



## COMPÓSITOS À BASE DE PVDF PÓS-INDUSTRIAL E CARGAS CONDUTORAS

Ariadne Gonçalves de Leão

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica de Materiais.

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa  
Bluma Guenther Soares

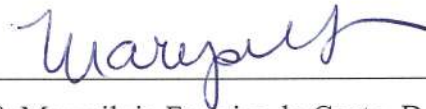
Rio de Janeiro  
Março de 2017

COMPÓSITOS À BASE DE PVDF PÓS-INDUSTRIAL E CARGAS CONDUTORAS

Ariadne Gonçalves de Leão

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



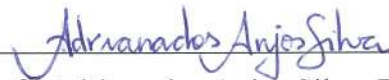
---

Prof.ª Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



---

Prof.ª Bluma Guenther Soares, D.Sc.



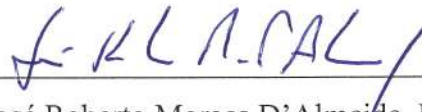
---

Prof.ª Adriana dos Anjos Silva, D.Sc.



---

Prof.ª Daniele Cruz Bastos, D.Sc.



---

Prof. José Roberto Moraes D'Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Leão, Ariadne Gonçalves de

Compósitos à base de PVDF Pós-Industrial e Cargas Condutoras/ Ariadne Gonçalves de Leão. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIII, 77 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa

Bluma Guenther Soares

Dissertação (mestrado) - UFRJ/COPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 68-75.

1. Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). 2. Cargas Condutoras. 3. Compósitos. 4. Condutividade Elétrica. I. Costa, Marysilvia Ferreira da, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho a Jesus Cristo,

Aquele que era que é e há de vir.

(Ap 4:8)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido esta rica oportunidade de aprender e por ter me fortalecido nos momentos difíceis.

Aos meus pais Sônia e Ricardo que sempre me incentivaram aos estudos.

As minhas orientadoras prof<sup>a</sup> Marysilvia Ferreira da Costa e prof<sup>a</sup> Bluma Guenther Soares que acreditaram na minha capacidade e por compartilharam seus conhecimentos comigo.

Ao meu noivo Paulinho por todo amor, companheirismo, paciência e que sempre esteve ao meu lado me dando força e me fazendo acreditar que meus sonhos são possíveis.

As minhas irmãs Nathalie e Adriane, minha avó Delma, minha madrinha Maria Alice e minha prima Penha Cristina pelo apoio.

A minha amiga Aline Luiza Machado Carlos que dividiu esta jornada comigo, agradeço pelos incentivos e todos os momentos engraçados e tristes que tivemos juntas, e ainda não acabou.

A todos os amigos da sala da pós, em especial as maricas poliméricas, que sempre me ajudaram e tornaram a minha caminhada mais feliz.

Aos amigos Geovanio e Fabio do LabPol e os amigos do Lab J112 (IMA), que não mediram esforços para me ajudar no era preciso e que me acolheram com muito amor e carinho.

A COPPE/PEMM pela oportunidade de estudar, aprender e conquistar esse título tão importante para minha carreira acadêmica.

Agradeço ao CNPQ pelo incentivo à pesquisa e pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## COMPÓSITOS À BASE DE PVDF PÓS-INDUSTRIAL E CARGAS CONDUTORAS

Ariadne Gonçalves de Leão

Março/2017

Orientadoras: Marysilvia Ferreira Costa  
Bluma Guenther Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O PVDF é um polímero de engenharia com ampla versatilidade, sendo utilizado nas indústrias química, mecânica, eletrônica, petrolífera, etc. Nesta última em especial, a quantidade de resíduo deste polímero gerado para a fabricação de dutos flexíveis é significativamente alta. O PVDF tem sido bastante estudado por apresentar quatro fases cristalinas com características distintas, sendo a fase beta ( $\beta$ ) de grande interesse científico e tecnológico por apresentar propriedades piezo e piroelétricas. Visando contribuir para a sustentabilidade e conferir ao resíduo de PVDF uma nova aplicabilidade foram produzidos neste trabalho, compósitos de PVDF na fase apolar alfa ( $\alpha$ ) carregados com partículas de negro de fumo, polianilina e grafite, com objetivo de aumentar a condutividade elétrica do polímero. Os resultados de DRX e FTIR mostraram que a inserção das diferentes cargas condutoras não induziu a formação de fase  $\beta$  no polímero, entretanto, houve aumento da condutividade elétrica (AC) para os compósitos devido ao alcance do limiar de percolação elétrica. As propriedades térmicas dos compósitos foram avaliadas por TGA e DSC, as propriedades mecânicas por DMA e a morfologia por MEV. Além disso, foi investigado o comportamento reológico, bem como, a capacidade de blindagem de interferência eletromagnética dos compósitos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## COMPOSITES BASED ON POST-INDUSTRIAL PVDF AND CONDUCTIVE LOADS

Ariadne Gonçalves de Leão

March/2017

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa  
Bluma Guenther Soares

Department: Metallurgical Engineering and Materials

PVDF is a versatile engineering polymer, and finds applications in different industrial sectors, such as chemical, mechanical, electronic, oil and gas, etc. Especially in the last one, the amount of PVDF residue generated from flexible pipes manufacturing is high. The PVDF has been widely studied due to its four crystalline phases with distinct characteristics, of which the beta phase ( $\beta$ ) is of great scientific and technological interest due to its piezo and pyroelectric properties. In this work, in order to contribute to sustainability and give the PVDF residue a new applicability, PVDF based composites were manufactured with the polymer in the non-polar alpha phase ( $\alpha$ ) loaded with carbon black particles, polyaniline and graphite, added to increase the electrical conductivity of the polymer. The results of XRD and FTIR showed that the insertion of different conductive charges did not induce the formation of  $\beta$  phase in the polymer, however, there was an increase in the electrical conductivity (AC) of the composites since the electrical percolation threshold was achieved. The thermal properties of the composites were evaluated by TGA and DSC, the mechanical properties by DMA and the morphology by SEM. In addition, the rheological behavior and the electromagnetic interference shielding characteristics of the composites were investigated.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. OBJETIVO DA PESQUISA .....	3
1.1.1 Objetivos Específicos.....	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. Condutividade em Polímeros- Breve Consideração.....	4
2.2. Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) .....	5
2.3. Reciclagem de Polímeros .....	10
2.4. Cargas Condutoras Utilizadas em Materiais Compósitos .....	11
2.4.1. Negro de Fumo.....	13
2.4.2. Polianilina .....	14
2.4.3. Grafite .....	15
2.5. Teoria da Percolação .....	17
2.6. Materiais Compósitos.....	19
2.6.1. Definição .....	19
2.6.2. Estudos de Compósitos Utilizando Matriz de PVDF .....	19
2.7. Estudos e Pesquisas de Metodologias que Acresceram a Fase $\beta$ no PVDF. ....	21
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	24
3.1. Materiais.....	24
3.1.1. Equipamentos.....	24
3.2. Produção dos Compósitos Condutores a partir do PVDF Pós-Industrial.....	25
3.3. Técnicas de Caracterização .....	27
3.3.1. Difratometria de Raios X (DRX) .....	27
3.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	27
3.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
3.3.5. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV).....	28
3.3.6. Reologia .....	28



3.3.7. Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	28
3.3.8. Condutividade Elétrica (AC).....	29
3.3.9. Blindagem de Interferência Eletromagnética .....	30
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
4.1. Difractometria de Raios X (DRX) .....	31
4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	32
4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	34
4.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
4.5. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV).....	41
4.6. Análises Reológicas .....	46
4.7. Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	51
4.8. Condutividade Elétrica (AC).....	56
4.9. Medidas de Blindagem de Interferência Eletromagnética.....	59
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>67</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação da estrutura química do PVDF [adaptado de WIEBECK E HARADA, 2005].....	5
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura conformacional do $\alpha$ -PVDF ( <b>a</b> ) e célula unitária ( <b>b</b> ), as setas indicam a direção do dipolo [adaptado de BATISTA, 2012].....	7
<b>Figura 3.</b> Representação da estrutura conformacional do $\beta$ -PVDF ( <b>a</b> ) e célula unitária ( <b>b</b> ), as setas indicam a direção do dipolo [adaptado de BATISTA, 2012].....	8
<b>Figura 4.</b> Representação da célula unitária do $\gamma$ -PVDF, as moléculas de hidrogênio foram desconsideradas [adaptado de BATISTA, 2012].....	9
<b>Figura 5.</b> Representação da célula unitária do $\delta$ -PVDF ( <b>a</b> ) e representação do plano ab ( <b>b</b> ), as setas indicam a direção do dipolo [adaptado de BATISTA, 2012 e COSTA, 1991].....	9
<b>Figura 6.</b> Representação do limiar de percolação elétrico em função da razão de aspecto de nanofibras [adaptado de ZHENG <i>et al.</i> , 2007].....	12
<b>Figura 7.</b> Representação da estrutura química do negro de fumo [adaptado de RAMÔA, 2011].....	13
<b>Figura 8.</b> Representação da estrutura química da polianilina [adaptado de MATTOSO, 1996].....	15
<b>Figura 9.</b> Representação da estrutura química do grafite [adaptado de SOUZA, 2014]. .....	16
<b>Figura 10.</b> Alteração da condutividade devido ao aumento da concentração de carga condutora. <b>Região 1:</b> abaixo do limiar de percolação e <b>Região 2:</b> característica de região percolativa [adaptado de RAMÔA, 2011] .....	18
<b>Figura 11.</b> Fluxograma de representação das etapas de obtenção e caracterizações das amostras.....	26
<b>Figura 12.</b> Esquema experimental para medição da condutividade pelo método do eletrômetro. <i>O anel de segurança possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra/equipamento. Para resistividade de superfície (<math>\Omega/\square</math>): a em 1, b fechado e c aberto. Para resistividade (<math>\Omega m</math>): a em 2, b aberto e c fechado. (b) Parte inferior vista de cima</i> [adaptado de GIROTTO e SANTOS, 2002].	29
<b>Figura 13.</b> DRX do PVDF puro e dos compósitos carregados com 5% de NF, 15% de GF e 30% de Pani. ....	31

<b>Figura 14.</b> FTIR do PVDF puro e os compósitos carregados com 5% de NF, 15% de GF e 30% de Pani. ....	33
<b>Figura 15.</b> Curvas de DSC obtidas para os compósitos carregados com negro de fumo. ....	35
<b>Figura 16.</b> Curvas de DSC obtidas para os compósitos carregados com grafite. ....	35
<b>Figura 17.</b> Curvas de DSC obtidas para os compósitos carregados com polianilina. ...	36
<b>Figura 18.</b> Curvas de TGA obtidas para os compósitos carregados com negro de fumo. ....	38
<b>Figura 19.</b> Derivada da perda de massa dos compósitos carregados com negro de fumo. ....	38
<b>Figura 20.</b> Curvas de TGA obtidas para os compósitos carregados com grafite. ....	39
<b>Figura 21.</b> Derivada da perda de massa dos compósitos carregados com grafite. ....	39
<b>Figura 22.</b> Curvas de TGA obtidas para os compósitos carregados com polianilina. ....	40
<b>Figura 23.</b> Derivada da perda de massa dos compósitos carregados com polianilina. ....	40
<b>Figura 24.</b> MEV do PVDF puro. As micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (A.1, A.2 e A.3), respectivamente. <i>As setas indicam a presença de PE.</i> ....	42
<b>Figura 25.</b> MEV do compósito PVDF+GF (85/15). As micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (B.1, B.2 e B.3), respectivamente. <i>As setas indicam a presença de grafite.</i> ....	43
<b>Figura 26.</b> MEV do compósito PVDF+PAni (70/30). As micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (C.1, C.2 e C.3), respectivamente. <i>As setas indicam a presença de polianilina.</i> ....	44
<b>Figura 27.</b> MEV do compósito PVDF+NF (95/5). Todas as micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (D.1, D.2 e D.3), respectivamente. <i>As setas indicam a presença de negro de fumo.</i> ....	45
<b>Figura 28.</b> MEV do compósito PVDF+NF (92.5/7.5). Todas as micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (E.1, E.2 e E.3), respectivamente. <i>As setas indicam a presença de negro de fumo.</i> ....	46
<b>Figura 29.</b> Módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos carregados com negro de fumo. ....	47
<b>Figura 30.</b> Módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos carregados com grafite. ....	48
<b>Figura 31.</b> Módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos carregados com polianilina. ....	49

<b>Figura 32.</b> Viscosidade complexa em função da frequência dos compósitos carregados com negro de fumo. ....	50
<b>Figura 33.</b> Viscosidade complexa em função da frequência dos compósitos carregados com grafite. ....	50
<b>Figura 34.</b> Viscosidade complexa em função da frequência dos compósitos carregados com polianilina. ....	51
<b>Figura 35.</b> Módulo de armazenamento <b>(a)</b> e Tan $\delta$ <b>(b)</b> para os compósitos carregados com negro de fumo. ....	53
<b>Figura 36.</b> Módulo de armazenamento <b>(a)</b> e Tan $\delta$ <b>(b)</b> para os compósitos carregados com grafite. ....	54
<b>Figura 37.</b> Módulo de armazenamento <b>(a)</b> e Tan $\delta$ <b>(b)</b> para os compósitos carregados com polianilina. ....	55
<b>Figura 38.</b> Valores de condutividade elétrica (AC) em função da concentração das cargas NF, GF e PANi adicionadas à matriz de PVDF. ....	56
<b>Figura 39.</b> Valores da Condutividade elétrica (AC) do PVDF puro e seus respectivos compósitos em função da frequência. ....	58
<b>Figura 40.</b> Resultados da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) para os compósitos carregados com negro de fumo. ....	59
<b>Figura 41.</b> Resultados da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) para os compósitos carregados com grafite. ....	60
<b>Figura 42.</b> Resultados da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) para os compósitos carregados com polianilina. ....	61
<b>Figura 43.</b> Resultados de refletividade dos compósitos carregados com negro de fumo. ....	62
<b>Figura 44.</b> Resultados de refletividade dos compósitos carregados com negro de grafite. ....	62
<b>Figura 45.</b> Resultados de refletividade dos compósitos carregados com polianilina. ...	63
<b>Figura 46.</b> Percentual de absorção para os compósitos carregados com as maiores concentrações de negro de fumo, grafite e polianilina. ....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades do PVDF comparadas às de outros polímeros de engenharia.....	6
<b>Tabela 2.</b> Composições dos compósitos e as proporções de cada componente.....	26
<b>Tabela 3.</b> Valores de $T_{\text{onset}}$ , $T_{\text{final}}$ , $T_{\text{máx}}$ e resíduo remanescente do PVDF puro e seus respectivos compósitos.....	41

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros de engenharia são assim classificados por apresentarem alto desempenho em aplicações diversas, podendo sofrer esforços mecânicos, elétricos, químicos, térmicos, etc. [WIEBECK e HARADA, 2005]. O uso destes polímeros na indústria petrolífera tem sido intensificado pela fabricação de linhas flexíveis, que são dutos utilizados para injetar fluidos ou transportá-los, do poço petrolífero até a plataforma. Essa estrutura é formada por várias camadas sendo uma delas a camada de estanqueidade que tem por finalidade impedir que o fluido alcance outras camadas do duto. Polímeros como o polietileno de alta densidade, poliamida 11 e 12 são utilizados para construir a camada de estanqueidade. Entretanto, devido a excelentes propriedades mecânicas, alta resistência química e uma ampla faixa de temperatura de utilização, a extrusão dessa camada quando as condições das linhas exigem tem sido feita com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [ABREU, 2012; ALMIRÓN, 2010; MONTENEGRO e LETA, 2010].

A quantidade de polímero usado na fabricação desses dutos flexíveis, bem como, a geração de resíduos e o descarte desses materiais é expressivamente alta, na ordem de toneladas, considerando, que essas unidades podem ultrapassar três quilômetros de extensão [ALMIRON, 2010]. É importante que haja uma demanda científica e tecnológica de recuperação e/ou reutilização desses resíduos gerados pelas indústrias fabricantes destes dutos e por outras empresas recicladoras.

A conservação e preservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável atualmente têm recebido muita ênfase. Inclusa nesse aspecto, a reciclagem surge como alternativa imprescindível para a promoção da sustentabilidade [ROLIM, 2000]. A reciclagem de polímeros de uma forma geral está difundida em pesquisas no meio acadêmico e no setor industrial, e vem crescendo continuamente. Entretanto, com polímeros de engenharia como é o caso do PVDF, existem poucos relatos específicos de reciclagem a partir de resíduos industriais, e pós-consumo, como ocorre com outros materiais, por exemplo, o polipropileno e o polietileno que possuem diversas aplicações conhecidas para seus resíduos.

O PVDF tem sido amplamente utilizado em diversos setores industriais em diferentes aplicações como na indústria química, mecânica, eletrônica, em tratamento de água, purificação de gases, técnica de filtragem, etc. Dentre as diversas aplicações deste polímero, a possibilidade de torná-lo um condutor elétrico, vêm ao longo dos anos

despertando o interesse do meio acadêmico e tecnológico [COSTA, 1991; ISOLAPLAST, 2015].

Uma das maneiras para tornar o PVDF um material condutor é aumentar a fase beta ( $\beta$ ) cristalina do polímero. Estudos revelam que esta fase cristalina pode ser obtida através de outra fase, a qual é a de maior ocorrência para o PVDF, chamada fase alfa ( $\alpha$ ) [CAPITÃO, 2002]. Algumas metodologias encontradas na literatura descrevem que essa condutividade pode ser obtida pela deformação mecânica de filmes de PVDF ou pela inserção de cargas ou partículas condutoras no polímero [VIJAYAKUMAR *et al.*, 2010; NAN *et al.*, 2015].

O aumento da condutividade pela inserção de cargas ocorre pela formação de um caminho condutor, quando uma quantidade crítica de partículas condutoras é adicionada ao polímero formando uma rede contínua, que facilita o fluxo de elétrons. Essa concentração crítica de carga é também conhecida como limiar de percolação. O desafio para garantir condutividade do PVDF é encontrar o método mais eficiente para dispersar essas cargas condutoras no polímero e reduzir o limiar de percolação [MOTAGHI *et al.*, 2015; MUN *et al.*, 2014].

Diante desse contexto, este estudo teve como objetivo principal a inserção de cargas condutoras no PVDF pós-industrial, resíduo advindo de indústria fabricante de dutos petrolíferos, com a intenção de aumentar a condutividade elétrica deste e conferir ao material nova aplicação.

## 1.1. OBJETIVO DA PESQUISA

O presente estudo visa a fabricação de diferentes compósitos à base de PVDF pós-industrial, com partículas condutoras de negro de fumo, polianilina e grafite para aumentar a condutividade elétrica do polímero.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Obter por fusão, através do misturador interno, diferentes compósitos carregados com partículas de negro de fumo, polianilina e grafite contendo proporções variadas de cada carga;
- Avaliar a influência da incorporação de diferentes concentrações e tipos de cargas condutoras na morfologia, propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, reológicas, condutividade elétrica e blindagem eletromagnética, dos compósitos com matriz de PVDF pós-industrial.
- Avaliar a concentração crítica de carga, ou seja, o limiar de percolação elétrico dos compósitos.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Condutividade em Polímeros- Breve Consideração

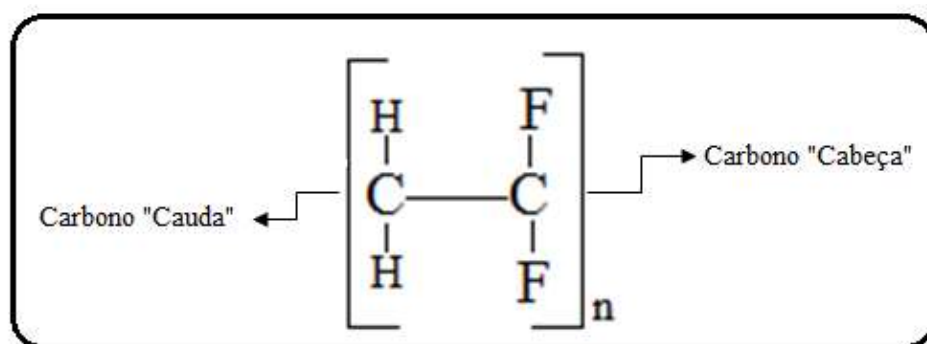
Desde o advento dos polímeros, estes materiais vêm ganhando ampla aplicabilidade em diferentes áreas devido a algumas características peculiares como flexibilidade, fácil processamento, leveza e resistência mecânica. Os materiais poliméricos foram popularizados em diversas aplicações como, por exemplo, embalagens, utilidades domésticas, peças automotivas, além de serem largamente empregados como isolantes elétricos, por apresentarem alta resistividade elétrica. Embora, esta última aplicação sugira a ideia de limitação destes materiais como condutores de eletricidade, esta realidade surgiu por volta dos anos 50 e vem se estabelecendo nas últimas décadas pelo surgimento de uma nova classe de polímeros que apresentam um grau de condutividade comparável ao de metais semicondutores e próximo ao de metais condutores ( $\sim 1 \text{ S.cm}^{-1}$  e  $\sim 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ , respectivamente). Os materiais poliméricos condutores, de uma forma geral, são aqueles capazes de associar as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais e semicondutores inorgânicos às propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais. Estes materiais podem ser divididos em duas classificações: polímeros condutores intrínsecos (PCI), também conhecidos como metais sintéticos e os polímeros condutores extrínsecos (PCE) [SILVEIRA, 2007; FAEZ, *et al.*, 2000]. Os primeiros são materiais que possuem insaturações conjugadas, ou seja, cadeias poliméricas contendo duplas ligações C=C alternadas. Os elétrons de caráter  $\pi$  da dupla ligação podem ser removidos ou adicionados com facilidade, para formação de um íon polimérico sem que ocorra a destruição das ligações fundamentais que asseguram a estabilidade da macromolécula. O polímero passa de isolante para condutor ou semicondutor através da oxidação/redução da cadeia polimérica pela ação de agentes de transferência de carga (espécies receptoras/ doadoras de elétrons), que também são conhecidos como agentes dopantes em analogia ao processo de dopagem dos materiais semicondutores inorgânicos. Entretanto, a quantidade do agente dopante adicionada à massa polimérica é significativamente superior podendo alcançar 50% da massa total do composto [FAEZ, *et al.*, 2000; MATTOSO, 1996].

Já a condutividade dos PCEs é alcançada pela incorporação de aditivos condutores, como por exemplo, negro de fumo, grafite, fibras metálicas, fibras de

carbono, etc., em polímeros de natureza isolante. O preparo destes materiais compósitos ocorre pela mistura física de seus componentes. As propriedades destes são totalmente influenciadas pela fração volumétrica, composição química dos componentes, tamanho e forma do aditivo condutor, além de distribuição e dispersão dessas cargas no polímero. Outros parâmetros como método e as condições do processamento empregadas também são fortes influenciadores no resultado final do compósito. É importante que tais parâmetros sejam previamente avaliados para garantir a estrutura e as propriedades do compósito e conseqüentemente a eficiência deste na função desempenhada [RAMÔA, 2011].

## 2.2. Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

O PVDF é um polímero de adição da família dos fluoroplásticos obtido pela polimerização via radical livre. Sua estrutura química apresenta dois átomos de flúor no carbono cabeça (Figura 1) da unidade repetitiva. Essa característica proporciona propriedades diferenciadas, como maior resistência à tração, em comparação a outros fluoroplásticos como Politetrafluoretileno (PTFE), Perfluoroalcóxi (PFA) e Copolímero de propileno-etileno fluorado (FEP). Possui alta resistência à maioria dos solventes e substâncias químicas, além de boa resistência ao intemperismo. Exibe ainda uma larga faixa de temperatura de utilização que vai de -110 °C a 150 °C, demonstrando ampla versatilidade para aplicação. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do PVDF [WIEBECK E HARADA, 2005; CAPITÃO, 2002].



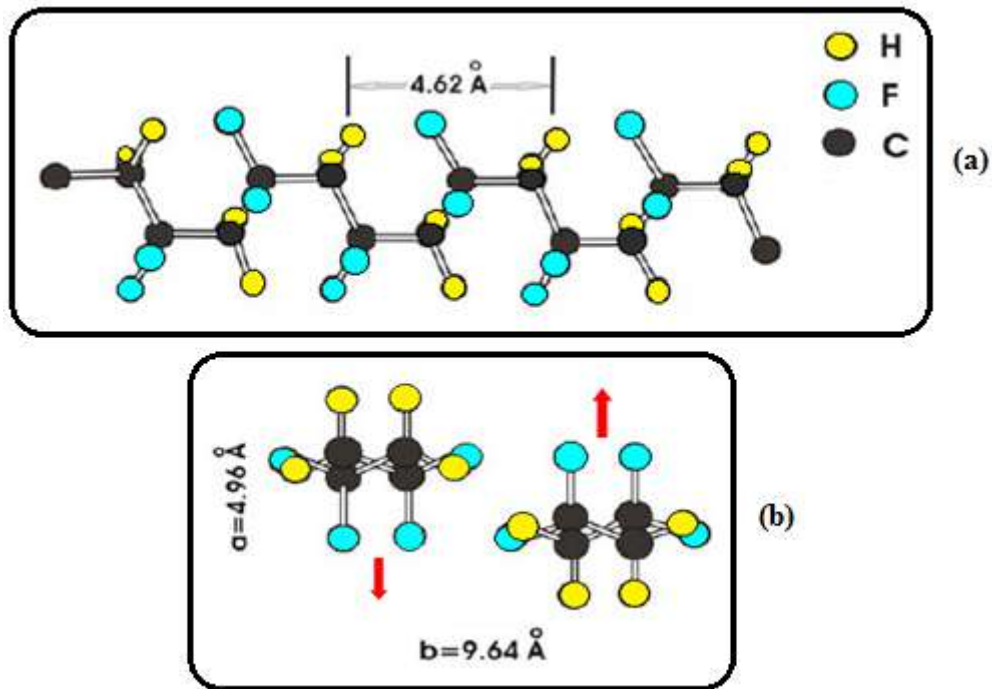
**Figura 1.** Representação da estrutura química do PVDF [adaptado de WIEBECK E HARADA, 2005].

