



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PAULA NUNES SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIPIRROL E NANOFIBRA DE CELULOSE INCORPORADOS COM  
GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE FERRO (II) E MANGANÊS (II)**

**Uberlândia  
2021**

**PAULA NUNES SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIPIRROL E NANOFIBRA DE CELULOSE INCOPORADOS COM  
GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE FERRO (II) E MANGANÊS (II)**

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de créditos na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini.

**Uberlândia  
2021**


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br


**ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO**

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056)				
Data:	05/11/2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:55
Matrícula do Discente:	11611QID012				
Nome do Discente:	Paula Nunes Santos				
Título do Trabalho:	<b>Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Polipirrol e Nanofibra de Celulose Incorporados com Grafeno e Nanopartículas de Ferro (II) e Manganês (II)</b>				

Reuniu-se na sala virtual criada pela Coordenação do Curso de Química Industrial, no aplicativo Microsoft Teams, a Banca Examinadora, designada pelo(a) Coordenador(a) do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Daniel Pasquini - **Orientador(a)**; Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Maria Nascimento de Assunção - **Titular**; Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elaine Kikuti - **Titular** e Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes - **Suplente**.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Prof. Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(a) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Curso.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) ( X ) Nota: 90 (0 a 100 pontos)

Reprovado(a) ( )

Considerações da Banca: A discente apresenta bem com linguagem científica adequada. O trabalho possui relevância e está bem escrito, porém necessita de correções conforme sugerido pela banca.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em



05/11/2021, às 11:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/11/2021, às 11:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/11/2021, às 11:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3124900** e o código CRC **0933657D**.

**PAULA NUNES SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIPIRROL E NANOFIBRA DE CELULOSE INCORPORADOS COM  
GRAFENO E NANOPARTÍCULAS DE FERRO (II) E MANGANÊS (II)**

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de créditos na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Daniel Pasquini (orientador)

Universidade Federal de Uberlândia

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Universidade Federal de Uberlândia

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Elaine Kikuti

Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia, 05 de novembro de 2021

*Dedico essa pesquisa à minha mãe Abadia e aos meus avós maternos, Clarinda e Pedro, que se fizeram presentes e me apoiaram em todos os momentos desta longa caminhada que é a vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Dr. Daniel Pasquini pela orientação e a todo conhecimento passado a mim nesses últimos anos.

Ao prof. Dr. Luís Carlos de Moraes da UFTM em Uberaba pelo conhecimento cedido e toda ajuda prestada.

À minha parceira de laboratório Mirella, pela companhia durante a realização dessa pesquisa, por todos os conselhos e momentos juntas.

Aos professores do Instituto de Química, por todo o conhecimento passados a mim durante esses anos de graduação.

Aos meus amigos que fiz na graduação, Luiza e Pablo, pela companhia durante essa fase em minha vida.

Aos amigos que tive a oportunidade fazer durante o estágio, em especial Ana Carolina e Thalita, pelo apoio e ânimo.

Às minhas amigas melhores amigas, Elisângela e Lorena por todo o apoio e companheirismo de sempre.

Ao meu namorado, Fernando, por todo o apoio, conselhos e companheirismo, principalmente nos dias mais difíceis.

À minha família que possuem uma importância fundamental em minha vida.

Aos meus avós maternos, Clarinda e Pedro, por todo o apoio a mim dado.

À minha mãe, Abadia, peça fundamental em minha vida, por todo apoio, carinho, compreensão e conselhos dados.

E a todos que contribuíram de algum modo em minha jornada e formação.

*“Na natureza, nada se cria, nada se  
perde, tudo se transforma”.*

*Antoine Lavoisier*



## RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais mais econômicos, eficientes e ambientalmente sustentáveis com as mais variadas finalidades em diversas áreas vem ganhando destaque. E a associação dos polímeros naturais e condutores tem se mostrado promissora, como a nanofibra de celulose (NFC), um polímero renovável e biodegradável, que possui boas propriedades mecânicas que podem ser agregadas aos materiais ao qual ela é adicionada, e o polipirrol, polímero condutor que apresenta propriedades elétricas de materiais semicondutores podendo ser associado a outros materiais. Vários estudos vêm propondo diversas aplicações para esses materiais, como blindagem eletromagnética, capacitores, dispositivos eletrônicos e biossensores. A associação desses polímeros torna possível desenvolver filmes condutores com excelentes propriedades mecânicas. O trabalho visa produzir um nanocompósito à base de nanofibra de celulose (NFC), fornecida pela empresa Suzano, e polipirrol, incorporando também diferentes concentrações de óxido de grafeno e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e manganês, e observar os efeitos que as diferentes concentrações desses componentes geram. O polipirrol foi sintetizado via química em presença das nanofibras de celulose. O óxido de grafeno reduzido foi produzido pelo método de Hummers modificado, esfoliado em um processador ultrassônico e reduzido com hidrazina. As nanopartículas magnéticas (NPM) de ferro e manganês foram sintetizadas a partir do cloreto de manganês e de ferro. Após as sínteses as membranas condutoras foram preparadas seguindo um planejamento fatorial variando a composição de óxido de grafeno reduzido e nanopartículas magnéticas (NPM), em porcentagens de 0,54% a 17,46% em massa, e em seguida filtradas e prensadas à quente. A morfologia das membranas e seus componentes puros foi caracterizada por MEV, a condutividade elétrica das membranas foi caracterizada na medida de quatro pontas, e foi feito um estudo de barreira eletromagnética em filmes de espessura de 0,04 mm na faixa de 8,2 a 12,4 GHz. Nas imagens de MEV foi observado uma mistura homogênea, onde o polipirrol revestiu as nanofibras de celulose. Na medida de quatro pontas foi obtido um valor de condutividade de  $17,1705 (\Omega \cdot m)^{-1}$  na condição que continha 17,46% de óxido de grafeno reduzido e 9,00% de NPM, classificando o material como um semicondutor. A medida que o teor de grafeno aumenta observa-se um aumento nos valores de condutividade, a princípio as NPM não influenciam nesses valores. No estudo de barreira eletromagnética a efetividade de barreira máxima foi de -9.13 decibéis em 8.2 GHz na espessura de 0,04 mm, na condição que continha 17,46% de grafeno e 9,00% de NPM. Observou-se que quanto maior o teor de grafeno maior a efetividade da barreira. Tais resultados obtidos indicam que o material possui potencial para

aplicações futuras em escudos de barreira eletromagnética ou dispositivos eletrônicos para armazenamento de energia.

**Palavras chave:** Nanocompósito, celulose, polipirrol, grafeno, condutividade.

## ABSTRACT

The development of new materials that are more economical, efficient and environmentally sustainable with the most varied purposes in different areas are gaining prominence. In this way, the association of natural and conductive polymers has shown promise, such as cellulose nanofiber (CNF), a renewable and biodegradable polymer, which has good mechanical properties that can be added to the materials to which it is incorporated, and the polypyrrole, a conductive polymer that presents electrical properties of semiconductor materials and can be associated with other materials. Several studies have been proposing numerous applications for these materials, such as electromagnetic shielding, capacitors, electronic devices and biosensors. The combination of these polymers makes it possible to develop conductive films with excellent mechanical properties. This work aims to produce a nanocomposite based on cellulose nanofiber (CNF), supplied by the company Suzano, and polypyrrole, also incorporating different concentrations of graphene oxide and magnetic nanoparticles of iron and manganese oxide, and to observe the effects that the different concentrations of these components generate. Polypyrrole was synthesized chemically in the presence of cellulose nanofibers. The reduced graphene oxide was produced by the modified Hummers method, exfoliated in an ultrasound processor and reduced with hydrazine. The magnetic nanoparticles (MNP) of iron and manganese were synthesized from manganese and iron chloride. After the synthesis, the conductive membranes were prepared following a factorial design varying the composition of reduced graphene oxide and magnetic nanoparticles (MNP), in percentages from 0.54% to 17.46% by mass, and then filtered and hot pressed. The morphology of the membranes and their pure components were characterized by scanning electron microscopy (SEM), the electric conductivity of the membranes was characterized in a four point probing system, and an electromagnetic shielding performance was evaluated in 0.04 mm thick films in the frequency range of 8.2 to 12.4 GHz (X-band). The SEM images showed a homogeneous mixture, where the polypyrrole coated the cellulose nanofibers. From the measure of four points a conductivity value of  $17.1705 (\Omega \cdot m)^{-1}$  was obtained in the condition that contained 17.46% graphene and 9.00% MNP, classifying the material as a semiconductor. As the graphene content increases, there was an increase in conductivity values, on the other hand, MNPs do not influence these values. In the electromagnetic barrier study, the maximum shielding effectiveness was -9.13 decibels at 8.2 GHz in the thickness of 0.04 mm, in the condition that contained 17.46% graphene and 9.00% MNP. It was observed that higher the graphene content greater was the shielding effectiveness. Such results obtained indicate that material has potential

for future applications in electromagnetic interference shielding materials or electronic devices for energy storage.

