



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Lucas Simon

**Desenvolvimento de nanocompósito eletrofiado de poli(fluoreto de
vinilideno) com nanoplacas de grafeno funcionalizadas com líquido
iônico por método não-covalente para aplicação em sensores de
compressão piezoresistivos**

Florianópolis

2022

Lucas Simon

**Desenvolvimento de nanocompósito eletrofiado de poli(fluoreto de
vinilideno) com nanoplacas de grafeno funcionalizadas com líquido
iônico por método não-covalente para aplicação em sensores de
compressão piezoresistivos**

Dissertação submetida ao programa de pós-graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de
mestre em Ciência e Engenharia de materiais.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Claudia Merlini

Florianópolis

2022

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

Simon, Lucas
Desenvolvimento de nanocompósito eletrofiado de
poli(fluoreto de vinilideno) com nanoplacas de grafeno
funcionalizadas com líquido iônico por método não-covalente
para aplicação em sensores de compressão piezoresistivos /
Lucas Simon ; orientador, Claudia Merlini, 2022.
104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Sensor
piezoresistivo. 3. Poli(fluoreto de vinilideno). 4.
Nanoplacas de grafeno. 5. Líquido iônico. I. Merlini,
Claudia. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

Lucas Simon

Desenvolvimento de nanocompósito eletrofiado de poli(fluoreto de vinilideno) com nanoplacas de grafeno funcionalizadas com líquido iônico por método não-covalente para aplicação em sensores de compressão piezoresistivos

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Claudia Merlini, Dr^a.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Bluma Guenther Soares, Dr^a.

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais

Prof^a Dr^a Claudia Merlini

Orientadora

Florianópolis, 2022.

A todos que lutam pela realização da ciência
em solo nacional. Vocês não estão sozinhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, por terem acreditado em mim, me apoiado e por terem me dado a chance de desenvolver o meu potencial.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Claudia Merlini, por ter me ajudado a dar conta do maior projeto da minha vida, até hoje, me dando total liberdade para explorar, experimentar e escolher o rumo do meu projeto.

Aos meus amigos da vida, por terem me acompanhado nas noites em que não tive descanso e por terem me dado ânimo nos dias em que não tive força. Vocês me ajudaram muito mais do que podem imaginar.

Às minhas três amigas do mestrado: Joseane, Kananda e Michele, por terem me guiado no meu primeiro contato com uma instituição federal e por terem me ajudado a encontrar novos caminhos para a minha pesquisa.

A todos os laboratórios da UFSC que me auxiliaram em todas as análises em que precisei: ao Laboratório de Materiais, ao Núcleo de Pesquisas de Materiais Cerâmicos, ao Laboratório de Caracterização Microestrutural, ao Grupo de Pesquisa em Materiais Mesomórficos e Moleculares, ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, ao Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia e à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.

À CAPES, pelo auxílio e incentivo à pesquisa, mesmo com as todas as dificuldades que surgem diariamente para a área acadêmica e de pesquisa nacional.

E, a todos que ainda lutam pela ciência no Brasil. Meu mais sincero, obrigado.

“Eu posso não ter ido para onde eu pretendia ir, mas eu acho que acabei terminando onde eu pretendia estar.”

Douglas Adams

RESUMO

A presente dissertação trata do uso do líquido iônico (LI) 1-butil-3-metilimidazólio trifluormetanossulfonato (BMIM(OTf)) como meio de melhorar as propriedades piezoresistivas de nanocompósitos eletrofiados de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)-nanoplacas de grafeno (GNP) para uso em sensores de compressão a partir de um processo de funcionalização não-covalente. Focou-se na determinação dos efeitos que o LI exerce sobre a estrutura, morfologia e propriedades eletroativas, tanto do pó de GNP, quanto da nanofibra formada. A funcionalização não-covalente do GNP ocorreu pela sua maceração em uma solução de dimetilformamida e acetona contendo BMIM(OTf). As membranas eletrofiadas foram preparadas com a incorporação de diferentes frações de GNP (0,0%*m*, 0,5%*m*, 1,0%*m*, 1,5%*m* e 2,0%*m* tanto puro, quanto funcionalizado) na solução polimérica, a partir de etapas de agitação e sonicação. Avaliando-se apenas o GNP funcionalizado, foi possível determinar que não houve mudanças significativas na estrutura cristalina e no número de camadas do material a partir do processo de funcionalização. Observou-se também uma diminuição da condutividade das amostras, indicando que o LI atua encapsulando as nanopartículas. Esse processo de encapsulamento, no entanto, auxiliou a evitar a aglomeração das partículas após a maceração, com uma redução média de 38% do tamanho das partículas maceradas na presença do LI. Incorporando-se o GNP funcionalizado às nanofibras, foi possível notar uma intensificação na formação da fase β do PVDF, junto da diminuição da fração de fase α , indicando um maior estiramento da fibra durante a eletrofiação. Com relação a morfologia das nanofibras, foi observado um aumento de 26% no diâmetro médio das fibras contendo o GNP funcionalizado em comparação as fibras formadas utilizando o GNP puro. No entanto, houve também uma redução aparente da densidade de defeitos nas fibras contendo o LI. Houve também uma diminuição da condutividade das nanofibras contendo o GNP funcionalizado, indicando, novamente, o encapsulamento das nanopartículas. Notou-se, no entanto, uma melhor homogeneidade dos valores de condutividade medidos em ambos os lados da fibra, apontando uma melhor dispersão da nanocarga no material. Avaliando-se a resposta piezoresistiva das nanofibras, foi possível notar uma melhoria considerável nas respostas das amostras com o uso do LI, sendo que todas as nanofibras eletrofiadas sem a presença dele apresentaram uma resposta semelhante à de um ruído, inviabilizando o seu uso como um elemento sensor. Por outro lado, o uso das nanopartículas de GNP funcionalizadas com BMIM(OTf) resultou em nanofibras com uma resposta piezoresistiva clara e previsível, indicando que o LI atuou evitando a formação de aglomerados de GNP na matriz, facilitando a formação de caminhos condutores com a compressão das fibras e intensificando as possíveis mudanças na resistividade do material. A partir disso, foi possível destacar a eficácia do uso do BMIM(OTf) como um meio de melhorar as propriedades piezoresistivas de nanofibras eletrofiadas de PVDF-GNP, com a possibilidade de uso de duas das nanofibras como sensores em duas faixas ideais distintas: a nanofibra contendo 1,0%*m* de GNP funcionalizado pode ser aplicada na faixa de 0 a 250KPa e a nanofibra contendo 1,5%*m* de GNP funcionalizado pode ser aplicada na faixa de 0 a 500KPa.

Palavras-chave: Eletrofiação; poli(fluoreto de vinilideno); nanoplacas de grafeno; líquido iônico; 1-butil-3-metilimidazólio trifluormetanossulfonato; sensor eletromecânico.

ABSTRACT

The following dissertation deals with the use of the ionic liquid (IL) 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (BMIM(OTf)) as a means of improving the piezoresistive properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-graphene nanoplates (GNP) nanocomposites for use in compression sensors, by non-covalent functionalization. The work focus on determining the effects that the IL exerts on the structure, morphology and electroactive properties of both the GNP powder and the fabricated nanofibers. Non-covalent functionalization of GNP occurred by grinding on a solution of dimethylformamide and acetone containing BMIM(OTf). The electrospun membranes were prepared through the incorporation of different fractions of GNP (0.0%wt, 0.5%wt, 1.0%wt, 1.5%wt and 2.0%wt both pure and functionalized) in the polymeric solution by stirring and sonication. Evaluating the functionalized GNP, it was possible to determine that there were no significant changes in the crystalline structure and in the number of layers of the material. A decrease in the conductivity of the samples was also observed, indicating that the IL acts by encapsulating the nanoparticles. This encapsulation process, however, help in avoiding the agglomeration of the particles after the maceration process, with an average reduction of 38% in the size of the particles macerated in the presence of the IL. By incorporating the functionalized GNP into the nanofibers, it was possible to notice an intensification in the formation of the β phase of the PVDF, together with a reduction of the α phase, indicating a greater stretching of the fiber during electrospinning. Regarding the morphology of the nanofibers, an increase of 26% was observed in the mean fiber diameter of the fibers containing the functionalized GNP compared to the fibers obtained using pure GNP. However, there was an apparent reduction in the defect density on the fibers containing IL. There was also a decrease in the conductivity of the nanofibers containing the functionalized GNP, indicating the encapsulation of the nanoparticles. However, there was a better homogeneity of the average fiber conductivity values on both sides of the fiber, suggesting a better particle dispersion in the material. Evaluating the piezoresistive response, it was possible to notice an improvement in the response using IL, where all the nanofibers obtained without the IL presence showed a response similar to that of a noise, making its use unfeasible as a sensor element. On the other hand, the use of functionalized GNP resulted in nanofibers with a clear and predictable response, suggesting that the IL worked by avoiding particles agglomeration on the matrix. Considering this, it was possible to highlight the effectiveness of using BMIM(OTf) to improve the piezoresistive properties of PVDF-GNP nanofibers, with the possibility of applying two of the nanofibers as sensors in two distinct ranges: the nanofiber containing 1,0%wt of functionalized GNP can be applied in the range of 0 to 250KPa and the nanofiber containing 1,5%wt of functionalized GNP can be applied in the range of 0 to 500KPa.

Keywords: Electrospinning; poly(vinylidene fluoride); graphene nanoplatelets; ionic liquids; 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate; electromechanic sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de diferentes tipos de sensores e um dos seus possíveis modos de atuação.....	6
Figura 2 – Histerese em um sensor de compressão.....	10
Figura 3 – Diagrama esquemático de um sistema de eletrofiação.....	12
Figura 4 – (Esq.) Formação do cone de Taylor, seguida pelo segmento reto do jato e pela zona de instabilidade (Fonte: PETRIK, 2011); (Dir.) Visão aproximada do fim do segmento reto do jato (Fonte: RENEKER et al., 2000).....	13
Figura 5 – Exemplos de defeitos em nanofibras. (Sup. esq.) Formação de pérolas em fibras em nanofibras de poli(acrilonitrila) (PAN) (FANG et al., 2010); (Sup dir.) Formação de filme polimérico em nanofibras de PVDF (MOTAMEDI et al., 2017); (Inf. esq.) Fusão de fibras de poli(ácido láctico) (PLA) (CASASOLA et al., 2014); (Inf. dir.) Formação de rachaduras em nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) (DING et al., 2010b).....	14
Figura 6 - Diagrama esquemático representando a ação do campo eletromagnético sobre as cargas na solução polimérica.....	17
Figura 7 – MEV de nanofibras mostrando duas rotas hipotéticas para a percolação ao longo das fibras e as suas intersecções. A linha azul representa os caminhos condutores formados por seções pequenas de fibras e a linha vermelha representa os caminhos condutores formado por uma longa distância em uma única fibra.....	18
Figura 8 – Estrutura química da unidade de repetição do PVDF.....	20
Figura 9 – Diagrama esquemático das conformações de cadeia das fases α , β e γ do PVDF.....	20
Figura 10 – Estruturas do grafeno (a) e do grafite (b) . A célula unitária (linhas pontilhadas) do grafeno conta com dois átomos de carbono independentes. No grafite, as folhas de grafeno são empilhadas de forma AB. A célula unitária do grafite (linhas vermelhas) apresenta quatro átomos de carbono independentes. A constante de rede dentro das camadas é a mesma do grafeno, $a=0,2456\text{nm}$ e o valor do eixo c é de $0,6708\text{nm}$	22
Figura 11 – Representação esquemática do processo de dispersão do CNT em LI, com as fibras em preto representando o CNT e os pontos em azul e laranja representando os íons do LI.....	25
Figura 12 - Interações entre o LI brometo de 4-metil-1-butilpiridínio (BMBP) e GNP.	25
Figura 13 – Estrutura química dos íons do LI BMIM(OTf).....	26

Figura 14 – Fluxograma dos métodos de caracterização para (esq.) o pó de GNP e para (dir.) as nanofibras eletrofiadas de PVDF.....	30
Figura 15- Aparato de medição de resistividade em duas pontas.	31
Figura 16 – Diagrama de medição de resistividade em quatro pontas.	32
Figura 17 – Gráfico em barras da condutividade elétrica (σ) em S/cm para: GNP puro (sem macerar), GNP macerado sem a presença de LI e GNP macerado em três frações crescentes de BMIM(OTf): 4:1, 2:1 e 1:1.	38
Figura 18 – Espectros de DRX do pó de GNP com e sem a presença de BMIM(OTf), com os picos observados (tracejado em preto). Em preto: GNP puro; Em vermelho: GNP com BMIM(OTf) (proporção de 1:1). Região em verde: banda característica do rGO.39	
Figura 19 – (Esq.) Micrografias de microscopia óptica e (Dir.) histogramas do tamanho lateral (com os respectivos tamanhos médios e desvios padrão) de partículas de GNP: (a) puro; (b) macerado; e (c) macerado com a adição de BMIM(OTf) (proporção GNP:BMIM(OTf) de 1:1).	41
Figura 20 – Micrografias de MEV de três pós de GNP: (a) GNP puro, sem maceração; (b) GNP macerado; e (c) GNP macerado com a adição de de BMIM(OTf) (proporção GNP:BMIM(OTf) de 1:1).	42
Figura 21 – Gráfico da condutividade iônica em $\mu\text{S/cm}$ das soluções em função da fração de GNP utilizada. Linha preta: amostras sem BMIM(OTf). Linha vermelha: Amostras com 2,0% m BMIM(OTf).	43
Figura 22 – Espectros de FTIR, com as respectivas bandas de absorção do PVDF (tracejado em preto), da membrana eletrofiada de (a) PVDF puro e das membranas de PVDF contendo: (b) 2,0% m BMIM(OTf); (c) 0,5% m GNP; (d) 0,5% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf); (e) 1,0% m GNP; (f) 1,0% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf); (g) 1,5% m GNP; (h) 1,5% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf); (i) 2,0% m GNP e; (j) 2,0% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf). O asterisco após os parênteses indica a presença de BMIM(OTf) na membrana.	44
Figura 23 – Espectros de FTIR, com as bandas de absorção possíveis (tracejado em preto) e identificadas (tracejado em vermelho) do BMIM(OTf), para a membrana eletrofiada de (a) PVDF puro e das membranas de PVDF contendo: (b) 2,0% m BMIM(OTf); (c) 0,5% m GNP; (d) 0,5% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf); (e) 1,0% m GNP; (f) 1,0% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf); (g) 1,5% m GNP; (h) 1,5% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf); (i) 2,0% m GNP e; (j) 2,0% m GNP	

funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf). O asterisco após os parênteses indica a presença de BMIM(OTf) na membrana.	46
Figura 24 – Espectros de FTIR normalizados e sobrepostos para: (a) comparação entre nanofibra de PVDF puro e com a adição de 2,0% <i>m</i> de BMIM(OTf); (b) Comparação entre nanofibra de PVDF puro e com a adição de 2,0% <i>m</i> GNP; (c) Comparação entre nanofibra de PVDF com 2,0% <i>m</i> GNP e com 2,0% <i>m</i> de GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> de BMIM(OTf). (Em preto: PVDF puro; Em vermelho: PVDF com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf). Em azul: PVDF com 2,0% <i>m</i> GNP; Em laranja: PVDF com 2,0% <i>m</i> GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf); Pontilhado em preto: Bandas de absorção consideradas para o PVDF; Pontilhado em vermelho: Bandas de absorção consideradas para o BMIM(OTf)).	47
Figura 25 – Difratoogramas de DRX das membranas eletrofiadas de (a) PVDF puro e de PVDF com a adição de: (b) 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf); (c) 0,5% <i>m</i> GNP; (d) 0,5% <i>m</i> GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf); (e) 2,0% <i>m</i> GNP; e (f) 2,0% <i>m</i> GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf). O asterisco após os parênteses indica a presença de BMIM(OTf) na fibra.....	49
Figura 26 – Termogramas de DSC para as membranas eletrofiadas de (linhas em preto) PVDF puro e com a adição de (linhas em vermelho) 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf), (linhas em roxo) 1,0% <i>m</i> GNP e (linhas em amarelo) 1,0% <i>m</i> GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf). São retratados o (linha contínua) 1° ciclo e o (linha pontilhada) 2° ciclo de aquecimento de cada amostra	51
Figura 25 – Micrografias de MEV (esq.) e respectivos histogramas do diâmetro médio das fibras (dir.) para as nanofibras eletrofiadas de (a) PVDF puro e (b) PVDF com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf).	53
Figura 26 – Micrografias de MEV para as nanofibras eletrofiadas de PVDF com: (a) 0,5% <i>m</i> GNP; (b) 0,5% <i>m</i> GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf); (c) 2,0% <i>m</i> GNP; e (d) 2,0% <i>m</i> GNP funcionalizado com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf).	54
Figura 30 – Diâmetro médio das nanofibras de PVDF em função das frações de GNP adicionadas. Linha preta: Amostras sem BMIM(OTf); Linha vermelha: Amostras com BMIM(OTf).....	55
Figura 31 – Histogramas do diâmetro médio das fibras para as nanofibras de PVDF eletrofiado com cargas de GNP (sup.) não funcionalizado e (inf.) funcionalizado não-covalentemente com 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf). Foram considerados os conjuntos de todas as frações de GNP combinadas (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% <i>m</i>)......	56

Figura 32 – Condutividade elétrica média em $\mu\text{S}/\text{cm}$ para as amostras de PVDF em função da fração de GNP utilizada. Linha preta: amostras sem BMIM(OTf); Linha vermelha: amostras com BMIM(OTf).....	57
Figura 33 – Tramas de violino representando a condutividade elétrica normalizada das amostras de PVDF com: (a) 0,5%GNP; (b) 1,0%GNP; (c) 1,5%GNP; e (d) 2,0%GNP. As tramas foram divididas pelo lado da amostra (A e B) e pela presença, ou não, de BMIM(OTf).....	58
Figura 34 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF com 0,5%GNP: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizada com 2,0%BMIM(OTf).....	59
Figura 35 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF com 1,0%GNP: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizada com 2,0%BMIM(OTf).....	60
Figura 36 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF com 1,5%GNP: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizada com 2,0%BMIM(OTf).....	60
Figura 37 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizadas com 2,0%BMIM(OTf).	61
Figura 38 - Resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em kPa para a nanofibra de PVDF puro funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).	63
Figura 39 - Resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em kPa para a nanofibra de PVDF contendo 0,5% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).....	63
Figura 40 - Resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em kPa para a nanofibra de PVDF contendo 1,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).....	64

Figura 41 - Resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em kPa para a nanofibra de PVDF contendo 1,5% <small>m</small> GNP funcionalizado com 2,0% <small>m</small> BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).....	64
Figura 42 – (esq.) Curvas ajustadas da resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em kPa e (dir.) resíduos das curvas ajustadas para os valores obtidos pelos ensaios eletromecânicos na faixa entre 0 e 250kPa, desconsiderando o primeiro ciclo. Superior: PVDF com 1,0% <small>m</small> GNP funcionalizado com 2,0% <small>m</small> BMIM(OTf); e Inferior: PVDF com 1,5% <small>m</small> GNP funcionalizado com 2,0% <small>m</small> BMIM(OTf).....	65
Figura 43 – (esq.) Curvas ajustadas da resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em kPa e (dir.) resíduos das curvas ajustadas para os valores obtidos pelos ensaios eletromecânicos na faixa entre 0 e 500kPa. Superior: PVDF com 1,0% <small>m</small> GNP funcionalizado com 2,0% <small>m</small> BMIM(OTf); e Inferior: PVDF com 1,5% <small>m</small> GNP funcionalizado com 2,0% <small>m</small> BMIM(OTf).....	66
Figura 44 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF, com e sem a presença de BMIM(OTf).	82
Figura 45 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 0,5% <small>m</small> GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).....	82
Figura 46 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 1,0% <small>m</small> GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).....	83
Figura 47 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 1,5% <small>m</small> GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).....	83
Figura 48 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 2,0% <small>m</small> GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).....	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Meios de classificação mais comuns para transdutores, de acordo com os seus princípios de operação, e as suas respectivas subdivisões.....	7
---	---

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do PVDF e suas respectivas unidades. “*” indica uma propriedade adimensional.....	19
Tabela 2 – Amostras de GNP preparadas com as respectivas quantidades de BMIM(OTf) em função da solução total e respectivas frações de GNP:BMIM(OTf).....	27
Tabela 3: Quantidade de GNP utilizada por amostra em seus respectivos grupos (com e sem LI). Porcentagem de GNP em função da massa de PVDF na amostra. Todas as amostras foram preparadas com 1g de PVDF. Para as amostras com BMIM(OTf), foi utilizada uma fração de 2% _m de LI em função da massa de PVDF.	28
Tabela 4 – Parâmetros observados e tamanho de cristalito e número de camadas calculados para as amostras de GNP a partir da análise de DRX.....	40
Tabela 5 - Bandas características do PVDF puro em cm^{-1} , com as suas respectivas fases e assinalamentos vibracionais, onde: r : balanço; δ : deformação; v : estiramento; ω : vibração. São indicadas também as bibliografias correspondentes.	45
Tabela 6 - Bandas características do BMIM(OTf) em cm^{-1} , com os respectivos ânions e assinalamentos vibracionais, onde: v : estiramento; ω : vibração. São indicadas também as bibliografias correspondentes.	45
Tabela 7 – Parâmetros observados e tamanho de cristalito e número de camadas calculados a partir da análise de DRX para o pó de GNP (dados retirados da Tabela 4 para facilitar a leitura) e para as amostras de PVDF com 0,5 e 2,0% _m GNP, com e sem a adição de 2,0% _m de BMIM(OTf).....	50
Tabela 8 – Resultados do 1º ciclo de aquecimento da análise de DSC das membranas de PVDF puro e com 2,0% _m BMIM(OTf), 1,0% _m GNP e 1,0% _m GNP funcionalizado com 2,0% _m BMIM(OTf).	52
Tabela 9 – Resultados do 2º ciclo de aquecimento da análise de DSC das membranas de PVDF puro e com 2,0% _m BMIM(OTf), 1,0% _m GNP e 1,0% _m GNP funcionalizado com 2,0% _m BMIM(OTf).	52
Tabela 10 – Gauge fator para as amostras de PVDF contendo 2,0% _m BMIM(OTf)	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMIM – 1-butil-3-metilimidazólio

BMIM(OTf) – 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanossulfonato

C₃H₆O – Acetona

CNT – Nanotubos de carbono

DMF – N’N-dimetilformamida

DMHDI_m-TFB – 1,2-dimetil-3-hexadecilimidazólio tetrafluorborato

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

GF – Fator de deformação (*gauge fator*)

GNP – Nanoplacas de grafeno

GO – Óxido de grafeno

LI – Líquido iônico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno)

rGO – Óxido de grafeno reduzido

SEBS – Estireno-etileno-butileno-estireno

TPU – Poliuretano termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%m$ – Fração em massa

ΔH_f – Entalpia de fusão da amostra

ΔH_f^* – Entalpia de fusão do polímero perfeitamente cristalino

T_f – Temperatura de fusão da amostra

X_c – Grau de cristalinidade da amostra

d – Diâmetro do eletrodo do aparato de medição de condutividade em duas pontas

d_{002} – Espaçamento entre os planos (002) do GNP

g – Distância entre o eletrodo e o anel de segurança no aparato de medição de resistividade em duas pontas

I – Corrente elétrica

L_C – Tamanho médio do cristalito do GNP

N_C – Número médio de camadas do GNP

R – Resistência elétrica instantânea do material

R_0 – Resistência elétrica do material antes da deformação

V – Tensão elétrica

w – Espessura da amostra;

β - Largura à meia altura (FWHM) no DRX

ΔR – Variação na resistência elétrica do material após a sua deformação

$\Delta \rho$ – Variação na resistividade elétrica do material após a sua deformação

ε – Deformação mecânica induzida sobre o material

θ – Ângulo de Bragg

λ – Comprimento de onda do $k\alpha$ do cobre

ν – Coeficiente de Poisson

ρ – Resistividade elétrica do material

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE QUADROS	xiv
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. SENSORES	6
2.1.1. A busca por novos materiais para elementos sensores	8
2.2. PIEZORESISTIVIDADE.....	8
2.2.1. Propriedades de interesse em sensores piezoresistivos	9
2.3. NANOFIBRAS ELETROFIADAS.....	11
2.3.1. O processo de eletrofiação	12
2.3.2. Controle de parâmetros na eletrofiação	14
2.3.3. Piezoresistividade em nanofibras eletrofiadas.....	18
2.4. POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) - PVDF	19
2.4.1. Comportamento piezoresistivo de compósitos de PVDF	21
2.5. NANOPLACAS DE GRAFENO – GNP	21
2.6. FUNCIONALIZAÇÃO NÃO-COVALENTE DE MATERIAIS CARBONÁCEOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS.....	23
2.6.1. 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanossulfonato (BMIM(OTf))	26
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	27
3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE GNP PARA CARACTERIZAÇÃO.....	27
3.3. FABRICAÇÃO DOS FILMES ELETROFIADOS DE PVDF-GNP	28
3.3.1. Preparo das soluções para eletrofiação	28
3.3.2. Eletrofiação.....	29

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
3.4.1. Determinação da resistividade elétrica	30
3.4.2. Difração de raios X (DRX).....	33
3.4.3. Avaliação morfológica dos materiais	33
3.4.4. Condutividade iônica da solução	35
3.4.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	35
3.4.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
3.4.7. Piezoresistividade – Ensaio eletromecânico	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO GNP	38
4.1.1. Condutividade elétrica do GNP em função da quantidade de BMIM(OTf).....	38
4.1.2. Análise de DRX do GNP	39
4.1.3. Avaliação morfológica do GNP – Microscopia.....	40
4.2. CONDUTIVIDADE IÔNICA DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	43
4.3. MUDANÇAS OBSERVADAS NA ESTRUTURA CRISTALINA DAS NANOFIBRAS	44
4.3.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	44
4.3.2. Difração de raios X.....	48
4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
4.4. MUDANÇAS OBSERVADAS NA MORFOLOGIA DAS NANOFIBRAS.....	53
4.5. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS NANOFIBRAS.....	56
4.6. RESPOSTA PIEZORESISTIVA DAS NANOFIBRAS.....	58
5. CONCLUSÃO.....	68
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO A -Espectros de FTIR das fibras eletrofiadas	82

1. INTRODUÇÃO

Um sistema de medição atua criando um elo entre o observador e as informações geradas por determinado fenômeno. O *input* (entrada) que é passado ao equipamento é o valor real da propriedade que está sendo medida, com exemplos que incluem velocidade, força, torque e temperatura. Este, por sua vez, será convertido em um valor que possa ser lido pelo sistema, como a variação de uma corrente elétrica ou a movimentação de um líquido em um capilar. O valor obtido é por fim processado para a sua forma final (BENTLEY, 2005). Elementos sensores são um dos maiores exemplos de um sistema de medição empregados no dia a dia e atuam, especificamente, recebendo um estímulo físico e convertendo-o em um sinal elétrico. É a partir desse efeito que se criam elementos como sensores químicos, térmicos, de movimento e, como foco deste trabalho, sensores de tensão (FRADEN, 2016; SINCLAIR, 2001).