**Tabela 1.** Propriedades do PVDF comparadas às de outros polímeros de engenharia [Adaptado de WIEBECK E HARADA, 2005].

<b>Polímero</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>	<b>Constante Dielétrica</b>
PVDF	<b>1,76 -1,97*</b>	<b>165-189*</b>	<b>8</b>
PTFE	<b>2,18</b>	<b>327</b>	<b>2,1</b>
FEP	<b>2,15</b>	<b>275</b>	<b>2</b>
PFA	<b>2,15</b>	<b>305</b>	<b>2,1</b>

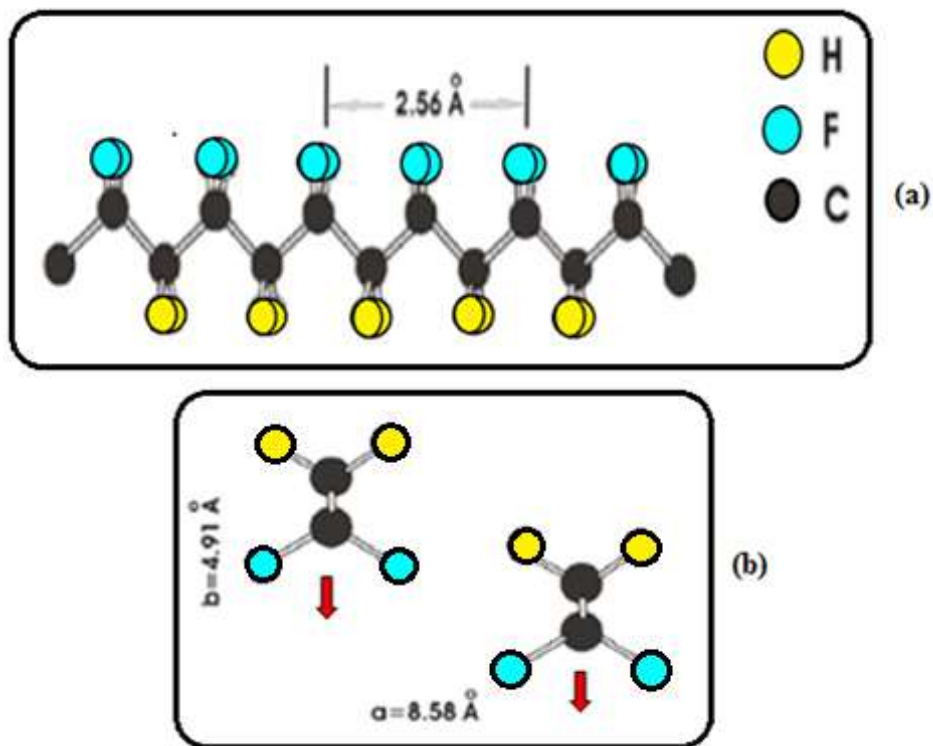
\* Dependente da fase cristalina do polímero (CAPITÃO, 2002).

O PVDF apresenta quatro tipos de estruturas cristalinas, sendo elas denominadas fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Essas fases cristalinas decorrem das mudanças conformacionais nas cadeias do polímero que dependem do método de obtenção do polímero, de tratamentos térmicos ou mecânicos ocorridos, além de polarização elétrica e pressão. Cada fase cristalina configura características diferentes o que proporciona ao PVDF versatilidade de aplicação. A fase  $\alpha$  é a de maior ocorrência, e também a de maior entropia uma vez que as moléculas adotam um estado conformacional do tipo helicoidal (trans-gauche TG<sup>+</sup>TG<sup>-</sup>) de menor energia potencial, onde permite maior afastamento entre os átomos de flúor ao longo da cadeia polimérica. Essa fase apresenta característica apolar pelo empacotamento das cadeias que causa momentos dipolares opostos (Figura 2) [CAPITÃO, 2002; PEI e ZENG, 2011].



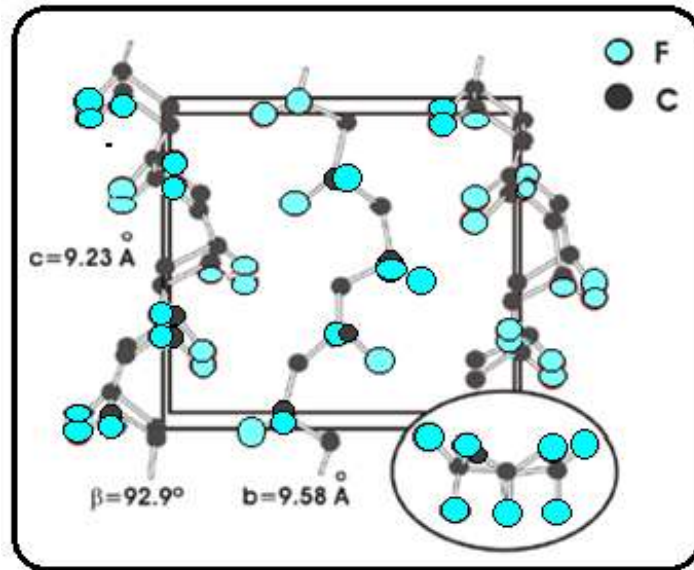
**Figura 2.** Representação da estrutura conformacional do  $\alpha$ -PVDF (a) e célula unitária (b), as setas indicam a direção do dipolo [adaptado de BATISTA, 2012].

A fase  $\beta$  desperta grande interesse tecnológico por apresentar propriedades piezo e piroelétricas que são fundamentais em aplicações como sensores e transdutores por exemplo. Essa fase pode ser obtida prontamente pela deformação mecânica do PVDF na fase  $\alpha$  através de estiramento em temperaturas abaixo de  $90^\circ\text{C}$ , pela cristalização a partir do fundido a uma alta taxa de resfriamento, ou ainda a partir da solução com DMF (dimetilformamida) ou DMA (dimetilacetamida) a temperaturas inferiores a  $70^\circ\text{C}$ . O estado conformacional desta fase é o zig-zag planar, sendo obtida uma estrutura do tipo trans-trans (TTTT) ao longo de todo comprimento da cadeia, o que institui característica polar a esta fase cristalina, como pode ser observado na Figura 3 [CAPITÃO, 2002 e BATISTA, 2012].



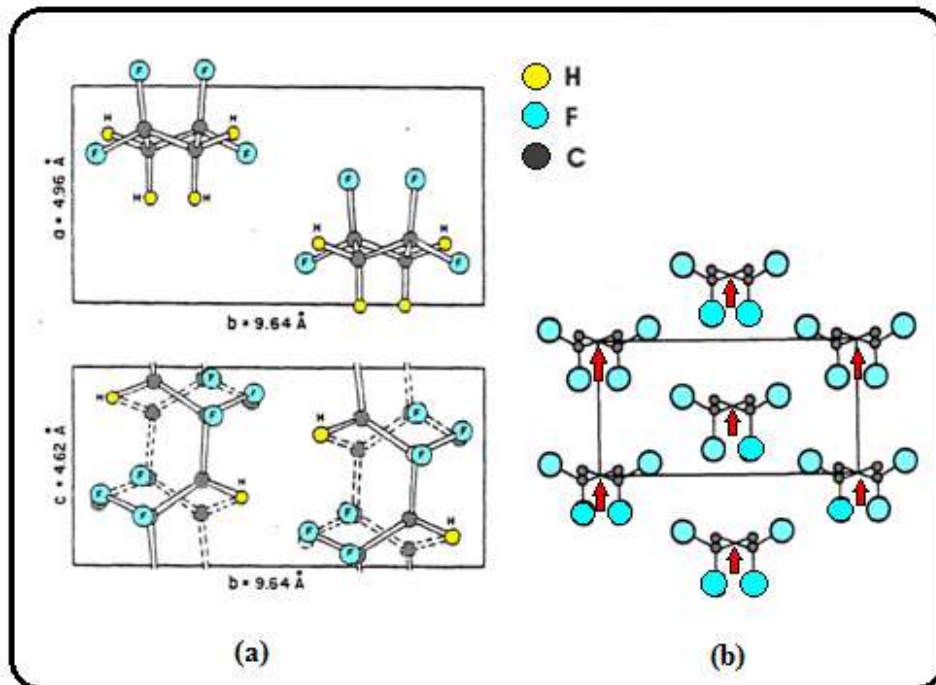
**Figura 3.** Representação da estrutura conformacional do  $\beta$ -PVDF **(a)** e célula unitária **(b)**, as setas indicam a direção do dipolo [adaptado de BATISTA, 2012].

A fase cristalina  $\gamma$  é uma combinação entre as fases-  $\alpha$  e  $\beta$  de modo que a disposição conformacional que as moléculas exibem é  $T_3GT_3G$  o que significa que a cada três conformações do tipo trans existe uma conformação do tipo gauche (Figura 4). Esta fase é polar mas apresenta polaridade inferior à da fase  $\beta$ . Uma das maneiras eficientes de ser obtida é pela cristalização a partir do estado fundido. Entretanto, a temperatura e o tempo de cristalização são fatores importantes para a garantia do crescimento da fase. Estes devem ser respectivamente,  $T_c$  maior que  $155^\circ\text{C}$  e  $t_c$  maior que seis horas (CAPITÃO, 2002 e BATISTA, 2012).



**Figura 4.** Representação da célula unitária do  $\gamma$ -PVDF, as moléculas de hidrogênio foram desconsideradas [adaptado de BATISTA, 2012].

A quarta fase cristalina que pode ser obtida para o PVDF é a fase  $\delta$  também chamada de  $\alpha$  polar.



**Figura 5.** Representação da célula unitária do  $\delta$ -PVDF (a) e representação do plano ab (b), as setas indicam a direção do dipolo [adaptado de BATISTA, 2012 e COSTA, 1991].

Esta fase pode ser obtida pelo emprego de um campo elétrico, por exemplo, na ordem de 1,5 MV/cm na fase  $\alpha$  que induz a inversão dos dipolos elétricos nas moléculas. A fase  $\delta$  é então polar com arranjo conformacional TGTG distinguindo-se da fase  $\alpha$  apenas na maneira com que as cadeias se empacotam, uma vez que esta fase apresenta momento dipolar não nulo (Figura 5) [COSTA, 1991; BATISTA, 2012 E CAPITÃO, 2002].

### 2.3. Reciclagem de Polímeros

A reciclagem é um procedimento que oferece inúmeros benefícios, como, a redução de volume descartado em aterros e vazadouros, diminuição da poluição, geração de emprego, preservação dos recursos naturais, além da grande aceitação da sociedade [MANO *et al*, 2010].

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305 define reciclagem como: processo de transformação dos resíduos sólidos que envolvem a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama) e, se couber, do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (Suasa).

*“A reciclagem de plásticos é uma prática solidificada e constitui-se uma alternativa real para a redução da demanda por matérias-primas petroquímicas, contribuindo para a preservação dos recursos naturais não renováveis e para o desenvolvimento sustentável”*  
[RIBEIRO *et al*, 2012].

De acordo com RIBEIRO e LIMA (2000) reciclar se tornou uma realidade importante para o ser humano por causa da carência dos recursos naturais, e as questões relacionadas ao descarte de resíduos de maneira indiscriminada e inadequada no meio ambiente. A preocupação e necessidade de reaproveitar matéria-prima sempre teve visibilidade em épocas de escassez e crise como tem sido a realidade atual e como foi

vivenciado nas duas últimas guerras mundiais. A reciclagem é um sistema de recuperação de recursos cuja função é recuperar e reutilizar resíduos, os quais são transformados outra vez em materiais úteis para novas aplicações, e que podem ser chamados de matéria secundária. A reciclagem é atualmente uma prática que vem se desenvolvendo enormemente nos países do Primeiro Mundo. Já nos países menos desenvolvidos é realizada de maneira incipiente, pouco racional e mal organizada.

De acordo com SPINACÉ e PAOLI (2005) a reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro classes: primária, secundária, terciária e quaternária.

- Reciclagem primária: também chamada de pré-consumo, consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de tecnologias convencionais, pela própria indústria geradora ou por outra empresa, em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens;
- Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem.
- Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.
- Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

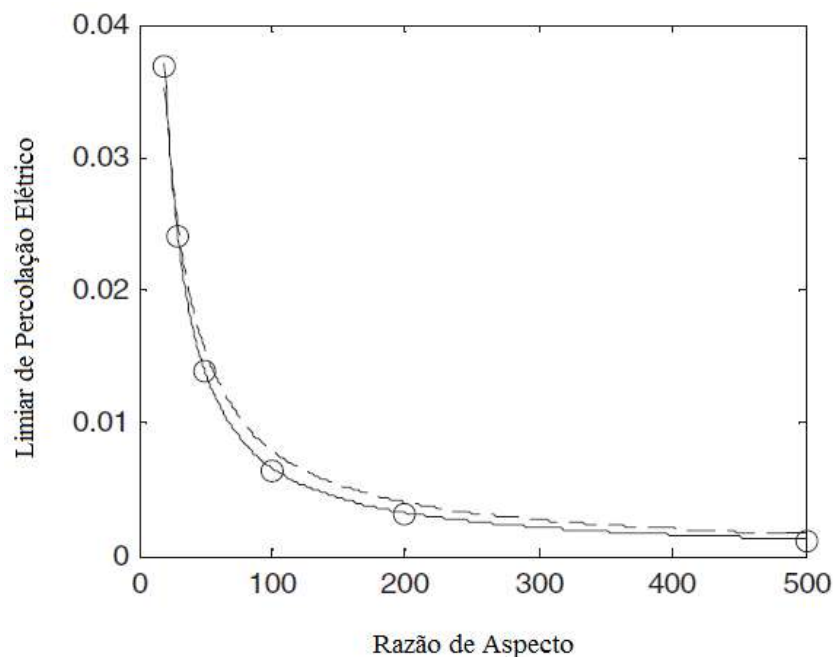
A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, sendo diferenciadas pelos tipos de resíduos utilizados, a reciclagem primária utiliza resíduos poliméricos pós-industrial e a secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética.

#### 2.4. Cargas Condutoras Utilizadas em Materiais Compósitos

Em materiais compósitos a fase dispersa é geralmente responsável por suportar os carregamentos mecânicos sofridos por este. Existem algumas formas nas quais esses



reforços podem ser utilizados de maneira a garantir a eficiência do compósito estrutural, podendo ser aplicados como fibras contínuas, curtas ou ainda particulados [LEVY NETO e PARDINI, 2006]. Entretanto, não é somente a resistência mecânica que tem sempre atenção no que diz respeito às propriedades dos compósitos. Outras propriedades como condutividade elétrica, por exemplo, podem ser interessantes para uma determinada aplicação do material. Diversos estudos que visam aumentar a condutividade elétrica em polímeros através da inserção de cargas condutoras na matriz isolante vêm sendo desenvolvidos e aprimorados ao longo do tempo. Alguns fatores como o tipo, a concentração e a geometria da carga influenciam fortemente o comportamento elétrico dos compósitos, mas outros fatores como a natureza condutora intrínseca da carga utilizada e a razão de aspecto (L/D), que leva em consideração a razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) da partícula, tem influência direta na propriedade elétrica dos compósitos. De modo que, o aumento da razão de aspecto diminui de forma quase logarítmica o limiar de percolação elétrico dos compósitos como pode ser observado pela Figura 6 [SILVA, 2013].

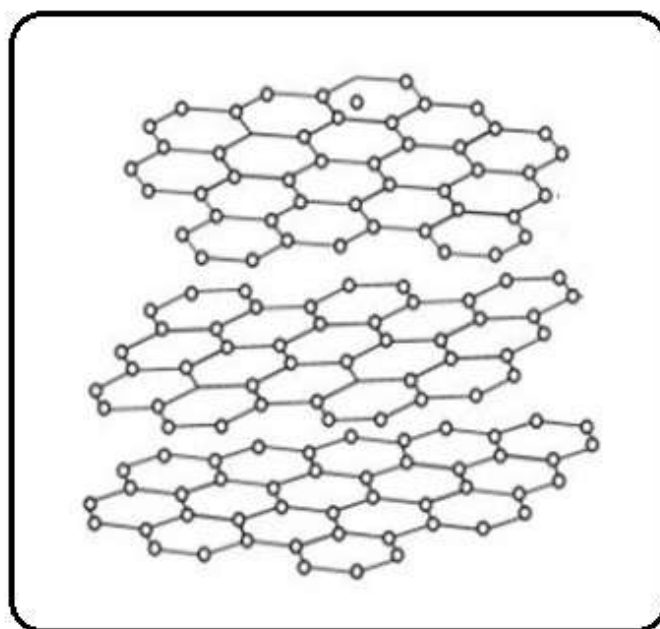


**Figura 6.** Representação do limiar de percolação elétrico em função da razão de aspecto de nanofibras [adaptado de ZHENG *et al.*, 2007].

Os estudos descritos a seguir exemplificam o uso de algumas destas cargas condutoras inseridas em compósitos de PVDF, além de outras matrizes poliméricas.

#### 2.4.1. Negro de Fumo

O negro de fumo (Figura 7) é composto por carbono elementar cristalizado na forma de partículas com morfologias esféricas isoladas ou aglomeradas com tamanho variando entre 10 e 100 nm. Este material é produzido pela combustão incompleta ou pela decomposição térmica de hidrocarbonetos na fase gasosa ou líquida. Além disso, possui ampla aplicação como pigmento, carga de reforço para melhorar propriedades mecânicas como resistência a flexão, resiliência, resistência à abrasão etc., estabilizante contra radiação ultravioleta e é também usado para aumentar a condutividade térmica e elétrica em materiais [WIEBECK e HARADA, 2005].



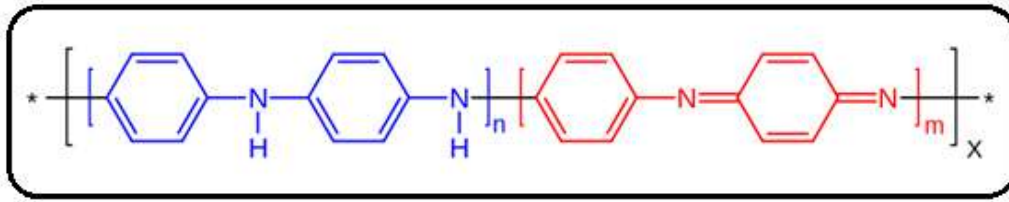
**Figura 7.** Representação da estrutura química do negro de fumo [adaptado de RAMÔA, 2011].

SONG *et al.*, (2015) estudaram o aumento da condutividade e eficácia da blindagem de interferência eletromagnética (EMI SE) pela incorporação de negro de fumo (NF) nos compósitos de PVDF/PETG/CF (polifluoreto de vinilideno, poli(tereftalato de etileno -1-4-ciclohexilenodimetileno tereftalato) e fibra de carbono, respectivamente). Foram preparados compósitos com fibras de carbono longas (LCF) e curtas (SCF) com diferentes porcentagens de partículas de negro de fumo inseridas na formulação. Os resultados mostraram que a resistividade elétrica diminuiu com o

aumento da quantidade de NF inserido em ambos os compósitos, devido a maior formação de redes condutoras. Entretanto, ao compará-los percebe-se que os compósitos LCF possuem resistência elétrica menor do que os compósitos SCF. A razão desta diferença é atribuída ao fato da fibra de carbono curta, apresentar maior área de superfície específica quando comparada a fibra de carbono longa, o que torna necessário uma quantidade maior de polímero para envolver a fibra. Além de conduzir a agregação de cargas condutoras e espaços entre as cargas aumentando assim a resistividade elétrica. Embora este resultado tenha sido evidenciado, os autores concluíram que as fibras de carbono curtas apresentaram melhor efeito sinérgico com o NF do que as fibras longas, uma vez que a resistividade elétrica dos compósitos SCF diminuiu 3000 vezes ou mais dentro dos 15% de NF, enquanto que os compósitos LCF apresentaram uma diminuição desta propriedade de apenas 180 vezes para as mesmas concentrações de NF. Além disso, os resultados mostraram que a EMI SE de todos os compósitos aumentaram com a inserção de NF devido a diminuição da resistividade elétrica, uma vez que, esta propriedade se refere a capacidade do material de refletir ou absorver ondas eletromagnéticas, sendo que os materiais que exibem baixa resistividade elétrica ou alta permeabilidade magnética apresentam maior EMI SE.

#### 2.4.2. Polianilina

A polianilina é um polímero termoplástico obtido pela síntese química ou pela síntese eletroquímica, sendo a morfologia e estrutura da cadeia completamente influenciada pelo método de sintetização e dopagem (processo que permite aumentar a condutividade do material pela protonação da cadeia, sem que ocorra variação no número de elétrons da mesma). É um polímero condutor que possui estabilidade química em condições ambientes, fácil processabilidade e polimerização, além do baixo custo de produção. Essas vantagens proporcionam uma versatilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, diodos emissores de luz, recobrimento de materiais etc., [MATTOSO, 1996; ALVARES, 2008]. A Figura 8 representa a estrutura química da polianilina na forma de base, ou seja, não dopada.



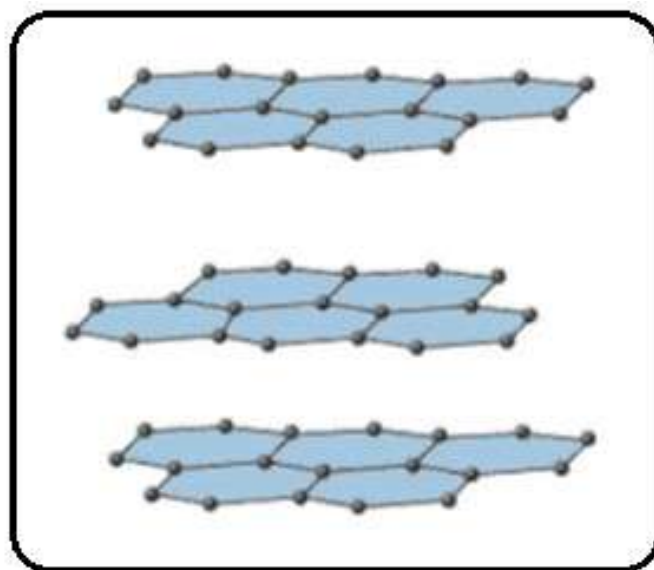
**Figura 8.** Representação da estrutura química da polianilina [adaptado de MATTOSO, 1996].

CHEAH *et al.*, (2001) avaliaram o efeito da matriz polimérica e o processamento na condutividade de compósitos poliméricos. Os autores utilizaram matrizes de policloreto de vinila (PVC), copolímero de estireno-acrilonitila (SAN), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e poliestireno (PS) e como cargas partículas de negro de fumo e a polianilina (PAni). Os resultados mostraram que os compósitos preparados com polianilina apresentaram uma concentração crítica de carga muito maior do que aqueles preparados com negro de fumo, o que foi atribuído ao fato de uma maior compatibilidade, como tensão superficial e polaridade, entre a polianilina e as matrizes poliméricas, quando comparado ao negro de fumo. Já os resultados do efeito do processamento nos compósitos de PAni mostraram que as amostras obtidas diretamente por prensagem a quente, quando comparadas as obtidas por fusão no misturador interno, apresentaram uma redução no valor de concentração crítica de carga, sendo esses valores para os compósitos das matrizes polares (SAN e PVC) de 4% e 12% (em massa) e para as apolares (EPDM e PS) aproximadamente 5% (em massa). Para efeito de comparação os valores de concentração crítica de carga para o processamento por fusão no misturador interno desses compósitos são respectivamente, 23% e 20% (em massa), para SAN e PVC e superior 30% e 25% (em massa) para EPDM e PS.

#### 2.4.3. Grafite

O grafite é uma das formas alotrópicas do carbono (Figura 9), sendo as mais conhecidas o diamante, o grafite, carbono amorfo, nanotubos, fulerenos e grafenos. O grafite é formado pelo empilhamento de folhas de grafeno, sendo suas propriedades eletrônicas relacionadas às do seu formador. Este material pode ser de origem sintética ou de ocorrência natural. Apresenta uma variedade de propriedades como excelente condutividade elétrica e de calor, boa resistência a ataques químicos,

biocompatibilidade, maleabilidade e etc., que o torna versátil para diversas aplicações [SOUZA, 2014].



**Figura 9.** Representação da estrutura química do grafite [adaptado de SOUZA, 2014].

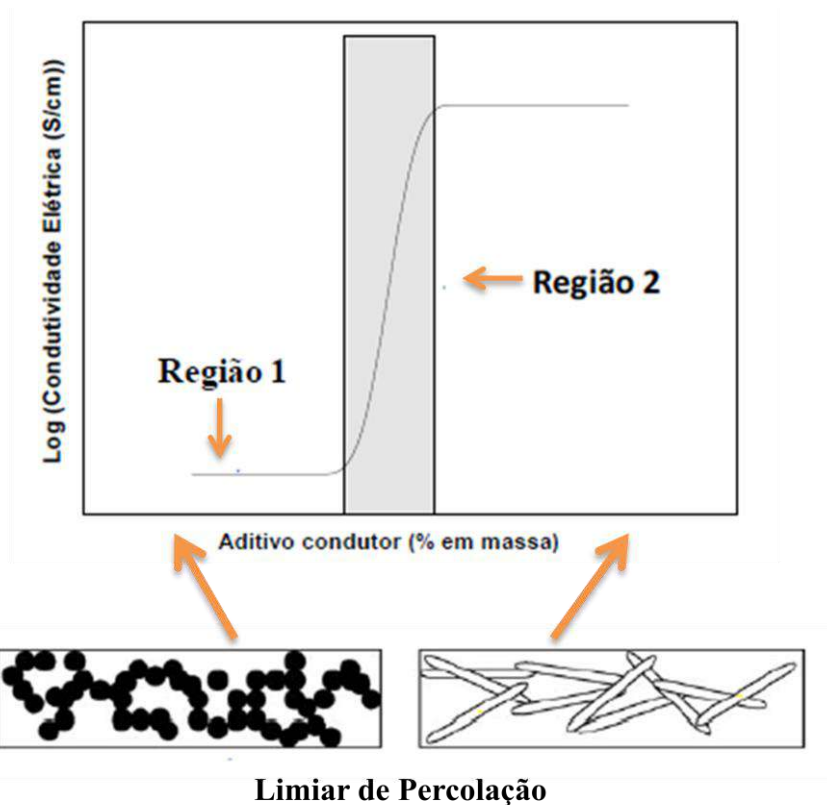
LI *et al.*, (2010) estudaram a condutividade elétrica e a resposta dielétrica de compósitos de PVDF e nano placas de grafite. Foram preparados por solução compósitos contendo 1 %, 2 %, 2,5 %, 3 % e 4 % (em massa) de grafite. Os autores concluíram com os resultados obtidos por SEM que houve uma boa dispersão da carga na matriz do PVDF, devido à interação de grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes no grafite com a matriz polimérica. Foi atestado que o comportamento elétrico dos nanocompósitos pode ser descrito pela equação que rege a teoria da percolação, uma vez que, tanto a condutividade quanto a constante dielétrica exibem um comportamento de transição no entorno do limiar de percolação. De acordo com os dados teóricos o limiar de percolação seria alcançado para o compósito carregado com uma concentração de 2,4 % (em massa) de grafite. Os resultados experimentais revelaram que para o compósito carregado com 2,5 % (em massa), a constante dielétrica atinge um máximo aparente na concentração de percolação apresentando um expressivo valor de 173, já a tangente de perda exibiu um baixo valor de 0,65. Além disso, para os compósitos contendo 4 % da carga condutora, foi observado um aumento da condutividade superior a sete ordens de grandeza, sendo o valor de condutividade do PVDF puro em baixa

frequência,  $10^{-9} \text{ S/m}^{-1}$ , enquanto o compósito PVDF/GF 4 % apresenta nas mesmas condições uma condutividade de  $10^{-2} \text{ S/m}^{-1}$ .

## 2.5. Teoria da Percolação

De acordo com a literatura, a teoria da percolação surgiu em 1957 sendo proposta por Broadbent e Hammersley. Este processo considera o fluxo de um fluido através de redes conectadas, formando caminhos nos quais em determinados pontos podem existir retenções, impedindo sua trajetória e levando a saturação do meio. A teoria da percolação descreve fenômenos de transição químicos e físicos principalmente, os quais são caracterizados quando se alcança um ponto crítico, o qual muda drasticamente as propriedades de um material. Essa teoria está baseada em conceitos estatísticos descrevendo um sistema ideal que prevê uma dispersão de partículas idênticas de maneira homogênea no sistema. Variações de condutividade em misturas e compósitos poliméricos, por exemplo, são descritos por meio desta teoria [KIRKPATRICK, 1973, RAMÔA, 2011].