**Keywords:** Nanocomposite, cellulose, polypyrrole, graphene, conductivity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da estrutura molecular da celulose e seu monômero celobiose.	16
Figura 2. Ilustração da estrutura do polipirrol.	19
Figura 3. Estrutura química do óxido de grafite.	20
Figura 4. Esquema de estratégias de síntese de nanocompósitos.	21
Figura 5. Imagem da suspensão de nanofibra de celulose (NFC) 3%.	24
Figura 6. Imagem do sistema utilizado para síntese do polipirrol.	25
Figura 7. Imagem do processador ultrassônico utilizado para esfoliação do óxido de grafeno.	28
Figura 8. Imagem do reator utilizado na redução do óxido de grafeno com hidrazina.	29
Figura 9. Imagem do equipamento ultra turrax utilizado para homogeneizar as soluções dos filmes.	31
Figura 10. Imagem da prensa hidráulica e chapas com aquecimento utilizadas para prensar e secar os filmes.	32
Figura 11. Imagem do filme nanocompósito após ser seco na prensa hidráulica e placas com aquecimento.	35
Figura 12. Arranjo dos eletrodos utilizados para aplicar a corrente e medir o potencial nas amostras pelo método de quatro pontas.	36
Figura 13. Imagens de MEV do grafite à esquerda, óxido de grafeno ao centro e óxido de grafeno reduzido à direita.	38
Figura 14. Imagens de MEV das NPMs de manganês (II) e ferro (II) em diferentes ampliações.	39
Figura 15. Imagem de MEV do filme de NFC pura.	40
Figura 16. Imagem de MEV do filme de PPy- NFC sem as dopagens de NPM e grafeno.	40
Figura 17. Imagens de MEV do experimento 6, contendo 0,54% de NPM e 9,00 % de grafeno, em ampliações iguais a 10.000x e 20.000x, respectivamente.	41
Figura 18. Imagens de MEV do experimento 8, contendo 9,00% de NPM e 0,54 % de grafeno, em ampliações iguais a 10.000x e 20.000x, respectivamente.	42
Figura 19. Gráfico de superfície da condutividade em função dos teores de grafeno e NPM.	44
Figura 20. Gráfico da blindagem efetiva total entre 8.2 e 12.4 GHz dos filmes.	45
Figura 21. Gráfico de superfície de reposta da blindagem eletromagnética efetiva em função dos teores de grafeno e NPM.	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massas para o cálculo da concentração da solução do PPy-NFC.	26
Tabela 2. Fatores e níveis empregados na produção dos filmes.	33
Tabela 3. Matriz de planejamento fatorial empregada nos estudos das variáveis NPM e grafeno.	33
Tabela 4. Massas de NPM e grafeno em gramas correspondentes à cada um dos experimentos.	34
Tabela 5. Valores de F3.	37
Tabela 6. Tabela contendo os valores de espessura (w) e tensão (U) correspondente a cada filme.	42
Tabela 7. Tabela contendo os valores de resistividade e condutividade de cada filme e seus respectivos teores de NPM e grafeno.	43
Tabela 8. Blindagem dos filmes em 8,22 GHz e seus respectivos teores de NPM e grafeno.	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS – Persulfato de Amônio

GHz – Gigahertz

GO – Óxido de Grafeno

i – Corrente Elétrica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MHz – Megahertz

NCC – Nanocristais de Celulose

NCP – Nanocompósitos Poliméricos

NFC – Nanofibra de Celulose

NPM – Nanopartícula Magnética

PIC – Polímero Intrinsecamente Condutor

PPy – Polipirrol

U – Tensão

w – Espessura

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
1.1. Celulose.....	15
1.2. Nanofibra de celulose .....	17
1.3. Polímeros Condutores.....	18
1.4. Polipirrol .....	19
1.5. Nanopartículas Magnéticas .....	19
1.6. Grafeno .....	20
1.7. Nanocompósitos Poliméricos.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivos Específicos.....	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Nanofibras de Celulose (NFC).....	24
3.2. Polimerização <i>in situ</i> de Pirrol em NFC .....	24
3.3. Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido.....	26
3.3.1. Óxido de Grafeno .....	26
3.3.2. Esfoliação do Óxido de Grafeno .....	27
3.3.3. Redução do Grafeno Oxidado-Esfoliado.....	28
3.4. Síntese das NPMs de Manganês (II) e Ferro (III).....	29
3.5. Produção dos Filmes Nanocompósitos .....	30
3.5.1. Teste de Espessura com as NFC .....	30
3.5.2. Planejamento Fatorial .....	32
3.5.3. Preparo dos Filmes .....	34
3.6. Caracterização dos Filmes Nanocompósitos .....	35
3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
3.6.2. Medida de Quatro Pontas .....	36
3.6.3. Eficácia de Blindagem Eletromagnética.....	37



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1. Morfologia por MEV dos Componentes Puros .....	38
4.2. Morfologia por MEV dos Filmes.....	39
4.3. Condutividade dos Nanocompósitos.....	42
4.4. Eficácia de Barreira Eletromagnética .....	44
5. CONCLUSÃO .....	47
BIBLIOGRAFIA .....	48

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse da comunidade científica por materiais inovadores, eficientes, econômicos, biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis com as mais diversas finalidades aumentaram nos últimos anos. O uso exacerbado de materiais provenientes de fontes não renováveis, como petróleo e metais condutores, impulsionam essa busca e o rápido progresso dos polímeros condutores recentemente vem fazendo com que eles assumam um papel de destaque no desenvolvimento de novos materiais (DIAS, 2017).

Nanocompósitos poliméricos (NCP) têm se mostrado como materiais extremamente promissores devido ao fato de conseguir associar propriedades de vários materiais, como propriedades mecânicas, térmicas, de rigidez, de processabilidade, elétricas, óticas, magnéticas e de barreira (ESTEVES et al, 2004; YAVUZ et al, 2005).

Os nanocompósitos que associam polímeros condutores aos naturais ganham espaço nesse cenário por apresentarem propriedades específicas, relacionadas principalmente as propriedades elétricas provenientes do polímero condutor associada as propriedades mecânicas e de processabilidade provenientes do polímero natural. O que faz com que esses materiais possuam um grande potencial em aplicações tecnológicas, como dispositivos eletrônicos, eletrodos, revestimento para blindagem eletromagnética e sensores.

Neste trabalho foi realizada a associação da nanofibra de celulose (NFC), um polímero natural renovável, biodegradável e de baixo custo, que possui excelentes propriedades mecânicas (SHARMA et al., 2019), ao polímero condutor polipirrol, que apresenta propriedades elétricas de materiais semicondutores, boa estabilidade ambiental, facilidade de síntese, podendo ser associado a outros materiais (MÜLLER, 2012). De modo a possibilitar a elaboração de membranas que podem ser incorporadas com outros materiais de forma com o objetivo de otimizar suas propriedades de condutividade e de barreira eletromagnética.

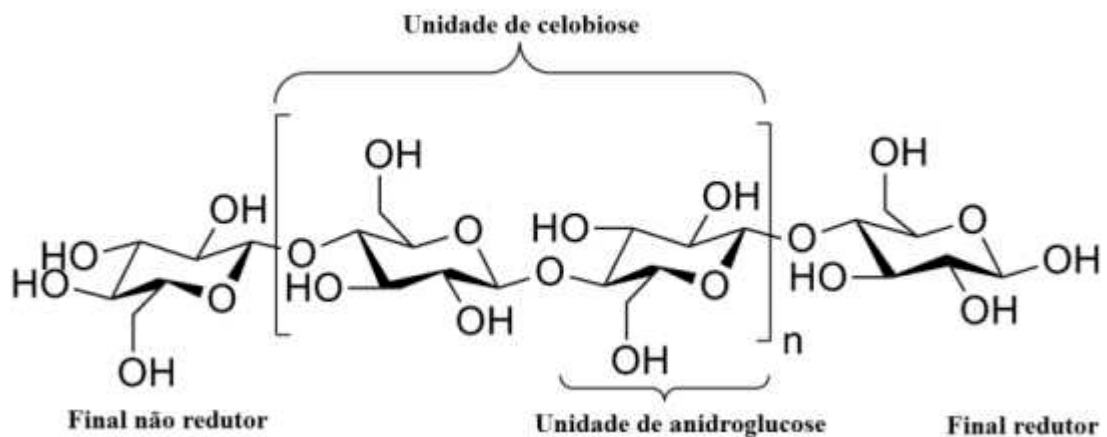
### 1.1. Celulose

A celulose é um carboidrato que pode ser obtido através de plantas, já que está presente em quase todos os vegetais, sendo o componente mais importante da parede celular das plantas, ou sintetizado por bactérias sob condições específicas, sendo assim um dos polímeros mais

abundantes do planeta. Possui estrutura química formada por unidades de glicose ligadas por átomos de oxigênio e fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde  $n$  é o grau de polimerização (CANEVAROLO JR., 2006; NUNES 2014).

A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa, linear, não ramificada e sua unidade de repetição chama-se celobiose. A celobiose (dissacarídeo D-glicose) é constituída por dois anéis de anidroglicose unidos por ligação covalente do tipo 1,4- $\beta$ -glicosídica (Figura 2) (DIAS, 2017; MÜLLER, 2012; SHARMA et al., 2019).

Figura 1. Ilustração da estrutura molecular da celulose e seu monômero celobiose.



Fonte: Dias, 2017.

A estrutura da celulose é altamente cristalina, em razão das numerosas ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular entre unidades de glicose adjacente dos grupos hidroxilas presentes no monômero de glicose. (MÜLLER, 2012; SHARMA et al., 2019).

Apesar de ser uma estrutura altamente cristalina, quando ocorre a polimerização da celobiose para formar a celulose, formam-se também estruturas amorfas. A razão entre a parte amorfa e a cristalina a celulose depende da fonte e maneira de obtenção. (NUNES, 2014) Quando a celulose é obtida de fontes vegetais obtém-se também lignina, pectina, hemiceluloses e outros compostos biogênicos.

Além de ser um material atóxico, não poluente e biodegradável, possui uma boa resposta mecânica, o que faz despertar o interesse do material na produção de filmes finos e resistentes, voltados para o uso em eletrônicos (NEPOMUCENO, 2019).

## 1.2. Nanofibra de celulose

O termo nanocelulose é usado para referir-se a materiais derivados de celulose com dimensões em nanoescala. A celulose microfibrilada ou nanofibras de celulose (NFC) possuem valores de diâmetro compreendido entre 20 e 100 nanômetros, enquanto os nanocristais de celulose (NCC) possuem diâmetros com valores compreendidos entre 5 e 20 nanômetros e valores de comprimento podendo ser entre 2 e 10 micrômetros. Fibras que possuem tanto o diâmetro quanto o comprimento com valores de dimensões inferiores a 100 nanômetros, podem também serem denominados de nanofibras. (SHARMA et al., 2019; NUNES 2014).

Os materiais em escala nanométrica, quando comparados aos mesmos materiais em maior escala, possuem algumas propriedades melhoradas, melhor qualidade e eficiência. Existem estudos acerca das propriedades da nanofibra de celulose que constata que quando comparadas com as fibras de celulose, as NFC possuem uma capacidade muito maior de estabelecer ligações de hidrogênio. Esse fato aumenta o interesse da comunidade científica e da indústria nas nanofibras de celulose para aplicações como material de reforço.

