

Universidade Estadual Paulista – UNESP
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

Beatriz Marques Carvalho

**NANOFIBRAS POLIMÉRICAS COM A ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVO PIEZOELÉTRICO E SENSOR
DE GÁS**

Presidente Prudente

2023

Beatriz Marques Carvalho

NANOFIBRAS POLIMÉRICAS COM A ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVO PIEZOELÉTRICO E SENSOR DE
GÁS

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini.

Presidente Prudente

2023

C331n	<p>Carvalho, Beatriz Marques</p> <p>Nanofibras poliméricas com a adição de óxido de grafeno reduzido para aplicação em dispositivo piezoelétrico e sensor de gás / Beatriz Marques Carvalho. -- Presidente Prudente, 2023</p> <p>82 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente</p> <p>Orientador: Deuber Lincon da Silva Agostini</p> <p>1. Nanofibras. 2. Eletrofiação. 3. Grafeno. 4. Sensor de gás. 5. Piezoeletricidade. I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e à Virgem Maria por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida, me fortalecendo nesta caminhada e sendo meu conforto espiritual. Aos meus pais Cláudia e Hélio, meu namorado Gabriel e minha família, por todo apoio e incentivo a conquistar meus sonhos e vencer cada novo obstáculo, por cada palavra dita nos momentos difíceis e por todo amor e carinho.

As minhas amigas Elaine e Letícia, que me apoiaram e sempre estiveram ao meu lado ouvindo meus desabafos e por me incentivarem nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Deuber, meu orientador, por toda paciência, aprendizado e por me ensinar o que hoje eu sei e amo fazer.

Aos amigos do grupo LabElTec, Bruno, André, Vilson, Pedro, Vagner, Vitor e Jéssica, por cada ajuda nos momentos de dificuldade no laboratório e por me ensinarem as coisas que eu ainda não sabia.

A todos que possibilitaram que as fibras e caracterizações fossem feitas, ao grupo do Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho da Unesp de Bauru, que forneceram o aditivo rGO, utilizado nesse trabalho, ao técnico que fez as imagens de MEV, ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) por efetuar o FTIR e ao Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos (LOFF) por permitir que as medidas elétricas e piezoelétricas fossem realizadas.

As professoras Maria Luisa, Claudia e Marystela, que fizeram parte da minha banca de qualificação e defesa, meus agradecimentos por todas as correções e palavras de sabedoria que fizeram meu trabalho ser melhor e me tornaram uma pesquisadora melhor.

Ao programa de pós-graduação POSMAT e a todos os professores que compartilharam seus conhecimentos sobre ciência e tecnologia de materiais. Ao CNPq, LabMEV-FCT/UNESP, INEO e FAPESP. CAPES-PRINT-UNESP 2022 - Rede Unesp para o desenvolvimento da eletrônica orgânica e flexível – ORGFLEX. Esta pesquisa utilizou as instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Brasil (LNNano), parte do Centro Brasileiro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização privada sem fins lucrativos sob a supervisão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações do Brasil (MCTI). A (equipe do NNano é reconhecida pela assistência durante os experimentos (20230903).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“Verás um caminho difícil demais, verás tempestades
que te assustarão, mas quando o sonho é de Deus
ninguém destruirá, se Ele prometeu também cumprirá,
tenha paciência e saiba esperar, o melhor de Deus virá.*

Segue além ... Deixa Deus sonhar em ti.”

Frei Gilson

CARVALHO, Beatriz, M. **Produção de nanofibras poliméricas com a adição de óxido de grafeno reduzido para utilização como sensores e dispositivos piezoelétricos**. Dissertação de mestrado (Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2023.

Resumo

Neste trabalho foram produzidas nanofibras constituídas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poli(álcool vinílico) (PVA) com o aditivo óxido de grafeno reduzido (rGO), visando a aplicação em sensor de gás e dispositivo piezoelétrico. Para isso, preparou-se soluções de PVDF com o aditivo rGO e de PVA com rGO em diferentes concentrações e por meio da técnica de eletrofiação nanofibras foram obtidas. Dessa forma, pôde-se analisar a influência do rGO nas fibras comparando-as com as fibras que continham apenas o polímero puro. Posteriormente, as nanofibras eletrofiadas foram analisadas através das caracterizações morfológica e estrutural, utilizando imagens de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Além disso, para caracterização elétrica efetuou-se medidas elétrica DC através de medidas de corrente por tensão (I vs V) e corrente por tempo (I vs t) na presença de gás amônia e de um estímulo mecânico para avaliar seu potencial piezoelétrico. Dessa forma, determinou-se que as nanofibras de PVDF com 6% de rGO e as de PVA com 4% de rGO forneceram melhores respostas de detecção do gás amônia, sendo sensíveis a presença do gás. Além disso, as nanofibras com 2% e 4% rGO forneceram respostas piezoelétricas melhores quando as amostras sofreram compressão mecânica.

Palavras-chave: nanofibras, eletrofiação, grafeno, sensor de gás e piezoeletricidade.

Abstract

In this work, conserved poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers were produced with the additive reduced graphene oxide (rGO), aiming at the application in gas sensors and piezoelectric devices. For this, I prepared solutions of PVDF with the additive rGO and of PVA with rGO in different concentrations, and through the electrospinning technique nanofibers were external. Thus, it was possible to analyze the influence of rGO on the fibers by comparing them with the fibers that contained only the pure polymer. Subsequently, the electrospun nanofibers were screened through morphological and structural characterizations, using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) images and the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique. In addition, for electrical characterization, DC electrical measurements were performed by measuring current per voltage (I vs V) and current per time (I vs t) in the presence of ammonia gas and a mechanical stimulus to evaluate its piezoelectric potential. Thus, it was determined that PVDF nanofibers with 6% rGO and PVA with 4% rGO provide better ammonia gas detection responses, being sensitive to the presence of the gas. Furthermore, nanofibers with 2% and 4% rGO provided better piezoelectric responses when the presented characteristics were mechanical.

Keywords: nanofibers, electrospinning, graphene, gas sensor, and piezoelectricity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do monômero de 1,1-difluoroetileno e do PVDF	12
Figura 2: Representação da cadeia do PVDF nas fases α , β e γ	13
Figura 3: Estrutura química do PVA	14
Figura 4: Formas alotrópicas do carbono: a) grafite, b) diamante, c) fulereno e d) nanotubo de carbono	15
Figura 5: Representação estrutural do grafite.....	16
Figura 6: Estrutura do grafeno 2D.....	16
Figura 7: Processo de esfoliação química.....	18
Figura 8: Estrutura química do óxido de grafeno.....	19
Figura 9: a) Nanofolhas de grafite e b) Óxido de grafeno.....	20
Figura 10: Obtenção do rGO a partir do grafite	20
Figura 11: Sistema para eletrofiação	22
Figura 12: Deformação da gotícula na ponta da agulha com campo elétrico aplicado.....	22
Figura 13: Efeito piezoelétrico direto e inverso	28
Figura 14: Sistema de funcionamento de um sensor de gás.....	30
Figura 15: Solução polimérica de PVDF sob agitação magnética.	31
Figura 16: Solução de rGO no banho ultrassônico.....	33
Figura 17: Substratos	35
Figura 18: Representação IDE com N= 10 dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μ m de largura (w)	35
Figura 19: Sistema para eletrofiação	36
Figura 20: Substrato após formação das nanofibras.....	36
Figura 21: Porta amostra	38
Figura 22: Esquema representando a detecção do gás amônia: (a), (b) e (c) são válvulas de controle; (d) porta amostra	40
Figura 23: Esquema para compressão mecânica	41
Figura 24: Imagens de MEV e gráficos da distribuição de frequência dos diâmetros das nanofibras de rGO/PVDF nas concentrações: a) PVDF puro, b) 2% de rGO, c) 4% de rGO, d) 6% de rGO, e) 8% de rGO e f) 10% de rGO.....	44

Figura 25: Valores médios normalizados das distribuições dos diâmetros das nanofibras de PVDF com diferentes concentrações de rGO.....	45
Figura 26: Imagens de MO das nanofibras de PVA puro e com variadas concentrações de rGO.	46
Figura 27: Soluções de rGO/PVA em diferentes concentrações.....	47
Figura 28: Imagens de MEV e gráficos da distribuição de frequência dos diâmetros das nanofibras de rGO/PVA nas concentrações: g) PVA puro, h) 2% de rGO, i) 4% de rGO, j) 6% de rGO, k) 8% de rGO, l) 10% de rGO.	49
Figura 29: Espectros de FTIR para as amostras de PVDF puro e rGO em diferentes concentrações.....	50
Figura 30: Espectros de FTIR para as amostras de PVA puro e rGO em diferentes concentrações.....	53
Figura 31: Medidas de I vs V das nanofibras de rGO/PVDF.	54
Figura 32: Condutividade elétrica das nanofibras de rGO/PVDF.....	55
Figura 33: Medidas de I vs V das nanofibras de rGO/PVA.....	55
Figura 34: Condutividade elétrica das nanofibras de rGO/PVA.	56
Figura 35: Gráficos de I vs t das nanofibras de rGO/PVDF em diferentes concentrações.....	57
Figura 36: Representação do tempo de detecção de gás amônia nas nanofibras de PVDF com 6% de rGO.....	58
Figura 37: Representação do tempo de detecção de gás amônia para as nanofibras de PVDF puro.....	59
Figura 38: Gráficos de I vs t das nanofibras de rGO/PVA em diferentes concentrações.....	60
Figura 39: Gráfico de I vs t das nanofibras de PVA puro.....	61
Figura 40: Representação do tempo de detecção de gás amônia para as nanofibras de PVA com 4% de rGO.....	61
Figura 41: Representação do tempo de detecção de gás amônia para as nanofibras de PVA puro.	62
Figura 42: Gráficos de estímulo mecânico aplicado nas nanofibras de rGO/PVDF.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais.

DC – Direct Current (corrente contínua)

DMF – Dimetilformamida

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GO – Óxido de grafeno

IDE – Eletrodo interdigitado de ouro

LMF – Laboratório de Microfabricação e Filmes Finos

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

PVA – Poli(álcool vinílico)

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno)

rGO – Óxido de grafeno reduzido

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	10
capítulo 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
1.1. Polímeros	12
1.1.1. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF	12
1.1.2. Poli(álcool vinílico) – PVA.....	14
1.2. Grafeno e óxido de grafeno reduzido (rGO).....	15
1.3. Eletrofição	21
1.3.1. Parâmetros de Solução	23
1.3.1.1. Concentração	23
1.3.1.2. Solventes	23
1.3.1.3. Condutividade Iônica	24
1.3.1.4. Tensão Superficial.....	24
1.3.2. Parâmetros de Processo	25
1.3.2.1. Tensão Elétrica	25
1.3.2.2. Distância entre a agulha e coletor	25
1.3.2.3. Fluxo de vazão	26
1.3.2.4. Coletores.....	26
1.3.3. Condições ambientais.....	27
1.4. Dispositivos Piezoelétricos	27
1.5. Sensor de gás	29
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	30
2.1. Materiais	30
2.2. Métodos	31
2.2.1. Preparação das soluções poliméricas.....	31
2.2.2. Produção das nanofibras	33

2.3. Técnicas de Caracterização	36
2.3.1. Caracterização Estrutural e Morfológica.....	37
2.3.1.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
2.3.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
2.3.2. Caracterização Elétrica	38
2.3.2.1. Medidas elétricas DC	38
2.3.2.2.1. Caracterização do Sensor de gás	38
2.3.2.2.2. Ensaio eletromecânico	40
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
3.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.5. Caracterização Elétrica	54
3.5.1. Medidas elétricas DC	54
3.5.2. Sensor de gás	56
3.5.3. Ensaio eletromecânico.....	62
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES	64
PLANEJAMENTO FUTURO.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	67

INTRODUÇÃO

Com o avanço das áreas da nanociência e nanotecnologia no decorrer dos anos, a busca pelo desenvolvimento de nanomateriais com propriedades especiais vêm crescendo e com isso o interesse na utilização de técnicas que possibilitem a sua produção. Nesse sentido, a eletrofiação se destaca por ser uma técnica simples e versátil capaz de produzir fibras com variada composição, morfologia e diâmetros que variam de nanômetros a micrometros [1].

As nanofibras eletrofiadas possuem ampla aplicação nas áreas tecnológicas, ambientais e biomédicas, devido a sua relação de alta área de superfície para um baixo volume, sua porosidade, flexibilidade, desempenho mecânico, simplicidade de processamento e custo relativamente baixo [2]. Entre os materiais que podem ser utilizados para produção de fibras, destaca-se os polímeros, devido ao seu baixo custo e fácil preparação [3]. As nanofibras obtidas apresentam como vantagens: elevada área de superfície, quando comparadas com microfibras, estrutura porosa e condutividade elétrica, sendo uma estratégia para aumentar a sensibilidade e resposta do material [4, 5].

Dessa forma, a escolha da matriz polimérica utilizada na fabricação de nanofibras é de suma importância, sendo o PVDF uma boa escolha, pois é um polímero termoplástico, semicristalino, solúvel em solventes orgânicos, com estabilidade térmica, resistência mecânica, química e ao envelhecimento, boa processabilidade, além de ser leve, flexível [6] e possuir propriedade piezoelétrica. O PVA é um polímero sintético que permite ser processado através da técnica de eletrofiação, solúvel em água, semicristalino, com boas características interfaciais, mecânicas, elevada resistência a passagem de oxigênio e é biodegradável [7].

Além dos materiais poliméricos, os materiais a base de carbono como o grafeno, vêm sendo utilizado na área tecnológica, como na produção de dispositivos de detecção de gás, pois a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno, logo muitos sensores baseados nesse material vêm sendo desenvolvidos para detecção de uma variedade de gases, entre elas a amônia [8]. Como o grafeno é um material de difícil dispersão, é feita a sua oxidação, obtendo-se o óxido de grafeno (GO), para que o material possa ser disperso é feita a introdução de grupos oxigenados em sua cadeia [9], porém o GO não é condutor. Para recuperar a sua condutividade, a redução parcial dos grupos oxigenados é realizada, resultando em um novo material chamado óxido de grafeno reduzido (rGO) [10].

Os sensores de gás desempenham uma função importante de detectar baixas concentrações de uma espécie química específica, como gases tóxicos em um ambiente, por isso são de grande interesse para os processos industriais, aplicações médicas, monitoramento

e controle ambiental. Podendo ser utilizados, por exemplo, na prevenção e/ou indicações de possíveis incêndios, vazamento de produtos químicos, sistemas de monitoramento e detecção da concentração de uma espécie química que apresente alta toxicidade [11].

Desde a descoberta do efeito piezoelétrico pelos irmãos Curie em 1880, os materiais piezoelétricos foram sendo utilizados em várias aplicações, como por exemplo, em dispositivos coletores de vibração que convertem energia cinética em elétrica por meio de materiais piezoelétricos [12], em dispositivo têxtil que utiliza materiais têxtil inteligentes que possuem a capacidade de alterar suas características a partir de um estímulo externo [13], na obtenção de energia elétrica através da transformação da energia mecânica transmitida por pedestres ou veículos utilizando um dispositivo piezoelétrico [14], entre outros.

Dessa forma, os sensores piezoelétricos são dispositivos que convertem um estímulo mecânico em um sinal elétrico. Eles se comportam como sensores de deformação, sendo que a sua principal vantagem em relação a outros sensores de deformação é sua alta sensibilidade ao estímulo e não precisam de fonte de alimentação, pois funcionam como geradores [15]. Esses sensores são utilizados para medir principalmente vibração, pressão e força. Assim, é interessante analisar a influência do grafeno na resposta piezoelétrica destes dispositivos.

A técnica de eletrofiação é utilizada para essas aplicações, devido ao estiramento mecânico que as nanofibras de PVDF sofrem ao serem direcionadas ao coletor aterrado, favorecendo a formação de fibras com boa propriedade piezoelétrica, essencial para resposta piezoelétrica do material [16], já para a aplicação em sensor de gás, a técnica permite a produção de nanofibras com área superficial maior do que o observado em filmes planos, resultando em sensores altamente sensíveis e de resposta rápida [17].

Diante disso, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver nanofibras poliméricas de PVDF com o aditivo óxido de grafeno reduzido (rGO) e de PVA com rGO, a partir da técnica de eletrofiação, visando a aplicação em sensor de gás e dispositivo piezoelétrico. Para isso, é preciso estudar os parâmetros de eletrofiação para produção de nanofibras, realizar a caracterização estrutural e morfológica das nanofibras por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia óptica (MO) a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, será necessário realizar a caracterização elétrica através das medidas de condutividade elétrica DC (do inglês *direct current*), testando os dispositivos na presença de gás amônia e de um estímulo mecânico.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Polímeros

Os materiais são divididos em três categorias: metais, cerâmicas e polímeros. Os polímeros são materiais constituídos por macromoléculas, formada pela repetição de moléculas pequenas denominadas monômeros, unidas por ligações covalentes [18]. Em geral, são menos rígidos e resistentes que as cerâmicas, porém são mais leves, possuem baixa condutividade e não são magnéticos [19]. Podem ser classificados quanto a sua origem (natural ou sintética) e o seu comportamento mecânico (borracha, plástico, fibras), são considerados em sua maioria amorfos, ou seja, sua cadeia molecular não possui organização, mas quando o polímero apresenta um grau significativo de cristalização, descrito como a quantidade de organização das cadeias poliméricas dentro de um volume, eles são chamados de semicristalinos [20], como é o caso dos polímeros poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poli(álcool vinílico) (PVA).

1.1.1. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF é um polímero semicristalino, com cadeia molecular longa, sendo a cadeia polimérica principal formada por átomos de carbono cercada simetricamente por átomos de hidrogênio e flúor [21]. A Figura 1 apresenta a estrutura química do PVDF e seu monômero.

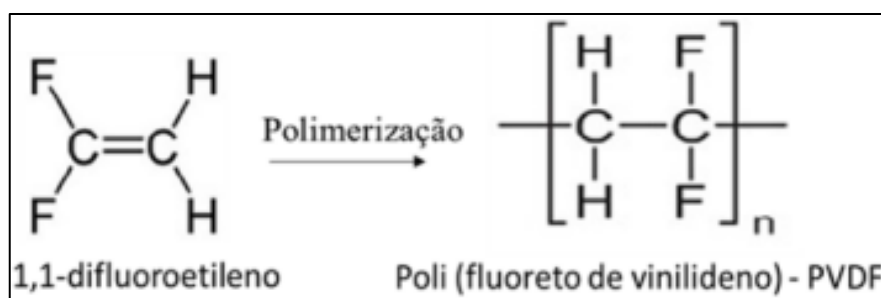


Figura 1: Estrutura do monômero de 1,1-difluoroetileno e do PVDF [22].

Devido as suas propriedades de elevada estabilidade térmica, alta resistência mecânica, notável resistência química, excelente resistência ao envelhecimento, boa processabilidade, ser leve e flexível, o PVDF tem sido bastante estudado, podendo ser moldado das mais diversas formas [6,23]. Além disso, o PVDF se enquadra como um polímero

eletroativo, pois na presença de um campo elétrico ocorre a orientação dos seus dipolos, alterando a sua forma. Os polímeros eletroativos são capazes de realizar a conversão entre energia elétrica e energia mecânica, isto é, quando submetidos a um campo elétrico estes polímeros sofrem uma alteração do seu tamanho e/ou forma. Além do mais, alguns materiais podem, ainda, gerar um sinal elétrico quando sujeitos a uma força. Graças a essas características, esses polímeros são ideais para aplicação em sensores [24].

Além das propriedades apresentadas, o PVDF se destaca devido ao seu efeito piezoelétrico, que é quando um material ao ser submetido a forças mecânicas ou a um campo elétrico fornece uma resposta elétrica ou deformação mecânica do material; efeito piroelétrico, que é a criação de um potencial elétrico quando submetido a uma variação de temperatura; e efeito ferroelétrico, polarização espontânea que pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo [25].

Este polímero apresenta um polimorfismo em 4 fases cristalinas, conhecidas como alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), a fase α apolar é a mais conhecida e a fase β polar é a responsável pelas propriedades piroelétrica e piezoelétrica, sendo esta última a mais interessante do ponto de vista tecnológico [26]. As fases γ e δ são polares, sendo que a fase γ ocorre em temperaturas elevadas, acima das fases α e β , em torno de 155 °C, já a fase δ pode ser obtida com a aplicação de um campo elétrico intenso na fase α [27]. As fases α , β e γ podem ser vistas na Figura 2.

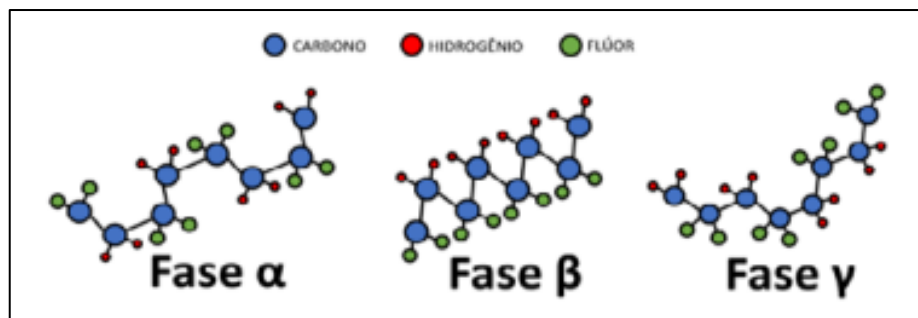


Figura 2: Representação da cadeia do PVDF nas fases α , β e γ [22].

A propriedade piezoelétrica do PVDF foi descoberta em 1969 por Kawai, quando ele submeteu o polímero a um alongamento mecânico e a um campo elétrico [28]. Comparando as fases de polimerização α , β e γ , a fase β apresenta a melhor resposta em suas propriedades piezoelétrica e piroelétrica. Isso se dá devido a organização da sua cadeia polimérica. Assim, é

necessário aumentar ao máximo a polarização do tipo β , que pode ocorrer através do estiramento mecânico, da solubilização com solvente e a adição de cargas [29].

O processo de eletrofiação permite obter PVDF com boa propriedade piezoelétrica [20], pois nesta técnica as fibras sofrem um estiramento mecânico quando são direcionadas ao coletor que está aterrado em resposta ao campo elétrico, logo as fibras tendem a apresentar preferencialmente a fase β [30]. O PVDF pode ser aplicado em sensores, devido a sua flexibilidade, estabilidade, baixo custo, facilidade de processamento e piezoeletricidade [24], assim, sensores de gases produzidos a partir de nanofibras eletrofiadas de PVDF vêm sendo produzidos para identificar gases tóxicos, como o gás amônia [31].

1.1.2. Poli(álcool vinílico) – PVA

O PVA é um polímero sintético produzido por meio da hidrólise do poli(acetato de vinila) em etanol com hidróxido de potássio, sendo sintetizado pela primeira vez em 1924, por Herman e Haehnel [32]. A Figura 3 mostra sua estrutura química.