Segundo RAVATI e FAVIS (2010), a teoria da percolação é usada para elucidar o comportamento de mudança da fase descontínua para fase contínua. Este ponto de transição é dito em materiais condutores, como concentração crítica de fase condutora, indispensável para que haja a formação de um caminho condutor inicial, sendo este chamado de limiar de percolação elétrico (Figura 10). É importante ressaltar que este limiar de percolação deve ser o menor possível para que as propriedades mecânicas e reológicas do material sejam asseguradas, de forma a não tornar inviável sua processabilidade e aplicação.



**Figura 10.** Alteração da condutividade devido ao aumento da concentração de carga condutora. **Região 1:** abaixo do limiar de percolação e **Região 2:** característica de região percolativa [adaptado de RAMÔA, 2011] .

De acordo com XU *et al*, (2013) o comportamento na condutividade elétrica de compósitos a base de polímeros isolantes e cargas condutoras pode ser descrito de acordo com a Equação 1.

$$\sigma = \sigma_0(\rho - \rho_c)^t \quad (1)$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do compósito,  $\sigma_0$ , o fator de escala, sendo uma constante relacionada com a proporcionalidade da condutividade intrínseca do material de enchimento,  $\rho$  é a fração de volume de material de enchimento,  $\rho_c$  é o limiar de percolação e  $t$  é o expoente crítico, o qual é dependente da dimensionalidade da rede [BAO *et al*, 2011]. Os valores de  $t$  podem variar de 1.3 para sistemas bidimensionais e 2 para sistemas tridimensionais.

## 2.6. Materiais Compósitos

Resultantes da combinação entre uma matriz que pode ser polimérica e reforços, por exemplo, fibras de vidro, os compósitos são conhecidos pelos elevados índices de resistência mecânica e química, bem como pela versatilidade. Há mais de 50 mil aplicações catalogadas em todo mundo desses materiais, que cada vez mais são inseridos em diversas áreas de conhecimento [ALMACO, 2013 *apud* POLÍMEROS, 2013].

### 2.6.1. Definição

Um compósito pode ser descrito como qualquer material multifásico, o qual exhibe uma proporção expressiva das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira que o material resultante oferece uma melhor combinação dessas propriedades [CALLISTER, 2008].

São considerados compósitos, os materiais que apresentam multifases, sendo estes produzidos artificialmente, de modo que as melhores propriedades dos dois ou mais materiais distintos que constituem o compósito são combinadas de maneira criteriosa [WIEBECK E HARADA, 2005].

### 2.6.2. Estudos de Compósitos Utilizando Matriz de PVDF

ZUCOLOTTI, *et al.*, (2004), estudaram o processamento por fusão de compósitos de PVDF e negro de fumo modificados com polímeros condutores. Os compostos condutivos foram produzidos via polimerização *in situ* da polianilina (PAni) ou polipirrol (PPY) em diferentes quantidades, sobre as partículas de negro de fumo (NF). Os compósitos foram preparados pela incorporação das partículas condutoras na matriz de PVDF por processamento via reômetro seguido de prensagem a quente, obtendo-se filmes finos. Os resultados apresentados mostraram que o limiar de percolação elétrica foi encontrado entre 1% e 5% (em massa) para todos os compósitos de PVDF contendo diferentes quantidades de NF. Estes valores semelhantes de limiar de percolação elétrica encontrados para todos os compósitos foram associados ao fato das partículas de NF terem sido incorporadas numa matriz polimérica semicristalina,



onde preferencialmente essas partículas alocam-se na fase amorfa do PVDF. Isso promove uma forte dependência entre o limiar de percolação e o grau de cristalinidade da matriz e não com as propriedades físicas das partículas de cobertura (neste caso PANI ou PPY). Os compósitos contendo os polímeros PANI e PPY em sua formulação tiveram uma maior estabilidade térmica comparado àqueles contendo apenas NF. Esta estabilidade térmica foi atribuída à absorção do ácido fluorídrico (HF), resultante da degradação térmica do PVDF, pelos polímeros condutores.

XIE, *et al.*, (2014) estudaram a preparação e o comportamento dielétrico de compósitos de polifluoreto de vinilideno carregados com nanoplaquetas de grafite modificado (GNP). Para a modificação do grafite foram usados quatro diferentes solventes: polivinilpirrolidona (PVP), brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), 3-aminopropiltrietoxissilano (KH-550) e ácido esteárico (SA). De acordo com os resultados os melhores sistemas de dispersão da carga no solvente foram GNP/PVP e GNP/CTAB. Os nanocompósitos foram preparados pela incorporação da carga já modificada no PVDF previamente dissolvido em DMF. Os resultados de SEM revelaram que as nanopartículas, após a modificação apresentaram uma dispersão homogênea na matriz de PVDF, o que resultou num excelente desempenho elétrico. Entretanto, comparado aos nanocompósitos preparados com o grafite não modificado, o resultado da condutividade (AC) apresentou uma ligeira redução, indicando que a modificação da carga comprometeu a formação da rede condutora. Os melhores sistemas de dispersão (GNP/PVP e GNP/CTAB) promoveram uma maior diminuição da condutividade elétrica. Além disso, foi verificado que a constante dielétrica apresentou um significativo decréscimo com aumento da frequência. Este fato foi atribuído a um retardo na relaxação dipolar dos nanocompósitos quando submetidos a uma rápida mudança de frequências externas. Entretanto, os autores concluíram que os resultados estão de acordo com a teoria da percolação, uma vez que, a condutividade elétrica apresentou um ligeiro aumento e a constante dielétrica um acentuado decréscimo com o aumento da frequência.

EL SHAFEE, *et al.*, (2012) avaliaram as propriedades elétricas de nanocompósitos à base de polifluoreto de vinilideno-trifluoroetileno e nanotubos de carbono multicamada (PVDF-TrFE/MWCNT) preparados por mistura de solução. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram uma dispersão

homogênea da carga na matriz e demonstraram que os MWCNTs estão dispersos aleatoriamente e sem alinhamento. O comportamento elétrico dos compósitos pôde ser descrito pela teoria da percolação, sendo constatado um grande aumento da condutividade e da constante dielétrica na vizinhança do limiar de percolação. Os autores reportaram que com 0,3 % em massa de MWCNT adicionado a matriz isolante foi verificado um aumento na condutividade de sete ordens de grandeza. Com as maiores concentrações de MWCNT utilizadas neste trabalho 0,6 % e 0,8 % (em massa), a condutividade (AC) se estabilizou em torno de 0,05 S/cm. Este resultado foi o mais alto valor de condutividade encontrado na literatura para compósitos de nanotubos de carbono com matrizes termoplásticas, com tão pouca concentração de carga inserida na matriz polimérica.

## 2.7. Estudos e Pesquisas de Metodologias que Acresceram a Fase $\beta$ no PVDF.

Por causa das propriedades piezo e piroelétricas, a fase  $\beta$  do PVDF tem atraído grande interesse tecnológico e científico. Alguns estudos revelam metodologias que alcançaram um aumento dessa fase a partir da fase  $\alpha$  do polímero.

NAN, *et al.* (2015) estudaram o aumento da fase  $\beta$  em filmes de PVDF com a inserção de nanocamadas de polidopamina (P-dop) revestidas com nanopartículas de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) na matriz do polímero. A morfologia dos filmes avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrou que os filmes que tiveram inserção das nanocamadas de P-dop revestidas com  $\text{BaTiO}_3$  (PVDF/ P-dop- $\text{BaTiO}_3$ ) apresentaram na morfologia apenas fase  $\beta$ , além de melhor dispersão dessas nanopartículas nas camadas de P-dop, do que quando comparadas com os filmes obtidos somente contendo as nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  (PVDF/  $\text{BaTiO}_3$ ), que apresentaram uma coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e uma opacidade, indicando que a dispersão das nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  na matriz do polímero foi menos homogênea. O comportamento na cristalização foi avaliado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difratometria de raios X (DRX), além da análise de microscopia de força de resposta piezoelétrica (MFP) que avaliou as propriedades piezoelétricas das amostras e os coeficientes de piezoeletricidade ( $d_{33}$ ) obtidos pelo  $d_{33}$ -medidor. As análises de FTIR e DRX corroboraram o resultado anterior mostrando uma maior efetividade das propriedades piezoelétricas nos filmes contendo

(P-dop-BaTiO<sub>3</sub>). Os resultados de MFP revelaram que a fase  $\beta$  induziu uma resposta piezoelétrica significativa nos filmes de (PVDF/P-dop- BaTiO<sub>3</sub>) quando comparados a filmes de PVDF/ BaTiO<sub>3</sub> que apresentavam fase  $\alpha$ , além dos coeficientes de piezoeletricidade que demonstraram um aumento desta propriedade nos filmes de (PVDF puro), (PVDF/ BaTiO<sub>3</sub>) e (PVDF/P-dop- BaTiO<sub>3</sub>) respectivamente. Os autores concluíram que a metodologia aplicada foi simples e que a polidopamina mostrou-se eficiente em conectar partículas inorgânicas com polímeros resultando numa alternativa para fabricação de filmes finos com funcionalidade.

ANDRÉS, *et al.* (2015) avaliaram o efeito da incorporação de nanopartículas de cobre no desenvolvimento da fase  $\beta$  polar do PVDF. Amostras de PVDF puro e PVDF contendo nanopartículas de cobre, referidas como K e KCu5 respectivamente, foram analisadas por algumas técnicas de caracterização, como SEM e difração de raios X de alto ângulo (WAXS), experimentos de tensão-deformação e DRX simultâneos e FTIR. Alguns desses filmes foram novamente fundidos e então resfriados com água gelada e solução de acetona com gelo seco, estas amostras foram denominadas (K-Qice e K-QCO2). Os resultados mostraram um aumento significativo da fase  $\beta$  a partir do  $\alpha$ -PVDF nos filmes KCu5. Os autores concluíram que com a inserção das nanopartículas de cobre a matriz de PVDF apresentou aumento nos módulos elásticos, na tensão de escoamento e na tensão de ruptura com a redução na deformação de escoamento e na deformação de ruptura. Esse resultado pôde ser atribuído à eficiente interação interfacial entre a matriz PVDF e as nanopartículas de cobre. As análises de DRX e FTIR corroboraram esses resultados e indicaram pelo aparecimento de bandas características da fase  $\beta$ , que esta teve um aumento pronunciado. As amostras K-Qice e K-QCO2 assim como a amostra K mostraram um aumento da fase  $\beta$  conforme aumento da deformação, fato que foi atribuído à mudança de conformação das cadeias na fase  $\alpha$  (TGTG) para um arranjo conformacional do tipo (TTTT) na fase  $\beta$  pelo efeito do estiramento das cadeias. Além dessas características a inserção de nanopartículas de cobre pode gerar outras propriedades interessantes como, por exemplo, blindagem de interferência eletromagnética.

SOARES, *et al.* (2015) avaliaram as propriedades dielétricas e a formação da fase  $\beta$  em blendas de PVDF-co-HFP/PAni (polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno/polianilina) em diferentes proporções. O estudo mostrou que a

inserção de líquido iônico aumentou a compatibilidade das blendas e melhorou a dispersão da PANi na matriz PVDF-co-HFP, além de contribuir para formação da fase  $\beta$ , que neste caso tornou-se evidente, quando as concentrações de PANi eram de apenas 10% (em massa). As blendas sem inserção de líquido iônico apresentaram formação desta fase cristalina, quando em maiores concentrações de PANi (20% e 30% em massa). O aumento da condutividade observado nas blendas, atribuído à formação de uma rede condutora pela inserção de PANi na matriz PVDF-co-HFP reafirmou o aumento da fase  $\beta$ . Assim como nos resultados anteriores, a utilização do líquido iônico tornou a formação desta fase cristalina mais pronunciada, comparada às blendas sem esse aditivo. Além disso, a menor viscosidade apresentada pelas blendas devido à inserção de PANi, também promoveu uma melhor dispersão dessa fase na matriz polimérica, o que contribuiu para o desenvolvimento da rede condutora e consequente aumento da condutividade do material. A EMI SE (efetividade de blindagem de interferência eletromagnética), bem como nos resultados anteriores apresentou aumento conforme maior concentração de PANi nas blendas e inserção de líquido iônico.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho para confecção dos compósitos estão listados a seguir.

- O PVDF pós-industrial foi cedido pela empresa Flexcel em forma de flakes com índice de fluidez de 4,09 ( $\pm 0,09$ ) g/10 min (MFI medido experimentalmente, NATARELLI, 2016). Esse material contém polietileno que foi evidenciado pelas análises de DSC e MEV.
- Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico comercialmente fornecida por Panipol Oy, Finlândia.
- O grafite expandido, Grafmax HC-07, foi fornecido pela Nacional do grafite, Brasil.
- O negro de fumo XE2 com densidade 1,7- 1,9 g/cm<sup>3</sup> foi cedido pela empresa Orion, Brasil.

##### 3.1.1. Equipamentos

A seguir estão descritos os equipamentos utilizados para análise e caracterização dos compósitos e da matriz de PVDF.

- Analisador de resposta em frequência e fase, modelo 1260 (acoplado a interface dielétrica 1286)- Solartron, disponível no laboratório J-112 no IMA/UFRJ.
- Analisador termo dinâmico mecânico (DMA) - modelo 242- Netzsch; disponível no laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE / UFRJ.
- Analisador termogravimétrico - modelo TGA Q-50- TA Instruments; disponível no laboratório J-112 no IMA/UFRJ.

- Analisador de rede Agilent (modelo PNA-L N5230C); disponível no laboratório J-112 no IMA/UFRJ.
- Difratorômetro de Raios-X, XRD-6000- Shimadzu; disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ.
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), modelo 204F- Phoenix- Netzsch; disponível no laboratório J-112 no IMA/UFRJ.
- Espectrofotômetro no Infravermelho com transformada de Fourier, Nicolet, modelo iS50 FT- IR- Thermo Scientific; disponível no laboratório de materiais do Centro Tecnológico do Exército- CTEEx.
- Microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3- Tescan, 15 KV; disponível no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ.
- Reômetro modelo MCR-302- Anton Paar; disponível no laboratório J-112 no IMA/UFRJ.

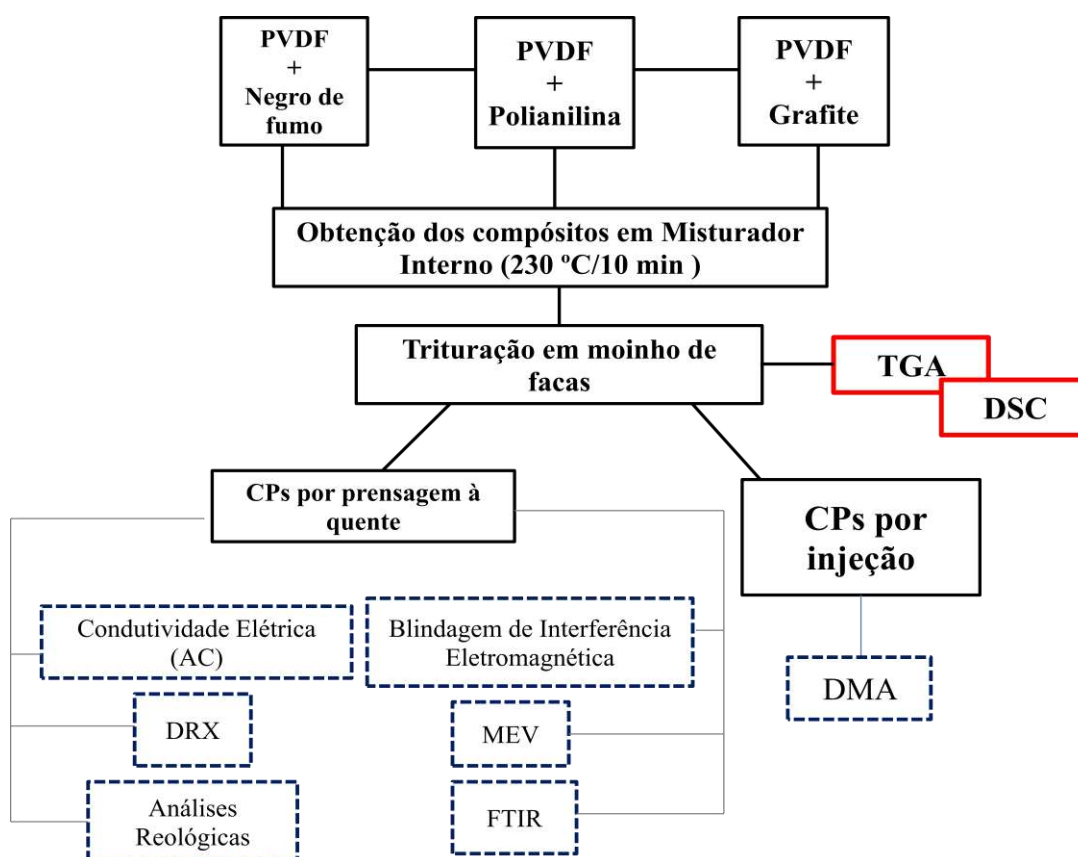
### 3.2. Produção dos Compósitos Condutores a partir do PVDF Pós-Industrial

Os diferentes compósitos foram produzidos pela mistura no estado fundido do PVDF pós-industrial com as partículas de negro de fumo (NF), polianilina (PAni) e grafite (GF) no misturador interno (Brabender) com rotores do tipo roller a uma temperatura de 230°C por 10 minutos. A Tabela 2 apresenta as proporções (em massa) de cada componente dos compósitos (matriz e carga, respectivamente) que foram produzidos. Posteriormente as amostras foram trituradas com auxílio de um moinho de facas. Foram obtidos corpos-de-prova (CPs) por prensagem a quente e por injeção para realização das análises como ilustrado na Figura 11.

**Tabela 2.** Composição dos compósitos PVDF+NF, PVDF+GF e PVDF+PAni e as respectivas proporções de matriz e cargas condutoras.

Proporções em massa (%)	Compósitos			
	PVDF	PVDF+NF	PVDF+GF	PVDF+PAni
Proporção 1	100	-	-	-
Proporção 2		98/2	98/2	90/10
Proporção 3		97/3	95/5	70/30
Proporção 4		96/4	90/10	-
Proporção 5		95/5	85/15	-
Proporção 6		92,5/7,5	-	-

Os CPs obtidos por prensagem a quente foram prensados a uma temperatura de 235 °C por 2 minutos e resfriados numa prensa fria. Já os parâmetros de injeção para obtenção dos CPs foram: temperatura de injeção 250°C, pressão de injeção 500 bar, tempo de injeção 8 segundos, pressão de recalque 300 bar, tempo de recalque 5 segundos e temperatura do molde 40°C.



**Figura 11.** Fluxograma de representação das etapas de obtenção e caracterizações das amostras.

### 3.3. Técnicas de Caracterização

As análises realizadas nos compósitos e no PVDF puro estão descritas a seguir, de modo que, cada caracterização foi realizada com um CP de cada amostra.

#### 3.3.1. Difratometria de Raios X (DRX)

Esta técnica de caracterização foi usada com intuito de detectar e atestar, a fase cristalina apolar  $\alpha$ , do PVDF pós-industrial, além de evidenciar o efeito das cargas condutoras na formação da fase  $\beta$  cristalina dos compósitos. A análise foi realizada no difratômetro XRD-6000 da SHIMADZU, operado com fonte de  $\text{CuK}\alpha$  e comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 0,1542 nm, com uma voltagem de 30 kV, corrente de 30.0 mA e varredura do ângulo  $2\theta$  de  $1^\circ$  até  $60^\circ$ . Os CPs utilizados foram obtidos por prensagem a quente como mencionado anteriormente sendo cortados manualmente numa geometria quadrada com dimensões 1x 1 cm e 1 mm de espessura.

#### 3.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi feita em espectrômetro Nicolet, modelo iS50 FT- IR- Thermo Scientific, operando na região de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  em modo ATR. Os CPs utilizados neste ensaio foram os mesmo usados para análise de DRX.

#### 3.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC do PVDF puro e dos compósitos foram realizadas com auxílio do equipamento Netzsch DSC (modelo 204F1 Phoenix). As amostras foram analisadas segundo os seguintes ciclos: no primeiro ciclo as amostras foram aquecidas de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 minutos, sob atmosfera de nitrogênio; em seguida as amostras foram resfriadas até  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de resfriamento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (permanecendo a  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 minutos). No segundo ciclo de aquecimento as amostras foram aquecidas de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (permanecendo a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 minutos); por fim as amostras foram novamente resfriadas até  $20\text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



### 3.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar o comportamento térmico do PVDF puro e dos compósitos foram realizadas análises termogravimétricas com o auxílio do equipamento da marca TA Instruments (modelo Q-50). A razão de aquecimento utilizada foi de 20°C/min, para a faixa de temperatura ambiente até 700°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 60 ml/min.

### 3.3.5. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV)

Esta técnica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura Tescan (modelo Vega 3) com uma aceleração de voltagem de 15 KV. Os CPs utilizados foram obtidos por prensagem a quente, sendo que as amostras foram fraturadas criogenicamente e recobertas com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de carga elétrica gerada durante a irradiação e melhorar o contraste.

### 3.3.6. Reologia

As análises reológicas foram realizadas com auxílio do reômetro modular compacto Anton Paar (modelo MCR-302) de placas paralelas com diâmetro de 25mm a uma temperatura de 190°C. Foi realizado uma varredura de deformação (0,01 a 100% a uma frequência constante de 1 Hz), para avaliar a região viscoelástica do PVDF puro e dos compósitos. Os CPs de geometria circular com 25 mm diâmetro e 1 mm de espessura cada, foram obtidos por prensagem a quente nas condições descritas anteriormente.

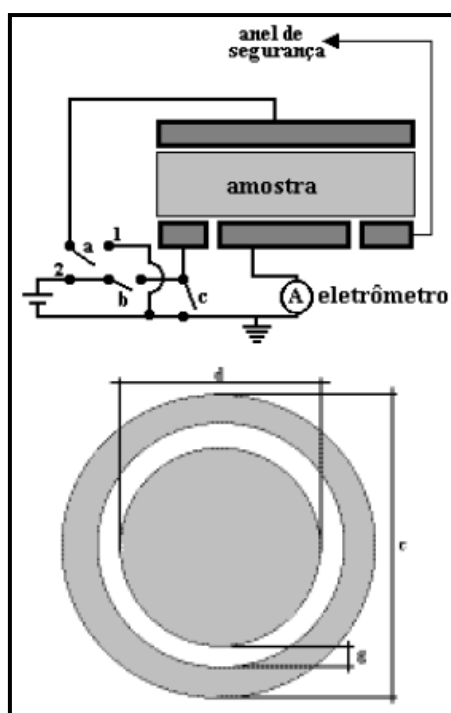
### 3.3.7. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

O módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  do PVDF puro e dos compósitos foram obtidos por DMA em um equipamento Netzsch (modelo DMA 242), sob as seguintes condições de análise: faixa de temperatura de -100 a 150°C com razão de aquecimento de 2°C/min, frequência de oscilação constante de 1Hz sob atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>). O modo de deformação utilizado foi o de flexão em três pontos. Os CPs

utilizados nesta análise foram obtidos por injeção de acordo com os parâmetros descritos no item 3.2 e com a norma ASTM D 638.

### 3.3.8. Condutividade Elétrica (AC)

A condutividade elétrica dos compósitos foi avaliada pelo método do eletrômetro (Figura 12), o qual é baseado no método de duas pontas. Este último é um procedimento simples que leva em consideração as dimensões do material, onde é medida a resistividade elétrica da amostra pela diferença de potencial e corrente elétrica que flui através da mesma quando submetida à ação de um campo elétrico dc (corrente contínua). Entretanto, quando o material apresenta uma elevada resistência elétrica (superior a  $10^9 \Omega$ ) usa-se o método padrão do eletrômetro (ASTM D257-99) para detectar valores de corrente muito baixos [GIROTTTO E SANTOS, 2002].



**Figura 12.** Esquema experimental para medição da condutividade pelo método do eletrômetro. O anel de segurança possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra/equipamento. Para resistividade de superfície ( $\Omega/\square$ ): a em 1, b fechado e c aberto. Para resistividade ( $\Omega m$ ): a em 2, b aberto e c fechado. (b) Parte inferior vista de cima [adaptado de GIROTTTO e SANTOS, 2002].

Para realizar a análise de condutividade elétrica (AC) foram obtidos CPs por prensagem a quente nas condições descritas anteriormente, de geometria circular com 25 mm diâmetro e 1 mm de espessura cada. O ensaio de condutividade de corrente alternada (AC) foi realizado no equipamento de impedância e ganho de fase (Solartron 1260) atrelado à interface dielétrica de modelo (1296). As amostras foram analisadas na faixa de frequência de  $10^6$  Hz a 1 Hz, com voltagem de 0,1V e foram previamente recobertas com uma camada de ouro para melhorar o contato.

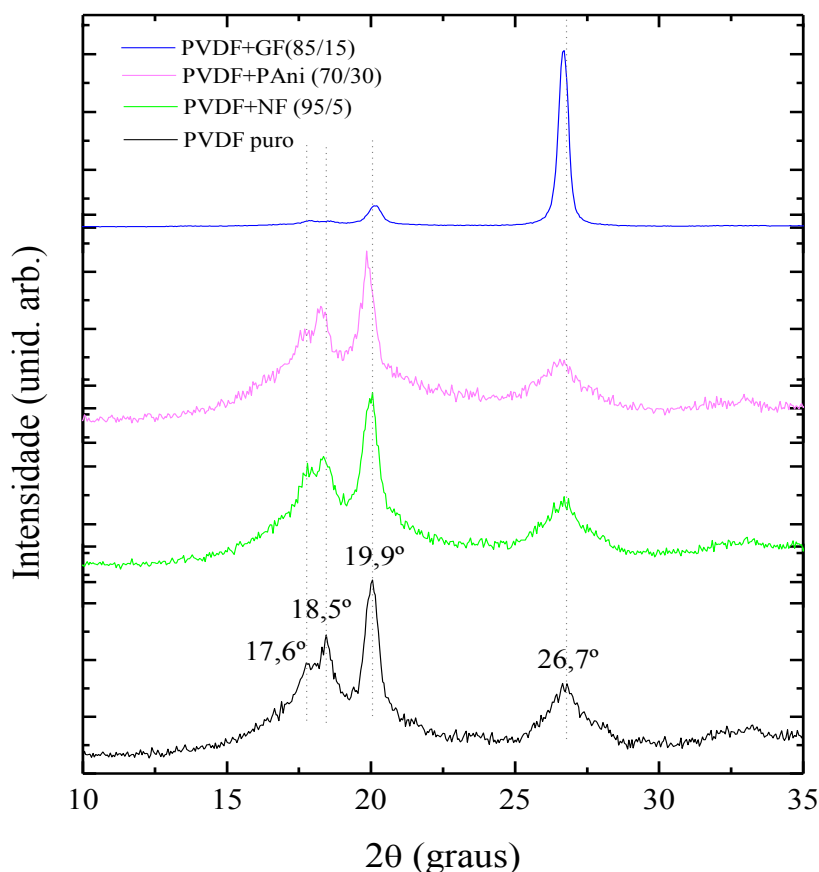
### 3.3.9. Blindagem de Interferência Eletromagnética

A análise das propriedades eletromagnéticas foi realizada com auxílio de um analisador de rede Agilent (modelo PNA-L N5230C), com guia de ondas de seção retangular, também conhecido como “método da Linha de transmissão”. A faixa de frequência utilizada foi de 8,2 GHz a 12,4 GHz correspondentes à banda X de micro-ondas. Além disso, todas as análises foram feitas utilizando o porta amostra de 2 mm de espessura. Para a análise de blindagem de interferência eletromagnética foram obtidos CPs por prensagem a quente nas condições descritas anteriormente, de geometria retangular com aproximadamente as seguintes dimensões: 22,4 mm de largura, 9,8 mm de profundidade e 2 mm de espessura cada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas do PVDF puro e dos compósitos que apresentaram melhores resultados na análise de condutividade (PVDF+NF(95/5); PVDF+GF(85/15) e PVDF+PAni(70-30)) estão apresentados na Figura 13. Os picos de difração  $2\theta$  de maior intensidade relativos ao PVDF puro em  $17,6^\circ$ ;  $18,5^\circ$ ;  $19,9^\circ$  e  $26,7^\circ$  correspondem aos planos cristalinos (100); (020); (110) e (021) respectivamente, sendo todos os picos característicos da fase  $\alpha$  cristalina do polímero, com uma conformação do tipo TGTG apolar (trans-gauche-tran-gauche), sendo esta a estrutura mais estável do PVDF [JIA *et al.*, 2015; MOHAMMADI *et al.*, 2007; VIJAYAKUMAR *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2008].