Sendo assim a nanofibra de celulose (NFC) possui a mesma origem da celulose, mas apresenta algumas propriedades distintas, propriedades essas associadas à sua dimensão nanométrica e porcentagem de celulose, hemiceluloses e lignina presentes no meio. Da mesma maneira que a celulose, a NFC é atóxica, biodegradável, biocompatível e renovável. As nanofibras possuem propriedades mecânicas e ópticas excelentes, uma melhor resistência à tração e propriedades de barreira (NEPOMUCENO, 2019; SHARMA et al., 2019).

Quando comparado à materiais compostos com celulose os materiais de NFC são mais leves, mais finos e mais resistentes. É devido à essas propriedades notáveis que as nanofibras de celulose despontam como um substrato verde e renovável, com uma ampla série de aplicações em diversas áreas, eletrônica, alimentar, têxtil, medicinal e espacial, como por exemplo, em embalagens, material de reforço, aditivos de revestimentos, enchimentos em compósitos, telas e filmes flexíveis. Possui também potencial farmacêutico, na administração de fármacos e auxílio em implantes (SHARMA et al., 2019).

### 1.3. Polímeros Condutores

Os polímeros condutores são constituídos por uma cadeia principal contendo ligações duplas conjugadas, ligações simples e duplas alternadas. Os elétrons  $\pi$  ( $\pi$ ) deslocalizados ao longo da cadeia confere aos polímeros suas propriedades elétricas. Esses materiais recebem também o nome de polímeros intrinsecamente condutores (PICs) (NEPOMUCENO, 2019).

Apesar dos elétrons deslocalizados das ligações  $\pi$  ( $\pi$ ) e do orbital estendido resultante da conjugação das ligações, os materiais são isolantes com valores de condutividade elétrica inferiores a  $10^{-12}$  S.cm<sup>-1</sup>. A condutividade desses polímeros só se tornam significativa após processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema  $\pi$  ( $\pi$ ) conjugado, podendo atingir valores de condutividade elétrica próximo aos dos condutores e semicondutores. Essas reações de oxidação ou redução resultam em cargas deslocalizadas na cadeia polimérica, positivas ou negativas. Essas cargas são balanceadas pelos contra-íons ou também chamados de dopantes (MEDEIROS et al., 2012; MÜLLER, 2012).

Inicialmente tentou-se justificar a condutividade dos polímeros condutores a partir do modelo de bandas, deduziu-se que os elétrons oriundos da dopagem, eram promovidos da banda de valência para a banda de condução. Esse modelo de condutividade dos polímeros condutores mostrou-se falho com a descobertas dos polímeros condutores com estruturas aromáticas em sua cadeia, como polipirrol, politiofeno e poli(*p*-fenileno). Descobriu-se que a condutividade desses polímeros está associada aos portadores de cargas de spin nulo (MEDEIROS et al., 2012).

O interesse tecnológico nos polímeros condutores é devido ao fato que eles combinam o comportamento elétrico, magnético e óptico dos metais condutores e semicondutores com as propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros. Vários fatores podem influenciar nos valores de condutividade elétrica dos polímeros, como o método utilizado na oxidação/redução do polímero, o tipo de agente dopante e a própria estrutura do polímero (MÜLLER, 2012)

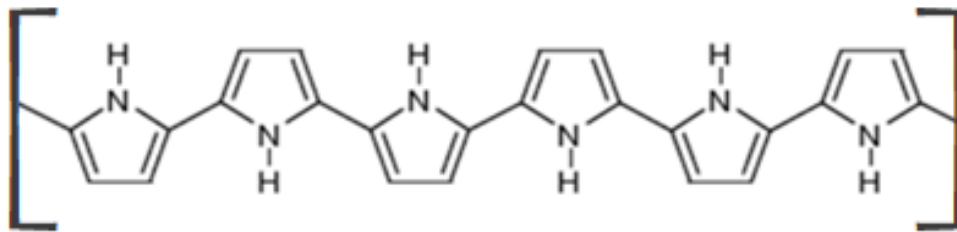
Devido às suas propriedades intrínsecas os polímeros condutores tem sido alvos de interesse em diferentes áreas, propriedades essas associadas à estabilidade ambiental, condutividade elétrica. Esses polímeros podem ainda ter suas propriedades condutoras melhoradas através de agentes dopantes. Apesar dessas propriedades eles possuem certas

dificuldades de processamento e propriedades mecânicas (baixa resistência mecânica) não tão boas para uso tecnológico quando comparado aos polímeros convencionais (MÜLLER, 2012).

#### 1.4. Polipirrol

Desde que o primeiro polipirrol (PPy) (Figura 3) foi sintetizado, em 1916, o polímero vem sendo estudado de maneira intensa. Devido a características como estabilidade à temperatura ambiente, estabilidade ambiental, facilidade de síntese, alta condutividade elétrica, capacidade de troca iônica dentre outras, o polipirrol é alvo de estudos de maneira frequente, por ser considerado promissor para aplicações tecnológicas (MÜLLER, 2012; YAVUZ et al, 2005).

Figura 2. Ilustração da estrutura do polipirrol.



Fonte: Modificado de Müller, 2012.

O PPy possui potencial para ser utilizado em dispositivos eletrônicos, eletrodos para baterias, componente de capacitores, composição de tintas, revestimento para blindagem eletromagnética, sensores e na área biomédica (MÜLLER, 2012).

#### 1.5. Nanopartículas Magnéticas

As nanopartículas para serem consideradas como tais, devem possuir dimensões inferiores à 100 nanômetros. Podem ser compostas por diversos materiais, como metais nobres, semicondutores e compostos magnéticos. As nanopartículas magnéticas possuem momentos magnéticos na presença de um campo magnéticos e são compostas principalmente por óxidos de ferro (VARÃO, 2017).

Essas partículas possuem uma área superficial elevada, propriedades ópticas, magnéticas e químicas distintas de materiais semelhantes em escala aumentada, de forma que ao serem dispersas em matrizes poliméricas possuem a capacidade de promover alterações nas propriedades desse material (ESTEVEZ et al, 2004; VARÃO 2017).

Possuem potencial de aplicações em diversas áreas, principalmente se associada a outros materiais, como remoção de metais pesados em água (PEREZ, 2014), catalisadores, sensores, filtros e pigmentos (VARÃO, 2017).

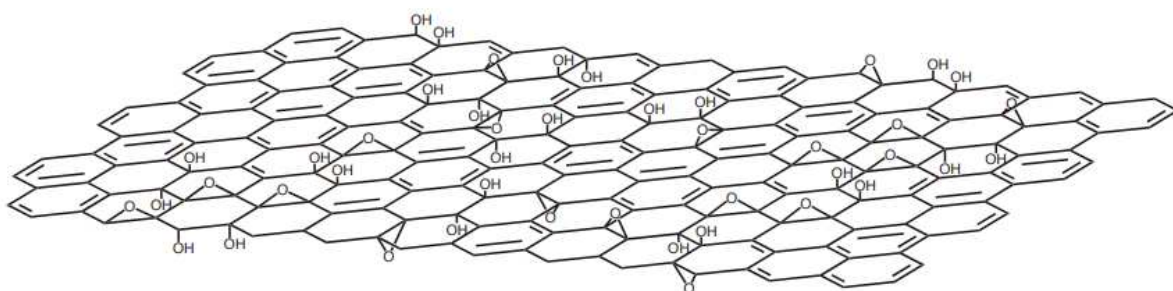
## 1.6. Grafeno

O grafeno é a unidade básica estrutural do grafite, um material bidimensional com espessura monoatômica. O termo “grafeno” pode ser usado para se referir desde uma única unidade bidimensional monoatômica há materiais contendo várias folhas de grafeno empilhadas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O material possui uma estrutura com um longo sistema  $\pi$ -conjugado (Figura 3) que resulta em uma alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica e propriedades elétricas consideráveis. Essas características possibilitaram uma ampla variedade de aplicações do material em diversas áreas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O grafeno/óxido de grafite demonstrou facilidade em dopagens de compósitos poliméricos com o objetivo de aumentar condutividade elétricas desses materiais, tornando-os interessantes em aplicações tecnológicas.

Figura 3. Estrutura química do óxido de grafite.



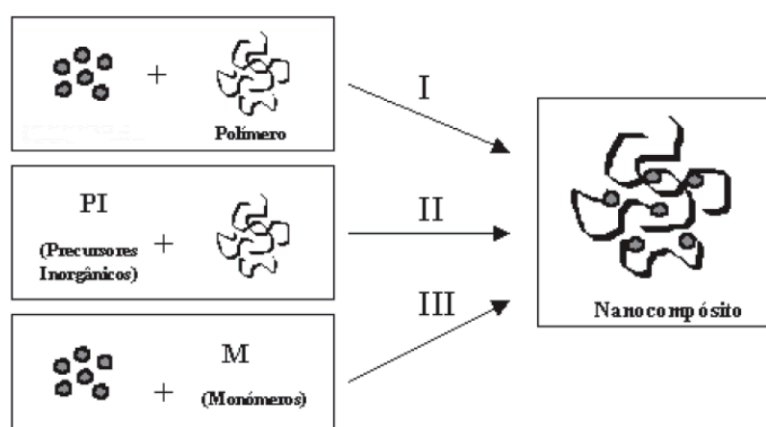
Fonte: Park; Ruoff, 2009.

## 1.7. Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos são aqueles materiais em ao menos um componente, geralmente a fase dispersa, apresenta dimensões inferiores a 100 nanômetros. Na constituição dos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz e o outro componente são partículas ou materiais dispersos na matriz. Os constituintes do nanocompósito podem ser tanto origem inorgânica quanto de origem orgânica (ESTEVEES et al, 2004).

