obtidas por FEG-SEM dos compósitos com 5% m de aditivo para a morfologia de cada compósito.

Figura 14. Condutividade elétrica em relação a concentração de aditivo e imagens de FEG-SEM dos compósitos de PVDF.



Fonte: A autora.

Os compósitos de PVDF/NTC apresentaram maiores valores de condutividade com a menor quantidade de aditivo. Comparativamente, para que a condutividade seja na ordem de  $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ , é necessário a adição de 1% m de NTC, 5% m de NF e 7% de GnP.

Os valores do limiar de percolação elétrico ( $pc$ ) foram calculados para cada compósito utilizando o modelo clássico estatístico de percolação. Os resultados são apresentados na Tabela 6 e no Apêndice C.

Quando NTCs são adicionados à matriz o limiar de percolação é inferior quando comparado aos demais aditivos,  $pc = 0,23\%$  vol ou 0,5% m, condizente com os valores encontrados na literatura. (COELHO P. H., 2014) Os compósitos contendo NF, apresentam valor de  $pc = 1,55\%$  vol ou 3% m. Valores experimentais de percolação para negro de fumo são

obtidos na faixa de 2 a 6% m. (COELHO L. G., 2004) Para GnP, o valor experimental de  $pc$  foi de 1,5% m ou 0,7% vol, condizente ao encontrado para nanoplaquetas de grafeno na literatura. (KING, KLIMEK, MISKIOGLU, & ODEGARD, 2013).

Tabela 6- Limiar de percolação elétrico para os compósitos calculado pelo modelo clássico.

Aditivo carbonáceo e dimensão da partícula	$pc$ (% vol.)	$pc$ (% m)	Expoente crítico (t)	Correlação linear ( $R^2$ )
NTC, 1D	0,23	0,50	$3,22 \pm 0,30$	0,9751
NF, 3D	1,55	3,00	$4,62 \pm 0,34$	0,9945
GnP, 2D	0,70	1,50	$12,06 \pm 1,96$	0,9497

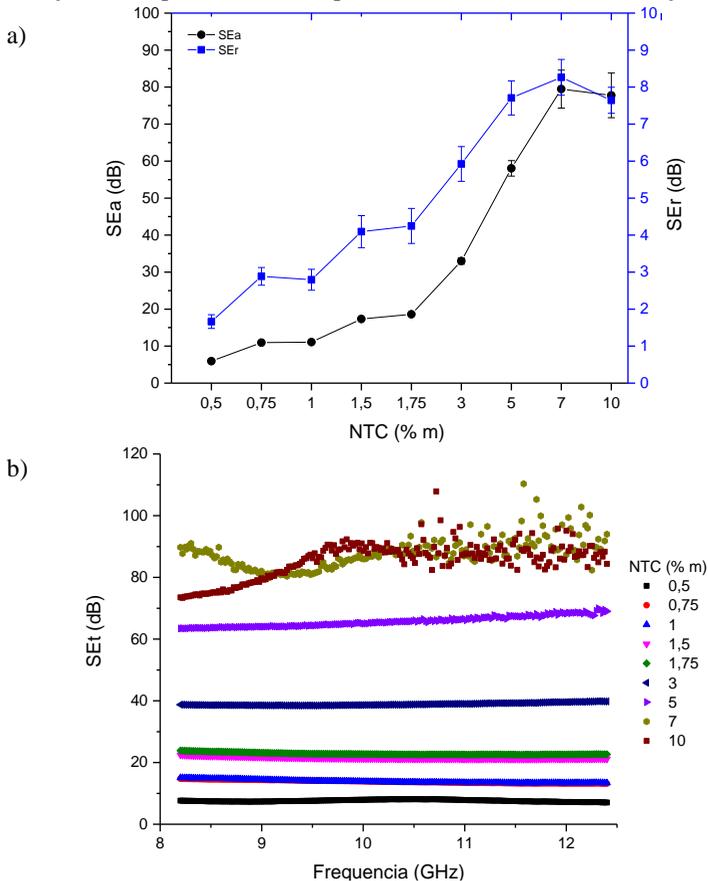
Fonte: A autora.

Considerando t um expoente crítico que relaciona o número médio de contatos entre as partículas, supõe-se que quanto maior o valor de t, mais complexa ou emaranhada é a rede condutora formada. Valores de t encontrados em torno de 1 indicam a formação de redes bidimensionais, e 2 tridimensionais (COELHO P. H., 2014) Assim, valores de t maiores que 2 podem ser encontrados e estarem relacionados ao mecanismo de percolação múltipla. (LEVON, 1993). Sendo assim, independente do aditivo utilizada neste estudo, os compósitos com matriz de PVDF tendem a formar redes condutoras complexas, uma vez que os valores de t encontrados foram de 3, 4 e 12, para NTC, NF e GnP respectivamente.

#### 4.1.4 Blindagem contra interferência eletromagnética

A eficiência de blindagem (SE) contra interferência eletromagnética (EMI) foi determinada para cada uma das composições na faixa de frequência de micro-ondas (8 a 12 GHz). As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os mecanismos de atenuação por absorção (SEa) e reflexão (SEr) em função da concentração de aditivo, assim como a dependência do aumento da frequência da onda incidente com a eficiência total de blindagem (SEt) que é dada pela soma dos mecanismos presentes ( $SEt = SEa + SEr$ ). Nota-se que para todos os compósitos o mecanismo de absorção é predominante ao de reflexão. Para que o mecanismo de atenuação seja por reflexão, as ondas incidentes devem interagir com o material a partir da mobilidade das cargas elétricas, logo depende principalmente da condutividade do material. (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2016)

Figura 15. Eficiência de blindagem (SE) para PVDF/NTC: a) mecanismos de atenuação e b) dependência da frequência com diferentes concentrações de NTC.

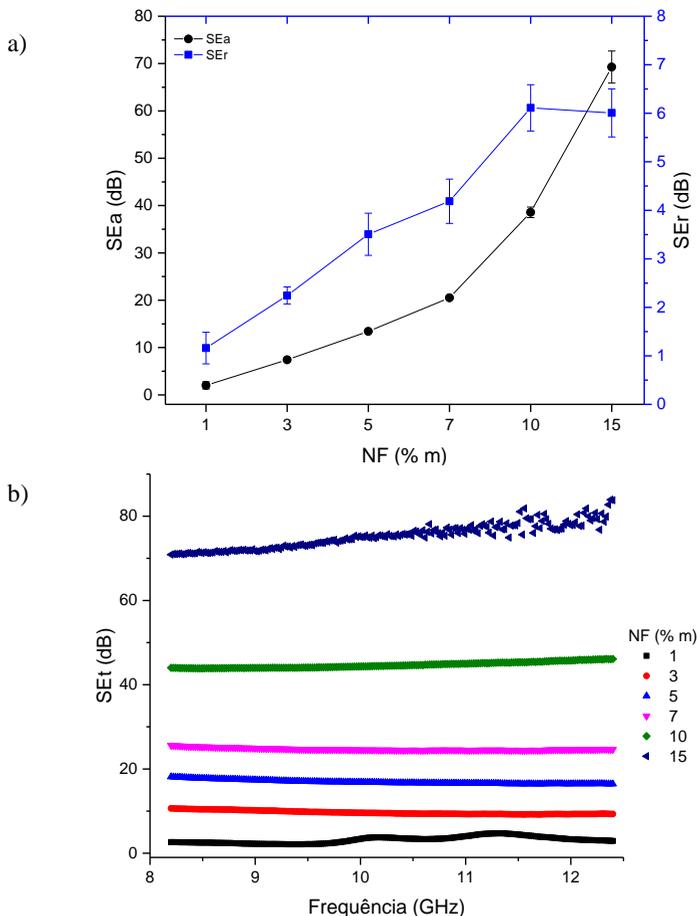


Fonte: A autora.

A partir da Figura 15-a, nota-se que com o aumento da concentração de aditivo há um acréscimo de SE, tanto por reflexão quanto absorção, até atingir um limite onde a concentração não influencia mais de forma significativa. SE também está relacionado com o aumento da frequência das ondas incidentes, pois a medida que o comprimento de onda diminui há maior probabilidade de interação com as nanopartículas condutoras. (KEITH, JANDA, KING, PERGER, & OXBY, 2005). Por isso, na Figura 15-b, nota-se que quando a concentração de NTC é igual a 7 e 10% m, há maior dependência da frequência e portanto maior variação de SEt. Quando NF é adicionado ao PVDF mesmo na mais alta

concentração avaliada (15 %m) o mecanismo de absorção não atinge um patamar estável (Figura 16-a), enquanto SEr atinge um platô com 10% m, indicando que neste ponto a contribuição da condutividade elétrica não influencia mais de maneira tão significativa para a eficiência total de blindagem.

Figura 16. Eficiência de blindagem para PVDF/NF: a) mecanismos de atenuação e b) dependência da frequência com diferentes concentrações de NF.

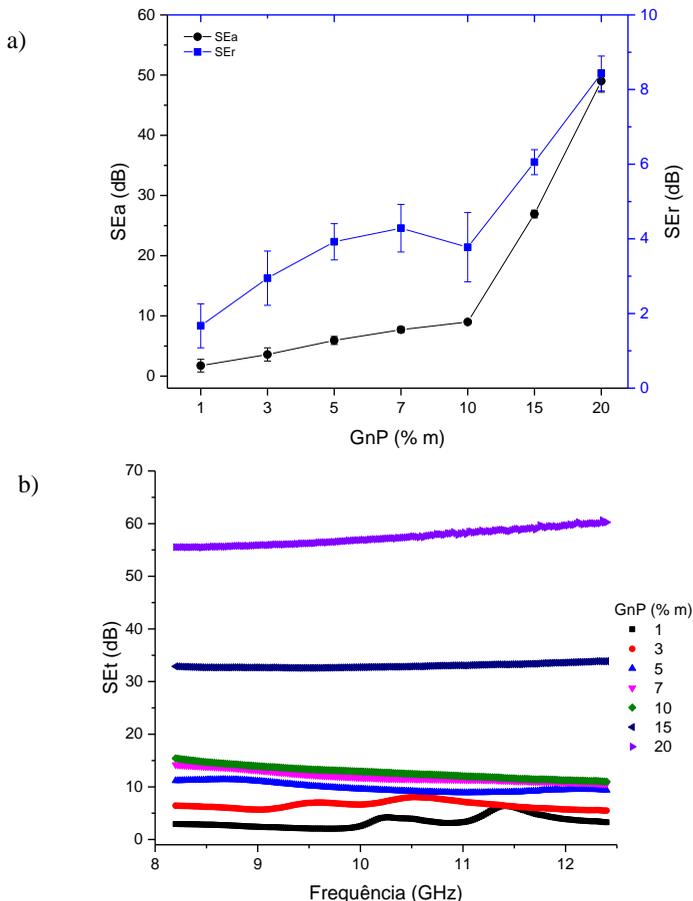


Fonte: A autora.

Nota-se ainda na Figura 16-b que existe maior variação de SEt na região de altas frequências, 10 a 12 GHz com a adição de 1%NF. Fato relacionado com menor aproximação das partículas, ou por estar abaixo

do limiar de percolação elétrico, uma vez que há maior probabilidade das ondas incidirem em regiões em que o aditivo não está disperso. Este mesmo comportamento pode ser observado com a adição de 1 e 3 %m de GnP, conforme Figura 17-b.

Figura 17. Eficiência de blindagem para PVDF/GnP: a) mecanismos de atenuação e b) dependência da frequência com diferentes concentrações de GnP.



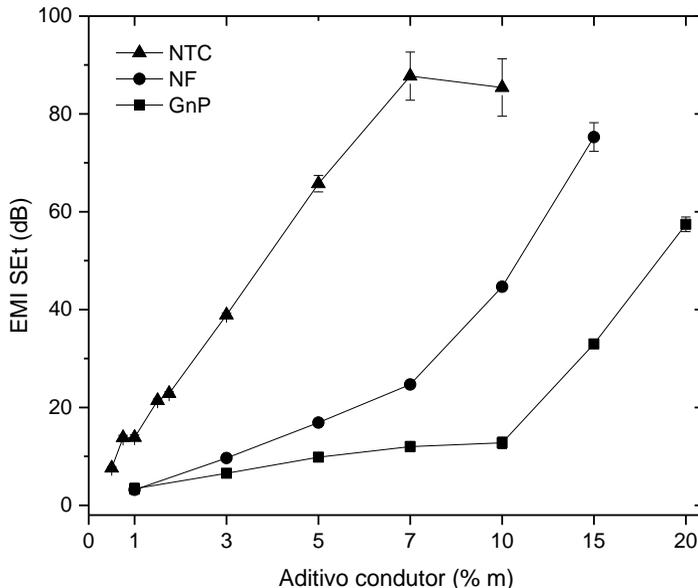
Fonte: A autora.

Os mecanismos de blindagem para PVDF/GnP são similares aos outros dois sistemas em estudo, porém, é possível observar que o aumento significativo dos valores de blindagem ocorrem após a adição de 10 %m, conforme Figura 17-a. Pode-se dizer que as propriedades deste sistema

foram limitadas pela má dispersão das partículas na matriz polimérica, uma vez que os dados discutidos no item 4.1.3 indicam que o limiar de percolação reológico somente ocorre acima de 7 %m. Observa-se ainda que há maior intervalo entre o mínimo e máximo dos valores de SEr. Sistemas com alta variação dos dados podem indicar má distribuição das partículas, em que a probabilidade da onda incidente atingir uma partícula condutora é menor. (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2016) Como consequência os valores de SEt apresentam-se praticamente independentes da frequência (Figura 17-b), mesmo para a maior concentração (20 %m). PVDF/GnP é o sistema que apresenta os menores valores de blindagem quando comparado a PVDF/NTC e PVDF/NF.

A Figura 18 apresenta a relação de concentração do aditivo condutor para cada sistema com a média da eficiência de blindagem (SEt). Geralmente aplicações comerciais requerem EMI SE de no mínimo -20 dB, porém aplicações mais recentes requerem valores superiores a -40 dB. (KUMAR, VISHNUPRIYA, JOSHI, DATAR, & PATRO, 2015)

Figura 18. Média da eficiência total de blindagem (SEt) em relação a concentração de aditivo dos compósitos



Fonte: A autora.