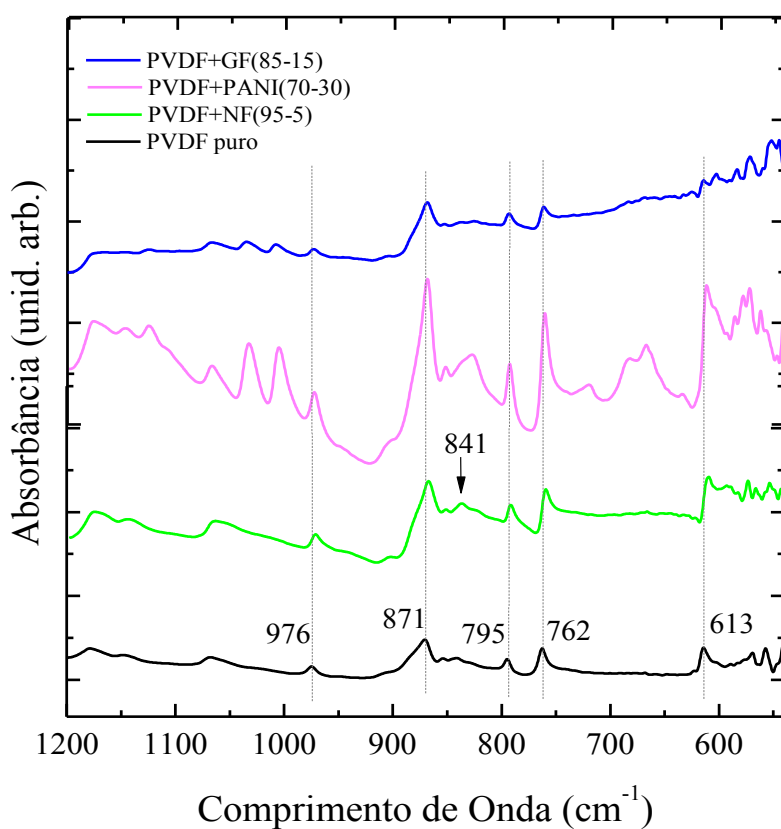


**Figura 13.** DRX do PVDF puro e dos compósitos carregados com 5% de NF, 15% de GF e 30% de Pani.

Exceto para o compósito contendo 15% (em massa) de grafite em sua composição que apresenta uma acentuação no pico em  $26,7^\circ$ , uma vez que, o grafite apresenta pico de difração em  $26^\circ$  referente ao plano cristalino (002) [LI *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2014] e por isso revela-se mais pronunciado quando comparado aos demais compósitos e ao polímero puro, nota-se uma pequena redução na intensidade dos picos característicos da fase  $\alpha$  para os compósitos, o que sugere uma diminuição na cristalinidade do polímero [ZUCOLOTTO *et al.*, 2002]. O compósito carregado com grafite apresenta o perfil mais destoante entre as curvas de difração, sugerindo que a intensidade do pico desta carga encobre os da matriz PVDF. Além disso, não foram observadas influências de uma fase sobre a outra como, por exemplo, o aparecimento de novos picos característicos de outras fases cristalinas como a fase  $\beta$ , por exemplo, ou interpolação de picos de difração, confirmando que tanto a matriz quanto a fase dispersa tiveram a integridade mantida para as condições de processamento estabelecidas [SALMAZZO *et al.*, (2014)]. Entretanto, segundo Liu *et al.*, (2010) as intensidades relativas das diferentes fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ) que estão em torno de  $2\theta = 20,0^\circ$ , não são facilmente identificáveis, uma vez que, a reflexão (110) da fase  $\alpha$  e as reflexões (200) / (110) da fase  $\beta$  são passíveis de sobreposição, o que corrobora os resultados de FTIR discutido a seguir. Alguns estudos atribuem à formação da fase  $\beta$ , a partir do estado fundido, somente em altas taxas de resfriamento e para amostras com espessuras extremamente finas ( $< 5 \mu\text{m}$ ), devido ao PVDF ser um bom isolante térmico e maiores espessuras contribuem para a redução da taxa de resfriamento efetiva no interior da amostra. Esse fator colabora para a formação da fase  $\alpha$ , já que a elevada taxa de cristalização desta ocorre em torno de  $140^\circ\text{C}$ , enquanto a fase  $\beta$  possui máxima taxa de cristalização em torno de  $60^\circ\text{C}$  [CAPITÃO, 2002; MOHAMMADI *et al.*, 2007]. Entretanto, os resultados reportados por Zucolotto, *et al.*, (2002) revelam a formação de fase  $\beta$  para compósitos de matriz de PVDF carregados 20% (em massa) de NF (não modificado) resfriados a temperatura ambiente a partir do estado fundido, sendo este aumento da fase  $\beta$  atribuído ao aumento na concentração do aditivo. Os resultados de DRX mostraram que a cristalinidade dos compósitos não influenciou na condutividade elétrica, uma vez que, não se observou a formação da fase  $\beta$  piezoelétrica.

#### 4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Assim como para os resultados de DRX, a Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o PVDF puro e para os compósitos que apresentaram melhores resultados de condutividade. As bandas sinalizadas respectivamente em 976, 795, 762, 613  $\text{cm}^{-1}$  no PVDF puro são características da fase  $\alpha$  do polímero [ANDRÉS et al., 2015; COSTA et al., 2009; MOHAMMADI et al., 2007; BORMASHENKO et al., 2004]. É possível observar que em todos os compósitos e na amostra pura persiste a presença de uma banda em 871  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é proeminente da fase amorfa presente no polímero [SALMAZZO et al., 2014; SILVA et al., 2013].



**Figura 14.** FTIR do PVDF puro e os compósitos carregados com 5% de NF, 15% de GF e 30% de Pani.

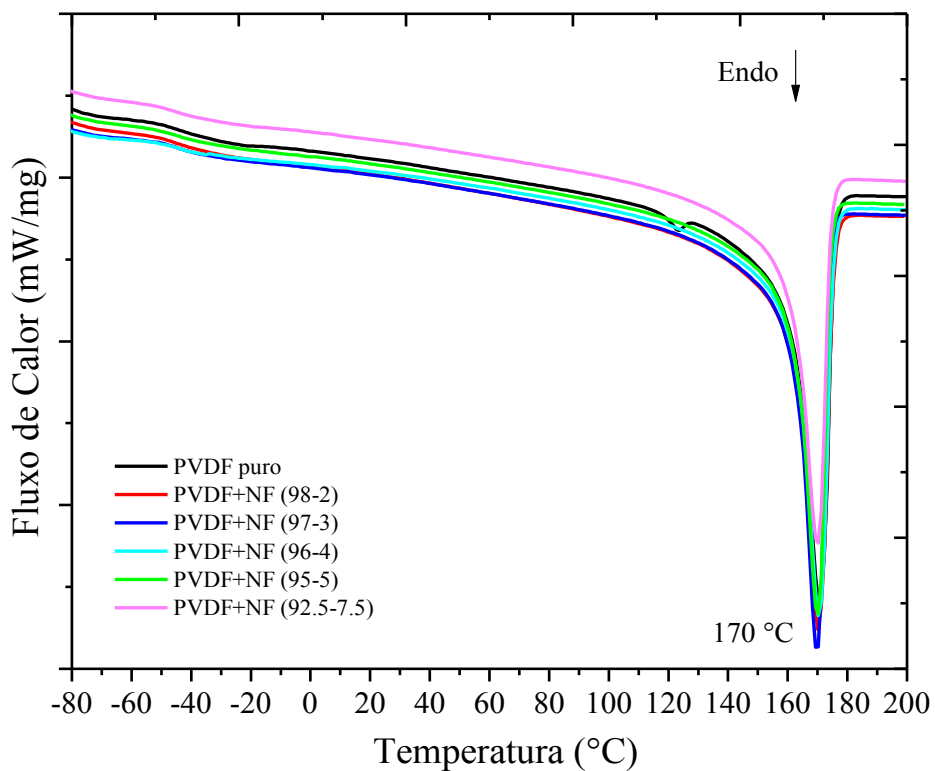
Como descrito no resultado anterior, amostras obtidas a partir da fusão e resfriadas a temperatura ambiente mostram uma forte tendência das cadeias cristalizarem na fase  $\alpha$ , que possui modos vibracionais característicos desta fase [COSTA *et al.*, 2009] reduzindo a probabilidade de formação da fase  $\beta$  cristalina, uma vez que a taxa de cristalização da segunda é significativamente inferior a da primeira.

Entretanto, nota-se uma banda pouco pronunciada em  $841\text{ cm}^{-1}$  no compósito carregado com negro de fumo, característica da fase  $\beta$  devido ao balanço do grupo  $\text{CH}_2$  e estiramento assimétrico do grupo  $\text{CF}_2$  do PVDF [BAO *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2009].

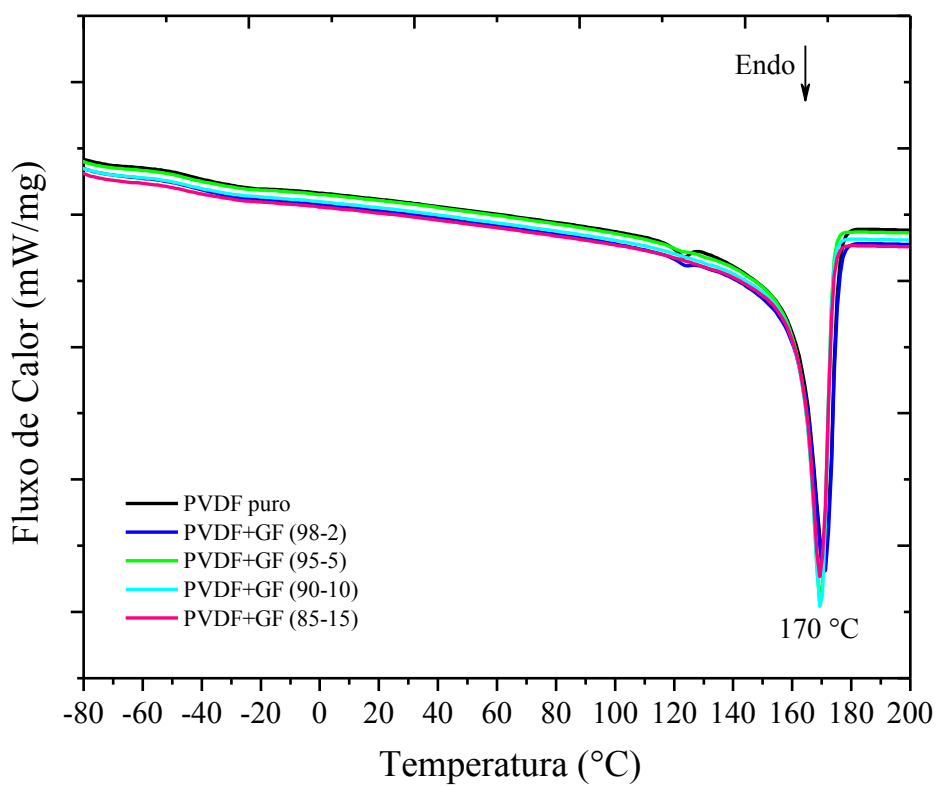
#### 4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Com o objetivo de analisar as transições térmicas existentes no PVDF puro e nos respectivos compósitos foram realizadas análises de DSC. As Figuras 15-17 apresentam as curvas do segundo aquecimento obtidas para cada amostra.

A análise de DSC revelou que tanto o polímero puro quanto os compósitos apresentaram valores de  $T_g$  em aproximadamente  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_m$  em  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse resultado sugere que as cargas não interferiram na cristalização do PVDF que manteve uma regularidade no tamanho dos cristais, uma vez que estas poderiam se alocar inter ou intraesferulito e promover uma diminuição na espessura das lamelas, o que refletiria na diminuição da  $T_m$  dos compósitos [ZUCOLOTTO *et al.*, 2004]. No caso do compósito carregado com 30% PANi, é observado uma diminuição no pico de fusão. Isso é devido a menor quantidade de PVDF presente na composição deste compósito. Estes resultados corroboram os apresentados por DRX e permitem sugerir que as cargas estejam localizadas na região amorfa do PVDF. Sendo este possível confinamento das cargas condutoras na fase amorfa, uma contribuição para o aumento da condutividade elétrica (AC) dos compósitos. É possível ainda identificar uma pequena variação em  $124\text{ }^\circ\text{C}$  visível em todas as amostras, que pode ser relacionada à presença de polietileno na composição do PVDF pós-industrial. Este fato, também está evidenciado nos resultados obtidos por MEV, discutidos a seguir.

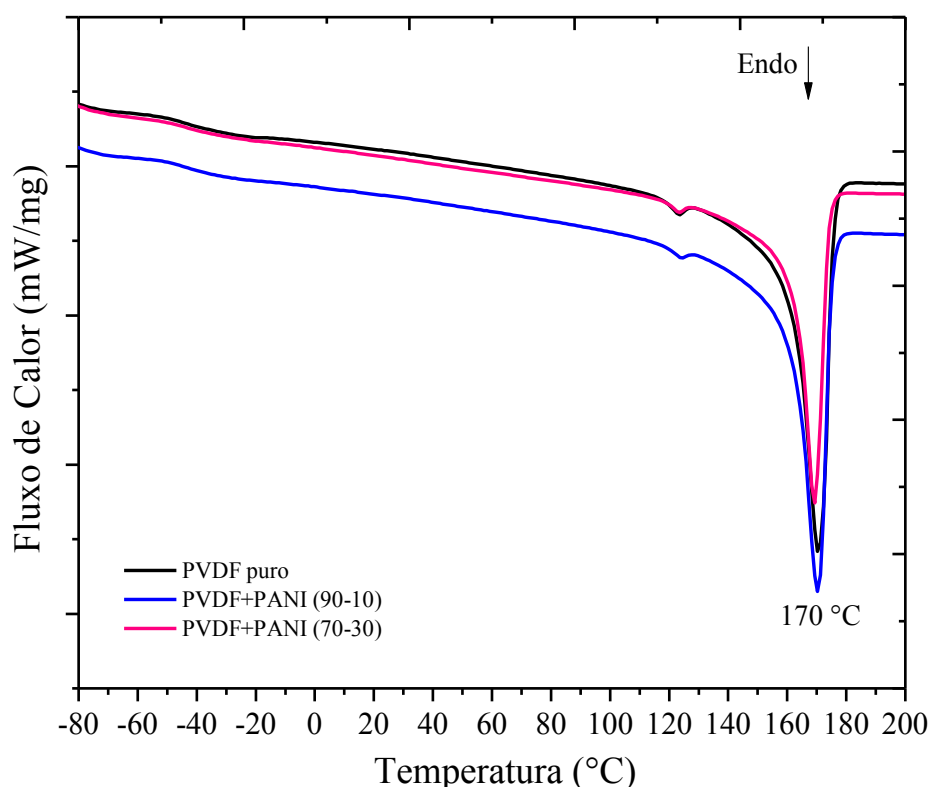


**Figura 15.** Curvas de DSC obtidas para os compósitos carregados com negro de fumo.



**Figura 16.** Curvas de DSC obtidas para os compósitos carregados com grafite.





**Figura 17.** Curvas de DSC obtidas para os compósitos carregados com polianilina.

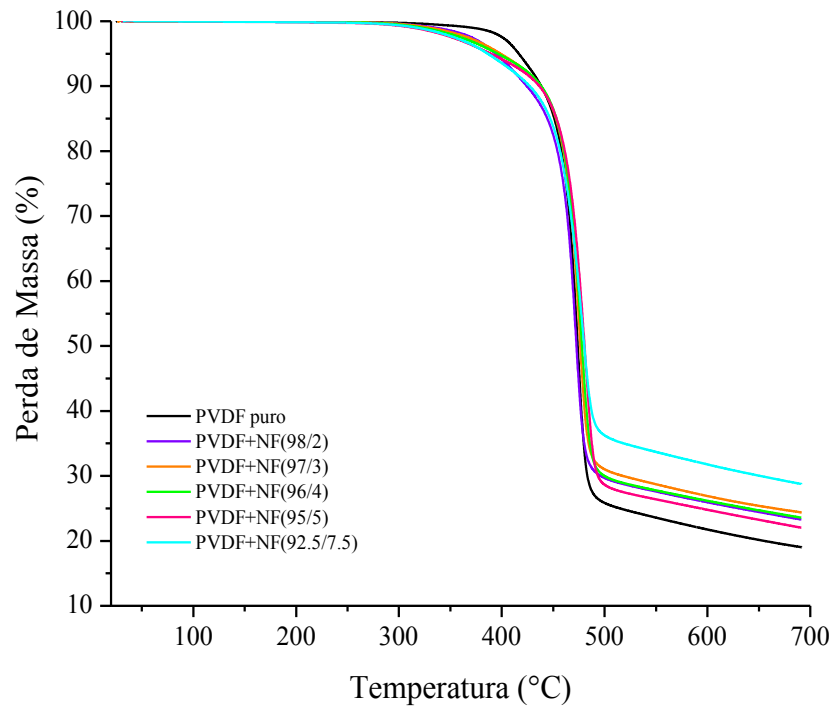
#### 4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras de 18 a 23 apresentam os termogramas obtidos para o PVDF puro e os compósitos e na Tabela 5 estão listados os valores das temperaturas inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{final}$ ) de degradação do polímero puro e os respectivos compósitos, além da temperatura onde ocorre o máximo de degradação ( $T_{máx}$ ) e o teor de resíduos remanescentes.

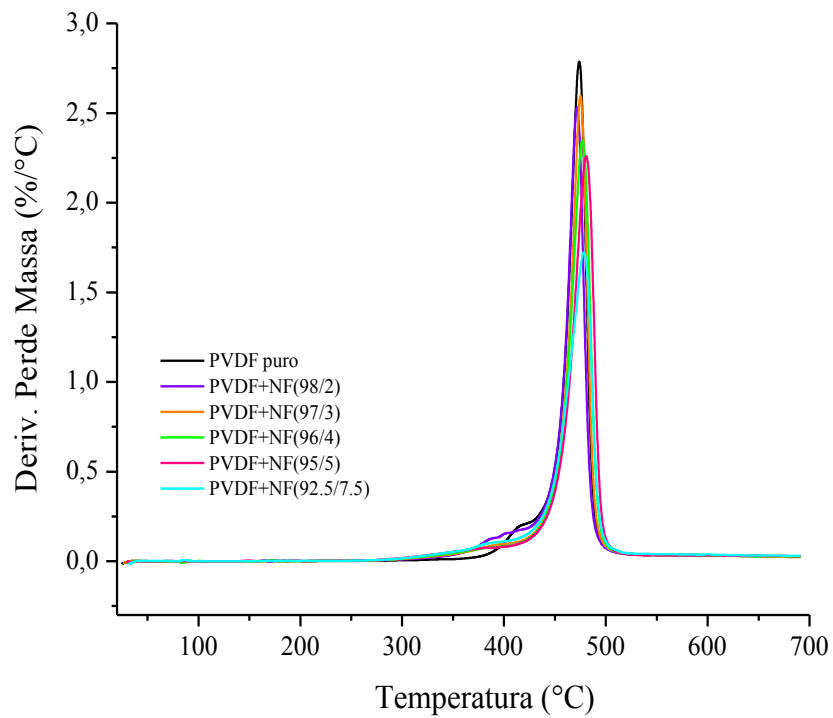
Como é possível observar nas Figuras 18, 20 e 22 o PVDF puro apresenta apenas um estágio de perda de massa que ocorre em duas etapas. A primeira etapa corresponde a evaporação do ácido fluorídrico (HF) causando a formação de conjugações do tipo  $CH=CF-CH=CF$  ao longo de toda cadeia polimérica [ZUCOLOTTO *et al*, 2004] sendo iniciado em torno de 400 °C. A segunda etapa ocorre em temperaturas acima de 420 °C, sendo a perda de massa associada à quebra de ligações primárias (degradação) na cadeia estrutural do polímero [MALMONGE *et al*, 2010]. O pico da primeira derivada ( $T_{máx}$ ) em aproximadamente 474 °C para o PVDF puro é apresentado nas Figuras 19, 21 e 23. Os compósitos carregados com negro de

fumo mostraram uma estabilidade térmica bem próxima a do polímero puro com uma perda de massa intensiva, assim como o PVDF puro, em torno de 400°C. Em relação aos compósitos carregados com grafite observa-se, que a estabilidade térmica desses compósitos apresentou uma diminuição quando comparada ao PVDF puro, com início da degradação próximo a temperatura de 360°C (Figura 20). Esse decréscimo ocorre de maneira gradativa com aumento da concentração de grafite na matriz. A menor estabilidade térmica destes compósitos pode estar relacionada com a estrutura química do grafite, que por sua vez é formado de anéis aromáticos que possuem ligações do tipo  $\pi$ , conjugadas, que permitem a migração dos elétrons. Considerando a alta eletronegatividade dos átomos de flúor contidos em toda cadeia do PVDF e a maior área de contato das folhas de grafite, sugere-se que esta carga, interaja com os grupamentos laterais do polímero acelerando o processo de degradação. Esse fato fica mais evidente quando observado na (Figura 21), onde é notório, a partir da concentração de 5% (em massa) de grafite, o deslocamento o pico da DTG para menores temperaturas.

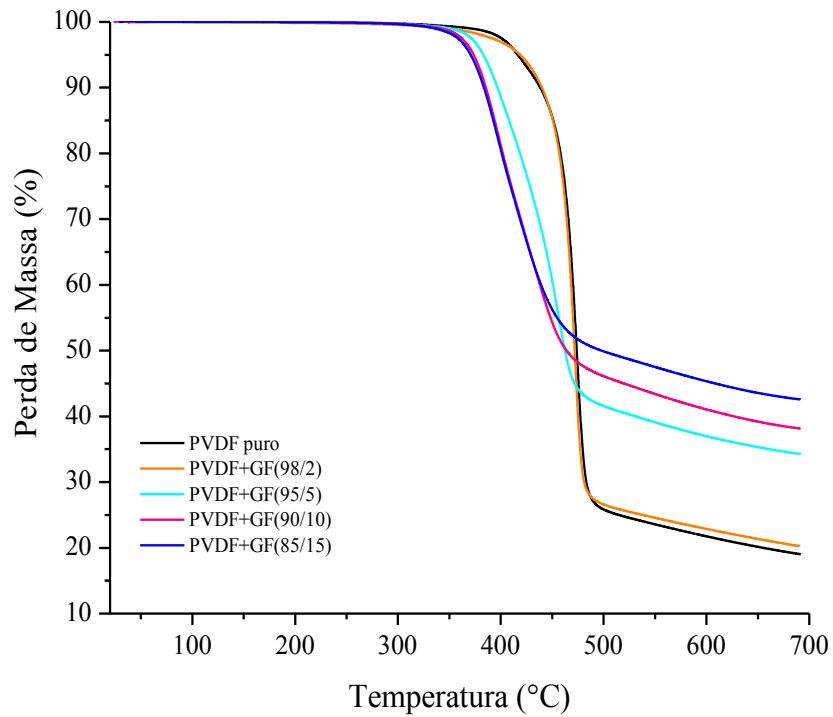
Além disso, percebe-se uma redução significativa da intensidade do pico e um alargamento na base desses compósitos contendo maiores concentrações de grafite condutor. Este fato implica no aumento do teor de resíduo desses compósitos, o que segundo Nogueira (2012), ocorre devido à alta estabilidade térmica do grafite que não apresenta degradação na faixa de temperatura estudada. Já os compósitos carregados com PANi (Figuras 22 e 23), apresentaram três estágios de perda de massa. O primeiro em torno de 100 °C referente à perda de água. O segundo em torno de 200- 350 °C referente à degradação térmica da cadeia principal da PANi. O terceiro estágio ocorre em torno de 400- 500°C, sendo atribuído a degradação do PVDF [SOARES, 2016; LANGIANO, 2007].



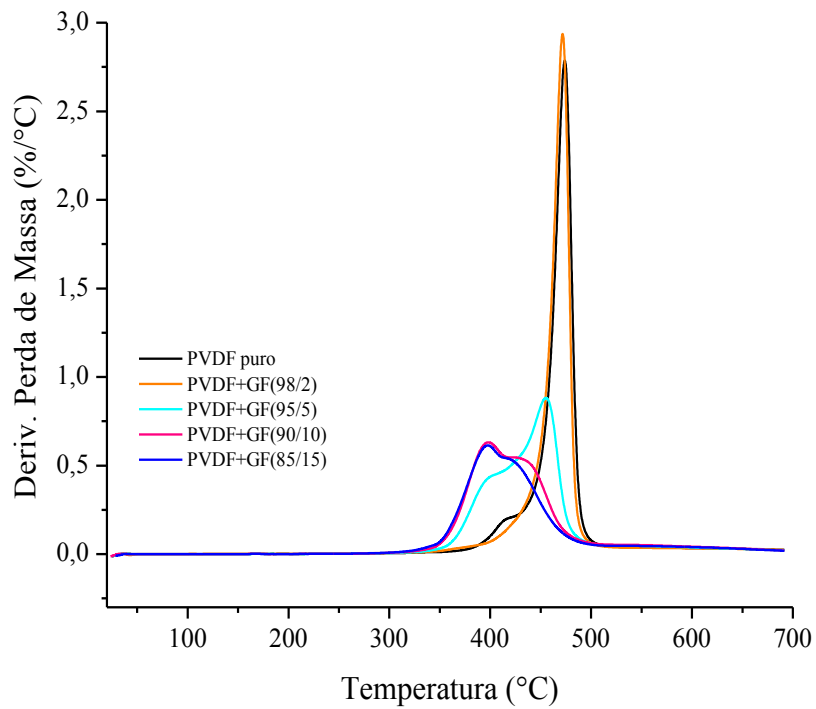
**Figura 18.** Curvas de TGA obtidas para os compósitos carregados com negro de fumo.