Existe na literatura vários relatos de preparação de compósito sendo os mais comuns, por mistura simples dos componentes (I), síntese do componente disperso *in situ* na matriz polimérica (II) e síntese do polímero/matriz *in situ* (III) (Figura 4). O método de preparação do nanocompósitos por mistura simples fornece bons resultados, além de ser uma forma simplificada e econômica. O material se apresenta de forma mais homogênea principalmente em casos que as fases dispersas possuem estruturas lamelares (ESTEVEES et al, 2004)

Figura 4. Esquema de estratégias de síntese de nanocompósitos.



Fonte: Modificado de Esteves et al, 2004.

A incorporação de materiais inorgânicos em polímeros, podem resultar em alterações na resistência mecânica, estabilidade térmica, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Autores relatam que quando esses componentes dispersos na matriz apresentam dimensões



reduzidas, ocorre uma melhor dispersão na matriz poliméricas e uma melhoria de certas propriedades do nanocompósito (ESTEVES et al, 2004).

Os compósitos de polímeros condutores são caracterizados por reterem as propriedades mecânicas de polímeros convencionais e as propriedades elétricas de polímeros condutores. E o uso de polímeros como matriz para compósitos permite associar baixo custo a altos níveis de desempenho (ESTEVES et al, 2004; YAVUZ et al, 2005).

Os nanocompósitos à base de celulose e polímeros condutores tem despertados interesse da indústria e comunidade científica devido a sua alta resistência, natureza leve, possibilidade de produção de filmes flexíveis e componentes com dimensão em nanoescala, possuindo potencial de aplicação em diversas áreas, como compósitos estruturais nas áreas de construção e automotivas, como membranas condutoras e dispositivos de armazenamento de energia, para aplicações biomédicas na área de farmácia, materiais de blindagem eletromagnética, nanosondas e sensores (ZAHRA et al, 2019; SHARMA et al., 2019).

Neste trabalho foi utilizada a nanofibra de celulose (NFC) como material de suporte para a produção de filmes de polipirrol incorporados em diferentes concentrações óxido de grafeno reduzido e nanopartículas magnéticas de ferro e manganês, com a finalidade de verificar a influência desses compostos nas propriedades dos filmes.

A proposta do trabalho foi então verificar as propriedades elétricas do material produzido, bem como sua capacidade em barrar radiação eletromagnética à medida em que se variou as concentrações de óxido de grafeno e NPM.

## 2. OBJETIVOS

Produzir membranas condutoras de polipirrol polimerizado *in situ* em nanofibras de celulose, incorporadas em diferentes proporções com nanopartículas de ferro e manganês e óxido de grafeno reduzido.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Polimerizar polipirrol *in situ* em presença da nanofibras de celulose;
- Sintetizar nanopartículas magnéticas de ferro e manganês;
- Sintetizar óxido de grafeno reduzido;
- Preparar membranas condutoras de polipirrol e nanopartículas de celulose dopadas com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas magnéticas a partir de um planejamento fatorial;
- Analisar a morfologia dos filmes nanocópositos produzidos por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV);
- Avaliar as propriedades condutoras de cada filme;
- Avaliar a eficácia de blindagem eletromagnética do material;
- Avaliar os efeitos da variação do teor de grafeno e NPM nas propriedades condutoras e eficácia de blindagem de cada filme.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Descrição da metodologia utilizada no preparo de cada substância a compor os filmes, o preparo de cada nanocompósito e dos métodos de caracterização empregados.

#### 3.1. Nanofibras de Celulose (NFC)

As nanofibras de celulose (NFC) foram obtidas a partir de fibras de celulose branqueadas de *Eucalyptus grandis* pelo processo de produção Kraft e fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose. Estas foram armazenadas em solução aquosa com uma concentração de 3% de nanofibra (Figura 5).

Figura 5. Imagem da suspensão de nanofibra de celulose (NFC) 3%.



Fonte: A autora.

#### 3.2. Polimerização *in situ* de Pirrol em NFC

Para a síntese do polipirrol foram pesados 660 gramas de nanofibras de celulose 3% (NFC) e 19,8 gramas de pirrol, separadamente. Em um reator inox com camisa para resfriamento à uma temperatura de 1 °C (Figura 6) foi adicionado as massas de NFC e pirrol,

aproximadamente 518 ml de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> e 632 ml de água destilada. De modo que a concentração final de HCl fosse próxima a 0,9 mol.L<sup>-1</sup>.

Figura 6. Imagem do sistema utilizado para síntese do polipirrol.



Fonte: A autora.

A solução foi agitada a 1700 rpm por 20 minutos utilizando um agitador mecânico. Após esse tempo foi dissolvido 24,75 gramas de persulfato de amônio (APS) em HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> e adicionado ao cilindro. Foi adicionado mais água destilada até que houvesse uma diminuição da viscosidade e deixado sob agitação por três horas. Terminada a síntese, o polímero foi lavado várias vezes com água destilada utilizando filtração à vácuo.

Após as lavagens foi calculado a concentração do PPy-NFC em solução. Primeiramente foi pesada a massa total dessa solução de PPy-NFC (1350,26 g), em seguida foi retirada uma alíquota de massa conhecida para ser seca na estufa (5,0040 g). Tendo conhecimento da massa de polímeros seco da alíquota (0,0987 g) foi possível descobrir a massa total de PPy-NFC presente na solução (26,6325 g) e assim descobrir a concentração do PPy-NFC em solução, que foi igual a 0,019728 m/m (massa total de PPy-NFC/ massa total solução de PPy-NFC). Os cálculos realizados se encontram logo abaixo e os valores das massas se encontram na Tabela 1.

$$\begin{aligned}
 5,0040 \text{ g} & \text{ ----- } 100\% \\
 0,0987 \text{ g} & \text{ ----- } x \\
 x & = 1,9724\%
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 1350,26 \text{ g} & \text{ ----- } 100\% \\
 x \text{ g} & \text{ ----- } 1,9724\% \\
 x & = 26,6325 \text{ g}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Tabela 1. Massas para o cálculo da concentração da solução do PPy-NFC.

Massa total de solução de PPy-NFC	1350,26 g
Massa alíquota em solução	5,0040 g
Massa da alíquota seca	0,0987 g
Massa total de PPy-NFC	26,6325

### 3.3. Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido

O preparo do óxido de grafeno reduzido foi dividido em três etapas, sendo a primeira, a oxidação do grafite, seguida pela esfoliação do óxido de grafeno, e por fim, a redução do grafeno oxidado-esfoliado.

#### 3.3.1. Óxido de Grafeno

A oxidação do grafite foi feita através do método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Toda a primeira etapa do processo de oxidação do grafite ocorreu em banho de gelo e sob agitação.

Foi adicionado em um béquer cerca de 0,1 gramas de grafite em pó, 0,05 gramas de nitrato de sódio e 230 mL de ácido sulfúrico fumegante. Essa mistura foi deixada sob agitação por alguns minutos. Em seguida, foi adicionado lentamente cerca de 0,3 gramas de

permanganato de potássio e deixado sob agitação por aproximadamente 30 minutos. Após esse tempo foi adicionado cerca de 460 mL de água destilada e 1 mL peróxido de hidrogênio (30%) e então a solução foi deixada sob agitação por um período de 2 horas.

Terminada a síntese e após a solução atingir a temperatura ambiente a suspensão de grafite oxidado foi filtrada e lavada em uma mistura de HCl 10%, etanol anidro e água destilada. O grafeno oxidado foi armazenado em uma solução de ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. A solução de óxido de grafite foi armazenada em repouso na geladeira, onde depois de um tempo decantou.

Foi então descartado o sobrenadante da solução e adicionado um pouco de água destilada seguido de agitação. A solução foi colocada em tubos e levada à centrifuga por cerca de 10 minutos, à uma temperatura de 10 °C e à uma velocidade de 7500 rpm. A fração líquida foi descartada, foi acrescentado mais água destilada ao óxido de grafite, que foi agitado e levado novamente à centrifuga. As lavagens com água destilada foram repetidas até que a solução de grafite oxidado atingisse a neutralidade. Por fim o óxido de grafeno foi armazenado em água destilada.

### **3.3.2. Esfoliação do Óxido de Grafeno**

Antes de ser feita a esfoliação foi conferido a concentração da solução do grafite oxidado, que deveria ser de no máximo 10 mg.mL<sup>-1</sup>. A solução foi colocada em um béquer, e o mesmo foi colocado em um banho de gelo que foi levado ao ultrassom (Qsonica Sonicators Q500 com sonda CL-334) (Figura 7) por um período de 1 hora, programado em 50 segundos ON, 10 segundos OFF e amplitude de 50%.

Figura 7. Imagem do processador ultrassônico utilizado para esfoliação do óxido de grafeno.



Fonte: A autora.

### 3.3.3. Redução do Grafeno Oxidado-Esfoliado

A redução do grafeno oxidado-esfoliado foi realizada em um reator de alta pressão da Anton Parr modelo 4848 (Figura 8) sob agitação. Foi levado ao reator 150 mL de grafeno oxidado-esfoliado e 5 mL de hidrazina, à uma temperatura de 90°C por 1 hora.

Figura 8. Imagem do reator utilizado na redução do óxido de grafeno com hidrazina.



Fonte: A autora.

Após essa etapa, todo o óxido de grafeno reduzido foi reunido novamente em um béquer, homogeneizado e levado novamente ao ultrassom para outra esfoliação.

Após a esfoliação, semelhante ao que foi feito com a solução polimérica, foi pesada a massa total do óxido de grafeno reduzido em solução, de onde foi retirada uma alíquota de massa conhecida, que foi seca em uma estufa. A partir da massa da alíquota seca foi obtida a massa total de grafeno e calculado sua concentração, que foi igual à 0,0041 m/m (massa de grafeno reduzido/ massa de solução de grafeno reduzido).

### 3.4. Síntese das NPMs de Manganês (II) e Ferro (III)

Para a síntese das nanopartículas magnéticas (NPM) de manganês e ferro ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) foi pesado em um béquer 10 gramas de cloreto de manganês. Foi pesado separadamente, em outro béquer, 16 gramas de cloreto férrico anidro. Em cada béquer foi adicionado 200 mL de  $\text{HCl}$  2 mol.L<sup>-1</sup>, com o intuito de dissolver os sais.