A medição de grandezas físicas tornou-se algo fundamental do nosso cotidiano. Em uma realidade em que estamos rodeados por equipamentos eletrônicos, sensores nos permitem saber o nível de bateria dos nossos celulares, o peso dos pães que compramos no supermercado e a velocidade de nossos carros. O desenvolvimento de novos sensores acompanha intimamente o desenvolvimento de novos eletrônicos em uma via de mão dupla: o desenvolvimento sensores com diferentes características permite a obtenção de novos eletrônicos com essas mesmas características, e a necessidade que os novos eletrônicos apresentam impulsiona a pesquisa de sensores ainda melhores. A tecnologia de sensores flexíveis, por exemplo, é essencial para permitir o desenvolvimento de áreas como a de eletrônicos sensíveis ao toque, eletrônicos vestíveis e eletrônicos médicos portáteis (ZANG et al., 2015).

O conceito de tensão é definido como a aplicação de uma força sobre uma determinada área (SINCLAIR, 2001). Um dos meios mais simples de atuação de um sensor de tensão se dá a partir da deflexão de uma mola, onde a deformação observada é proporcional a tensão aplicada. A compressão de um líquido dentro de um cilindro com um pistão também pode ser aplicada para a medição de tensões (mais especificamente, tensões de compressão), a partir da variação da pressão dentro do cilindro com a aplicação de uma força sobre o pistão (DUNN, 2005). Outro meio comum de se realizar a medição de tensões é a partir de sensores de deformação: materiais que, a partir da deformação da sua estrutura, geram uma diferença no sinal elétrico lido, fator que pode ser calibrado e

traduzido para medir uma tensão aplicada sobre o sensor (DIOS *et al.*, 2019). Sensores piezoresistivos atuam justamente sobre esse princípio.

A deformação de um material piezoresistivo resulta na variação da sua resistividade, algo que pode partir de movimentos na sua estrutura cristalina (em materiais que são inerentemente piezoresistivos) ou da formação de caminhos condutores a partir do movimento de cargas dentro do material (o que ocorre em sistemas multifásicos com cargas condutoras) (HWANG *et al.*, 2013; MERLINI *et al.*, 2014). Isso torna atrativo a aplicação de materiais piezoresistivos em sensores táteis (ZHU *et al.*, 2019), de tração (NIU *et al.*, 2018) e de compressão (ZHAO *et al.*, 2019), gerando dispositivos de fácil obtenção e alta sensibilidade (LI *et al.*, 2019).

A escolha do material que vai compor o elemento sensor leva em conta dois fatores principais: (i) as suas propriedades em si, como a sensibilidade, linearidade, histerese e seletividade do material gerado e; (ii) o seu processo de obtenção, especialmente a dificuldade, custos e a tolerância do material final (POTYRAILO, 2006). Todos estes pontos devem satisfazer as necessidades do contexto para qual o sensor está sendo projetado. O desenvolvimento do ramo dos eletrônicos, por exemplo, requer o uso de sensores com dimensões cada vez menores, baixo consumo energético e uma alta flexibilidade, especialmente quando se trata da obtenção de sensores para uso em eletrônicos vestíveis (FRADEN, 2016; SINGH *et al.*, 2021).

O tipo e as características de um material piezoresistivo têm uma influência considerável sob a sua resposta eletromecânica e, por consequência, podem limitar o seu potencial de aplicação. Materiais com uma resposta mais sensível tendem a ser mais rígidos e densos, contando com um comportamento frágil. Compósitos têm sido aplicados de modo a ultrapassar essa limitação, em especial àqueles compostos por um material flexível (como elastômeros) e uma carga condutora (FERREIRA *et al.*, 2013). A inserção desse tipo de carga no polímero faz com que materiais normalmente isolantes adquiram propriedades elétricas. Isso permite a sua aplicação como elementos sensores, aproveitando das características únicas do material para fabricação de sensores flexíveis, de baixas proporções e alta sensibilidade (MERLINI, 2014). No entanto, garantir a formação de um material com alta sensibilidade e uma resposta linear ainda é um dos maiores desafios na fabricação de sensores baseados em nanocompósitos (WANG *et al.*, 2017c).

Nanofibras são materiais unidimensionais em escala submicrométrica e que apresentam propriedades únicas, como elevada área superficial, alta porosidade e baixa

densidade, aliadas a uma alta resistência mecânica e flexibilidade (SUBIANTO; CORNU; CAVALIERE, 2015). Com isso, cria-se um rápido interesse no seu uso como elementos sensores (GIRÃO *et al.*, 2013). A obtenção de fibras poliméricas nessa faixa de diâmetro pode ser feita de forma simples com o uso de técnicas de eletrofiação, consistindo na aplicação de uma tensão elétrica (normalmente de 10 a 20kV) sob o jato de uma solução contendo o polímero matriz, sozinho ou na presença de cargas, as quais podem incluir materiais como nanotubos de carbono (MCCULLEN *et al.*, 2007) ou ainda outros polímeros, como polipirrol (MERLINI *et al.*, 2014)

Entre os polímeros termoplásticos, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) apresenta excelentes propriedades eletroativas (altamente dependentes da fase, microestrutura e grau de cristalinidade do polímero) e uma alta constante dielétrica, fatores que o tornam desejável para a aplicação de sensores e atuadores. Sensores baseados em PVDF apresentam ainda uma rápida responsividade, ampla frequência de operação, alta flexibilidade e resistência à deformação e química (ZHU *et al.*, 2013).

Apesar dos estudos com o PVDF se voltarem principalmente às suas propriedades piezoelétricas, o polímero apresenta boas propriedades piezoresistivas com a adição de *nanofillers*. Como uma matriz polimérica para sensores de pressão piezoresistivos, o PVDF é uma opção em potencial, apresentando um baixo limiar de percolação, podendo com isso formar um elemento sensor altamente eficaz com uma quantidade de carga relativamente baixa (DIOS *et al.*, 2019).

Nanoplacas de grafeno (GNP) são um material formado com o empilhamento de dez ou mais camadas de grafeno, contando com dimensões laterais que se encontram normalmente entre 100nm e 100 μ m (SVENSKA INSTITUTET FÖR STANDARDER, 2017), permanecendo como um intermediário entre as propriedades do grafite e do grafeno monocamada puro. O seu uso em nanocompósitos concede ao material propriedades condutoras e mecânicas comparáveis às do grafeno, mesmo contando com uma facilidade de obtenção muito maior, fator que torna o GNP atrativo na obtenção de elementos sensores (CALDAS *et al.*, 2021; MUTLAY; TUDORAN, 2014). O uso do eficaz do GNP, no entanto, depende da boa dispersão das nanopartículas dentro da matriz polimérica. A aglomeração em nanopartículas é um fator comum devido à alta energia superficial, acabando por minimizar as propriedades desejáveis da carga e a reprodutibilidade do seu processamento (FERREIRA *et al.*, 2020; POTTS *et al.*, 2011).

Em meio a esse cenário, o uso de líquidos iônicos (LI), sais inorgânicos com pontos de fusão abaixo de 100°C, provou-se eficaz para evitar a aglomeração de nanopartículas

carbonáceas, a partir da sua habilidade em interagir com a superfície das cargas através de interações cátion- π , cátion-cátion e de van der Waals, gerando soluções que podem manter-se estáveis por semanas ou até meses sem floculação aparente (BARI et al., 2014; RAVULA et al., 2015; SOARES, 2018). Somado a isso, a presença residual do LI na carga pode melhorar a dispersão do grafeno na matriz em que ele é aplicado e ainda interagir com a própria matriz, trazendo em melhorias significativas para o nanocompósito (ZHANG et al., 2019). Como exemplo, RUAN et al., 2020 realizou a funcionalização de nanopartículas de grafeno com o LI 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluorborato que foram então inseridas em uma matriz de poli-imida, observando uma melhoria considerável na dispersão da nanocarga funcionalizada, traduzida como uma melhoria nas propriedades tribológicas (com um coeficiente de atrito de 0,21, 38,2% menor que o da poli-imida pura), mecânicas (com um aumento na resistência a tensão em 51,9%, em comparação a poli-imida pura) e térmicas (com um aumento de 52,6°C na temperatura de decomposição do material).

Frente ao uso promissor de LIs como agentes de dispersão de nanopartículas em nanocompósitos poliméricos, e de modo a compreender melhor a interação entre LIs e nanopartículas carbonáceas, o presente estudo focou no desenvolvimento de uma nanofibra eletrofiada de PVDF-GNP para uso em sensores de compressão piezoresistivos, buscando a modificação do GNP com o uso do LI 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanossulfonato (BMIM(OTf)) com o intuito de melhorar a sua dispersão na matriz polimérica e, por consequência, melhorar as características do material como um elemento sensor, especialmente a qualidade do sinal obtido. Foram avaliadas a influência do LI não só sobre a resposta piezoresistiva das nanofibras formadas, mas também sobre a estrutura e morfologia do material final. Buscou-se também avaliar os efeitos do LI sobre o GNP em si, e como este afetou sua condutividade elétrica, estrutura cristalina, número de camadas e o tamanho das suas partículas. Até o momento, não foram encontrados relatos na literatura para o uso de BMIM(OTf) como um meio de melhorar as propriedades eletroativas de nanocompósitos de PVDF-GNP e dos efeitos do seu uso no processo de eletrofição desse polímero.

1.1. OBJETIVO GERAL

O desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo GNP modificado não-covalentemente com BMIM(OTf), a fim de obter um material eletroativo para uso

como elemento sensor de compressão com alta resolução, baixa histerese e características morfológicas homogêneas.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito do BMIM(OTf) diretamente sobre as propriedades intrínsecas do GNP, incluindo condutividade elétrica, seu número de camadas e a sua estrutura cristalina;
- Avaliar as mudanças causadas pelo BMIM(OTf) na estrutura e na morfologia das nanofibras eletrofiadas de PVDF-GNP;
- Avaliar a variação da condutividade elétrica e das propriedades piezoresistivas de filmes eletrofiados de PVDF com o uso de diferentes frações do GNP funcionalizado não-covalentemente com o BMIM(OTf);
- Determinar a possibilidade de uso das nanofibras eletrofiadas de PVDF-GNP-BMIM(OTf) como sensores de compressão piezoresistivos, além da sua faixa ideal de operação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SENSORES

Um elemento sensor é uma forma de transdutor que atua detectando ou medindo uma grandeza física do sistema que está sendo analisado, como temperatura ou pressão, e gera um *output* (saída) adequado, seja este mecânico, térmico, óptico ou elétrico, passando a informação para o sistema ao qual o sensor é integrado, normalmente gerando uma apresentação visual dos dados e/ou iniciando a ação de um atuador (SINCLAIR, 2001). A intensidade do *output* gerado irá variar de acordo com a amplitude da grandeza física. A sensibilidade do equipamento é a medida da mudança do sinal gerado por unidade de mudança na variável medida (DUNN, 2005). Exemplos de sensores, incluindo um exemplo dos seus modos de atuação, são demonstrados na Figura 1.

Figura 1 – Exemplos de diferentes tipos de sensores e um dos seus possíveis modos de atuação.



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

A classificação de sensores por suas características de funcionamento, pode ajudar a entender melhor como cada dispositivo pode ser aplicado. Uma vez que sensores são apenas um tipo de transdutor (neste caso, um transdutor primário), os meios de distinção mais comuns e seus princípios de funcionamento podem ser aplicados a ambos. Alguns destes são listados no Quadro 1. O modo de operação de um sensor ou transdutor costuma ser um resultado direto das suas características de design, incluindo os materiais utilizados e o meio de fabricação. O uso de um compósito de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/polipirrol, aliado a técnica de eletrofiação, por exemplo, resulta em um material que pode ser utilizado como um sensor de compressão resistivo graças ao efeito piezorresistivo gerado pelo contato das partículas de polipirrol dentro da matriz de PVDF quando o material é deformado (MERLINI et al., 2014).

Quadro 1 - Meios de classificação mais comuns para transdutores, de acordo com os seus princípios de operação, e as suas respectivas subdivisões.

Meio de classificação	Classificação do transdutor
<i>Função</i>	<p>Primário: atua como um elemento sensor, respondendo aos fenômenos físicos e as suas variações.</p> <p>Secundário: atua como um elemento de transdução, transformando o <i>output</i> do elemento sensor em um sinal elétrico de intensidade análoga.</p>
<i>Princípio de transdução</i>	<p>Baseia-se na forma como a variável de <i>input</i> é transformada no sistema, podendo ser capacitivo, resistivo (incluindo sistemas piezoresistivos), indutivo, piezoelétrico, termoeelétrico, magnetoestrutivo, eletrocínético e óptico.</p>
<i>Necessidade de fonte de energia externa</i>	<p>Ativo: a energia necessária para produzir o sinal de saída é derivada da quantidade física a ser medida.</p> <p>Passivo: apenas uma parte da energia necessária para produzir o sinal de saída é obtida da quantidade física mensurada, necessitando de uma fonte de energia auxiliar.</p>
<i>Transformação das variáveis</i>	<p>Direto: o transdutor mede uma variável não elétrica, transformando-a em uma variável elétrica.</p> <p>Inverso: o transdutor recebe uma variável elétrica e a transforma em uma variável não-elétrica.</p>

(Fonte: adaptado de RAGHAVENDRA; KRISHNAMURTHY, 2013).

2.1.1. A busca por novos materiais para elementos sensores

O desenvolvimento de um sensor encontra-se intimamente ligado com as características necessárias para a aplicação na qual ele será utilizado. Características como as dimensões físicas, o tempo de resposta, a repetibilidade do sinal gerado e o alcance (diferença entre os valores superior e inferior da faixa de medida do sensor) desejáveis para uma determinada aplicação são apenas alguns dos pontos que precisam ser considerados no desenvolvimento de um elemento sensor (FRADEN, 2016).

A constante caminhada rumo aos eletrônicos vestíveis teve um reflexo imediato sobre a direção na qual a pesquisa de novos materiais tem se guiado, e a área de sensores não é exceção. Esse ramo dos eletrônicos apresenta demandas únicas dos materiais a serem utilizados, incluindo a necessidade por dimensões reduzidas, baixo consumo energético e alta flexibilidade, tudo de modo a garantir que o equipamento eletrônico desenvolvido seja prático e confortável para o usuário (SINGH et al., 2021). Atualmente, uma das principais apostas para se conseguir todas essas propriedades em um só elemento sensor é o uso de nanocompósitos poliméricos compostos por uma matriz polimérica flexível em combinação com diferentes nanomateriais, conformado em estruturas como filmes (COSTA et al., 2017), fibras (ROY et al., 2019), tecidos-não-tecidos (LU et al., 2019) e espumas (PATOLE et al., 2019). Como demonstrado na Figura 1, diferentes tipos de sensores utilizam de diferentes propriedades intrínsecas do material a fim de realizar a leitura da grandeza física desejada, propriedades estas que incluem o movimento de íons entre o material e o meio, a geração de tensão elétrica por piezoelectricidade e, aquela que é o foco do escopo desta pesquisa, a variação de resistividade com a deformação do material por meio do efeito piezoresistivo.

2.2. PIEZORESISTIVIDADE

O efeito piezoresistivo é definido como uma variação na resistividade do material a partir da aplicação de uma deformação sobre ele (LIU, 2012). A partir desse efeito, é possível fazer a transdução direta da deformação sofrida pelo material para respostas elétricas, tornando materiais piezoresistivos uma alternativa atrativa para a obtenção de sensores (SENTHILKUMAR et al., 2018). Como exemplo, TIAN et al., 2021 confeccionou sensores piezoresistivos, baseados em tecidos-não-tecidos de fibras de poliestireno com núcleo de poliéster e recobertas com nanotubos de carbono (CNT) de paredes múltiplas, com sensibilidade e repetibilidade altas o suficiente para garantir a

detecção precisa de uma série de movimentos do corpo humano. Da mesma forma, DIOS et al., 2019 confeccionou sensores piezoresistivos baseados em filmes poliméricos de diferentes polímeros (PVDF, poliuretano termoplástico (TPU) e estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS)) funcionalizados com CNT, obtendo elementos sensores capazes de detectar o número de passos e a pressão exercida pelo caminhar de diferentes pessoas sobre eles, para todos os polímeros testados.

Em um polímero, o comportamento piezoresistivo é governado por três mecanismos principais: (i) a formação de caminhos condutores em sistemas multifásicos com cargas eletricamente condutoras; (ii) efeitos de tunelamento entre cargas vizinhas; e (iii) a piezoresistividade inerente do polímero e das cargas presentes na matriz (HWANG et al., 2013; MERLINI et al., 2014).

Cargas condutoras podem ser adicionadas a matrizes poliméricas de modo a garantir propriedades elétricas ao material. Em quantidades suficientes, a carga forma uma rede a partir da qual é possível o transporte de elétrons. O mecanismo piezoresistivo surge a partir da interferência dessa rede, afastando ou aproximando cargas e gerando, respectivamente, um aumento ou uma redução na resistividade do material (RIZVI, 2014). Com a aproximação das cargas há um aumento dos caminhos possíveis pelos quais os elétrons podem atravessar. Com isso, há uma redução na distância do caminho que estes devem seguir de um eletrodo ao outro, diminuindo a resistividade. Esse comportamento depende do tipo de polímero e seu meio de processamento, além do tipo de carga, seu grau de agregação e a orientação das partículas adicionadas (COSTA et al., 2017).

2.2.1. Propriedades de interesse em sensores piezoresistivos

A linearidade do sinal mensurado em função da estímulo aplicado, histerese do material e a sensibilidade do sensor em função da deformação estão entre os pontos de interesse quando se deseja projetar um elemento sensor (WAN; WANG; GUO, 2017).

Um meio comum de se medir a sensibilidade de um sensor de pressão piezoresistivo se dá através do seu fator de deformação (GF) (do inglês, *gauge factor*), que é a mudança relativa na resistência elétrica do material em função de uma deformação, como demonstrado na Equação (2.1):

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

Onde R_0 é definido como a resistência elétrica antes da deformação, ΔR é a variação na resistência após a deformação ($R-R_0$) e ε é o valor da deformação mecânica induzida (HWANG *et al.*, 2013).

Considerando-se apenas a resistividade superficial do material, há dois fatores que contribuem para o GF: o efeito piezoresistivo intrínseco do material ($(\Delta\rho/\rho)/\varepsilon$) e o efeito geométrico ($1+\nu$), como demonstrado na Equação (2.2):

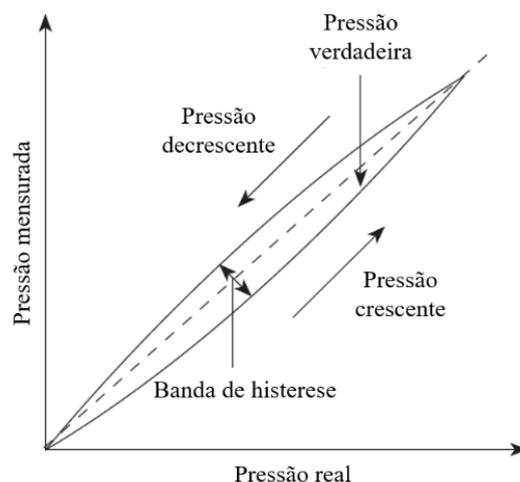
$$GF = \frac{\Delta\rho/\rho}{\varepsilon} + 1 + 2\nu \quad (2.2)$$

Onde ρ é a resistividade do material, $\Delta\rho$ é a variação da resistividade após a deformação e ν é o coeficiente de Poisson (DIOS *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2012).

Para a maioria das aplicações, a curva da variação de condutividade ou resistividade pela deformação aplicada é não linear. De modo geral, uma mudança drástica da condutividade será notada com o início da deformação, seguida de uma inflexão da resposta à medida em que os caminhos condutores são formados, e terminando com a saturação do sistema. (NEGRI *et al.*, 2010).

Em um sensor, a histerese é definida como a diferença entre os valores para medidas obtidas em ordem ascendente e em ordem descendente de magnitude da propriedade sendo mensurada, como demonstrado na Figura 2 (DUNN, 2005). Em polímeros, esse fator nasce principalmente do comportamento viscoelástico, o qual retarda o movimento das cadeias com a retirada do estímulo mecânico aplicado (JEONG *et al.*, 2015).

Figura 2 – Histerese em um sensor de compressão.



(Fonte: RAGHAVENDRA; KRISHNAMURTHY, 2013).

Em compósitos contendo nanocargas, a histerese também é afetada pela interação carga-matriz, onde interações mais fortes impedem o deslizamento das cargas dentro do material, diminuindo a histerese (EHRBURGER-DOLLE et al., 2014).

De modo geral, a escolha de materiais e processos para a confecção de elementos sensores piezoresistivos segue a mesma lógica que aquela definida para outros tipos de sensores, com o cenário atual dando preferência a materiais que exibam flexibilidade e dimensões reduzidas, sendo uma opção comum o uso de nanocompósitos poliméricos. Uma série de processos têm sido empregados para se obter materiais viáveis para essa aplicação, incluindo métodos sol-gel (KASSEM et al., 2018) e métodos hidrotérmicos (LI et al., 2015). No entanto, tais métodos são limitados pelas exigências inerentes a cada processo, como a necessidade de tratamentos em alta temperatura e reações químicas fortes. Entre essas questões, a eletrofição surge como uma alternativa interessante, sendo capaz de produzir materiais flexíveis, de baixas dimensões e de alta resistência a partir de um processo de etapa única, feito em temperatura ambiente, de baixo custo e de alta versatilidade (DING et al., 2010a; WANG et al., 2018).

2.3. NANOFIBRAS ELETROFIADAS

A eletrofição é uma técnica altamente versátil de processamento de soluções ou materiais fundidos utilizada com materiais poliméricos a fim de fabricar fibras contínuas com diâmetros submicrométricos e diferentes morfologias, as quais podem ser controladas de modo a satisfazer as propriedades necessárias para o material proposto (WANG; DING; YU, 2012). O método pode ser aplicado a polímeros puros (naturais e sintéticos), blendas poliméricas e polímeros com cargas como nanopartículas, agentes ativos, metais e cerâmicas.

Fibras eletrofiadas tendem a apresentar diâmetros em escala nano e micrométrica (normalmente de 50nm a 5 μ m), consideravelmente mais finas que um cabelo humano (cerca de 89,3 μ m) e, conseqüentemente, são formadas por uma quantidade ínfima de material. É notável ainda a sua elevada área de superfície (cerca de 260m².g⁻¹ relatado por BAZZI; SHABANI; MOHANDESI, 2022 para nanofibras de quitosana e poli(álcool vinílico) com nanoplacas de grafeno), alta resistência à tração ao longo do seu eixo de comprimento (até 1250Mpa relatado por CONTE et al., 2020 para nanofibras alinhadas de policaprolactona) e alta flexibilidade (ANDRADY, 2008; GREINER; WENDORFF, 2007). Suas aplicações incluem, mas não se limitam a: sensores (GIRÃO *et al.*, 2013),

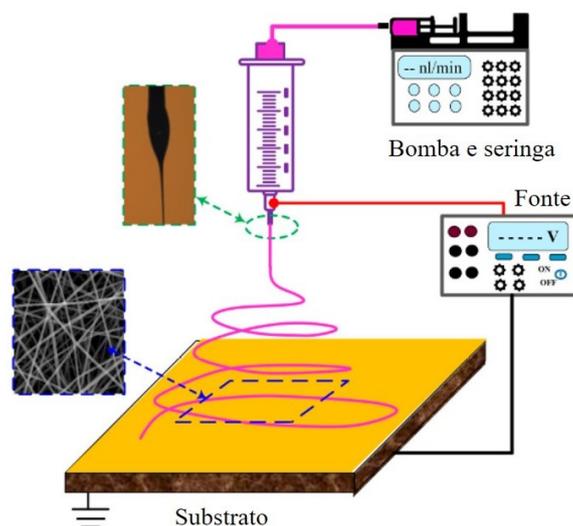
geração de energia para eletrônicos vestíveis (WU *et al.*, 2019), tratamento de ferimentos (LIU *et al.*, 2017) e liberação controlada de medicamentos (CHENG *et al.*, 2018).

A inserção de uma carga condutora na solução polimérica faz com que fibras normalmente isolantes adquiram propriedades elétricas, permitindo a sua aplicação em sensores. Essa opção segue a mesma lógica da eletrofiiação conjunta de polímeros isolantes com polímeros condutores, com a matriz atuando como um veículo para as partículas condutoras (MERLINI, 2014).