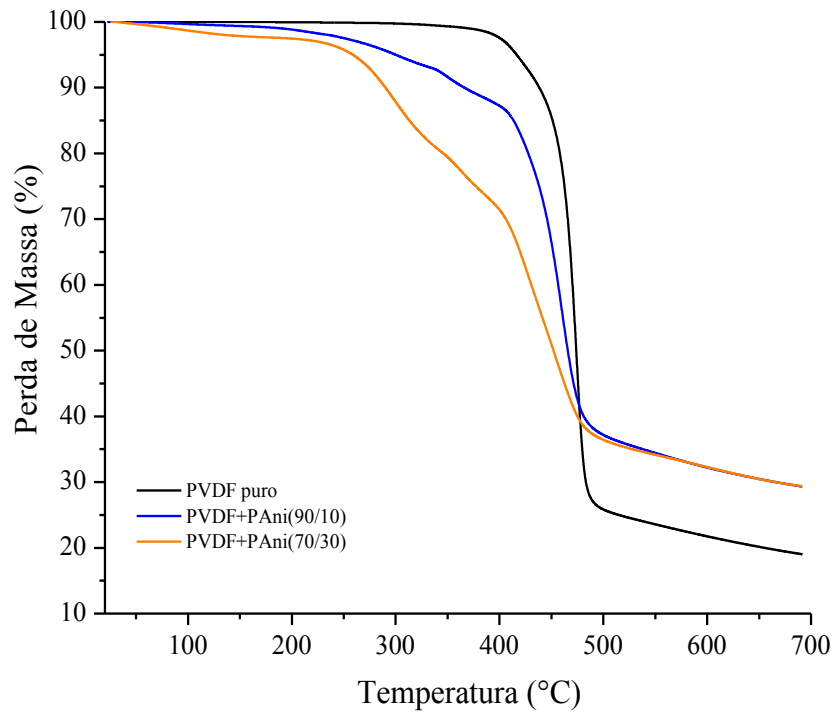
**Figura 19.** Derivada da perda de massa dos compósitos carregados com negro de fumo.



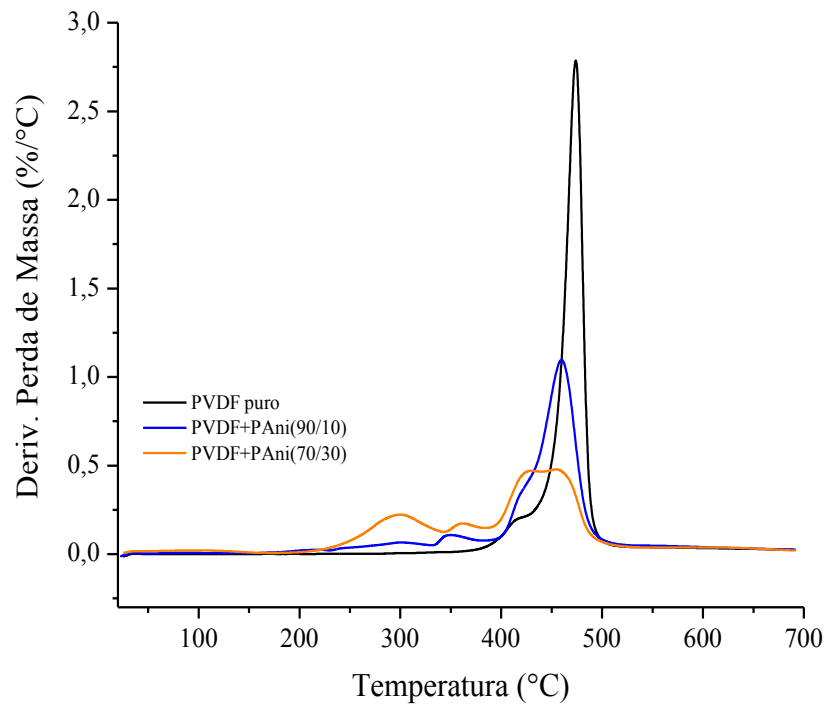
**Figura 20.** Curvas de TGA obtidas para os compósitos carregados com grafite.



**Figura 21.** Derivada da perda de massa dos compósitos carregados com grafite.



**Figura 22.** Curvas de TGA obtidas para os compósitos carregados com polianilina.



**Figura 23.** Derivada da perda de massa dos compósitos carregados com polianilina.

**Tabela 3.** Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{final}$ ,  $T_{máx}$  e resíduo remanescente do PVDF puro e seus respectivos compósitos.

Amostras	$T_{onset}(^{\circ}C)$	$T_{final}(^{\circ}C)$	$T_{máx}(^{\circ}C)$	Resíduo (%)
PVDF puro	457	490	474	19
PVDF+NF(98/2)	454	483	472	23
PVDF+NF(97/3)	450	483	475	24
PVDF+NF(96/4)	444	484	477	23
PVDF+NF(95/5)	428	493	481	22
PVDF+NF(92.5/7.5)	427	492	478	28
PVDF+GF(98/2)	455	488	472	20
PVDF+GF(95/5)	406	480	455	34
PVDF+GF(90/10)	371	460	398	38
PVDF+GF(85/15)	368	458	397	42
PVDF+PA <sub>ni</sub> (90/10)	422	472	459	29
PVDF+PA <sub>ni</sub> (70/30)	358	457	454	29

\* A determinação da  $T_{onset}$  e  $T_{final}$  foi feita pelo método da tangente.

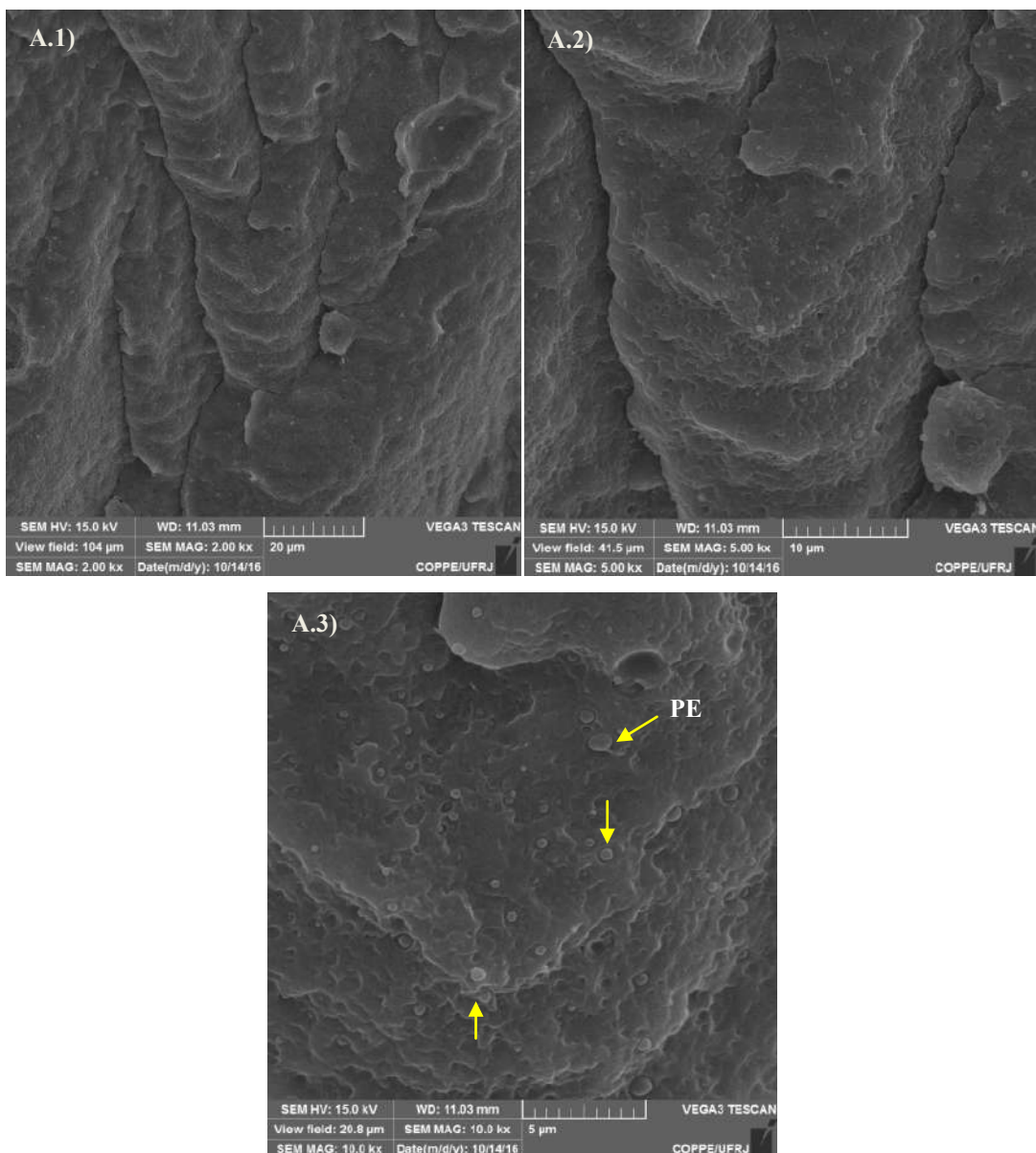
\* Os teores de resíduo das amostras foram considerados nas temperaturas finais destacadas na tabela.

#### 4.5. Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV)

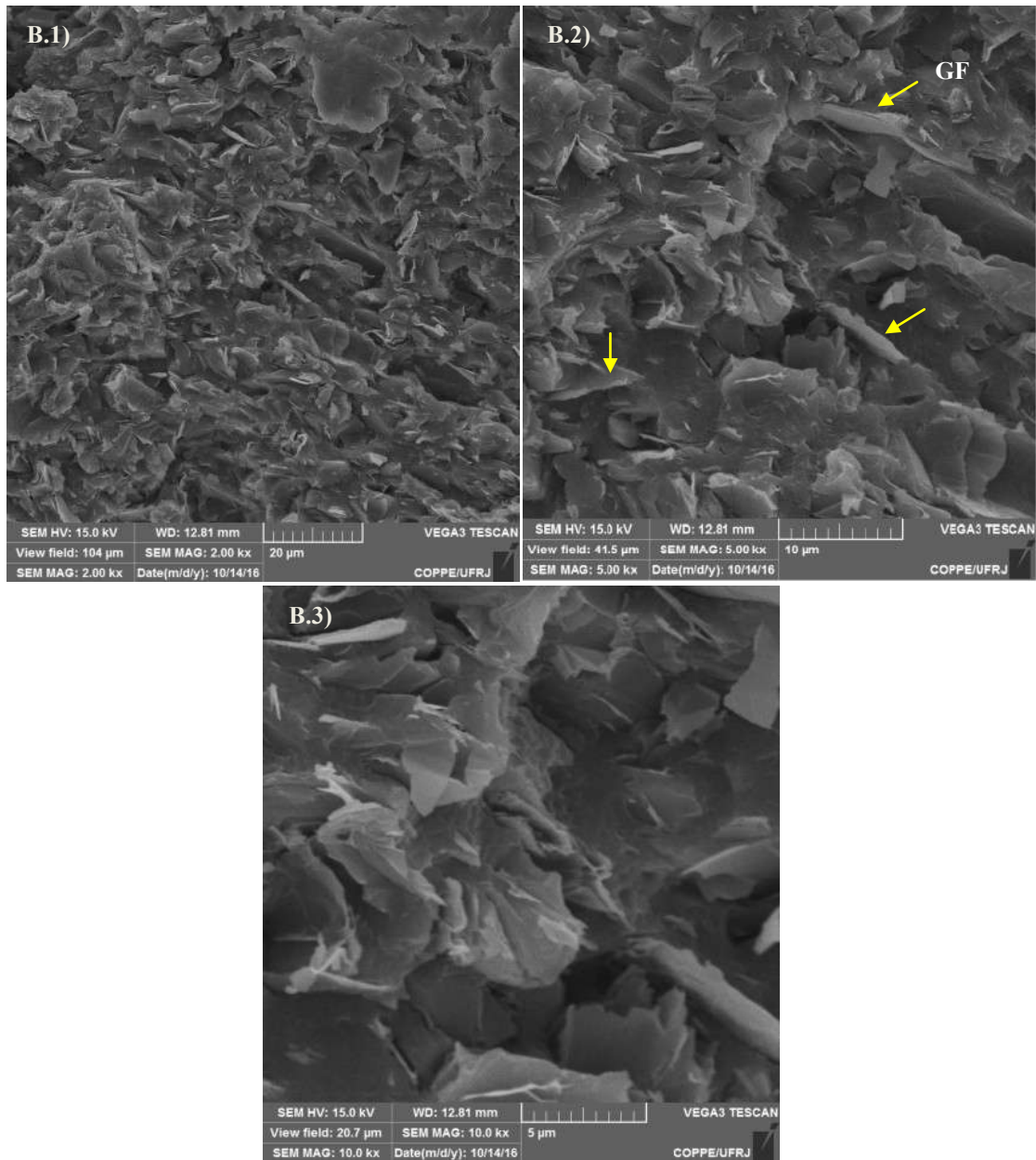
A fim de avaliar as morfologias dos compósitos, bem como a do PVDF puro, as micrografias foram obtidas por MEV, sendo apresentadas na Figura 24-28.

As micrografias obtidas revelaram que a morfologia do PVDF puro foi modificada com a inserção das cargas GF, PA<sub>ni</sub> e NF. É possível observar na Figura 24 (A.3) que existem pequenas esferas distribuídas na matriz do polímero, as quais podem ser atribuídas à presença de polietileno (PE) especificamente neste grade de PVDF. Além disso, é possível também observar na Figura 25 (B.2) as lâminas de GF distribuídas e dispersas homogeneamente em toda matriz do polímero. Uma morfologia semelhante a esta foi obtida por LI *et al.*, (2010). A morfologia do compósito carregado com PA<sub>ni</sub> apresentado na Figura 26 (C.1) mostrou aglomerados da carga na matriz de PVDF, não apresentando uma boa dispersão desta, o que explica os resultados de condutividade AC obtido para este compósito. Vale ressaltar, que os compósitos carregados com PA<sub>ni</sub> demonstraram os piores valores de condutividade elétrica comparados aos carregados com GF e NF, embora tenha sido o compósito com a maior

concentração de carga (30% em massa). Já as micrografias dos compósitos carregados com NF (5% e 7,5% em massa) mostrados nas Figuras 27 e 28 (D e E, respectivamente) apresentaram a melhor dispersão e distribuição da carga na matriz do PVDF confirmando os resultados obtidos por condutividade AC, os quais demonstraram o melhor resultado com a menor concentração de carga. O compósito com 7,5% (em massa) demonstra alguns aglomerados de NF (Figura 28 E.3) que facilitam a observação desta carga, uma vez que, esta possui tamanho em escala nanométrica e a incorporação pela matriz foi eficiente, o que dificulta a visualização mesmo com aumento de 10000x.

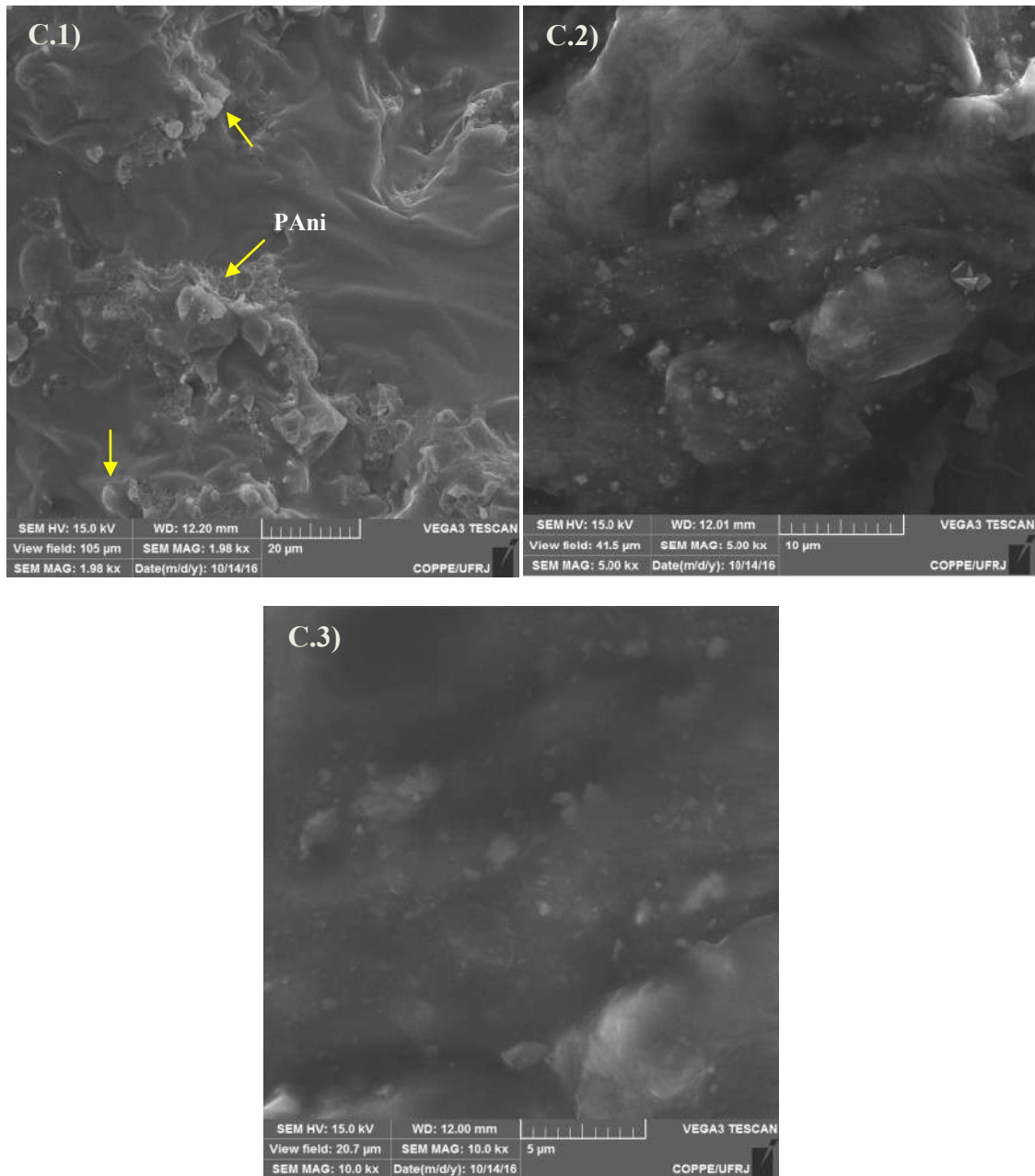


**Figura 24.** MEV do PVDF puro. As micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (A.1, A.2 e A.3), respectivamente. *As setas indicam a presença de PE.*

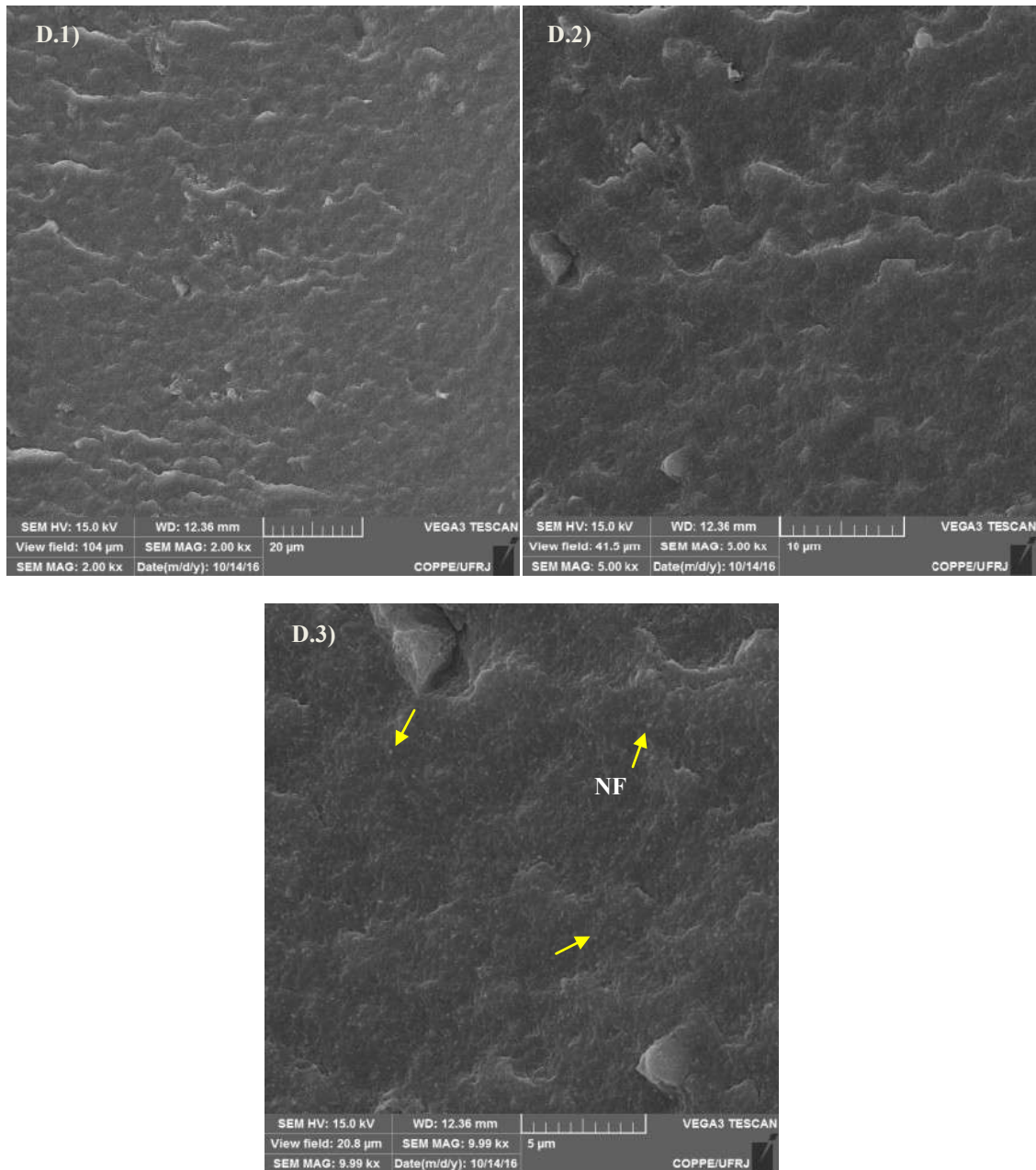


**Figura 25.** MEV do compósito PVDF+GF (85/15). As micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (**B.1**, **B.2** e **B.3**), respectivamente. *As setas indicam a presença de grafite.*

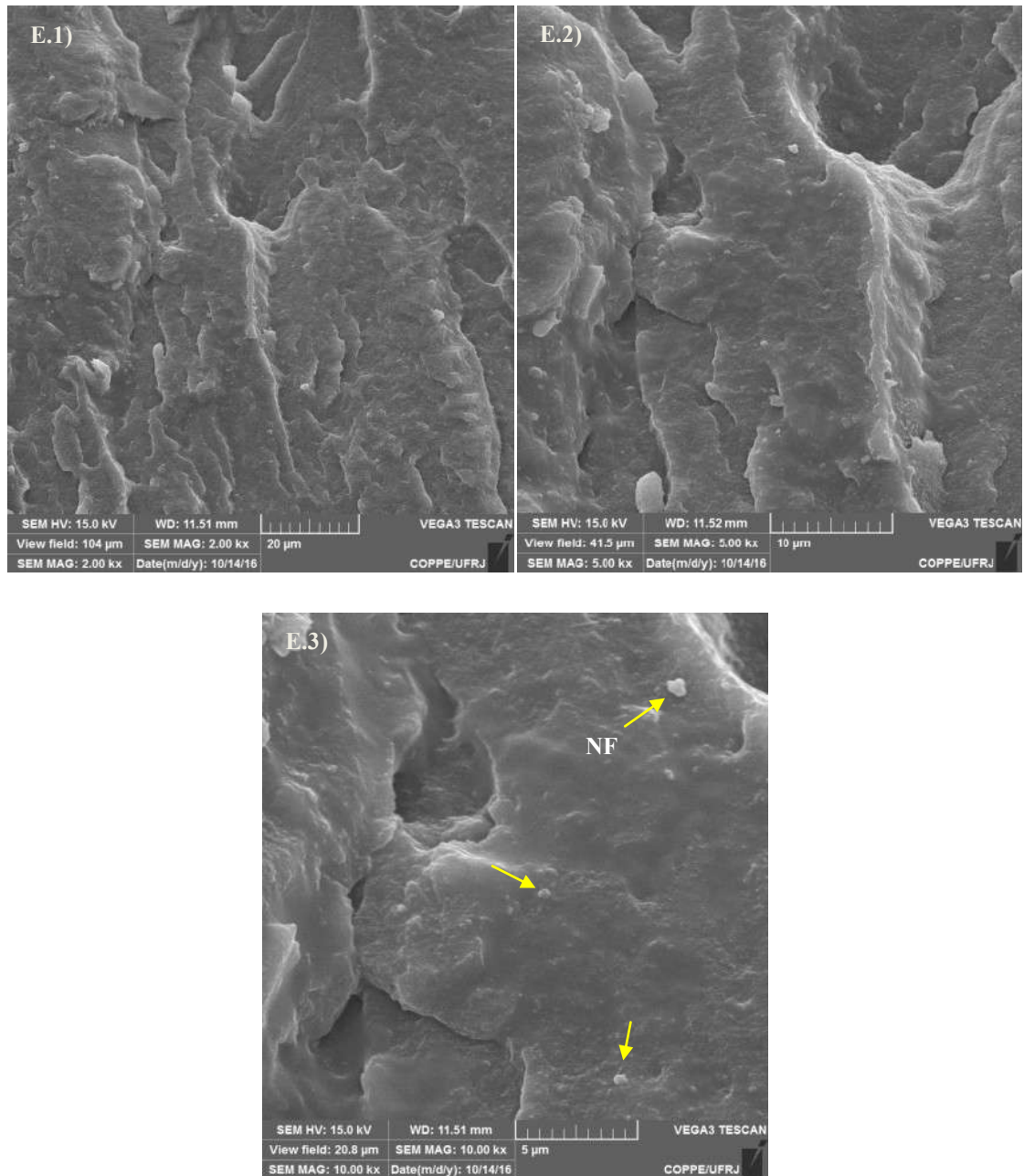




**Figura 26.** MEV do compósito PVDF+PAni (70/30). As micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (C.1, C.2 e C.3), respectivamente. *As setas indicam a presença de polianilina.*



**Figura 27.** MEV do compósito PVDF+NF (95/5). Todas as micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (**D.1**, **D.2** e **D.3**), respectivamente. *As setas indicam a presença de negro de fumo.*

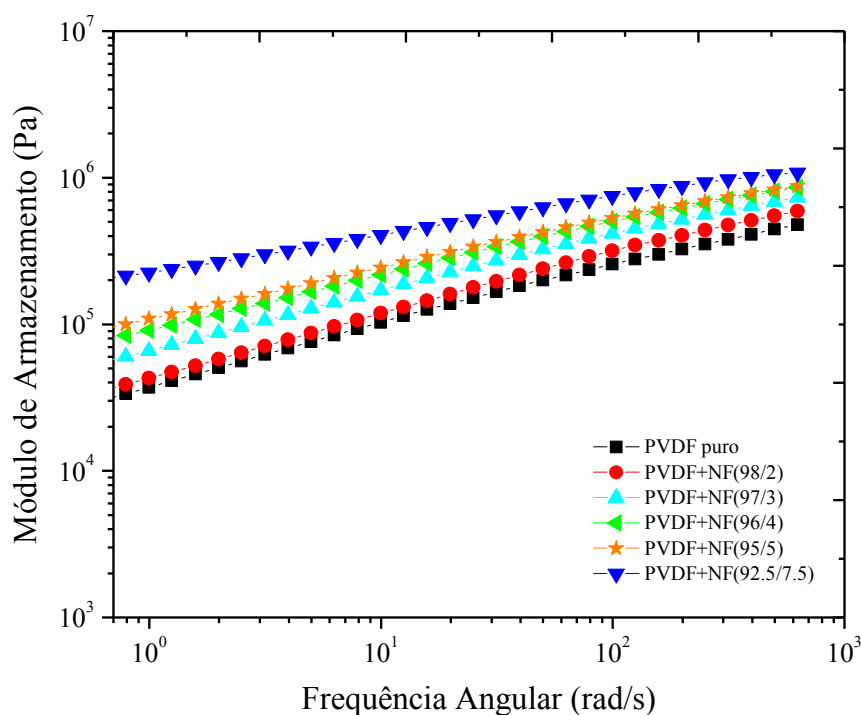


**Figura 28.** MEV do compósito PVDF+NF (92.5/7.5). Todas as micrografias possuem aumento de 2000x, 5000x e 10000x (E.1, E.2 e E.3), respectivamente. *As setas indicam a presença de negro de fumo.*

#### 4.6. Análises Reológicas

De acordo com Kasgoz *et al*, (2014) uma grande quantidade de carga pode afetar grandemente a viscosidade de fusão dos polímeros e influenciar nas condições de processamento. Contudo, medidas de reologia por fusão são importantes para entender os efeitos do tipo e da quantidade de carga adicionada às condições de processamento.