Ambas soluções foram transferidas para um béquer de 2 litros, contendo 800 mL de água destilada à 65 °C, sob aquecimento e agitação à 1300 rpm. Após 10 minutos de agitação, foi adicionado lentamente, utilizando uma pipeta, cerca de 250 mL de solução de NaOH 4 mol.L<sup>-1</sup>, até que o pH estivesse acima de 1L.

Em seguida a temperatura foi elevada para próximo de 90 °C e então a mistura foi deixada em ebulição por 60 minutos. De tempos em tempos a temperatura na solução foi verificada utilizando um termômetro. Passados os 60 minutos, foi cessado o aquecimento e a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente.

Após a etapa de síntese as NPM foram decantadas com o auxílio de um ímã grande. Foi utilizado um aparato, montado com uma bomba à vácuo, kitassatos, rolhas e mangueiras, para sugar o sobrenadante. Em seguida, foi adicionado água destilada às NPMs, que foram agitadas por 15 minutos utilizando um agitador magnético. As lavagens foram repetidas até que o pH da solução estivesse próximo à neutralidade.

Finalizada as lavagens, foi adicionado às NPMs 250 mL de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, a solução foi deixada sob agitação por cerca de 20 minutos. Foi o ímã para decantar a solução e descartar a fração líquida. Foi repetida as lavagens com água destilada até que o pH da solução estivesse próximo à neutralidade novamente. As NPMs foram armazenadas em água e na geladeira para serem posteriormente utilizadas como componente dos nanocompósitos.

Após as lavagens foi calculada a concentração das NPMs em solução, semelhante ao que foi feito anteriormente e foi obtida uma concentração igual à 0,0079924 m/m (massa de NPM/ massa de solução de NPM).

### **3.5. Produção dos Filmes Nanocompósitos**

#### **3.5.1. Teste de Espessura com as NFC**

Inicialmente para definir a menor espessura ideal dos filmes poliméricos realizou-se um teste com as nanofibras de celulose (NFC). Foi pesada uma massa igual à 50 g de suspensão da nanofibra de celulose 3% e que foi adicionada à um béquer contendo 300 mL de água. A solução foi homogeneizada utilizando o ultra turrax (Figura 9) em uma velocidade de 1000 rpm por aproximadamente 5 segundos e 2000 rpm por aproximadamente 30 segundos.

Figura 9. Imagem do equipamento ultra turrax utilizado para homogeneizar as soluções dos filmes.



Fonte: A autora.

Utilizando um sistema de filtração à vácuo, um funil de Buchner de aproximadamente 11 cm de diâmetro e um pedaço de tecido de nylon como filtro, a solução foi filtrada até que restasse no funil uma torta de NFC parcialmente seca.

O filme foi separado do filtro de nylon, envolto em um papel de filtro, colocado entre duas placas de cobre, duas chapas metálicas aquecidas e seco à 100°C na prensa hidráulica (Figura 10) sob uma pressão de aproximadamente 1 tonelada por um período de 10 minutos. Foi repetido esse mesmo procedimento para massas de solução de nanofibra de celulose iguais à 20, 15, 10 e 5 gramas.

Figura 10. Imagem da prensa hidráulica e chapas com aquecimento utilizadas para prensar e secar os filmes.



Fonte: A autora.

Após secos os filmes foram reunidos e foi avaliado qual a menor espessura em que os filmes se mantinham firmes. As espessuras dos filmes em que se usou 10 e 5 gramas de solução de NFC eram muito finas de modo que os mesmos rasgavam facilmente. Assim o filme em que se utilizou 15 gramas de solução de NFC mantinha uma baixa espessura ao mesmo tempo que era resistente.

Para cada 15 g de solução NFC pura apenas 3% são sólidos, ou seja, 0,45 g de NFC. A concentração da solução de PPy-NFC, calculada previamente, foi igual à 0,019728 m/m. Para que os filmes tivessem 0,45 g de NFC, a massa de PPy-NFC pesada para preparar os filmes foi igual à 22,81 gramas.

### 3.5.2. Planejamento Fatorial

A massa de 22,81 gramas de polipirrol em solução foi mantida igual para todos os filmes preparados. A adição de NPM e grafeno em cada um dos filmes seguiu um planejamento fatorial, para que assim os teores dos componentes adicionados abrangessem todos os cenários possíveis e assim fosse possível verificar a influência das NPM e óxido de grafeno reduzido nos filmes. Na Tabela 2 se encontram os níveis empregados em cada um dos fatores.

Tabela 2. Fatores e níveis empregados na produção dos filmes.

		Níveis				
		-V2	-1	0	+1	+V2
Fatores	Teor de NPM (%)	0,54	3,00	9,00	15,00	17,46
	Teor de Grafeno (%)	0,54	3,00	9,00	15,00	17,46

Na Tabela 3 se encontram a matriz do planejamento, contendo os níveis de NPM e óxido de grafeno reduzido em cada um dos filmes preparados.

Tabela 3. Matriz de planejamento fatorial empregada nos estudos das variáveis NPM e grafeno.

Experimento	Níveis de NPM	Níveis de Grafeno
0 (3x)	0	0
1	+1	+1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	-1	-1
5	+V2	0
6	-V2	0
7	0	+V2
8	0	-V2

O teor em porcentagem de NPM e óxido de grafeno reduzido foram calculados considerando a massa de 0,45g de NFC. Segue abaixo os cálculos feitos para encontrar em gramas a quantidade de NPM e óxido de grafeno reduzido utilizadas na preparação do filme correspondente ao experimento 0. Nesse experimento os níveis são 0 tanto para NPM, quanto para o óxido de grafeno reduzido, correspondendo à um teor de 9,00% para ambos.

$$0,45 \text{ g} \times 9,00\% = 0,0405 \text{ g de NPM} \quad (3)$$

No entanto as NPM encontravam-se em uma solução de concentração igual a 0,0079924 g/g de sólidos, logo foi utilizado 5,0673 gramas de NPM em solução na composição desse filme.

$$\frac{0,0405 \text{ g}}{0,0079924 \text{ g/g}} = 5,0673 \text{ g} \quad (4)$$

Os mesmos cálculos foram realizados para o óxido de grafeno reduzido contendo uma solução de concentração igual à 0,00412 m/m.

$$0,45 \text{ g} \times 9,00\% = 0,0405 \text{ g de grafeno} \quad (5)$$

$$\frac{0,0405 \text{ g}}{0,00412 \frac{\text{g}}{\text{g}}} = 9,8300 \text{ g} \quad (6)$$

Na tabela 4 encontram-se todos as massas de NPM e óxido de grafeno reduzido utilizadas em cada um dos experimentos.

Tabela 4. Massas de NPM e grafeno em gramas correspondentes à cada um dos experimentos.

Experimento	Massa de NPM / g	Massa de Grafeno / g
0 (3x)	5,0673	9,8300
1	8,4451	16,3835
2	8,4451	3,2766
3	1,6891	16,3835
4	1,6891	3,2766
5	9,83005	9,8300
6	0,3040	9,8300
7	5,0673	19,0704
8	5,0673	0,5898

### 3.5.3. Preparo dos Filmes

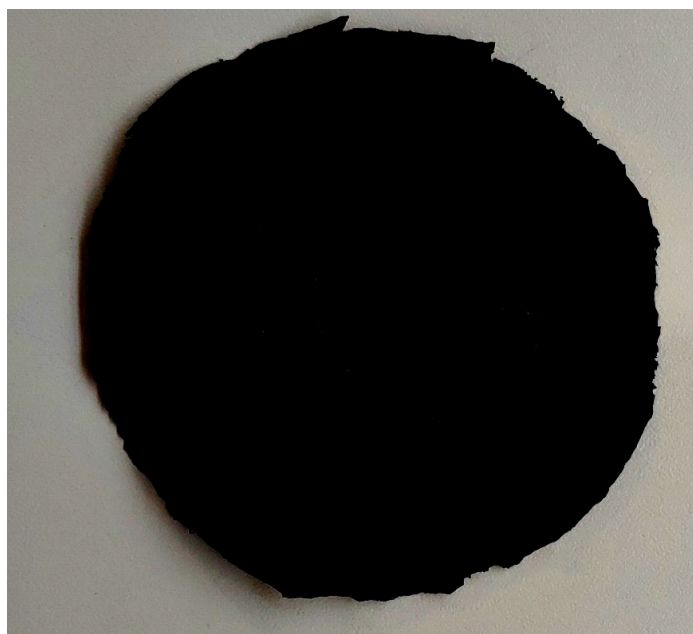
Para o preparo dos filmes foram pesadas massas iguais à 22,81 g de solução de PPy-NFC e massas de NPM e óxido de grafeno reduzido correspondentes ao experimento preparado. Essas massas foram transferidas para um béquer onde foi adicionado aproximadamente 300 mL de água.

Utilizou-se o ultra turrax para homogeneizar a solução do béquer em uma velocidade de 1000 rpm por aproximadamente 5 segundos e 2000 rpm por aproximadamente 30 segundos. Utilizando um sistema de filtração à vácuo, um funil de Buchner de aproximadamente 11 cm

de diâmetro e um pedaço de tecido de nylon como filtro, a solução foi filtrada até que restasse no funil uma torta de filme parcialmente seca.

A torta foi separada do filtro de nylon, envolta em um papel de filtro, colocado entre duas placas de cobre, entre duas placas aquecidas e seca à 100°C na prensa hidráulica sob uma pressão de aproximadamente 1 tonelada por um período de 10 minutos. Todo esse procedimento foi repetido para cada um dos experimentos, variando apenas o teor de NPM e óxido de grafeno reduzido. Ao final do procedimento foram obtidos filmes resistentes e flexíveis (Figura 11).

Figura 11. Imagem do filme nanocompósito após ser seco na prensa hidráulica e placas com aquecimento.



Fonte: A autora.