Nota-se que o aumento da concentração de aditivo promove maior eficiência de blindagem, fato correlacionado com o aumento da condutividade elétrica. É possível concluir então que nanopartículas com estruturas unidimensionais (1D), como NTCs são mais eficientes para aplicações em blindagem, seguida de NF (3D) e GnP (2D) em matriz de PVDF. Compósitos com diferentes aditivos já foram estudados, porém os que apresentaram maior condutividade elétrica e maior eficiência de blindagem utilizando o menor teor de aditivo são os que apresentam NTC em sua composição. (AL-SALEH, SAADEH, & SUNDARARAJ, 2013) (YANG, GUPTA, & DUDLEY, 2007) (RAMOA S. D., 2015) (SACHDEV, SHARMA, TOMAR, GUPTA, & TANDON, 2016) (SHARMA, GUPTA, TANDON, & SACHDEV, 2016)

A Tabela 7 apresenta os valores médios de eficiência total na blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SEt) para diferentes compósitos com aditivos carbonáceos (espessura da amostra ~ 2mm). As diferentes matrizes, tais como, poliuretano termoplástico (TPU), poli (estireno-butileno-etileno-estireno) (SEBS), poli (acrilonitrile-co-butadieno-co-estireno) (ABS), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) foram comparadas com o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) deste trabalho. Nota-se que a maior eficiência de blindagem total (EMI SEt) obtida através do método de moldagem por compressão utilizando aditivos carbonáceos, foi para a matriz de PVDF, sendo que NTC e NF demonstraram ter efeito sinérgico com a matriz. Valores de -75 dB foram atingidos utilizando 15%NF, enquanto para GnP foi necessário 40% de aditivo. O compósito híbrido de SEBS/5%GnP/10%NTC apresentou -36 dB de SEt. Comparativamente, este valor foi atingido utilizando 3%NTC, 10%NF e 15%GnP.

Tabela 7- EMI SE para os diferentes compósitos.

Compósito			EMI SEt (dB) 8-12 GHz	Referência
Aditivo	% m	Matriz		
NTC	1	ABS	- 13	(SCHMITZ, et al., 2018)
NTC	1	PVDF	- 14	Este trabalho
NTC	4	PVDF	- 53	(KUMAR, VISHNUPRIYA, JOSHI, DATAR, & PATRO, 2015)
NTC	5	ABS	- 45	(SCHMITZ, et al., 2018)
NTC	5	UHMWPE	- 33	(AL-SALEH M. H., 2015)
NTC	5	PVDF	- 66	Este trabalho
NTC	10	UHMWPE	- 50	(AL-SALEH M. H., 2015)
NTC	10	TPU	- 22	(RAMOA, et al., 2013)
NTC	10	SEBS	- 20	(KUESTER, BARRA, FERREIRA JR., SOARES, & DEMARQUETTE, 2016)
NTC	10	PVDF	- 85	Este trabalho
NTC	15	SEBS	- 30	(KUESTER, BARRA, FERREIRA JR., SOARES, & DEMARQUETTE, 2016)
NF	1	ABS	- 3	(SCHMITZ, et al., 2018)
NF	1	PVDF	- 3	Este trabalho
NF	5	ABS	- 8	(SCHMITZ, et al., 2018)
NF	5	PVDF	- 17	Este trabalho
NF	10	PVDF	- 45	Este trabalho
NF	15	PVDF	- 75	Este trabalho
GnP	1	PVDF	- 3	Este trabalho
GnP	5	PVDF	- 10	Este trabalho
GnP	10	PVDF	- 13	Este trabalho
GnP	15	PVDF	- 33	Este trabalho
GnP	15	SEBS	- 9	(KUESTER, DEMARQUETTE, FERREIRA JR., SOARES, & BARRA, 2017)
GnP	15	UHMWPE	- 33	(AL-SALEH M. H., 2016)
GnP	20	PVDF	- 57	Este trabalho
GnP	40	UHMWPE	- 75	(AL-SALEH M. H., 2016)
GnP/ NTC	5/10	SEBS	- 36	(KUESTER, DEMARQUETTE, FERREIRA JR., SOARES, & BARRA, 2017)
NF/ NTC	2,5/ 2,5	ABS	- 33	(SCHMITZ, et al., 2018)

Fonte: A autora.

### 4.1.5 Considerações finais

Os aditivos NTC e NF apresentam estruturas gráficas com maior grau de desordem quando comparadas a GnP. GnP é o aditivo condutor que menos aumenta a viscosidade complexa do compósito, indicando ser o sistema que causa menos efeito na reologia do polímero. O sistema PVDF/NTC apresentou o menor limiar de percolação elétrico e reológico, indicando excelente compatibilidade com a matriz polimérica, seguido do sistema de PVDF/NF e PVDF/GnP. PVDF/NTC atingiu altos valores de condutividade, sendo que para apresentar valores na ordem de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ , é necessário adicionar à matriz 1,5% m do aditivo. Por outro lado, são necessários aproximadamente 7 %m de NF e GnP para atingir este valor de condutividade elétrica. O compósito de PVDF/NTC apresentou ainda os maiores valores de eficiência de blindagem (SE), atingindo  $-90 \text{ dB}$  com 7 %m do aditivo. Conclui-se que embora os valores de condutividade se tornem constantes, SE continua aumentando, e neste caso a limitação do compósito é a quantidade máxima de aditivo adicionada e possível de processar em um misturador interno. Os principais resultados obtidos nesta etapa do trabalho são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades elétricas, reológicas e de blindagem dos compósitos.

Sistema	Fração de aditivo* (%m)	Eficiência de blindagem total média (dB)	Condutividade elétrica ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	Viscosidade complexa em $0,63 \text{ rad.s}^{-1}$ (Pa.s)
PVDF	0	N/A	5,18E-15	7,12E+03
PVDF/NTC	0,5 <sup>a</sup>	- 7,60 ± 0,62	5,64E-08	9,47E+03
	1,5 <sup>b,c</sup>	- 21,41 ± 0,59	1,08E-02	4,70E+04
	3,0	- 39,90 ± 1,29	8,93E-01	4,36E+04
	10,0	- 85,40 ± 6,39	5,75E+00	1,23E+05
PVDF/NF	3,0 <sup>a,b</sup>	- 9,66 ± 0,46	2,06E-07	1,47E+04
	7,0 <sup>c</sup>	- 24,70 ± 0,71	1,96E-01	1,73E+05
	10,0	- 44,68 ± 1,60	8,07E-01	7,62E+05
	15,0	- 75,28 ± 3,88	2,05E+00	8,68E+05
PVDF/GnP	3,0 <sup>a</sup>	- 6,54 ± 1,82	1,26E-10	1,54E+04
	7,0	- 12,00 ± 1,11	1,33E-02	3,46E+04
	10,0 <sup>b</sup>	- 12,77 ± 1,19	2,16E-02	5,47E+04
	15	- 32,94 ± 0,99	1,21E+00	3,54E+05

\*Limiar de percolação elétrico (a) e reológico pelo Método Winter-Chambon (b) e reômetro de torque (c).

Fonte: A autora.

Neste contexto, a segunda etapa desta dissertação consistiu em comparar os compósitos de PVDF com os diferentes aditivos condutores, NTC, NF e GnP, antes e após a sua funcionalização com líquido iônico trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Otf]), avaliando suas propriedades estruturais, reológicas e eletromagnéticas.

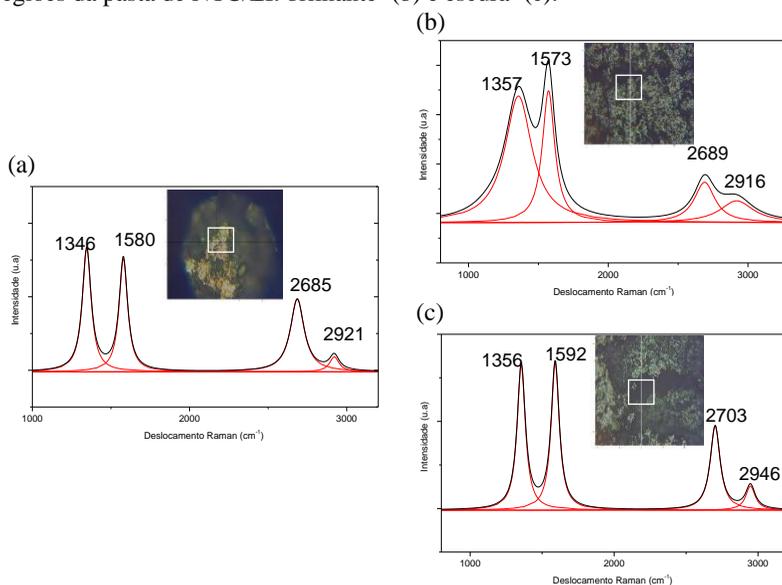
## 4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO NOS COMPÓSITOS DE PVDF COM DIFERENTES ADITIVOS CARBONÁCEOS

### 4.2.1 Caracterizações estruturais dos aditivos e dos compósitos com e sem líquido iônico

Para observar o grau de desordem, a espectroscopia Raman foi realizada também na pasta obtida após a mistura do aditivo com o líquido iônico (LI) – aditivo não-covalentemente funcionalizado, antes da sua incorporação à matriz de PVDF.

Foram obtidos espectros de seis pontos distintos da pasta, uma vez que a imagem microscópica evidencia a formação de duas regiões: uma com aspecto brilhante, e outra mais fosca e escura. Os espectros e as imagens microscópicas são apresentadas nas Figuras 19 a 21.

Figura 19. Espectros Raman e imagens microscópicas de NTC (a) e das duas regiões da pasta de NTC/LI: brilhante<sup>1</sup> (b) e escura<sup>2</sup> (c).

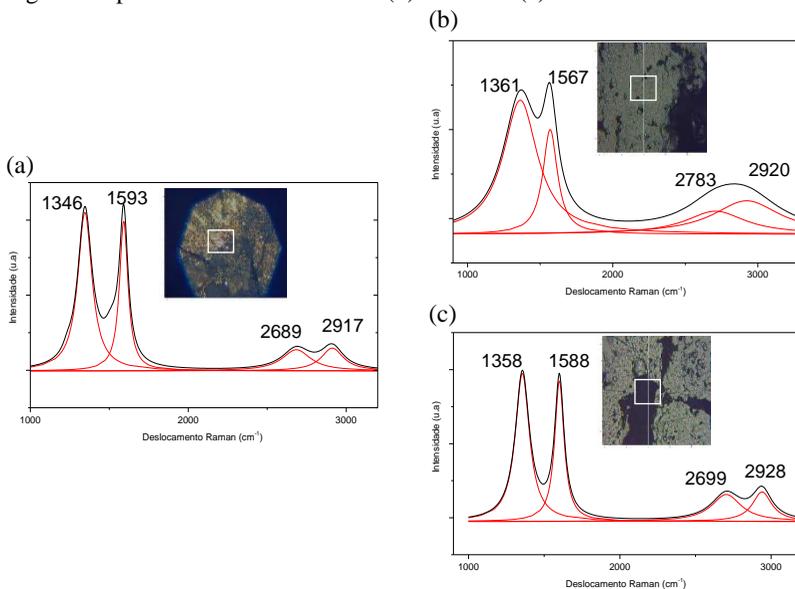


Fonte: A autora.

Nota-se a partir da Figura 19-b que a banda D, na região brilhante da pasta, é mais intensa e alargada que G, indicando que esta região tem maior nível de desordem comparada a região escura (Figura 19-c), que

por sua vez se assemelha com a estrutura do NTC puro (Figura 19-a). Este é um indicativo de que existe interação química entre os componentes uma vez que ocorrem mudanças na estrutura gráfica. Sendo assim, acredita-se que a incorporação de LI interage com NTC e reduz a organização da sua estrutura cristalina. O mesmo comportamento é observado para NF/LI, conforme ilustrado na Figura 20.

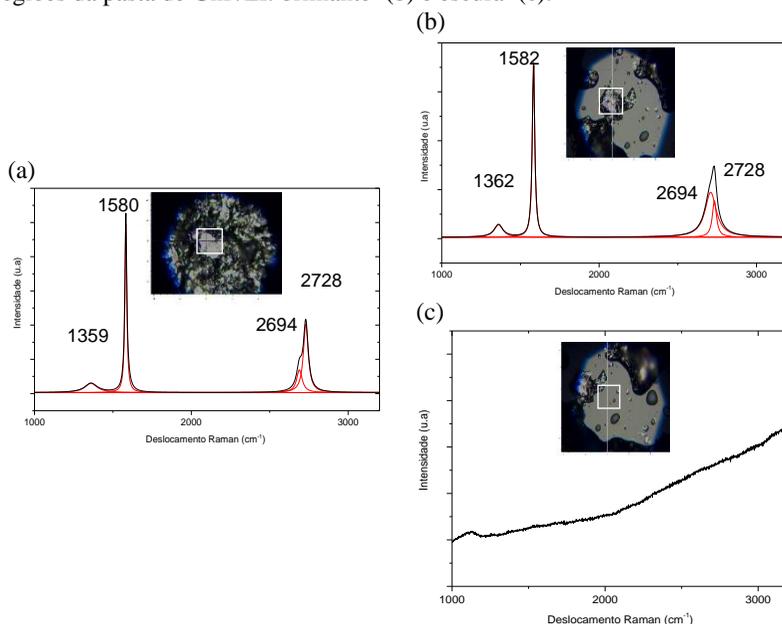
Figura 20. Espectros Raman e imagens microscópicas de NF (a) e das duas regiões da pasta de NF/LI: brilhante<sup>1</sup> (b) e escura<sup>2</sup> (c).



Fonte: A autora.

É importante destacar que os espectros foram obtidos logo após a mistura dos aditivos com o líquido iônico em almofariz, enquanto a mistura dos aditivos funcionalizados com o PVDF no reômetro de torque, proporcionam maior homogeneização e interação entre os componentes. Os espectros de NF e NTC podem sofrer a interferência do LI que apresenta em sua estrutura química elementos capazes de promover a fotoluminescência e mascarar o espalhamento Raman. Apesar disso, em ambas as regiões analisadas foi possível obter espectros com deslocamentos dos picos evidenciando a presença de interações químicas. (SOARES, RIANY, SILVA, BARRA, & LIVI, 2016). Por outro lado, este efeito não é observado na mistura de GnP/LI, conforme observado na Figura 21.