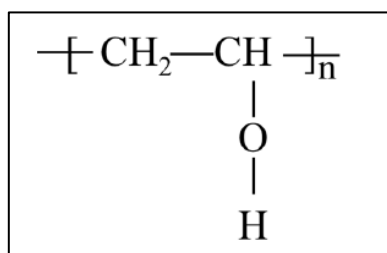


Figura 3: Estrutura química do PVA [33].

As propriedades do PVA dependem do grau de hidrólise na polimerização desse polímero. O grau de hidrólise é representado pela relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise, e o número total inicial de radicais ácido acético [34]. Quanto maior o grau de hidrólise, menor a solubilidade do PVA em água, isso está associado a estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias poliméricas, e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração [35]. Dessa forma, a solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido a energia associada a dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA se mantém estável em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente [36].

Além de ser um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água, o PVA apresenta boas características interfaciais, mecânicas, elevada resistência a passagem de oxigênio e é biodegradável [7]. Graças a isso, esse polímero pode ser utilizado em aplicações industriais e científicas, além do mais, por ser de natureza não tóxica, apresenta um baixo impacto ambiental [37]. Pode ser aplicado como fibras para roupas, nas indústrias de adesivos e aglutinantes, filmes, membranas e na produção de materiais para sistemas de liberação de fármacos [38]. Além disso, é um dos polímeros mais utilizados para se produzir nanofibras, devido a sua biodegradabilidade, hidrofiliabilidade, estabilidade térmica e boas propriedades físicas [39].

1.2. Grafeno e óxido de grafeno reduzido (rGO)

Devido as suas propriedades, as nanoestruturas de carbono atraem grande atenção, sendo utilizados na área da ciência e tecnologia. Dependendo das condições de formação, o carbono pode se apresentar em diversas formas alotrópicas, como pode ser visto na Figura 4 [40-42].

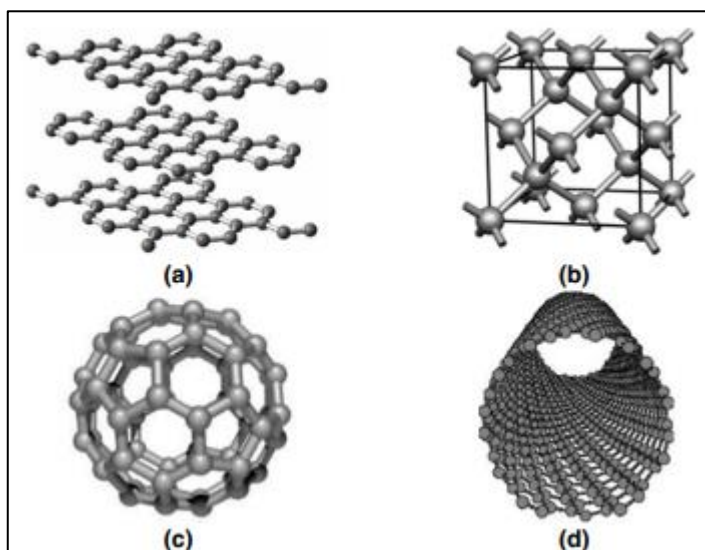


Figura 4: Formas alotrópicas do carbono: a) grafite, b) diamante, c) fulereno e d) nanotubo de carbono [43].

No grafite, cada átomo de carbono hibridizado em sp^2 forma ligações σ com três átomos de carbono adjacentes, resultando na formação de camadas planares distribuídas numa rede hexagonal, cada átomo desta rede oferece um elétron num orbital perpendicular ao plano da camada estrutural, e os elétrons formam ligações π deslocalizados. As camadas estruturais adjacentes estão ligadas por forças de Van der Waals [44,45], como exhibe a Figura 5.

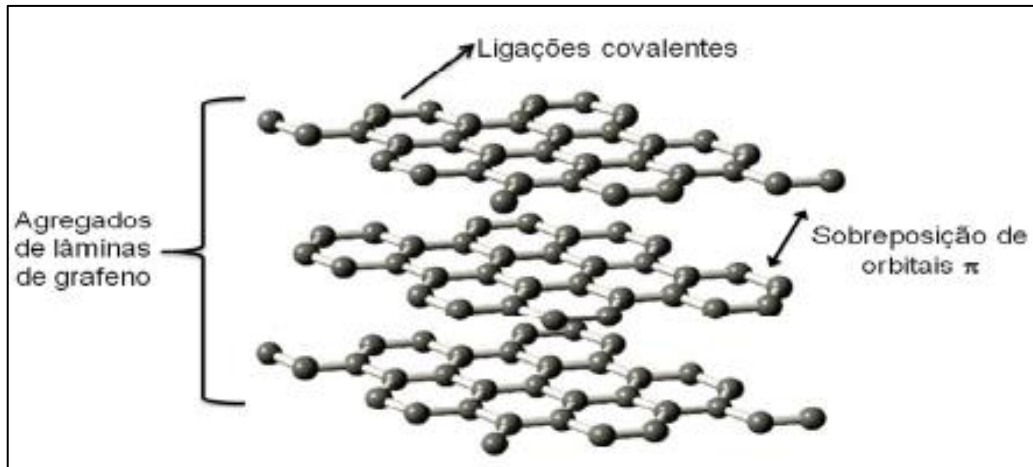


Figura 5: Representação estrutural do grafite [46].

Por meio de um experimento realizado em 2004 pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, que consistia em limpar a superfície do grafite grudando e retirando uma fita adesiva, eles descobriram um material derivado do grafite chamado grafeno, que consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, com hibridização em sp^2 , formando uma rede bidimensional (2D), lembrando a estrutura de um favo de mel, como mostra a Figura 6. Por meio dessa descoberta, os cientistas ganharam o Prêmio Nobel em Física no ano de 2010 por “experiências inovadoras com relação ao material bidimensional grafeno” [47, 48].

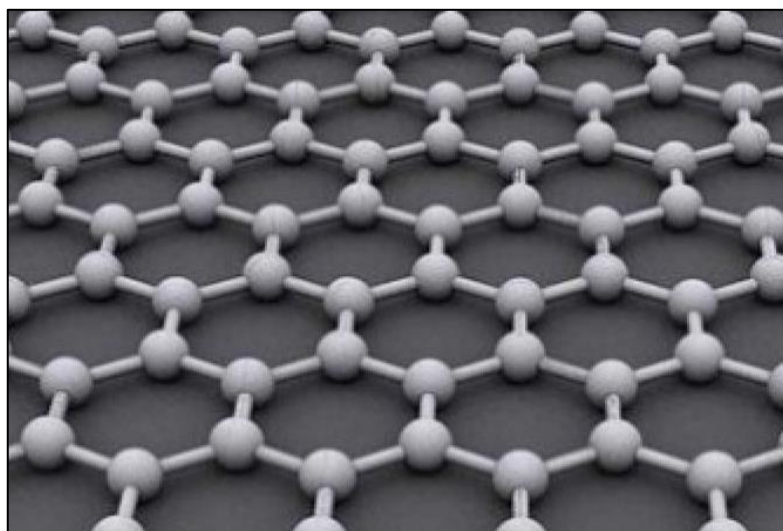


Figura 6: Estrutura do grafeno 2D [49].

O carbono pode realizar três tipos de hibridização sp , sp^2 e sp^3 , fornecendo cadeias carbônicas com diferentes configurações e propriedades físicas, como mencionado

anteriormente, o grafeno possui a hibridização sp^2 , conferindo a ele a origem da rede hexagonal e ligações covalentes fortes, fornecendo flexibilidade e rigidez. Além do mais, o grafeno possui excelentes propriedades de transporte elétrico e térmico e propriedades ópticas, devido aos elétrons deslocalizados no plano p que se movem ao redor da estrutura [50].

Devido as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, o grafeno vem sendo alvo de vários estudos nos últimos anos. Uma das aplicações mais promissoras é em nanocompósitos poliméricos utilizando o polímero na forma de matriz e o grafeno sendo incorporado nessas matrizes como cargas [51].

Por ser um material que absorve 2,3% da luz que nele incide, o grafeno pode ser utilizado em eletrodos metálicos transparentes na indústria de células solares e biossensores [52]. Além disso, pode ser aplicado na construção de satélites e aviões, em compósitos altamente resistentes e leves. Também pode ser aplicado na produção de dispositivos de detecção de gás, onde a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno, logo muitos sensores baseados nesse material vêm sendo desenvolvidos para detecção de uma variedade de moléculas, como H_2O , NO_2 , CO e NH_3 [8].

Além disso, sua estrutura eletrônica permite propriedades como: resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica ($2.10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) mais elevada que a do silício, a condutividade térmica em temperatura ambiente pode atingir 5.000 W/m.k que é mais alta que a do cobre (400 W/m.k), área superficial de $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$, maior que a observada para o grafite ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) e nanotubos de carbono ($1.300 \text{ m}^2/\text{g}$) [53] e é o material mais fino já conhecido e o mais forte já medido [54], possui um módulo de Young extremamente elevado (1 TPa) e a maior resistência intrínseca já medida entre os materiais (aproximadamente 130 GPa) [55].

Os processos para obtenção do grafeno se baseiam na esfoliação mecânica, esfoliação química e deposição química em fase vapor. A esfoliação mecânica foi o método pelo qual o Novoselov e o Geim obtiveram o grafeno, utilizando apenas fita adesiva. Esse método consiste na quebra das forças de Van der Waals existentes entre as camadas de grafite. Para esfoliar o grafite é necessária uma força de $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$, o que é atingido com uma fita adesiva [56]. Por esse método o grafeno obtido possui certa cristalinidade, mas não é indicado para produção em larga escala, pois os flocos produzidos atingem somente $100 \mu\text{m}^2$ de forma isolada ou misturado em várias camadas de grafeno [56]. Porém, a nível de pesquisa, esse é o processo mais utilizado, devido à alta qualidade do grafeno produzido [57].

Na esfoliação química, Figura 7, obtém-se o grafeno por meio da redução contínua das forças de Van der Waals entre os planos atômicos do grafite através da inserção de espécies químicas [50]. Neste processo, mistura-se flocos de grafite em uma solução que contenha as moléculas que se deseja agregar entre as camadas, compondo o processo de intercalação. Posteriormente, se atinge o processo de expansão com um choque térmico, provocando a dilatação da estrutura no sentido perpendicular as camadas, enfraquecendo ainda mais as forças entre elas [58]. Depois desse processo, o grafite é esfoliado por meio da técnica de sonicação, procedimento que utiliza da energia das ondas sonoras (ultrassom) para sistemas químicos [50]. Porém, esse processo não se mostra muito eficiente, pois no final não se obtém o grafeno e sim algo semelhante a uma lama de partículas gráficas [59].

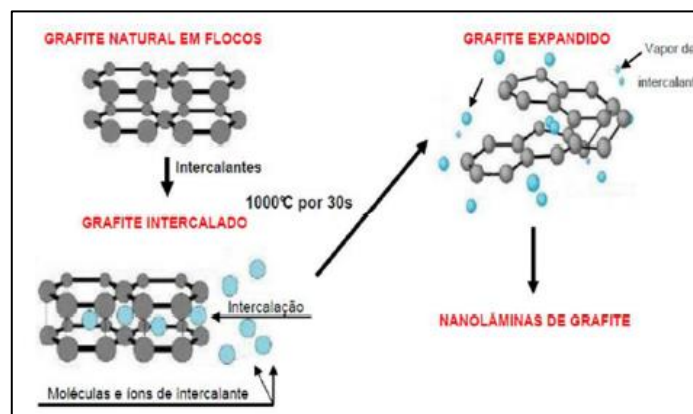


Figura 7: Processo de esfoliação química [50].

Com o desenvolvimento de uma nova rota química para obtenção do grafeno, tem-se o chamado método de Hummers, que consiste na síntese de óxido de grafite a partir da mistura de grafite com nitrato de sódio (NaNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e permanganato de potássio (KMnO_4). Ao fim, o óxido de grafeno (GO) obtido, possui basicamente grupos hidroxila e epóxi, que ligados às lâminas de grafeno, dotando-o de um caráter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água [60], Figura 8.

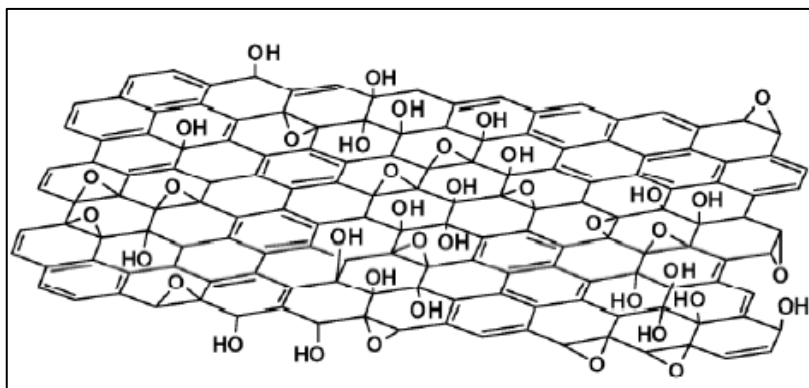


Figura 8: Estrutura química do óxido de grafeno [46].

Outro método para a produção do grafeno é a deposição química em fase vapor, que permite obter filmes finos de grafeno com grande uniformidade. O método consiste na exposição de metais de transição a um fluxo de gás de hidrocarbonetos (metano, etano e propano), em temperaturas elevadas. As moléculas de gás se depositam sob o substrato de Si/SiO₂, formando um filme fino de metal de transição, que age como um catalisador, decompondo as moléculas e fornecendo as condições para formação de estruturas gráficas [50].

O interesse da funcionalização do grafeno está no fato de que o grafeno cristalino apresenta uma superfície altamente inerte podendo interagir com outras superfícies somente através de interações (π - π) por meio da chamada fisissorção. O local mais favorável para outros tipos de interação com outros grupos químicos no grafeno é justamente nas extremidades dele, onde a reatividade química é maior devido aos defeitos e tensões [61]. Em outras palavras, para se produzir um grafeno mais reativo quimicamente, deve-se criar defeitos na superfície e bordas do material introduzindo grupos oxigenados como hidroxilas, carboxílicos, grupos epóxi, cetona, bem como introduzir uma grande quantidade de curvaturas nas folhas [50].

A funcionalização desse material facilita a sua separação em folhas de grafeno que naturalmente tem a tendência de se aglutinar, devido a elevada área superficial e interações de Van der Waals, visto na Figura 9. Dessa forma, a estratégia de introdução de outros grupos químicos no material facilita sua dispersão em qualquer meio, porque reduz essas interações naturais grafeno-grafeno [61].

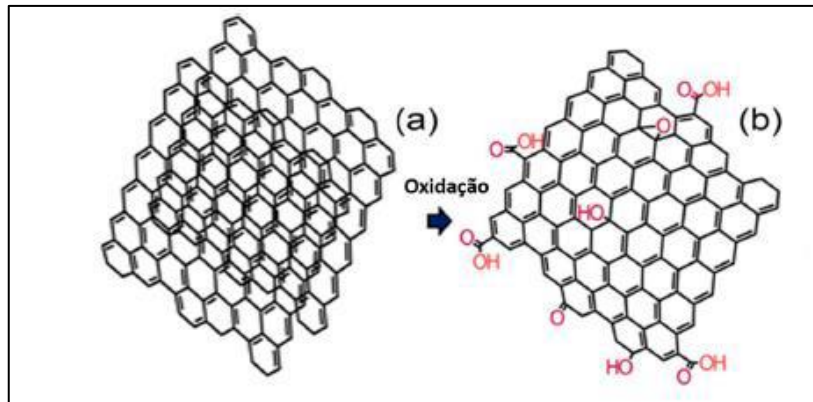


Figura 9: a) Nanofolhas de grafite e b) Óxido de grafeno [61].

Embora o aumento do número de grupos contendo oxigênio melhore a dispersibilidade aquosa do GO, também o torna eletricamente isolante, então a fim de restaurar a sua condutividade, os grupos funcionais em GO devem ser removidos por meio da etapa de redução, originando o óxido de grafeno reduzido (rGO) [10]. Este pode ser obtido a partir das rotas de redução térmica e redução química, exibido na Figura 10, sendo que na redução química são empregados agentes redutores e por isso deve-se considerar etapas de purificação, já na redução térmica apenas a temperatura é empregada, tornando o método mais acessível e rápido. O rGO apresenta semelhanças com o grafeno puro e possui condutividade [62].

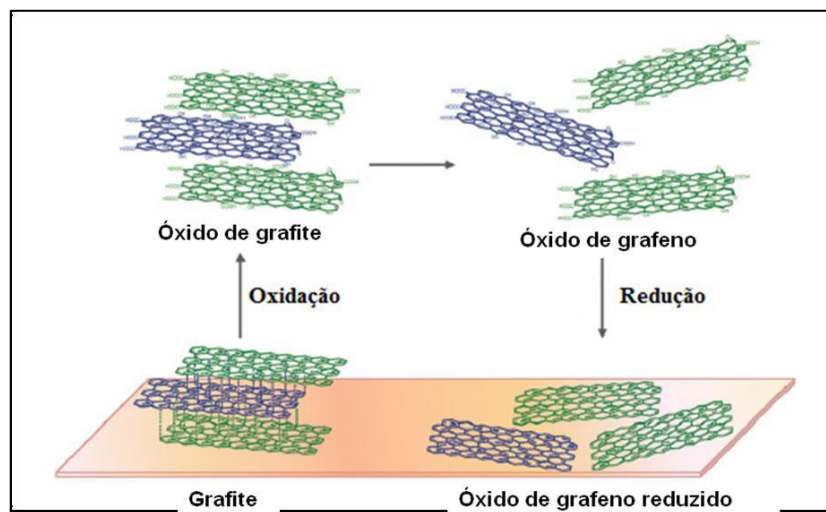


Figura 10: Obtenção do rGO a partir do grafite [62].

1.3. Eletrofiação

As fibras na forma de filamentos contínuos ou alongados estão presentes na natureza há milhões de anos, por exemplo, as aranhas produzem suas teias de fibras para capturar suas presas e os bichos-da-seda que são conhecidos por sua capacidade de produzir filamentos de seda. Estes e outros sistemas naturais serviram de inspiração para o desenvolvimento de fibras artificiais [63].

Inicialmente, as fibras foram fabricadas visando a produção de tecidos e roupas, evoluindo para a indústria têxtil na década de 1880. Anos depois, as fibras sintéticas foram produzidas com o desenvolvimento da química e ciência dos polímeros, sendo o nylon a primeira fibra sintética viável a ser comercializado em 1938 [64]. A partir daí, diferentes tipos de poliésteres e outros polímeros sintéticos foram sendo desenvolvidos para a fabricação de fibras sintéticas [65]. Com isso, muitas técnicas surgiram para a obtenção de fibras.

Em 1887, Charles V. Boys relatou que fibras podiam ser obtidas a partir de um líquido viscoso na presença de um campo elétrico externo [66]. Para isso, ele utilizou um sistema composto por um prato isolado conectado a uma fonte de campo elétrico, com isso, ele demonstrou que um líquido viscoso, por exemplo, cera de abelha, poderia ser extraído em fibras quando se movia para a borda do prato. Conhecida como eletrofiação, essa técnica permite a produção de fibras ultrafinas com diâmetros na escala nanométrica. Em geral, é possível se obter fibras com diâmetros variando de nanômetros até micrometros. Segundo Xue (2019), as fibras eletrofiadas são consideradas nanofibras quando seus diâmetros são menores que 500 nm [67].

A eletrofiação envolve um processo eletro-hidrodinâmico, durante o qual uma gota de líquido é eletrificada para gerar um jato, seguido de estiramento e alongamento para gerar fibras [67]. Como pode ser visto na Figura 11, para que este processo ocorra é necessário haver uma solução polimérica, que é uma mistura de um polímero e um solvente, colocada em uma seringa equipada com uma agulha, que deve ser conectada a uma fonte de alta tensão, que varia de 0 a 30 kV e um coletor que é responsável por coletar as nanofibras.

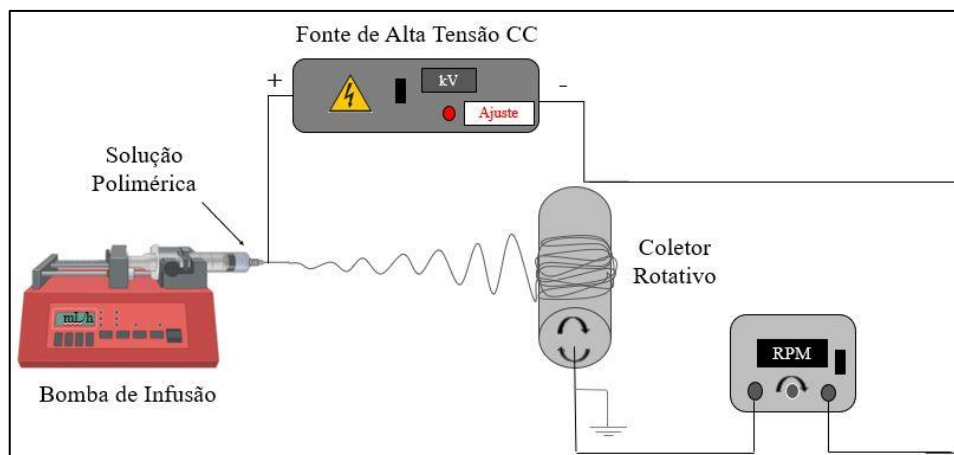


Figura 11: Sistema para eletrofiação [Adaptado de 68].

Neste processo, a solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade da agulha, conforme a tensão elétrica aumenta, a gota se alonga formando um cone, conhecido como cone de Taylor, como vemos na Figura 12. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, o cone de Taylor se rompe formando um jato sujeito a uma variedade de forças, como a força de Coulomb, a força elétrica imposta pelo campo elétrico externo, a força viscoelástica, força de tensão superficial e força gravitacional. Durante a trajetória deste jato, o solvente evapora e a solução se solidifica, formando nanofibras que se depositam em um coletor [36].

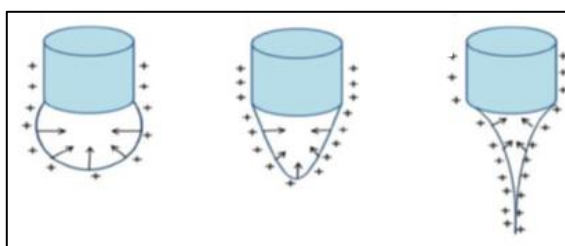


Figura 12: Deformação da gotícula na ponta da agulha com campo elétrico aplicado [69].

A eletrofiação pode ser considerada uma variante da técnica de *electrospraying*, pois ambas dependem do uso da alta tensão para ejetar jatos de líquidos, mas a diferença está na viscosidade do líquido envolvido. Na eletrofiação o jato pode ser mantido em uma forma contínua para produzir fibras ao invés de se romper em gotículas, como ocorre no *electrospray* [67].