### **3.6. Caracterização dos Filmes Nanocompósitos**

#### **3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia dos materiais puros; grafite, óxido de grafeno, grafeno (óxido de grafeno reduzido), NPMs, NFC; e dos filmes preparados foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Tescan VEGA 3 LMU, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, em amostras previamente recoberta com ouro por uma

metalizadora para carbono e ouro Quorum QR 150ES. As magnificações aplicadas variaram de 500 à 30.000 vezes, dependendo do material analisado.

### 3.6.2. Medida de Quatro Pontas

A resistividade dos filmes preparados foi calculada a partir dos valores de tensão e corrente obtidos pelo método da sonda de quatro pontas ou medida de quatro pontas. O procedimento foi adaptado do artigo GIROTTO e SANTOS (2002) para execução da técnica e interpretação dos resultados.

Para execução dessa técnica foi utilizada uma fonte programável modelo Keithley 2410-C, que aplica uma tensão de até  $\pm 1100\text{V}$  e uma corrente entre  $\pm 10\text{ pA}$  e  $\pm 1,05\text{ A}$ , localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Nesse arranjo de eletrodos, todos foram igualmente espaçados entre si à uma distância ( $s$ ) igual a 2,40 mm, sendo que as duas pontas externas foram responsáveis por aplicarem uma corrente elétrica ( $i$ ) igual à  $1 \times 10^{-3}\text{ A}$  constante em todos os filmes por um intervalo de tempo de aproximadamente 30 segundos e as duas pontas internas foram responsáveis por medirem a tensão ( $U$ ) (Figura 12).

Figura 12. Arranjo dos eletrodos utilizados para aplicar a corrente e medir o potencial nas amostras pelo método de quatro pontas.



Fonte: A autora.

Todas as amostras analisadas nessa técnica possuíam um formato retangular de comprimento ( $a$ ) finito igual à 18 mm, largura ( $d$ ) finita igual à 18 mm e espessuras ( $w$ ) que

variaram de 0,043 mm à 0,048 mm. Essas medidas foram utilizadas para encontrar um fator de correção ( $F_3$ ) dependente da geometria da amostra e que é utilizado para corrigir efeitos de espessura, de fronteiras e localização das pontas.

O valor de  $F_3$  pode ser calculado a partir da equação 7 e para esse caso, em que a amostra utilizada na medição é quadrada e possui comprimento e largura finita, o valor de  $F_3$  se encontra na Tabela 5. Sabendo-se que  $d/s = 7,5$  e  $a/d = 1$  o valor de  $F_3$  adequado será 4,0095.

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ \left( \pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right) + \left[ e^{-2\pi \left( \frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{d}} \left( \frac{\left( 1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{\left( 1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (7)$$

Tabela 5. Valores de  $F_3$ .

$\frac{d}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \geq 4$
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2367	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
$\infty$	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

Fonte: (GIROTTI; SANTOS, 2002)

### 3.6.3. Eficácia de Blindagem Eletromagnética

Para realização do teste de barreira eletromagnética foi utilizado um analisador PNA Network de duas portas Agilent E8362B (10MHz a 20GHz) acoplado a um guia de onda Keycom, localizado no Instituto de Química da Universidade Mahatma Gandhi, que mediu a



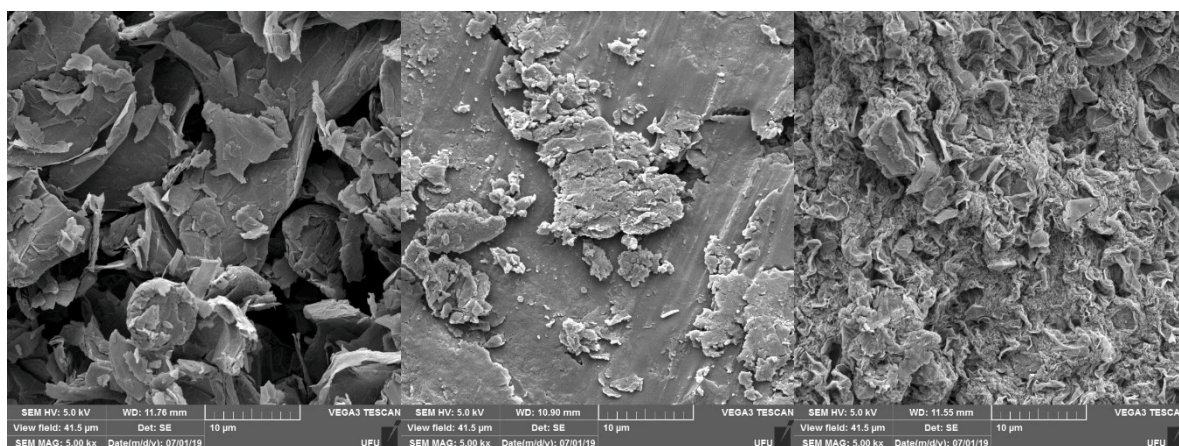
eficácia de blindagem de radiação eletromagnética em frequências entre 8,2 GHz à 12,4 GHz (banda X) do material.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. Morfologia por MEV dos Componentes Puros

Comparando as imagens de MEV do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno reduzido (Figura 13), são observadas mudanças na morfologia do material. É constatada a esfoliação sofrida pelo grafite, ao comparar a imagem de MEV do grafite com a imagem do óxido de grafeno reduzido, onde foi observada a separação do material em camadas lamelares (estruturas lamelares).

Figura 13. Imagens de MEV do grafite à esquerda, óxido de grafeno ao centro e óxido de grafeno reduzido à direita.

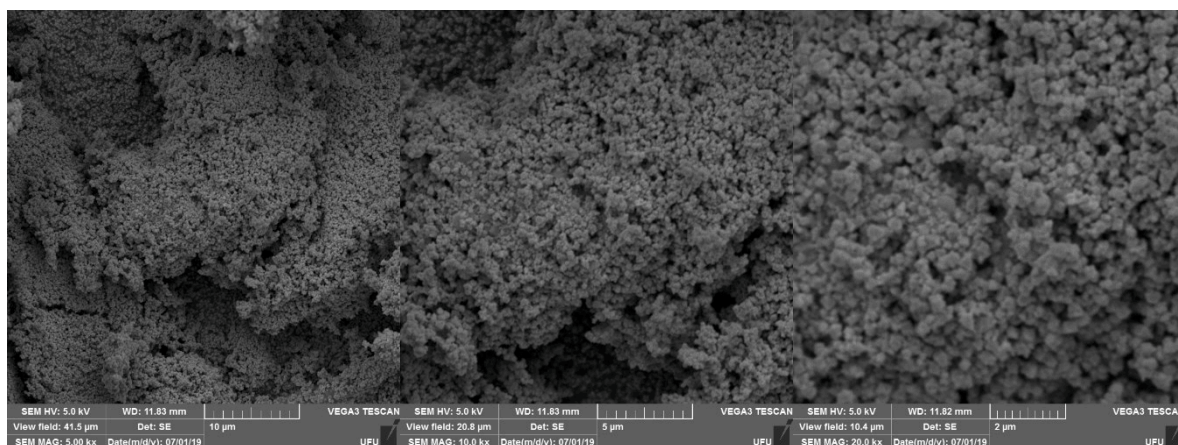


Fonte: A autora.

Na imagem o grafite se apresenta na forma de pequenos agregados, nas imagens do óxido de grafeno é notado a formação de algumas folhas em camadas e no óxido de grafeno reduzido essas camadas se tornam mais evidentes e menores. Assim, a partir das imagens de MEV é possível observar mudanças morfológicas no grafite não sendo possível afirmar que houve a formação do óxido de grafeno reduzido (PARK; RUOFF; 2009).

Nas imagens da MEV das nanopartículas magnéticas (Figura 14) é possível ver a forma que as nanopartículas se apresentam. As nanopartículas se apresentam na forma de esferas formando pequenos grumos. É possível observar também variações de tamanho nas mesmas.

Figura 14. Imagens de MEV das NPMs de manganês (II) e ferro (II) em diferentes ampliações.

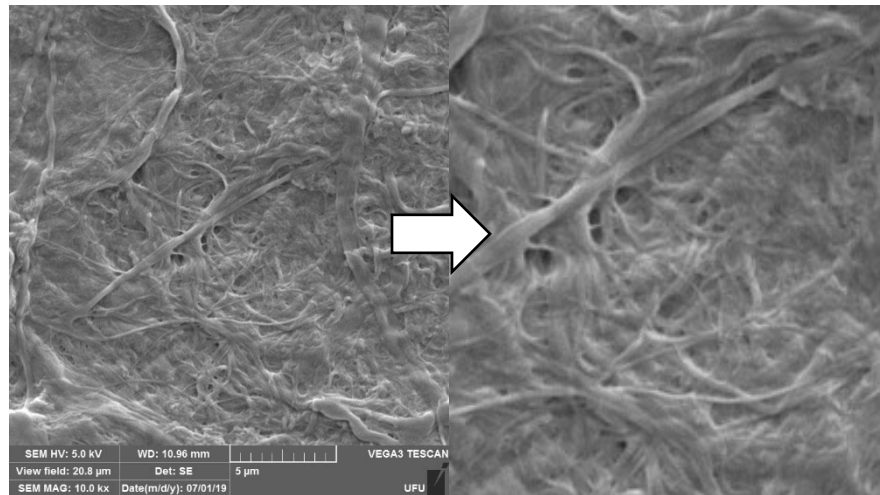


Fonte: A autora.