Figura 21. Espectros Raman e imagens microscópicas de GnP (a) e das duas regiões da pasta de GnP/LI: brilhante<sup>1</sup> (b) e escura<sup>2</sup> (c).



Fonte: A autora.

O espectro de GnP/LI obtido na região brilhante (Figura 21-b) é semelhante ao obtido para o aditivo não-funcionalizado (Figura 21-a), enquanto que o espectro da região externa ao aditivo (Figura 21-c), é um espectro característico do LI devido a sua fotoluminescência. Quanto maior a intensidade da fotoluminescência advinda das ligações químicas presentes, principalmente devido a presença de hidrogênio, maior será a inclinação da linha base do espectro Raman. Quando a quantidade de hidrogênio presente no filme apresenta valores superiores a 40~45%, a fotoluminescência se torna tão intensa que sobrepõe as bandas “D” e “G” no espectro. (CASIRAGUI, 2005). Este resultado sugere que a morfologia com poucos defeitos de GnP dificultam sua interação com o líquido iônico.

A Tabela 9 apresenta o resumo dos resultados de espectroscopia Raman obtidos para os aditivos com e sem líquido iônico.

Tabela 9- Resultados espectroscopia Raman para os aditivos após adição de LI.

Aditivo	D	G	2D	D+G	I(D)/I(G)	La (nm)
NTC	1346,17 ± 0,38	1579,63 ± 0,55	2685,35 ± 0,35	2921,43 ± 0,93	1,25 ± 0,36	3,52
NTC/LI <sup>1</sup>	1357,17 ± 0,61	1573,10 ± 0,50	2689,17 ± 0,85	2916,77 ± 6,74	2,35 ± 0,34	1,87
NTC/LI <sup>2</sup>	1356,03 ± 1,21	1592,10 ± 1,57	2703,43 ± 2,16	2945,70 ± 1,51	1,01 ± 0,02	4,36
NF	1346,20 ± 0,85	1592,95 ± 2,19	2689,15 ± 6,43	2917,35 ± 7,99	1,87 ± 0,23	2,35
NF/LI <sup>1</sup>	1361,03 ± 2,00	1566,63 ± 2,00	2783,13 ± 21,9	2920,80 ± 5,63	2,66 ± 0,36	1,65
NF/LI <sup>2</sup>	1358,40 ± 2,65	1588,27 ± 11,3	2699,53 ± 20,8	2927,77 ± 19,6	1,94 ± 0,35	2,27
GnP	1359,00 ± 4,01	1580,70 ± 2,96	2693,70 ± 4,20	2728,37 ± 3,37	0,53 ± 0,23	8,30
GnP/LI	1362,38 ± 5,13	1582,55 ± 0,48	2693,74 ± 16,4	2728,51 ± 5,67	0,35 ± 0,17	12,57

Notas: região da pasta-funcionalizada <sup>1</sup> brilhante e <sup>2</sup> escura.

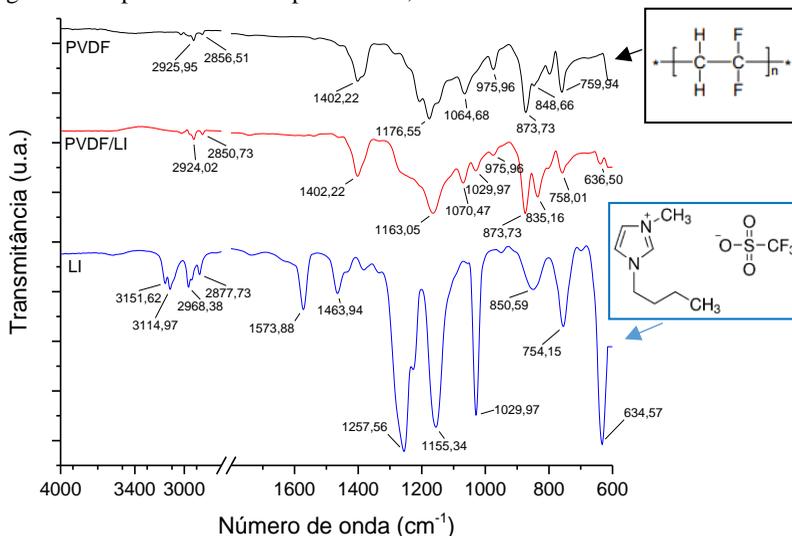
Fonte: A autora.

A presença de LI desloca o pico de desordem (D) para valores ligeiramente maiores de comprimento de onda, sendo que para NTC e NF ocorre ainda aumento da intensidade da banda. O tamanho aproximado dos esferulitos, calculado a partir da Equação 6, indica interação química para NTC e NF, uma vez que há aumento dos valores de La quando comparados ao aditivo em pó (puro). Mais uma vez, GnP apresenta diferente comportamento, pois praticamente não ocorrem deslocamentos na frequência dos picos embora La aumente para ~12 nm.

Com o objetivo de verificar a influência da adição do aditivo funcionalizado com LI na estrutura química dos compósitos foi utilizada a espectroscopia de infravermelho (FTIR). A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o PVDF, PVDF com 5% m de LI e somente do LI. São apresentadas ainda, as estruturas químicas do polímero e do líquido iônico (direita do espectro).

Os grupos funcionais -CF<sub>2</sub> e -CF<sub>3</sub> presentes nas três amostras sofrem o estiramento da ligação -C-F no infravermelho que produz uma vibração em 1350 a 1120 cm<sup>-1</sup>. (SILVERSTEIN, WEBSTER, & KIEMLE, 2005). Esta banda pode ser identificada em 1176, 1163 e 1155 cm<sup>-1</sup> para PVDF puro, compósito PVDF/LI e LI puro respectivamente. Na região de 3000 a 2800 cm<sup>-1</sup> as bandas observadas ocorrem devido às vibrações dos grupos -CH<sub>2</sub> de cadeias alifáticas. (SILVERSTEIN, WEBSTER, & KIEMLE, 2005). Para LI ainda são observadas vibrações acima de 3000 cm<sup>-1</sup> características de ligações C=C de anéis aromáticos e o pico intenso em 1257,56 cm<sup>-1</sup> referente a -C-N de aminas aromáticas e em 1030 cm<sup>-1</sup> referente ao grupo sulfóxido, -S=O.

Figura 22. Espectros de FTIR para PVDF, PVDF/LI e LI.

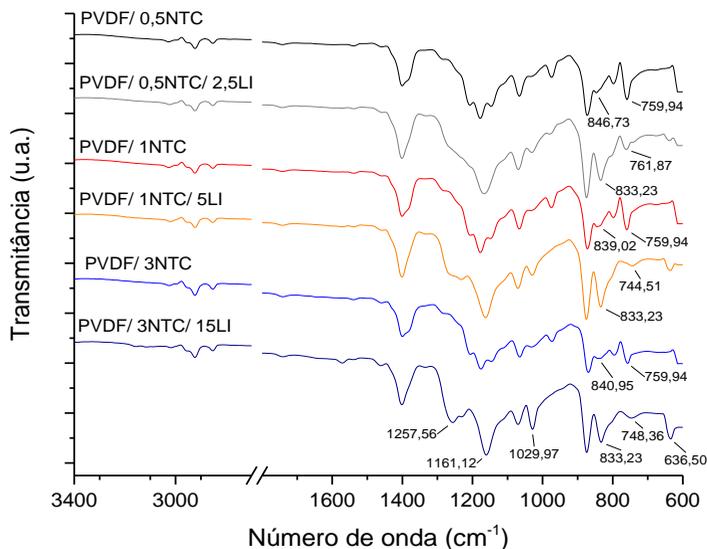


Fonte: A autora.

As vibrações de  $-C-H$  presentes no PVDF promovem bandas localizadas em aproximadamente 840 e 760  $cm^{-1}$  referentes as diferentes formas cristinas  $\beta$  e  $\alpha$ , respectivamente. (LANCEROS-MENDEZ, MANO, COSTA, & SCHMIDT, 2001). Para PVDF as bandas ocorrem em 848,66 e 759,94  $cm^{-1}$  enquanto que na presença de LI as bandas deslocam para maiores frequências resultando em menores número de onda: 835,16 e 758,01  $cm^{-1}$ . O líquido iônico também apresenta absorções intensas em 850 e 754  $cm^{-1}$  e por este motivo, não foi possível calcular as proporções das frações  $\alpha$  e  $\beta$  dos compósitos com e sem líquido iônico, devido às sobreposições das bandas dos componentes. Mesmo assim, é possível constatar que a adição de LI induz deslocamento da banda do grupo  $-C-H$  para  $\sim 835$   $cm^{-1}$ , indicando a ocorrência de interação química entre a matriz de PVDF e LI. (SILVERSTEIN, WEBSTER, & KIEMLE, 2005)

Os espectros obtidos para cada sistema, com e sem LI, são comparados nas Figuras 23 a 25.

Figura 23. Espectros de FTIR para o sistema PVDF/NTC e PVDF/NTC/LI com proporção de 1:5 (NTC:LI).

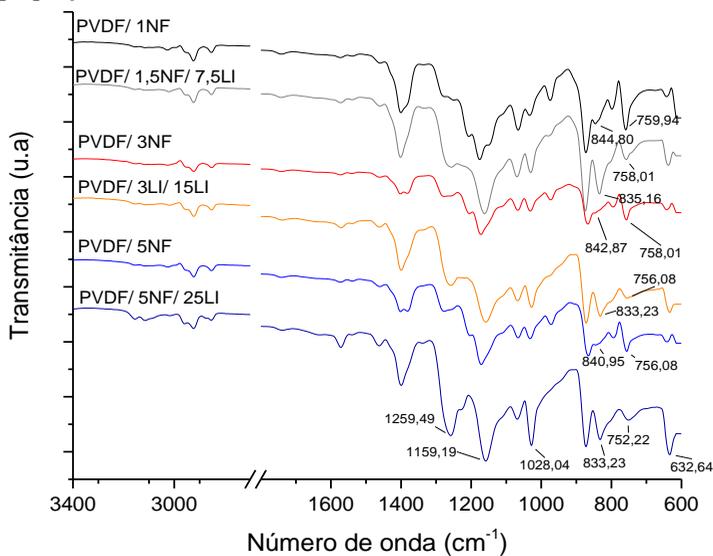


Fonte: A autora.

A banda correspondente  $\beta$  sofre pequeno deslocamento de  $\sim 848$  para  $\sim 840$   $\text{cm}^{-1}$  com a adição de NTC (Figura 23) quando comparado ao PVDF e a banda correspondente  $\alpha$  se mantém em aproximadamente  $759$   $\text{cm}^{-1}$ , indicando que a estrutura molecular do polímero não altera mesmo com o aumento da concentração de aditivo.

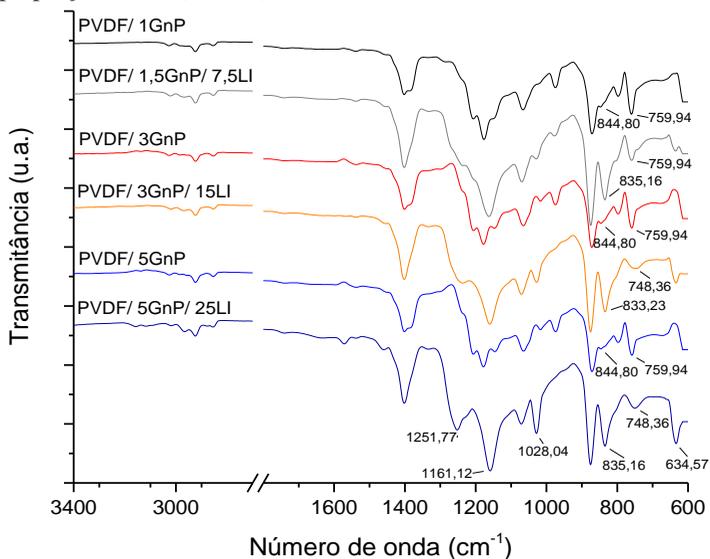
Com a adição de LI, uma banda intensa ocorre em  $833$   $\text{cm}^{-1}$ , demonstrando interação química entre os componentes, conforme discutido na Figura 22. A partir da adição de NF (Figura 24) e com o aumento da concentração de LI no compósito, a banda em  $844,80$  também desloca para  $833$   $\text{cm}^{-1}$ , indicando mais uma vez que existe interação entre os componentes. O mesmo deslocamento ocorre com a adição de GnP, conforme apresentado na Figura 25.

Figura 24. Espectros de FTIR para o sistema PVDF/NF e PVDF/NF/LI com proporção de 1:5 (NF:LI).



Fonte: A autora.

Figura 25. Espectros de FTIR para o sistema PVDF/GnP e PVDF/GnP/LI com proporção de 1:5 (GnP:LI).



Fonte: A autora.

## 4.2.2 Propriedades térmicas

Para analisar a influência do líquido iônico na cristalinidade (equação 2, seção 3.2.3) e nas temperaturas de transições primárias do polímero, fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ), foi realizada a análise térmica diferencial (DSC), conforme apresentado na Tabela 10 e Apêndice D.

Tabela 10 – Comparativo das amostras com e sem LI

Amostra	$T_f^1$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f^2$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PVDF	169,30	140,13	169,44	42,86	41,45
PVDF/5%LI	171,99	135,44	177,17	44,70	45,50
PVDF/3%NTC	168,81	146,49	170,30	44,14	44,01
PVDF/3%NTC/15%LI	166,18	140,23	167,34	30,62	36,11
PVDF/3%NF	167,47	142,52	169,46	44,01	43,88
PVDF/3%NF/15%LI	164,68	133,90	165,68	33,16	39,11
PVDF/3%GnP	169,74	148,34	170,74	48,66	48,51
PVDF/3%GnP/15%LI	165,33	137,90	167,15	40,18	47,39

Nota: <sup>1</sup>Primeiro e <sup>2</sup>segundo aquecimento realizado na amostra de 30 a 220°C.

Fonte: A autora.