Apesar de ser considerada uma técnica simples, alguns parâmetros devem ser controlados para eletrofiação, como os parâmetros de solução, de processo e as condições ambientais.

1.3.1. Parâmetros de Solução

Os parâmetros de solução, tais como, concentração, condutividade iônica e tensão superficial influenciam diretamente nas morfologias e na geometria das nanofibras. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações do tipo polímero-solvente [70].

1.3.1.1. Concentração

A solução polimérica composta por um polímero e um solvente sempre possuirá uma concentração, dada em massa por massa, massa por volume, massa molar por massa [71]. Para eletrofiação, o material utilizado sempre deve estar na forma de uma solução que é a mistura de um polímero e um solvente, pois o jato fibroso formado pela alta tensão só ocorrerá a partir de um material mais viscoso [72].

Para se obter nanofibras de boa qualidade, a concentração da solução polimérica pode variar, ou seja, há um limiar de concentração desejável [73]. Quando o valor da concentração for abaixo deste valor mínimo, pode ocorrer uma instabilidade capilar na extremidade do jato, resultando em um espalhamento eletrostático (*electrospraying*) ao invés de eletrofiação. Nesse caso, serão obtidas partículas esféricas ou nanofibras com a presença de *beads* [74]. Porém, se a concentração for acima do ideal poderá ocorrer o entupimento da agulha e nenhum jato será formado [67].

Desse modo, observa-se que a concentração e a viscosidade da solução estão diretamente relacionadas, em geral, diminuindo a viscosidade tem-se a produção de fibras mais finas [75]. Quando a viscosidade é muito baixa, nenhuma fibra será produzida. Se a viscosidade for muito alta, torna-se difícil ejetar a solução da agulha [67].

1.3.1.2. Solventes

A escolha do solvente é fundamental na eletrofiação, pois todo material necessita ser dissolvido para ser eletrofiado. Além disso, o solvente influencia na deposição das fibras

[76] encaminhando as moléculas do polímero até o coletor, de modo que, durante esse percurso ocorra a sua evaporação [77].

A volatilidade do solvente determina a sua taxa de evaporação e, portanto, a taxa de solidificação do jato. Quando a volatilidade é alta, não ocorre a formação de fibras, pois o jato se solidifica logo após a sua saída da agulha. Por outro lado, quando a volatilidade é baixa, as fibras depositadas no coletor ficam úmidas, resultando em fibras com diâmetros espessos. A constante dielétrica do solvente controla a magnitude da repulsão eletrostática entre as cargas superficiais que residem no jato. Com o seu aumento, a tensão necessária aplicada para se atingir um jato estável será aumentada [67].

Os solventes mais utilizados são o diclorometano, clorofórmio, dimetilformamida (DMF), tetraidrofurano (THF), acetona, dimetilsulfóxido (DMSO), entre outros. Para se alcançar a formulação ideal para a eletrospinação, pode ser necessário fazer uma mistura de solventes [67].

1.3.1.3. Condutividade Iônica

A condutividade iônica da solução também influencia na morfologia das fibras produzidas. Em geral, ao adicionar um sal à solução, a sua condutividade iônica tende a aumentar, resultando em uma maior mobilidade dos íons na solução. Pois, com a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento, resultando em uma diminuição do diâmetro das fibras [74].

Embora a condutividade iônica da solução possa ser aumentada pela adição de aditivos, se isso ocorrer de forma exorbitante, há o risco do aumento da concentração da solução, se tornando mais viscosa, podendo ocorrer o entupimento da agulha. Portanto, a adição de aditivos altera tanto a condutividade quanto a concentração da solução [78].

1.3.1.4. Tensão Superficial

A tensão superficial pode ser definida como a força externa a um plano que toda matéria possui em sua superfície por unidade de comprimento [79], essa se relaciona com a formação do cone de Taylor, pois este fenômeno ocorre quando a tensão aplicada é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota, como visto na Figura 12. A partir desse valor de tensão, chamado de tensão crítica, inicia-

se o processo de fiação. Em geral, a diminuição da tensão superficial pode favorecer a formação de fibras sem *beads* [80].

1.3.2. Parâmetros de Processo

A fim de se obter nanofibras com morfologias e diâmetros desejados, é essencial realizar o ajuste dos parâmetros de processo, sendo eles a tensão elétrica aplicada, a distância entre a agulha e o coletor, o fluxo de vazão e o coletor utilizado.

1.3.2.1. Tensão Elétrica

A tensão elétrica aplicada é um importante parâmetro na eletrofiação, pois gera um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor aterrado por meio da diferença de potencial entre eles, formando então o cone de Taylor na ponta da agulha, como visto na Figura 12 [81]. A polaridade da tensão aplicada pode ser positiva ou negativa, isso afeta a distribuição de moléculas carregadas dentro do líquido e, portanto, o tipo de cargas acumuladas na superfície do jato. Alguns materiais como os eletrólitos, tem sua capacidade para eletrofiação dependente da polaridade da tensão aplicada [82].

A formação do cone de Taylor e, conseqüentemente, o jato fibroso, ocorre a partir de um valor crítico de tensão, cada polímero apresenta um valor específico [83]. Se a tensão elétrica aplicada, for abaixo deste limiar haverá apenas a formação da gotícula suspensa na ponta da agulha, resultando em um gotejamento vertical. Porém, se a tensão for aplicada acima do valor crítico as fibras depositadas apresentarão defeitos, devido à alta velocidade de estiramento do jato fibroso, fazendo com que o cone de Taylor se forme dentro da agulha, evaporando o solvente muito rápido, resultando na formação de fibras com *beads* [84]. Por exemplo, para o polímero PVDF costuma-se usar uma tensão de 10 kV [85] ou 15 kV [31], já para o PVA costuma-se usar 20 kV [33,86].

1.3.2.2. Distância entre a agulha e coletor

A distância de trabalho, ou seja, a distância entre a agulha e o coletor, deve ser um valor mínimo que garanta a total evaporação do solvente, e um valor máximo para que o campo elétrico seja efetivo na estabilização do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das nanofibras [87]. Em geral, ao aumentar a distância entre a agulha e o coletor, as fibras obtidas

possuirão menor diâmetro. Porém, conforme essa distância for aumentando, o jato fibroso se solidificará durante o percurso e ocorrerá menor formação de fibras [67].

Por outro lado, se a distância for muito curta, não haverá tempo suficiente para que o solvente evapore, resultando em um aumento no diâmetro das fibras, além do mais, pode ocorrer a solubilização das fibras, fazendo com que elas se agrupem umas nas outras. Além disso, se houver um alto fluxo de vazão e uma curta distância, pode ocorrer a deposição de gotas da solução [88].

1.3.2.3. Fluxo de vazão

O fluxo de vazão afeta diretamente a morfologia das fibras, influenciando tanto no diâmetro quanto no formato ou até mesmo na porosidade delas. A vazão pode ser entendida como a taxa de material que está sendo liberado da agulha por unidade de tempo, podendo utilizar uma bomba de infusão ou mesmo a gravidade [89].

Cada solução polimérica possui um valor crítico de referência de fluxo de vazão, sendo que acima deste limite ocorre a formação de fibras com maiores diâmetros e mais porosidade [90]. Com isso, tem-se uma maior quantidade de material sendo enviado sem que haja tempo necessário para a evaporação do solvente. Entretanto, quando há um baixo fluxo de vazão, as fibras depositadas apresentam interrupções, devido à ausência de material que deveria chegar continuamente no coletor [91].

1.3.2.4. Coletores

A etapa final em um processo de eletrofiação é a deposição de fibras em um coletor. Os coletores podem influenciar diretamente na morfologia das fibras, tendo como principais características influenciadoras o seu formato, o tipo de seu material, a maneira com que é aterrado, e seu modo de movimentação, podendo ser estático ou móvel [92]. O formato do coletor pode ser alterado de acordo com as aplicações, isso influenciará nas diferentes arquiteturas de fibras.

1.3.3. Condições ambientais

Os parâmetros ambientais, temperatura e umidade podem influenciar na formação e na morfologia das nanofibras [93]. Deve-se procurar saber qual o valor ideal de umidade e temperatura é eficiente para a solução que será eletrofiada. Por exemplo, para o polímero PVDF costuma-se manter a umidade em torno de 80% [31] e para o PVA pode variar de 30% [33] a 50% [86].

A umidade relativa influencia na taxa de evaporação do solvente e, portanto, na taxa de solidificação do jato. Em geral, uma umidade abaixo de um valor ideal favorece a formação de fibras pouco úmidas, porém, se a umidade for muito abaixo desse valor, o solvente vai evaporar rapidamente dificultando a extensão do jato fibroso [94]. Por outro lado, se a umidade for muito maior que o valor ideal, o vapor de água do ar pode penetrar no jato fibroso [67], resultando no agrupamento de fibras.

Em relação a temperatura, quando for um valor ideal, tanto a tensão superficial quanto a viscosidade da solução polimérica serão reduzidas, favorecendo a formação de fibras mais finas. Entretanto, em uma temperatura mais elevada, acima do valor ideal, a evaporação do solvente será acelerada, limitando a extensão do jato [67].

1.4. Dispositivos Piezoelétricos

A piezoelectricidade foi descoberta em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie quando eles estudavam cristais de quartzo. Mas, a palavra piezoelectricidade só foi sugerida em 1881 por Hermann Hankel, sendo derivada do grego *piezen* que significa pressionar. O efeito piezoelétrico pode ocorrer de duas formas, como exibe a Figura 13, no efeito direto, observado nos experimentos dos irmãos Curie, ocorre quando um material ao ser submetido por forças mecânicas (flexão, tração ou compressão) ou estiramento no material, tem suas cargas positivas induzidas em uma extremidade do material e as cargas negativas induzidas na outra extremidade, liberando cargas elétricas na sua superfície gerando uma diferença de potencial. O efeito inverso, sugerido por Gabriel Lipmann em 1881, ocorre quando um material ao ser submetido a um campo elétrico sofre uma deformação mecânica. Esse efeito foi confirmado experimentalmente pelos irmãos Curie em 1882 [22,95].

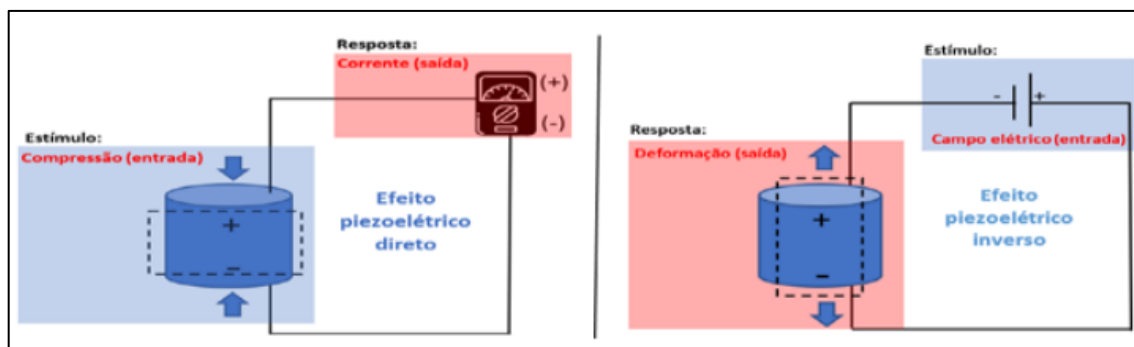


Figura 13: Efeito piezoelétrico direto e inverso [22].

O efeito piezoelétrico pode ser descrito por equações que relacionam grandezas mecânicas e elétricas e são representadas por matrizes, cujos parâmetros obedecem a uma convenção de orientação espacial. Dessa forma, as relações lineares de um meio piezoelétrico podem ser descritas pelas equações:

$$S = s^E T + dE$$

$$D = dT + \varepsilon^T E$$

Sendo S a taxa de deformação mecânica, D o vetor deslocamento elétrico, T a tensão mecânica, E o vetor campo elétrico, s^E o coeficiente elástico, ε^T a permissividade dielétrica e d a constante piezoelétrica. Sendo que, E e T significam que as grandezas são obtidas a um campo elétrico constante e a uma tensão mecânica constante, respectivamente [96].

Inicialmente, os primeiros materiais estudados para aplicação piezoelétrica foram os cristais, como exemplo, o quartzo (SiO_2). Entretanto, com a escassez de fontes naturais de cristais, buscaram-se novas alternativas, como por exemplo, o uso das cerâmicas ferroelétricas [95]. O primeiro material cerâmico utilizado com propriedade piezoelétrica foi o titanato de bário (BaTiO_3) na década de 1940, substituído depois por cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT), que suporta maiores temperaturas e apresenta efeitos piezoelétricos mais intensos [97], porém o chumbo é um material extremamente tóxico.

Além dos cristais e das cerâmicas alguns polímeros também podem apresentar propriedade piezoelétrica, como o PVDF. Esse efeito foi descoberto em 1969 por Heiji Kawai, quando realizava estudos sobre a piezoelectricidade de alguns materiais poliméricos após o processo de polarização [28]. A partir daí, surgiu-se pesquisas sobre piezoelectricidade em polímeros. Em 1980, descobriu-se que copolímeros ferroelétricos de PVDF podiam apresentar

polimerizações remanescentes mais intensas do que o PVDF, como exemplo, os copolímeros polifluoreto de vinilideno trifluoretileno P(VDF-TrFE) e tetrafluoretileno P(VDF-TeFE). Estes copolímeros não necessitam do processo de estiramento para alcançar sua forma polarizada [98].

1.5. Sensor de gás

Um sensor pode ser definido como um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo. A capacidade de detectar baixas concentrações de uma espécie química específica é de grande interesse para os processos que envolvem indústrias, aplicações médicas e o monitoramento e controle ambiental. Podendo ser utilizados, por exemplo, na prevenção e/ou indicações de possíveis incêndios, vazamento de produtos químicos, sistemas de monitoramento e detecção da concentração de uma espécie química que apresente alta toxicidade [11].

Existem vários gases prejudiciais à saúde, o gás amônia é um deles, ele é considerado tóxico, incolor, com odor pungente, podendo ser encontrado em fertilizantes, na área de refrigeração, comercial e industrial, em confecções metalúrgicas, entre outros [99].

Com o avanço da nanotecnologia, novos materiais vêm sendo estudados e aplicados em sensores, como materiais nanoestruturados como nanotubos de carbono, nanofios semicondutores e nanofitas de carbono [11]. Graças as boas propriedades térmicas, eletrônicas e ópticas do grafeno, ele possui diversas aplicações, entre elas, em sensores de gás [100]. Isso porque a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno, assim os sensores baseados nesse material podem detectar moléculas como H₂O, NO₂, CO e NH₃ [101].

Devido a sua estrutura altamente porosa e ao seu grande volume de superfície, as nanofibras eletrofiadas têm sido amplamente utilizadas como área de detecção com alta sensibilidade e resposta rápida. Dessa forma, elas podem ser aplicadas para detectar mudanças em concentração para espécies químicas, incluindo moléculas pequenas, biomoléculas e até mesmo gases [67].

Visando a aplicação em sensores, a técnica de eletrofiação se destaca, pois nanofibras eletrofiadas apresentam magnitude de superfície maiores do que filmes planos.

Desenvolvendo assim sensores de gases altamente sensíveis e de resposta rápida, que podem facilmente ser integrados em uma matriz de múltiplos componentes [21].

O mecanismo de um sensor de gás funciona da seguinte forma, na presença de um gás ele deve emitir um sinal elétrico, tendo sua intensidade proporcional a concentração de gás no ambiente [33]. Como exibido na Figura 14, as nanofibras são depositadas em eletrodos interdigitados de ouro (IDEs), esse substrato é colocado em um equipamento responsável por registrar a variação de corrente na presença do gás, isso varia de acordo com o tempo e ciclos de exposição.

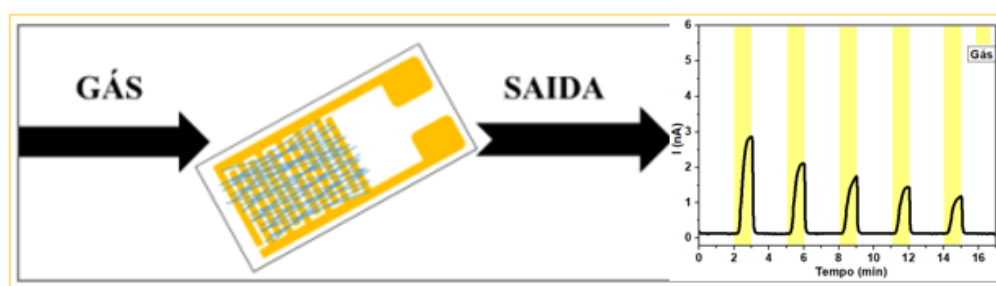


Figura 14: Sistema de funcionamento de um sensor de gás [Adaptado de 33].

Além dos derivados do carbono, os sensores baseados em nanofibras eletrofiadas, podem ser produzidos a partir de materiais como semicondutores (óxido de metal como dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de estanho (SnO_2), óxido de zinco (ZnO)), compostos orgânicos/inorgânicos e polímeros condutores [102]. Mas, devido ao seu baixo custo de desenvolvimento, fácil preparação e por ter propriedades de funcionalização relativamente simples, os materiais de detecção baseados em polímeros ganharam destaque [3].

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Neste trabalho utilizou-se os polímeros poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com massa molar de 534.000 g/mol, da marca Arkema Kynar e o poli(álcool vinílico) (PVA), com massa molar média (M_w) de 130,000, 99% hidrolisado marca Sigma Aldrich. Como solventes utilizou-se o dimetilformamida (DMF) (99,8%), comercializado pela Synth e água ultrapura. Como aditivo utilizou-se o óxido de grafeno reduzido (rGO), sintetizado pelo grupo do Prof.

Dr. Luiz Carlos da Silva Filho da Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus de Bauru – SP.

2.2. Métodos

Utilizou-se os polímeros PVDF e PVA devido a sua utilização para aplicação em sensores de gás e piezoelétrico, todos os processos para preparação das soluções poliméricas e das nanofibras foram definidos com base na leitura dos trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa e de outros encontrados na literatura [31, 33, 68, 85, 86].

2.2.1. Preparação das soluções poliméricas

Foram preparadas 12 amostras, sendo 6 de PVDF com rGO e 6 de PVA com rGO, sendo uma amostra de PVDF puro e de PVA puro e as outras variando apenas as concentrações de rGO. Inicialmente, dissolveu-se o PVDF em DMF sob agitação magnética em banho-maria pelo tempo de 2 horas a 70 °C, resultando em uma solução de 15% (m/m), como exhibe a Figura 15. O PVA foi dissolvido em água ultrapura sob agitação magnética em banho-maria pelo tempo de 2 horas a 80 °C, resultando em uma solução de 9% (m/m). Essas quantidades se mantiveram as mesmas para todas as soluções.

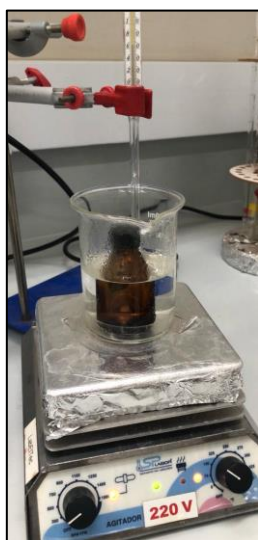


Figura 15: Solução polimérica de PVDF sob agitação magnética. (Autora, 2022).

Para preparar as soluções de rGO que foram utilizadas como aditivo, usou-se como solventes o DMF e a água ultrapura, sendo posteriormente misturados com as soluções

poliméricas do PVDF e do PVA, respectivamente. Sendo assim, preparou-se as soluções de rGO nas concentrações exibidas nas tabelas 1 e 2, em relação a massa de PVDF e PVA, isso foi feito para analisar a influência das variadas quantidades de rGO nas soluções poliméricas.

Concentração (% de rGO em PVDF)	Massa de rGO (g)	Massa de DMF (g)
2%	0,010	0,061
4%	0,021	0,125
6%	0,032	0,191
8%	0,043	0,261
10%	0,056	0,333

Tabela 1: Concentração de rGO em relação a massa de PVDF.

Concentração (% de rGO em PVA)	Massa de rGO (g)	Massa de água ultrapura (g)
2%	0,010	0,102
4%	0,021	0,208
6%	0,032	0,319
8%	0,043	0,435
10%	0,056	0,556

Tabela 2: Concentração de rGO em relação a massa de PVA.

Para determinar a quantidade de rGO em massa, utilizou-se a equação abaixo baseando-se na quantidade de PVDF e PVA que haviam sido preparados (0,5 g para ambos):

$$\text{Concentração} = \text{massa do soluto} / \text{massa do solvente}$$

$$\text{Concentração de rGO} = \text{massa de rGO} / (\text{massa rGO} + \text{massa PVDF ou PVA})$$

Para determinar a quantidade em massa de solventes necessários, baseou-se na quantidade de DMF e água ultrapura que haviam sido utilizados para preparar as soluções de PVDF e PVA (3 g e 5 g respectivamente):

*Massa de DMF ou de água ultrapura = (massa de DMF ou água ultrapura (para a solução de PVDF e PVA) * massa de rGO) / massa de PVDF ou PVA*

Dessa forma, dispersou-se o rGO em DMF (para as soluções que iriam conter o PVDF) e em água ultrapura (para as soluções que iriam contar o PVA) em banho-ultrassônico por 2 horas, como exibido na Figura 16. Em seguida, as soluções de rGO foram misturadas com as soluções de PVDF e com as de PVA, ficando sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente (23°C).



Figura 16: Solução de rGO no banho ultrassônico (Autora, 2022).

Após o preparo das soluções poliméricas com o aditivo rGO, pôde-se ir para a etapa de produção de nanofibras.

2.2.2. Produção das nanofibras

Para a preparação das nanofibras de rGO/PVDF, utilizou-se os parâmetros de processo e ambientais exibidos na Tabela 3.

Parâmetros de processo	
Tensão elétrica aplicada	10 kV
Distância entre a agulha e o coletor	15 cm
Fluxo de vazão	0,5 mL/h
Rotação do coletor	400 rpm
Parâmetros ambientais	
Temperatura	23 °C
Umidade	80%

Tabela 3: Parâmetros utilizados para produção de nanofibras de rGO/PVDF.

Para a preparação das nanofibras de rGO/PVA utilizou-se os parâmetros de processo e ambientais exibidos na Tabela 4.

Parâmetros de processo	
Tensão elétrica aplicada	20 kV
Distância entre a agulha e o coletor	10 cm
Fluxo de vazão	0,3 mL/h
Rotação do coletor	200 rpm
Parâmetros ambientais	
Temperatura	25 °C
Umidade	Em torno de 35%

Tabela 4: Parâmetros utilizados para produção de nanofibras de rGO/PVA.