2.3.1. O processo de eletrofiiação

A eletrofiiação consiste na aplicação de um campo eletromagnético sob uma solução contendo o polímero. Um equipamento comum de eletrofiiação é formado por três componentes principais: uma fonte de alta tensão, um capilar metálico ligado ao polo positivo da fonte e um coletor metálico ligado ao polo negativo da fonte. A solução é colocada em um recipiente ligado ao capilar e é alimentada a uma velocidade controlada, com vazões que podem variar de 0,1 até 2,5mL.h⁻¹. (GREINER; WENDORFF, 2007). Um exemplo desse tipo de equipamento pode ser visto no diagrama da Figura 3.

Figura 3 – Diagrama esquemático de um sistema de eletrofiiação.



(Fonte: WANG *et al.*, 2018).

Com a aplicação do campo eletromagnético ocorre a separação de cargas presentes na gota. As cargas positivas presentes dentro da solução movimentam-se para a superfície da gota, em direção ao coletor, carregado negativamente. Esse movimento de cargas gera

uma força que é oposta à tensão superficial (ANDRADY, 2008). Com o aumento da intensidade do campo, o acúmulo de cargas faz com que gota comece a se alongar, formando uma estrutura cônica chamada de “cone de Taylor”. Eventualmente, as cargas presentes na superfície superam a tensão superficial do líquido, induzindo a formação de um jato da solução em direção ao coletor (DING et al., 2010a).

Para a maioria das soluções, tendo a força do campo elétrico superado a tensão superficial e as forças viscosas da gota, o jato formado não consegue manter-se estável. No seu lugar, formam-se uma série de gotas positivamente carregadas as quais continuarão seguindo em direção do coletor, em um processo de eletrospray. No entanto, tratando-se de polímeros, o emaranhamento das cadeias poliméricas faz com que o jato formado não exploda em gotas, permitindo a eletrofiação (KALAYCI et al., 2005).

O jato formado inicialmente percorre uma seção reta em direção ao coletor. Sendo o campo eletromagnético forte o suficiente, forma-se uma região de instabilidade não-simétrica, onde o jato se chicoteia formando laços cada vez maiores em direção ao coletor, resultando em um forte estiramento que diminui progressivamente o diâmetro do material e é o maior responsável pela rápida evaporação dos solventes da solução polimérica (ANDRADY, 2008; FRIDRIKH et al., 2003). FANG et al., 2010 demonstraram que há uma diminuição rápida no diâmetro da fibra (de 6mm para 200 μ m) logo nos primeiros centímetros da região de instabilidade. Observou-se ainda que, com o aumento da distância percorrida na região de instabilidade, há um aumento na uniformidade das fibras e a eliminação de defeitos. A formação do jato polimérico pode ser observada na Figura 4, incluindo a formação do cone de Taylor, a seção reta do jato e a formação da zona de instabilidade e uma visão aproximada do início da zona de instabilidade.

Figura 4 – **(Esq.)** Formação do cone de Taylor, seguida pelo segmento reto do jato e pela zona de instabilidade (Fonte: PETRIK, 2011); **(Dir.)** Visão aproximada do fim do segmento reto do jato (Fonte: RENEKER et al., 2000).



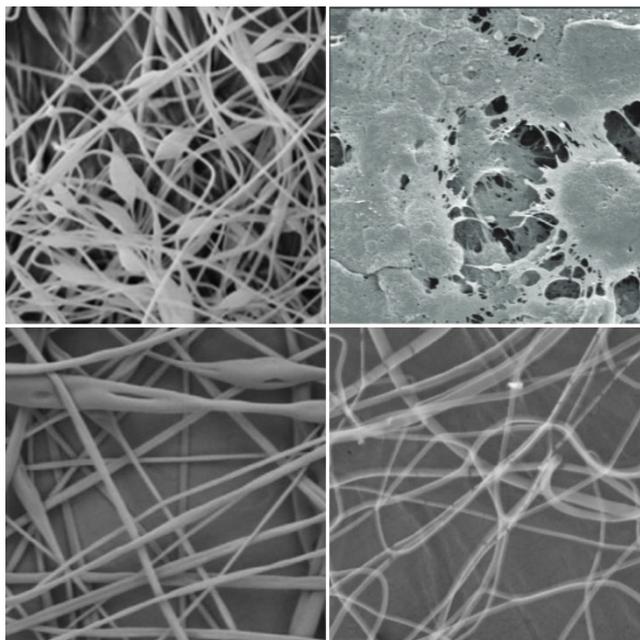
(PETRIK, 2011; RENEKER et al., 2000).

2.3.2. Controle de parâmetros na eletrofição

Um dos pontos de destaque do uso do processo de eletrofição para a obtenção de nanofibras é a sua versatilidade com relação às características das fibras que se pode obter (ASMATULU; KHAN, 2018). O controle dos parâmetros de eletrofição permite, por exemplo, a obtenção de diferentes características morfológicas, como variações no diâmetro médio da fibra (MOTAMEDI et al., 2017) e a presença ou não de poros na superfície das fibras (BAKER et al., 2008).

Além da obtenção de características morfológicas desejáveis na nanofibra, o controle dos parâmetros de eletrofição também é utilizado para diminuir a presença de irregularidades, denominadas de “defeitos” (ANDRADY, 2008). A maioria dos defeitos presentes em nanofibras ocorre principalmente de quatro formas: (i) a formação de pérolas (ou gotas), seções pequenas da fibra com diâmetros consideravelmente maiores que o restante; (ii) a formação de filmes poliméricos em função da fusão de diferentes fibras ou pelo gotejamento da solução (BORROTTI et al., 2017); (iii) A fusão das fibras também pode causar um efeito semelhante ao da formação de pérolas, aumentando o diâmetro da fibra (CASASOLA et al., 2014); e (iv) O aparecimento de rachaduras na fibra formada (DING et al., 2010b). Os quatro tipos de defeitos podem ser vistos na Figura 5.

Figura 5 – Exemplos de defeitos em nanofibras. **(Sup. esq.)** Formação de pérolas em fibras em nanofibras de poli(acrilonitrila) (PAN) (FANG et al., 2010); **(Sup. dir.)** Formação de filme polimérico em nanofibras de PVDF (COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010); **(Inf. esq.)** Fusão de fibras de poli(ácido láctico) (PLA) (CASASOLA et al., 2014); **(Inf. dir.)** Formação de rachaduras em nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) (DING et al., 2010b).



(Fonte: (CASASOLA et al., 2014; COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010; DING et al., 2010b; FANG et al., 2010).

É possível fazer a distinção dos parâmetros de eletrofiação em três grupos: aqueles ligados ao processo; aqueles ligados à solução e aqueles ligados ao ambiente (ACIK; ALTINKOK, 2019).

2.3.2.1. Controle dos parâmetros de processamento

Os parâmetros de processamento incluem a taxa de alimentação da solução polimérica, a intensidade do campo eletromagnético e a distância entre a ponta do capilar e o coletor. Cada solução exige um conjunto diferente de parâmetros para possibilitar a formação de fibras, dependendo do polímero, do conjunto de solventes e dos aditivos que são utilizados. No entanto, é possível identificar uma tendência que cada fator irá gerar sobre o material final (ANDRADY, 2008). O aumento da taxa de alimentação da solução polimérica, por exemplo, costuma ser traduzido como um aumento no diâmetro médio e na distribuição de diâmetros das fibras presentes no material formado (ACIK; ALTINKOK, 2019).

A relação entre a tensão elétrica aplicada e as propriedades obtidas durante o processo de eletrofiação de nanofibras de PVDF foi demonstrada por SHAO et al., 2015. Com o aumento da tensão na faixa entre 9 e 15kV, observou-se uma diminuição considerável no diâmetro médio da fibra (de 640 para 240nm) e um aumento na cristalinidade do material (de aproximadamente 10%). Por outro lado, tensões maiores que 15kV inverteram a tendência, aumentando o diâmetro médio do material formado e diminuindo a formação da fase β . Esse fenômeno é fruto de instabilidades indesejáveis no jato e da aceleração excessiva causadas pelo campo eletromagnético mais forte, o que limita o tempo disponível para o estiramento das fibras, para a evaporação do solvente e para a organização da estrutura cristalina (RAMAKRISHNA et al., 2005; ZHAO et al., 2004).

A distância entre a ponta do capilar e o coletor é um dos fatores limitantes da formação da região de instabilidade do jato e, conseqüentemente, da evaporação do solvente aplicado na solução. MERLINI, 2014 demonstrou que a diminuição da distância entre a agulha e o coletor pode levar a formação de fibras desuniformes e com uma maior quantidade de defeitos, resultado da presença elevada de solvente não evaporado no coletor. A diminuição da distância também leva a formação de fibras com um diâmetro médio maior, como observado por SADAT; HAMID; HAJIESMAEILBAIGI, 2017. De modo oposto, uma distância muito grande tende a gerar o aparecimento de rachaduras, fibras descontínuas e a diminuição da uniformidade. Isso ocorre graças ao estiramento

excessivo gerado pelo campo eletromagnético a essa distância, o qual acaba por quebrar o jato (DING et al., 2010b).

2.3.2.2. *Parâmetros ambientais*

Além dos parâmetros de processamento, qualquer interação entre o jato polimérico e o ambiente ao seu redor pode ter influência na formação das fibras (RAMAKRISHNA et al., 2005). KIM et al., 2005 demonstraram o efeito da umidade relativa do ambiente sobre a formação de fibras de poliestireno. Observou-se um aumento significativo no diâmetro da fibra com o aumento da umidade, resultado da menor densidade de cargas eletrostáticas na superfície do jato polimérico para valores maiores de umidade. A formação de poros na superfície das fibras, também foi estudada, sendo observado que com o aumento da umidade relativa houve um aumento do diâmetro médio dos poros, resultado da condensação da água na superfície das fibras durante o processo de evaporação.

2.3.2.3. *Parâmetros da solução*

As características da solução polimérica é outro ponto que afeta consideravelmente os resultados obtidos. Parâmetros como a concentração e a condutividade da solução tem um efeito considerável sobre as características da membrana final.

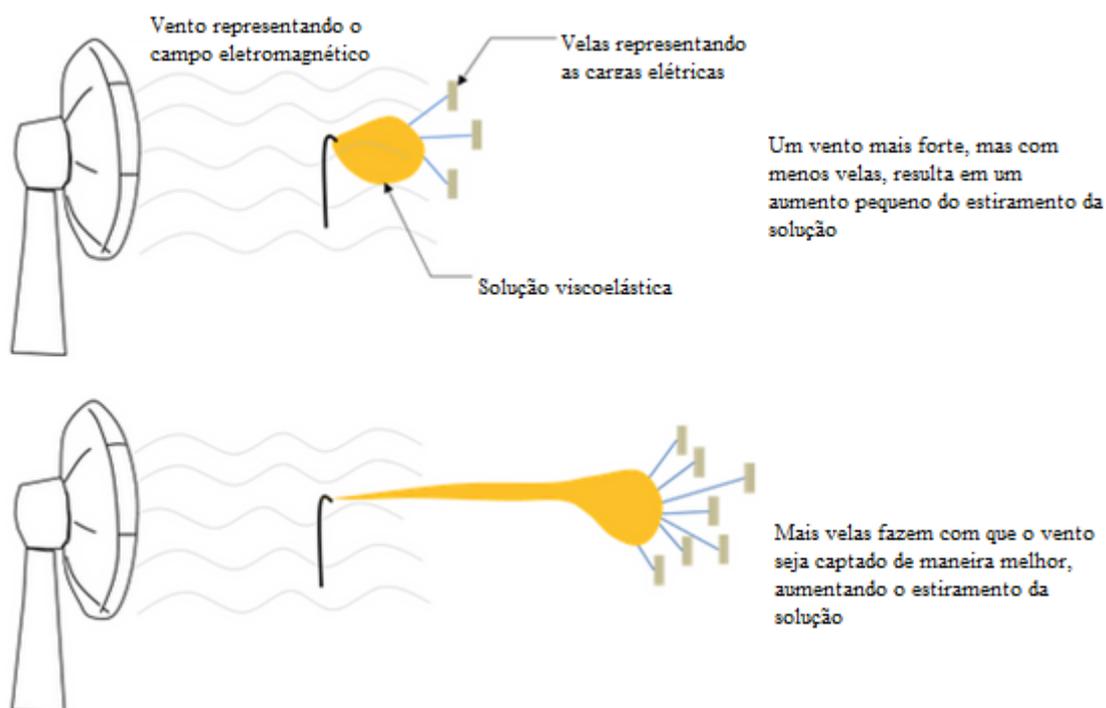
A concentração da solução está diretamente relacionada à massa molar do polímero e pode definir se a solução é passível de ser eletrofiada. Soluções com concentrações reduzidas apresentam baixa viscosidade, o que pode impedir o processo, devido à quebra das fibras durante o estiramento. Além de quebras, soluções com baixa concentração podem apresentar também a formação de defeitos, como pérolas e rachaduras. Com o aumento da concentração, passam a se obter fibras uniformes e, no geral, se assume que o diâmetro das fibras aumenta com a concentração (ANDRADY, 2008). SHAO et al., 2015 relataram a formação de pérolas em nanofibras de PVDF formadas com baixas concentrações (abaixo de 20%*m*). Os defeitos diminuíram progressivamente até ser alcançada uma concentração de 20%*m* do polímero, ponto a partir do qual notou-se o aumento do diâmetro médio da fibra. Isso pode ser explicado pelo emaranhamento das cadeias poliméricas na solução, o qual deve ser suficiente para permitir a formação de um jato contínuo, mas não elevado o suficiente para resultar em uma viscosidade muito alta. Observou-se também uma variação nas fases cristalinas formadas, com o maior estiramento induzindo a formação de diferentes fases até 20%*m* de concentração, mas

diminuindo em maiores concentrações, fenômeno originado pela dificuldade de estiramento da fibra graças a maior viscosidade.

A adição de espécies iônicas na solução é um meio de garantir um aumento na sua condutividade, fazendo com que uma maior densidade de cargas estejam presentes no jato sendo eletrofiado, causando um maior estiramento deste e, conseqüentemente, melhorando as propriedades morfológicas da fibra (ANDRADY, 2008). Como exemplo, a adição de quantidades crescentes de sais de NaCl e de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em PVA feita por DING et al., 2010b resultou na diminuição progressiva do diâmetro das fibras, da distribuição de diâmetro e da presença de pérolas no material formado.

TEO, 2015 ilustra a relação entre as cargas iônicas e o campo eletromagnético pelo conceito da vela de um navio e o vento, com a vela representando as cargas e o vento representando o campo eletromagnético. A solução polimérica encontra-se ligada a uma série de “velas” (cargas), as quais conseguem aproveitar o “vento” (o campo eletromagnético) para se mover, levando o resto da solução consigo. Aumentar a quantidade de cargas na solução proporciona a ela uma maior interação com o campo gerado, aumentando o estiramento do jato. O conceito é ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama esquemático representando a ação do campo eletromagnético sobre as cargas na solução polimérica.



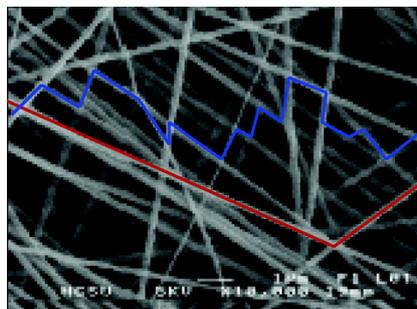
(Fonte: TEO, 2015).

A adição de uma quantidade elevada da espécie iônica resulta em um número excessivo de íons livres. Neste caso, pode-se ter a união de diferentes fibras durante o processo de eletrofiação, causando o aumento do diâmetro médio da nanofibra, mesmo sem um aumento da densidade de defeitos. Tal fenômeno surge pelo aumento rápido da aceleração e instabilidade do jato, causando o choque entre diferentes fibras. Em casos extremos, a aceleração é grande o suficiente para impedir a evaporação completa do solvente, levando ao reaparecimento de defeitos (CHENG et al., 2013; XING et al., 2014).

2.3.3. Piezoresistividade em nanofibras eletrofiadas

Considerando-se membranas eletrofiadas, mesmo em um material com uma fração volumétrica baixa de *carga*, um caminho condutor pode ser formado por seções pequenas de fibras sob contato, como demonstrado na Figura 7 no traço em azul da micrografia, diminuindo a resistividade em relação à fibra única. Por outro lado, se as intersecções forem fracas, se as fibras forem alinhadas ou se o diâmetro da fibra for muito grande, haverá uma dificuldade de contato entre as cargas de diferentes fibras, aumentando a resistividade (MCCULLEN *et al.*, 2007).

Figura 7 – MEV de nanofibras mostrando duas rotas hipotéticas para a percolação ao longo das fibras e as suas intersecções. A linha azul representa os caminhos condutores formados por seções pequenas de fibras e a linha vermelha representa os caminhos condutores formado por uma longa distância em uma única fibra.



(Fonte: MCCULLEN *et al.*, 2007).

As propriedades intrínsecas das nanofibras fazem com que elas apresentem características interessantes no uso como elementos sensores, especialmente se comparado com os materiais rígidos e frágeis que normalmente são aplicados como elementos sensores piezoresistivos (ASMATULU; KHAN, 2018). Como exemplo, LI et al., 2021 obteve um sensor de movimento baseado em nanofibras eletrofiadas de TPU revestidas com nanopartículas de CNT de paredes múltiplas. O sensor resultante pode ser colado diretamente na pele, sendo capaz de detectar com precisão uma série de

movimentos humanos, como movimentos do pulso e dos dedos, além de apresentar diversas características desejáveis, como uma alta sensibilidade, alta faixa de operação, baixa histerese e um rápido tempo de resposta, além de relativa estabilidade por mais de mil ciclos de operação. Da mesma forma, SOUSA, 2020 obteve membranas eletrofiadas de TPU com nanopartículas de CNT para uso em sensores de compressão piezoresistivos, capaz de realizar a detecção de variações de tensão relativamente pequenas e com alta repetibilidade.

2.4. POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) - PVDF

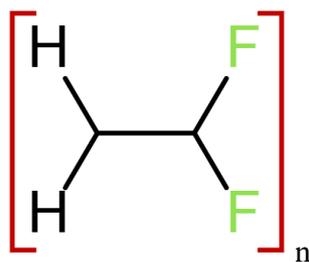
O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico de mero ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$)_n e cristalinidade máxima de cerca de 70%. É o polímero fluorado mais utilizado para aplicações químicas, apresentando uma faixa de utilização de cerca de 5 até 150°C, baixa densidade, facilidade de fabricação e conformação, alta resistência mecânica e química, alta flexibilidade e uma elevada temperatura de deflexão térmica, vantagens repassadas às fibras eletrofiadas baseadas nesse material (PERSANO et al., 2013; SIEBERT et al., 2008). Algumas das propriedades físico-químicas do PVDF podem ser vistas na Tabela 1 e a estrutura química da sua unidade de repetição pode ser vista na Figura 8.

Tabela 1 – Propriedades do PVDF e suas respectivas unidades. “*” indica uma propriedade adimensional.

Parâmetro	Valor	Unidade
Densidade à 20°C	1,76-1,83; 1,68 (amorfo); 1,92-1,98 (semicristalino)	g.cm ⁻³
Resistividade em volume	1,5-2,3.10 ¹²	ohm-m
Resistividade superficial	1.10 ¹³ -1.10 ¹⁴	ohm
Resistência à tensão	14-60	MPa
Módulo de tensão	420-2200	MPa
Elongação	20-600	%
Limite de escoamento	3-12	%
Resistência à flexão	8-78	MPa
Módulo de flexão	200-2200	MPa
Resistência à compressão	55-110	MPa
Coefficiente de Poisson	0,383	*

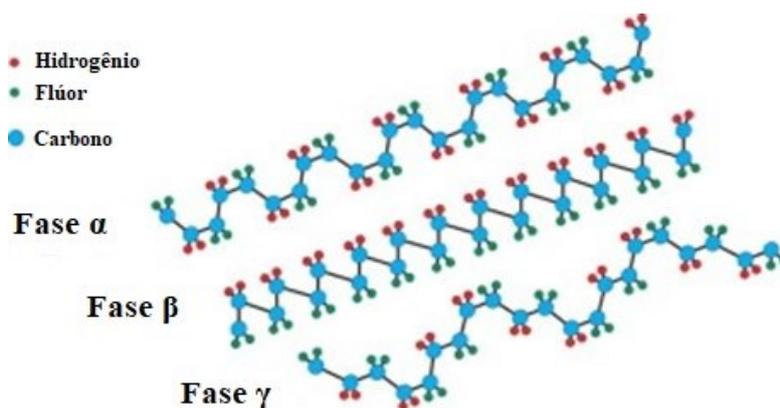
(Fonte: WYPYCH, 2016).

Figura 8 – Estrutura química da unidade de repetição do PVDF.



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Uma das principais características do PVDF é o polimorfismo, com o polímero contando com três fases principais diferenciadas por diferentes conformações dos átomos de flúor e hidrogênio na cadeia: a fase alfa (α), apolar, apresenta uma conformação *trans-cis-trans-cis* (TCTC) com os átomos de flúor e hidrogênio alternando regularmente entre ambos os lados da cadeia; A fase beta (β), polar, apresenta uma conformação *zig-zag* planar *trans* (TTTT) e; A fase gama (γ), polar, apresenta uma conformação *trans-trans-trans-cis* (TTTCTTTC) (MERLINI, 2014; WANG et al., 2017a; YOUSRY et al., 2018) Um diagrama com as diferentes fases pode ser visto na Figura 9. Dentre as três conformações, as fases β e γ apresentam propriedades eletroativas, sendo as mais focadas para aplicações em sensores (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014).

Figura 9 – Diagrama esquemático das conformações de cadeia das fases α , β e γ do PVDF.

(Fonte: MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014).

A formação de diferentes fases do PVDF depende de fatores de processamento específicos. A fase α é a mais comum e termodinamicamente estável, sendo formada naturalmente com a cristalização do polímero. A formação de fase β , por outro lado, depende do alinhamento dos átomos de flúor em um mesmo lado da cadeia. Esse

alinhamento pode ser induzido através do estiramento mecânico e/ou pela aplicação de um campo elétrico sobre o material. Por fim, a formação da fase γ pode ser feita pela transição de cristalitos da fase α para γ (que pode ser induzida pela presença de cristalitos de fase β) ou pela presença de um agente de nucleação (COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010; WANG et al., 2017a; YOUSRY et al., 2018).

2.4.1. Comportamento piezoresistivo de compósitos de PVDF

A adição de nanocargas condutoras é um meio de conceder propriedades piezoresistivas ao PVDF. Por exemplo, foi observado por COSTA et al., 2017a que valores de GF entre 7 e 11 para deslocamentos entre 0,5 e 2mm em filmes de PVDF contendo 5% de óxido de grafeno reduzido (rGO). Da mesma forma, FERRREIRA et al., 2012 observaram um $GF \approx 6$ para filmes de PVDF com 2% de CNT, sendo observada também uma tendência quase linear a resposta de $\Delta R/R_0$ em função da deformação imposta sobre filmes. DIOS *et al.*, 2019 avaliaram a resposta piezoresistiva de três nanocompósitos poliméricos (PVDF, SEBS e TPU) contendo 5% de CNT. Foi constatado que, apesar do PVDF apresentar a maior sensibilidade entre os três polímeros ($GF \approx 2,8$ para o PVDF e $GF \approx 1,0$ para o SEBS e o TPU), ele também apresenta uma perda de sensibilidade com a deformação aplicada ($GF \approx 0,4$ para o PVDF com 4mm de flexão e $GF \approx 1,4$ para o SEBS e o TPU sob as mesmas condições), fazendo com que seu uso seja mais eficaz em sensores que exijam uma resposta rápida, mas com baixa deformação. Entre os fatores que podem ocasionar isso, uma fraca interação entre a matriz e o CNT pode ser apontada como um dos motivos.

2.5. NANOPLACAS DE GRAFENO – GNP

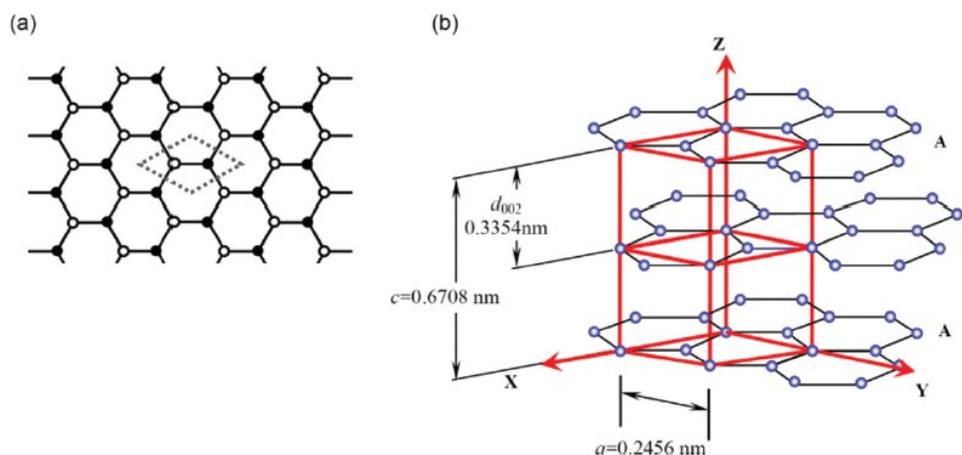
Ao se separar uma única camada do grafite, é obtido o grafeno, material que se destaca pelas suas propriedades físico-químicas singulares, como uma alta resistência mecânica (de aproximadamente 130GPa, com um módulo de Young previsto de cerca de 0,5 a 1TPa), baixa densidade ($2,267\text{g/cm}^3$), a habilidade de recuperar-se após uma deformação, biocompatibilidade e sensibilidade à gases, além de propriedades piezoresistivas e ferroelétricas (CHOI *et al.*, 2010; SHARMA; DAS; AHN, 2018).