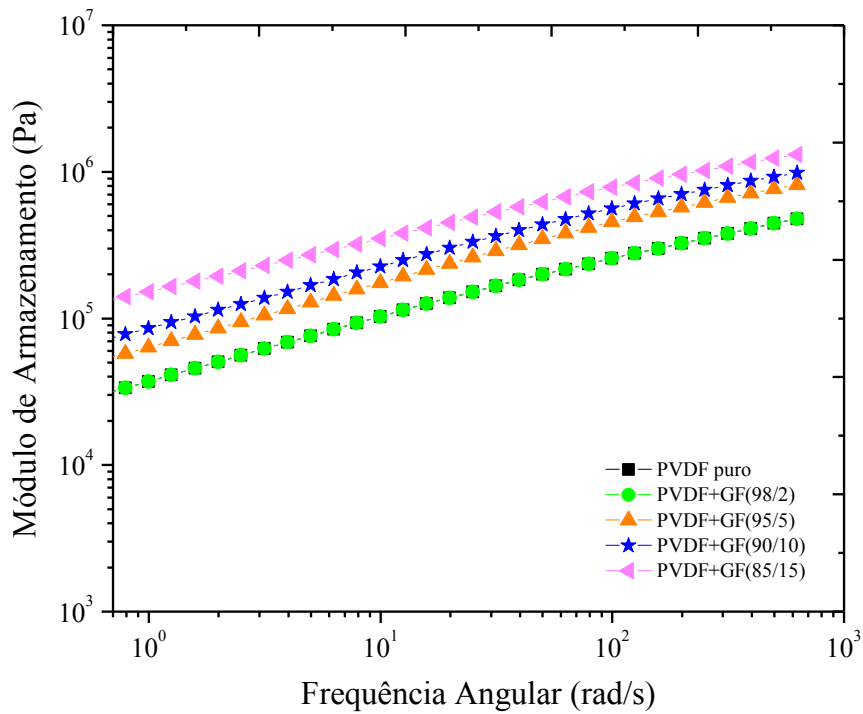
Além disso, o comportamento reológico de compósitos poliméricos pode ser usado para estimar propriedades físicas e microestruturais destes materiais. As propriedades reológicas dos compósitos foram estudadas a fim de se avaliar a influência das cargas condutoras. As Figuras 29-31 apresentam o módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência e nas Figuras 32-34 estão apresentadas as curvas de viscosidade complexa ( $\eta$ ) em função da frequência. Inicialmente foram realizadas varreduras de deformação dos compósitos em diferentes concentrações de carga para garantir que os resultados de viscosidade fossem obtidos dentro da faixa de viscoelasticidade linear. Em todas as análises verificou-se que a deformação de 0,1 não promovia nenhuma destruição da estrutura molecular.



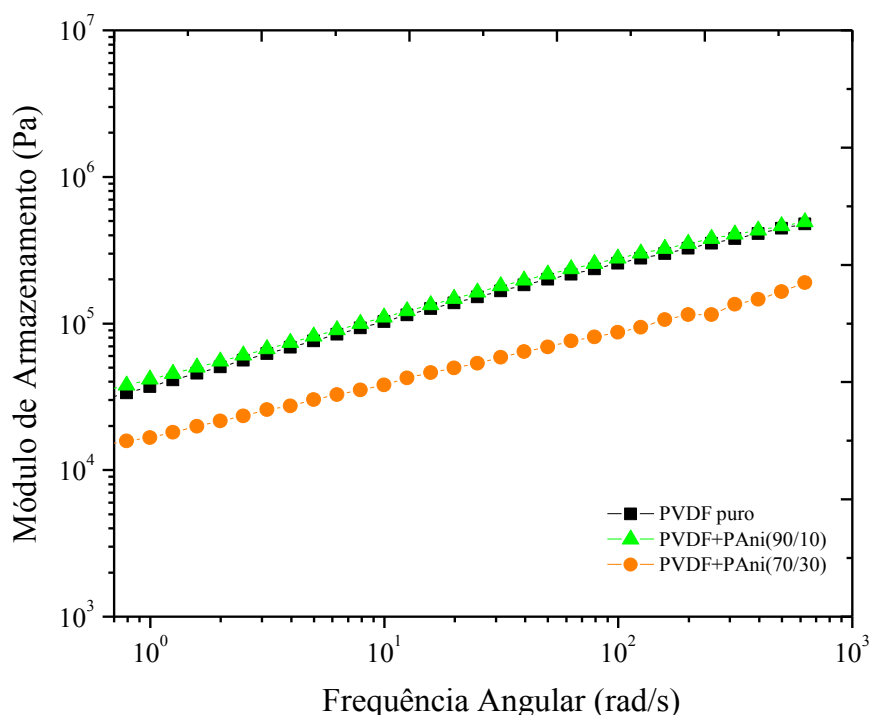
**Figura 29.** Módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos carregados com negro de fumo.

É claramente observado pelas Figuras 29-31 que os valores de  $G'$  dos compósitos aumentam com o aumento da concentração de carga condutora adicionada, sendo este efeito um pouco mais pronunciado em regiões de baixa frequência. Entretanto, não se observa um comportamento de independência da frequência de nenhum compósito (como ocorrido na análise de condutividade AC). Este comportamento é chamado de *pseudo solid-like* (falso comportamento de sólido) e

indica a formação de uma rede contínua com fortes interações físicas entre as cargas promovendo o fenômeno da percolação reológica, similarmente à percolação elétrica discutida anteriormente [KOTA *et al*, 2007; KASGOZ *et al*, 2014]. Entretanto, o compósito carregado com 30% (em massa) de PANi apresentou um comportamento ao contrário dos demais, com uma diminuição clara no  $G'$ , o que pode indicar uma incompatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, uma vez que, por possuir uma estrutura química mais rígida que a do PVDF, devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal [LANGIANO, 2007] (veja Figura 8), seria esperado o aumento do  $G'$ .

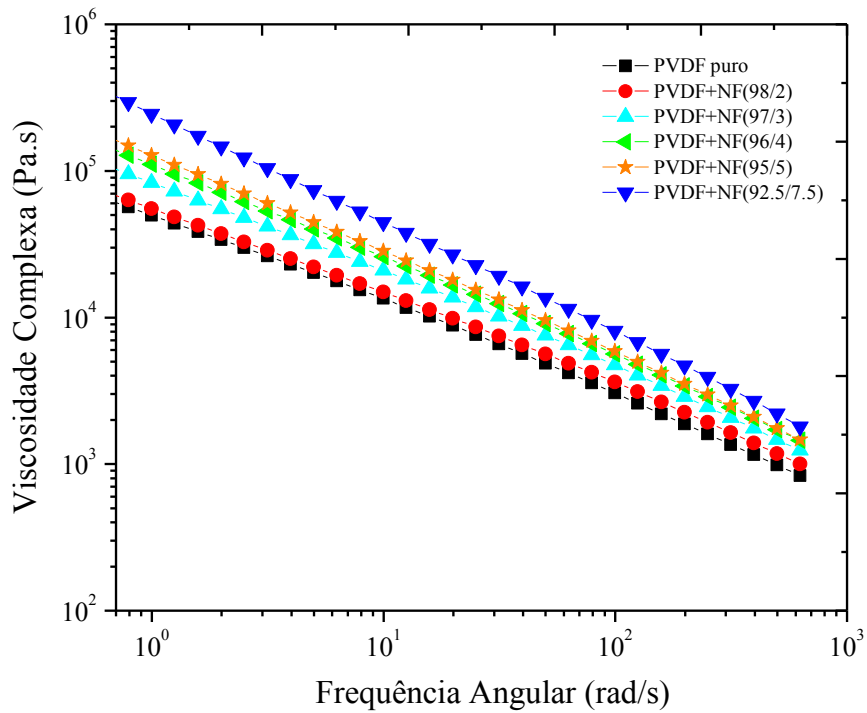


**Figura 30.** Módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos carregados com grafite.

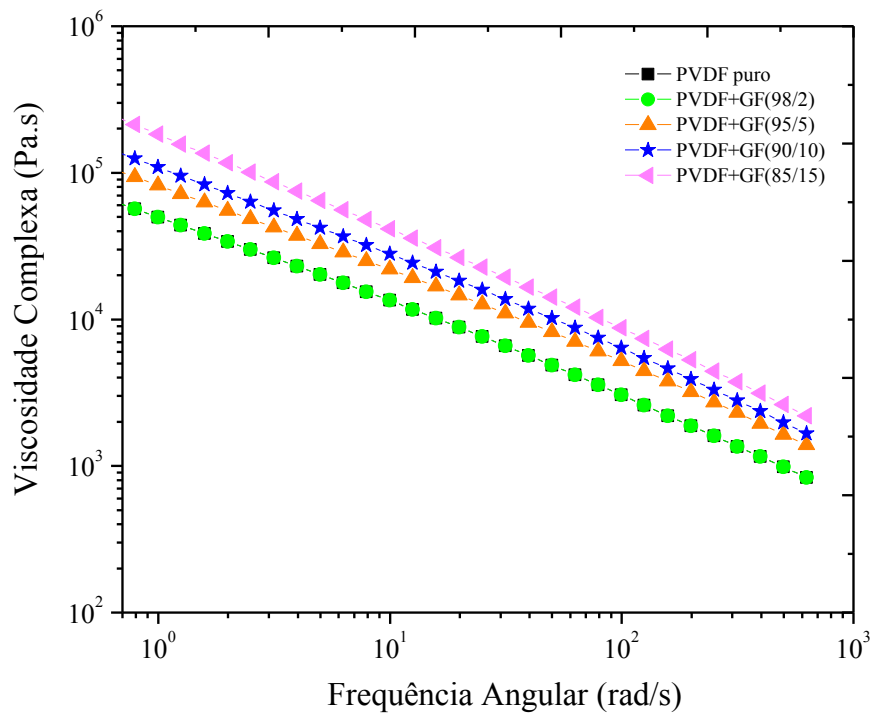


**Figura 31.** Módulo de armazenamento em função da frequência para os compósitos carregados com polianilina.

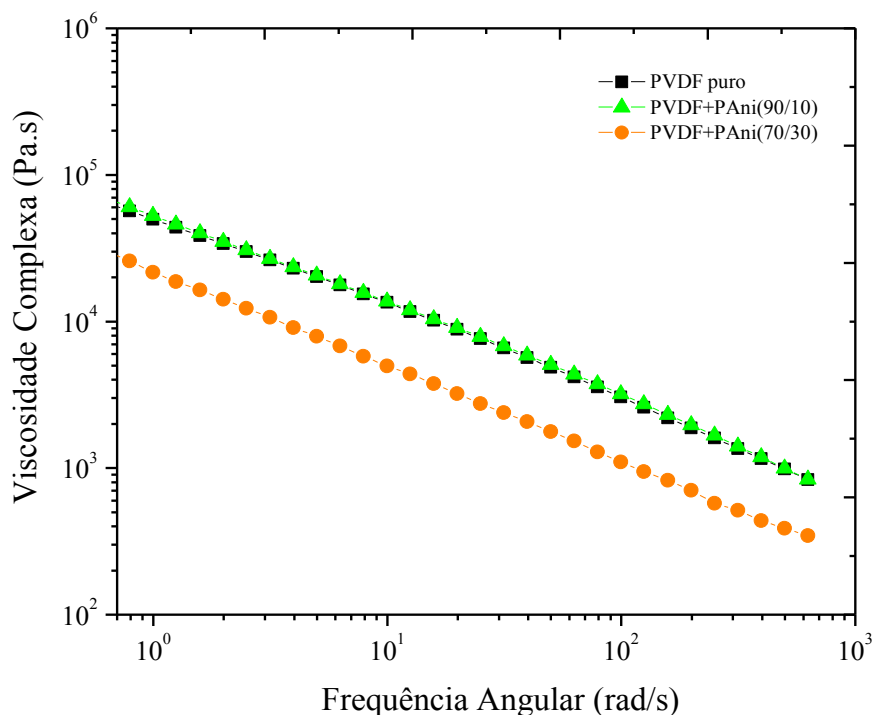
Nas Figuras 32-34 podem ser observados que a  $\eta$  aumenta com aumento da concentração de carga, bem como discutido anteriormente para o  $G'$ . Em comparação com uma mesma concentração de carga (5% em massa), o NF apresenta uma viscosidade maior do que a do grafite. Isso pode ser devido ao fato da maior área superficial e estrutura agregada das partículas de NF [KASGOZ *et al*, 2014]. A única exceção ocorre para o compósito PVDF+PAni (70/30) que apresentou um decréscimo no valor da viscosidade quando comparado ao polímero puro, o que pode ser devido a presença do agente dopante (ácido dodecilbenzeno sulfônico), o qual pode atuar como plastificante diminuindo as forças intermoleculares e reduzindo a viscosidade do material [SOARES, 2016]. Por conseguinte, é possível notar que a  $\eta$  de todas as amostras diminuiu com aumento da frequência, o que caracteriza um comportamento “shear-thinning” ou afinamento por cisalhamento indicando a natureza pseudoplástica dos compósitos e do PVDF puro [MOUD *et al*, 2015].



**Figura 32.** Viscosidade complexa em função da frequência dos compósitos carregados com negro de fumo.



**Figura 33.** Viscosidade complexa em função da frequência dos compósitos carregados com grafite.



**Figura 34.** Viscosidade complexa em função da frequência dos compósitos carregados com polianilina.

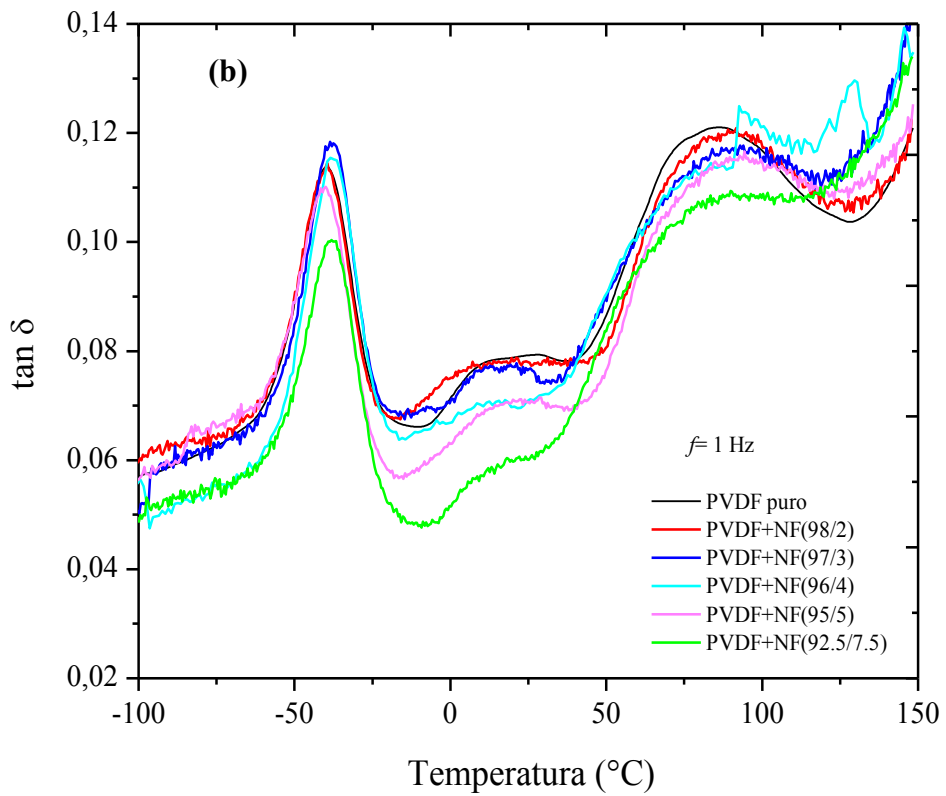
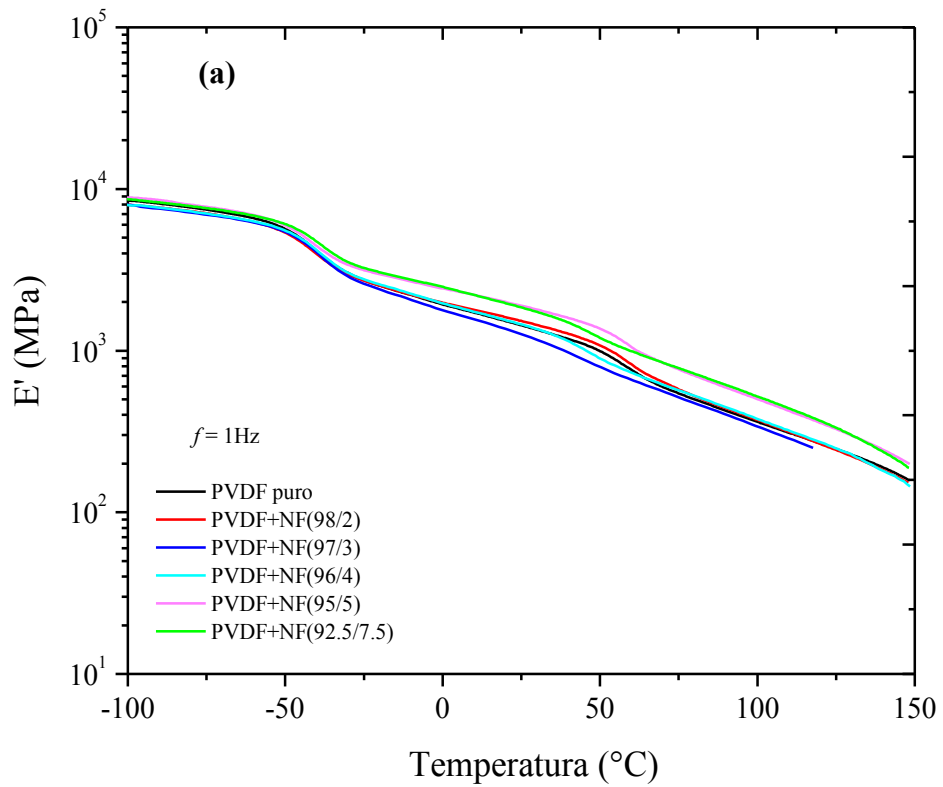
#### 4.7. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise de DMA foi realizada a fim de avaliar variações nos processos de relaxação do PVDF puro e dos compósitos carregados com NF, GF e PAni. A dependência do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da  $\text{Tan } \delta$  com a temperatura para o polímero puro e os compósitos correspondentes são ilustrados nas Figuras 35-37.

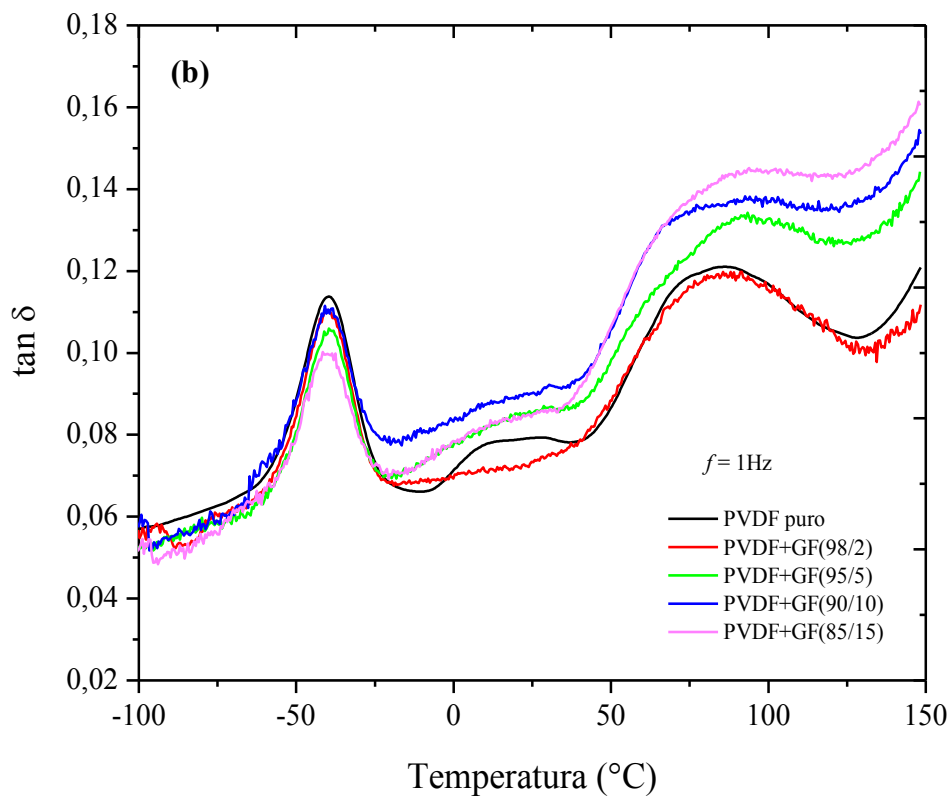
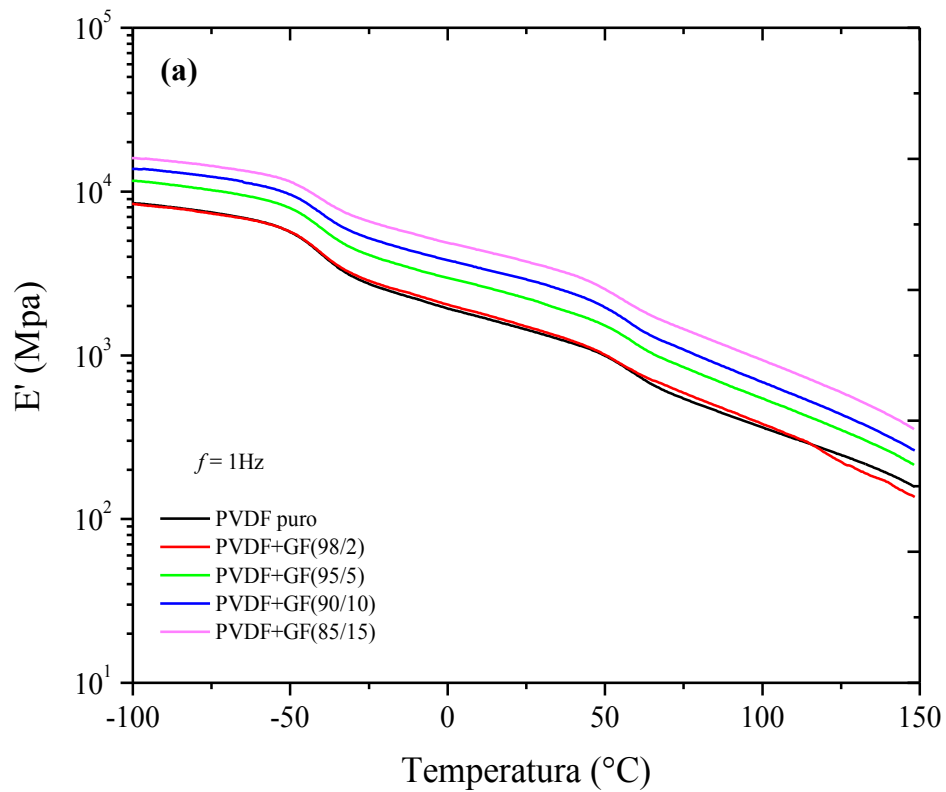
É possível observar em todos os casos que o  $E'$  decresce com o aumento da temperatura. A diferença entre o módulo final e inicial do PVDF puro e dos compósitos é de aproximadamente duas ordens de grandeza. O decréscimo no  $E'$  se torna mais pronunciado na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) devido, à movimentação de segmentos de cadeias da região amorfa do PVDF, como está evidenciado nas Figuras 35 (a), 36 (a) e 37 (a), onde se percebe uma transição em torno de -50 a -30 °C relativa à  $T_g$  do polímero. Essa temperatura é um bom indicador para revelar as interações entre a matriz polimérica e as cargas condutoras [LI *et al*, 2010]. Além disso, é notória uma segunda transição em 40°C devido a movimentos de segmentos moleculares amorfos ancorados entre as lamelas da fase cristalina do PVDF. De maneira geral, as cargas não atuaram como reforço na matriz de PVDF, uma vez que não foi observado, nenhum



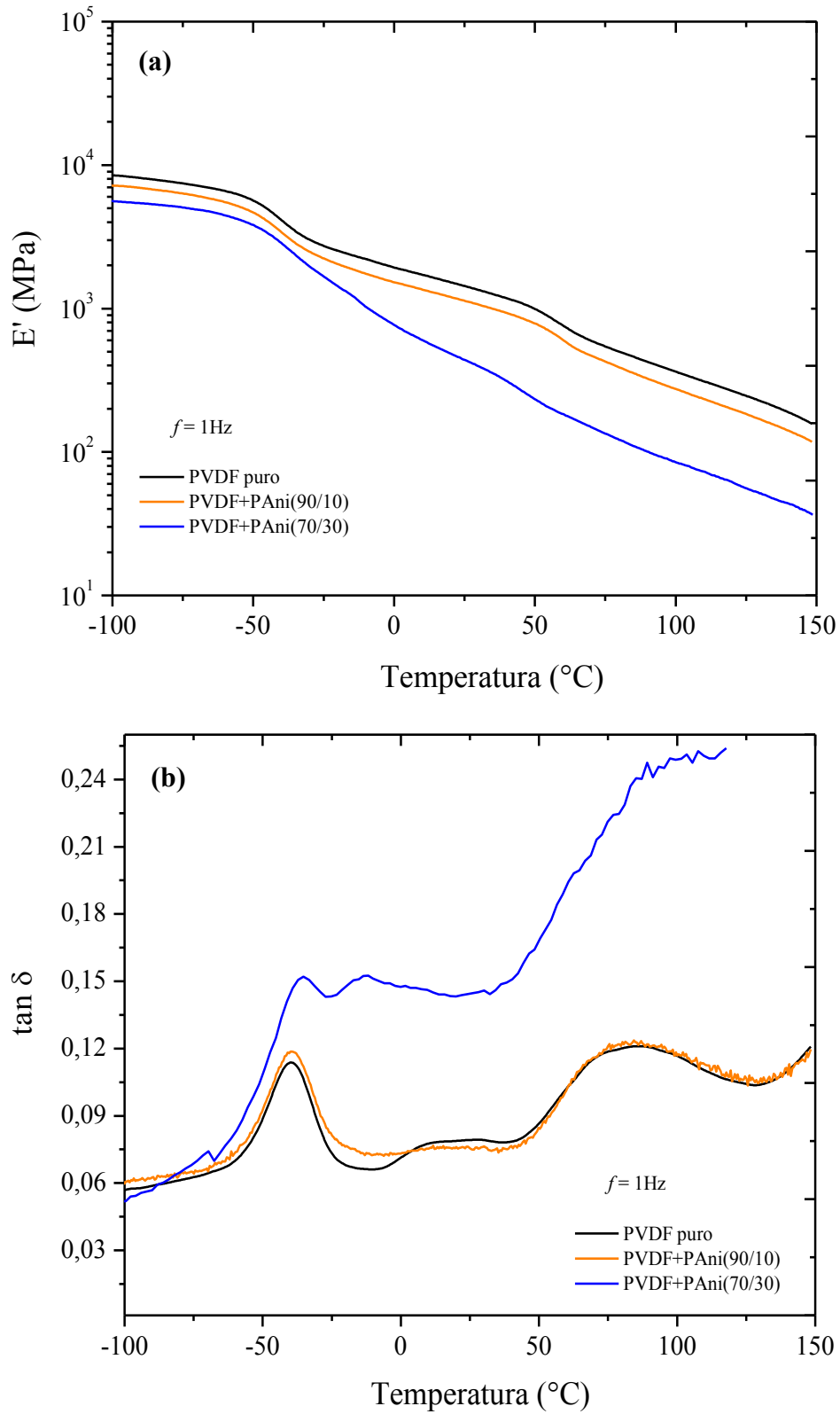
aumento significativo no  $E'$  dos compósitos na região vítrea (abaixo da  $T_g$ ) e na região borrachosa (acima da  $T_g$ ). Entretanto, o GF foi o que promoveu, ainda que pequeno, um aumento gradativo no  $E'$  com aumento da concentração de carga condutora adicionada. Nas Figuras 35 **(b)**, 36 **(b)** e 37 **(b)** as curvas da tangente de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) exibem um pico distinto de relaxação, com um ponto máximo aparente, o qual foi considerado a  $T_g$  dos compósitos e do polímero puro. Com exceção do compósito carregado com 30% de PANi que apresentou  $T_g$  em  $-35^\circ\text{C}$ , os demais compósitos tiveram as medidas de  $T_g$  em torno de  $-40^\circ\text{C}$ , temperatura correspondente à  $T_g$  do PVDF puro [SILVA *et al*, 2016; THAKUR *et al*, 2012]. Por outro lado, o compósito PVDF+PANi (70/30) apresenta o comportamento mais discrepante quando comparado aos demais, com a maior diminuição no valor do  $E'$  acima da  $T_g$ . Isso pode ser devido a incompatibilidade entre PANi e o PVDF, o que dificulta a interação entre as fases, prejudicando a rigidez do material, pela diminuição das forças de interações intermoleculares. Da mesma maneira que a falta de interação entre matriz e fase dispersa (PVDF e PANi) facilita a mobilidade das cadeias resultando na diminuição da  $T_g$  do compósito. Além disso, deve-se considerar o efeito plastificante do agente dopante da PANi, que no compósito contendo 30% (em massa) dessa carga teve ação mais significativa na redução das propriedades mecânicas.