A adição de LI promove um aumento de 8 °C na  $T_f$  em relação ao polímero puro, sugerindo que a estrutura encontra-se mais rígida e por isso maior energia térmica é necessária para que ocorra a fusão do polímero. A temperatura de fusão das formas  $\alpha$  e  $\beta$  também pode ser diferenciada devido ao deslocamento do pico de fusão que pode ocorrerem em aproximadamente 172 ou 178 °C respectivamente. (SENCADAS, GREGORIO, & LANCEROS-MENDÉZ, 2006). Portanto, a adição de LI na matriz de PVDF proporciona uma estrutura organizada na forma  $\beta$ . A redução de  $T_c$  e o aumento na cristalinidade também indicam maior organização da estrutura molecular evidenciando a forte interação química entre PVDF e [BMIM][Otf].

A adição dos aditivos em PVDF aumenta  $T_c$  em aproximadamente 6 °C quando utilizado NTC, e 2 e 8 °C para NF e GnP, respectivamente. A  $T_f$  praticamente não altera com adição de aditivo, variando em torno de 170 °C. Em relação a cristalinidade ( $X_c$ ), observa-se um aumento em ~3% para os sistemas com NTC e NF, e de forma mais acentuada para GnP, aumentando 7% em relação ao polímero puro.

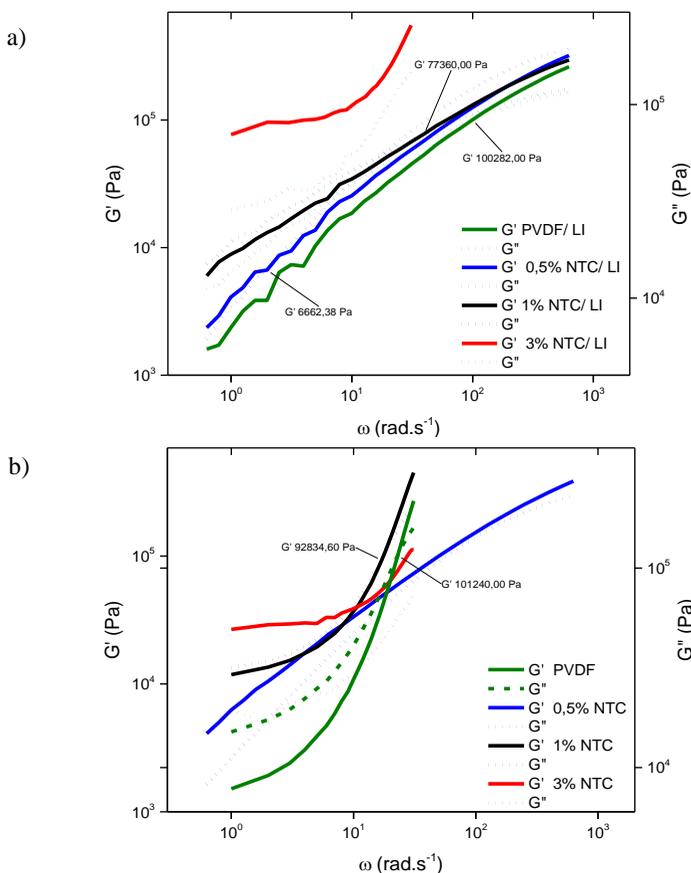
Já o líquido iônico associado com os aditivos, promove a redução de  $T_c$  em torno de 5 °C e em ~3 °C na  $T_f$  em ~ 3 °C, comparado aos

compósitos sem LI. A cristalinidade também é reduzida em 8% e 4% para NTC/LI e NF/LI, respectivamente, enquanto que para o sistema GnP/LI a cristalinidade praticamente não altera, reduzindo apenas 1%. Este comportamento pode ser um indício de que ocorre maior interação entre os componentes quando utilizado NTC e NF, comparados a GnP.

### 4.2.3 Propriedades reológicas

As Figuras 26 a 28 ilustram a dependência do módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) comparando os sistemas com e sem LI.

Figura 26.  $G'$  e  $G''$  para os compósitos: a) PVDF/NTC/LI e b) PVDF/NTC.



Fonte: A autora.

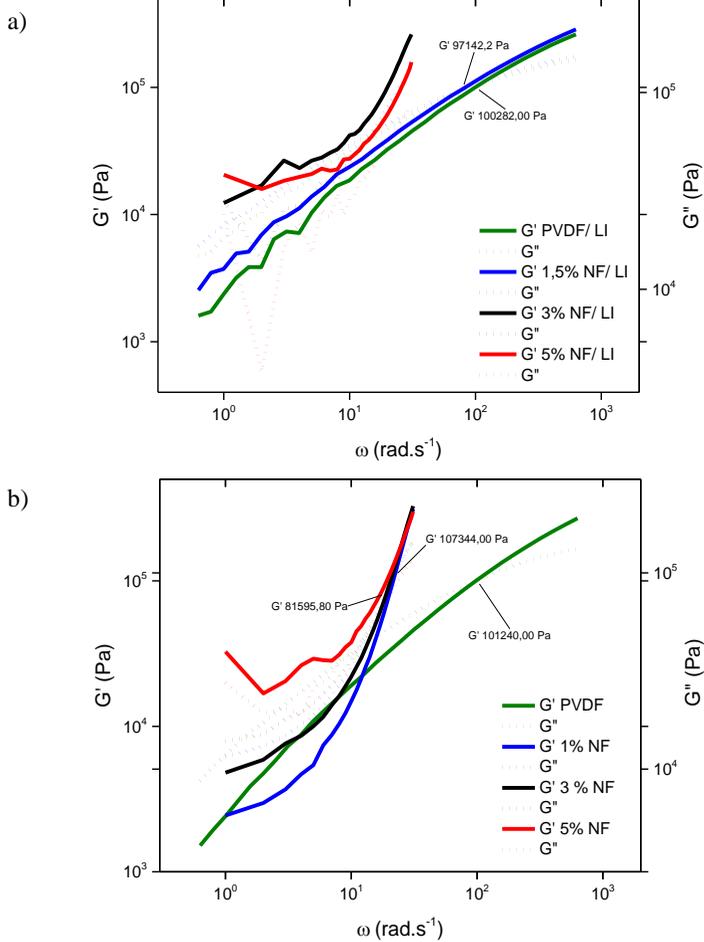
O PVDF comparado ao PVDF/LI apresentam  $G'' > G'$  o que sugere um comportamento de líquido (pseudo-líquido) até atingir a frequência 99,58  $\text{rad.s}^{-1}$ , onde passa a se comportar como pseudo-sólido (gel) e  $G'$  é maior que  $G''$ . Isto ocorre pois em baixas frequências, os valores de  $G'$  e  $G''$  são praticamente independentes da frequência. Porém com o aumento da frequência ambos valores aumentam e em determinado ponto ocorre um cruzamento entre as curvas. Esta frequência é conhecida como crítica ( $f_c$ ), e indica a transição de fase sólido-líquido do compósito. (SOARES, RIANY, SILVA, BARRA, & LIVI, 2016)

Para 0,5% m de NTC a presença de LI em baixa frequência, promove um comportamento de pseudo-sólido ( $G' > G''$ ), enquanto sem a adição de LI  $G'$  é maior que  $G''$  mesmo em mais altas frequências (Figura 26). Porém, quando o compósito PVDF/ 0,5% NTC/ 2,5% LI ultrapassa  $f_c$   $G'' > G'$  e o comportamento passa a ser de pseudo-líquido. Acredita-se que as interações responsáveis pela formação de uma rede do NTC/LI na matriz, não são fortes o suficiente e por isso o gel é destruído. (SOARES, RIANY, SILVA, BARRA, & LIVI, 2016) Para os demais compósitos, em baixas frequências, na presença ou não de LI com 1% m de NTC  $G'' > G'$  e com 3% m  $G'' >> G'$ .

Para os compósitos PVDF/NF a adição de líquido iônico facilita a dispersão do aditivo, pois no limiar de percolação do compósito, 3% de NF, o comportamento é de sólido em baixas frequências ( $G' > G''$ ), indicando a formação de uma estrutura mais rígida, conforme Figura 27. Por outro lado, para PVDF com 5 % m de NF a adição de LI não influencia de maneira tão significativa.

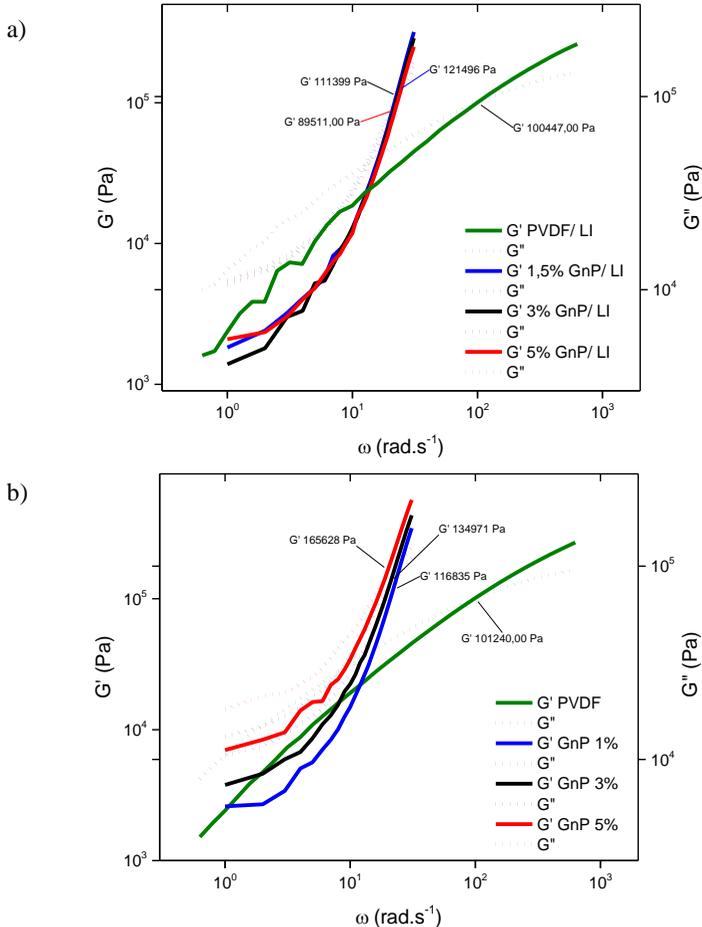
A partir da Figura 28, observa-se que todos os compósitos de GnP, com e sem LI, apresentam comportamento de líquido em baixas frequências, pois  $G'' > G'$ . Após ultrapassar  $f_c$ , os compósitos comportam-se como pseudo-sólido e  $G' > G''$ , indicando que o aumento da frequência promove maior dispersão no compósito.

Figura 27.  $G'$  e  $G''$  para os compósitos: a) PVDF/NF/LI e b) PVDF/NF.



Fonte: A autora.

Figura 28.  $G'$  e  $G''$  para os compósitos: a) PVDF/GnP/LI e b) PVDF/GnP.



Fonte: A autora.

A Tabela 11 expõe os resultados reológicos obtidos para os compósitos com e sem LI. A frequência que correspondente à transição sólido-líquido ( $f_c$ ) depende da dispersão do aditivo e por isso, os resultados comparativos dos sistemas são apresentados. Os dados de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em baixa frequência também foram tabelados, uma vez que o maior grau de dispersão, geralmente, promove maior viscosidade complexa devido à maior interação matriz/aditivo. (SOARES, RIANÝ, SILVA, BARRA, & LIVI, 2016)

Tabela 11 – Comportamento reológico dos compósitos de PVDF com e sem LI.

Sistema	Comportamento em baixas frequências	$\eta^*$ (Pa.s) em 0,63 rad.s <sup>-1</sup>	fc (rad.s <sup>-1</sup> )	G' (Pa) em fc
PVDF	G'' > G'	7,12E+03	99,58	1,01E+05
PVDF/LI	G'' > G'	7,95E+03	99,58	1,00E+05
PVDF/0,5NTC	G' > G''	1,46E+04	N/A	-
PVDF/0,5NTC/2,5LI	G' > G'' e G'' > G'	1,05E+04	1,99	6,66E+03
PVDF/1NTC	G'' > G'	2,84E+04	25,01	9,28E+04
PVDF/1NTC/5LI	G'' > G'	1,52E+04	39,65	7,78E+04
PVDF/3NTC	G' > G''	4,36E+04	N/A	-
PVDF/3NTC/15LI	G' > G''	1,26E+05	N/A	-
PVDF/1NF	G'' > G'	1,06E+04	79,1	1,07E+05
PVDF/1,5NF/7,5LI	G'' > G'	9,89E+03	79,1	9,71E+04
PVDF/3NF	G'' > G'	1,47E+04	39,65	8,16E+04
PVDF/3NF/15LI	G' > G''	2,85E+04	N/A	-
PVDF/5NF	G' > G''	6,08E+04	N/A	-
PVDF/5NF/25LI	G' > G''	3,64E+04	N/A	-
PVDF/1GnP	G'' > G'	1,09E+04	79,1	1,17E+05
PVDF/1,5GnP/7,5LI	G'' > G'	9,20E+03	99,58	1,21E+05
PVDF/3GnP	G'' > G'	1,54E+04	62,83	1,35E+05
PVDF/3GnP/15LI	G'' > G'	8,40E+03	99,58	1,11E+05
PVDF/5GnP	G'' > G'	2,53E+04	49,91	1,66E+05
PVDF/5GnP/25LI	G'' > G'	9,13E+03	79,1	8,95E+04

Fonte: A autora.

A presença de LI no compósito contendo PVDF/NTC induz a redução da viscosidade complexa e aumento da frequência crítica, fc, afetando ainda de maneira mais negativa quando a concentração se encontra próxima ao limiar de percolação. Quanto maior fc, menor a interação entre os componentes, pois maior será a frequência em que ocorre a transição líquido-sólido. (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2018) Por outro lado, a adição de LI no compósito contendo 1% m de NF não influenciou de forma significativa nas propriedades reológicas avaliadas. Porém, quando LI é incorporado em 3% de NF G'' > G'', em baixas frequências, e a viscosidade complexa aumenta, indicando maior interação utilizando NF/LI do que somente NF. Já para 5% NF a viscosidade complexa diminui após a adição de LI.

Para os compósitos com GnP, a adição de aditivo diminui fc e a adição de GnP/LI faz este valor aumentar, indicando que o gel só se forma em maiores frequências. A adição de LI em GnP ainda reduz  $\eta^*$ , porém mesmo com o aumento do teor de aditivo os valores não alteram significativamente quando comparados com os compósitos com menor teor de GnP e LI. Este é um indício de que mesmo que haja pouca interação entre os componentes, a adição de LI promove maior dispersão do aditivo na matriz.