Considerado a “mãe” das formas gráficas, o grafeno é formado por uma monocamada de átomos de carbono sp^2 , empacotados em uma estrutura *honeycomb*, podendo ser conformados na morfologia 0D do fulereno, enrolados na forma de

nanotubos 1D ou empilhados de modo a formar a morfologia 3D do grafite. A sua estrutura laminar pode ser vista na Figura 10(a), ao lado do seu empilhamento AB na estrutura do grafite (GEIM; NOVOSELOV, 2009; HANSORA; MISHRA, 2018).

As ligações interatômicas C-C do grafeno são um dos principais pontos de origem das propriedades distintas dos materiais baseados em grafeno. A hibridização sp^2 entre um orbital s e dois orbitais p resulta em uma estrutura trigonal planar e a formação de bandas eletrônicas σ alinhadas paralelas ao eixo da ligação e completamente preenchidas. A alta energia necessária para romper as ligações σ garante ao material uma elevada resistência mecânica. Por outro lado, cada orbital p não afetado, perpendicular tanto ao eixo da ligação quanto ao plano da camada de grafeno, pode se ligar covalentemente com átomos de carbono vizinhos, além de apresentar um elétron extra, levando a formação de bandas π , com ligações fracas, ponto que facilita a movimentação de portadores de carga no material e resulta em uma condutividade elétrica elevada (CASTRO NETO *et al.*, 2009; PROCTOR; ARMADA; VIJAYARAGHAVAN, 2017).

Figura 10 – Estruturas do grafeno (a) e do grafite (b). A célula unitária (linhas pontilhadas) do grafeno conta com dois átomos de carbono independentes. No grafite, as folhas de grafeno são empilhadas de forma AB. A célula unitária do grafite (linhas vermelhas) apresenta quatro átomos de carbono independentes. A constante de rede dentro das camadas é a mesma do grafeno, $a=0,2456\text{nm}$ e o valor do eixo c é de $0,6708\text{nm}$.



(Fonte: ENOKI; ANDO, 2014).

O simples empilhamento de camadas de grafeno resulta em novas estruturas, com características intermediárias entre o grafeno puro e o grafite. Nanoplaquetas de grafeno (GNP) são um exemplo desse efeito, apresentando propriedades elétricas (POLITANO; CHIARELLO, 2016), térmicas (WANG *et al.*, 2015) e mecânicas (NIETO; LAHIRI; AGARWAL, 2012) elevadas em comparação ao grafite comum, sem a necessidade da separação de um número baixo de camadas, tornando-o uma alternativa promissora ao

grafeno monocamada, devido à facilidade de obtenção e ao baixo custo (CALDAS et al., 2021; MUTLAY; TUDORAN, 2014).

Uma das principais prioridades na preparação de nanocompósitos é a de garantir a boa dispersão das partículas na matriz. A alta energia superficial de nanopartículas faz com que elas tenham uma tendência elevada à formação de agregados, processo que pode acabar por degradar as propriedades da nanopartícula original, resultando em propriedades morfológicas, físicas e químicas potencialmente piores que aquelas desejadas. Para polímeros, isso ocorrerá principalmente durante o processamento do material na solução polimérica, etapa onde as partículas encontram-se livres para aproximar-se uma das outras (CHO et al., 2017; FERREIRA et al., 2020; KASHI et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

Na maioria dos casos, a boa dispersão de grafeno e seus derivados em uma matriz polimérica depende em grande parte da sua exfoliação prévia. Um exemplo típico de esfoliação que pode ser aplicada sobre partículas grafiticas é a esfoliação química, consistindo na geração de óxido de grafeno (GO), seguido da sua esfoliação ou redução em um meio apropriado (MEI; OUYANG, 2011). Uma esfoliação insuficiente da carga pode resultar em aglomerados que consistem em folhas de grafeno empacotadas. Aglomerados grandes podem resultar em um microcompósito, com fases separadas. Com um aumento do espaçamento, mas a retenção da estrutura empacotada, um nanocompósito com estrutura intercalada é formada (POTTS *et al.*, 2011).

Deve ser observado que o processo de esfoliação pode gerar modificações na estrutura e propriedades da carga, devendo ser evitada ao máximo uma inserção muito grande de defeitos ou a inserção de grupos funcionais que irão afetar negativamente propriedades do grafeno (como é o caso do oxigênio, com relação à condutividade elétrica) (CESANO; SCARANO, 2015). Meios alternativos à exfoliação têm sido explorados, sendo um deles a funcionalização não-covalente das nanopartículas com o uso de líquidos iônicos (RAVULA et al., 2015; SOARES, 2018).

2.6. FUNCIONALIZAÇÃO NÃO-COVALENTE DE MATERIAIS CARBONÁCEOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS

Um líquido iônico (LI) é um sal constituído de um cátion orgânico relativamente grande e um ânion orgânico ou inorgânico relativamente pequeno com uma baixa coordenação. Como o cátion tem uma região não polar grande e é, frequentemente,

assimétrico, o composto não cristaliza com facilidade, resultando em pontos de fusão abaixo de 100°C (muitas vezes, com o composto sendo líquido à temperatura ambiente). Uma das principais características dos LIs é a possibilidade de adequá-los a diferentes usos a partir da escolha de diferentes cátions e ânions, sendo comum a avaliação da eficácia de diferentes conjuntos de íons (ATKINS et al., 2008; ATKINS; JONES, 2012; SOARES, 2018).

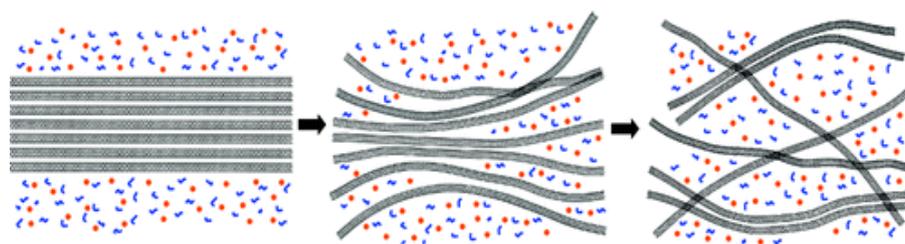
Um dos principais usos de LIs no preparo de nanocompósitos poliméricos é na melhoria de dispersão das nanopartículas adicionadas. Nota-se, por exemplo, que LIs contendo grupos aromáticos, como o presente no imidazol tem grande efeito sobre a dispersão do grafeno, resultante do empilhamento não-covalente π - π entre os anéis aromáticos e o grafeno (BARI et al., 2014). A carga positiva do imidazol faz com que haja uma predominância da interação deste com o grafeno em comparação à interação cátion-grafeno (GODOY et al., 2019). Essa interação não-covalente traz consigo outro benefício: a manutenção da estrutura original da folha grafítica, uma vez que não é necessário haver a quebra de ligações primárias, como ocorre com os métodos de esfoliação química tradicionais. Há assim uma consequente redução da quantidade de defeitos induzidos no seu processamento.

CALDAS et al., 2021 avaliaram a formação de filmes finos de poli(metil metacrilato) com nanocargas de GNP funcionalizadas não-covalentemente com o uso de diferentes LI. Observou-se um aumento considerável na dispersão das nanocargas com o uso de LI baseados em cátions de imidazólio ($C_{12}mim$) e vinilpiridina ($C_{12}ViPy$). A modificação do GNP causou também mudanças na condutividade elétrica da nanocarga. Observou-se dois comportamentos concorrentes, ambos afetando diretamente as partículas: (i) um aumento da condutividade causado pela maior dispersão; e (ii) uma diminuição da condutividade, resultado do encapsulamento das nanopartículas pelo LI, o que acaba por evitar o contato direto entre as partículas de GNP na formação dos caminhos condutores. Nesse caso, notou-se que ânions maiores tendem a causar uma diminuição maior na condutividade e o comportamento que prevalece torna-se dependente do tamanho dos íons e da quantidade de LI utilizado. Deve ser ressaltado que, mesmo nas amostras onde houve uma diminuição maior da condutividade, o aumento da dispersão torna as propriedades do material mais uniformes, sendo um ponto positivo em casos em que a resposta do material precisa ser homogênea em toda a sua extensão.

A funcionalização não covalente de materiais carbonáceos com LI parte de interações cátion- π e/ou interações fracas de forças de van der Waals (SOARES, 2018).

No primeiro caso, uma ligação π - π é formada entre os anéis presentes na estrutura do CNT e do cátion do LI. BELLAYER et al., 2005 demonstram evidências da interação cátion- π entre CNT de paredes múltiplas e o LI 1,2-dimetil-3-hexadecilimidazólio tetrafluorborato (DMHDIIm-TFB) a partir de perturbações nas ligações de hidrogênio normalmente vistas no DMHDIIm-TFB. Por outro lado, o estudo entre as interações de CNT com diferentes LI baseados no cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM) realizado por WANG; CHU; LI, 2008 demonstrou que (para este caso) não há interação forte o suficiente que sugira interações cátion- π . Ao invés disso, as partículas de CNT são rodeadas pelas moléculas do LI (como demonstrado na Figura 11) a partir de forças de van der Waals, o que faz com que as interações π - π presente entre as partículas de CNT sejam bloqueadas parcialmente pelo LI. Ambos os tipos de interação observadas diminuem a tendência do GNP em formar agregados.

Figura 11 – Representação esquemática do processo de dispersão do CNT em LI, com as fibras em preto representando o CNT e os pontos em azul e laranja representando os íons do LI.



(Fonte: WANG; CHU; LI, 2008).

Da mesma forma para que o CNT, interações cátion- π e de van der Waals também foram observadas entre LI e nanopartículas de GNP. Um diagrama que demonstra essas interações pode ser visto na Figura 12 (GACA et al., 2021).

Figura 12 - Interações entre o LI brometo de 4-metil-1-butilpiridínio (BMBP) e GNP.



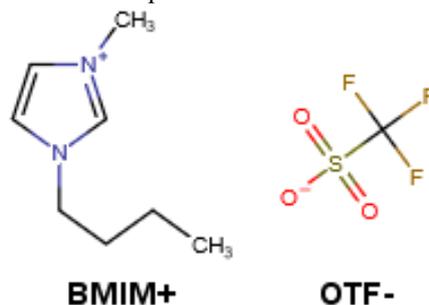
(Fonte: GACA et al., 2021).

Outro ponto de interesse na funcionalização de partículas carbonáceas com LI é a interação que o LI pode ter com o próprio meio onde as nanopartículas serão inseridas, potencializando as propriedades intrínsecas do material. Como exemplo, ZHANG et al., 2019 demonstrou que a interação entre grafeno e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio pode ajudar na dispersão da carga em uma matriz de PVDF, evitando a sua reaglomeração. Somado a isso, uso do LI apresentou ainda uma melhoria das propriedades intrínsecas do polímero, através da interação entre os grupos $-CF_2$ do PVDF e o cátion imidazol do LI, induzindo a formação de sua fase β , que apresentou um salto significativo de 17,9% com o PVDF puro, para 72,93% para a amostra com uma carga de 1% de grafeno e 2% de LI. Por fim, houve uma melhoria de até 6 vezes nas propriedades dielétricas do polímero, tanto pela ação própria do grafeno, quanto por um efeito sinérgico entre o grafeno e o LI. Este é caracterizado por dois fatores: (i) a maior dispersão da carga, a qual leva a uma maior polarização interfacial, e; (ii) a formação de uma estrutura de um microcapacitor, onde folhas adjacentes de grafeno são separadas pelo LI e vão atuar como eletrodos, enquanto o PVDF atua como uma camada dielétrica.

2.6.1. 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanossulfonato (BMIM(OTf))

Dentre os LIs baseados no cátion imidazol, está presente o 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanossulfonato (BMIM(OTf)). O LI é hidrofílico, apresentando estabilidade ao ar, água e térmica. Como relatado anteriormente, o ânion BMIM apresenta alta eficácia na dispersão de nanopartículas carbonáceas (BARI et al., 2014; GODOY et al., 2019), além de auxiliar na formação da fase β do PVDF (ZHANG et al., 2019), melhorando as suas propriedades eletroativas. Como exemplo, RANA et al., 2019 demonstrou a eficácia do BMIM(OTf) na dispersão de nanopartículas de rGO em uma matriz de poli-(3,4-etilenodioxitiofeno), impedindo a formação de aglomerados. A estrutura química dos íons que formam o BMIM(OTf) pode ser observada na Figura 13.

Figura 13 – Estrutura química dos íons do LI BMIM(OTf).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Para o processo de funcionalização não-covalente do GNP, foram utilizados nanoplaças de GNP (XG Sciences, M5, 95,1% de carbono) em uma solução de N,N-dimetilformamida (DMF) (Neon, 99,8%) e acetona (C_3H_6O) (Neon, 99,5%), com 1-butil-3-metilimidazônio trifluorometanossulfonato (BMIM(OTf)) (Sigma Aldrich, 98%) como LI. Para o processo de eletrofiação, poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Sigma Aldrich, $M_w \sim 534.000$) foi utilizado como matriz polimérica e dissolvido em uma solução de DMF e C_3H_6O .

3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE GNP PARA CARACTERIZAÇÃO

De modo a avaliar os efeitos do LI sobre o pó de GNP puro, foram preparadas 4 amostras de GNP funcionalizadas não-covalentemente em diferentes frações de BMIM(OTf). Para o processo de funcionalização, em uma solução de DMF: C_3H_6O 60:40, foram adicionados 0,004%*m* GNP e as frações de BMIM(OTf) descritas na Tabela 2, todas em função da massa da solução. As pastas obtidas foram maceradas por 20 minutos com gral e pistilo e secas em estufa à 60°C por 4 dias. O pó resultante foi processado de acordo com as necessidades das análises. O método foi baseado nas metodologias descritas por LOPES PEREIRA; SOARES, 2016 e CALDAS et al., 2021.

Tabela 2 – Amostras de GNP preparadas com as respectivas quantidades de BMIM(OTf) em função da solução total e respectivas frações de GNP:BMIM(OTf)

Amostra	1	2	3	4
%m BMIM(OTf) na solução	0	0,001	0,002	0,004
Fração GNP:BMIM(OTf)	0	4:1	2:1	1:1

(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Para a análise de condutividade elétrica, o material foi conformado em pastilhas com o uso de prensa hidráulica (Bovenau, modelo P15 ST), e o auxílio de uma compressora de pastilhas (Specac modelo GS03000) a 5 toneladas, por 30 segundos. Ambos os equipamentos foram utilizados no Laboratório de Polímeros e Compósitos da UFSC.

3.3. FABRICAÇÃO DOS FILMES ELETROFIADOS DE PVDF-GNP

Foram preparados dois grupos de 5 (cinco) amostras: o primeiro sem a presença do LI, e o segundo contendo 2%*m* de BMIM(OTf) em função da massa de PVDF, totalizando com isso, 10 amostras. As nanofibras de ambos os grupos foram feitas com quantidades de GNP definidas na Tabela 3, também em função da massa de PVDF. A fração fixa de LI foi determinada de modo a permitir observar se há alterações na dispersão do GNP com o uso do BMIM(OTf), sem necessariamente buscar uma fração ideal de LI para cada fração de GNP.

Tabela 3: Quantidade de GNP utilizada por amostra em seus respectivos grupos (com e sem LI). Porcentagem de GNP em função da massa de PVDF na amostra. Todas as amostras foram preparadas com 1g de PVDF. Para as amostras com BMIM(OTf), foi utilizada uma fração de 2%*m* de LI em função da massa de PVDF.

Amostra	1	2	3	4	5
% <i>m</i> GNP	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
qtd. GNP (g)	0,000	0,005	0,010	0,015	0,020

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

3.3.1. Preparo das soluções para eletrofiação

Uma solução precursora foi preparada previamente para utilização no grupo de amostras com BMIM(OTf). Foi feita uma solução de DMF:C₃H₆O 60:40, na qual foi adicionado 0,004%*m* de BMIM(OTf) (em função da massa da solução), fração equivalente à 2%*m* da massa de PVDF adicionada na solução como um todo. A solução foi agitada e armazenada para uso posterior. Para o processo de funcionalização, o GNP foi macerado com uso de gral e pistilo por 20 minutos em 6mL da solução precursora, formando-se uma pasta, da mesma forma que descrito anteriormente. Nas amostras sem a presença de BMIM(OTf), o processo foi o mesmo, substituindo a solução precursora por 6mL de uma solução de DMF:C₃H₆O 60:40.

As soluções para eletrofiação foram preparadas utilizando-se 20%*m* de PVDF em função da soma das massas de DMF e C₃H₆O (totalizando, em média, 1g de PVDF por solução preparada), como descrito por MERLINI, 2014. Para as soluções sem a presença de GNP, o PVDF foi adicionado à 6mL de uma solução de DMF:C₃H₆O 60:40 (para a amostra sem LI) e à 6mL da solução precursora contendo BMIM(OTf). Para todas as outras amostras, a pasta contendo o GNP foi adicionada ao PVDF, junto de 2mL de DMF e 1,33mL de C₃H₆O, adicionados de modo a compensar a evaporação dos solventes

durante o processo de maceração. As soluções foram mantidas sob agitação por 4 horas à 70°C sob refluxo, de modo a diminuir as perdas de solvente por evaporação.

Para garantir uma melhor dispersão, após a agitação, a solução passou por ultrassom de ponteira (SONICS Vibra-Cell, modelo VCX 750, do Núcleo de Pesquisas de Materiais Cerâmicos da UFSC) à uma potência de 200W por 30 minutos divididos em períodos de 5 minutos com 1 minuto de pausa entre eles, utilizando uma ponteira de ½". Durante o processo, a solução foi mantida em banho de gelo, para evitar o aumento de temperatura.

3.3.2. Eletrofição

As soluções foram eletrofiadas por 1 hora com capilar de diâmetro interno igual à 0,8mm, velocidade de alimentação de 2mL/h, e uma distância capilar-coletor de 15cm, utilizando a tensão mínima necessária para garantir a estabilidade do jato. Foram necessárias três tensões diferentes:

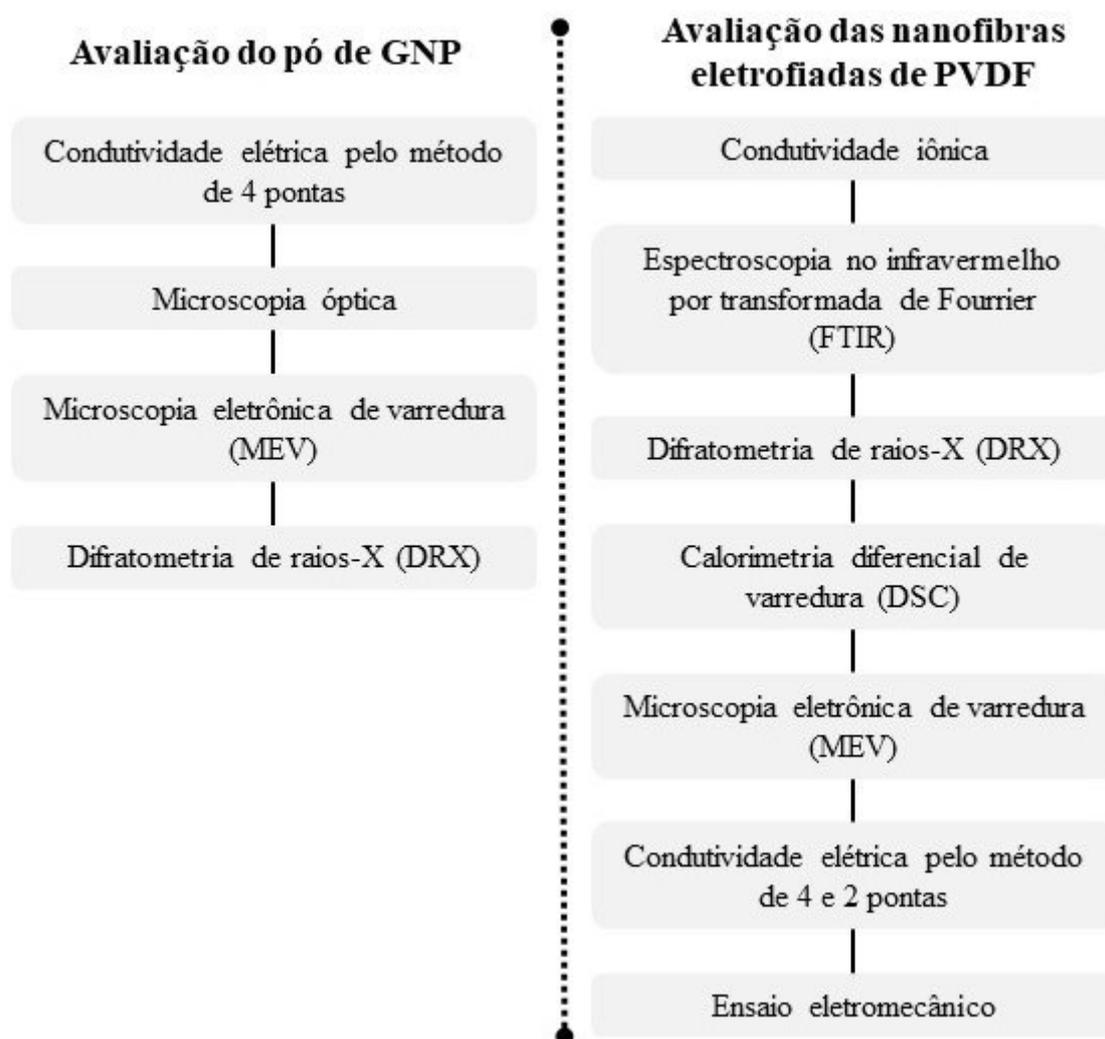
- Para todas as soluções com GNP: +17kV (capilar) e -1kV(coletor);
- Para a solução de PVDF puro: +12kV (capilar) e -1kV (coletor);
- Para a solução de PVDF e 2,0%*m* de BMIM(OTf): +16kV (capilar) e -1kV (coletor).

As diferentes tensões necessárias podem ser explicadas pela presença da carga condutora e dos íons do LI, como será visto posteriormente. Os parâmetros de eletrofição foram escolhidos a partir do que foi observado por MERLINI, 2014 para a eletrofição de filmes de PVDF, buscando-se uma combinação de valores que possam ser aplicados de modo a garantir a estabilidade do jato em todas as amostras, variando-se apenas a tensão elétrica nas duas amostras citadas anteriormente.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para avaliar os efeitos do LI tanto sobre o material final, quanto sobre a carga, a metodologia de análise foi dividida em duas frentes: (i) a avaliação do pó de GNP puro e do pó de GNP funcionalizado com diferentes frações de BMIM(OTf); e (ii) a avaliação das nanofibras eletrofiadas de PVDF, com diferentes frações do GNP puro e do GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf). A divisão foi esquematizada conforme o fluxograma da Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma dos métodos de caracterização para (esq.) o pó de GNP e para (dir.) as nanofibras eletrofiadas de PVDF.



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

3.4.1. Determinação da resistividade elétrica

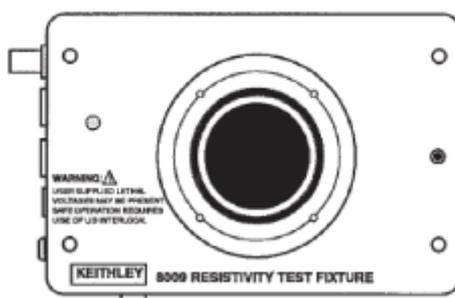
A resistividade dos filmes eletrofiados e das pastilhas de GNP foi aferida pelos dois métodos descritos a seguir, de acordo com a presença ou não de GNP em cada amostra. As análises foram feitas no Laboratório de Polímeros e Compósitos da UFSC.

3.4.1.1. Determinação da condutividade pelo método de duas pontas

Para as nanofibras sem GNP (onde esperava-se valores de resistividade acima de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$), aplicou-se o método de duas pontas, utilizando de eletrômetro com fonte de tensão embutida (Keythley, modelo 6517A), o qual aplica uma tensão constante em série com a amostra sendo aferida e o circuito do amperímetro. Como suporte para a amostra,

utilizou-se um aparato de medição de duas pontas de alta resistividade (Keythley, modelo 8009), representado na Figura 15 (KEYTHLEY, 2013).

Figura 15- Aparato de medição de resistividade em duas pontas.



(Fonte: Keythley, 2012).

A resistividade volumétrica em $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (ρ) das amostras é dada pela Equação (3.1):

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \cdot \pi}{4w} \cdot \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

onde d é o diâmetro do eletrodo do suporte da amostra (8cm), g é a distância entre o eletrodo e o anel de segurança (0,4cm), w é a espessura da amostra, V é a tensão aplicada e I é a corrente mensurada. Para as análises, aplicou-se uma tensão de 100V, e utilizou-se o seguinte padrão de energização: 2 segundos de descarga, 10 segundos de polarização, 60 segundos de medição e, novamente, 2 segundos de descarga.

Obtidos os valores de resistividade, a condutividade (σ) pode ser obtida como o inverso de ρ , como demonstrado pela Equação (3.2):

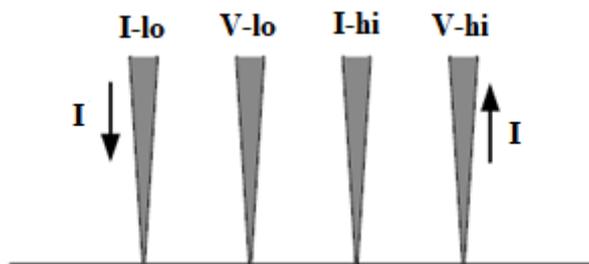
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

3.4.1.2. Determinação da condutividade pelo método de quatro pontas

Para as nanofibras com GNP e para as pastilhas de GNP, aplicou-se a metodologia de quatro pontas. Neste método, é utiliza-se um eletrômetro (Keythley, modelo 6517A) em combinação com uma unidade de corrente e medida (Keythley, modelo 2410), usando a fonte para aplicar uma corrente constante através da amostra e medindo a diferença de

potencial no circuito do voltímetro. Os circuitos separados para a fonte e para a medição evitam a interferência interna do eletrômetro, gerando resultados mais precisos. O diagrama de medição de resistividade em quatro pontas pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – Diagrama de medição de resistividade em quatro pontas.