**Figura 35.** Módulo de armazenamento (a) e  $\tan \delta$  (b) para os compósitos carregados com negro de fumo.



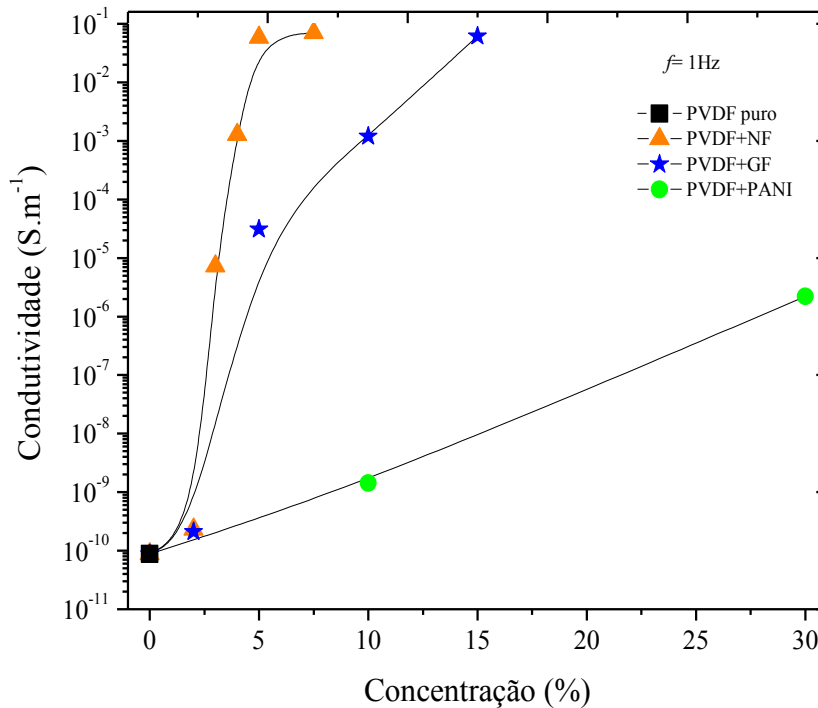
**Figura 36.** Módulo de armazenamento **(a)** e  $\tan \delta$  **(b)** para os compósitos carregados com grafite.



**Figura 37.** Módulo de armazenamento **(a)** e  $\tan \delta$  **(b)** para os compósitos carregados com polianilina.

#### 4.8. Condutividade Elétrica (AC)

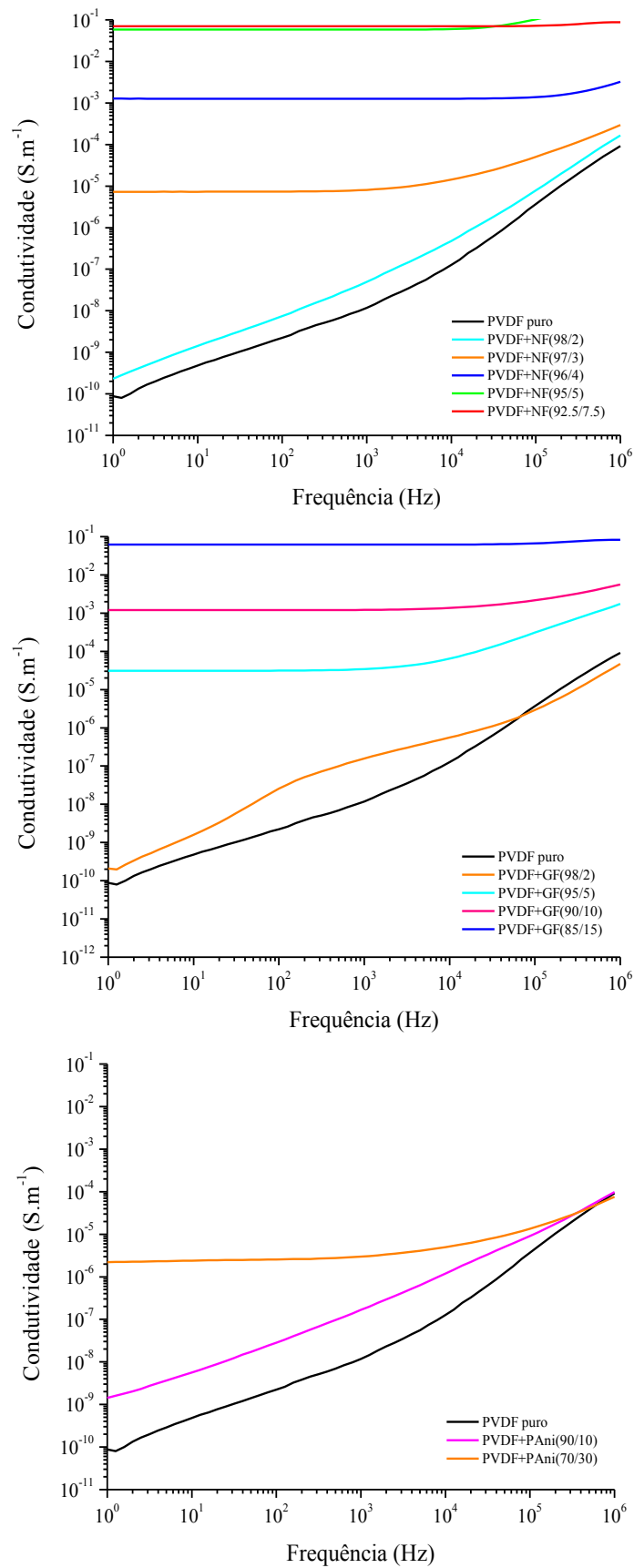
As Figuras 38 e 39 fornecem, respectivamente, os valores de condutividade (AC) em função da concentração, considerando o tipo de carga condutora inserida na matriz do polímero, e em função da frequência para a matriz de PVDF e seus respectivos compósitos.



**Figura 38.** Valores de condutividade elétrica (AC) em função da concentração das cargas NF, GF e PANi adicionadas à matriz de PVDF.

O gráfico da Figura 38 revela que com a inserção de 3% e 5% (em massa) de NF e GF respectivamente, ocorreu uma drástica mudança no comportamento elétrico dos compósitos, com um aumento superior a quatro ordens de grandeza na condutividade AC. Este resultado sugere que o limiar de percolação elétrico foi alcançado para essas concentrações. Sendo este, o fator crítico acima do qual é formada uma rede contínua conectada para o transporte de elétrons em toda a matriz [ESWARAIAHV *et al.*, 2011]. O mesmo pode ser observado nos compósitos carregados com 30% (em massa) de PANi, onde foi observado um aumento de aproximadamente três ordens de grandeza na condutividade elétrica. Na Figura 39 foi observado o aumento da condutividade com aumento da concentração de todas as partículas condutoras utilizadas. Os compósitos

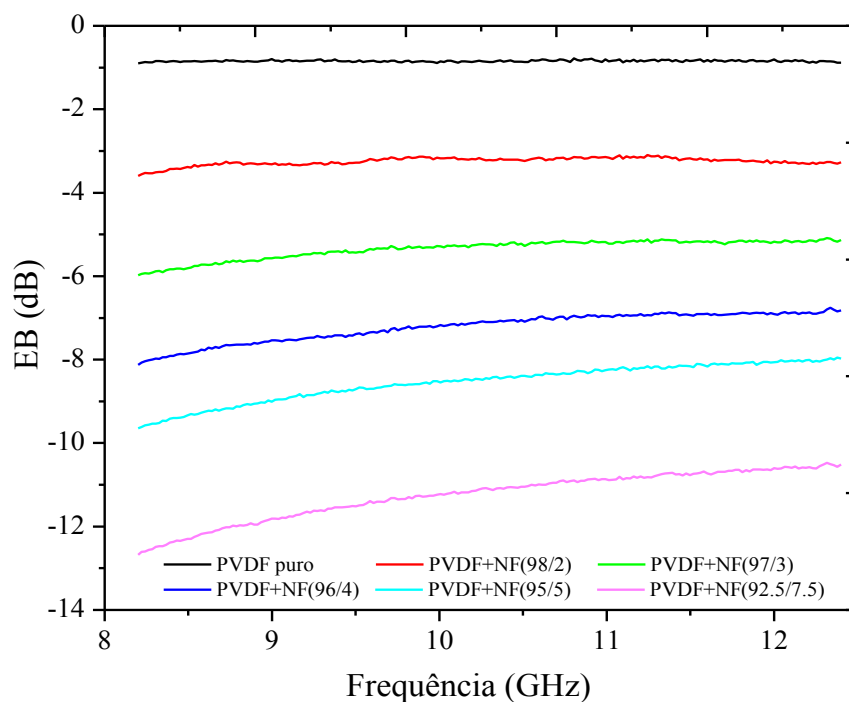
contendo negro de fumo e grafite apresentaram melhores resultados de condutividade quando comparados aos compósitos preparados com polianilina. Entretanto, a maior eficiência obtida, foi atribuída ao compósito contendo 5% (em massa) de negro de fumo em sua composição, o qual apresentou o maior valor de condutividade ( $\sim 10^{-1} \text{S.m}^{-1}$ ), com a menor concentração crítica de carga. Sendo a quantidade necessária de grafite para atingir esse mesmo resultado, três vezes maior. Além disso, compósitos abaixo da concentração crítica de carga e o polímero puro apresentam forte dependência com a frequência empregada, o que caracteriza um comportamento peculiar de material isolante [SOARES *et al.*, 2015; BAO *et al.*, 2011]. Em contra partida, os compósitos contendo 5%, 7,5% de negro de fumo e 15% de grafite não apresentam variação no comportamento ao longo da faixa de frequência analisada comportamento característico de material elétrico condutor [BATTISTI *et al.*, 2010]. Este comportamento dos compósitos pode ser explicado pela formação de clusters. De acordo com a teoria da percolação, espera-se que a variação da condutividade elétrica AC em função da frequência seja causada pela influência de grandes lacunas entre os clusters condutores. Logo, abaixo do limiar de percolação o sistema apresenta clusters de tamanho finito e exibe uma distribuição heterogênea de tamanhos, em regiões de baixa frequência. Isso resulta em longas distâncias para o transporte de carga e conseqüentemente em baixos valores de condutividade. O comportamento oposto pode ser visto para esses mesmos compósitos em regiões de alta frequência, onde valores maiores de condutividade são exibidos, devido aos portadores de carga migrarem para distâncias menores à medida que a frequência é aumentada devido à alternância de campo. Isso ocorre porque em maiores frequências, o efeito da polarização é acentuado pela maior mobilidade dos elétrons gerando o aumento da condutividade. Já acima do limiar de percolação um conjunto infinito de clusters abrange todo o sistema permitindo que o mecanismo de salto eletrônico seja mais homogêneo em toda a matriz do polímero, ou seja, uma estrutura de rede condutora interligada permite que a condutividade AC seja constante em toda faixa de frequência analisada [MAITI *et al.*, 2013].



**Figura 39.** Valores da Condutividade elétrica (AC) do PVDF puro e seus respectivos compósitos em função da frequência.

#### 4.9. Medidas de Blindagem de Interferência Eletromagnética

A eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) é a habilidade de um material em atenuar ondas eletromagnéticas, ou seja, é a capacidade do material em refletir e absorver essas ondas. Materiais que possuem baixa resistividade elétrica ou elevada permeabilidade magnética geralmente exibem uma boa EB. Para ser um material que apresente uma melhor EB, este deve ser minimamente capaz de refletir a onda eletromagnética incidente e atenuar a onda eletromagnética transmitida [SONG *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2014]. As Figuras 40-47 apresentam, respectivamente, os resultados de EB, refletividade e absorção em função da frequência para os compósitos carregados com NF, GF e PAni.

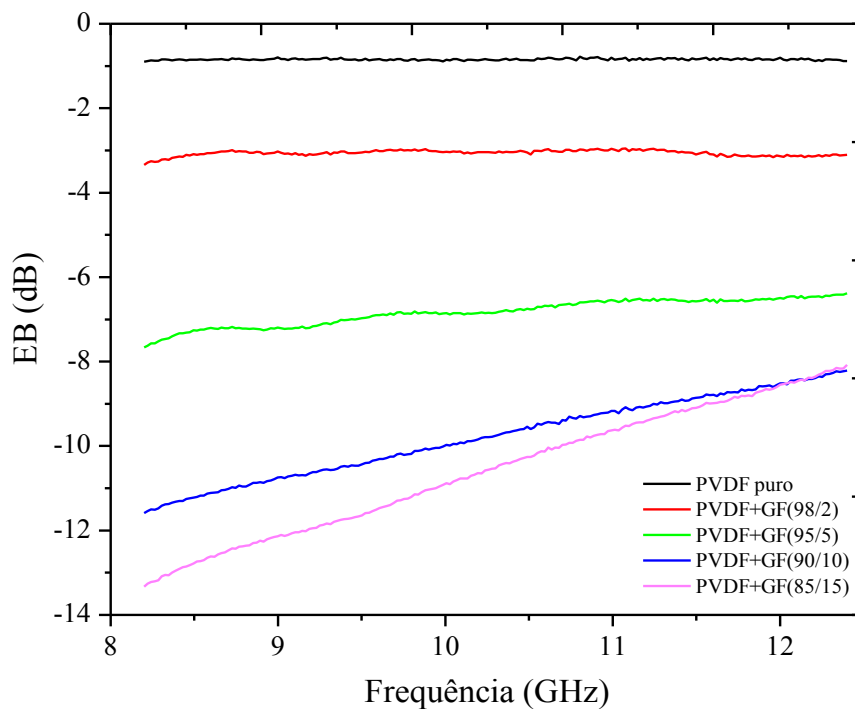


**Figura 40.** Resultados da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) para os compósitos carregados com negro de fumo.

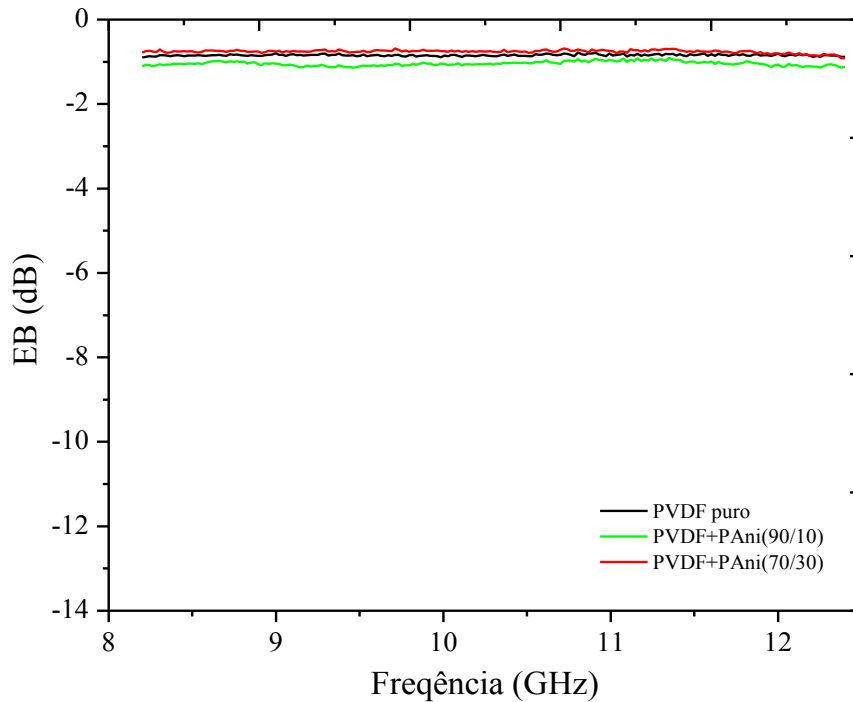
É bem evidente nas Figuras 40-42 que a EB aumenta com aumento da concentração de carga adicionada. Para o PVDF puro, o valor da EB é praticamente zero, uma vez que, possui natureza isolante e é transparente para as radiações eletromagnéticas, sendo toda energia praticamente transmitida. Com apenas 2% (em massa) de NF e GF adicionadas a matriz nota-se um aumento da EB próxima a -3 dB, o



que corresponde uma atenuação de energia de 50%. Estes valores são ainda mais expressivos para os compósitos contendo as maiores concentrações de cargas condutoras (7,5% de NF e 15% de GF), onde a EB alcança valores próximos a -13 dB com aproximadamente 95% de energia atenuada [SOARES, 2016; SOUTO *et al*, 2015; FAEZ *et al*, 2000]. Essa maior EB demonstrada por esses compósitos é devido à formação da rede condutora interligada, que promove maior número de interações dos aditivos com a radiação incidente resultando no bloqueio da interferência eletromagnética [SHARMA *et al*, 2014]. Em contra partida, os compósitos carregados com PANi apresentaram comportamento da EB semelhante ao do PVDF puro. Este resultado já era esperado, uma vez que, os compósitos carregados com PANi apresentaram valores de condutividade muito baixos. Esses resultados corroboram com o discutido para os resultados de condutividade elétrica (AC).



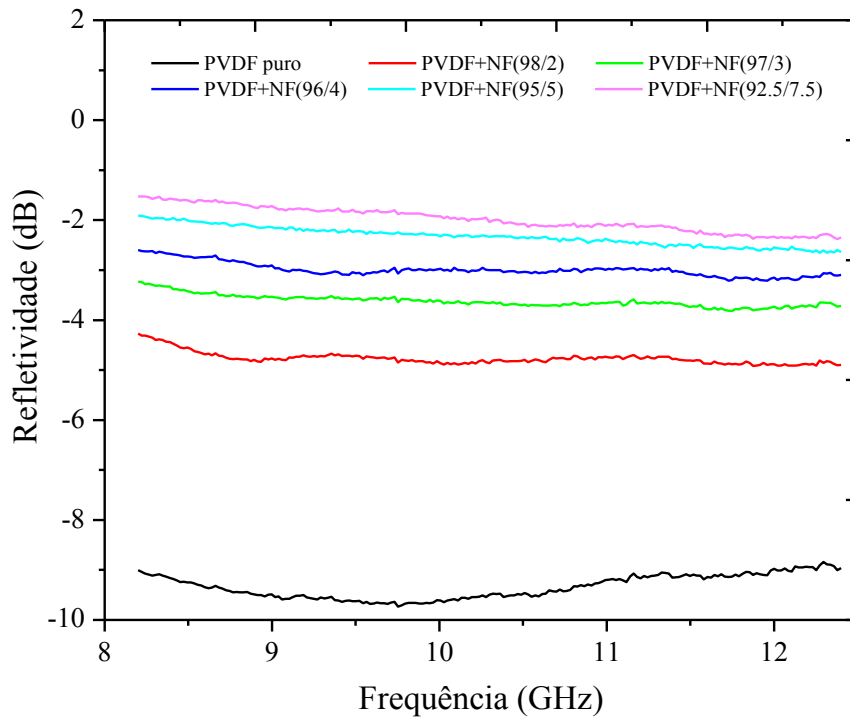
**Figura 41.** Resultados da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) para os compósitos carregados com grafite.



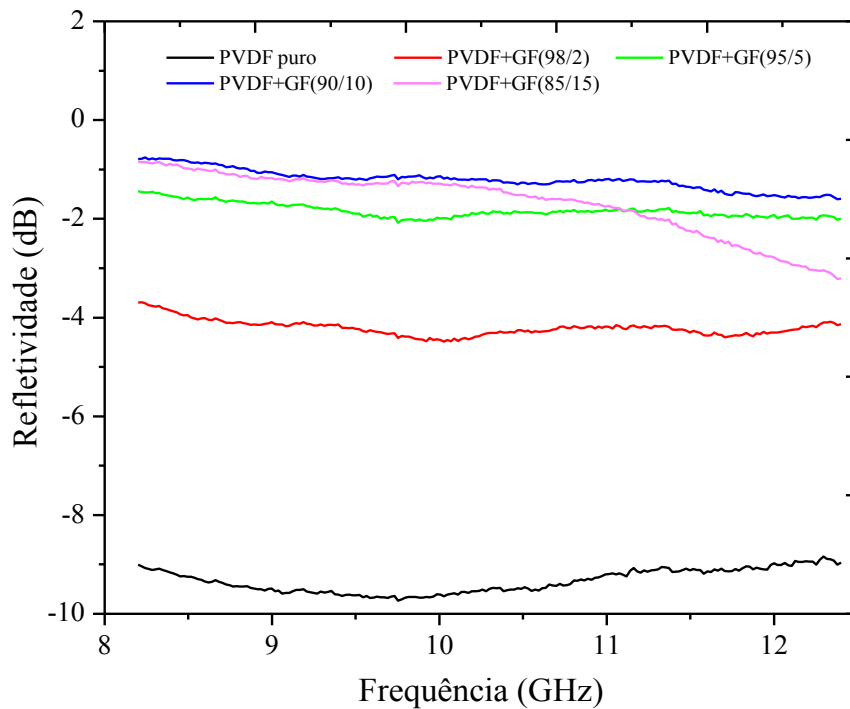
**Figura 42.** Resultados da eficiência de blindagem de interferência eletromagnética (EB) para os compósitos carregados com polianilina.

A partir da Figura 43 pode ser claramente visto que a refletividade dos compósitos carregados com NF e GF aumentam com o aumento da concentração de carga adicionada, como discutido anteriormente.

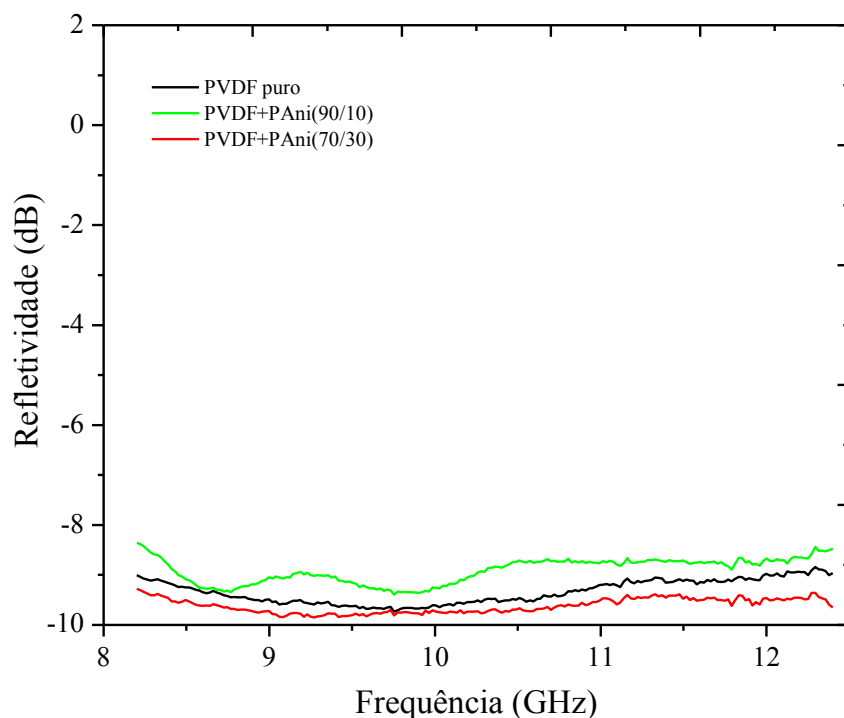
Para as maiores concentrações dessas cargas a refletividade alcança valores próximos a -1 dB, considerando que em 0 dB toda energia incidente no material seria refletida, este resultado sugere que para estes compósitos o mecanismo de EB ocorre por reflexão. De acordo com Sharma *et al*, (2014), para altas reflexões, como é o caso destes compósitos, é necessário que o material de blindagem possua transmissores de cargas móveis, que possam interagir com as ondas eletromagnéticas irradiadas. Portanto, quanto maior a condutividade elétrica do material menor a impedância, o que os torna bem sucedidos em refletir estas ondas, devido à incompatibilidade de impedância entre a onda eletromagnética incidente e o material de blindagem. Já os compósitos carregados com PAni, comparados aos demais, apresentam resultados de refletividade inferiores, sendo praticamente o mesmo valor de -9 dB observado para PVDF puro.