#### 4.2.4 Propriedades elétricas

A média da condutividade elétrica volumétrica dos compósitos com e sem adição de LI são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Condutividade elétrica dos compósitos sem e com LI.

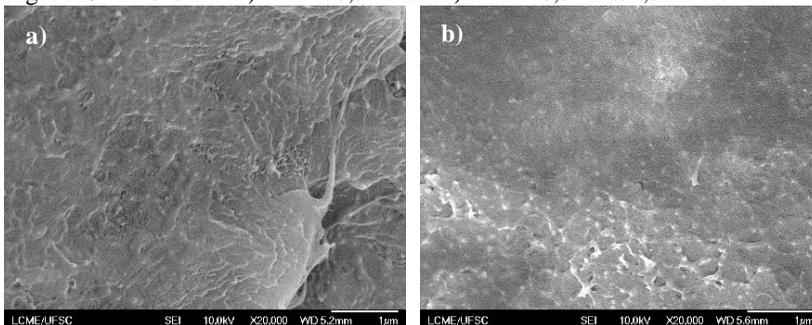
Sistema	Aditivo									
	NTC (%m)					NF (%m)			GnP (%m)	
	0	0,5	1	3	1*	3	5	1*	3	5
<b>PVDF/ Aditivo</b>	4,40E-15	5,64E-08	5,90E-02	8,93E-01	1,91E-14	2,06E-07	6,85E-02	3,38E-14	1,26E-10	5,68E-07
<b>PVDF/ Aditivo/ LI</b>	1,54E-09	2,17E-10	3,87E-02	4,59E-01	3,44E-10	1,11E-01	1,10E-01	3,18E-10	1,31E-07	6,77E-03

\*Para o sistema PVDF/NF/LI e PVDF/GnP/LI o teor de aditivo é igual a 1,5% m com 7,5% m de LI.

Fonte: A autora.

A adição de LI na matriz, sem a presença de aditivos, aumenta a condutividade em 6 ordens de grandeza comparado ao PVDF passando de  $4,40E-15$  para  $1,54E-9$  S.cm<sup>-1</sup>, conforme apresentado na Tabela 12. Observa-se que para os sistemas PVDF/NF e PVDF/GnP em concentrações próximas ao limiar de percolação 3 e 5 %m, respectivamente, ocorre um aumento na condutividade elétrica com a adição de LI quando comparado aos respectivos compósitos sem LI. Por outro lado, a condutividade elétrica do compósito de PVDF/NTC contendo 0,5 %m de NTC é reduzida em duas ordens de grandeza com a adição de LI. Este fato está relacionado com o aumento da dispersão do aditivo na matriz, que para o caso de NTC, dificulta a formação da rede condutora em baixas concentrações. Conforme observado na Figura 29, LI aumenta a distribuição e dispersão do aditivo na matriz.

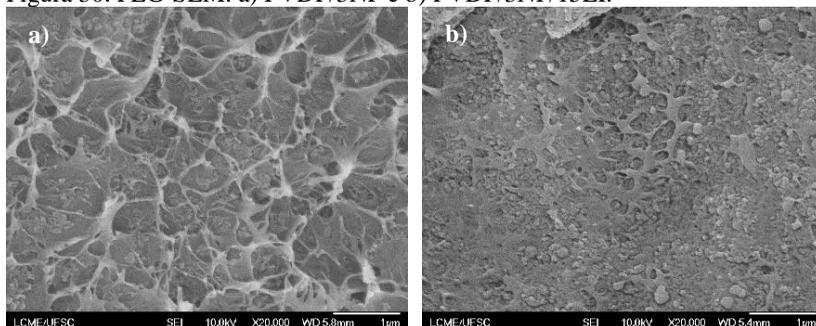
Figura 29. FEG-SEM: a) PVDF/0,5NTC e b) PVDF/0,5NTC/2,5LI.



Fonte: A autora.

Com a adição de LI nos compósitos de PVDF/NF a condutividade elétrica aumenta até o limiar de percolação, ou seja até 3 %m de aditivo (Tabela 12). Fato que se relaciona com uma maior dispersão e distribuição de NF na matriz, conforme Figura 30.

Figura 30. FEG-SEM: a) PVDF/3NF e b) PVDF/3NF/15LI.



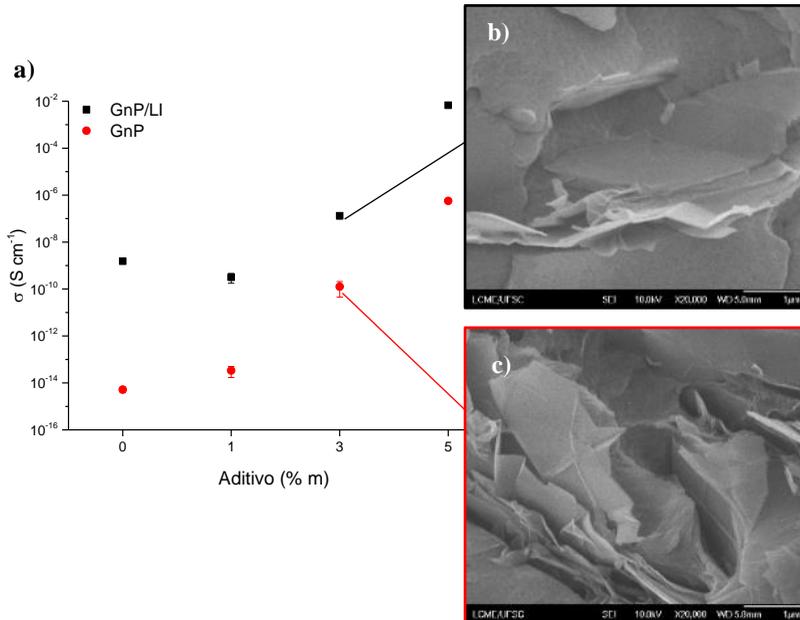
Fonte: A autora.

Para o compósito com PVDF/5%NF e PVDF/5%NF/25%LI, os valores de condutividades são semelhantes, evidenciando que a adição de LI neste ponto não exerce influencia. A partir deste resultado, pode-se inferir que ocorre a saturação do LI na matriz polimérica, uma vez que a concentração de LI representa 25% da massa total do compósito (70/5/25). A exsudação do LI na superfície das amostras dos compósitos confirmaram esta afirmação.

A exsudação também foi observada para o compósito PVDF/5%GnP/25%LI. No entanto, para este sistema, houve um aumento linear na condutividade elétrica, conforme pode ser observado na Tabela 12 e Figura 31. Nota-se que mesmo após ultrapassar o limiar de percolação elétrico calculado pela teoria clássica de percolação (1,5 %m de GnP) a condutividade elétrica é maior após a adição de LI.

As imagens obtidas por FEG-SEM evidenciam que o LI auxilia a distribuição das nanoplaquetas de grafeno na matriz de PVDF, uma vez que é possível notar menor aglomeração de GnP com a utilização de LI conforme Figura 31-b, c.

Figura 31. a) Efeito do LI na condutividade elétrica dos compósitos com GnP e FEG-SEM de b) PVDF/GnP/LI e c) PVDF/GnP.



Fonte: A autora.

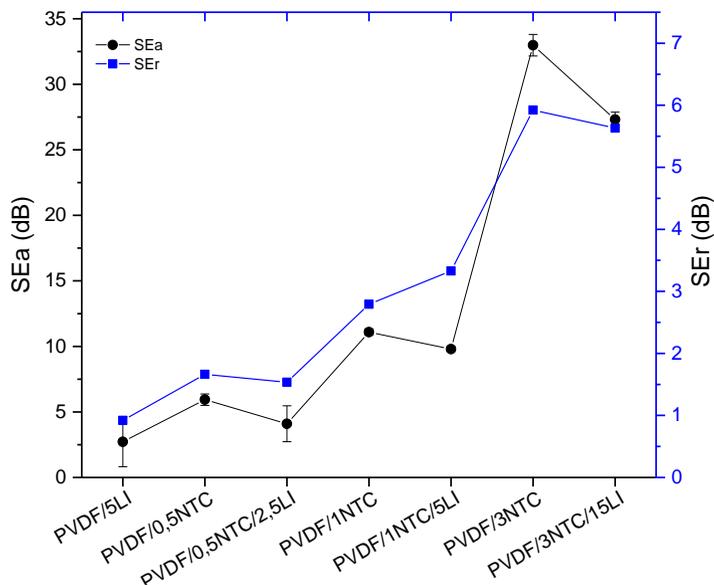
#### 4.2.5 Blindagem contra interferência eletromagnética

As Figuras 32 a 34 apresentam os resultados de eficiência de blindagem por absorção (SEa) e por reflexão (SEr) dos compósitos sem e com LI.

O compósito de PVDF/NTC/LI apresentou menor SEa comparado ao compósito de PVDF/NTC, porém SEr aumenta com a adição de LI, conforme Figura 32.

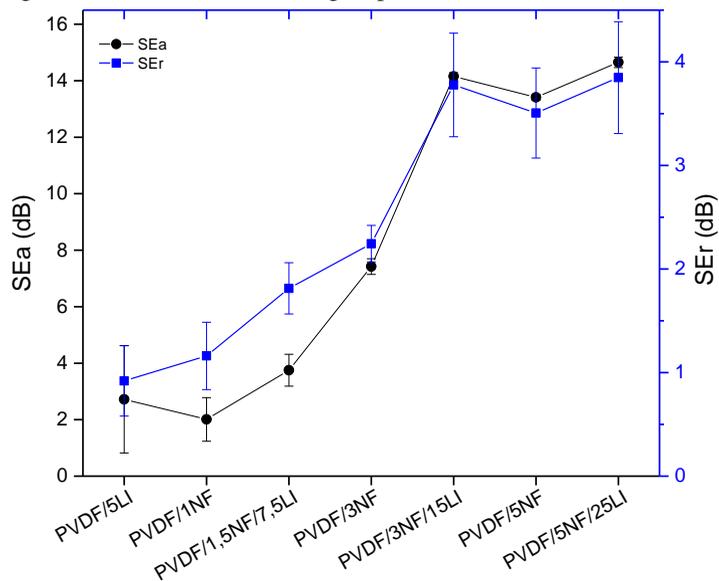
A Figura 33 ilustra o aumento da eficiência de blindagem por reflexão e absorção quando LI é utilizado com NF, mostrando efeito superior comparado ao aditivo não funcionalizado. Embora o sistema PVDF/NF/LI com 3% m de aditivo atinja valores de condutividade comparáveis a PVDF/NTC com ou sem LI na mesma concentração de aditivo, a eficiência de blindagem total utilizando NF foi aproximadamente duas vezes menor comparado a adição de NTC no compósito.

Figura 32. Mecanismos de blindagem para PVDF/NTC e PVDF/NTC/LI.



Fonte: A autora.

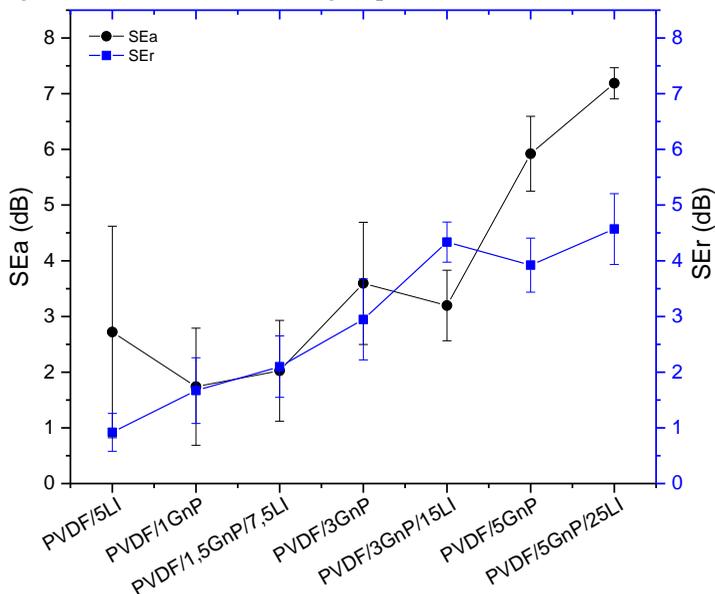
Figura 33. Mecanismo de blindagem para PVDF/NF e PVDF/NF/LI.



Fonte: A autora.

Para GnP a adição de LI praticamente não alterou os mecanismos de blindagem com 1,5 %m de aditivo funcionalizado. Após 3 %m de GnP, acima do limiar de percolação elétrico, a adição de LI faz a eficiência de blindagem total aumentar, conforme ilustra a Figura 34.

Figura 34. Mecanismo de blindagem para PVDF/GnP e PVDF/GnP/LI.



Fonte: A autora.

No compósito PVDF/3%GnP/15%LI é possível observar que SEr torna-se maior que SEa, fato que corrobora com o aumento da condutividade do material. (KASHI, GUPTA, BAUM, KAO, & BHATTACHARYA, 2016).

Os valores de eficiência de blindagem total ( $SE_t = SE_a + SE_r$ ) e de condutividade elétrica obtidos para os compósitos com e sem LI são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Resultados de eficiência de blindagem e condutividade elétrica.

Sistema	Fração de aditivo (%m)	Eficiência de blindagem total (dB)	Condutividade elétrica (S.cm <sup>-1</sup> )
PVDF	0	N/A	5,18E-15
PVDF/LI	0	- 3,64 ± 2,24	1,54E-09
PVDF/NTC	0,5	- 7,60 ± 0,62	5,64E-08
PVDF/NTC/LI	0,5	- 5,63 ± 1,89	2,17E-10
PVDF/NTC	1,0	- 13,88 ± 0,53	5,90E-02
PVDF/NTC/LI	1,0	- 13,12 ± 0,51	3,87E-02
PVDF/NTC	3,0	- 38,90 ± 1,29	8,93E-01
PVDF/NTC/LI	3,0	- 32,94 ± 1,02	4,59E-01
PVDF/NF	1,0	- 3,17 ± 1,10	1,91E-14
PVDF/NF/LI	1,5	- 5,56 ± 0,81	3,44E-10
PVDF/NF	3,0	- 9,66 ± 0,45	2,06E-07
PVDF/NF/LI	3,0	- 17,93 ± 0,63	1,11E-01
PVDF/NF	5,0	- 16,92 ± 0,53	6,85E-02
PVDF/NF/LI	5,0	- 18,50 ± 0,73	1,10E-01
PVDF/GnP	1,0	- 3,41 ± 1,64	3,38E-14
PVDF/GnP/LI	1,5	- 4,12 ± 1,46	3,18E-10
PVDF/GnP	3,0	- 6,54 ± 1,82	1,26E-10
PVDF/GnP/LI	3,0	- 7,53 ± 0,99	1,31E-07
PVDF/GnP	5,0	- 9,84 ± 1,16	5,68E-07
PVDF/GnP/LI	5,0	- 11,76 ± 0,92	6,77E-03

Fonte: A autora.