Para possibilitar as caracterizações das amostras, o coletor rotativo foi envolto em papel alumínio e equipado com um eletrodo interdigitado de ouro (IDE) e uma lâmina de vidro, vistos na Figura 17. Sendo que o papel alumínio com as nanofibras depositadas possibilitou a caracterização morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com a

lâmina de vidro fez-se a análise morfológica através da microscopia óptica (MO) e o IDE possibilitou que as caracterizações elétricas fossem realizadas.

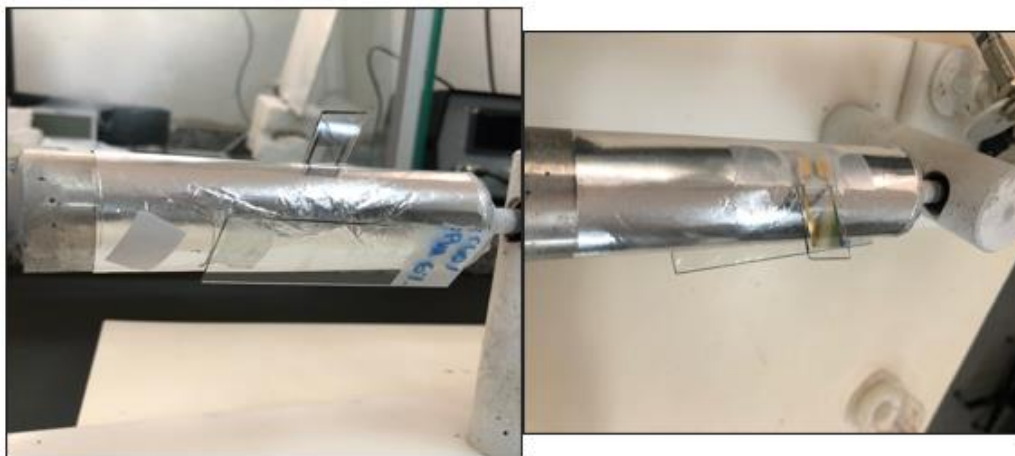


Figura 17: Substratos (Autora, 2022).

Os IDEs, exibido na Figura 18, foram utilizados para realizar as medidas elétricas DC, sua utilização é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, tornando mais fácil a caracterização em materiais de baixa condutividade [31]. Estes substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e Filmes Finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

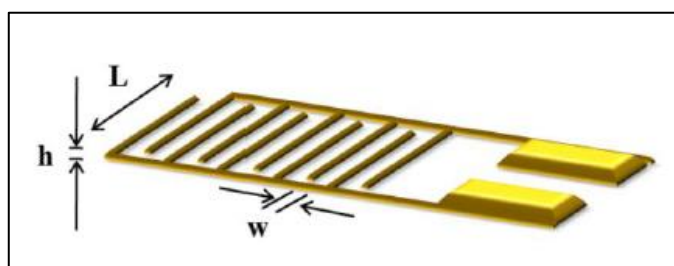


Figura 18: Representação IDE com $N= 10$ dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w) [31].

Dessa forma, a solução de PVDF e PVA puro e as soluções de rGO/PVDF e rGO/PVA nas concentrações de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% foram colocadas em uma seringa de 5 mL equipada com uma agulha metálica de 1,60x40 mm (16G) de diâmetro. Inseriu-se a seringa na bomba de infusão, em seguida, conectou-se a agulha com a fonte de alta tensão, com uma saída de carga positiva e o coletor rotativo metálico sendo aterrado na saída negativa, como

mostra a Figura 19, com isso, gerou-se um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor, devido a diferença de potencial aplicada que foi mantido em 10 kV para as soluções contendo PVDF e 20 kV para as de PVA. Assim, as soluções foram ejetadas da agulha em direção ao coletor rotativo, formando fibras como observa-se na Figura 20.



Figura 19: Sistema para eletrofição (Autora, 2022).



Figura 20: Substrato após formação das nanofibras (Autora, 2022).

2.3. Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização foram utilizadas para todas as amostras, com o intuito de analisar a estrutura, a morfologia e as propriedades elétricas das nanofibras, assim como a sua capacidade de aplicação em dispositivo piezoelétrico e sensor de gás.

2.3.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

Para a análise morfológica utilizou-se a microscopia óptica (MO) para analisar as nanofibras de rGO/PVA e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a análise estrutural, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O MEV e o FTIR foram feitos tanto para as amostras de rGO/PVDF quanto para as de rGO/PVA.

2.3.1.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para caracterização morfológica das nanofibras de PVA puro e rGO/PVA depositadas na lâmina de vidro, exibida na Figura 17, utilizou-se um Microscópio Óptico trinocular da Opton (código: TNB-01T-INF-LED), com três lentes com ampliações de 10x, 40x e 100x, do Laboratório de Eletrofição e Tecnologia (LabElTec) FCT Unesp, campus de Presidente Prudente. As imagens foram feitas com o auxílio de uma câmera para microscópio – digital (CMOS 1.3 MP – TA-0124-A). Essa análise prévia da morfologia foi feita somente para as fibras de rGO/PVA devido a baixa produção de fibras, com o intuito de observar melhor a quantidade de fibras.

Para caracterização morfológica das nanofibras de PVDF puro e rGO/PVDF assim como para as de PVA puro e rGO/PVA, utilizou-se como substrato o papel alumínio que envolveu o coletor rotativo, visto na Figura 17, com as nanofibras depositadas sobre ele foi possível analisar sua morfologia. Para isso utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante, da FCT Unesp, campus de Presidente Prudente. A partir das imagens obtidas calculou-se o diâmetro médio das fibras, utilizando-se o *software* livre *Image J*.

2.3.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para análise estrutural de todas as amostras de nanofibras, tanto as de PVDF quanto as de PVA com variadas concentrações de rGO, utilizou-se o espectrofotômetro FTIR *Frontier* (Perkin Elmer, EUA) equipado com módulo de reflexão total atenuada (ATR) de diamante, do Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da FCT Unesp, campus de

Presidente Prudente. As medidas foram feitas à resolução de $0,5\text{ cm}^{-1}$, 128 *scans* e intervalo de 400 a 4.000 cm^{-1} .

2.3.2. Caracterização Elétrica

Para análise elétrica efetuou-se medidas elétricas de corrente contínua (DC), testando as amostras na presença de gás amônia e de um estímulo mecânico.

2.3.2.1. Medidas elétricas DC

As nanofibras de PVDF puro e rGO/PVDF e as de PVA puro e rGO/PVA foram testadas na presença de gás amônia para avaliar o seu desempenho como sensor de gás amônia e apenas as nanofibras de PVDF puro e rGO/PVDF foram testadas com um estímulo mecânico para avaliar o seu desempenho como dispositivo piezoelétrico.

2.3.2.2.1. Caracterização do Sensor de gás

Estudou-se as características dos dispositivos por meio de medidas de I vs V (corrente por tensão) e I vs t (corrente por tempo). Utilizou-se como equipamento para efetuar as medidas uma fonte *Keithley* 238 SMU do Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos (LOFF), da FCT-Unesp, campus de Presidente Prudente.

Todas medidas elétricas foram feitas utilizando os IDEs com nanofibras eletrofiadas depositadas, visto na Figura 20. Os dispositivos foram colocados no porta amostras, exibido na Figura 21.



Figura 21: Porta amostra (Autora, 2022).

Primeiramente, efetuou-se as medidas de I vs V , para isso, os IDEs foram submetidos a tensões que variaram de -10 a 10 V com passos de 1 V em um intervalo de tempo de 100 ms. Por meio da Lei de Ohm utilizando a equação (1) determinou-se a resistência elétrica das nanofibras e com a equação (2) encontrou-se o valor da condutividade (σ) nas nanofibras, no qual R é a resistência e K_{cel} é a constante de cela do IDE que é igual a $5,1m^{-1}$ [103].

$$V = R \cdot i \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot k_{cel} \quad (2)$$

Em seguida, ainda com os dispositivos inseridos no porta amostra, aplicou-se um fluxo de nitrogênio (N_2) pelo tempo de 2 min, que serviu como uma linha de base (*baseline*), sendo que nenhuma resposta deve ser observada pelo sensor. Observando o esquema exibido na Figura 22 somente a válvula de controle a) ficou aberta, chegando apenas o fluxo de nitrogênio no porta amostra representado em d), enquanto que as válvulas b) e c) ficaram fechadas.

Após esse tempo, fechou-se a válvula a) e abriu-se as válvulas de controle b) e c) fazendo com que o fluxo de nitrogênio chegasse ao compartimento que continha a solução de hidróxido de amônio (NH_4OH), fazendo-o borbulhar e somente vapor de amônia (NH_3) foi levado até o porta amostra em d), esse processo ocorreu pelo tempo de 1 min. Dado este tempo, liberou-se novamente o fluxo de nitrogênio por 2 min, encerrando o fluxo do vapor de amônia. Estas exposições ocorreram por 5 ciclos intercalados com a presença do nitrogênio e do vapor de amônia, além disso, aplicou-se uma tensão de 5 V nas amostras e os gráficos de I vs t foram obtidos.

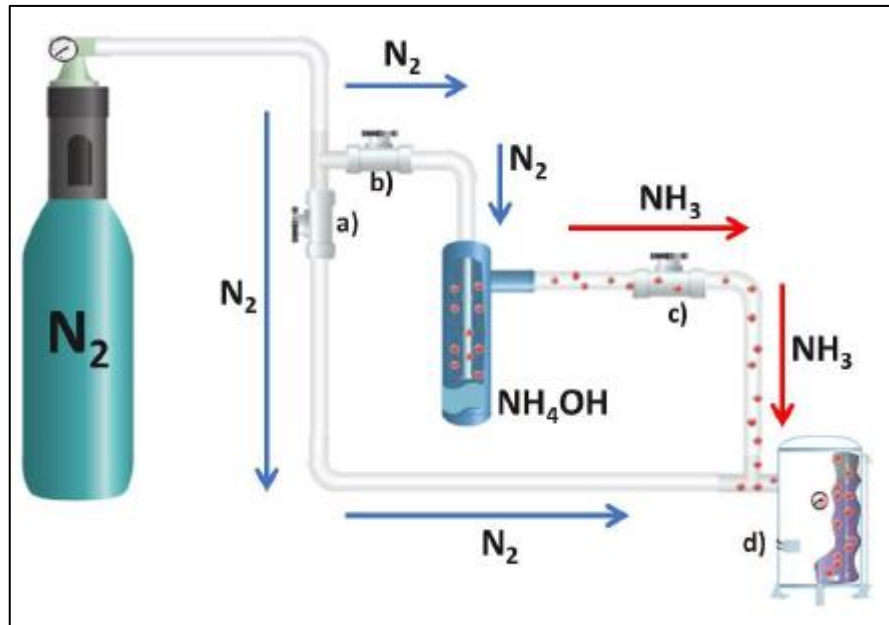


Figura 22: Esquema representando a detecção do gás amônia: (a), (b) e (c) são válvulas de controle; (d) porta amostra [31].

2.3.2.2.2. Ensaio eletromecânico

Um ensaio eletromecânico consiste em monitorar a corrente e a tensão elétrica enquanto estímulos mecânicos são induzidos nas amostras analisadas, com isso é possível analisar respostas piezoelétricas dos materiais. Dessa forma, gráficos de I vs t (corrente por tempo) e V vs t (tensão por tempo) são gerados simultaneamente. Para isso, utilizou-se uma fonte *Keysight*, modelo B2901A do Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos (LOFF), da FCT-Unesp, campus de Presidente Prudente.

As amostras foram submetidas a compressão mecânica e ao alívio da mesma em intervalos de 15 s de um estímulo para o outro, começando em 10 s pelo alívio e em 15 s pela compressão mecânica, dessa forma, o próximo alívio ocorreu em 25 s e a compressão em 30 s, e assim por diante pelo tempo total de 1 min, por meio do dispositivo ilustrado na Figura 23. Além disso, os valores registrados de corrente e tensão, possibilitaram o cálculo da potência, obtida pela equação: $Potência (W) = I (A) \times V (V)$.

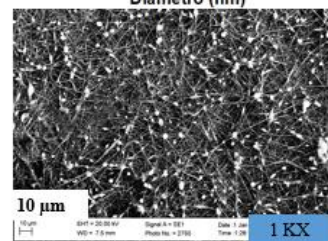
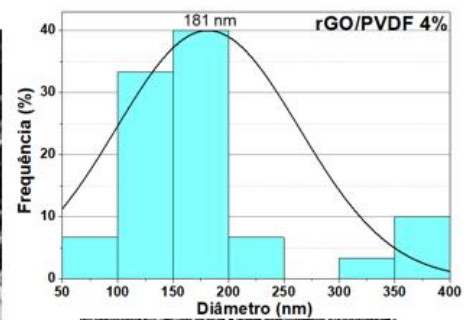
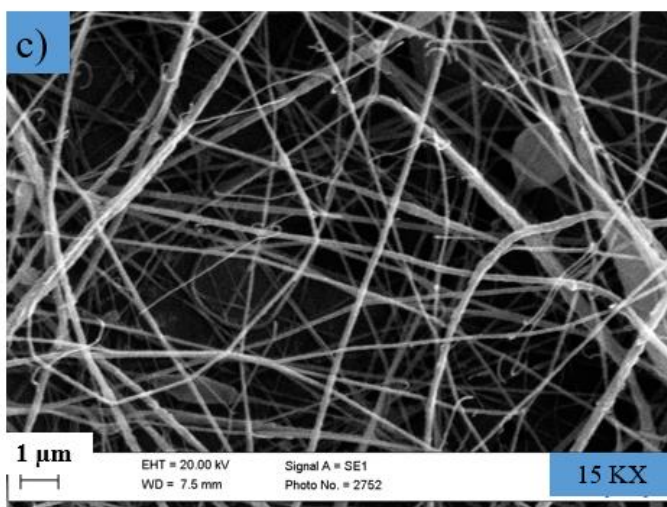
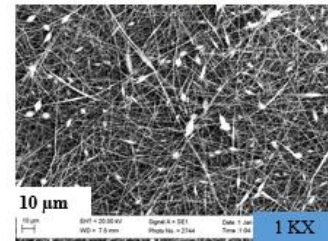
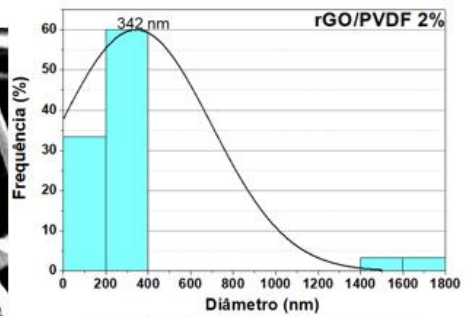
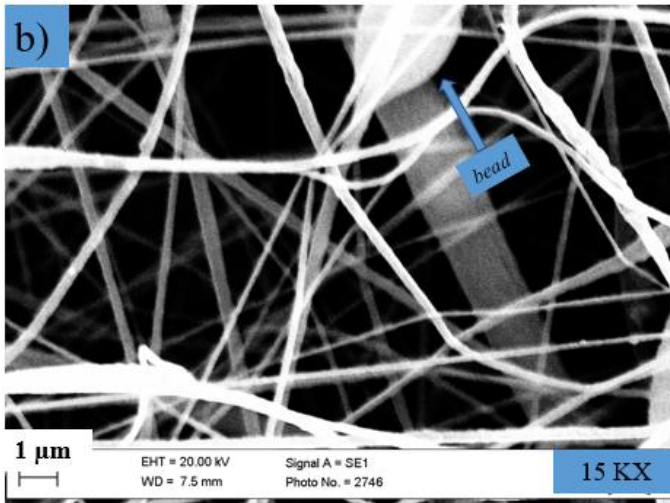
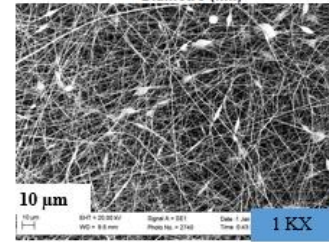
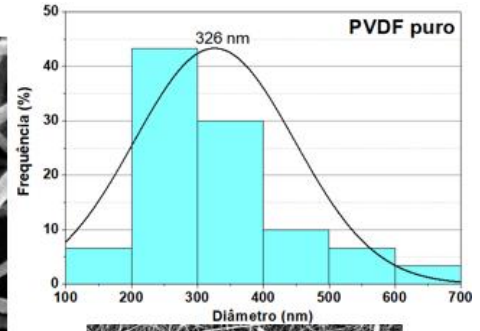
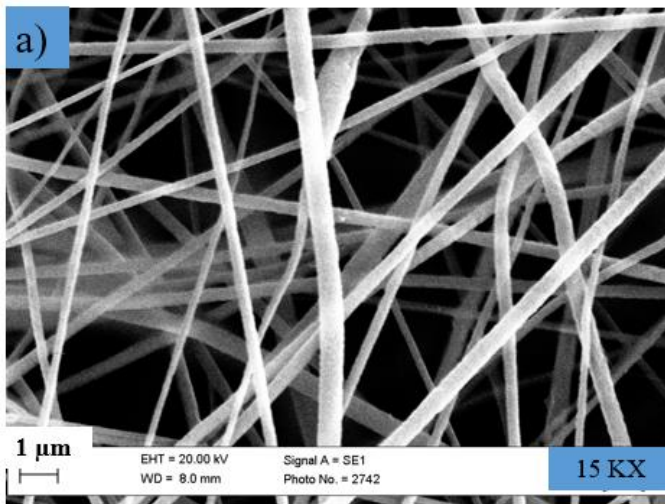


Figura 23: Esquema para compressão mecânica (Autora, 2022).

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As nanofibras eletrofiadas de rGO/PVDF foram preparadas em diferentes concentrações e foram analisadas por meio do MEV obtendo-se as seguintes imagens da Figura 24. Além disso, são apresentados os gráficos da distribuição da frequência dos diâmetros das nanofibras.



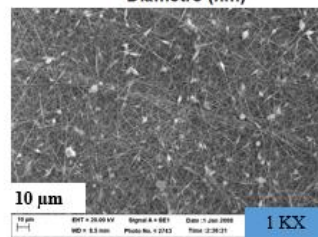
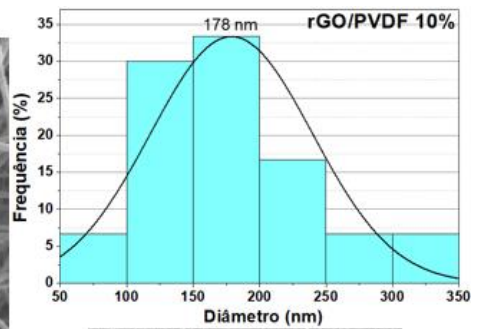
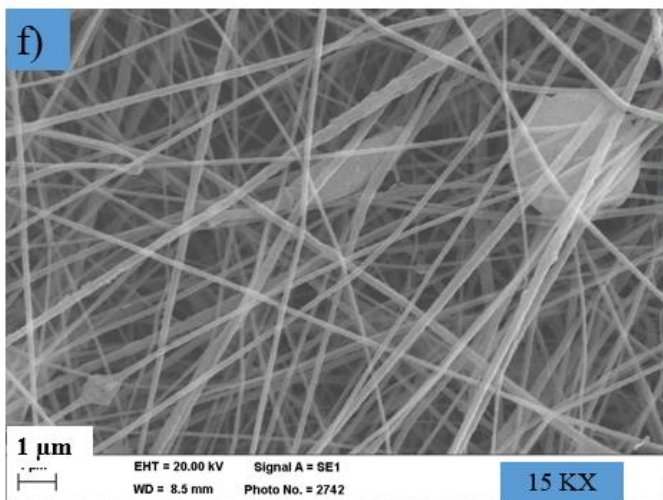
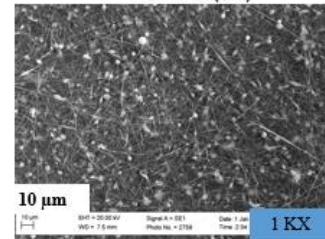
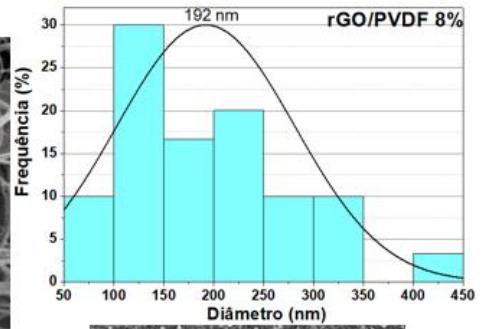
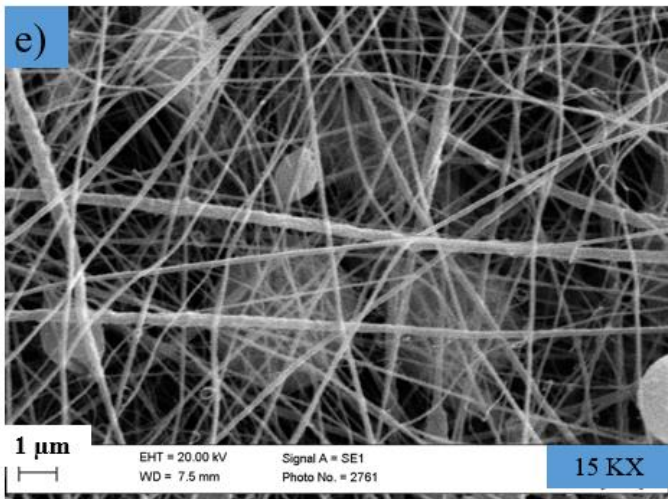
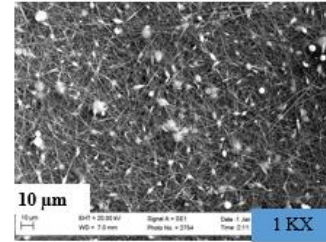
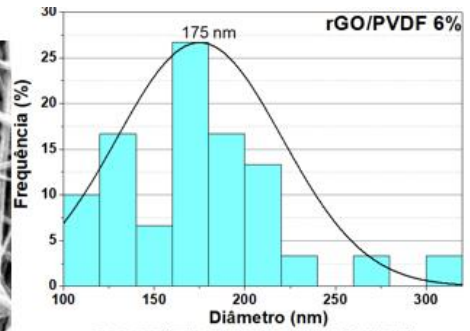
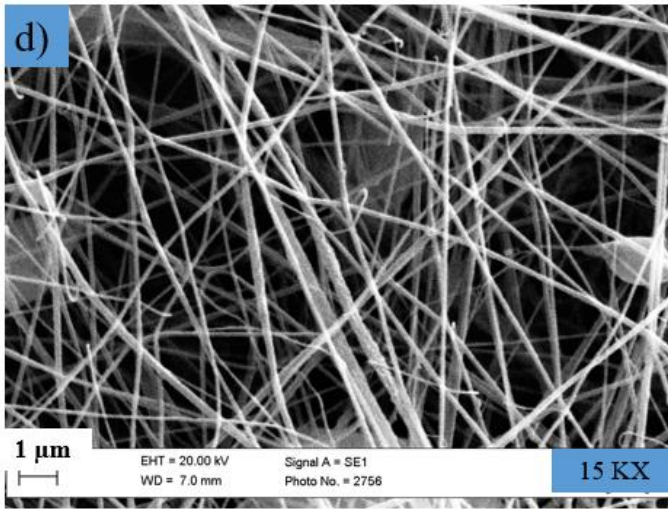


Figura 24: Imagens de MEV e gráficos da distribuição de frequência dos diâmetros das nanofibras de rGO/PVDF nas concentrações: a) PVDF puro, b) 2% de rGO, c) 4% de rGO, d) 6% de rGO, e) 8% de rGO e f) 10% de rGO.