(Fonte: adaptado de SCHRODER, 2006).

A resistividade volumétrica em $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (ρ) pelo método de quatro pontas é definida pela Equação (3.3):

$$\rho = 4,532 \cdot w \cdot \frac{V}{I} \quad (3.3)$$

onde, w é a espessura da amostra, V é a tensão mensurada e I é a corrente aplicada. A corrente a ser aplicada depende da amostra, e fica a cargo do pesquisador definir um valor pequeno o suficiente para permitir a leitura dos valores sem sobrecarregar a amostra, mas grande o suficiente para impedir que os ruídos da própria instrumentação se sobreponham aos valores reais.

No caso de nanofibras poliméricas, é comum o uso de amperagens abaixo da faixa de μA . Em situações como essa, onde a corrente aplicada é muito baixa, é necessário permitir um tempo considerável de polarização do equipamento e de estabilização das leituras (KEYTHLEY, 2013; SCHRODER, 2006). Para as amostras, foi definido um tempo de estabilização de 150 segundos, seguido da aplicação da corrente por um período de, também, 150 segundos e de um período de descarga de 20 segundos. A corrente foi lida durante todo o processo com o uso de uma interface eletrômetro-computador (Keithley, modelo KUSB-488B), com *software* próprio. O valor considerado para a tensão lida foi definido como a diferença entre as medianas dos valores obtidos na estabilização e dos valores obtidos após a aplicação da corrente.

Assim como no método de 2 pontas, obtidos os valores de resistividade, a condutividade (σ) pode ser obtida como o inverso de ρ , como visto na Equação (3.2).

3.4.2. Difração de raios X (DRX)

Difração de raios x (DRX) foi aplicada de modo a avaliar mudanças na estrutura das nanofibras eletrofiadas e dos pós de GNP pela adição do LI. A análise foi feita aplicando-se o α do cobre (λ igual a 0,15148 nm), com uma tensão de 45kV e corrente de 30mA e 2θ de 5 a 60° para os pós de GNP e 5 a 30° para as nanofibras de PVDF (Malvern Panalytical, modelo X'pert). As medidas foram tomadas a 0,05° por 0,5s. A análise foi feita no Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFSC.

A análise de DRX dos pós de GNP permite a observação de alterações na distância intercadas da nanocarga, as quais podem ser geradas pela interação GNP-LI, como descrito por HUANG et al., 2014. Somado a isso, é possível estimar o número médio de camadas do pó de GNP a partir da Equação (3.4):

$$N_c = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (3.4)$$

Sendo, N_c o número médio de camadas do material, L_c o tamanho do cristalito, em nm, e d_{002} o espaçamento, também em nm, entre os planos (002) na região próxima a $2\theta = 26^\circ$. L_c pode ser determinado a partir da Equação (3.5):

$$L_c = \frac{(0,91) \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.5)$$

Onde, λ é o comprimento de onda do α do cobre (0,154185nm), β é a largura à meia altura (FWHM), em radianos, na região próxima a $2\theta = 26^\circ$ e θ é o ângulo de Bragg correspondente, em radianos (IVANOV et al., 2019; SEEHRA et al., 2015).

3.4.3. Avaliação morfológica dos materiais

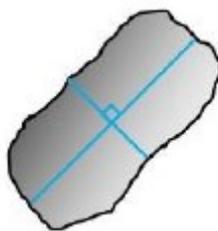
3.4.3.1. Microscopia óptica

Imagens de microscopia óptica também foram obtidas para os pós de GNP a fim de avaliar a variação do tamanho médio das partículas. De modo a obter flocos de GNP isolados e adequados para a análise. Os pós foram dispersos em isopropanol (Neon,

99,74%) a uma proporção de 0,1mg/mL. A solução foi colocada em banho de ultrassom (UNIQUE, modelo USC-1400) a 40kHz por 10 minutos em temperatura ambiente, formando uma suspensão estável. Para receber o GNP, uma lâmina de vidro foi colocada sobre uma chapa aquecedora a 85°C e sobre ela foram adicionados 10µL da dispersão preparada. Por fim, a lâmina foi colocada em estufa à 40°C por 4 dias, a fim de eliminar os resíduos da solução (POLLARD et al., 2017). As imagens foram obtidas por microscópio de luz polarizada (Olympus, modelo DP73) do Grupo de Pesquisa em Materiais Mesomórficos e Moleculares da UFSC, com magnificações de 4 e 10X, permitindo a medição do tamanho lateral médio das partículas.

O tamanho lateral médio das partículas foi mensurado com o uso do *software* livre ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012), a partir da metodologia descrita por POLLARD et al., 2017: Cada floco da imagem é mensurado em dois eixos, o primeiro considerando o eixo com maior comprimento da amostra e o segundo considerando o eixo perpendicular a este, como demonstrado no diagrama da Figura 17.

Figura 17 – Diagrama esquemático dos eixos considerados na medição do tamanho lateral médio dos flocos de GNP.



(Fonte: POLLARD et al., 2017).

3.4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das nanofibras foi utilizado a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). De modo a permitir a sua visualização no MEV, as fibras foram cortadas em quadrados de 1,5 x 1,5cm, coladas com fita carbono no suporte e recobertas com 100Å de ouro por deposição de vapor. Cada amostra foi avaliada à uma aceleração de 10kV, em magnificações de 500, 1000, 2000 e 5000X. As imagens obtidas foram utilizadas para avaliar o diâmetro médio das fibras e a formação de defeitos. Os pós de GNP foram avaliados da mesma forma que as nanofibras, com uma aceleração de 15kV (utilizou-se de dois microscópios: JEOL, modelo JSM-6390LV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, para as análises em 10kV e

Philips, modelo XL-30, do Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFSC para as análises em 15kV).

A partir das imagens obtidas para as nanofibras, foi calculado o seu diâmetro médio com o uso do *software* ImageJ, sendo feitas 100 medidas aleatórias por imagem, transversais ao comprimento das fibras.

3.4.4. Condutividade iônica da solução

A condutividade iônica foi medida com uso de condutivímetro de bancada (Tecnocon, modelo mCA 150) no Laboratório de Polímeros e Compósitos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com uma temperatura de referência de 20°C. A medição da condutividade iônica da solução que será eletrofiada fornece informações importantes para explicar as diferenças observadas em cada amostra, tendo em vista que a adição de espécies iônicas resulta em um aumento das cargas de superfície no jato durante o processo de eletrofiação, aumentando o estiramento das fibras resultantes. Sendo este um fator determinante na morfologia do material, principalmente na diminuição da quantidade de defeitos e do diâmetro médio das fibras (ANDRADY, 2008),

3.4.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada de modo a detectar possíveis interações entre a matriz polimérica e os aditivos utilizados na obtenção das nanofibras. Os espectros foram obtidos no modo de reflexão total atenuada (ATR) na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} , 16 scans, (Perkin Elmer, modelo Frontier FTIR). A análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia da UFSC, no campus Blumenau.

3.4.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite a observação dos efeitos que o BMIM(OTf) e que o GNP exerceram sobre o grau de cristalinidade da matriz de PVDF através da variação dos fenômenos térmicos observados em uma determinada faixa de temperatura (MACHADO; MATOS, 2003). Para as análises, cerca de 8mg de amostras das nanofibras foram cortadas e prensadas em cápsula de alumínio, realizando as aferições na faixa de 40 a 220°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL.min⁻¹ (DSC Perkin Elmer, modelo Jade-

DSC). As análises foram feitas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Determinou-se a temperatura de fusão (T_f), e o grau de cristalinidade da amostra (X_c), com o último definido pela Equação (3.6):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^* \phi} \quad (3.6)$$

sendo, ΔH_f a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f^* a entalpia de fusão para o PVDF perfeitamente cristalino ($104,5 \text{ J.g}^{-1}$ (WYPYCH, 2016)) e ϕ a fração mássica de PVDF nas amostras (de 100 a 96%, dependendo da amostra).

3.4.7. Piezoresistividade – Ensaio eletromecânico

Os ensaios eletromecânicos têm como objetivo determinar valores mínimos e máximos de detecção a partir da resposta piezoresistiva do material, além de permitir uma observação da linearidade dessa resposta e da histerese do filme eletrofiado. Para avaliar a resposta piezoresistiva das amostras e dos filmes, foi aplicada a metodologia descrita por MERLINI, 2014, utilizando uma máquina universal de ensaios (MTS, modelo Acumen) do Laboratório de Materiais da UFSC, aplicando uma compressão de modo controlado sobre a amostra e um eletrômetro (Keithley, modelo 6517A) para medir a resistividade volumétrica resultante. Para a análise, as amostras, cortadas em quadrados de $2,0 \times 2,0 \text{ cm}$, são colocadas entre dois eletrodos confinados em um cilindro de poli(tetrafluoretileno) dividido em duas partes iguais e com diâmetro de $22,5 \text{ mm}$, seguindo a mesma teoria da medição de resistividade em duas pontas. O cilindro atua de modo a isolar a amostra da máquina, e é colocado entre as duas placas do equipamento, enquanto os eletrodos são ligados nos polos adequados do eletrômetro.

Foram feitos ensaios de 7 ciclos, com tensões crescentes de 250, 500 e 1000kPa, sendo três ciclos de 250kPa, dois ciclos de 500kPa e dois ciclos de 1000kPa, com duração de 50 segundos por ciclo e valores coletados a cada 1 segundo. Antes de cada ensaio, uma tensão de 1kPa foi aplicada de modo a garantir o pleno contato das placas com o cilindro.

Os dados foram coletados e avaliados diretamente por um *software* específico com o uso de interface eletrômetro-computador (Keithley, modelo KUSB-488B). A resposta piezoresistiva do material é dada pela Equação (3.7):

$$\Delta R/R_0 = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (3.7)$$

Onde $\Delta R/R_0$ é a resposta piezoresistiva expressa em Ω/Ω , R é a resistência pontual em Ω e R_0 é a resistência do material, em Ω , sem a aplicação de deformação.

Para os eletrodos utilizados no ensaio eletromecânico, os valores de resistividade elétrica volumétrica (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$) podem ser calculados a partir da Equação (3.8):

$$\rho = \frac{\pi \cdot R \cdot d^2}{4w} \quad (3.8)$$

onde R é a resistência elétrica (Ω), d é o diâmetro da amostra (cm) e w é a espessura da amostra (cm).

Uma vez definido a resistividade elétrica, é possível determinar o GF de cada ponto do ensaio de acordo com a Equação (2.2), sendo o coeficiente de Poisson do PVDF igual a 0,383 (WYPYCH, 2016).

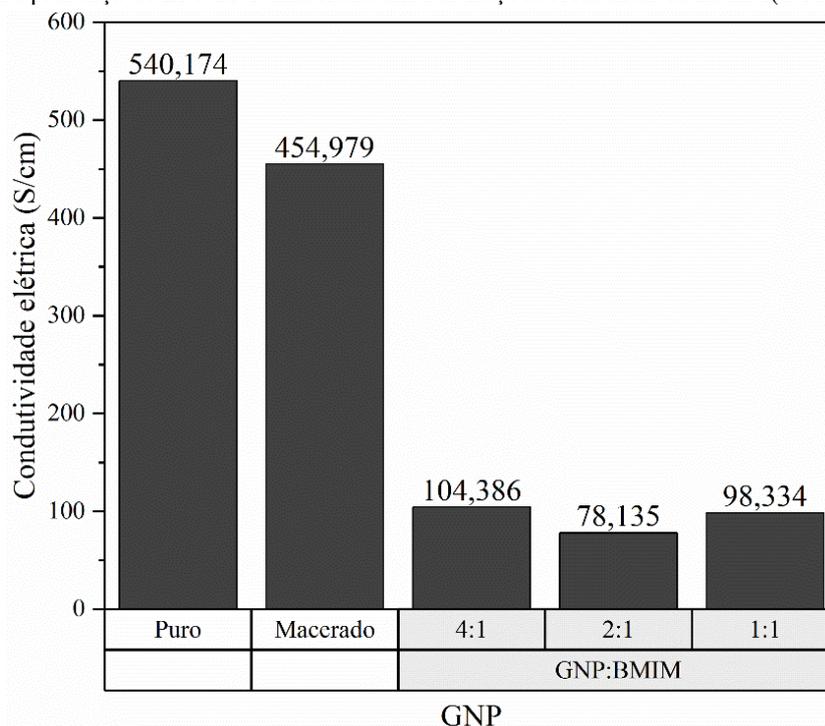
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO GNP

4.1.1. Condutividade elétrica do GNP em função da quantidade de BMIM(OTf)

A análise de condutividade elétrica das pastilhas de GNP pelo método de 4 pontas demonstra dois resultados distintos: inicialmente há uma redução de cerca de 15% na condutividade do GNP macerado em DMF:C₃H₆O em comparação a pastilha de GNP puro não modificado. Por outro lado, para as amostras contendo BMIM(OTf), há uma redução significativa na condutividade de até 7 vezes (para a amostra com BMIM(OTf) em proporção de GNP:BMIM(OTf) de 2:1) em comparação ao GNP puro. O gráfico contendo a condutividade elétrica para as amostras avaliadas pode ser visto na Figura 18:

Figura 18 – Gráfico em barras da condutividade elétrica (σ) em S/cm para: GNP puro (sem macerar), GNP macerado sem a presença de LI e GNP macerado em três frações crescentes de BMIM(OTf): 4:1, 2:1 e 1:1.



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

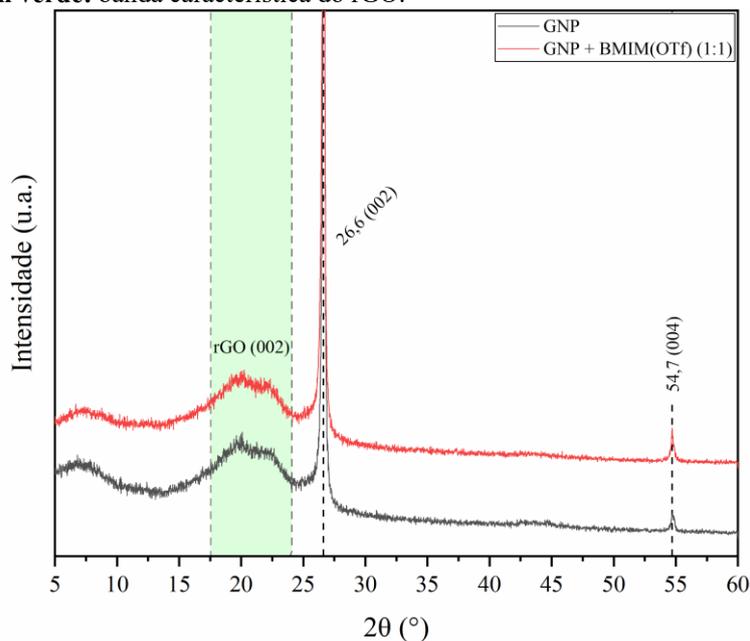
Uma vez que não há uma variação significativa na condutividade entre as amostras funcionalizadas com BMIM(OTf), optou-se por considerar apenas uma fração para a realização das próximas análises, sendo escolhida a fração de 1:1.

A diminuição brusca da condutividade das amostras contendo BMIM(OTf) foi atribuída ao encapsulamento das partículas de GNP pelo LI, como será abordado na próxima seção.

4.1.2. Análise de DRX do GNP

Os espectros de DRX para os pós de grafeno, com e sem a presença de BMIM(OTf) podem ser vistos na Figura 19. As bandas similares indicam que não houve mudança significativa na estrutura do material com o uso do LI. Um ponto notável é a presença de uma banda larga na região próxima a 22° , característica da preparação do grafeno através da expansão do grafite com a inserção de grupos com oxigênio, formando GO, seguida da exfoliação e redução do GO em rGO. A banda em si refere-se ao plano (002) do GO (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017; STOBINSKI et al., 2014) e sinaliza o método utilizado originalmente pela fabricante para a preparação do GNP. A sua presença junto dos picos estreitos e de alta intensidade em $26,6^\circ$, característicos do plano (002) do grafite (SEEHRA et al., 2015), indica uma baixa homogeneidade do número de camadas do material. Pode ser vista também uma banda pequena em $54,7^\circ$, característica do plano (004) do GNP.

Figura 19 – Espectros de DRX do pó de GNP com e sem a presença de BMIM(OTf), com os picos observados (tracejado em preto). **Em preto:** GNP puro; **Em vermelho:** GNP com BMIM(OTf) (proporção de 1:1). **Região em verde:** banda característica do rGO.



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Os picos em $26,6^\circ$ na amostra contendo BMIM(OTf) (fração GNP:LI de 1:1) indicam também que não houve exfoliação significativa do material com o processo de funcionalização. O número de camadas do GNP foi calculado de acordo com as Equações (3.4) e (3.5). Os valores obtidos estão listados na Tabela 4:

Tabela 4 – Parâmetros observados e tamanho de cristalito e número de camadas calculados para as amostras de GNP a partir da análise de DRX.

Amostra	d (nm)	β (rad)	Lc (nm)	Nc
GNP não funcionalizado	0,334	0,202	40,896	122
GNP + BMIM(OTf) (1:1)	0,335	0,182	45,388	135

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

A diferença observada para o N_c do material funcionalizado, em comparação ao material puro, sem maceração, foi de cerca de 10%. Levando em conta o número elevado de camadas e a baixa homogeneidade indicada pelo espectro de DRX da Figura 19, a variação não é considerada significativa como um indicativo de aglomeração de camadas.

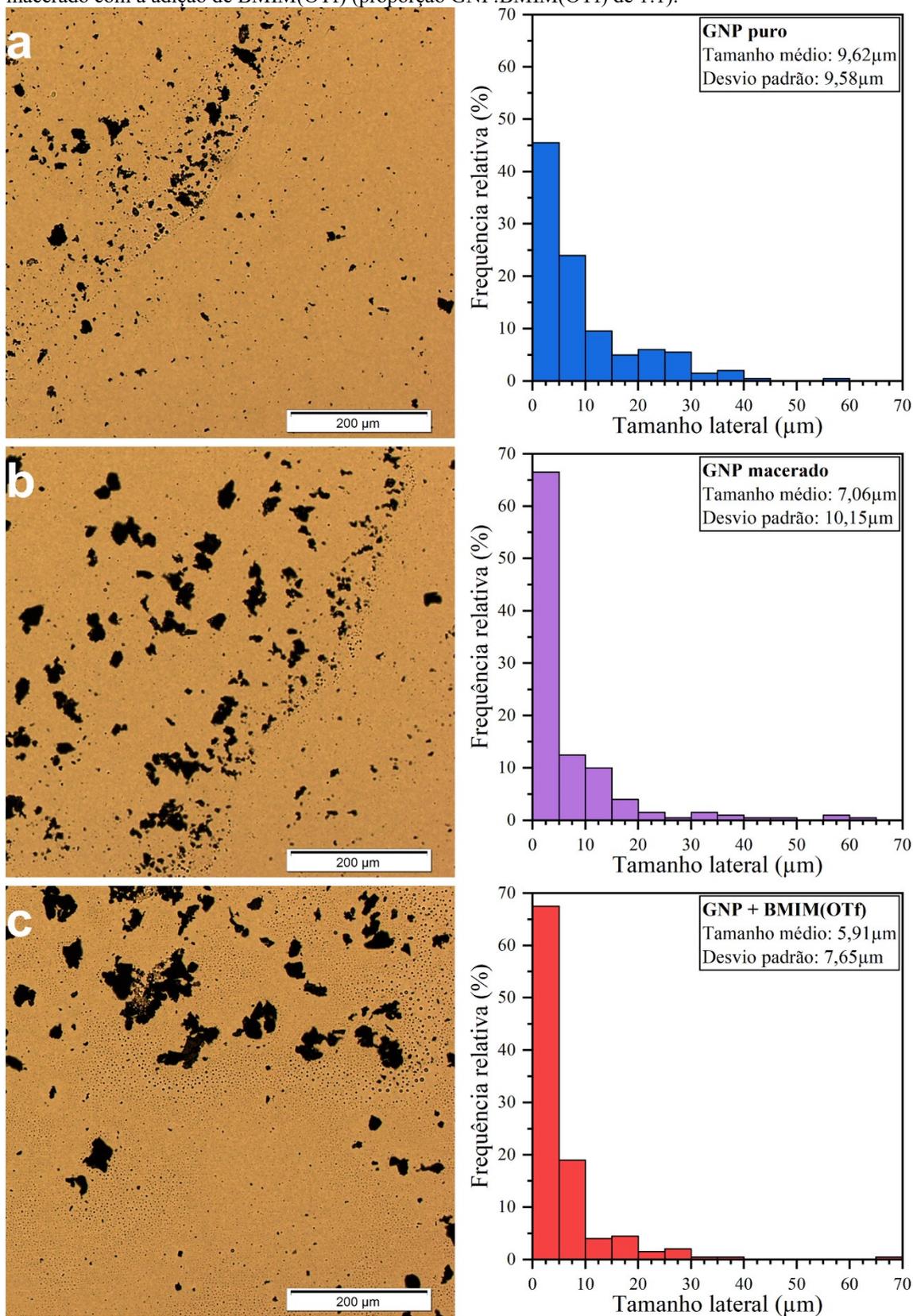
Não havendo uma variação significativa no número de camadas do GNP, a diminuição brusca na condutividade com a adição de BMIM(OTf), apresentada no gráfico da Figura 18, pode ser apontada como um fruto do encapsulamento das partículas de GNP pelo LI (CALDAS et al., 2021). Em todos os casos em que houve maceração, a presença de resíduos dos solventes e do LI dificulta o contato entre as partículas na pastilha, reduzindo a condutividade resultante.

4.1.3. Avaliação morfológica do GNP – Microscopia

A Figura 20 apresenta imagens de microscopia óptica e os respectivos histogramas do tamanho lateral dos pós de GNP puro, macerado em DMF:C₃H₆O (60:40) e macerado em DMF:C₃H₆O com a adição de BMIM(OTf) (proporção GNP:BMIM(OTf) de 1:1). Observou-se a diminuição do tamanho médio de partícula para os pós macerados: de aproximadamente 26% para a amostra macerada sem o LI, e de aproximadamente 38% para a amostra macerada com o LI. No último caso, houve também uma diminuição no desvio padrão, caracterizando uma maior homogeneidade do tamanho das partículas.

A redução do tamanho médio das partículas sem a redução do número de camadas do GNP pode ser traduzida tanto como a quebra das placas de GNP, quanto como a separação de aglomerados de partículas sem que haja força suficiente sobre elas para que ocorra a esfoliação do material (YI; SHEN, 2015). A redução ainda maior do tamanho médio para a amostra com BMIM(OTf) indica que há a interação não-covalente do LI com o GNP, encapsulando-o e dificultando a aglomeração das partículas (CALDAS et al., 2021; WANG et al., 2017b).

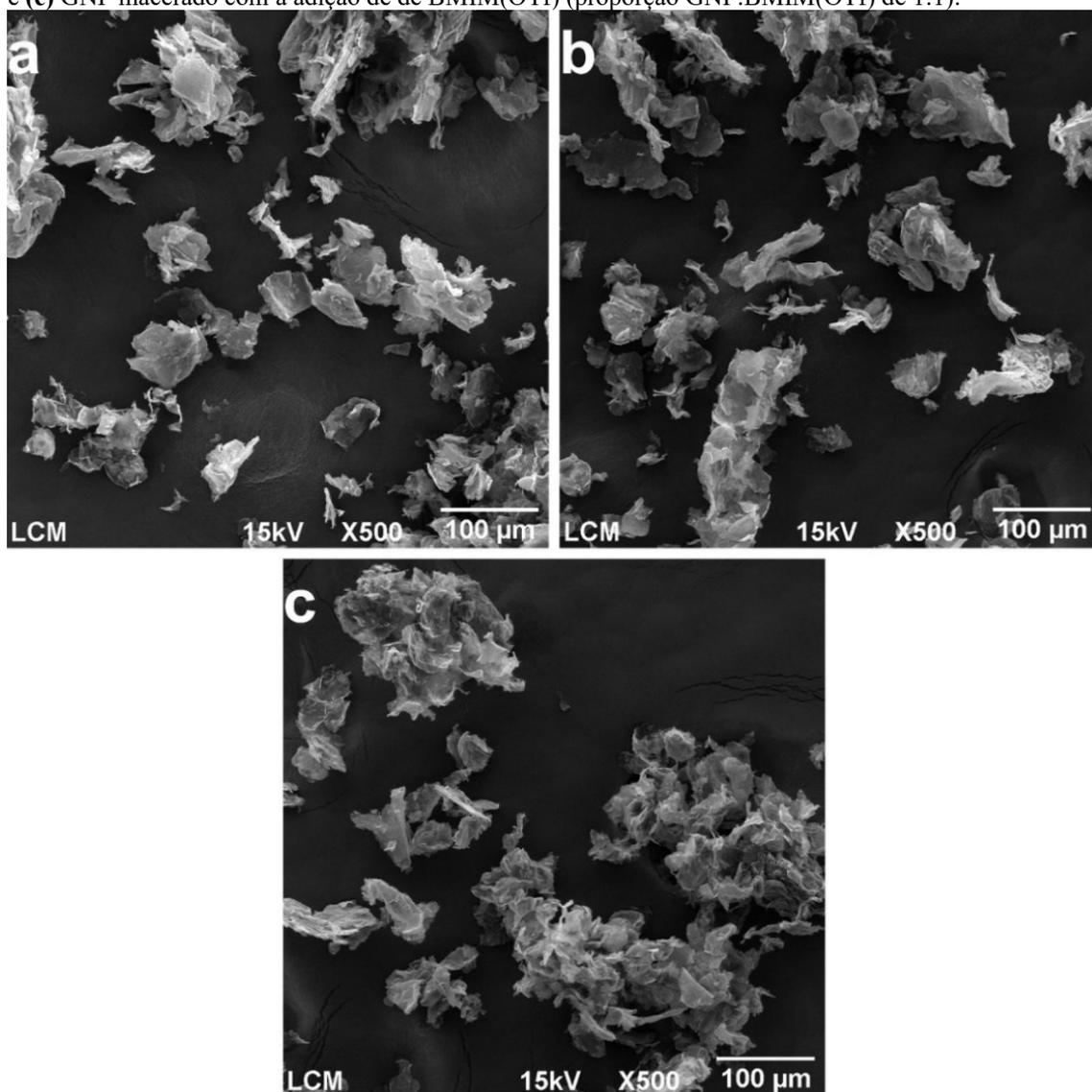
Figura 20 – (Esq.) Micrografias de microscopia óptica e (Dir.) histogramas do tamanho lateral (com os respectivos tamanhos médios e desvios padrão) de partículas de GNP: (a) puro; (b) macerado; e (c) macerado com a adição de BMIM(OTf) (proporção GNP:BMIM(OTf) de 1:1).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

As micrografias obtidas por MEV demonstradas na Figura 21 demonstram que não houve modificação superficial aparente com o processo de funcionalização, mas confirmam uma separação maior dos agregados, observada como um afastamento das folhas de GNP, especialmente para a amostra funcionalizada com BMIM(OTf) (proporção GNP:LI de 1:1) na Figura 21c. Há também a confirmação do tamanho médio mensurado para as micrografias de microscopia óptica.