#### 4.2.6 Considerações finais

Conclui-se que PVDF e o LI [BMIM][Otf] interagem quimicamente, ocasionando maior organização da estrutura molecular, conforme resultados de FTIR e DSC. LI também ocasiona maior dispersão dos aditivos na matriz, conforme resultados de FEG-SEM. A adição de LI promoveu um aumento da temperatura de fusão (Tf) de PVDF indicando uma possível conversão da estrutura  $\alpha$  para  $\beta$ -PVDF. Para os três aditivos, a presença de LI induziu a pequena redução da Tf e Tc. O grau de cristalinidade foi reduzido em 4 e 8% para PVDF/NF/LI e PVDF/NTC/LI, respectivamente e praticamente não alterou para PVDF/GnP/LI. A adição de LI nos compósitos PVDF/NF e PVDF/GnP alteraram substancialmente os valores de condutividade elétrica para concentrações abaixo do limiar de percolação. Por outro lado, a adição de LI não contribui significativamente na condutividade elétrica de PVDF/NTC. Comparando os resultados obtidos para os três sistemas, PVDF/NTC/LI e PVDF/NF/LI, apresentam valores similares de condutividade com 3 %m de aditivo, na ordem de  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup>, e embora ocorra um acréscimo na condutividade de PVDF/GnP/LI de até 5 ordens de grandeza, a adição de 3 %m do aditivo atinge  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>. A adição de LI promove maior eficiência de blindagem total no compósito, quando a sua utilização também provoca o aumento da condutividade elétrica.



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho compósitos poliméricos eletricamente condutores (CPECs) com matriz de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e diferentes aditivos carbonáceos, tais como, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC), negro de fumo (NF) ou nanoplaquetas de grafeno (GnP), foram obtidos em reômetro de torque seguido do processo de moldagem por compressão.

Com relação ao comportamento reológico dos compósitos, PVDF/NTC e PVDF/NF formaram estruturas mais rígidas, comportando-se como pseudo-sólidos após o limiar de percolação. Enquanto PVDF/GnP comportou-se como pseudo-líquido independente da frequência avaliada. Os valores de limiar de percolação reológico obtidos para os compósitos contendo NTC, NF e GnP foram aproximadamente 1,75 %m, 3 %m e 15 %m, respectivamente.

Os resultados das medidas de condutividade elétrica e de blindagem contra interferência eletromagnética dos compósitos demonstraram que o sistema PVDF/NTC apresentou o menor limiar de percolação elétrico (0,5 %m) e os maiores valores de eficiência de blindagem eletromagnética. Foi possível atingir eficiência de até -90 dB com 7 %m de NTC, demonstrando que sua incorporação em matriz de PVDF tem potencial para aplicações aeroespaciais. Os compósitos de PVDF/NTC alcançaram os maiores valores de condutividade, sendo que para atingir  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  foi necessário 1,5 %m do aditivo. Este mesmo valor de condutividade foi obtido com concentrações de 7 %m de NF ou GnP na matriz de PVDF. Embora o compósito de PVDF/GnP tenha apresentado menor limiar de percolação elétrico (1,5 %m) comparado a PVDF/NF (3 %m), a incorporação do aditivo NF apresentou maior potencial como CPEC aplicado a blindagem eletromagnética, pois foi possível atingir valores de eficiência de blindagem duas vezes maiores que o GnP para as mesmas concentrações de aditivo.

A funcionalização não-covalente dos aditivos carbonáceos foi realizada pela maceração com o líquido iônico (LI) [BMIM][Otf] em almofariz. A pasta obtida foi avaliada por espectroscopia Raman e pode-se evidenciar que a metodologia de preparação foi eficiente para promover a interação entre os componentes.

A adição do LI em PVDF induz a cristalização na fase  $\beta$  sem a presença dos aditivos. O compósito de PVDF/LI apresentou eficiência de blindagem de -4 dB, sugerindo que o LI interage com a radiação eletromagnética resultando em uma discreta atenuação.

Os aditivos condutores apresentaram maior dispersão na matriz com a incorporação de líquido iônico, o que promoveu aumento na condutividade elétrica dos compósitos contendo GnP e NF. A adição de LI praticamente não demonstrou efeito na condutividade dos compósitos contendo NTC. Os sistemas PVDF/NTC/LI e PVDF/NF/LI, apresentam valores de condutividade similares com 3% de aditivo, na ordem de  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup>. Embora ocorra um acréscimo na condutividade de PVDF/GnP/LI comparado a PVDF/GnP em até 5 ordens de grandeza, a adição de 3% de aditivo com LI atinge  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>. Os compósitos de PVDF/NF/LI e PVDF/GnP/LI apresentaram maior eficiência de blindagem, bem como maior condutividade elétrica comparada aos compósitos sem LI. Nos compósitos de PVDF/NTC a adição de LI não influenciou positivamente frente as propriedades avaliadas.

Avaliando a influência da concentração e morfologia dos aditivos condutores frente às propriedades elétricas, reológicas dos compósitos obtidos, pode-se concluir que os compósitos contendo PVDF/NTC foram os que apresentaram maior potencial como material absorvedor de ondas eletromagnéticas, seguido de PVDF/NF que por sua vez é superior a PVDF/GnP. Conclui-se ainda que os compósitos obtidos com matriz de PVDF apresentaram excelente potencial para serem utilizados em blindagem contra a interferência eletromagnética.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar diferentes proporções de LI em relação ao aditivo condutor; assim como concentrações maiores de aditivo com e sem LI;
- Realizar análise de Raios-X para avaliar a influência dos aditivos com e sem LI na estrutura cristalina de PVDF;
- Avaliar os compósitos de PVDF frente as propriedades mecânicas;
- Comparar diferentes técnicas de processamento, como injeção ou impressão 3D.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-GOAD, M., POTSCHEKE, P., ZHOU, D., MARK, J., & HEINRICH, G. Preparation and Rheological Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Expanded Graphite. **Journal of Macromolecular Science - Part A**, v. 44, n. 6, p. 591-598. 2007.

AL-SALEH, M. H. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 205, p. 78-84. 2015.

AL-SALEH, M. H. Electrical and electromagnetic interference shielding characteristics of GNP/UHMWPE composites. **Journal of Physics D - Applied Physics**, v. 49, n. 19, p. 195302. 2016.

AL-SALEH, M. H. & SUNDARARAJ, U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, v. 47, p. 1738-1746. 2009.

AL-SALEH, M. H., SAADEH, W. H. & SUNDARARAJ, U. EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: A comparative study. **Carbon**, v. 60, p. 146-156. 2013.

AMELI, A., JUNG, P., & PARK, C. B. Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams. **Carbon**, 60, p. 379-391. 2013.

ANSARI, S., & GIANNELIS, E. P. Functionalized graphene sheet—Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 47, n. 9, p. 888-897. 2009.

ARENHART, R. **Método de Previsão de Limiar de Percolação e Condutividade Elébricas em Compósitos Poliméricas por Simulação de Monte Carlo**. 2012. 130p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BELOV, L. A., SMOLSKIY, S. M. & KOCHMASOV, V. N. **Handbook of RF, Microwave, and Millimeter-Wave Components**. 1 ed. Norwood: Artech House, 2012. 504 p.

BHATTACHARYA, M. Polymer Nanocomposites – A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers.

**Materials**, v. 9, n. 4, p. 1-35. 2016.

CANEDO, E., & ALVES, S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. In: I WORKSHOP CFD/UFCG, 2015. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande. 2015.

CASIRAGUI, C. F. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Phys. Rev. B**, v. 72, n. 8, p. 85401(1-14). 2005.

CHE, J., WU, K., LIN, Y., WANG, K., & FU, Q. Largely improved thermal conductivity of HDPE/expanded graphite/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 99, p. 32-40. 2017.

CHUNG, D. Electrical applications of carbon materials. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 8, p. 2645–2661. 2004.

COELHO, L. G. **Modelo de Percolação e Condutividade Elétrica de Compósitos de Poliuretana-Negro de Fumo**. 2004. 53p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

COELHO, P. H. **Estudo do limiar de percolação elétrica de nanocompósitos poliméricos híbridos de pmma com nanotubos de carbono e negro de fumo**. 2014. 159p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

COSTA, A. N. **Nanocompósitos de matriz polimérica para impressão 3D**. 2016. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2016.

DENG, S., ZHU, Y., QI, X., YU, W., CHEN, F., & FU, Q. Preparation of polyvinylidene fluoride/expanded graphite composites with enhanced thermal conductivity via ball milling treatment. **RSC Advances**, v. 6, p. 45578-45584. 2016.

DUBOIS, J.-C. **Ferroelectric polymers: Chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker INC, 1995.

EARLE, M. J., McCORMAC, P. B., & SEDDON, K. R. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. **Green Chemistry**, v. 1, p. 23-25. 1999.

FELDMAN, D., & BARBALATA, A. **Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications.** Londres : Chapman & Hall, 1996.

FERNICOLA, A., SCROSATI, B., & OHNO, H. Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices. **Ionics**, v. 12, p. 95-102. 2006.

GARDINER, J. Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. **Australian Journal of Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 13-22. 2015.

GEETHA, S. K. EMI Shielding: Methods and Materials—A Review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 2073-2086. 2009.

KANG, G., & CAO, Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145-165. 2014.

KASHI, S., GUPTA, R. K., BAUM, T., KAO, N. & BHATTACHARYA, S. N. Morphology, electromagnetic properties and electromagnetic interference shielding performance of poly lactide/graphene nanoplatelet nanocomposites. **Materials & design**, v. 95, p. 119-126. 2016.

KASHI, S., GUPTA, R. K., BAUM, T., KAO, N. & BHATTACHARYA, S. N. Phase transition and anomalous rheological behaviour of polylactide/graphene nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 135, p. 25-34. 2018.

KEITH, J., JANDA, N., KING, J., PERGER, W., & OXBY, T. Shielding Effectiveness Density Theory for Carbon Fiber/Nylon 6,6 Composites. **Polymer Composites**, v. 26, p. 671-978. 2005.

KIM, B. W. Layer-by-layer fully printed Zn-MnO<sub>2</sub> batteries with improved internal resistance and cycle life. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 660, p. 12009. 2015.

KING, J. A., KLIMEK, D. R., MISKIOGLU, I. & ODEGARD, G. M. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 128, p. 4217-4223. 2013.

KUESTER, S., BARRA, G. M., FERREIRA JR., J. C., LUCAS, A., SOUZA, A. C. & SOARES, B. G. Processing and characterization of conductive composites based on poly(styrene-*b*-ethylene-*ran*-butylene-*b*-styrene) (SEBS) and carbon additives: A comparative study of

expanded graphite and carbon black. **Composites Part B: Engineering**, v. 84, p. 236-247. 2015.

KUESTER, S., BARRA, G. M., FERREIRA JR., J. C., SOARES, B. G., & DEMARQUETTE, N. R. Electromagnetic interference shielding and electrical properties of nanocomposites based on poly (styrene-*b*-ethylene-ran-butylene-*b*-styrene) and carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, v. 77, p. 43-53. 2016.

KUESTER, S., DEMARQUETTE, N. R., FERREIRA JR., J. C., SOARES, B. G., & BARRA, G. M. Hybrid nanocomposites of thermoplastic elastomer and carbon nanoadditives for electromagnetic shielding. **European Polymer Journal**, v. 88, p. 328-339. 2017.

KUMAR, G., VISHNUPRIYA, D., JOSHI, A., DATAR, S., & PATRO, T. Electromagnetic interference shielding in 1-18 GHz frequency and electrical properties correlations in poly(vinylidene fluoride)-multi-walled carbon nanotube composites. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 20347-20360. 2015.

KUMAR, R., & KAUR, A. Effect of various reduction methods of graphene oxide on electromagnetic shielding performance of reduced graphene oxide against electromagnetic pollution in X-band frequency. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 374-379. 2018.

LANCEROS-MENDEZ, S., MANO, J., COSTA, A. & SCHMIDT, V. FTIR and DSC studies of mechanically deformed beta-PVDF films. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 40, n. 3-4 p. 517-527. 2001.

LEVON, K. M. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, v. 26, p. 4061-4063. 1993.

LEWANDOWSKI, A. & SWIDERSKA, A. New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids. **Solid State Ionics**, v. 169, p. 21-24. 2004.

LINARES, A., CANALDA, J. C., SANZ, A., SZYMCZYK, A., ROSŁANIEC, Z. & EZQUERRA, T. A. Broadband dielectric spectroscopy of nanocomposites based on PVDF and expanded graphite. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 64, 012003. 2014.

LU, H., ZHANG, J., LUO, J., GONG, W., LI, C., LI, Q. & YAO, Y. Enhanced Thermal Conductivity of Free-Standing 3D Hierarchical

Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Paper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 102, p. 1-8. 2017.

MA, P.-C., SIDDIQUI, N. A., MAROM, G. & KIM, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367. 2010.

MAKINO, T., KANAKUBO, M., & URAGAMI, T. Effect of Inclusion of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate on CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Permeabilities for PVDF and PVDF-HFP Membranes.

**International Journal of Membrane Science and Technology**, v. 2, p. 14-20. 2015.

MALIS, J., MAZÚR, P., SCHAUER, J., PAIDAR, M., & BOUZEK, K. Polymer-supported 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-ethylimidazolium trifluoromethanesulfonate as electrolytes for the high temperature PEM-type fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4697-4704. 2013.