Ao analisar as imagens de MEV, observa-se que houve a formação de uma quantidade considerável de fibras para todas as concentrações de rGO e para o PVDF puro. Houve a formação de *beads* para todas as amostras, mas aumentou-se esta quantidade de acordo com o aumento na concentração de rGO, isso porque o rGO têm a tendência de formar agregados devido as forças de Van der Waals [104].

Além disso, analisando os gráficos da distribuição de frequência dos diâmetros observa-se que, para o polímero puro a maior proporção das nanofibras possuem um diâmetro médio de 326 nm, com diâmetros entre 100 e 700 nm, quando 2% de rGO é adicionado, observa-se que houve um aumento no diâmetro das fibras, sendo que 60% das nanofibras possuem um diâmetro médio de 342 nm, valor maior que o observado para o polímero puro. Ao adicionar 4% de rGO, o diâmetro médio diminui para 181 nm e essa queda em relação as nanofibras de PVDF puro e com 2% de rGO é observado para as demais concentrações de rGO, sendo o diâmetro médio menor que 200 nm para todos os casos acima da concentração de 2%. Sendo que, a amostra que contém 6% de rGO exibiu o menor valor para o diâmetro médio sendo igual a 175 nm e a menor variação de diâmetros que foi de 100 nm a 300 nm, conforme pode ser visto na Figura 25. Essa redução no diâmetro ocorre devido ao aumento da condutividade iônica da solução com as variadas concentrações de rGO, pois como visto anteriormente alguns aditivos, por exemplo o grafeno, fazem com que a condutividade iônica da solução aumente, resultando em uma maior mobilidade dos íons na solução, assim, com a aplicação de um campo elétrico externo as cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento ou estiramento mecânico, favorecendo a formação de fibras com diâmetro reduzido [74]. Além disso, com a maior quantidade de *beads* tem-se maior quantidade de material concentrado nesses pontos, assim tem-se menor quantidade de material disponível para fazer o estiramento mecânico, resultando em fibras mais finas.

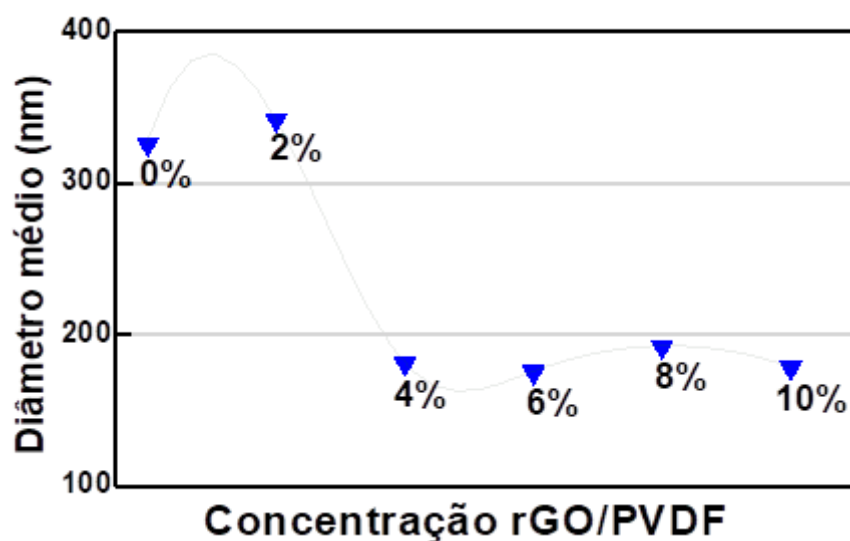
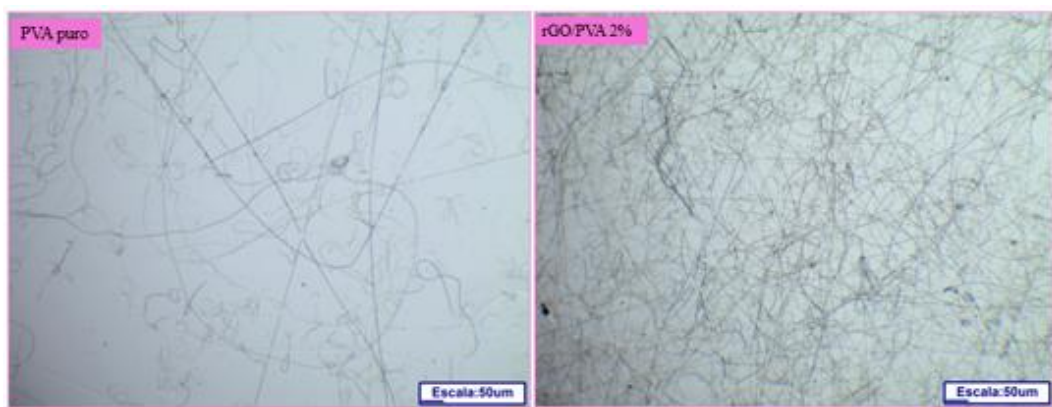


Figura 25: Valores médios normalizados das distribuições dos diâmetros das nanofibras de PVDF com diferentes concentrações de rGO.

As nanofibras eletrofiadas de rGO/PVA foram analisadas primeiramente por microscopia óptica (MO), permitindo que análises iniciais fossem feitas, e posteriormente foram analisadas por meio do MEV, além disso, obteve-se os gráficos da distribuição da frequência dos diâmetros das nanofibras.

Analisando primeiramente as imagens de MO, exibido na Figura 26, observa-se que houve formação de poucas fibras para a maioria das concentrações, sendo elas de PVA puro, 4%, 8% e 10% de rGO. Isso é visto de forma contrária para as concentrações com 2% e 6% de rGO, em que houve a formação de uma quantidade considerável de fibras. Observa-se ainda aglomerados de fibras, que pode ser visto também nas imagens de MEV, na Figura 28. Essa diferença na quantidade de fibras obtidas é devido à má dispersão do rGO no meio, provavelmente o solvente água ultrapura não permitiu uma boa dispersão do aditivo, além disso, o meio escolhido para fazer essa dispersão foi o ultrassom que pode não ter sido suficiente.



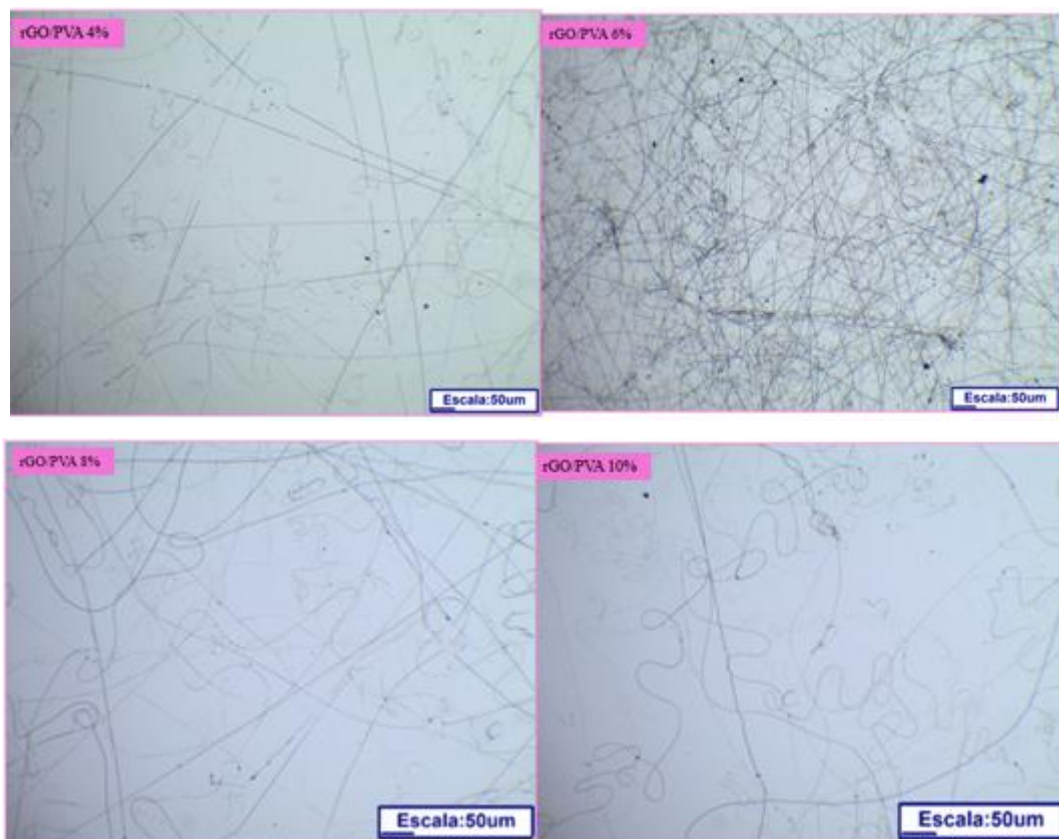


Figura 26: Imagens de MO das nanofibras de PVA puro e com variadas concentrações de rGO.

Esses resultados podem ainda ser decorrentes dos parâmetros aplicados, como dito anteriormente, a tensão aplicada, a distância entre a agulha e o coletor, o fluxo de vazão e a rotação do coletor influenciam na morfologia das fibras, porém para se alcançar os resultados aqui apresentados foram realizados testes variando todos os parâmetros mencionados e ainda sim continuava havendo a formação de emaranhados de fibras.

Desse modo, pensou-se em alterar a concentração das soluções, pois como dito anteriormente a concentração é um parâmetro importante para eletrofiação, pois se essa for abaixo de um valor ideal pode ocorrer a formação de *beads* e se for acima de um valor ideal pode ocorrer o entupimento da agulha e nenhuma fibra será formada [67]. Porém, como pode ser observado nas imagens de MEV, quase não há formação de *beads* e como fibras foram produzidas acredita-se que a concentração escolhida foi a ideal.

Assim, analisou-se a influência do solvente, pois o solvente é fundamental para eletrofiação, influenciando diretamente na deposição das fibras, pois todo material para ser eletrofiado precisa ser dissolvido [77] e o aditivo deve ser disperso. Como pode ser visto na Figura 27, as soluções com diferentes concentrações de rGO não aparentam ser homogêneas, as partículas de rGO podem ser claramente vistas, indicando que o solvente escolhido (água

ultrapura) pode não ter sido a melhor escolha para produção de fibras de rGO/PVA, pois aparentemente o rGO não foi bem disperso na solução, dificultando o processo de eletrofiação, além disso, o meio escolhido para essa dispersão, o ultrassom, pode não ter sido suficiente para permitir a total dispersão do aditivo no meio.

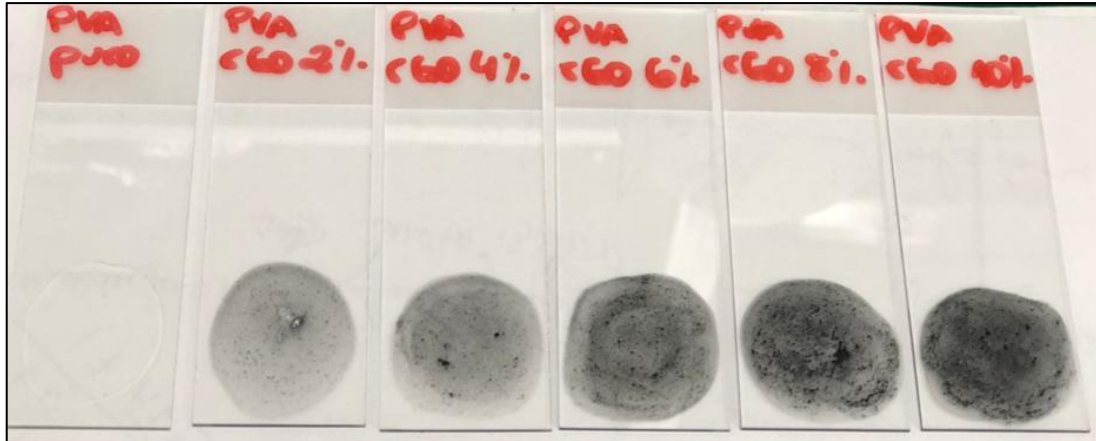
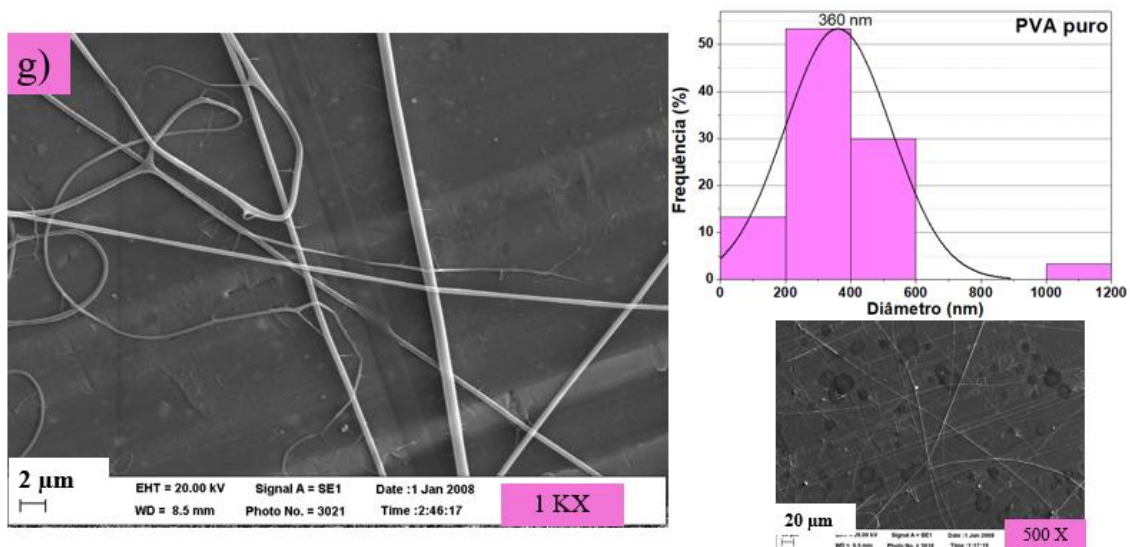
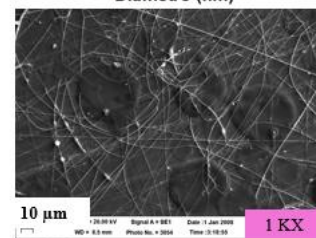
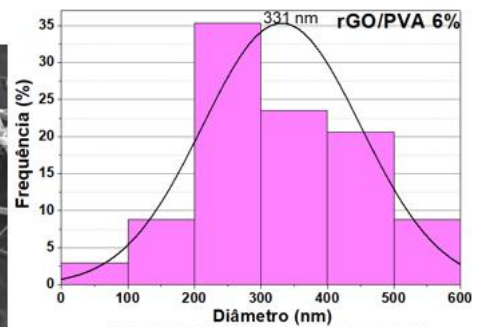
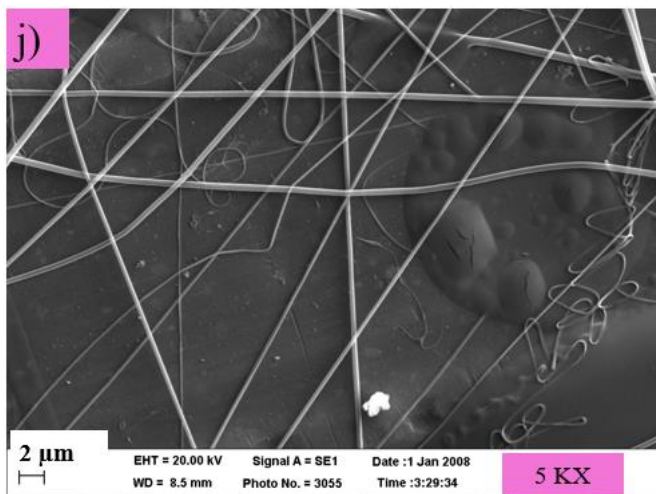
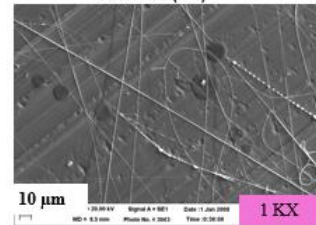
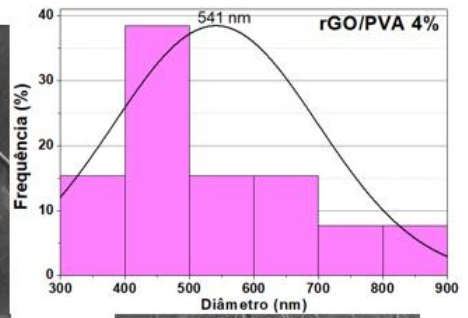
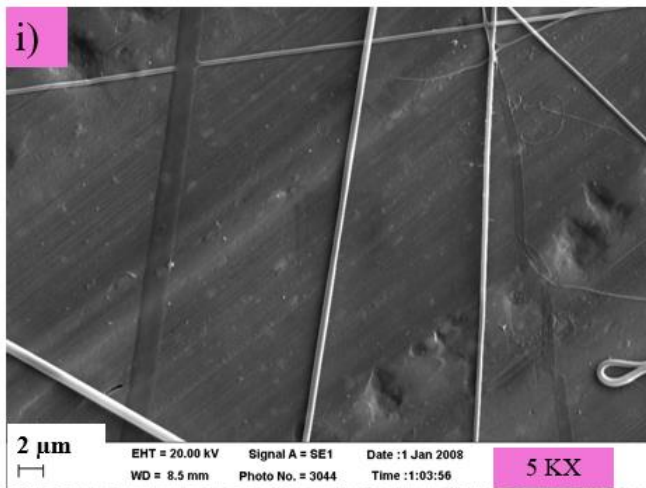
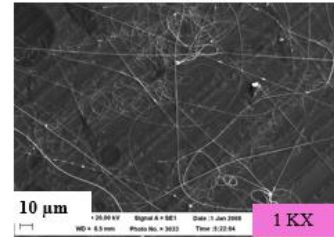
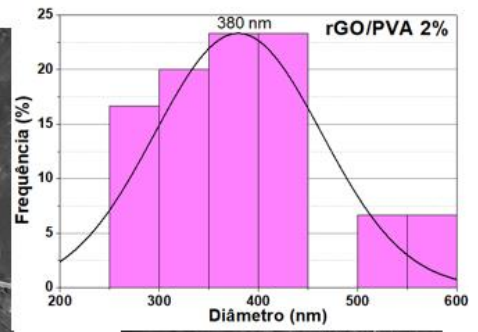
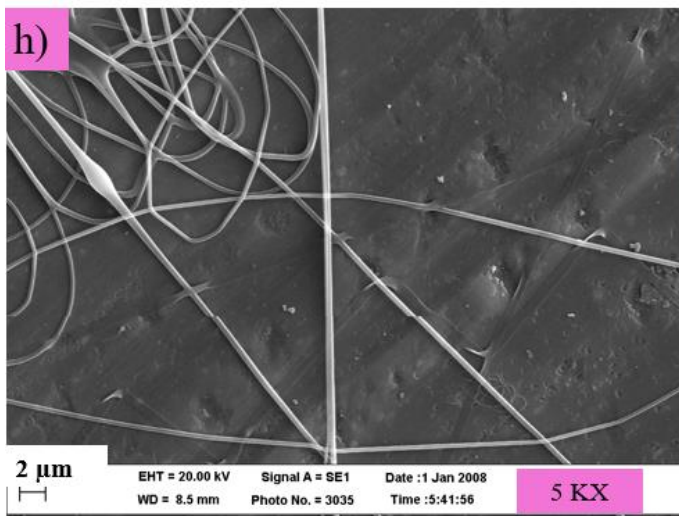


Figura 27: Soluções de rGO/PVA em diferentes concentrações.

Devido a água ser um solvente de difícil evaporação, o processo de estiramento mecânico é dificultado, as fibras depositadas no coletor ficam úmidas e se aglomeram, como visto na Figura 28, além de ficarem mais espessas [67]. Observa-se fibras com diâmetro médio de 360 nm para o PVA puro, 380 nm com a adição de 2% de rGO, aumentando para 541 nm com a adição de 4% de rGO e ficando abaixo de 500 nm para as concentrações de 6% e 8% de rGO e acima de 600 nm para a concentração de 10% de rGO.