Figura 21 – Micrografias de MEV de três pós de GNP: (a) GNP puro, sem maceração; (b) GNP macerado; e (c) GNP macerado com a adição de de BMIM(OTf) (proporção GNP:BMIM(OTf) de 1:1).



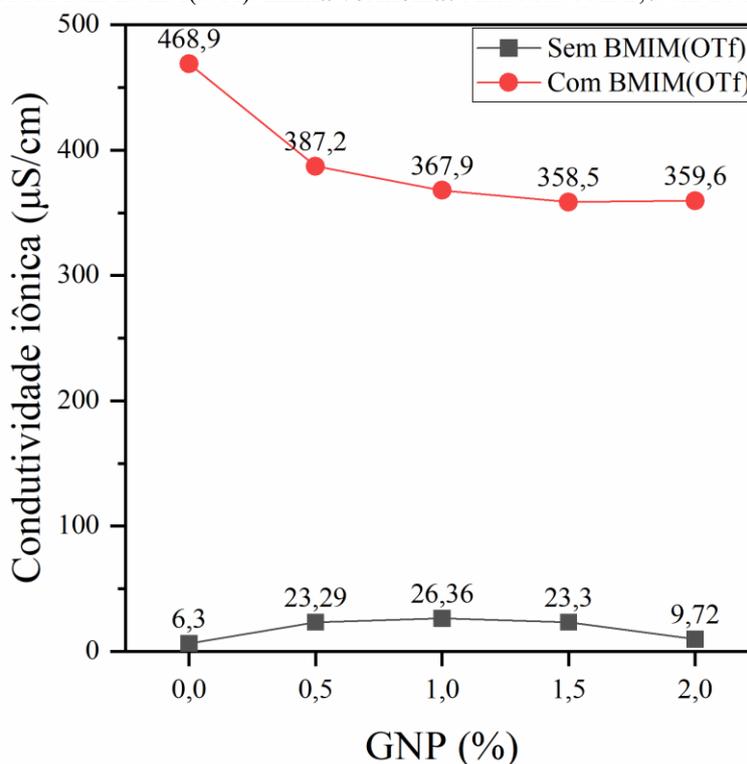
(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

4.2. CONDUTIVIDADE IÔNICA DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

O efeito que a adição do BMIM(OTf) exerce sobre a condutividade iônica da solução polimérica, em função da fração de GNP na solução, pode ser visto na Figura 22. Para as amostras sem a adição de BMIM(OTf) (linha preta) nota-se um aumento leve da condutividade até uma fração de 1,0% de GNP. No entanto, há uma reversão do comportamento com o aumento da fração de GNP, indicando uma fração maior de aglomerados na solução, fator que diminui a presença de cargas livres. Com a adição de 2,0% de BMIM(OTf), há um aumento considerável da condutividade iônica (de 6,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 468,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a amostra com LI, mas sem GNP).

Os valores altos de condutividade nas soluções com LI (em média, mais de 20 vezes maiores que nas soluções sem LI) são consequência de um aumento considerável de cargas iônicas livres na solução. Ao se adicionar diferentes frações de GNP há redução moderada da condutividade. Essa queda pode ser explicada pela interação e encapsulamento das nanopartículas da nanocarga com os íons do LI, diminuindo a quantidade de íons livres na solução (CALDAS et al., 2021; WANG; CHU; LI, 2008). A taxa de queda da condutividade diminui rapidamente com o aumento da fração de GNP, indicando a influência das partículas dispersas na condutividade da solução.

Figura 22 – Gráfico da condutividade iônica em $\mu\text{S}/\text{cm}$ das soluções em função da fração de GNP utilizada. **Linha preta:** amostras sem BMIM(OTf). **Linha vermelha:** Amostras com 2,0% de BMIM(OTf).



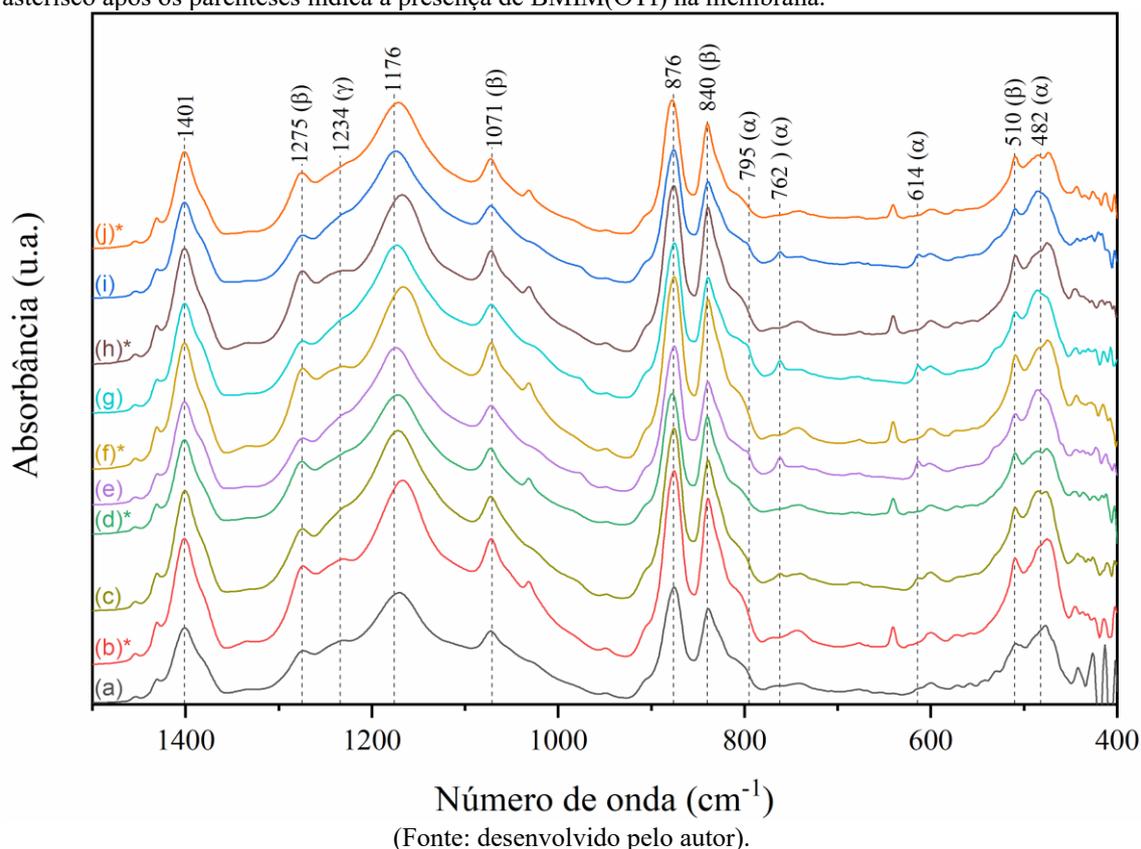
(Fonte: desenvolvido pelo autor).

4.3. MUDANÇAS OBSERVADAS NA ESTRUTURA CRISTALINA DAS NANOFIBRAS

4.3.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 23 demonstra o espectro de FTIR das membranas eletrofiadas de PVDF, com todos os picos identificados para o polímero (CAI et al., 2017; MERLINI, 2014). Os espectros completos para cada fibra podem ser vistos no ANEXO A. Uma análise preliminar mostra que não há alteração considerável na posição das bandas de absorção, indicando que não há uma interação significativa entre o PVDF e o BMIM(OTf). No entanto, uma análise mais cuidadosa permite a identificação de efeitos do LI sobre a estrutura cristalina do PVDF.

Figura 23 – Espectros de FTIR, com as respectivas bandas de absorção do PVDF (tracejado em preto), da membrana eletrofiada de (a) PVDF puro e das membranas de PVDF contendo: (b) 2,0% BMIM(OTf); (c) 0,5% GNP; (d) 0,5% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); (e) 1,0% GNP; (f) 1,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); (g) 1,5% GNP; (h) 1,5% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); (i) 2,0% GNP e; (j) 2,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf). O asterisco após os parênteses indica a presença de BMIM(OTf) na membrana.



As bandas características que foram observadas no PVDF, junto com as suas respectivas fases e assinalamentos vibracionais (se estabelecidos na bibliografia) são definidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Bandas características do PVDF puro em cm^{-1} , com as suas respectivas fases e assinalamentos vibracionais, onde: **r**: balanço; **δ** : deformação; **v**: estiramento; **ω** : vibração. São indicadas também as bibliografias correspondentes.

Banda (cm^{-1})	Fase	Assinalamento vibracional	Referência
482	α	$\delta(\text{CF}_2)$, $\omega(\text{CF}_2)$	(UPADHYAY; DESHMUKH, 2013)
510	β	$\delta(\text{CF}_2)$	(YE et al., 2006)
614	α	$\delta(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCC})$	(UPADHYAY; DESHMUKH, 2013)
762	α	$\delta(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCC})$	(YE et al., 2006)
795	α	r(CH_2)	(CAI et al., 2017)
840	β	r(CH_2), v(CF_2)	(UPADHYAY; DESHMUKH, 2013)
876	Amorfo	v(CF_2)	(MERLINI, 2014)
1071	β		(MERLINI, 2014)
1176	Amorfo	C-C	(MERLINI, 2014)
1234	γ	$\delta(\text{CF}_2)$	(ELESHMAWI, 2008)
1275	β		(CAI et al., 2017)
1401	Amorfo	v(CF_2)	(MERLINI, 2014)

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

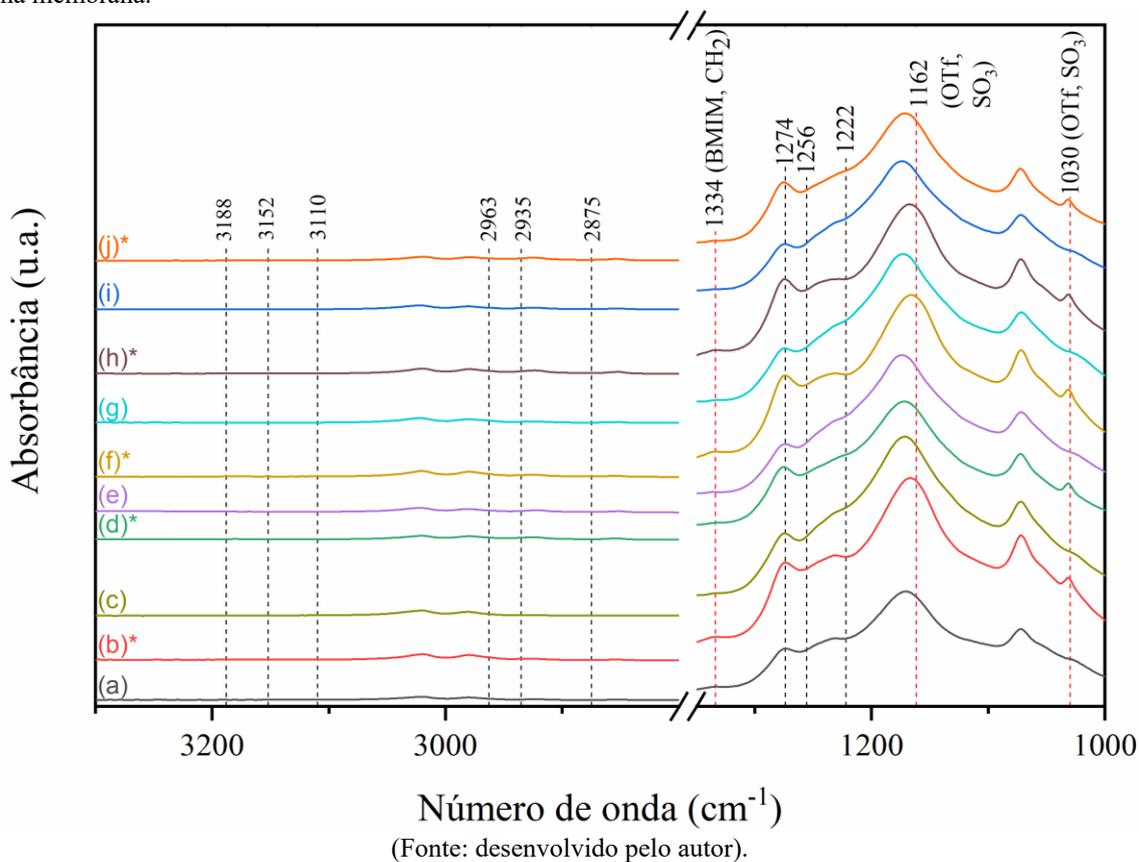
Separando-se todas as bandas de absorção possíveis para o BMIM(OTf), o espectro de FTIR resultante é demonstrado na Figura 24. Dos picos possíveis (KAUSTEKLIS et al., 2019; WATANABE et al., 2015), apenas três foram identificados, sendo definidos na Tabela 6 de acordo com o ânion e o assinalamento vibracional correspondentes.

Tabela 6 - Bandas características do BMIM(OTf) em cm^{-1} , com os respectivos ânions e assinalamentos vibracionais, onde: **v**: estiramento; **ω** : vibração. São indicadas também as bibliografias correspondentes.

Banda (cm^{-1})	Ânion	Assinalamento vibracional	Referência
1030	OTf ⁻	v(CF_3), v(SO_3)	(UPADHYAY; DESHMUKH, 2013)
1134	BMIM ⁺	$\omega(\text{CH}_2)$	(YE et al., 2006)
1162	OTf ⁻	v(CF_3), v(SO_3)	(MERLINI, 2014)

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

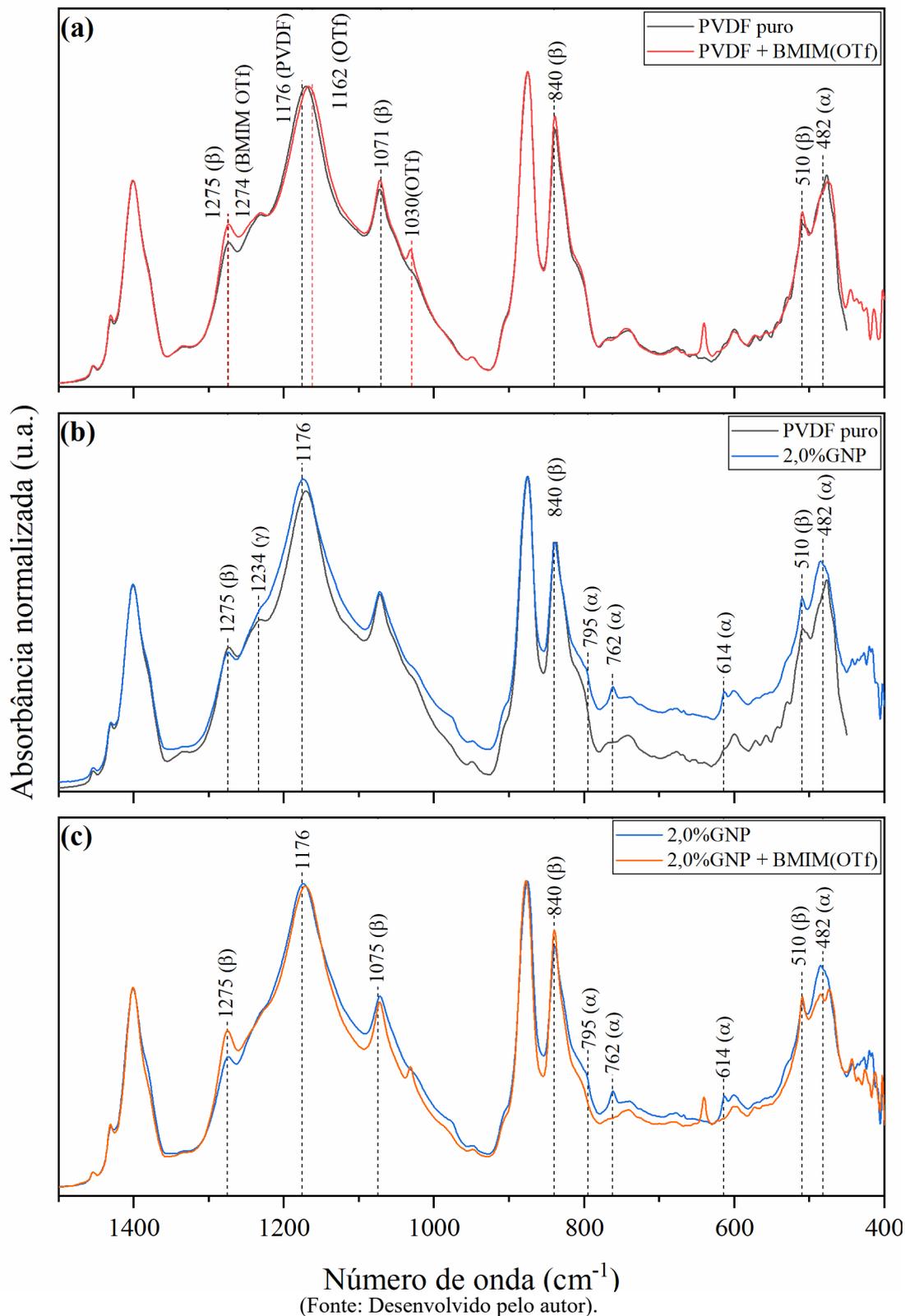
Figura 24 – Espectros de FTIR, com as bandas de absorção possíveis (tracejado em preto) e identificadas (tracejado em vermelho) do BMIM(OTf), para a membrana eletrofiada de (a) PVDF puro e das membranas de PVDF contendo: (b) 2,0% BMIM(OTf); (c) 0,5% GNP; (d) 0,5% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); (e) 1,0% GNP; (f) 1,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); (g) 1,5% GNP; (h) 1,5% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); (i) 2,0% GNP e; (j) 2,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf). O asterisco após os parênteses indica a presença de BMIM(OTf) na membrana.



4.3.1.1. Uma análise aprofundada dos espectros de FTIR

De modo a facilitar a comparação dos espectros obtidos, a Figura 25 apresenta os espectros normalizados e sobrepostos para diferentes nanofibras avaliadas. Ao se normalizar e sobrepor os espectros obtidos para as amostras sem a adição de GNP (Figura 25 (a)), é possível observar com mais clareza o efeito da adição de BMIM(OTf) sobre as nanofibras de PVDF. Com a adição do BMIM(OTf), observa-se um aumento dos picos formados para as bandas de absorção da fase β do PVDF ($510, 840, 1071$ e 1275cm^{-1}), fenômeno que pode ser associado a uma intensificação do efeito do campo elétrico sobre as fibras sendo estiradas, causado pela adição do LI, o qual aumenta a condutividade iônica das soluções, conforme discutido anteriormente (ANDRADY, 2008; COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010). Além disso, é possível observar também que o deslocamento geral da banda entre 1160 e 1180cm^{-1} é fruto da intensificação do pico de fase β em 1076cm^{-1} em conjunto com o pico sobreposto do ânion OTf em 1162cm^{-1} .

Figura 25 – Espectros de FTIR normalizados e sobrepostos para: **(a)** comparação entre nanofibra de PVDF puro e com a adição de 2,0% de BMIM(OTf); **(b)** Comparação entre nanofibra de PVDF puro e com a adição de 2,0% GNP; **(c)** Comparação entre nanofibra de PVDF com 2,0% GNP e com 2,0% de GNP funcionalizado com 2,0% de BMIM(OTf). **(Em preto: PVDF puro; Em vermelho: PVDF com 2,0%BMIM(OTf). Em azul: PVDF com 2,0% GNP; Em laranja: PVDF com 2,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf); Pontilhado em preto: Bandas de absorção consideradas para o PVDF; Pontilhado em vermelho: Bandas de absorção consideradas para o BMIM(OTf)).**



Os espectros normalizados e sobrepostos das nanofibras de PVDF puro e de PVDF com 2,0% m GNP podem ser vistos na Figura 25 (b). A adição do GNP não funcionalizado levou a uma diminuição das bandas de absorção de fase β , acompanhada por um aumento da intensidade de picos relacionados as fases α (614, 762 e 795 cm^{-1}), e γ (1234 cm^{-1}). COSTA et al., 2017a demonstram que o GNP não atua como agente nucleante para a formação das fases β e γ do PVDF, assim, o aumento da formação das fases α e γ não podem ser esclarecidas diretamente pela adição da nanocarga. Uma possível explicação para o fenômeno é a formação de pequenas porções de fase β no processo de eletrofiação, acompanhada da formação natural da fase α , seguida de uma transição para a fase γ tendo os cristalitos da fase β como agentes nucleantes (COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010).

Por fim, os espectros normalizados e sobrepostos das nanofibras de PVDF com 2,0% GNP, com e sem LI, podem ser vistos na Figura 25 (c). Com a adição do GNP funcionalizado, observa-se novamente um aumento da formação de fase β , mas há uma diminuição da intensidade dos picos referentes as fases α e γ em comparação aos picos formados com a adição do GNP puro, resultado do alinhamento dos átomos de flúor e hidrogênio causado pela maior interação do jato com o campo elétrico com o uso do LI.

A intensificação da formação das fases eletroativas do PVDF com a adição do LI é um fator que permanece de acordo com o que foi observado nos espectros de FTIR e corresponde com outros estudos referentes ao material, independentemente do método de obtenção: PICKFORD et al., 2019 observaram a formação preferencial das fases β e γ em filmes de PVDF eletrofiados com a adição de 1-alil-3-metilimidazólio. XING et al., 2013 observaram a formação preferencial da fase γ em filmes finos de PVDF preparados com a adição de 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato.

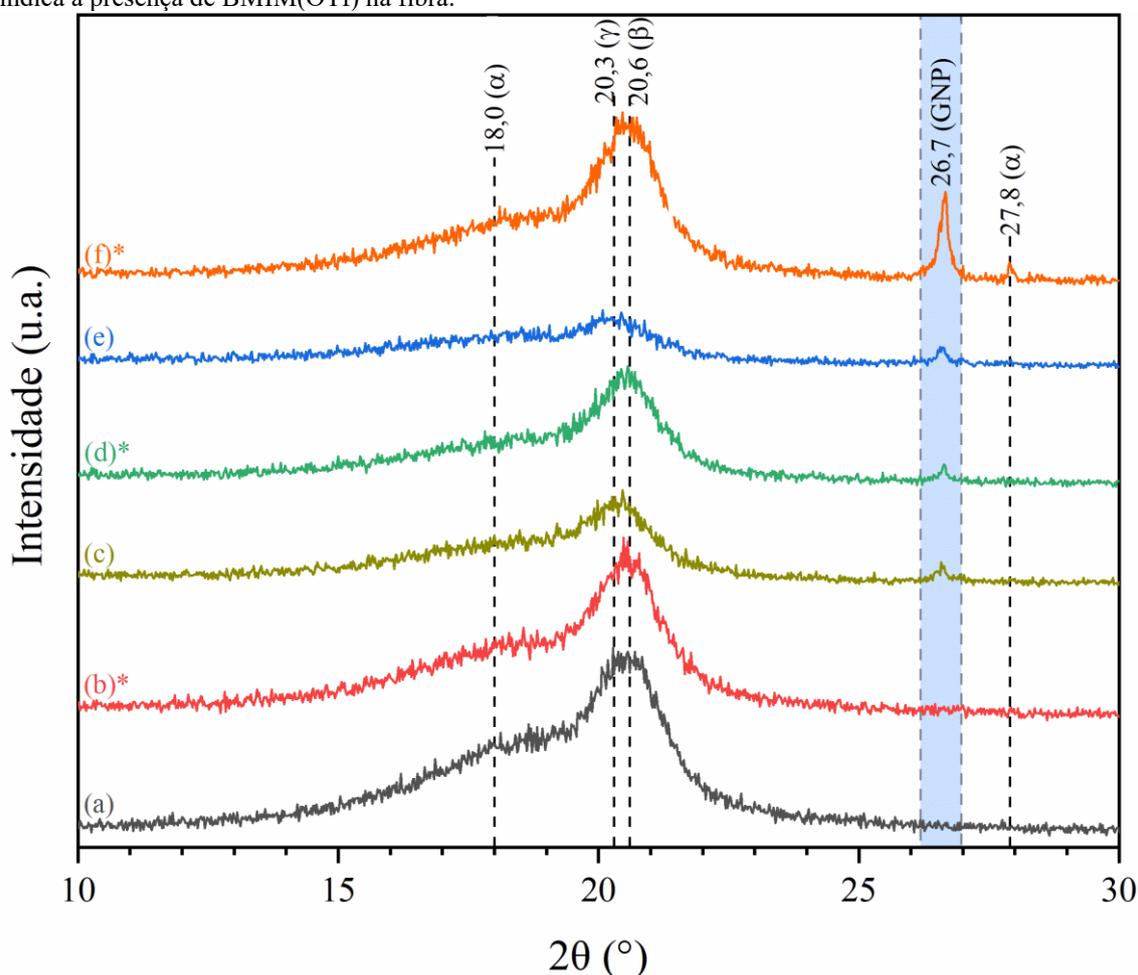
4.3.2. Difração de raios X

A Figura 26 apresenta os difratogramas de DRX dos filmes de PVDF sem GNP e com 0,5 e 2,0% m GNP, com e sem BMIM(OTf). A nanofibra de PVDF puro demonstra picos em 18,0°, 20,3° e 20,6°, referentes às reflexões (020) da fase α , (101) da fase γ e (110) da fase β do PVDF, respectivamente (ESTERLY; LOVE, 2004; MERLINI, 2014).