McNICHOLAS, B. J., BLUMENFELD, C., KRAMER, W. W., GRUBBS, R. H., WINKLER, J. R., & GRAY, H. B. Electrochemistry in ionic liquids: Case study of a manganese corrole. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 53, n. 10, p. 1189-1193. 2017.

MERLINI, C., BARRA, G. M., CUNHA, M. D., RAMOA, S. D., SOARES, B. G., & PEGORETTI, A. Electrically conductive composites of polyurethane derived from castor oil with polypyrrole-coated peach palm fibers. **Polymer Composites**, online, p. 000-000. 2015.

MERLINI, C., PEGORETTI, A., VARGAS, P. C., CUNHA, T. F., RAMOA, S. D., SOARES, B. G., & BARRA, G. M. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Composites Based on Polyurethane Derived From Castor Oil and Nanostructured Carbon Fillers. **Polymer Composites**, online, p. 000-000. 2017.

PANDE, S., SINGH, B., MATHUR, R., DHAMI, T., SAINI, P., & DHAWAN, S. Improved Electromagnetic Interference Shielding Properties of MWCNT-PMMA Composites Using Layered Structures. **Nanoscale Research Letter**, v. 4, p. 327-334. 2009.

PAUL, D., & ROBESON, L. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204. 2008.

PAWLYTA, M., ROUZAUD, J.-N., & DUBER, S. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 84, p. 479-490. 2015.

PEREIRA, E. C., & SOARES, B. G. Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43976. 2016.

POTSCHKE, P. F. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. **Polymer**, v. 43, n. 11, 3247-3255. 2002.

POURZAHEDI, L., ZHAI, P., ISAACS, J., & ECKELMAN, M. Life cycle energy benefits of carbon nanotubes for electromagnetic interference (EMI) shielding applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1971-1978. 2017.

RAMOA, S. D. **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**. 2015. 189 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RAMOA, S. D., BARRA, G. M., OLIVEIRA, R., G., O. M., COSSA, M., & SOARES, B. G. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites. **Polymer International**, v. 62, n. 10, p. 1403-1542. 2013.

RAWAL, S., BRANTLEY, J., & KARABUDAK, N. **Development of Carbon Nanotube-based Composite for Spacecraft Components**. In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECENT ADVANCES IN SPACE TECHNOLOGIES (RAST). Istanbul: IEEE, 2013. p. 13-19.

SACHDEV, V. K., SHARMA, S. K., TOMAR, M., GUPTA, V., & TANDON, R. P. EMI shielding of MWCNT/ABS nanocomposites in contrast to graphite/ABS composites and MWCNT/PS nanocomposites. **RSC Advances**, v. 6, p. 45049-45058. 2016.

SÁNCHEZ-GOLZÁLES, J., MACÍAS-GARCÍA, A., ALEXANDRE-FRANCO, M. F., GÓMEZ-SERRANO, V. Electrical conductivity of carbon black under compression. **Carbon**, v. 43, n. 4, p. 741-747. 2005.

SCHMITZ, D. P., SILVA, T. I., RAMOA, S. D., BARRA, G. M., PEGORETTI, A., & SOARES, B. G. Hybrid composites of ABS with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding applications. **Journal of applied polymer science**, v. 135, p. 46546. 2018.

SCHUTTE, K., BARTHEL, J., ENDRES, M., SIEBELS, M., SMARSLY, B. M., YUE, J., & JANIAC, C. Synthesis of Metal Nanoparticles and Metal Fluoride Nanoparticles from Metal Amidinate Precursors in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate. **Chemistry Open**, v. 6, n. 1, 137-148. 2017.

SENCADAS, V., GREGORIO, R., & LANCEROS-MENDÉZ, S. Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the  $\beta$  phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 21-22, p. 2226-2229. 2006.

SENCADAS, V., LANCEROS-MENDÉZ, S., GREGORIO FILHO, R., CHINAGLIA, D., & POUZADA, A. **Influence of the processing conditions and corona poling on the morphology of beta-PVDF**. In: 2005 12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS. Salvador: IEE, 2005. p. 161-164.

SENGUPTA, R., BHATTACHARYA, M., BANDYOPADHYAY, S., & BHOWMICK, A. KA. Review of the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 638-670. 2011.

SHAMSIPUR, M., BEIGI, A. A., TEYMOURI, M., & IRANDOUST, M. Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 157, p. 43-50. 2010.

SHARMA, M., SHARMA, S., ABRAHAM, J., THOMAS, S., MADRAS, G., & BOSE, S. Flexible EMI shielding materials derived by melt blending PVDF and ionic liquid modified MWNTs. **Materials Research Express**, v. 3, n. 1, p. 35003. 2014.

SHARMA, S. K., GUPTA, V., TANDON, R. P., & SACHDEV, V. K. Synergic effect of graphene and MWCNT fillers on electromagnetic shielding properties of graphene-MWCNT/ABS nanocomposites. **RSC Advances**, v. 6, n. 22, p. 18257-18265. 2016.

- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., & KIEMLE, D. J. **Spectrometer Identification of Organic Compounds**. 7 ed. Danvers: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- SOARES, B., RIANY, N., SILVA, A., BARRA, G., & LIVI, S. Dual-role of phosphonium – Based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: Electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 77-88. 2016.
- SOARES, G. B., TOUCHALEAUME, F., CALHEIROS, L. F., & BARRA, G. M. Effect of double percolation on the electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-black-loaded polystyrene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 7, p. 43013. 2015.
- SONG, W.-L. C.-S.-M.-Y.-Z. Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding. **Carbon**, v. 66, p. 67-76. 2014.
- TENG, H. Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry. **Applied Sciences**, v. 2, p. 496-512. 2012.
- THOMASSIN, J.-M. J. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering: Reports**, v. 74, n. 7, p. 211-232. 2013.
- THOSTENSON, E. T., REN, Z., & CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912. 2001.
- TONG, X. C. **Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding**. Boca Raton: CRC Press. 2009.
- VIDU, R., RAHMAN, M., MAHMOUDI, M., ENACHESCU, M., POTECA, T. D., & OPRIS, I. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. **Frontiers in Systems Neuroscience**, v. 8, p. 1-24. 2014.
- WANG, M.-J. GRAY, C. A., REZNEK, S. A., MAHMUD, K. & KUTSOVSKY, Y. **Carbon black**. In KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. John Wiley & Sons Inc, 2003. v. 4, p. 761-803.
- WEI, X., LI, D., GU, Z., WANG, X., ZHANG, Z. & SUN, Z. 3D Printable Graphene Composite. **Scientific Report**, v. 5, p. 11181. 2015.

WISLOW, R. W. Development and manufacture of printable next-generation gel polymer ionic liquid electrolyte for Zn/MnO<sub>2</sub> batteries. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 476, p. 12085. 2013.

YANG, Y., GUPTA, M. C. & DUDLEY, K. L. Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 18, p. 345701. 2007.

YU, W. W., ZHANG, J., WU, J. R., WANG, X. Z. & DENG, Y. H. Incorporation of graphitic nano-filler and poly(lactic acid) in fused deposition modeling. **Journal Applied Polymer Science**, v. 134, p. 4473. 2017.

ZHANG, D., CHI, B., LI, B., GAO, Z., DU, Y., GUO, J., & WEI, J. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 79-86. 2016.

ZHANG, J., YANG, B., FU, F., YOU, F., DONG, X., & DAI, M. Resistivity and Its Anisotropy Characterization of 3D-Printed Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer (ABS)/Carbon Black (CB) Composites. **Applied Science**, v. 7, n. 1, p. 2076-3417. 2017.

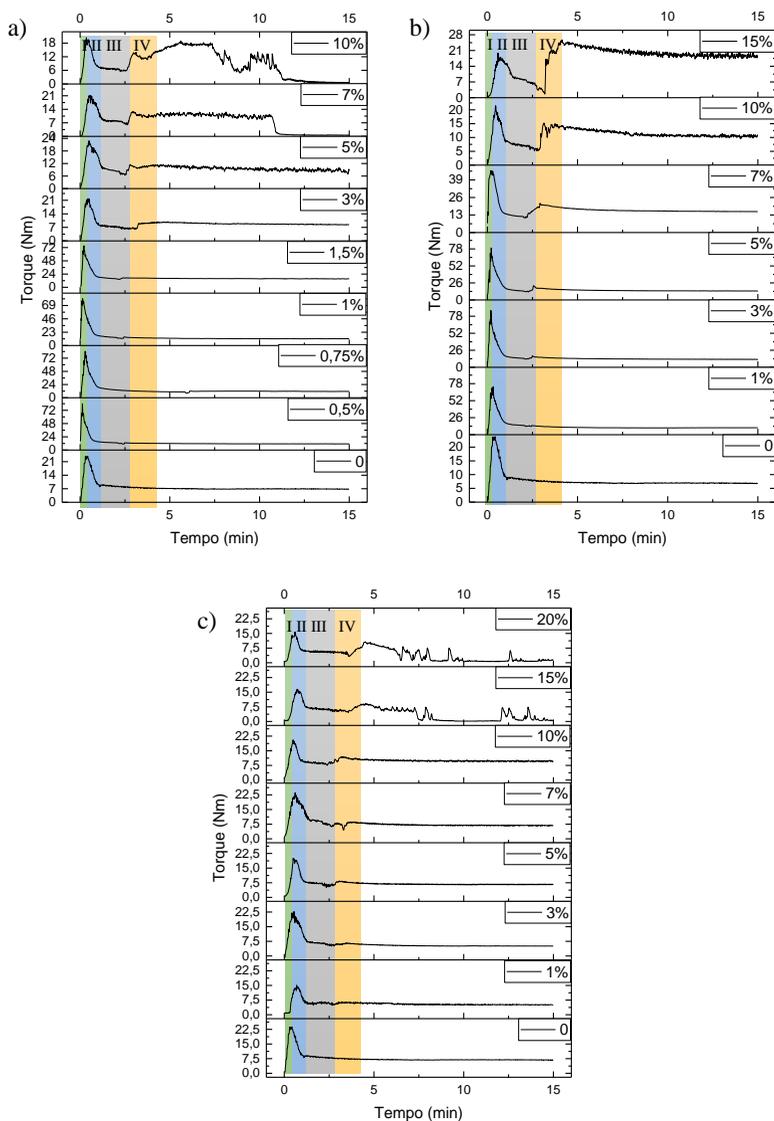
ZHANG, W.-B., ZHANG, Z.-X., YANG, J.-H., HUANG, T., ZHANG, X.-T., WANG, Y. & ZHOU, Z.-W. Largely enhanced thermal conductivity of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites achieved by adding graphene oxide. **Carbon**, v. 90, p. 242-254. 2015.

ZHAO, Z., ZHENG, W., YU, W. & LONG, B. Electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites with a spherical substructure. **Carbon**, v. 47, n. 8, p. 2118-2120. 2009.



## APÊNDICE A – Reometria De Torque

Figura A. Torque em função do tempo para os compósitos: a) PVDF/NTC, b) PVDF/NF e c) PVDG/GnP.

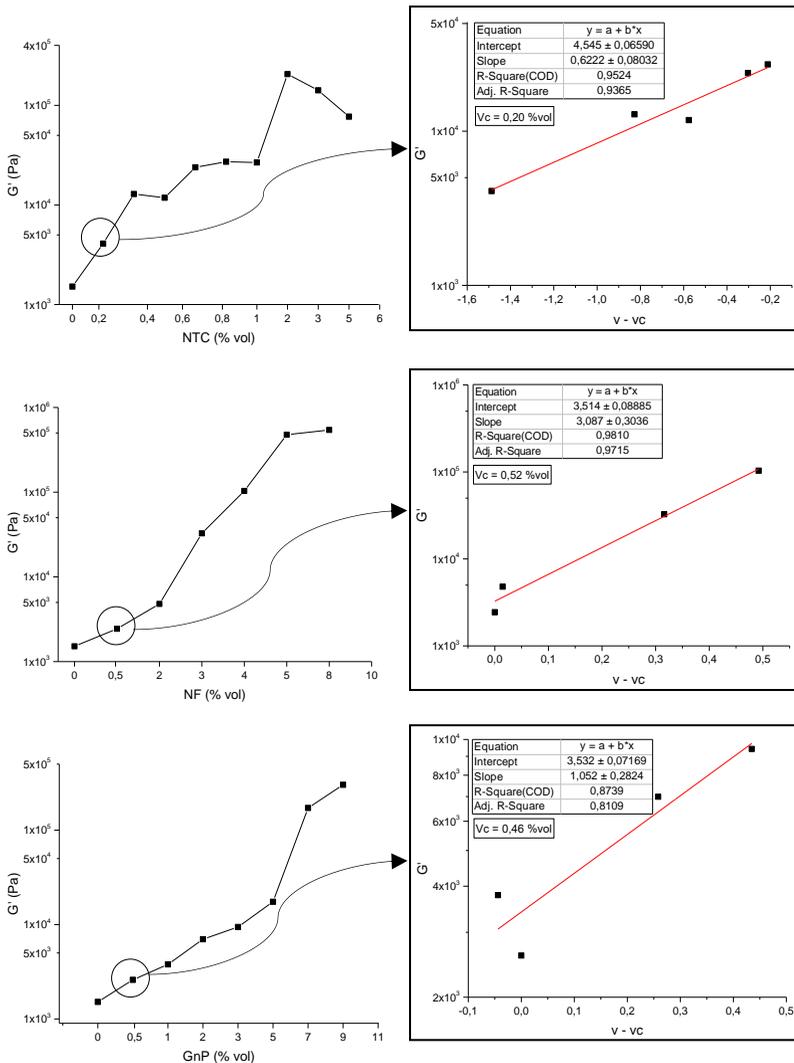


Fonte: A autora.



## APÊNDICE B – Limiar de Percolação Reológico

Figura B. Limiar de percolação reológico dos compósitos calculado pela teoria clássica de percolação, de cima para baixo: PVDF/NTC, PVDF/NF e PVDF/GnP.