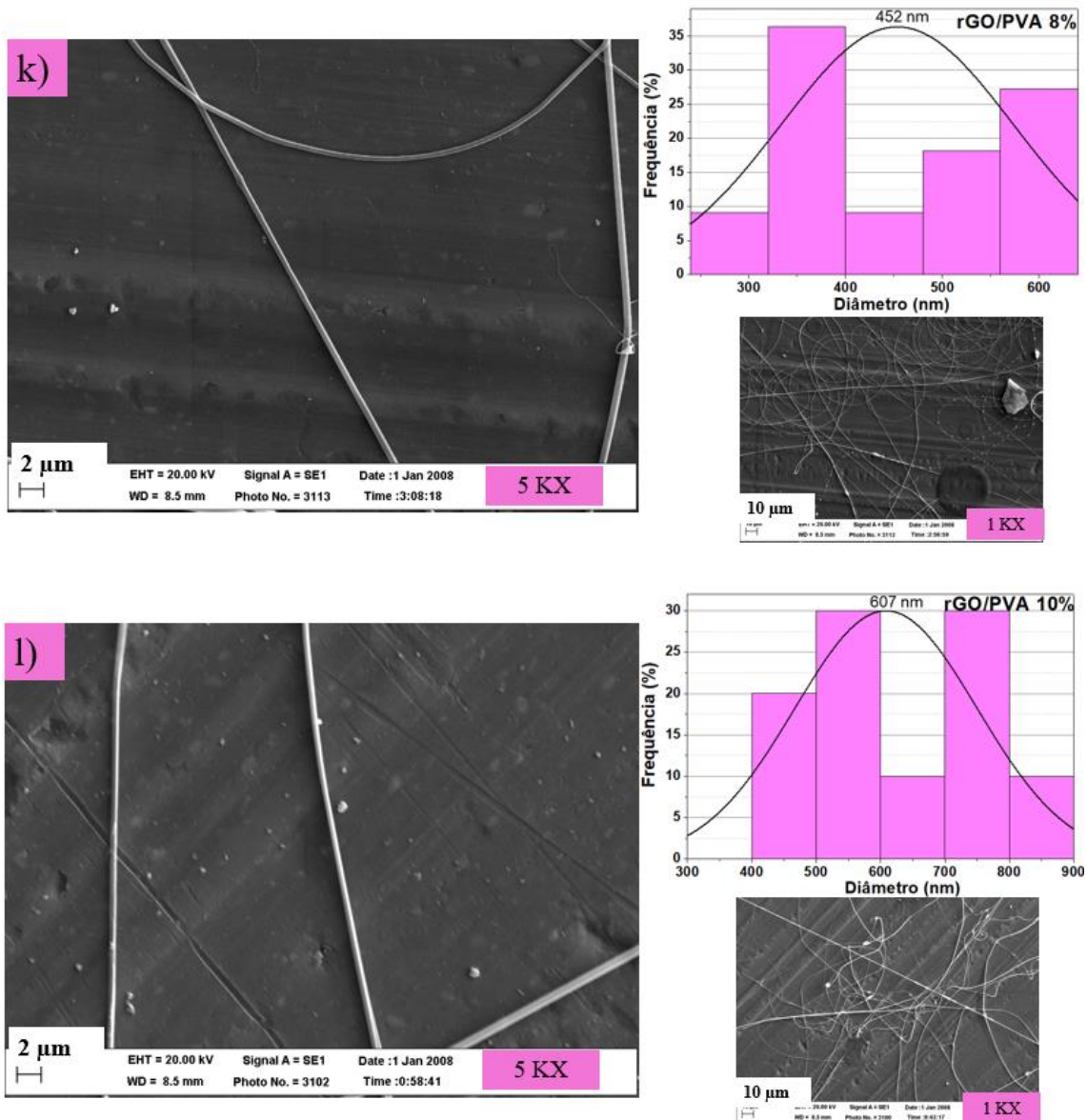


Figura 28: Imagens de MEV e gráficos da distribuição de frequência dos diâmetros das nanofibras de rGO/PVA nas concentrações: g) PVA puro, h) 2% de rGO, i) 4% de rGO, j) 6% de rGO, k) 8% de rGO, l) 10% de rGO.

3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As nanofibras eletrofiadas foram analisadas por meio do FTIR, a Figura 29 apresenta os espectros referente ao PVDF puro e nas diferentes concentrações de rGO. Como o PVDF apresenta um polimorfismo em quatro fases cristalinas, sendo elas, α , β , γ e δ , pode-se observar algumas dessas fases, quanto ao rGO, sua concentração é muito baixa em relação ao

PVDF e muitas bandas se sobrepõem, uma vez que ambos os materiais são ricos em ligações C-C e C=C.

As bandas características da fase alfa estão em 489 cm^{-1} [105], 530 cm^{-1} [106], 613 cm^{-1} [107] e 795 cm^{-1} [108], evidentes em todas as fibras. A fase beta encontrada em maior quantidade que a fase alfa, apresenta bandas em 440 cm^{-1} [109], 473 cm^{-1} [105], 509 cm^{-1} [106], 745 cm^{-1} [109], 840 cm^{-1} [109] e 1275 cm^{-1} [105]. Além da fase gama em 1230 cm^{-1} [110], a fase mista beta e gama em 1064 cm^{-1} [108] e a fase mista beta e alfa em 766 cm^{-1} [108]. Notou-se a presença de mais fase beta, em relação as outras, devido ao estiramento mecânico que as fibras sofrem quando são direcionadas ao coletor aterrado, durante o processo de eletrofiação, favorecendo a formação de PVDF para aplicação piezoelétrica [30].

A banda em 1172 cm^{-1} [111] corresponde a vibração de estiramento da ligação C-C e aquelas em 876 cm^{-1} [111] e 1401 cm^{-1} [105] correspondem ao modo de alongamento da ligação CF_2 no PVDF de sua região de fase amorfa [111].

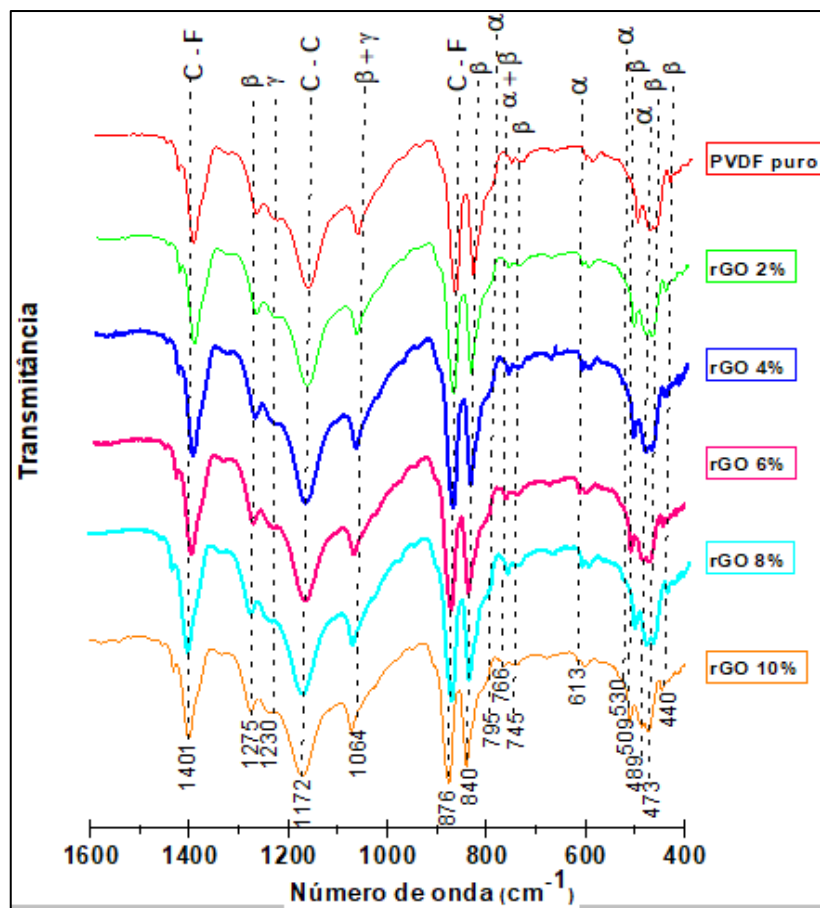


Figura 29: Espectros de FTIR para as amostras de PVDF puro e rGO em diferentes concentrações.

As atribuições das bandas das amostras de PVDF puro e com as diferentes concentrações de rGO são apresentadas na tabela 5 para melhor compreensão e visualização dos grupos químicos e fases cristalinas presentes nas nanofibras.

Pico (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
440	Fase cristalina β	113
473	Fase cristalina β	109
489	Fase cristalina α	109
509	Fase cristalina β	110
530	Fase cristalina α	110
613	Fase cristalina α	111
745	Fase cristalina β	113
766	Fase cristalina $\alpha + \beta$	112
795	Fase cristalina α	112
840	Fase cristalina β	113
876	Alongamento da ligação CF ₂	115
1064	Fase cristalina $\beta + \gamma$	112
1172	Vibração de estiramento da ligação C-C	115
1230	Fase cristalina γ	114
1275	Fase cristalina β	109
1401	Alongamento da ligação CF ₂	109

Tabela 5: Atribuição de bandas das amostras de rGO/PVDF.

A fração de fase beta pode ser quantificada através das bandas características em 530 cm⁻¹ e 840 cm⁻¹ das fases α e β , respectivamente [106]. Para isto, os espectros apresentados na Figura 29 foram convertidos no eixo y para absorvância e os valores utilizados na equação abaixo [112] para o cálculo da fase presente nas amostras.

$$f_{\beta} = \frac{A_{\alpha}}{1,3 A_{\alpha} + A_{\beta}}$$

onde, A_{α} e A_{β} são as absorvâncias em 530 cm⁻¹ e 840 cm⁻¹.

A tabela 6 exhibe as frações da fase β determinadas pela equação acima.

Concentração (% de rGO em PVDF)	Fração de fase β
PVDF puro	78%
2%	75%
4%	71%
6%	69%
8%	75%
10%	75%

Tabela 6: Frações relativas de fase β nas amostras contendo PVDF puro e rGO em diferentes concentrações.

A amostra contendo somente PVDF apresentou maior fração de fase β , 78%, mas as amostras contendo rGO apresentaram frações próximas de fase β , variando de 69% a 75%, isso também foi observado em filmes de PVDF e rGO elaborados por Abdelhamid, *et al* [109], em que os autores mostram filmes de PVDF com fração relativa de fase β igual a 81% e os filmes contendo PVDF e rGO com fração relativa de 77%, evidenciando que o aditivo rGO diminui a fração relativa de fase β .

A Figura 30 apresenta os espectros referente ao PVA puro e as diferentes concentrações de rGO. Observou-se bandas em 840 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} que são referentes ao estiramento C–H do grupo CH₃ (metil) [113]. As bandas em 1020 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C–O dos grupos acetatos [113]. A banda em 1332 cm^{-1} e em 1568 cm^{-1} correspondem, respectivamente, as vibrações do tipo *wagging* e *bending* da ligação CH₂ [114]. A banda em 1664 cm^{-1} é atribuída a ligação C=C do grupo acetil [114].

As bandas observadas em 2848 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} e 2936 cm^{-1} refere-se ao estiramento C-H do grupo CH (alquila) [113]. A banda em 3293 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento das ligações O-H, devido às fortes ligações intermoleculares de hidrogênio [115].

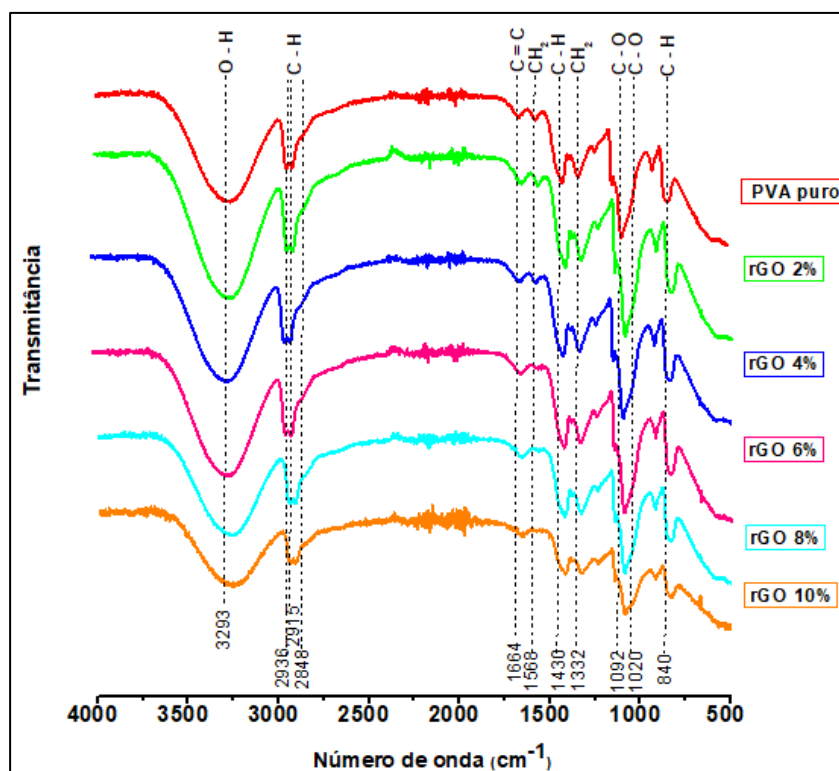


Figura 30: Espectros de FTIR para as amostras de PVA puro e rGO em diferentes concentrações.

As atribuições das bandas das amostras de PVA puro e com as diferentes concentrações de rGO são apresentadas na tabela 7.

Pico (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
840	Estiramento da ligação C-H	117
1020	Estiramento da ligação C-O	117
1092		
1332	Vibração <i>wagging</i> da ligação CH ₂	118
1430	Estiramento da ligação C-H	117
1568	Vibração <i>bending</i> da ligação CH ₂	118
1664	Ligação C=C grupo acetil	118
2848	Estiramento da ligação C-H	117
2915		
2936		
3293	Estiramento da ligação O-H	119

Tabela 7: Atribuição de bandas das amostras de rGO/PVA.

3.5. Caracterização Elétrica

3.5.1. Medidas elétricas DC

Com as nanofibras de rGO/PVDF e rGO/PVA depositadas nos IDEs aplicou-se uma tensão que variou de -10 a 10 V para verificar o comportamento elétrico das amostras. A Figura 31 apresenta o gráfico de tensão (V) por corrente (A) obtido das nanofibras de rGO/PVDF.

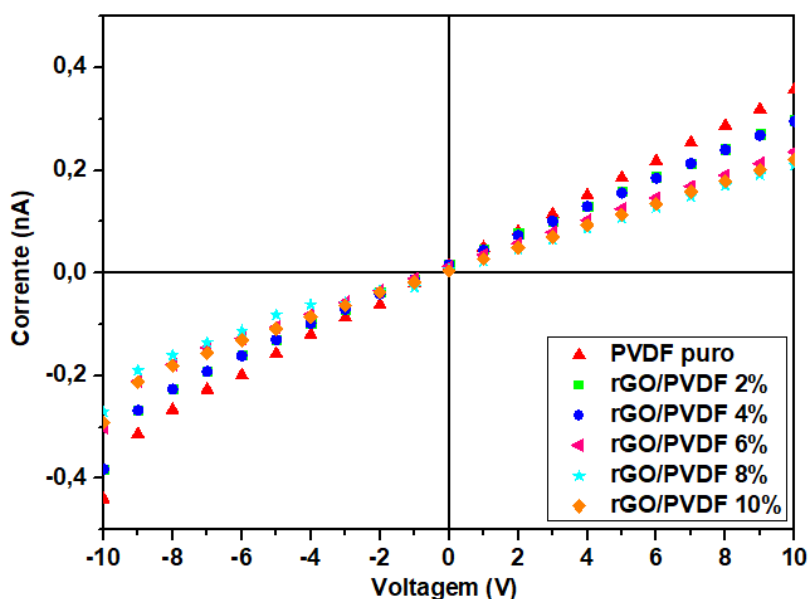


Figura 31: Medidas de I vs V das nanofibras de rGO/PVDF.

Observa-se que o PVDF apresentou maior condutividade, em relação as amostras que continha rGO, isso pode ser comprovado ao analisar o gráfico de condutividade elétrica exibido na Figura 32. Os valores obtidos na condutividade foram gerados pelas equações (1) e (2) destacadas anteriormente. É possível observar que o PVDF puro apresenta condutividade maior do que quando se adiciona rGO. Analisando as nanofibras com rGO, as concentrações de 2% e 4% apresentaram maior condutividade, nota-se ainda que, maiores concentrações de rGO, 6%, 8% e 10%, resultaram nos menores valores de condutividade.

A maior condutividade do PVDF puro pode ser explicada pela maior presença da fase cristalina β , pois o processo de eletrofição favorece a formação de fibras de PVDF contendo preferencialmente esta fase [30], como observado nos espectros de FTIR.

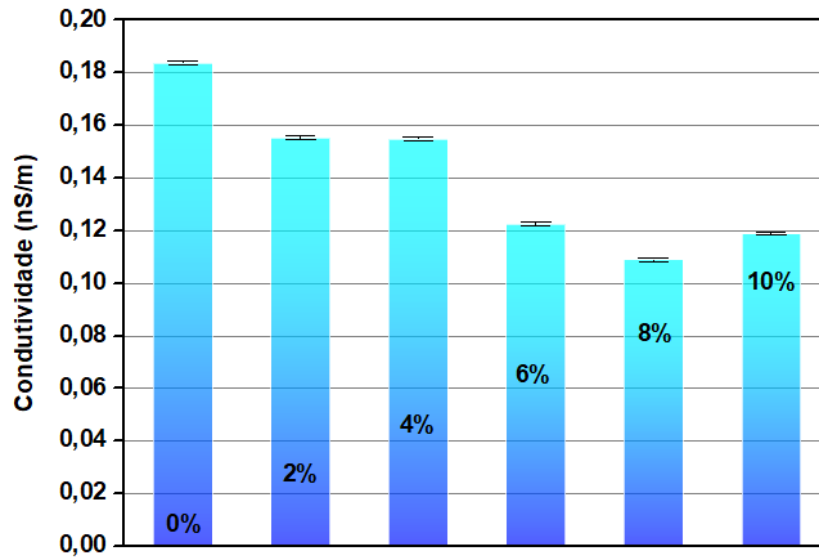


Figura 32: Condutividade elétrica das nanofibras de rGO/PVDF.

A Figura 33 apresenta o gráfico de tensão (V) por corrente (A) obtido das nanofibras de rGO/PVA. Observa-se que o PVA puro apresentou baixa condutividade, a concentração de 2% de rGO apresentou uma discrepância em relação a resposta da corrente elétrica, em comparação com as demais concentrações de rGO.

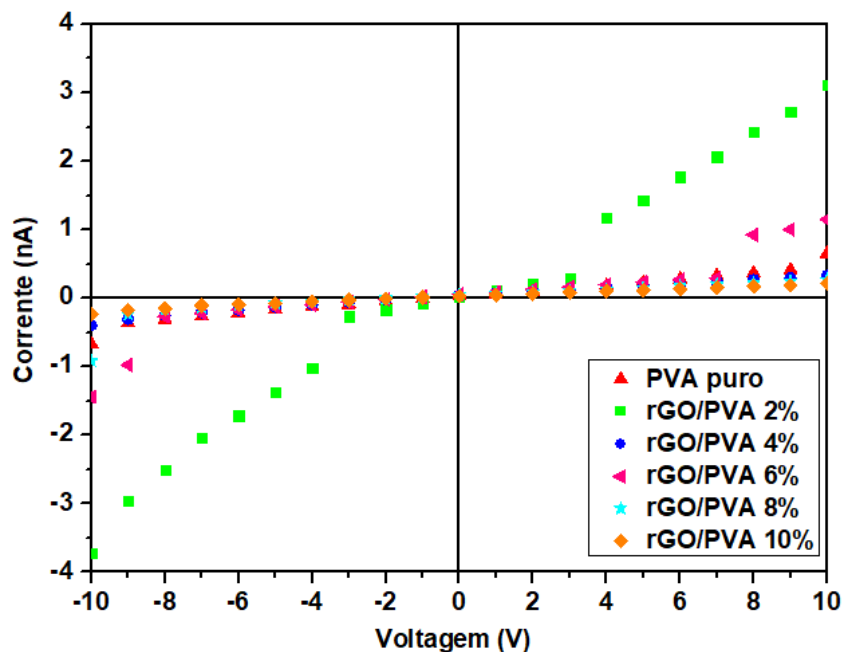


Figura 33: Medidas de I vs V das nanofibras de rGO/PVA.

A menor condutividade do PVA puro fica visível no gráfico de condutividade das nanofibras exibido na Figura 34. Com exceção da concentração de 2% de rGO, as demais nanofibras apresentaram baixa condutividade. Como dito anteriormente, as soluções de PVA

com rGO não aparentaram ser homogêneas, provavelmente por causa do solvente escolhido e do método de dispersão, além disso, o rGO têm a tendência de formar agregados devido as forças de Van der Waals [104].

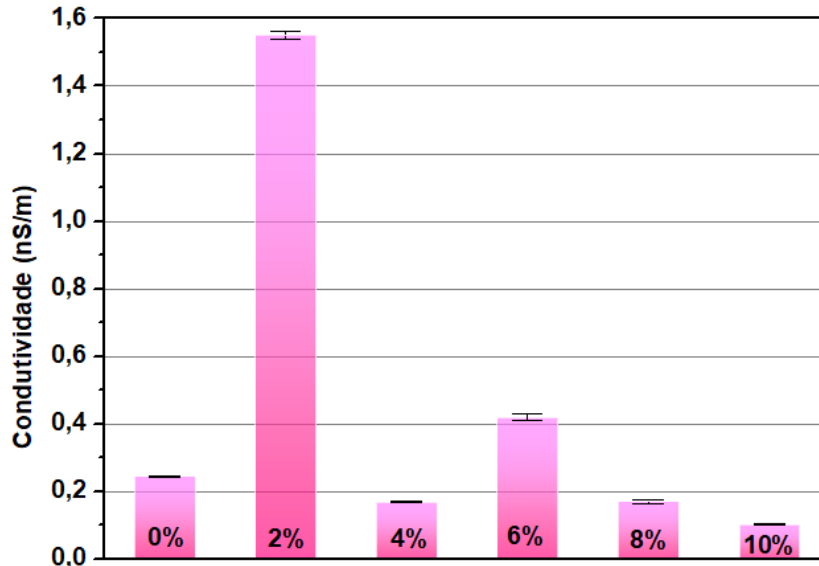
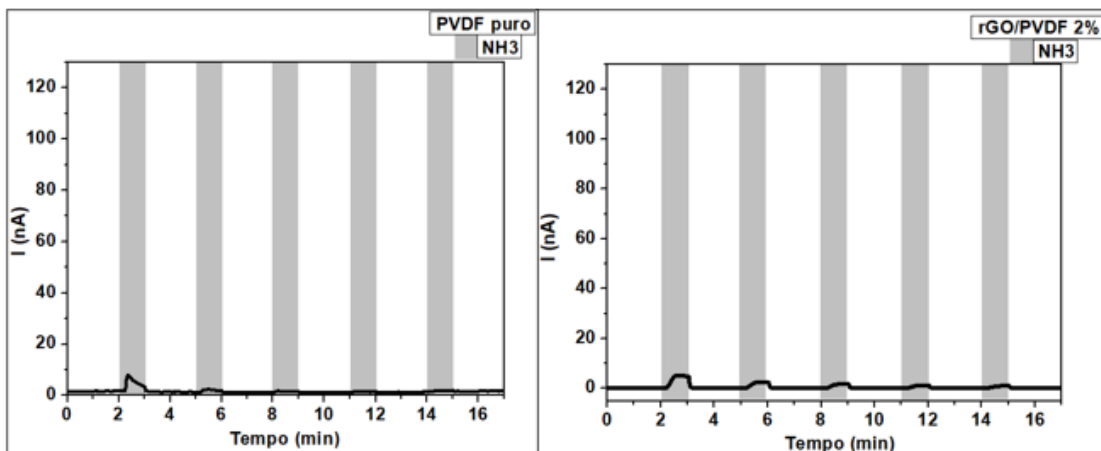


Figura 34: Condutividade elétrica das nanofibras de rGO/PVA.

3.5.2. Sensor de gás

Ao submeter as amostras de PVDF puro e rGO em diferentes concentrações na presença de gás amônia obteve-se os seguintes gráficos da intensidade da corrente (I) do primeiro pico em função da concentração de rGO, Figura 35.