## 4.2. Morfologia por MEV dos Filmes

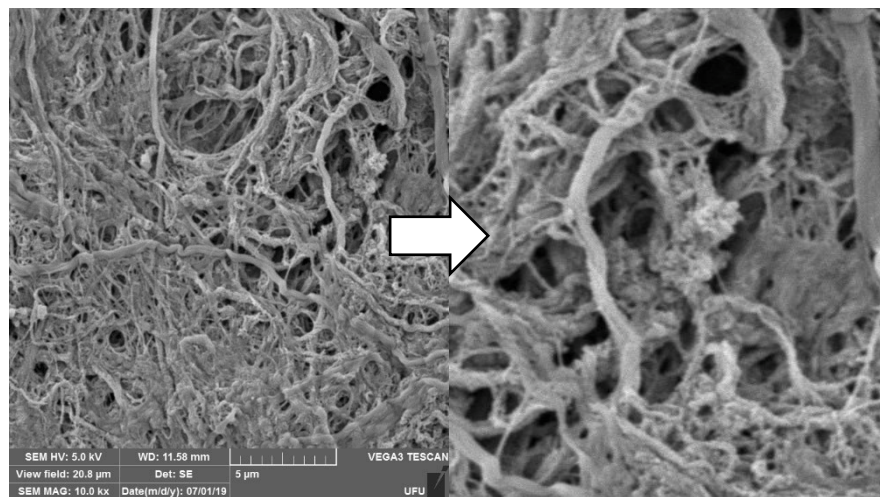
A Figura 15 mostra a imagem de MEV do filme de NFC puro e a Figura 16 mostra de imagem de MEV do filme de polipirrol polimerizado *in situ* em NFC, sem as dopagens de NPM e óxido de grafeno reduzido. Ao se comparar as duas imagens (Figura 15 e 16) é possível observar que durante a polimerização o pirrol revestiu as NFC. Esse comportamento do monômero de pirrol de revestir as NFCs durante o processo de polimerização justificaria a condutividade dos filmes.

Figura 15. Imagem de MEV do filme de NFC pura.



Fonte: A autora.

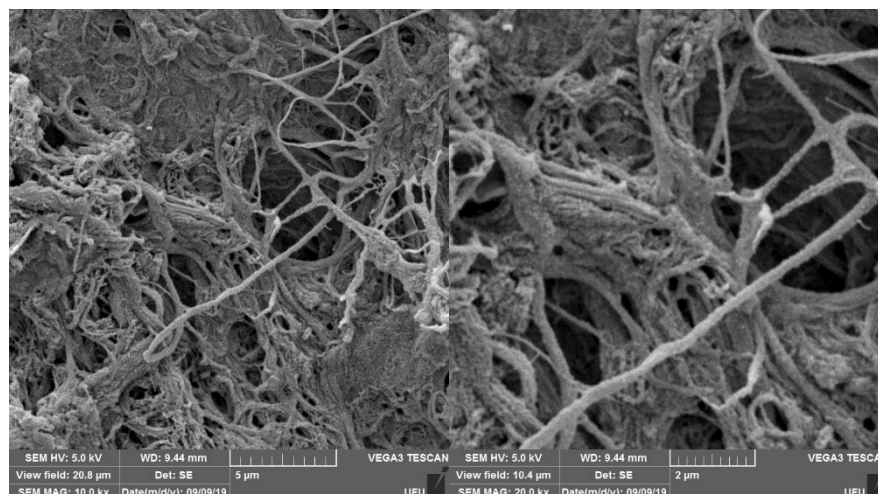
Figura 16. Imagem de MEV do filme de PPy- NFC sem as dopagens de NPM e grafeno.



Fonte: A autora.

Nas imagens de MEV da Figura 17, onde se tem uma grande quantidade de grafeno em comparação à NPM, é difícil verificar a estrutura do grafeno na superfície do filme, visto que a estrutura do óxido de grafeno reduzido possui certa similaridade com a estrutura do PPy-NFC.

Figura 17. Imagens de MEV do experimento 6, contendo 0,54% de NPM e 9,00 % de grafeno, em ampliações iguais a 10.000x e 20.000x, respectivamente.

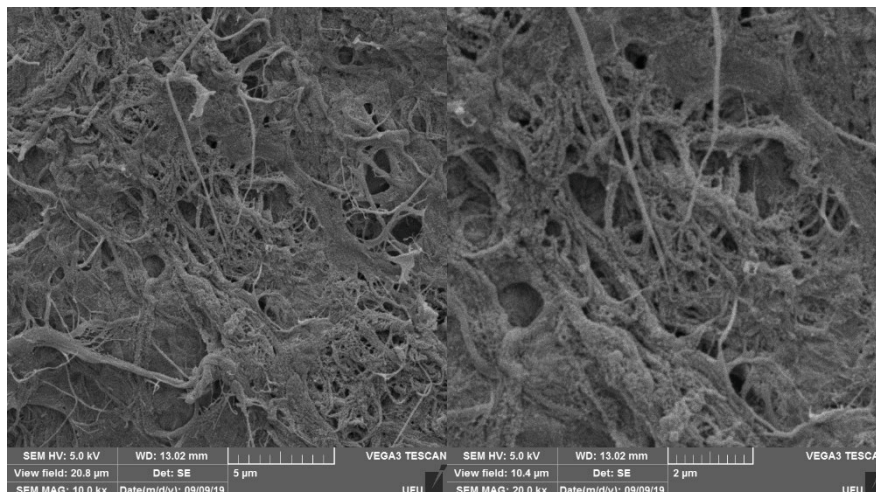


Fonte: A autora.

Ainda ao comparar as imagens de MEV das Figuras 15, 16 e 17 é possível observar mudanças na estrutura desses filmes, visto que as imagens da Figura 17 apresenta um filme com uma superfície mais aberta e que as imagens de Figura 15 apresenta um filme com uma superfície bem mais compactada quando se compara às outras duas imagens.

Nas imagens de MEV da Figura 18, onde se tem uma grande quantidade de NPM em comparação ao óxido de grafeno reduzido, é possível observar que as NPMs se depositaram na superfície do filme de PPy-NFC. Ao contrário do que acontece com o grafeno, as NPMs são facilmente identificadas, principalmente quando se compara as imagens de MEV da Figura 17, que contém uma pequena porcentagem de NPM, com as imagens de MEV da Figura 18, que possui uma porcentagem maior de NPM.

Figura 18. Imagens de MEV do experimento 8, contendo 9,00% de NPM e 0,54 % de grafeno, em ampliações iguais a 10.000x e 20.000x, respectivamente.



Fonte: A autora.

Em ambas as imagens de MEV, Figura 17 e 18, foi observado uma superfície mais porosa dos nanocompósitos quando se compara com as imagens de MEV do filme de PPy-NFC (Figura 15) e essa rugosidade se torna ainda mais evidente em filmes com maior teor de NPM.

### 4.3. Condutividade dos Nanocompósitos

Após a aplicação do mesmo valor de corrente elétrica ( $i$ ) igual à  $1.10^{-3}$  A a fonte programável forneceu os valores de tensão ( $U$ ) para cada um dos filmes. Na Tabela 6 seguem organizados os valores de espessura ( $w$ ) e tensão ( $U$ ) para cada um dos filmes poliméricos.

Tabela 6. Tabela contendo os valores de espessura ( $w$ ) e tensão ( $U$ ) correspondente a cada filme.

Experimento	Espessura $w$ (mm)	Tensão $U$ (V)
0	0,046	4,1499
1	0,047	0,39370
2	0,047	1,96480
3	0,046	0,62397
4	0,048	10,2699
5	0,046	17,6210
6	0,043	17,5092
7	0,047	0,30905
8	0,046	0,69135
PPy-NFC	0,038	0,053420

Sabendo-se que  $w$  varia entre 0,038 mm e 0,047 mm e que  $s = 2,4$  mm, logo:

$$w < \frac{4.s}{10} \quad (8)$$

Em situações que obedeçam a essa condição, a equação 9 é a correta para calcular os valores de resistividade dos materiais.

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3 \quad (9)$$

Os valores de resistividade ( $\rho$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) foram organizados na Tabela 7 juntamente com cada um dos teores de NPM e óxido de grafeno reduzido de cada filme. A partir desses valores de condutividade os filmes podem ser classificados como um material semiconductor.

Tabela 7. Tabela contendo os valores de resistividade e condutividade de cada filme e seus respectivos teores de NPM e grafeno.

Experimento	Teor de NPM (%)	Teor de Grafeno (%)	Resistividade $\rho$ ( $\Omega.m$ )	Condutividade $\sigma$ ( $S.m^{-1}$ )
0	9,00	9,00	0,7653951	1,3065148
1	15,00	15,00	0,0741914	13,478651
2	15,00	3,00	0,3702597	2,700807
3	3,00	9,00	0,1150831	8,6893732
4	3,00	3,00	1,9765039	0,5059439
5	17,46	9,00	3,2499644	0,3076957
6	0,54	9,00	3,0187349	0,3312646
7	9,00	17,46	0,0582394	17,170507
8	9,00	0,54	0,1275110	7,8424607
PPy-NFC	0,00	0,00	0,0081056	123,3715

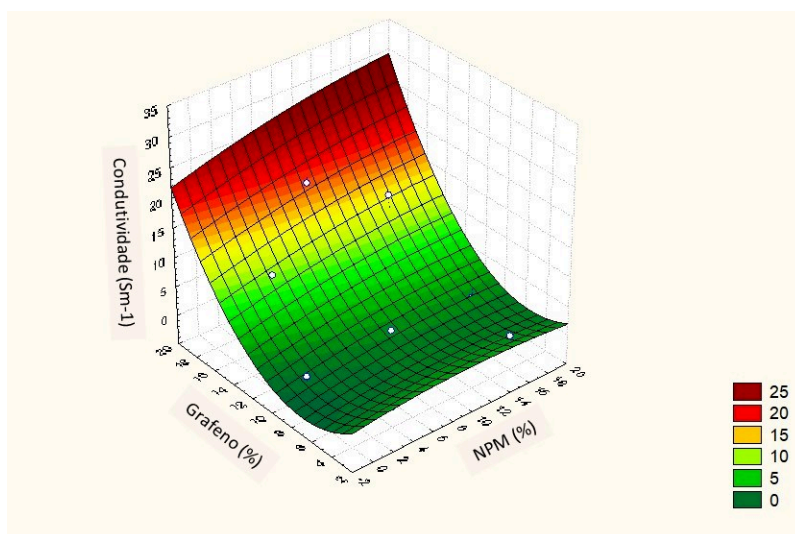
Ao analisar os valores de condutividade contidos na Tabela 7, observa-se que a incorporação de outros componentes aos filmes de PPy-NFC acaba reduzindo a condutividade do material, já que o filme de PPy-NFC apresentou o maior valor de condutividade.