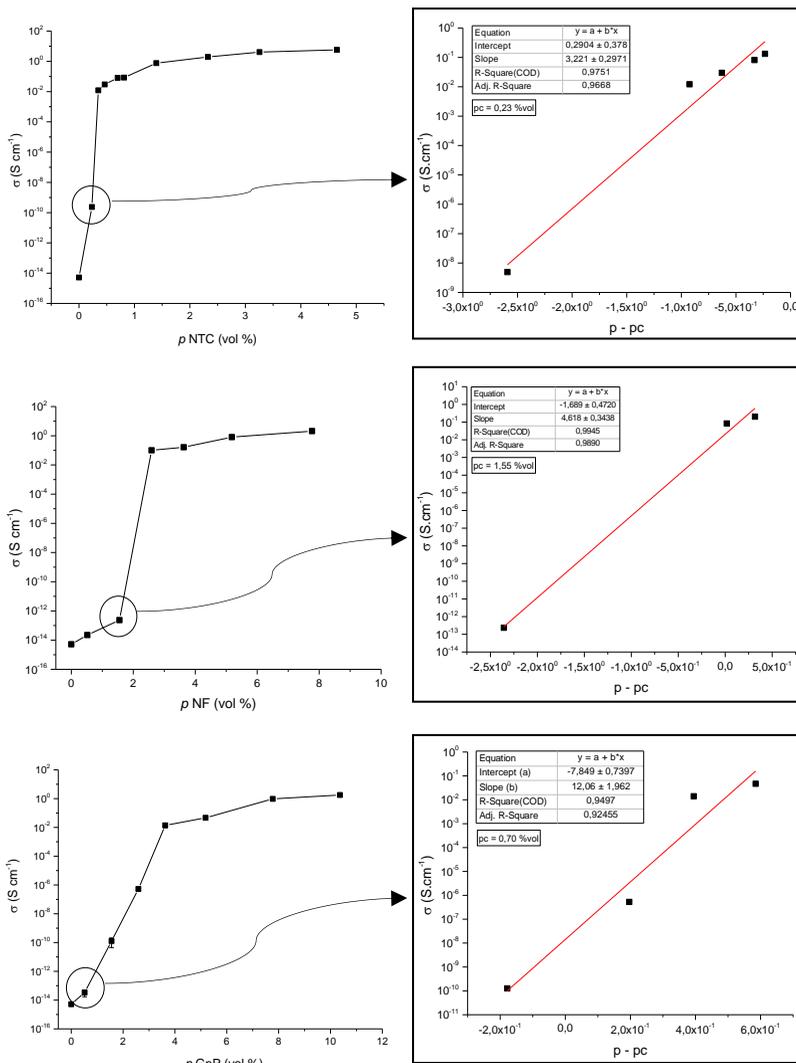


Fonte: A autora.



## APÊNDICE C – Limiar de Percolação Elétrico

Figura C. Limiar de percolação elétrico dos compósitos calculado pela teoria clássica de percolação, de cima para baixo: PVDF/NTC, PVDF/NF e PVDF/GnP.

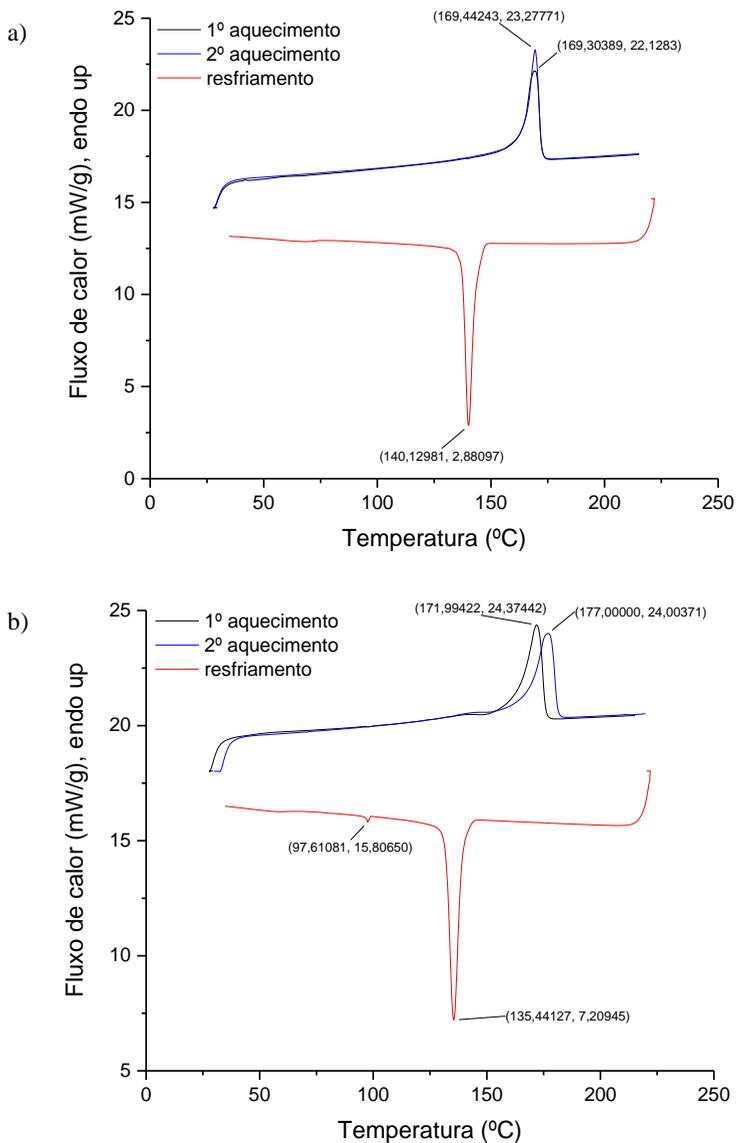


Fonte: A autora.



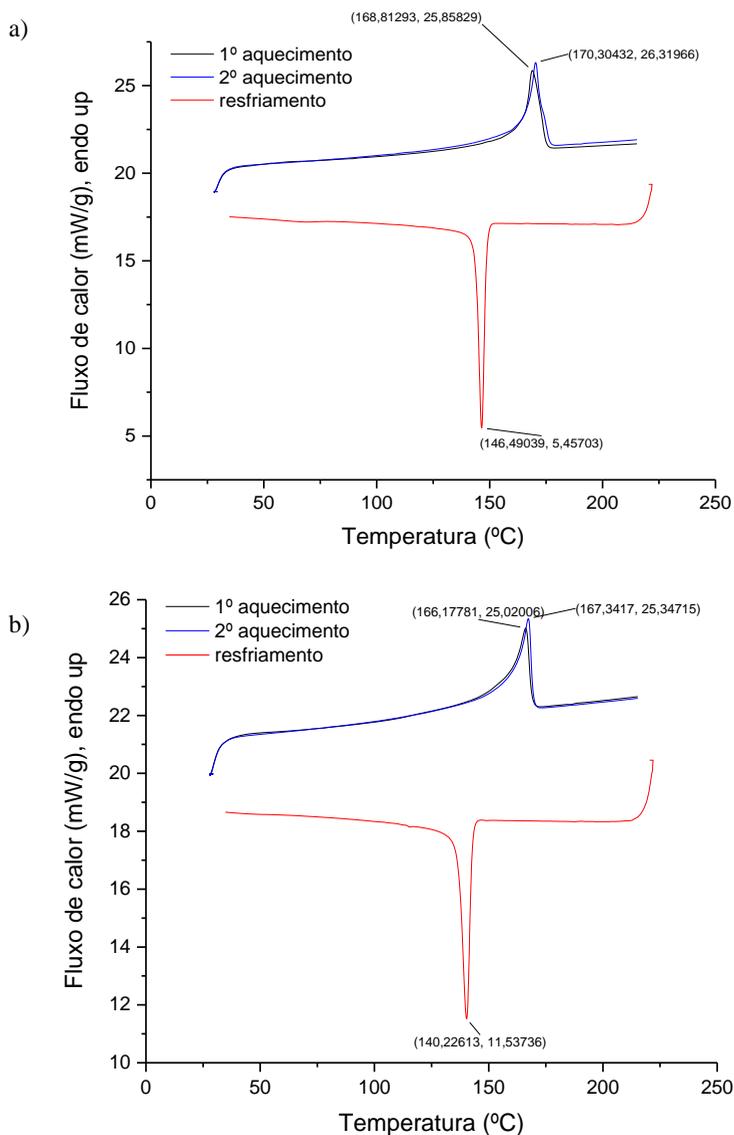
**APÊNDICE D – Análise Térmica (DSC)**

Figura D1. Termogramas obtidos para os compósitos: a) PVDF e b) PVDF/5%LI.



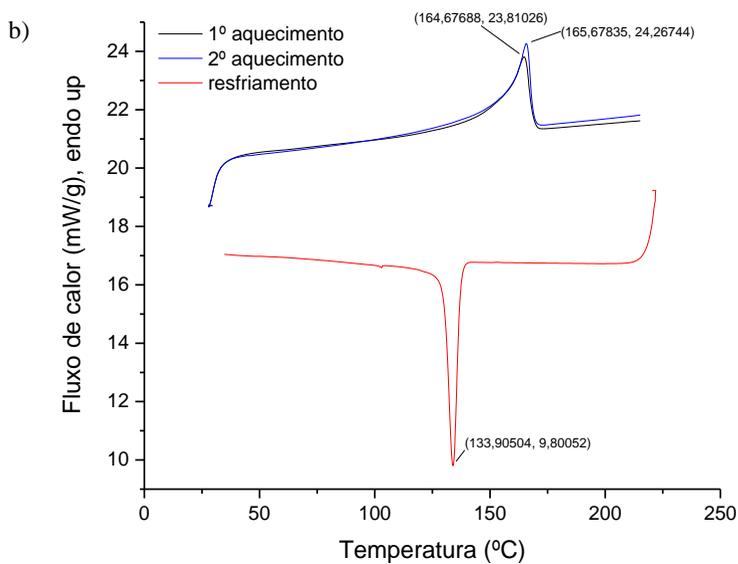
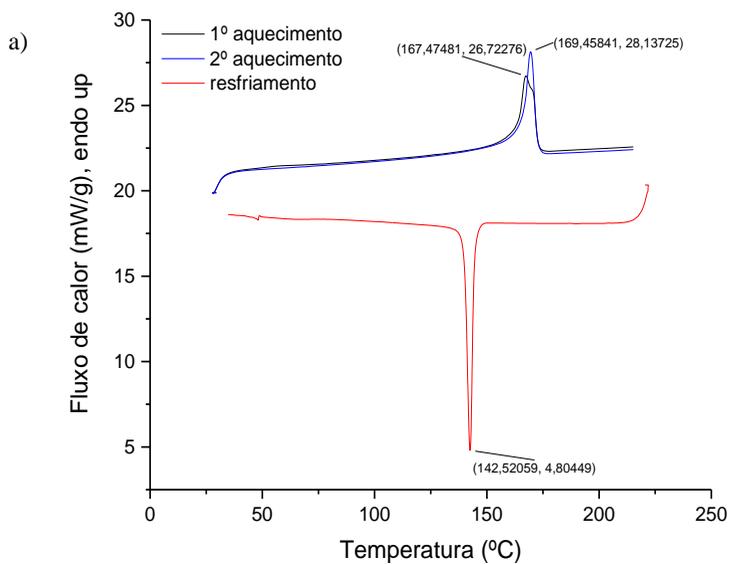
Fonte: A autora.

Figura D2. Termogramas obtidos para os compósitos: a) PVDF/3%NTC e b) PVDF/3%NTC/15%LI.



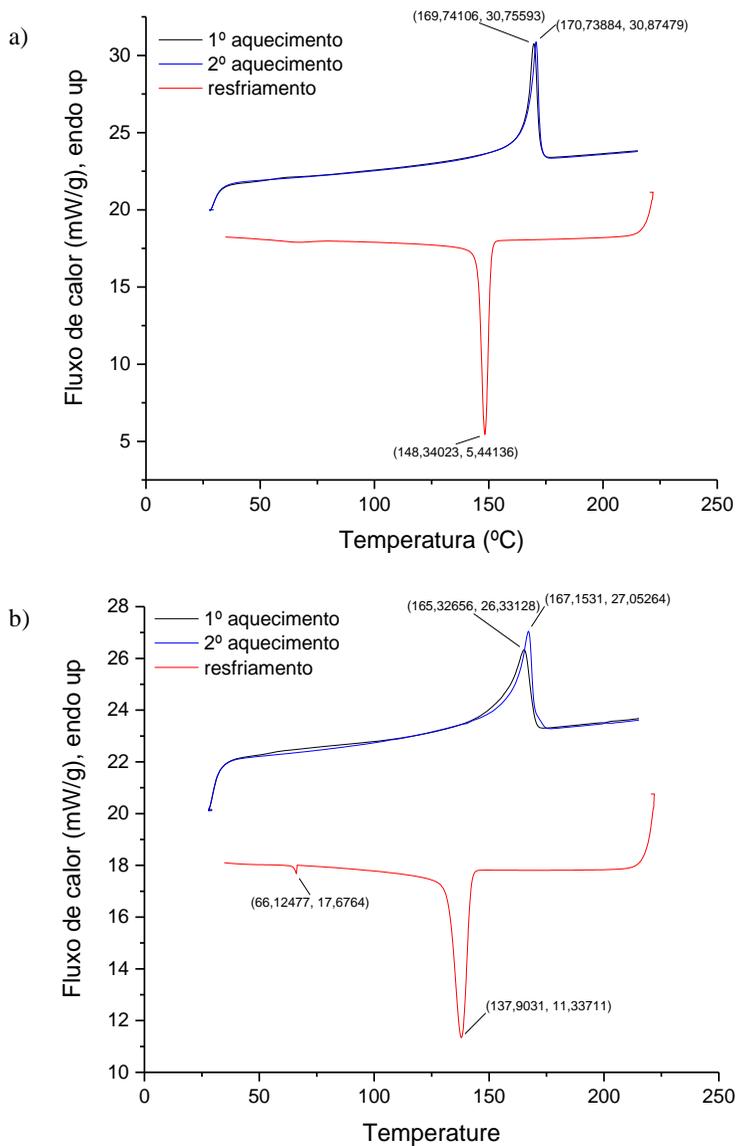
Fonte: A autora.

Figura D3. Termogramas obtidos para os compósitos: a) PVDF/3%NF e b) PVDF/3%NF/15LI.



Fonte: A autora.

Figura D3. Termogramas obtidos para os compósitos: a) PVDF/3%GnP e b) PVDF/3%GnP/15%LI.



Fonte: A autora.