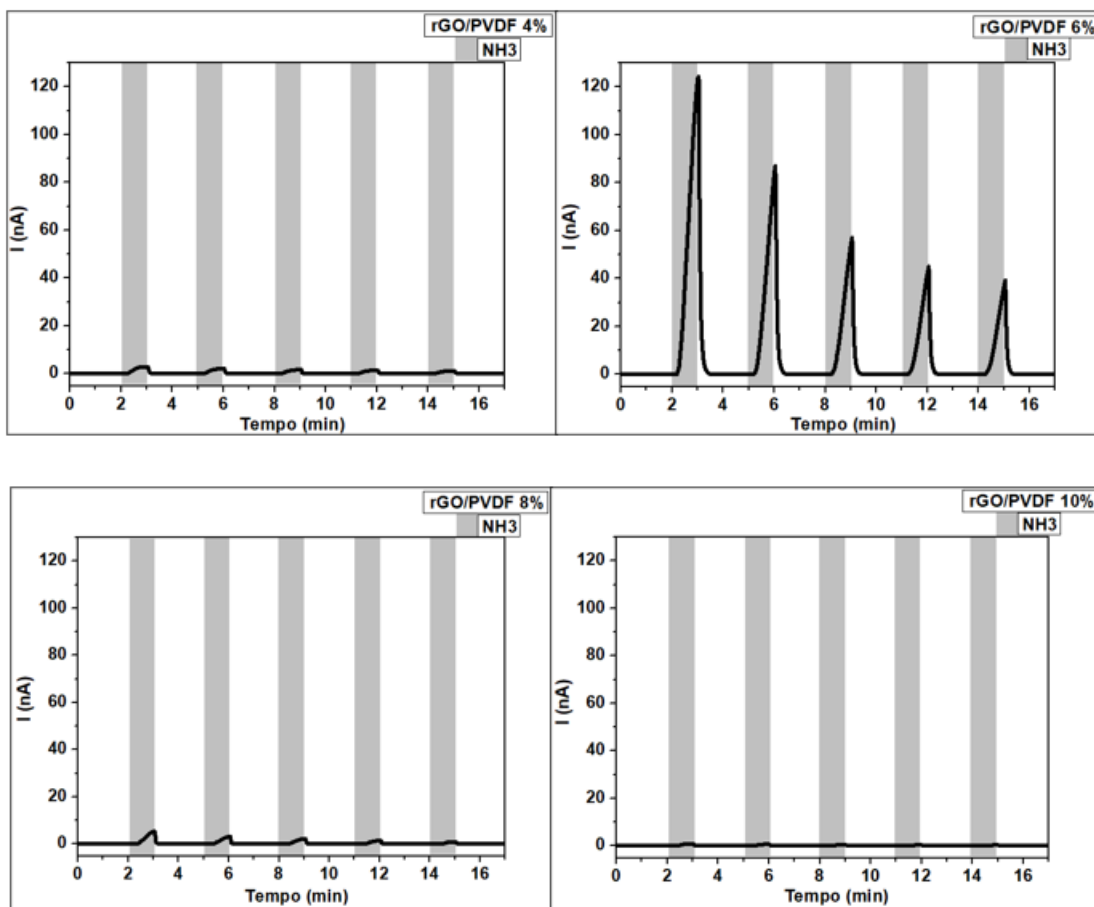


Figura 35: Gráficos de I vs t das nanofibras de rGO/PVDF em diferentes concentrações.

Observa-se a partir dos gráficos, que as nanofibras contendo rGO forneceram respostas de detecção de gás em todos os ciclos de exposição, ainda que mínimos, ocorreram de forma contínua, isso não é observado para as nanofibras contendo apenas PVDF puro. A concentração de 6% de rGO se mostrou ser mais eficiente na detecção do gás, exibindo os maiores valores de variação da corrente.

Analisou-se ainda o atraso observado para iniciar a detecção do gás amônia, bem como, o tempo que leva para encerrar essa detecção em nanofibras contendo 6% de rGO, pois foi a amostra que permitiu a melhor detecção. A partir do gráfico a seguir, Figura 36, com o tempo de exposição alterado para segundos, observa-se que a exposição ao gás amônia iniciou-se no tempo de 120 s (2 min) e encerrou-se em 180 s (3 min), nota-se que há um atraso de 10 s para iniciar a detecção do gás e depois de encerrada a exposição demora 40 s para parar a detecção. Isso mostra que a detecção do gás não é imediata, levando 10 segundos para iniciar a detecção. A demora de 40 s pode ser em função do acúmulo de moléculas de amônia retidas na superfície das fibras, devido ao grafeno, que é um material adsorvente, esse é o tempo que o

nitrogênio levou para retirar essas moléculas para que houvesse a exposição no próximo ciclo. Observa-se nos gráficos anteriores, Figura 35, que no próximo ciclo a resposta em termos de corrente elétrica é menor, então é provável que o nitrogênio retirou parcialmente uma quantidade de moléculas de amônia da superfície das fibras, ficando retida ainda uma outra quantidade.

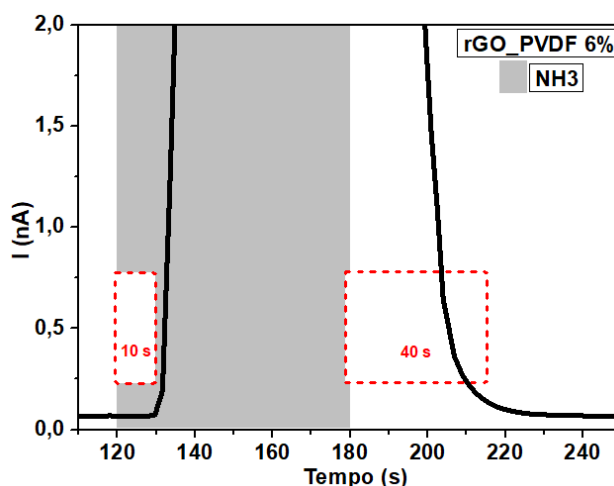


Figura 36: Representação do tempo de detecção de gás amônia nas nanofibras de PVDF com 6% de rGO.

Analisando as nanofibras de PVDF puro, Figura 37, observou-se que o tempo de início da detecção do gás amônia é de 15 s, sendo 5 s a mais que o observado acima para as nanofibras contendo rGO. Já o tempo para encerrar a detecção foi de 3 s, sendo 37 s a menos que o exibido para as nanofibras contendo 6% de rGO. Disso, pode-se determinar que as nanofibras contendo rGO detectaram a presença de gás amônia mais rapidamente que as nanofibras de PVDF puro, e levou mais tempo para encerrar a detecção justamente porque o rGO é um material adsorvente e provavelmente as moléculas de amônia ficaram retidas na sua superfície, levando mais tempo para sua parcial remoção.

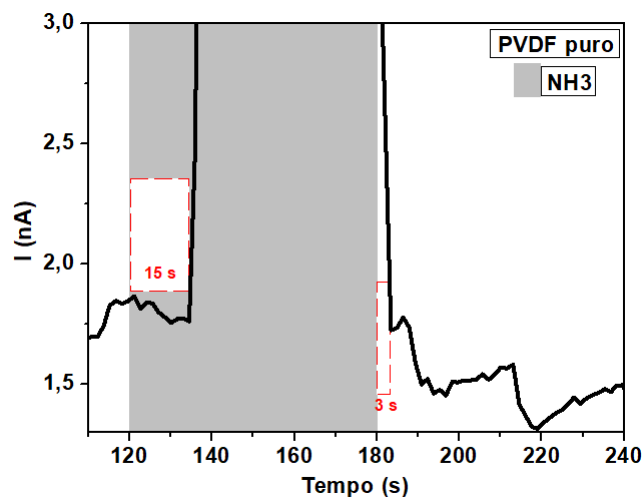
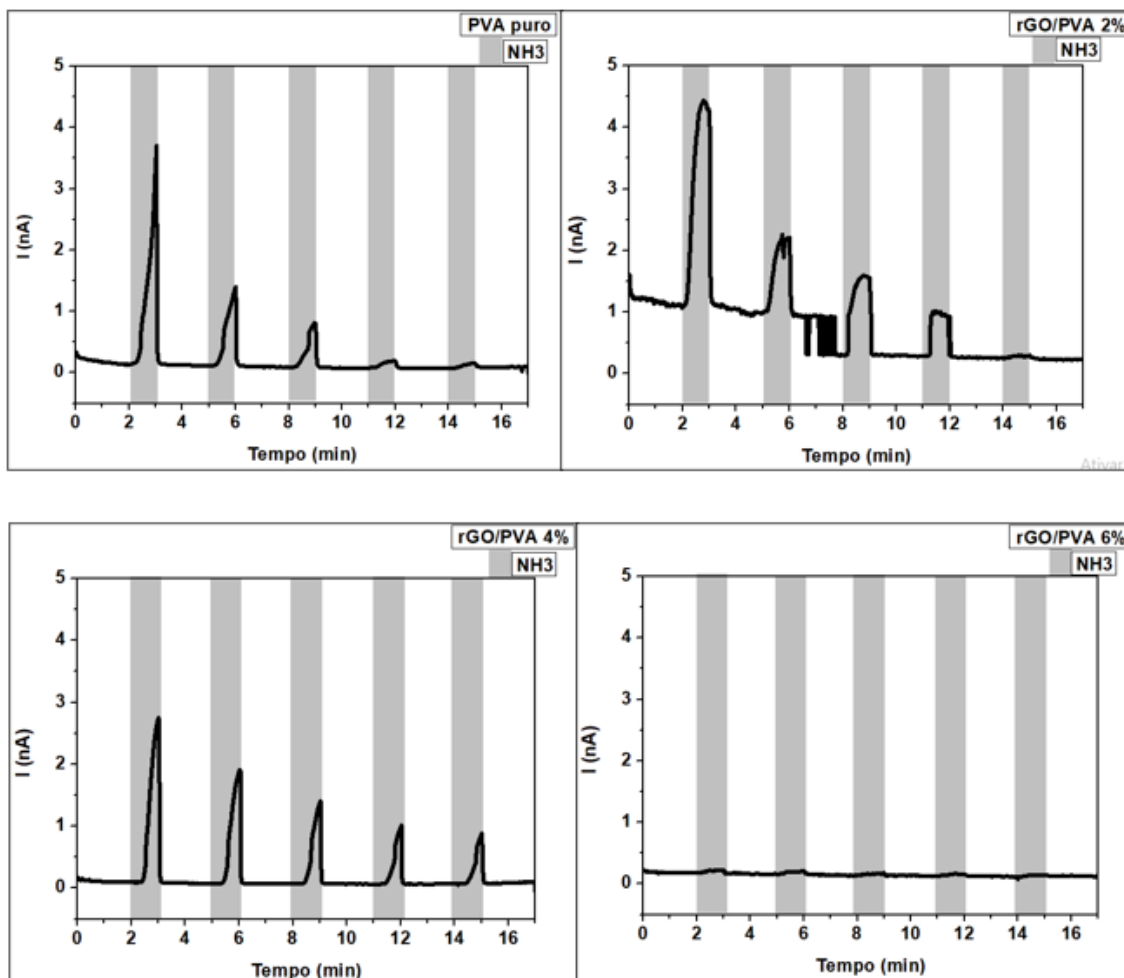


Figura 37: Representação do tempo de detecção de gás amônia para as nanofibras de PVDF puro.

Além das nanofibras de rGO/PVDF, as nanofibras de rGO/PVA também foram testadas na presença do gás amônia e os seguintes gráficos foram obtidos, Figura 38.



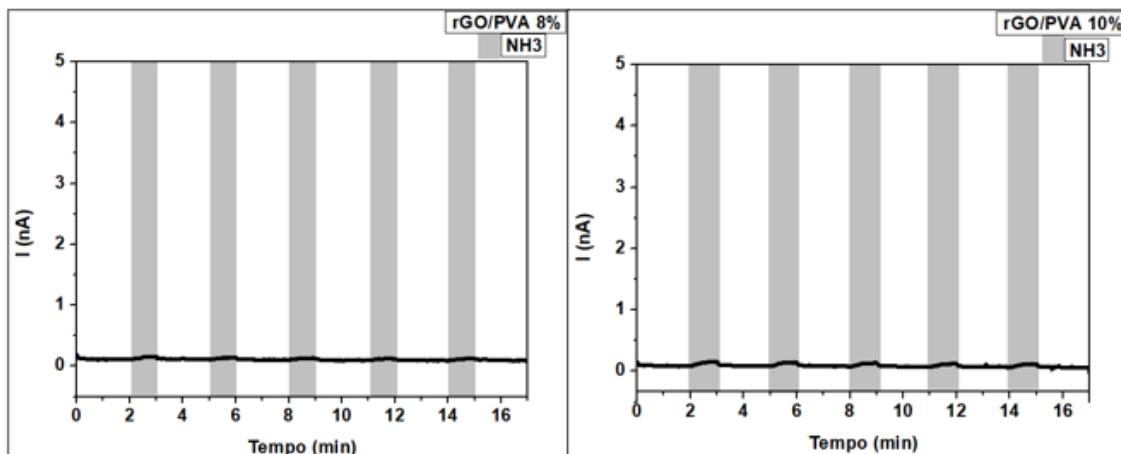


Figura 38: Gráficos de I vs t das nanofibras de rGO/PVA em diferentes concentrações.

A partir dos gráficos observa-se que as concentrações de 2% e 4% forneceram maiores valores de variação da corrente, em relação as demais concentrações de rGO. As nanofibras com 4% de rGO apresentaram respostas em todos os ciclos de exposição e isso não foi observado nas demais concentrações, por isso, considerou-se essa concentração como a mais eficiente na detecção do gás amônia.

Nota-se ainda que, conforme aumentou a quantidade de rGO a detecção de gás amônia diminuiu, uma resposta mínima foi registrada para as concentrações com 6%, 8% e 10% de rGO, mostrando que maiores concentrações do aditivo não permitiram melhores respostas.

Além disso, percebe-se que as nanofibras de PVA puro registrou a detecção nos três primeiros ciclos de exposição, a fim de averiguar melhor essa resposta, expôs-se essas nanofibras na presença de moléculas de água, pois como o PVA é solúvel em água e essas moléculas estão presentes no ambiente de detecção, pensou-se em testar para averiguar se a resposta do sensor seria por conta dessas moléculas e não por conta das de amônia. Fazendo o mesmo processo e a mesma quantidade de ciclos de exposição que foi feito utilizando o gás amônia, visto na Figura 38, obteve-se o seguinte gráfico, Figura 39. Por ser solúvel em água, obviamente as nanofibras de PVA puro detectaram essas moléculas no ambiente, sendo assim, a resposta observada no gráfico anterior não é devido a amônia e sim as moléculas de água presentes no ambiente.

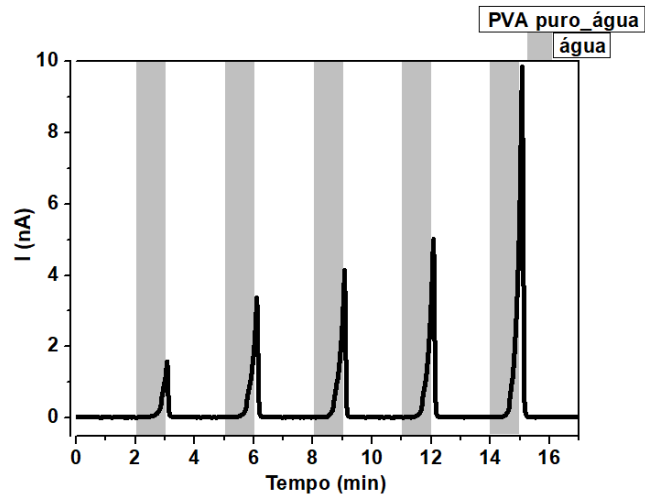


Figura 39: Gráfico de I vs t das nanofibras de PVA puro.

Em relação ao atraso observado para detecção de gás amônia em nanofibras contendo 4% de rGO, sendo está a concentração que permitiu uma melhor detecção, observou-se pelo gráfico seguinte, Figura 40, que para detecção do gás ocorrer levou-se um tempo de 7 s e depois do tempo de exposição demorou-se 8 s para que a detecção se encerrasse, sendo este o tempo que levou para o nitrogênio limpar a superfície da fibra para que no próximo ciclo ocorresse a detecção do gás.

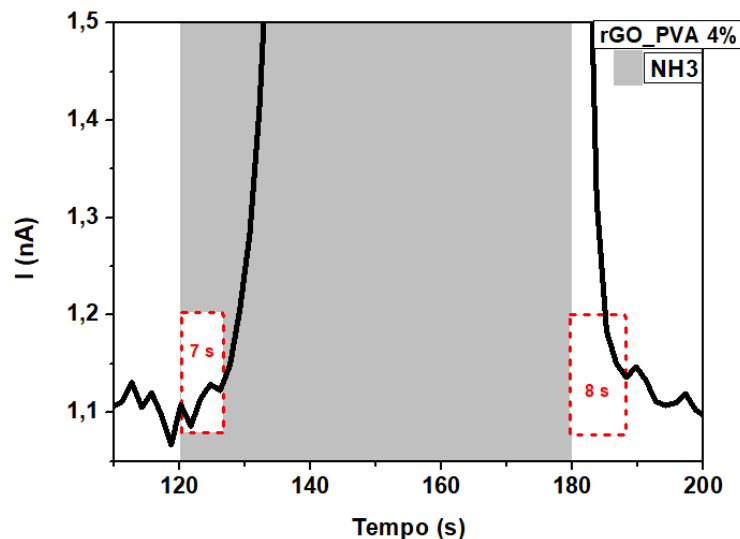


Figura 40: Representação do tempo de detecção de gás amônia para as nanofibras de PVA com 4% de rGO.

Quando analisamos o gráfico para as nanofibras de PVA puro, Figura 41, observa-se que levou-se um tempo de 12 s para que ocorresse a detecção do gás, sendo 5 s a mais que para as nanofibras que continham 4% de rGO e depois da exposição demorou-se 8 s para

encerrar a detecção do gás, mesmo tempo que as nanofibras com o aditivo. Dessa forma, determinou-se que nas nanofibras que continham 4% de rGO a detecção ocorreu mais rapidamente.

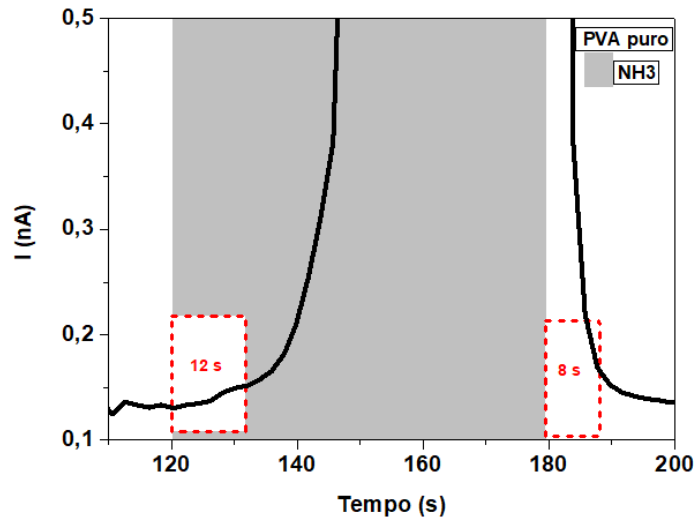


Figura 41: Representação do tempo de detecção de gás amônia para as nanofibras de PVA puro.

Analisando de forma geral, em todos os gráficos, seja para os de PVDF quanto para os de PVA, os valores de corrente aumentam na exposição de NH_3 e recuperam seu valor inicial na presença de N_2 , mesmo quando essa resposta não é considerada significativa ao comparar os gráficos, mostrando que independentemente do valor de corrente há uma resposta na presença do gás amônia.

Como dito anteriormente, a resposta dos sensores está relacionada ao próprio rGO, pois a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno [8], assim ele pode ser aplicado em sensores e se mostrou eficiente na detecção da molécula de NH_3 , dependendo apenas da sua concentração, pois observou-se que concentrações elevadas de rGO não permitiram melhores detecções.

3.5.3. Ensaio eletromecânico

Somente as nanofibras contendo PVDF foram submetidas ao ensaio eletromecânico, pois somente o PVDF possui a propriedade piezoelétrica, analisada neste ensaio. Assim, ao submeter as amostras de PVDF puro e com as variadas concentrações de rGO

a compressão mecânica e ao alívio dela, obteve-se os seguintes gráficos de I vs t , V vs t e potência, Figura 42.

Analisando os gráficos em termos de potência, dada pela relação entre a corrente e a tensão, observa-se que as nanofibras de PVDF puro forneceram melhores resultados quando comparados com as nanofibras que contém rGO. Isso pode ser explicado pelo fato de que as nanofibras apresentaram preferencialmente a fase β , isso foi observado pelo cálculo da fração de fase β , sendo de 78% para o PVDF puro, apresentado na Tabela 6. Além disso, como dito anteriormente a eletrofiação permite a obtenção de PVDF contendo preferencialmente a fase β , responsável pelo efeito piezoelétrico [30].

O interessante é que embora as nanofibras contendo rGO em variadas concentrações tenham apresentado uma fração de fase β próximo a do PVDF puro, os gráficos mostram que as respostas piezoelétricas não foram boas como as do PVDF. Observa-se que para o PVDF há resposta em todos os estímulos aplicados, seja de compressão mecânica ou alívio. Com 2% de rGO só é registrada resposta quando a amostra sofre compressão mecânica em 15 s, 30 s, 45 s e 60 s. Com 4% de rGO apenas dois picos de resposta são registrados quando sofre compressão em 30 s e 45 s. Com 6%, 8% e 10% de rGO nada é registrado.

Isso pode ocorrer devido a aglomeração de rGO nas nanofibras pela sua tendência de formar *clusters* [104], assim, o rGO em grande quantidade acabou prejudicando a resposta piezoelétrica do PVDF.