A adição do LI por si só causa uma redução na banda de fase α , sem causar alterações significativas na área do pico de fase β ou na forma da curva como um todo. Com a adição do GNP há o rápido desaparecimento das bandas de fase α , com a estrutura priorizando a formação da fase γ . A diminuição da área das curvas indica também uma

diminuição da cristalinidade geral do material. O uso em conjunto do GNP com o LI intensifica a formação de fase β , com a redução das outras duas fases, restaurando também parte da fração cristalina do material. A partir disso, seguem-se duas tendências: a perda da cristalinidade com o aumento da fração de GNP, e a restauração desta com a adição do GNP funcionalizado com BMIM(OTf). Tanto a intensificação da formação da fase γ do PVDF com a adição do GNP não funcionalizado, quanto a formação preferencial da fase β com o uso do LI seguem o que foi observado anteriormente nos espectros de FTIR.

Figura 26 – Difratomogramas de DRX das membranas eletrofiadas de (a) PVDF puro e de PVDF com a adição de: (b) 2,0%*m* BMIM(OTf); (c) 0,5%*m* GNP; (d) 0,5%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf); (e) 2,0%*m* GNP; e (f) 2,0%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf). O asterisco após os parênteses indica a presença de BMIM(OTf) na fibra.



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

O pico do plano (002) do GNP em 26,7° (SEEHRA et al., 2015) permite, novamente, obter o número médio de camadas do GNP de acordo com as Equações (3.4) e (3.5), desta vez, com a carga dentro da matriz e tendo passado pelo processo de sonicação. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros observados e tamanho de cristalito e número de camadas calculados a partir da análise de DRX para o pó de GNP (dados retirados da Tabela 4 para facilitar a leitura) e para as amostras de PVDF com 0,5 e 2,0%*m* GNP, com e sem a adição de 2,0%*m* de BMIM(OTf).

Amostra	d (nm)	β (rad)	Lc (nm)	Nc
GNP não funcionalizado ¹	0,334	0,202	40,896	122
PVDF + 0,5% <i>m</i> GNP	0,335	0,465	52,486	157
PVDF + 0,5% <i>m</i> GNP + BMIM(OTf)	0,335	0,465	55,073	164
PVDF + 2,0% <i>m</i> GNP	0,335	0,464	48,590	145
PVDF + 2,0% <i>m</i> GNP + BMIM(OTf)	0,334	0,465	41,305	123

1 – Mesmos valores da Tabela 4.

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

A diferença máxima para o NC entre o GNP original sem funcionalização e o GNP funcionalizado dentro da nanofibra foi de, aproximadamente, 35% para a fibra com 0,5%*m* GNP e BMIM(OTf). Nenhuma das amostras apresentou uma diminuição do número de camadas em relação ao GNP não funcionalizado, e a diferença mínima observada foi de 0,99%, para a fibra com 2,0%*m* GNP e BMIM(OTf). O resultado demonstra que o meio em que o GNP foi sonicado não tornou propício a separação das camadas da nanocarga.

4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

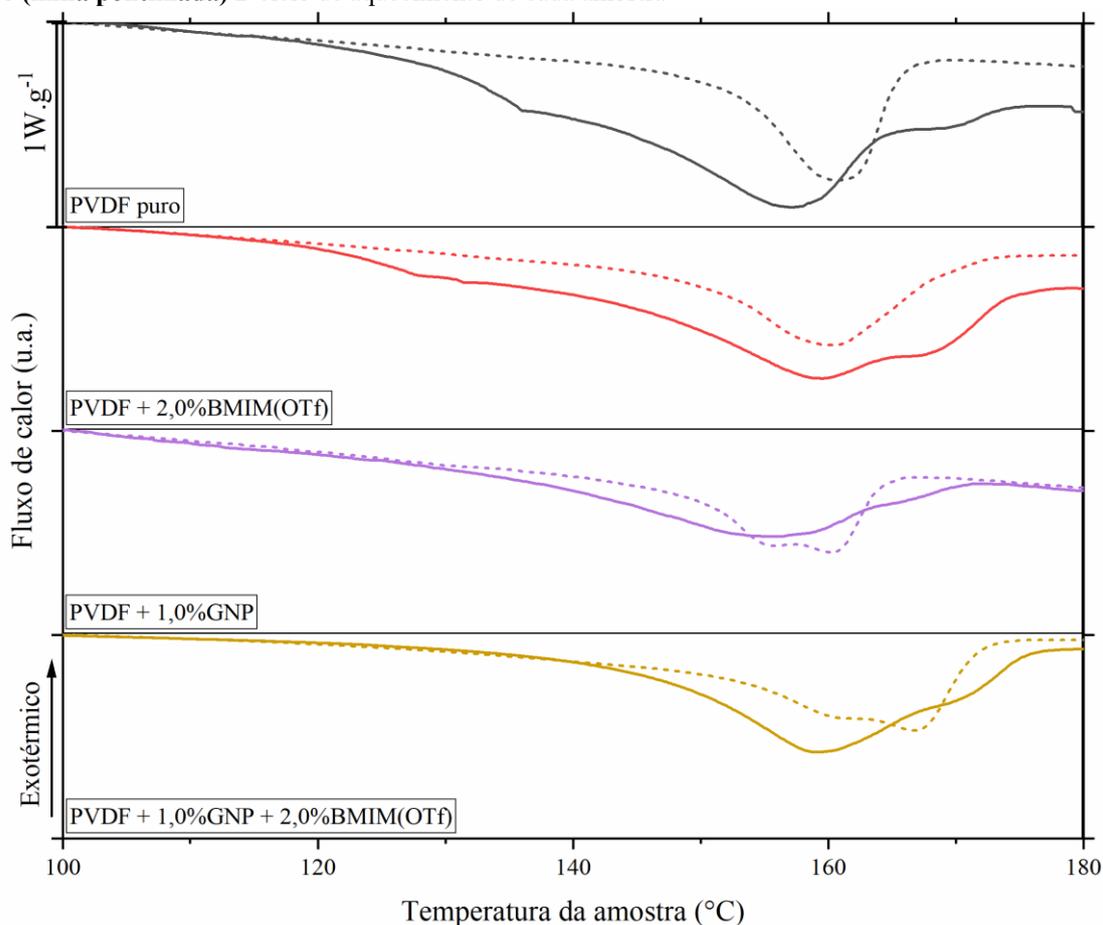
Os termogramas de DSC das membranas eletrofiadas de PVDF puro e com a adição de 2,0%*m* BMIM(OTf), 1,0%*m* GNP e 1,0%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf) podem ser vistos na Figura 27, contando com os dois ciclos de aquecimento. As Tabelas 8 e 9 reúnem os dados obtidos dos 1º e 2º ciclos de aquecimento, respectivamente, para a temperatura de fusão (T_f), a entalpia de fusão (ΔH_f) e a cristalinidade (χ_c). Primeiramente, os dados obtidos confirmam a tendência levantada pelos difratogramas de DRX da Figura 26: Há uma diminuição considerável da cristalinidade das nanofibras com a adição do GNP não funcionalizado (com um χ_c de 63% do PVDF puro para 27% do PVDF com 1,0%*m* GNP). No entanto, ocorre uma restauração de parte da fração cristalina do PVDF com a funcionalização do GNP com o BMIM(OTf) (χ_c de 52% para a amostra com 1,0%*m* GNP e 2,0%*m* BMIM(OTf)).

A diminuição da cristalinidade com a adição do GNP puro, observada tanto nos ensaios de DSC, quanto nos ensaios de DRX, indica a ação das nanopartículas como um agente nucleante: durante a eletrofiação, o número alto de sítios de nucleação faz com que sejam formados pequenos cristais de PVDF contendo um índice alto de defeitos,

diminuindo a cristalinidade do material final. O mesmo efeito foi observado por ABOLHASANI et al., 2022. A restauração de parte da fração cristalina com o uso do BMIM(OTf) se dá graças ao encapsulamento das nanopartículas com o LI, o que acaba por evitar a ação nucleante do GNP. O mesmo efeito foi observado por WANG et al., 2017d para nanocompósitos de PVDF com CNT de paredes múltiplas funcionalizado com 1-vinil-3-metilimidazólio tetrafluorborato.

No 2º ciclo de aquecimento há uma diminuição da cristalinidade das amostras. A maior cristalinidade no 1º ciclo pode ser explicada pelo estiramento das cadeias poliméricas induzido durante a eletrofição, fator que causa um aumento da cristalinidade do material e que está ausente durante a recristalização ocorrida entre o 1º e o 2º ciclo de aquecimento. Os picos largos, observados indicam uma estrutura cristalina diversa, reforçando o que foi observado nos espectros de FTIR (Figura 23), com as fases α , β e amorfa ocorrendo simultaneamente (PICKFORD et al., 2019).

Figura 27 – Termogramas de DSC para as membranas eletrofiadas de **(linhas em preto)** PVDF puro e com a adição de **(linhas em vermelho)** 2,0% BMIM(OTf), **(linhas em roxo)** 1,0% GNP e **(linhas em amarelo)** 1,0% GNP funcionalizado com 2,0% BMIM(OTf). São retratados o **(linha contínua)** 1º ciclo e o **(linha pontilhada)** 2º ciclo de aquecimento de cada amostra



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

Tabela 8 – Resultados do 1º ciclo de aquecimento da análise de DSC das membranas de PVDF puro e com 2,0%*m* BMIM(OTf), 1,0%*m* GNP e 1,0%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf).

PVDF (1º ciclo de aquecimento)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g⁻¹)	χ_c (%)
Puro	156,96	66,22	63,37
+ 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	159,20	55,42	54,12
+ 1,0% <i>m</i> GNP	154,04	28,61	27,65
+ 1,0% <i>m</i> GNP + 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	159,13	53,13	52,41

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

Tabela 9 – Resultados do 2º ciclo de aquecimento da análise de DSC das membranas de PVDF puro e com 2,0%*m* BMIM(OTf), 1,0%*m* GNP e 1,0%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf).

PVDF (2º ciclo de aquecimento)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g⁻¹)	χ_c (%)
Puro	160,54	55,42	50,08
+ 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	160,36	48,90	47,74
+ 1,0% <i>m</i> GNP	160,01	20,97	20,27
+ 1,0% <i>m</i> GNP + 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	161,99	45,75	45,13

(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

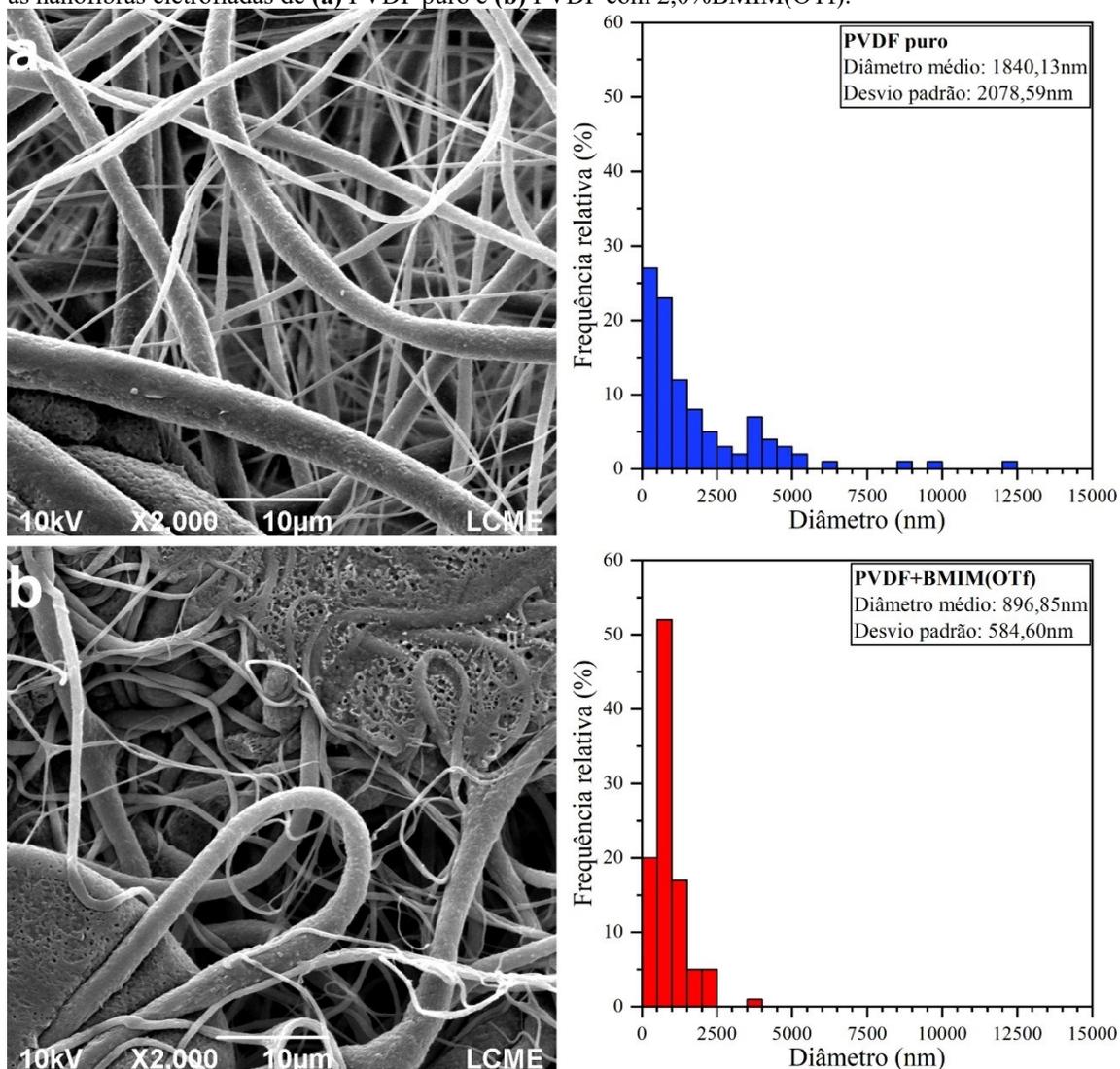
Além da cristalinidade, outros pontos podem ser levantados pelos termogramas: no primeiro ciclo de aquecimento há um deslocamento da T_f para a esquerda com a adição do GNP não funcionalizado (de 156°C do PVDF puro para 154°C do PVDF com 1,0%*m* GNP) e para a direita nas amostras com BMIM(OTf) (média de 159°C para as duas amostras contendo 2,0%*m* BMIM(OTf)). A maior T_f nas amostras contendo BMIM(OTf), em comparação com a amostra de PVDF puro, pode ser vista como um indicativo de um aumento da fração de fase β no material, fator observado também nos espectros de FTIR (Figura 23). O mesmo comportamento foi observado por PICKFORD et al., 2019 com o uso do LI cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio na eletrofição de nanofibras de PVDF.

O 2º ciclo de aquecimento apresenta um comportamento distinto: todas as amostras apresentaram uma T_f por volta de 160°C, indicando que não há uma diferença significativa nas fases cristalinas formadas no material sem que haja a influência do processo de eletrofição. O aumento da T_f média (de 157°C no 1º ciclo para 160°C no 2º ciclo) pode ser explicado pela perda da orientação das cadeias poliméricas a qual é induzida no polímero durante a eletrofição. Um comportamento semelhante foi observado por XING et al., 2014 para nanofibras de PVDF eletrofiadas com 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato.

4.4. MUDANÇAS OBSERVADAS NA MORFOLOGIA DAS NANOFIBRAS

A Figura 28 apresenta as micrografias de MEV das nanofibras eletrofiadas de PVDF sem a presença de GNP, junto dos seus respectivos histogramas de diâmetro da fibra. Apesar de um diâmetro elevado (em média, cerca de 1840nm), as fibras de PVDF puro foram formadas com uma baixa quantidade de defeitos, caracterizando uma eletrofiação estável. A adição de BMIM(OTf), por outro lado, gerou uma membrana com um diâmetro médio de fibras reduzido (cerca de 896 nm), mas uma alta densidade de defeitos, incluindo a junção considerável das fibras no coletor, sinalizando que não houve a evaporação total do solvente. Tal fator ocorre pela elevada aceleração do jato graças ao excesso dos íons do BMIM(OTf) na solução (CHENG et al., 2013; DING et al., 2010b).

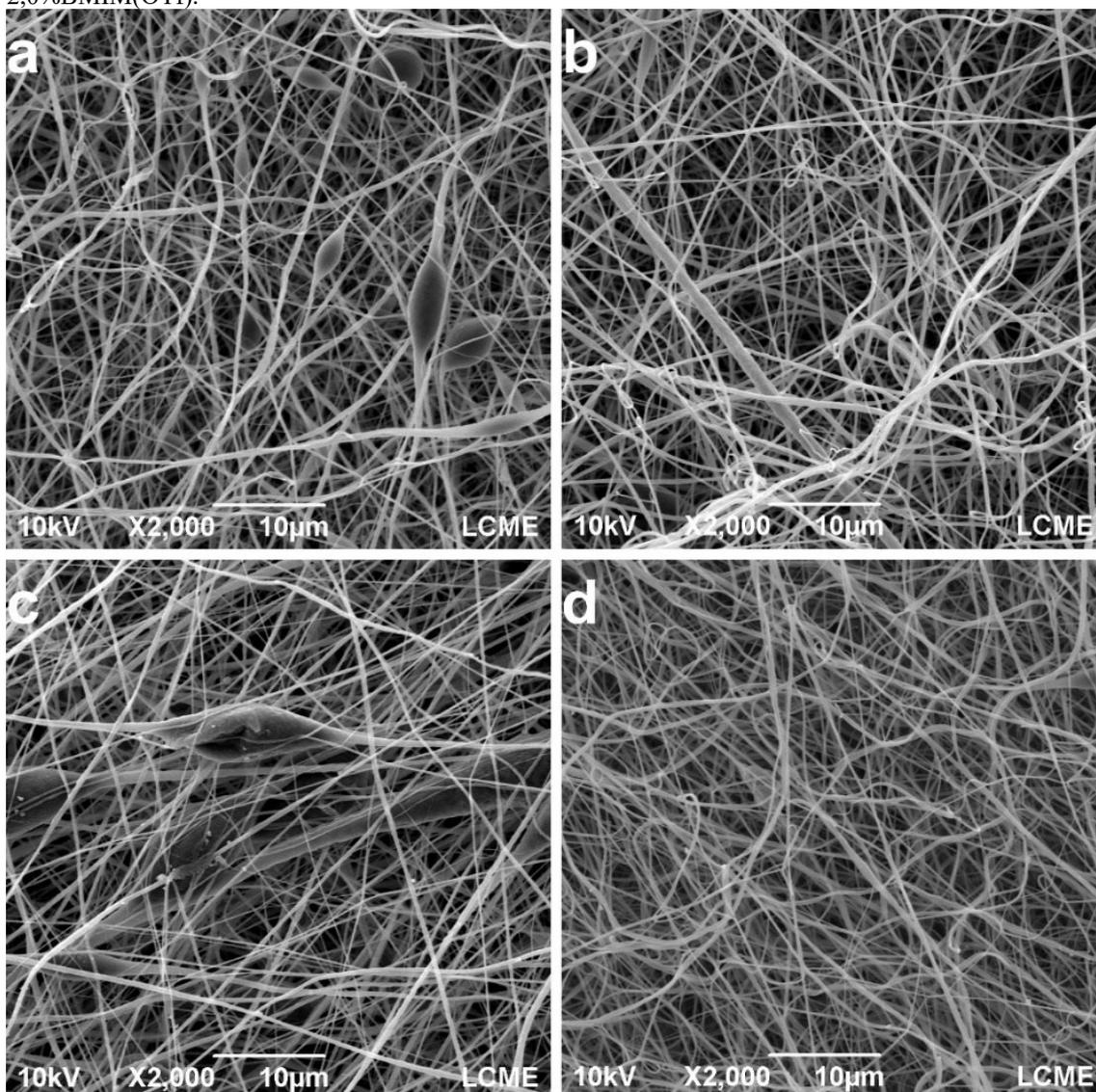
Figura 28 – Micrografias de MEV (esq.) e respectivos histogramas do diâmetro médio das fibras (dir.) para as nanofibras eletrofiadas de (a) PVDF puro e (b) PVDF com 2,0%BMIM(OTf).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

No caso das nanofibras fabricadas com a adição de GNP, o comportamento foi notavelmente diferente. Na Figura 29 são apresentadas as imagens capturadas para as nanofibras com 0,5 e 2,0%GNP. O primeiro ponto a ser observado é a redução considerável do diâmetro médio das fibras com o uso do GNP. Além disso, é possível observar ainda a formação eficaz das fibras, com e sem a presença de BMIM(OTf) e uma redução aparente na densidade de defeitos com a adição do LI.

Figura 29 – Micrografias de MEV para as nanofibras eletrofiadas de PVDF com: (a) 0,5%GNP; (b) 0,5%GNP funcionalizado com 2,0%BMIM(OTf); (c) 2,0%GNP; e (d) 2,0%GNP funcionalizado com 2,0%BMIM(OTf).

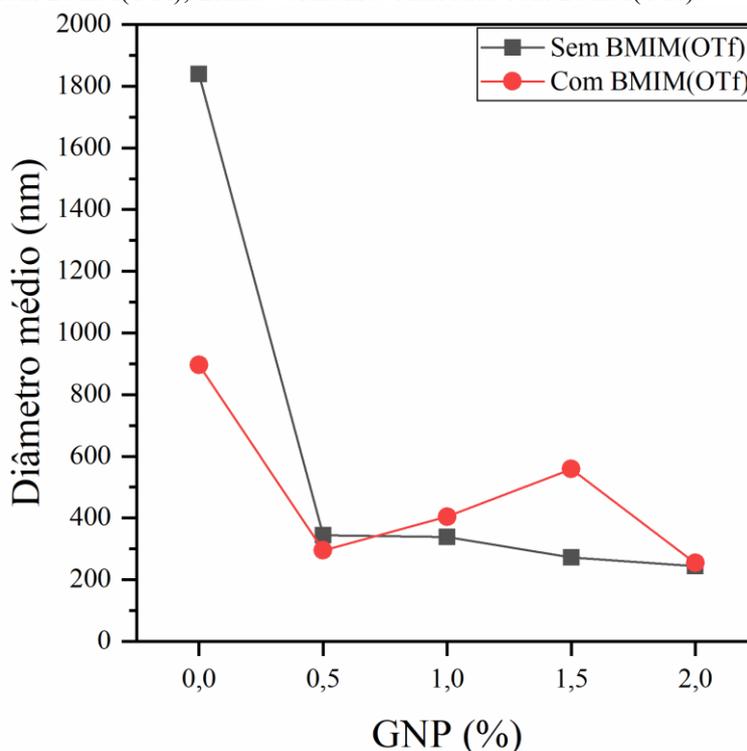


(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

O gráfico da Figura 30 ilustra a diferença considerável entre o diâmetro médio das fibras sem GNP e após a adição de GNP. Essa diminuição pode ser explicada pelo

aumento da condutividade elétrica da solução com a adição da carga, a qual leva a um maior estiramento do jato durante a eletrospinação e, conseqüentemente, fibras de menor diâmetro (GARAIN et al., 2016; SHI et al., 2018).

Figura 30 – Diâmetro médio das nanofibras de PVDF em função das frações de GNP adicionadas. **Linha preta:** Amostras sem BMIM(OTf); **Linha vermelha:** Amostras com BMIM(OTf).