**Figura 43.** Resultados de refletividade dos compósitos carregados com negro de fumo.

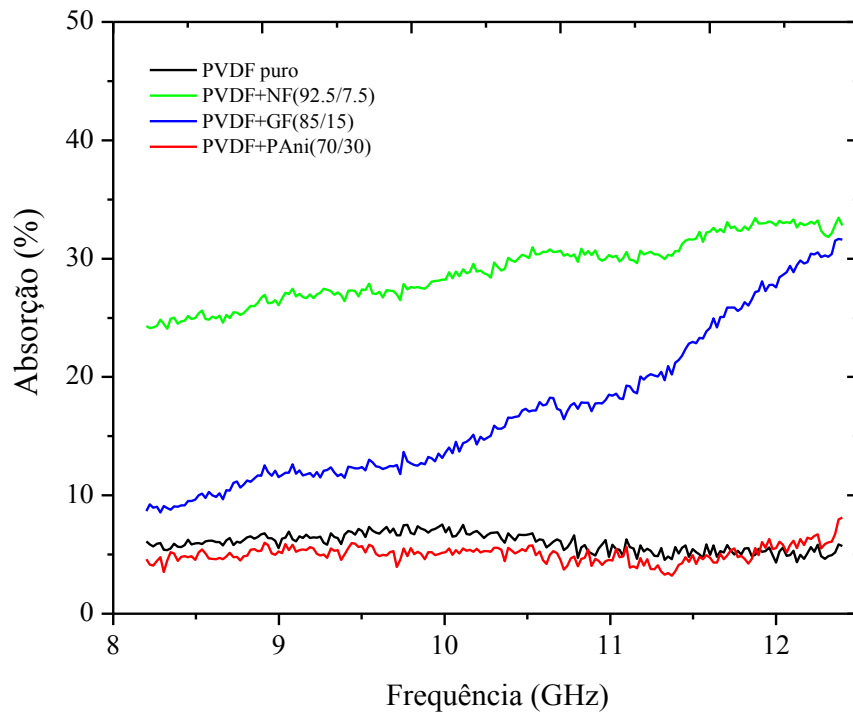


**Figura 44.** Resultados de refletividade dos compósitos carregados com negro de grafite.



**Figura 45.** Resultados de refletividade dos compósitos carregados com polianilina.

A Figura 46 mostra o percentual de absorção em função da frequência obtido para os compósitos contendo as maiores concentrações de carga (PVDF+NF (92.5/7.5); (PVDF+GF (85/15); PVDF+PAni (70/30)) e para o PVDF puro. É observado que o PVDF puro possui valor de absorção praticamente zero ao longo de toda faixa de frequência analisada o que reafirma a característica isolante discutida anteriormente, bem como o compósito carregado com PAni. Através deste resultado, pode-se afirmar que a energia incidente em ambos os materiais é quase toda transmitida. Por outro lado, os compósitos carregados com NF e GF demonstram uma absorção na frequência de 8-10 GHz de 25 % e 10 %, respectivamente. Em frequências maiores (10- 12 GHz) o percentual de absorção desses compósitos chega a 30 %. Esses resultados complementam os obtidos para refletividade sugerindo uma mudança no mecanismo de atenuação de energia, uma vez que, nessa faixa de maior frequência o compósito contendo GF apresenta maior absorção do que reflexão.



**Figura 46.** Percentual de absorção para os compósitos carregados com as maiores concentrações de negro de fumo, grafite e polianilina.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o resíduo de PVDF pode ser utilizado como matriz de compósitos condutores.

A análise de condutividade elétrica (AC) revelou que a inserção de partículas condutoras de negro de fumo, grafite e polianilina na matriz polimérica foi efetiva no aumento desta propriedade. Entretanto, não interferiram na cristalização do PVDF que manteve predominantemente a cristalização na fase  $\alpha$ . Esse fato nos permite sugerir que valores mais elevados de condutividade elétrica podem ser obtidos com a formação de fase  $\beta$  cristalina, já que esta apresenta propriedades piezoelétricas.

As transições térmicas avaliadas por DSC revelaram que não houve alteração das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ), corroborando os resultados obtidos por DRX. A estabilidade térmica dos compósitos foi verificada por TGA sendo observada uma diminuição desta estabilidade para todos os compósitos e principalmente para aqueles carregados com polianilina. Além disso, as cargas condutoras também foram responsáveis pela mudança na morfologia dos compósitos observadas por MEV.

As análises reológicas mostraram a dependência do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e da viscosidade complexa ( $\eta$ ) com a frequência aplicada, o que revela que o limite de percolação reológica não foi alcançado para nenhum dos compósitos avaliados. Além disso, constatou-se a natureza pseudoplástica do PVDF puro e dos compósitos pela diminuição da viscosidade complexa com aumento da frequência.

Por DMA verificou-se que as cargas não atuaram como reforço na matriz polimérica, pois não apresentaram aumento no módulo de armazenamento ( $E'$ ) em nenhuma das regiões analisadas (abaixo e acima da  $T_g$ ). A maior mudança obtida nesta propriedade foi no compósito PVDF+PAni (70/30) que apresentou o menor valor de  $E'$ , o que confirma a incompatibilidade entre a matriz e a fase dispersa.

Por fim os resultados da análise de blindagem de interferência eletromagnética revelaram que os compósitos carregados com negro de fumo e grafite são eficientes na blindagem por reflexão. Os compósitos carregados com PAni apresentaram comportamento semelhante ao do polímero puro com uma eficiência de blindagem (EB) praticamente zero comprovando a natureza isolante. Além disso, os resultados de absorção demonstraram que os compósitos carregados com negro de fumo absorvem mais do que aqueles carregados com grafite em frequências (8- 10 GHz). Os valores de

absorção para compósitos carregados com polianilina e para o polímero puro são praticamente zero afirmando que estes materiais transmitem toda energia incidente e não possuem eficiência como material de blindagem de interferência eletromagnética.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto que os compósitos apresentaram boas propriedades condutoras, sugere-se para o aprimoramento destes resultados e uma melhor investigação da influência dessas cargas condutoras nas propriedades dos compósitos as seguintes propostas:

- Análise de DRX e FTIR dos corpos-de-prova processados no misturador interno (Brabender) e posteriormente injetados, para avaliar a ocorrência da fase  $\beta$ .
- Inserir líquido iônico nas misturas com menores concentrações de carga e avaliar o efeito deste, nas propriedades elétricas, estruturais, mecânicas, térmicas, reológicas e de blindagem dos compósitos.
- Processamento dos componentes (PVDF e cargas condutoras) em extrusora para avaliar o método de mistura na dispersão e distribuição das partículas, bem como no limiar de percolação elétrico.
- Avaliar a formação de fase  $\beta$  cristalina no polímero por DRX e FTIR, devido a maior orientação das cadeias no processo de extrusão e maior taxa de resfriamento, bem como as propriedades mecânicas, reológicas e de blindagem e compará-los com os obtidos pelo processamento anterior.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. G. **Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Sob Carregamento Cíclico**. M.Sc. dissertação, Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

ALMACO, “Setor de Compósitos Cresce 5,2% no Primeiro Trimestre”, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 03, pp E3, 2013.

ALMIRÓN, C. J. **Estudo Preliminar Comparativo do Efeito da Espessura no Comportamento em Fadiga de Arames de Armadura em Tração de Risers Flexíveis**. M.Sc. dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2010.

ALVARES, D. A., **Estudo da Influência da Morfologia Sobre as Propriedades Elétricas da Blenda de PANI com EPDM Desvulcanizado por Microondas, Proveniente do Descarte da Indústria de Autopeças**, M.Sc., dissertação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ANDRÉS, J. A., PÉREZ, E., CERRADA, M. L., “Effect of Copper Nanoparticles Incorporation on the Polar Beta-Phase Development in Polyvinylidene Fluoride”, **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, pp. 794-800, 2015.

BAO, S.P., LIANG, G.D., TJONG, S.C., “Effect of Mechanical Stretching on Electrical Conductivity and Positive Temperature Coefficient Characteristics of Poly(vinylidene fluoride)/Carbon Nanofiber Composites Prepared by Non-Solvent Precipitation”, **Carbon**, v. 49, pp. 1758 –1768, 2011.

BATISTA, A. S. M., **Estudo dos Efeitos da Radiação Gama na Estrutura do Homopolímero PVDF e seus Copolímeros Fluorados para Aplicação em Dosimetria Gama de Altas Doses e na Preparação de Nanocompósitos com Nanotubos de Carbono e Óxido de Grafeno**, D.Sc, tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2012.

BATTISTI, A., SKORDOS, A. A., PARTRIDGE, I. K., “Percolation Threshold of Carbon Nanotubes Filled Unsaturated Polyesters”, **Composites Science and Technology**, v. 70, pp. 633–637, 2010.

BORMASHENKO, Y., POGREB, R., STANEVSKY, O., *et al.*, “Vibrational Spectrum of PVDF and Its Interpretation”, **Polymer Testing**, v. 23, pp. 791–796, 2004.

CALLISTER, JR., W. D., “Compósitos”, **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5 ed, capítulo 17, São Paulo, Brasil, LCT, 2008.

CAPITÃO, R. C., **Estudo Morfológico do PVDF e de Blendas PVDF/P(VDF-TrFE)**, M.Sc. dissertação, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V., “Análise térmica – Termogravimetria”, ED, **CAPÍTULO, Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Artliber Editora Artlieber, São Paulo, 2003.

CHEAH, K., SIMON, GP., FORSYTH, M., “Effects of Polymer Matrix and Processing on the Conductivity of Polymer Blends”, **Polymer International**, v. 50, pp. 27-36, 2001.

COSTA, M. M. **Estudo do Comportamento Elétrico de Filmes de PVDF na Fase Alfa**. M.Sc. dissertação, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1991.

COSTA, P., SILVA, J., SENCADAS, V., *et al.*, “The Effect of Fibre Concentration on the  $\alpha$  to  $\beta$ -phase Transformation, Degree of Crystallinity and Electrical Properties of Vapour Grown Carbon Nanofibre/Poly(vinylidene fluoride) Composites”, **Carbon**, v.47, pp. 2590 –2599, 2009.

EL SHAFEE, E., EL GAMAL, M., ISA, M., “Electrical Properties of Multi Walled Carbon Nanotubes/ Poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) Nanocomposites”, **Journal of Polymer Research**, 2012, 19:9805, DOI 10.1007/s10965-011-9805-1.

ESWARAIAH, V., SANKARANARAYANAN V., RAMAPRABHU S., “Functionalized Graphene–PVDF Foam Composites for EMI Shielding”, **Macromolecular Materials Engineering**, v.296, pp. 894–898, 2011.

FAEZ, R., REZENDE, M. C., MARTIN, I., *et al.* “Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, pp. 130-137, 2000.

GIROTTI, E. M., SANTOS, I. A., “Medidas de Resistividade Elétrica *dc* em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente”, **Química Nova**, v. 25, n. 04, pp. 639-647, 2002.

ISOPLAST, <[http://www.isolaplast.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=93&Itemid=145](http://www.isolaplast.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=93&Itemid=145)> Acesso dia 15/11/2015 às 23:31

JIA, N., XING, Q., XIA, G., *et al.* “Enhanced  $\beta$  crystalline phase in poly(vinylidene fluoride) films by polydopamine-coated BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles”, **Materials Letters**, v. 139, pp. 212–215, 2015.

KASGOZ, A., AKIN, D., DURMUS, A., “Rheological and Electrical Properties of Carbon Black and Carbon Fiber Filled Cyclic Olefin Copolymer Composites”, **Composites: Part B**, v. 62, pp. 113–120, 2014.

KIRKPATRICK, S., “Percolation and Conduction”, **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 04, pp. 574- 588, 1973.

KOTA, A. K., CIPRIANO, B. H., POWELL, D., “Quantitative Characterization of the Formation of an Interpenetrating Phase Composite in Polystyrene from the Percolation of Multiwalled Carbon nanotubos”, **Nanotechnology**, v. 18, pp. 1-7, 2007, DOI:10.1088/0957-4484/18/50/505705.

LANGIANO, S. C., **Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PVDF/PANI**, M.Sc., dissertação, Faculdade de Engenharia – UNESP, Ilha Solteira, São Paulo, 2007.

LEE, J. S., KIM, G. H., KIM, W. N., et al., “Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)-Carbon Nano Tube Nanocomposite Film”, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 491, pp. 247–254, 2008.

LEVY NETO, F., PARDINI, L. C. “Reforços para Compósitos”, **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**, 1 ed, capítulo 3, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

LI, Y.C., TJONG, S.C., LI, R.K.Y. “Electrical Conductivity and Dielectric Response of Poly(vinylidene fluoride) – Graphite Nanoplatelet Composites, **Synthetic Metals**, v. 160, pp. 1912–1919, 2010.

LIU, Y. L., LI, Y., XU, J. T., et al., “Cooperative Effect of Electrospinning and Nanoclay on Formation of Polar Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride)”, **Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 6, pp. 1759–1768, 2010.

MAITI, S., SHRIVASTAVA, N. K., SUIN, S., et al., “A Strategy for Achieving Low Percolation and High Electrical Conductivity in Melt-Blended Polycarbonate (PC)/Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT) Nanocomposites: Electrical and Thermo-Mechanical Properties”, **eXPRESS Polymer Letters**, v. 7, n. 6, pp. 505–518, 2013.

MALMONGE, L. F., LANGIANO, S. C., CORDEIRO, J. M. M., *et al.*, “Thermal and Mechanical Properties of PVDF/PANI Blends”, **Materials Research**, v.13, n.4, pp. 465-470, 2010.

MANO, E. B., PACHECO, E.B.A.V., BONELLI, C. M. C., “A reciclagem dos plásticos”, **Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem**, 2 ed, capítulo 13, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 2010.

MATTOSO, L. H. C., “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades”, **Química Nova**, v. 19, n 04, pp. 388-399, 1996.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, **Política Nacional de Resíduos Sólidos**, disponível: <http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos> A cesso em: 20/12/2015.

MOHAMMADI, B., YOUSEFI, A. A., BELLAH, S. M., “Effect of Tensile Strain Rate and Elongation on Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of PVDF Thin Films”, **Polymer Testing**, v. 26, pp. 42–50, 2007.

MONTENEGRO, V. A., LETA, F. R., “Análise de Gamagrafias de Tubos Flexíveis por Processamento Digital de Imagens”. **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 18-21 agosto 2010.

MOTAGHI, A. HRYMAK, A., MOTLAGH G. H. “Electrical Conductivity and Percolation Threshold of Hybrid Carbon/Polymer Composites”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, pp. 41774, 2015.

MOUD, A. A., JAVADI, A., NAZOCKDAST, H., “Effect of Dispersion and Selective Localization of Carbon Nanotubes on Rheology and Electrical Conductivity of Polyamide 6 (PA6), Polypropylene (PP), and PA6/PP Nanocomposites”, **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 53, pp. 368–378, 2015.

MUN, S. C., KIM, M., PRAKASHAN, K. *et al.*, “A New Approach to Determine Rheological Percolation of Carbon Nanotubes in Microstructured Polymer Matrices”, **Carbon**, v. 67, pp. 64–71, 2014.

NATARELLI, C. V. L. **Reinserção de PVDF Proveniente de Reciclagem Primária na Indústria**, projeto de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

NOGUEIRA, H. P., **Compósitos Baseados em Grafite/Grafite Reconstituído e Elastômero SBS**, M.Sc., dissertação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2012.

PEI, Y., ZENG, X. C., “Elastic Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Crystals: A Density Functional Theory Study”, **Journal of Applied Physics**, V. 109, pp. 093514, 2011.

RAMÔA, S. D. A. S., **Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretano Termoplástico com Negro de Fumo Condutor e Nanotubos de Carbono**, M.Sc., dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RAVATI, S., FAVIS, B. D., “Low Percolation Threshold Conductive Device Derived From a Five-Component Polymer Blend”, **Polymer**, v. 51, pp. 3669-3684, 2010.

RIBEIRO, T. F., LIMA, S. C., “Coleta Seletiva de Lixo Domiciliar- Estudo de Casos”, **Revista Caminhos de Geografia**, v.1, n. 02, pp. 50-69, 2000.

RIBEIRO, V. F., DOMINGUES JR., N. S., RIEGEL, I. C., “Estudo da Recuperação das Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) através da Incorporação de Borracha Termoplástica Tipo Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)”, **Polímeros**, v. 22, n. 2, pp. 186-192, 2012.

ROLIM, A. M., **A Reciclagem de Resíduos Plásticos Pós-Consumo em Oito Empresas do Rio Grande do Sul**. M.Sc., dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

SALMAZZO, G. R., FALCÃO, E. A., CAIRES, A. R. L., *et al.*, “Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli(fluoreto de vinilideno)/(Pb<sub>0,91</sub>La<sub>0,09</sub>)(Zr<sub>0,65</sub>Ti<sub>0,35</sub>)<sub>0,98</sub>O<sub>3</sub>”, **Cerâmica**, v. 60, pp 83-87, 2014.

SHARMA, M., SINGH, M. P., SRIVASTAVA, C., “PVDF Based Flexible and Lightweight Materials for Attenuating Microwave Radiations”, **Applied Materials and interfaces**, DOI: 10.1021/am506042a.

SILVA, A. B., **Sistemas Nanoestruturados Condutores Baseados em Nanocompósitos Poliméricos Condutores e Mantas Eletrofiadas Condutoras**, D.Sc., tese, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil, 2013.

SILVA, A. B., MARINI, J., GELVES, G., *et al.*, “Synergic Effect in Electrical Conductivity Using a Combination of Two Fillers in PVDF Hybrids Composites”, **European Polymer Journal**, v. 49, pp. 3318–3327, 2013.

SILVA, A. J. J., NASCIMENTO, C. R., COSTA, M. F., “Thermomechanical Properties and Longterm Behavior Evaluation of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Exposed to Bioethanol Fuel Under Heating”, **Journal of Materials Science**, v. 51, pp. 9074–9094, 2016.

SILVEIRA, L. T., **Estudo Espectroeletróquímico das Propriedades Condutoras dos Polímeros Poli(sulfeto de fenileno fenilamina) e Poli(anilina) em Líquido Iônico**, M.Sc., Universidade de São Paulo dissertação, São Paulo, 2007.

SOARES, B. G., PONTES, K., MARINS, J. A., *et al.*, “Poly(vinylidene fluoride-co hexafluoropropylene) / Polyaniline Blends Assisted by Phosphonium – Based Ionic Liquid: Dielectric Properties and  $\beta$ -Phase Formation”, **European Polymer Journal**, v. 73, pp. 65–74, 2015.

SOARES, K. P., **Efeito do Líquido Iônico nas Propriedades Elétricas e Absorvedoras de Ondas Eletromagnéticas de Compósitos à Base de Poli (Fluoreto de Vinilideno-co-Hexafluorpropileno) (PVDF-HFP) e Polianilina (PAni)**, M.Sc., dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SONG, J., YUAN, Q., ZHANG, H., “Elevated Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of PVDF/PETG/Carbon Fiber Composites Through Incorporating Carbon Black”, **Journal of Polymer Research**, 22: 158, 2015, DOI 10.1007/s10965-015-0798-z.

SOUTO, L. F. C., COSSA, M. M., SOARES, B. G. *et al.*, “Estudo das Propriedades Reológicas, Mecânicas e de Blindagem Eletromagnética de Misturas Elastoméricas Envolvendo Borracha Nitrílica (NBR) e Borracha Nitrílica Carboxilada (XNBR)”, **Polímeros**. Disponível em : <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1973> acesso em: 28/01/17

SOUZA, N. S., **Síntese e Estudo das Propriedades Físicas de Grafite Ferromagnético Fluido Nanoestruturado**, D.Sc., tese, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2014.

SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A. A., “A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros”, **Química Nova**, v. 28, n. 01, pp. 65-72, 2005.

THAKUR, V. K., DING, G., MA, J., *et al.*, “Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications”, **Advanced Materials**, v. 24, pp. 4071–4096, 2012.

VIJAYAKUMAR R. P., DEVANG V. K., ASHOK. M., “Studies on  $\alpha$  to  $\beta$  Phase Transformations in Mechanically Deformed PVDF Films”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, pp. 3491–3497, 2010.

XIE, P., LI, Y., QIU, J., “Preparation and Dielectric Behavior of Polyvinylidene Fluoride Composite Filled with Modified Graphite Nanoplatelet”, **Journal of Applied Polymer Science**, 2014, DOI: 10.1002/app.41233.

WIEBECK, H., HARADA, J., **Plásticos de Engenharia**, 1 ed, São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2005.

XU, S., REZVANIAN, O., PETERS, K., *et al.*, “The Viability and Limitations of Percolation Theory in Modeling the Electrical Behavior of Carbon Nanotube–Polymer Composites”, **Nanotechnology**, v. 24, 155706, 2013.

ZHENG, X., FOREST, M. G., VAIA R., *et al.* “A Strategy for Dimensional Percolation in Sheared Nanorod Dispersions”, **Advanced Materials**, v. 19, pp. 4038–4043, 2007.

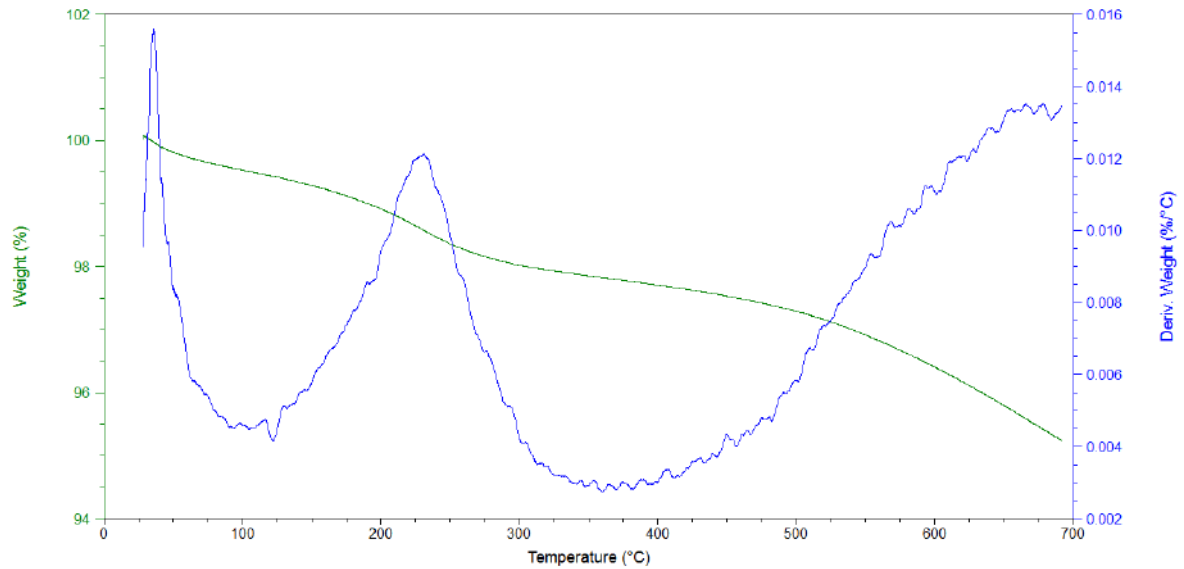
ZUCOLOTTO, V., AVLYANOV, J., GREGORIO JR., R., *et al.*, “Melt Processing of Composites of PVDF and Carbon Black Modified with Conducting Polymers”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, pp. 553–557, 2004.

ZUCOLOTTO, V., GREGÓRIO FILHO, R., AVLYANOV, J. *et al.*, “Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, pp. 213-219, 2002.

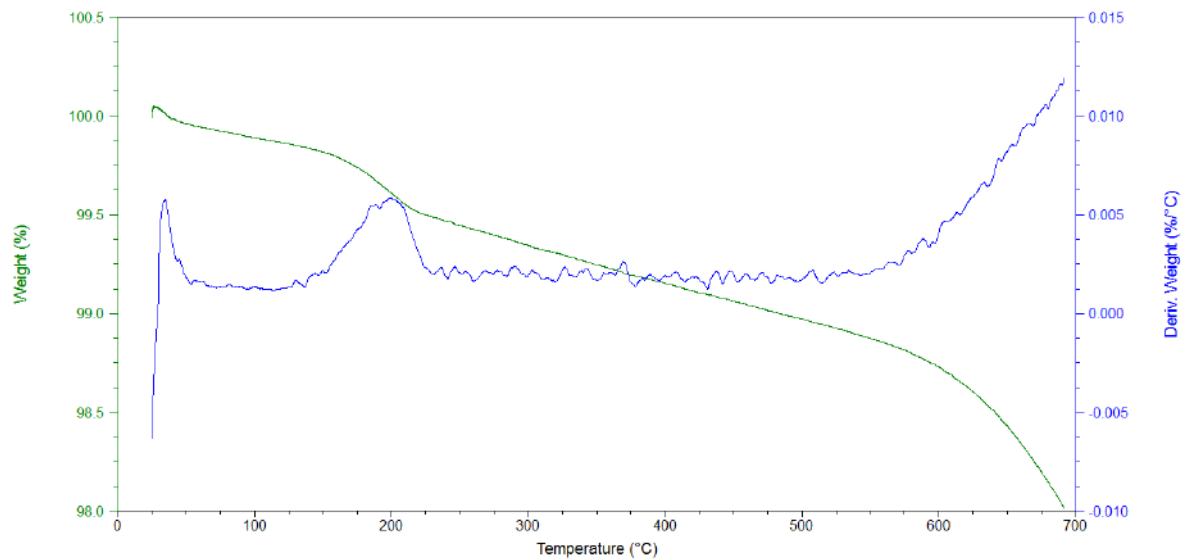


## ANEXO

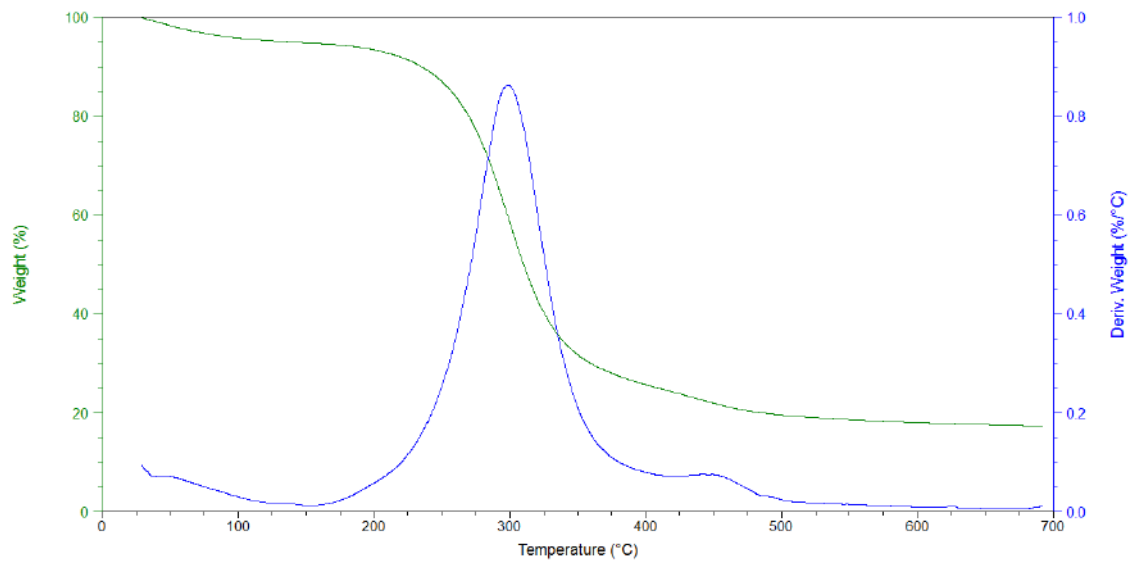
As figuras abaixo apresentam as análises termogravimétricas das cargas condutoras utilizadas neste trabalho.



Análise termogravimétrica do negro de fumo.



Análise termogravimétrica do grafite.



Análise termogravimétrica da polianilina.