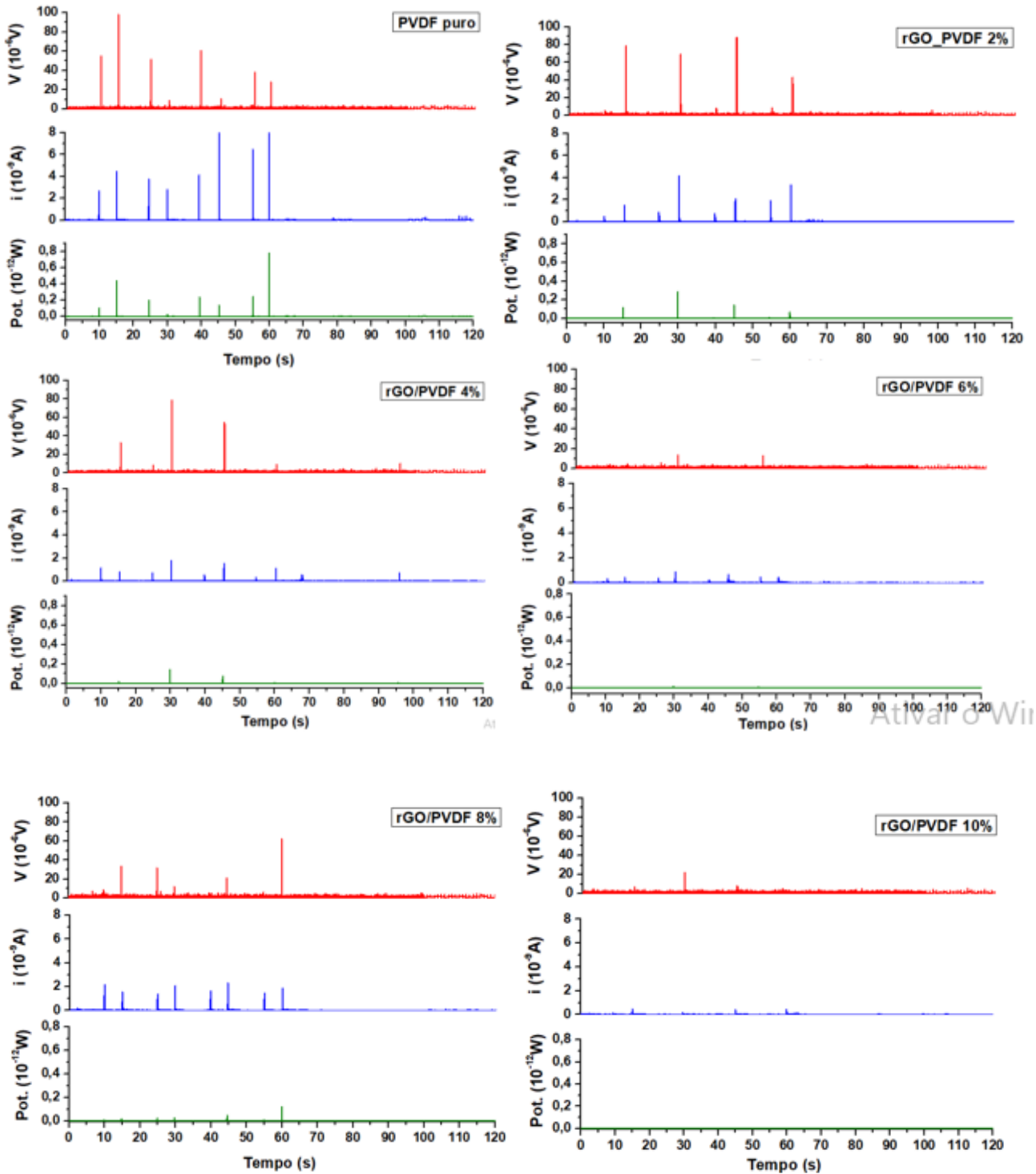


Figura 42: Gráficos de estímulo mecânico aplicado nas nanofibras de rGO/PVDF.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

Podemos concluir que foi possível produzir nanofibras com os polímeros PVDF e PVA com o aditivo rGO através da técnica de eletrofiação. Constatou-se que, para as nanofibras de PVDF com rGO, o aditivo permitiu a redução no diâmetro das nanofibras quando

comparadas com o polímero puro, essa redução se deu devido ao aumento da condutividade iônica da solução causado pelas variadas concentrações de rGO, pois segundo Costa *et al.* alguns aditivos permitem esse aumento, resultando em uma maior mobilidade dos íons na solução, assim, com a aplicação de um campo elétrico externo as cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento ou estiramento mecânico, favorecendo a formação de fibras com diâmetro reduzido [74]. Além disso, observou-se maior quantidade de *beads* conforme aumentou-se a concentração do aditivo, devido a essa maior quantidade de material concentrado nesses pontos, tem-se uma menor quantidade de material disponível para fazer o estiramento mecânico, resultando em fibras mais finas.

Para as nanofibras de PVA com rGO, o método de dispersão e o solvente escolhido não permitiram a dispersão do aditivo, resultando em aglomerados de fibras e com maiores diâmetros, porém foi possível produzir fibras suficientes para que as caracterizações fossem feitas apresentando bons resultados.

Quanto as suas aplicações, analisando as respostas como sensor de gás amônia, observou-se que só houve variação de corrente elétrica na presença do gás amônia, indicando que o rGO permitiu maior sensibilidade ao gás do que as nanofibras dos polímeros puros, pois segundo Wen *et al.* a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno [8], assim ele pode ser aplicado em sensores e se mostrou eficiente na detecção da molécula de NH₃. Sendo assim, para as nanofibras de PVDF que continham 6% de rGO observou-se uma melhor resposta na detecção do gás amônia e para as nanofibras de PVA, a concentração de 4% de rGO forneceu uma melhor resposta. Quanto ao atraso na resposta do sensor, determinou-se que as nanofibras com o aditivo permitiu uma detecção mais rápida do gás do que as fibras do PVDF puro e do PVA puro.

Em relação a aplicação em dispositivo piezoelétrico, observou-se que só houve resposta quando a amostra sofreu compressão mecânica ou alívio dela, o PVDF puro exibiu melhores respostas em todas os estímulos aplicados, isso se deve ao fato de que as nanofibras de PVDF puro apresentaram preferencialmente a fase cristalina β , isso foi observado pelo cálculo da fração de fase β , sendo de 78% para o PVDF puro, segundo Nadeo a eletrofiação permite a obtenção de PVDF contendo preferencialmente a fase β , devido ao estiramento mecânico que a fibra sofre ao ser direcionada ao coletor aterrado [30].

Portanto, ambos os materiais apresentaram bons resultados para as aplicações em sensor de gás amônia e dispositivo piezoelétrico, sendo necessário apenas fazer o ajuste das concentrações de rGO.

PLANEJAMENTO FUTURO

Para continuidade desse estudo é necessário alterar o método de dispersão e o solvente para as nanofibras que serão produzidas com o PVA e o rGO, pois o aditivo não pôde ser bem disperso na matriz polimérica, fazendo com que as fibras ficassem aglomeradas e com diâmetros espessos.

Se faz necessário ainda, analisar a condutividade elétrica do rGO, pois as nanofibras que o continha não apresentaram condutividade, sendo que o rGO é um material considerado condutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] MERCANTE, Luiza A. et al. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. *Química Nova*, v. 44, p. 717-736, 2021.
- [2] TEBYETEKERWAL, Mike; RAMAKRISHNA Seeram. What is Next for Electrospinning. *Matter*, v. 2, p. 279-283, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.004>
- [3] ADHIKARI, Basudam; MAJUMDAR, Sarmishtha. Polymers in sensor applications. *Progress in polymer science*, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004.
- [4] ARAUJO, T. Medeiros et al. Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly (ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 2, p. 351-358, 2013.
- [5] CULLINAN, Michael A. et al. Scaling electromechanical sensors down to the nanoscale. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 187, p. 162-173, 2012.
- [6] ZHANG, Jiguo et al. Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 448, p. 81-92, 2013.
- [7] ARANHA, I. B. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4, pp. p. 174-181, 2001.
- [8] WEN, L.; RAO, F.; DONG, L. Graphene Sensors: Interlayered. In *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 3, p. 1685–1694, 2014.
- [9] STANKOVICH, Sasha et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.
- [10] BADHULIKA, Sushmee et al. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. *Frontiers in chemistry*, v. 3, p. 38, 2015.

-
- [11] SOUZA, Amaury de Melo. Simulações de sensores de gás nanoscópicos baseados em nanotubos de carbono: estrutura eletrônica e transporte de elétrons. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [12] LUO, Roberto; NOREMBERG, João Pedro; CUNHA JR, Americo. Análise numérica num dispositivo coletor de energia assimétrico não linear. In: Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica (CREEM 2022). 2022.
- [13] MAESTRI, Gabriela et al. Efeito piezoelétrico em têxteis inteligentes utilizando malhas por trama. 2022.
- [14] KAUFMANN, Thanity Braun. Micro colheita de energia através de piso vibratório com sistema piezoelétrico. 2021.
- [15] LIMA, W. B. Transdutores de deformação à base de sensores piezoelétricos. 2013. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.
- [16] LEI, Tingping et al. Direct fabrication of polymer nanofiber membrane for piezoelectric vibration sensor. In: SENSORS, 2011 IEEE. IEEE, 2011. p. 1367-1370.
- [17] DING, Bin et al. Gas sensors based on electrospun nanofibers. Sensors, v. 9, n. 3, p. 1609-1624, 2009.
- [18] CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. Artiliber editora, São Paulo, p. 110-115, 2002.
- [19] CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, v. 589, p. 249, 2002.
- [20] FERREIRA, Henrique Perez. Modificação de poli (fluoreto de vinilideno) induzida por radiação gama para aplicação como compósito ionomérico de metal-polímero. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[21] MORIHAMA, Ana Carolina Daniel; MIERZWA, José Carlos. Síntese de membranas planas compostas de PVDF e nanopartículas de argila. 2016.

[22] Livro Engenharia de Materiais: Materializando o Futuro, capítulo 12: Interferência do acúmulo de cargas nos ensaios eletromecânicos em materiais poliméricos piezoelétricos DOI: 10.31560/pimentacultural/2022.94258.12.

[23] LIU, Fu et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. Journal of membrane science, v. 375, n. 1-2, p. 1-27, 2011.

[24] LOPES, A.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. Polímeros piezoelétricos: Características, aplicações, perspectivas. Gazeta da Física, v. 37, n. 3, p. 2-6, 2014.

[25] MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. Progress in polymer science, v. 39, n. 4, p. 683-706, 2014.

[26] FIORILLO, Antonino S.; PULLANO, Salvatore A.; LALLART, Mickaël. Ferroelectric polymer for bio-sonar replica. Ferroelectrics–Applications, p. 75-94, 2011.

[27] COSTA, Ligia Maria Manzine. Processamento e caracterização de mantas de nanofibras eletrofiadas e orientadas de Poli (fluoreto de vinilideno). 2009.

[28] KABIR, Ekramul et al. Pure β -phase formation in polyvinylidene fluoride (PVDF)-carbon nanotube composites. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 50, n. 16, p. 163002, 2017.

[29] YIN, Zerun et al. Characterization and application of PVDF and its copolymer films prepared by spin-coating and Langmuir–Blodgett method. Polymers, v. 11, n. 12, p. 2033, 2019.

[30] NADEO, Enrico Ceroblo. Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas eletrofiadas de PVDF. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

-
- [31] SILVA, André Antunes da. Desenvolvimento de nanofibras de PVDF/PPy obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores de gases. 2020.
- [32] MUPPALANENI, Srinath; OMIDIAN, Hossein. Polyvinyl alcohol in medicine and pharmacy: a perspective. *J. Dev. Drugs*, v. 2, n. 3, p. 1-5, 2013.
- [33] BITTENCOURT, Jéssyka Carolina. Fabricação e caracterização de nanofibras condutoras de Poli (álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia. 2017.
- [34] COSTA JR, Ezequiel de Souza; MANSUR, Herman Sander. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, v. 31, p. 1460-1466, 2008.
- [35] MANSUR, Alexandra AP; OLIVEIRA, Fagner; MANSUR, Herman S. Influência do grau de hidrólise e da massa molar na cristalinidade do PVAL. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Águas de Lindóia. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros. 2005. p. 307-308.
- [36] GUERRINI, Lilia M. et al. Eletrofiação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros*, v. 16, p. 286-293, 2006.
- [37] BAKER, Maribel I. et al. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 100, n. 5, p. 1451-1457, 2012.
- [38] RUIZ, J.; MANTECON, A.; CADIZ, V. Investigation of loading and release in PVA-based hydrogels. *Journal of applied polymer science*, v. 85, n. 8, p. 1644-1651, 2002.
- [39] COSTA, RGF; RIBEIRO, C.; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. Nanofibras de PVA/TiO₂ preparadas via eletrofiação. In: Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 5., 2009, São Carlos. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. p. 237-239. Editado por Odílio Benedito Garrido de Assis; Wilson Tadeu Lopes da Silva; Luiz Henrique Capparelli Mattoso., 2009.

-
- [40] SILVA, J. Microscopia de Força Eléctrica em Amostra de Óxido de Grafeno. p. 93, Tese de Doutorado, 2013.
- [41] NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S. Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets. *Ferroelectrics Letters Section*, v. 41, n. 4, p. 94–99, 2014.
- [42] YUAN, B. et al. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 411–420, 2014.
- [43] TRINDADE, Jorge Fonseca. Nanotubos de carbono: Propriedades e funcionalização. 2011.
- [44] SENGUPTA, Rajatendu et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in polymer science*, v. 36, n. 5, p. 638-670, 2011.
- [45] SUN, Hongjuan; YANG, Yonghui; HUANG, Qiao. Preparation and structural variation of graphite oxide and graphene oxide. *Integrated Ferroelectrics*, v. 128, n. 1, p. 163-170, 2011.
- [46] MARASCHIN, Thuany Garcia et al. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016.
- [47] GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. 2010. p. 11-19.
- [48] NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of modern physics*, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.
- [49] DE OLIVEIRA MARTINS, Erik. Estudo de propriedades mecânicas do grafeno por primeiros princípios. 2014.
- [50] CASTRO, Manuela Oliveira de. Síntese de grafeno pelo método CVD. 2011.

-
- [51] POTTS, Jeffrey R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011.
- [52] KRISHNA, Rahul et al. Improved reduction of graphene oxide. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 1, p. 423-430, 2015.
- [53] SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.
- [54] CHEN, Da; TANG, Longhua; LI, Jinghong. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 8, p. 3157-3180, 2010.
- [55] WEI, Di; KIVIOJA, Jani. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, v. 5, n. 21, p. 10108-10126, 2013.
- [56] SOLDANO, Caterina; MAHMOOD, Ather; DUJARDIN, Erik. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, v. 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010.
- [57] PHIRI, Josphat; GANE, Patrick; MALONEY, Thad C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, v. 215, p. 9-28, 2017.
- [58] MONTAGNA, Larissa Stieven et al. Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização in situ. 2010.
- [59] GEIM, Andre K.; KIM, Philip. Carbon wonderland. *Scientific American*, v. 298, n. 4, p. 90-97, 2008.
- [60] SHAH, Rahim et al. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 54, n. 2, p. 173-183, 2015.

-
- [61] RIBEIRO, Helio. Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas: preparação, estudo da estrutura e propriedades físico-químicas. 2015.
- [62] CHUA, Chun Kiang; PUMERA, Martin. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.
- [63] ANDERSSON, Marlene et al. Biomimetic spinning of artificial spider silk from a chimeric minispidroin. *Nature chemical biology*, v. 13, n. 3, p. 262-264, 2017.
- [64] CAROTHERS, Wallace H. Linear condensation polymers. U.S. Patent n. 2,071,250, 16 fev. 1937.
- [65] MCINTYRE, J. Eric (Ed.). *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin*. Taylor & Francis US, 2005.
- [66] BOYS, Charles Vernon. On the production, properties, and some suggested uses of the finest threads. *Proceedings of the Physical Society of London (1874-1925)*, v. 9, n. 1, p. 8, 1887.
- [67] XUE, Jiajia et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019.
- [68] Gois, Bruno Henrique de Santana Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores / Bruno Henrique de Santana Gois. -- Presidente Prudente, 2020 70 p.
- [69] LAUDENSLAGER, M. J.; SIGMUND, W. M. Electrospinning. *Encyclopedia of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, p. 769-775, 2012.
- [70] LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. *Advanced materials*, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

[71] DROSOU, Christina; KROKIDA, Magdalini; BILIADERIS, Costas G. Composite pullulan-whey protein nanofibers made by electrospinning: Impact of process parameters on fiber morphology and physical properties. *Food Hydrocolloids*, v. 77, p. 726-735, 2018.

[72] AMARIEI, N. et al. The influence of polymer solution on the properties of electrospun 3D nanostructures. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2017. p. 012092.

[73] GROTHE, Timo et al. Influence of solution and spinning parameters on nanofiber mat creation of poly (ethylene oxide) by needleless electrospinning. *Materials Science*, v. 23, n. 4, p. 342-349, 2017.

[74] COSTA, Rodrigo GF; RIBEIRO, Caue; MATTOSO, Luiz HC. Preparation and Characterization of PVA–Ag Nanocomposite Fibers with Antibacterial Activities. *Science of Advanced Materials*, v. 2, n. 2, p. 157-162, 2010.

[75] HU, Juanping et al. One-step electro-spinning/netting technique for controllably preparing polyurethane nano-fiber/net. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 32, n. 21, p. 1729-1734, 2011.

[76] WANNATONG, Ladawan; SIRIVAT, Anuvat; SUPAPHOL, Pitt. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.

[77] ZHANG, Bin et al. Solvent-free electrospinning: opportunities and challenges. *Polymer Chemistry*, v. 8, n. 2, p. 333-352, 2017.

[78] YALCINKAYA, Fatma; YALCINKAYA, Baturalp; JIRSAK, Oldrich. Influence of salts on electrospinning of aqueous and nonaqueous polymer solutions. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, 2015.

[79] RAMAKRISHNA, Seeram. An introduction to electrospinning and nanofibers. World scientific, 2005.

-
- [80] LEE, K. H. et al. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*, v. 44, n. 14, p. 4029-4034, 2003.
- [81] PEREA, G. N. R. Eletrofiação de Nanocompósito de Poli (L-Ácido Láctico) com Hidroxiapatita para Regeneração Óssea [dissertação]. Campinas (SP): Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2011.
- [82] TONG, HO-WANG; WANG, MIN. Negative voltage electrospinning and positive voltage electrospinning of tissue engineering scaffolds: a comparative study and charge retention on scaffolds. *Nano Life*, v. 2, n. 01, p. 1250004, 2012.
- [83] SANKARAN, Sowmya et al. Electrospun polymeric nanofibers: fundamental aspects of electrospinning processes, optimization of electrospinning parameters, properties, and applications. In: *Polymer nanocomposites in biomedical engineering*. Springer, Cham, 2019. p. 375-409.
- [84] BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- [85] SILVA, Pedro Leonardo. Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. 2023.
- [86] GOIS, Bruno Henrique Santana et al. Electrospun PPY. DBSA/PVA Nanofibers for Ammonium Gas Sensor. **Materials Research**, v. 24, 2021.
- [87] GOMES, Demetrius S. et al. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations. *Polímeros*, v. 17, p. 206-211, 2007.
- [88] HAIDER, Adnan; HAIDER, Sajjad; KANG, Inn-Kyu. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, n. 8, p. 1165-1188, 2018.
- [89] VLACHOU, Marilena; SIAMIDI, Angeliki; KYRIAKOU, Sotiria. Electrospinning and drug delivery. *Electrospinning and Electrospaying-Techniques and Applications*, 2019.
- [90] MEGELSKI, Silke et al. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, v. 35, n. 22, p. 8456-8466, 2002.

-
- [91] REDA, Rana Ihab; WEN, Ming Ming; EL-KAMEL, Amal Hassan. Ketoprofen-loaded Eudragit electrospun nanofibers for the treatment of oral mucositis. *International journal of nanomedicine*, v. 12, p. 2335, 2017.
- [92] ADOMAVIČIŪTĖ, Erika; STANYŠ, Sigitas. Formation of electrospun PVA mats on different types of support materials using various kinds of grounded electrodes. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, v. 19, n. 4, 2011.
- [93] MEDEIROS, Eliton S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. *Journal of applied polymer science*, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- [94] WANG, Xianfeng et al. Large-scale fabrication of two-dimensional spider-web-like gelatin nanonets via electro-netting. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 86, n. 2, p. 345-352, 2011.
- [95] TRAINER, Matthew. Kelvin and piezoelectricity. *European journal of physics*, v. 24, n. 5, p. 535, 2003.
- [96] HAERTLING, Gene H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- [97] BERLINCOURT, Don. Piezoelectric ceramics: Characteristics and applications. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 70, n. 6, p. 1586-1595, 1981.
- [98] BROWN, Lewis F. Design considerations for piezoelectric polymer ultrasound transducers. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, v. 47, n. 6, p. 1377-1396, 2000.
- [99] OGA, Seizi; CAMARGO, Márcia Maria de Almeida; BATISTUZZO, José Antonio de Oliveira. *Fundamentos de toxicologia*. 2008.

[100] KOMORIZONO, Amanda Akemy. Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[101] MARASCHIN, Thuany Garcia et al. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016.

[102] AGARWAL, Seema; GREINER, Andreas; WENDORFF, Joachim H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 6, p. 963-991, 2013.

[103] RONCASELLI, Lucas Kaique Martins. Fabricação e caracterização elétrica de filmes nanoestruturados de derivados do politiofeno. 2016.

[104] BASTIUREA, Marian et al. THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYESTER COMPOSITES WITH GRAPHENE OXIDE AND GRAPHITE. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, v. 10, n. 2, 2015.

[105] CAI, Xiaomei et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC advances*, v. 7, n. 25, p. 15382-15389, 2017

[106] SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polym. Test*, v. 22, n. 6, p. 699-704, 2003.

[107] DONG, Hao et al. Preparation and characterization of polyurethane (PU)/polyvinylidene fluoride (PVDF) blending membrane. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 8, p. 3405-3413, 2016.

[108] SABIRA, K. et al. Impressive nonlinear optical response exhibited by Poly (vinylidene fluoride)(PVDF)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite films. *Optics & Laser Technology*, v. 97, p. 77-83, 2017.

[109] ABDELHAMID, Ehab H. et al. Multiferroic PVDF-Fe₃O₄ hybrid films with reduced graphene oxide and ZnO nanofillers. *RSC advances*, v. 6, n. 24, p. 20089-20094, 2016.

[110] COZZA, Erika Simona et al. On the electrospinning of PVDF: Influence of the experimental conditions on the nanofiber properties. *Polymer International*, v. 62, n. 1, p. 41-48, 2013.

[111] SCHIEFFERDECKER, Vinicius de M. et al. Comparative study of the structure and properties of poly (vinylidene fluoride)/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites prepared by electrospinning and solution casting. *Frontiers in Materials*, v. 6, p. 193, 2019.

[112] GREGORIO, JR, Rinaldo; CESTARI, Marcelo. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 32, n. 5, p. 859-870, 1994.

[113] DA SILVA, Jéssica Raquel; DOS SANTOS, Bárbara Fernanda F.; LEITE, Itamara Farias. Efeito do teor de silicato na morfologia e propriedades térmicas de filmes de PVA. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 18, n. 3, p. 127-137, 2017.

[114] SALMAN, Sabah A.; BAKR, Nabeel A.; ABDUALLAH, Salma S. Study of thermal decomposition and FTIR for PVA-AlCl composite films. *J. Eng. Appl. Sci*, v. 14, p. 717-724, 2019.

[115] DOS SANTOS, Bárbara Fernanda F.; DA SILVA, Jéssica Raquel; LEITE, Itamara Farias. Morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli (álcool vinílico)/quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 17, n. 3, p. 139-144, 2016.