Na Figura 19 observa-se o gráfico de superfície que relaciona os teores de óxido de grafeno reduzido e NPM com o valor de condutividade de cada um dos experimentos, apenas

para uma melhor visualização da influência dos materiais incorporados às membranas no gráfico não foi considerado o valor de condutividade do filme de PPy-NFC.

Observando o gráfico da Figura 19 é possível perceber uma certa influência do óxido de grafeno reduzido e NPM na condutividade do desses filmes, sendo que quanto maiores os teores tanto de óxido de grafeno reduzido maior a condutividade do filme. Ao averiguar a influência das NPMs nos filmes observa-se que as mesmas tiveram pouca influência nos valores de condutividade, sendo que se observa um certo aumento na condutividade apenas em valores extremamente altos de nanopartículas e quando combinadas à altos teores de óxido de grafeno reduzido.

Figura 19. Gráfico de superfície da condutividade em função dos teores de grafeno e NPM.

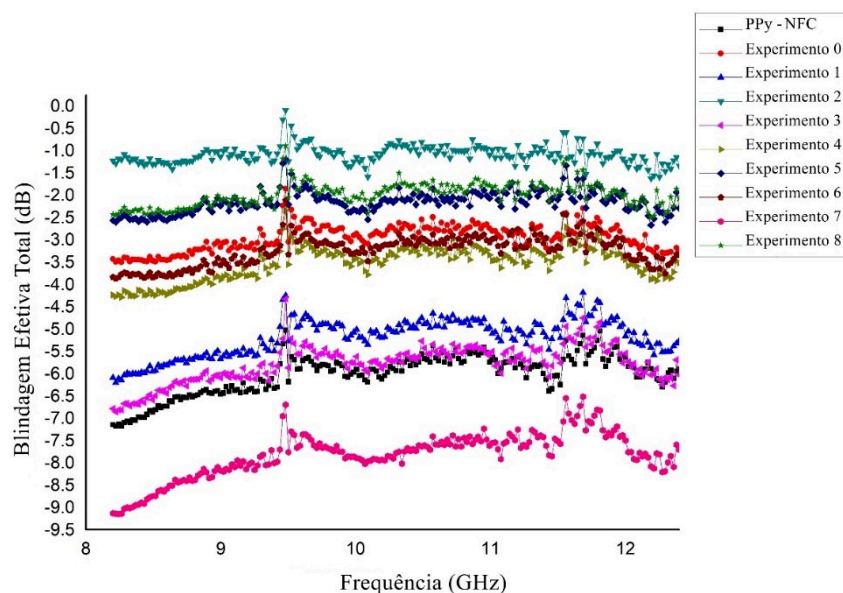


Fonte: A autora.

#### 4.4. Eficácia de Barreira Eletromagnética

O teste de eficácia de barreira eletromagnética mediu o quanto de interferência eletromagnética (EMI) os filmes nanocompósitos conseguiram barrar, ou seja, a barreira efetiva total desses materiais. A Figura 20 mostra o gráfico da blindagem total efetiva em decibéis em uma faixa de frequência que compreende entre 8,20 GHz e 12,40 GHz, onde é possível observar o quanto de interferência eletromagnética cada filme conseguiu atenuar.

Figura 20. Gráfico da blindagem efetiva total entre 8.2 e 12.4 GHz dos filmes.



Fonte: A autora.

Analisando o gráfico é possível observar que o filme que apresentou maior eficácia em blindagem foi filme preparado no experimento 7, atenuando até 9,14 decibéis em uma frequência igual à 8,22 GHz. Analisando os resultados obtidos nesse teste foi possível obter em qual valor de frequência cada filme possuía maior eficácia. Assim observou-se que a eficácia e blindagem eletromagnética de cada filme era maior na frequência igual à 8,22 GHz. Esses valores encontram-se organizados na Tabela 8 juntamente com o teor de NPM e de óxido de grafeno reduzido cada filme.

Tabela 8. Blindagem dos filmes em 8,22 GHz e seus respectivos teores de NPM e grafeno.

Experimento	Teor de NPM (%)	Teor de Grafeno (%)	Blindagem em 8,22 GHz
0	9,00	9,00	-3,50
1	15,00	15,00	-6,20
2	15,00	3,00	-1,28
3	3,00	9,00	-6,85
4	3,00	3,00	-4,27
5	17,46	9,00	-2,60
6	0,54	9,00	-3,87
7	9,00	17,46	-9,14
8	9,00	0,54	-2,46
PPy-NFC	0,00	0,00	-7,18

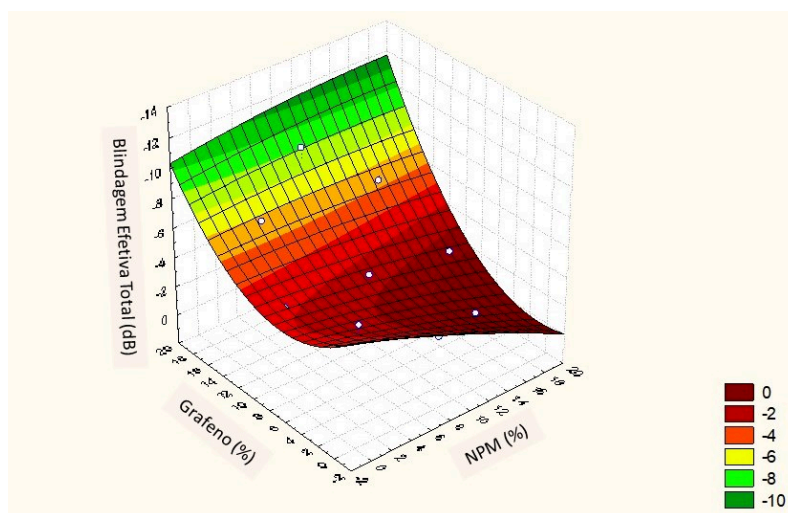


Analisando os resultados obtidos foi observado que o filme com o maior teor de óxido de grafeno reduzido, igual à 17,46%, teve uma maior eficácia, experimento 7. Por outro lado, a eficiência não é tão boa em filmes com altos teores de NPM, como é observado no experimento 5, onde foi obtido um dos menores valores de eficácia de blindagem. Outros filmes com altos teores de óxido de grafeno reduzido, 15% e 9% também apresentaram uma boa eficácia.

É possível constatar que apesar de apresentar um melhor desempenho de condutividade na medida de quatro pontas, o filme de PPY-NFC não foi o filme que apresentou melhor desempenho em blindagem eletromagnética.

Na Figura 21 contendo o gráfico de superfície que relaciona os teores de óxido de grafeno reduzido e NPM com o valor de blindagem efetiva total em dB, observa-se a influência dos teores de óxido de grafeno reduzido e NPM na eficácia de barreira dos filmes. A eficácia em barrar radiação eletromagnética é maior para filmes com altos teores de óxido de grafeno reduzido, mas aparentemente não é influenciada pelas NPMs.

Figura 21. Gráfico de superfície de resposta da blindagem eletromagnética efetiva em função dos teores de grafeno e NPM.



Fonte: A autora.

## 5. CONCLUSÃO

Ao analisar a morfologia dos filmes nanocompósitos por MEV observou-se que o óxido de grafeno reduzido se depositou na superfície do filme de PPy-NFC. Por meio dos resultados obtidos na medida de quatro pontas concluiu-se que os componentes acabaram reduzindo a condutividade do material, já que o filme sem as incorporações de óxido de grafeno reduzido e NPM possui um valor de condutividade maior.

Por outro lado, ao avaliar os resultados obtidos no teste de eficácia de barreira, os filmes com maiores teores de óxido de grafeno reduzido, apresentaram uma maior eficiência em barrar radiação eletromagnética.

Portanto, a partir da análise dos resultados obtidos nessa pesquisa, conclui-se que os filmes nanocompósitos possuem potencial em aplicações tecnológicas, como por exemplo, para uso em dispositivos eletrônicos, componentes de baterias e em materiais de proteção contra interferência eletromagnética principalmente quando incorpora-se óxido de grafeno reduzido em sua estrutura.

## BIBLIOGRAFIA

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHARA, K. **Analysis and Performance of Fiber Composites**. 3<sup>a</sup> ed. New Delhi: John Wiley & Sons, 2015.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.

DIAS, M. C. **Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators for obtaining cellulose nanofibrils**. Tese (Mestrado em Processamento e Utilização da Madeira) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2017.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**. v. 27, no. 5, p. 798-806, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400019>

GOPAKUMAR, D. A.; PAI, A. R.; POTTATHARA, Y. B.; PASQUINI, D.; MORAIS L. C.; LUKE, M.; KALARIKKAL, N; GROHENS, Y.; THOMAS, S. Cellulose Nanofiber-Based Polyaniline Flexible Papers as Sustainable Microwave Absorbers in the X-Band. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, 20032-20043, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04549>

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**. v. 80 (6), p. 1339-1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONETEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 62-77, 2012.

MÜLLER, D. **Incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em nanofibras de celulose bacteriana**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2012.

NEPOMUCENO, N. C.; SEIXAS, A. A. A.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanofibrilas de celulose (pani/cnf). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 3, p. 177-183, 2018.

NUNES, T. F. G. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>

PEREZ, T. **Desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos do tipo  $M^{2+}Fe_2O_4$  - modificados com carboidratos para a remoção de Pb (II) em água**. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Uberaba, 2014.

SHARMA, A.; THAKURA, M.; BHATTACHARYAA, M.; MANDALB, T.; GOSWAMIA, S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>

VARÃO, L. H. R. Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.) Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

YAVUZ, O.; RAMA, M. K.; ALDISSI, M.; PODDAR, P.; SRIKANTH, H. Polypyrrole composites for shielding applications. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 211-217, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.011>

ZAHRA, M.; ZULFIQAR, S.; YAVUZ, C. T.; KWEON, H. S.; SARWAR, M. I. Polypyrrole Decorated Mechanically Robust Conductive Nanocomposites via Solution Blending and in Situ Polymerization Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58 (25), 10886-10893, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01187>

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): *Quo Vadis?*. **Química Nova**, v. 36, no. 10, p. 1533-1539, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>