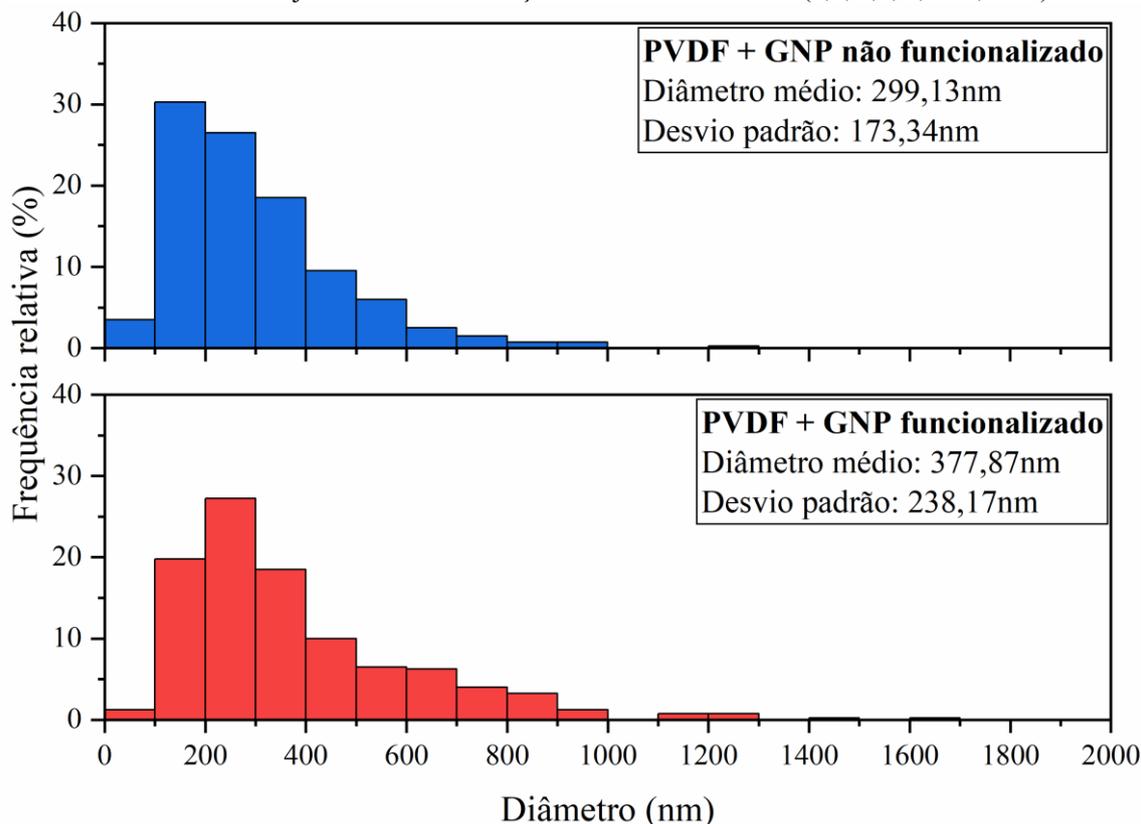
(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

No caso das fibras com GNP, houve uma tendência de aumento no diâmetro médio total (considerando todas as frações) das fibras com a adição do BMIM(OTf): de 299nm para as fibras sem o LI, para 377nm para as fibras com o GNP funcionalizado, um aumento de cerca de 26%. A Figura 31 apresenta os histogramas das medidas de diâmetro combinadas para os dois grupos de amostras contendo GNP: não funcionalizado e funcionalizado não-covalentemente com 2,0% BMIM(OTf). Os histogramas permitem confirmar essa tendência, além de observar um aumento da distribuição do diâmetro das fibras, representado pelo aumento do desvio padrão calculado (de $\pm 173,32\text{nm}$ nas fibras sem LI, para $\pm 238,17\text{nm}$ nas fibras com LI, um aumento de cerca de 37%).

O aumento do diâmetro médio indica um excesso de íons na solução (CHENG et al., 2013). No entanto, ao contrário da nanofibra preparada com o LI, mas sem GNP (Figura 27 (b)), esse excesso não foi suficiente para impedir a formação correta das fibras

e, em todas elas, observou-se a diminuição significativa da formação de defeitos com a adição do BMIM(OTf). Um comportamento similar foi relatado por XING et al., 2014, com o aumento do diâmetro de nanofibras eletrofiadas de PVDF preparadas com a adição de 1-butil-3-metilimidazólio hexaflúorfosfato, sem o aparecimento de defeitos.

Figura 31 – Histogramas do diâmetro médio das fibras para as nanofibras de PVDF eletrofiado com cargas de GNP (**sup.**) não funcionalizado e (**inf.**) funcionalizado não-covalentemente com 2,0% BMIM(OTf). Foram considerados os conjuntos de todas as frações de GNP combinadas (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% m).

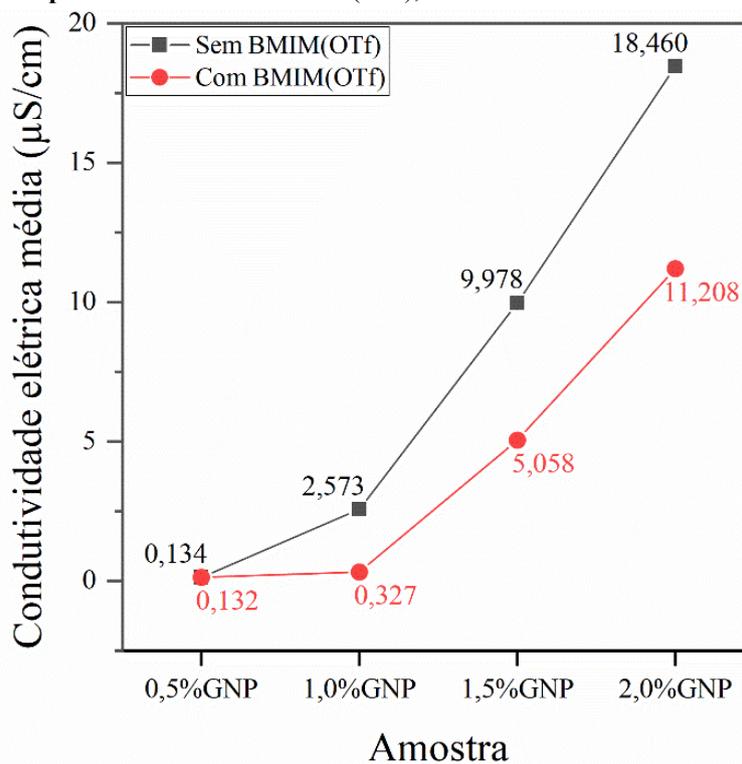


(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

4.5. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS NANOFIBRAS

A funcionalização do GNP com o BMIM(OTf) levou a uma tendência de diminuição da condutividade elétrica média das nanofibras se comparadas com amostras contendo uma quantidade equivalente de GNP, como observado no gráfico da Figura 32. Esse comportamento pode ser explicado pelo encapsulamento das partículas de GNP pelo LI, o que dificulta a formação da rede condutora (CALDAS et al., 2021). O mesmo fator também foi observado para as amostras da nanocarga, avaliados anteriormente (Figura 18).

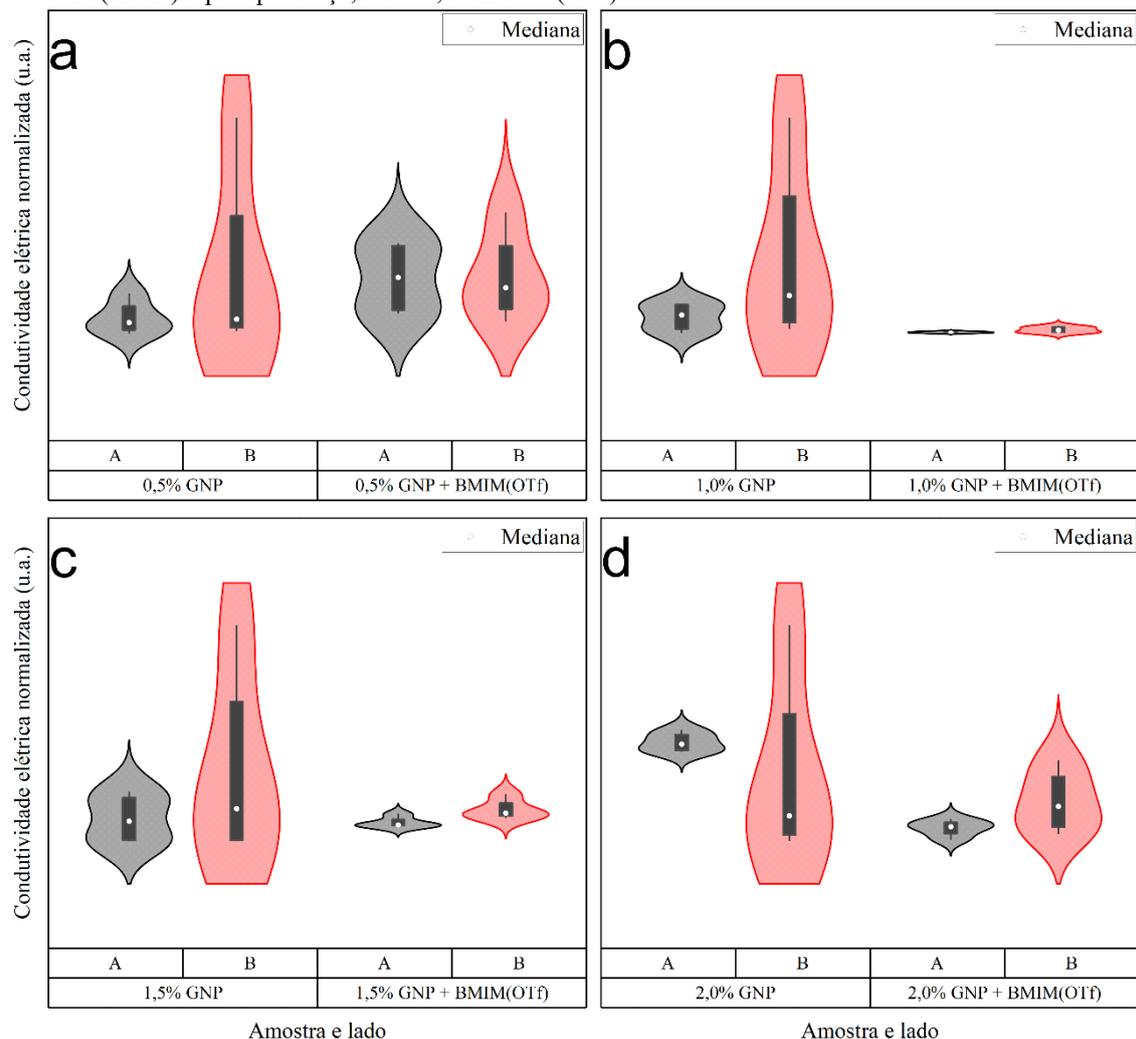
Figura 32 – Condutividade elétrica média em $\mu\text{S}/\text{cm}$ para as amostras de PVDF em função da fração de GNP utilizada. **Linha preta:** amostras sem BMIM(OTf); **Linha vermelha:** amostras com BMIM(OTf).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

Apesar da diminuição da condutividade, observou-se também uma mudança drástica na homogeneidade dos valores de condutividade elétrica mensurados nos dois lados da fibra. As tramas de violino da Figura 33 (normalizadas, de modo a facilitar a comparação dos dados) permitem avaliar a distribuição dos valores de condutividade obtidos para as diferentes amostras em função do lado em que as medições foram tomadas. As tramas demonstram uma baixa homogeneidade dos valores obtidos para os diferentes lados da fibra nas amostras preparadas sem o uso de BMIM(OTf). Ao mesmo tempo, as amostras preparadas com o GNP funcionalizado apresentaram uma homogeneidade consideravelmente maior. A distribuição mais homogênea da condutividade entre os dois lados da nanofibra pode ser diretamente ligada a uma melhor dispersão das partículas de GNP dentro do material.

Figura 33 – Tramas de violino representando a condutividade elétrica normalizada das amostras de PVDF com: (a) 0,5%GNP; (b) 1,0%GNP; (c) 1,5%GNP; e (d) 2,0%GNP. As tramas foram divididas pelo lado da amostra (A e B) e pela presença, ou não, de BMIM(OTf).



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

4.6. RESPOSTA PIEZORESISTIVA DAS NANOFIBRAS

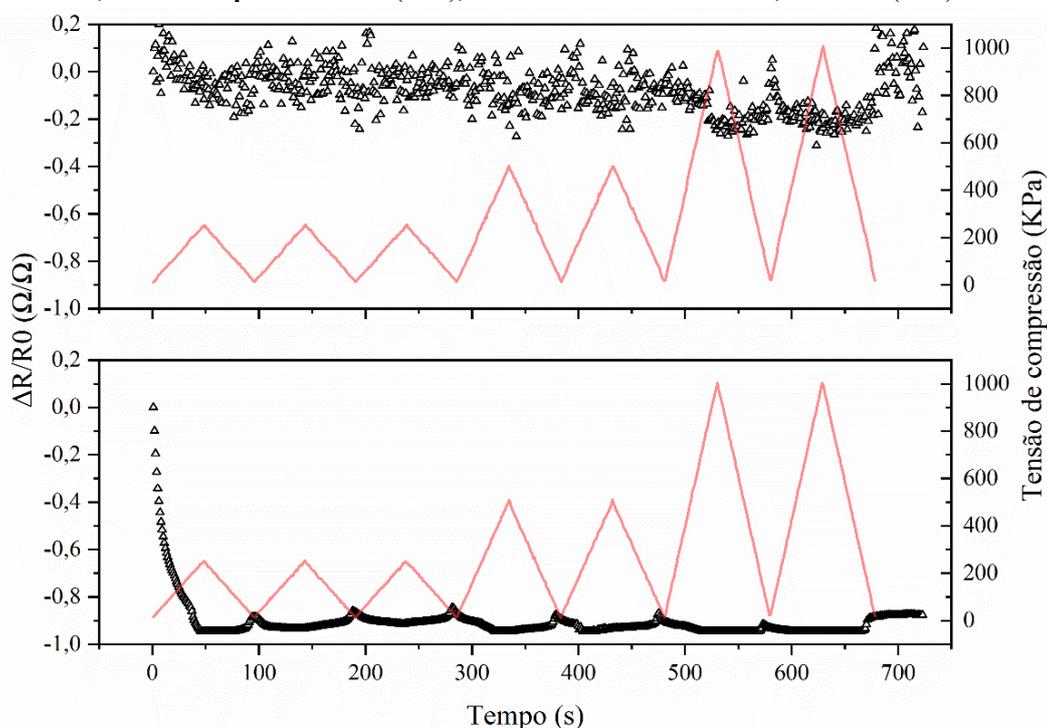
As Figuras 34 a 36 apresentam os gráficos das respostas piezoresistivas e das respectivas tensões de compressão aplicadas sob as amostras em função do tempo de ensaio, para as amostras contendo: 0,5% GNP (Figura 34), 1,0% GNP (Figura 35) e 1,5% GNP (Figura 36), com e sem a presença de BMIM(OTf).

É possível observar uma diferença considerável no comportamento piezoresistivo da nanofibra com a adição do LI: a amostra sem BMIM(OTf) demonstrou uma resposta análoga a um ruído, com pontos espalhados sem um comportamento previsível, e, apesar de ser possível notar vales no sinal lido em momentos específicos (especialmente nos pontos de maior tensão ou onde há um aumento da tensão máxima sendo aplicada no

ciclo), não é possível determinar uma tendência clara da resposta, tornando o material inviável para o uso como elemento sensor. Por outro lado, para as amostras funcionalizadas com o LI, o comportamento do sinal tornou-se consideravelmente mais estável e previsível, com os pontos seguindo uma linha clara, a qual acompanha o comportamento de deformação do material. Foi possível observar ainda um aumento dos vales na medida em que a tensão aplicada se tornou maior, fator que possibilita a distinção entre os sinais medidos para diferentes tensões de compressão.

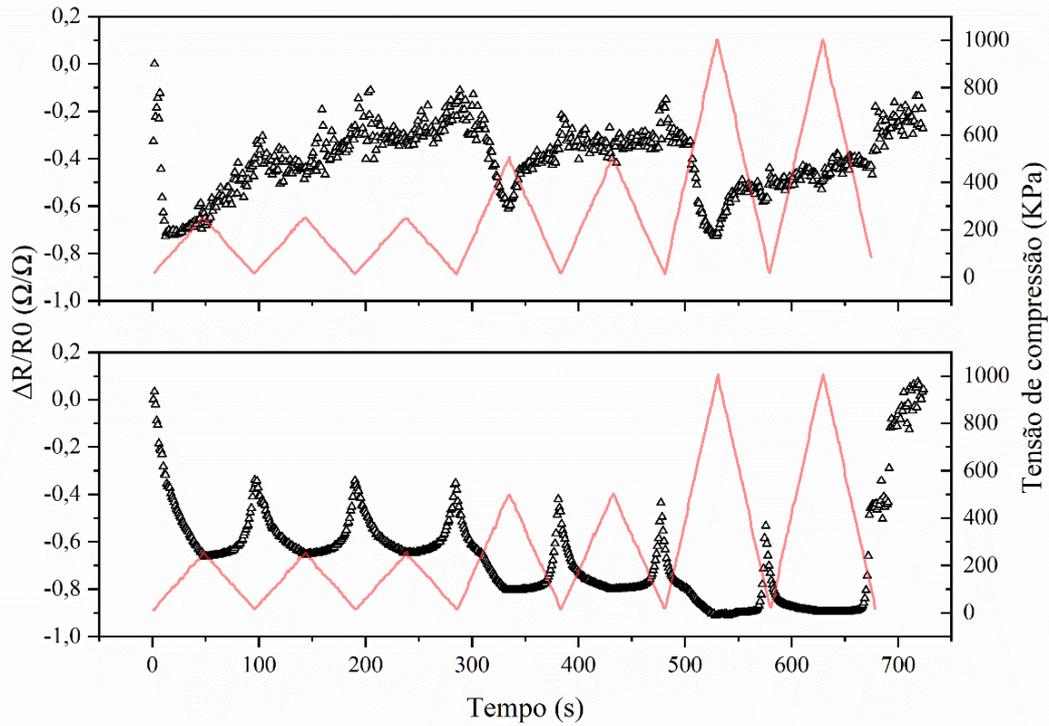
A estabilidade do sinal para as amostras funcionalizadas com LI pode ser explicada pela diminuição dos aglomerados de GNP dentro da nanofibra, fator que facilita a formação de diferentes caminhos condutores com a compressão da fibra, intensificando as possíveis mudanças na resistividade, reduzindo a dispersão dos valores no sinal lido. Um comportamento semelhante foi observado por TUNG et al., 2016, onde a funcionalização de GO com poli-(1-vinil-3-etilimidazólio) contendo íons de bromo permitiu uma melhora considerável no sinal piezoresistivo lido em compósitos de TPU.

Figura 34 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF com 0,5%GNP: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizada com 2,0%BMIM(OTf)



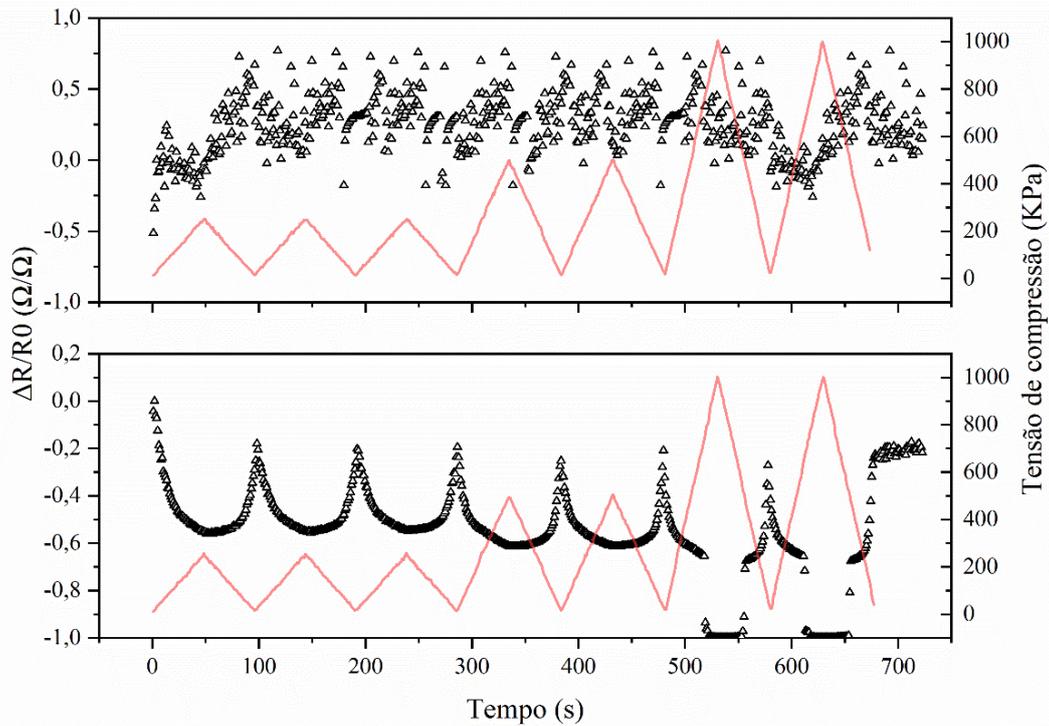
(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

Figura 35 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF com 1,0%GNP: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizada com 2,0%BMIM(OTf)



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Figura 36 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF com 1,5%GNP: sup.: sem BMIM(OTf); e inf.: funcionalizada com 2,0%BMIM(OTf)

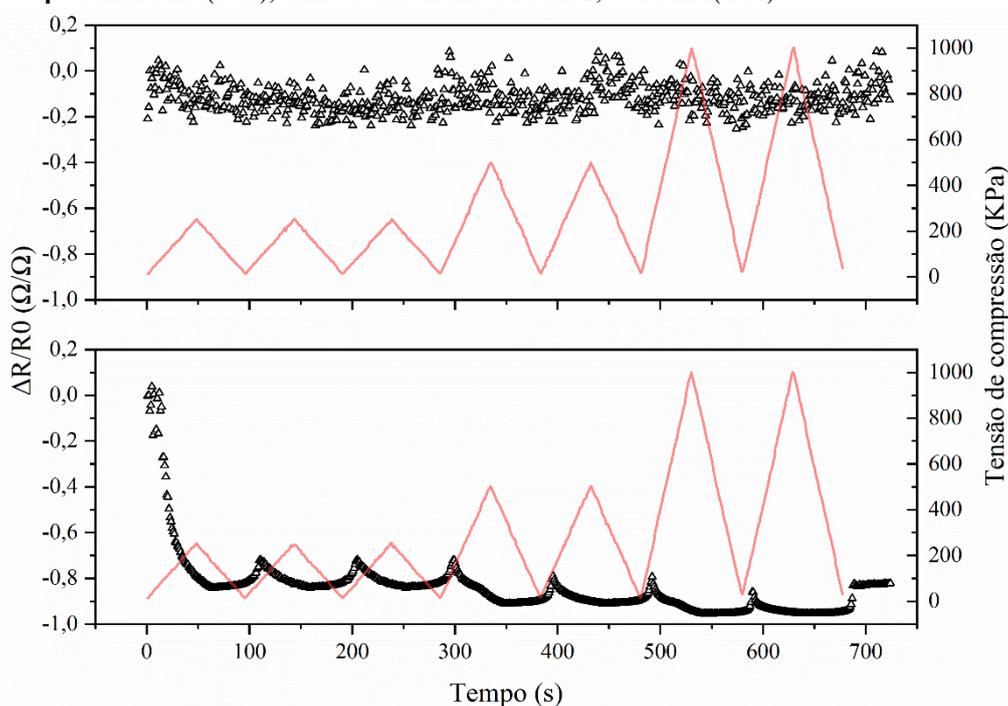


(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

A variação da resistência ($\Delta R/R_0$) elétrica diminui com o aumento da fração de GNP na amostra. Ao mesmo tempo, os vales de $\Delta R/R_0$ aumentam, facilitando a distinção da resposta piezoresistiva em função da tensão aplicada. Isso é fruto da diferença na formação dos caminhos condutores: a maior fração de GNP permite a formação de caminhos condutores mesmo que a fibra esteja em seu estado inicial, sem deformação, aumentando os valores da condutividade elétrica para a fibra em si. Sendo a condutividade inicial menor, os caminhos formados pelo toque entre partículas têm um maior impacto, resultando em uma variação maior de $\Delta R/R_0$ nas amostras com menos GNP. Porém, há uma saturação mais rápida dos caminhos condutores que podem ser formados, diminuindo os vales de $\Delta R/R_0$ nas fibras com uma fração menor de GNP.

Para as amostras sem a presença de GNP (PVDF puro e PVDF com 2,0% BMIM(OTf)) (Figura 37), houve também uma intensificação e suavização da resposta piezoresistiva do material. No entanto, neste caso, o fator causador pode ser apontado como uma ação do próprio BMIM(OTf) presente dentro das fibras, como reportado por MEIRA et al., 2019 para filmes finos de PVDF contendo cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM(Cl)): a deformação do material faz com que os íons do LI se movimentem com maior facilidade, diminuindo a resistividade elétrica do material.

Figura 37 – Resposta piezoresistiva ($\Delta R/R_0$) em Ω/Ω (pontos em preto, eixo esquerdo) e tensão de compressão em KPa (linha vermelha, eixo direito) em função do tempo de ensaio para as nanofibras de PVDF: **sup.:** sem BMIM(OTf); e **inf.:** funcionalizadas com 2,0%BMIM(OTf).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

De modo a avaliar resposta piezoresistiva das nanofibras em função da tensão de compressão aplicada, e definir a faixa de operação ideal para cada nanofibra, os gráficos das Figuras 38 a 41 apresentam a resposta obtida, destacando os ciclos de compressão para as nanofibras de PVDF sem GNP (Figura 38), com 0,5%*m* GNP (Figura 39), com 1,0%*m* GNP (Figura 40) e com 1,5%*m* GNP (Figura 41), todas com 2,0%*m* BMIM(OTf).

Como ponto inicial, é possível notar que o primeiro ciclo de compressão (de 0 a 250KPa, partindo de um ponto sem nenhuma deformação) apresenta uma resposta consideravelmente diferente das demais, com os valores de $\Delta R/R_0$ descendo rapidamente, iniciando em valores próximos à zero, mas não retornando para estes valores com o fim do ciclo de compressão. Ao invés disso, os valores lidos nos ciclos subsequentes mantêm-se confinados a uma região menor, alterando apenas com o aumento da tensão máxima aplicada. Esse fator indica a necessidade de uma deformação prévia do material para aplicações reais, algo que pode ser feito na própria montagem do sensor.

Observa-se que as fibras apresentam comportamentos consideravelmente distintos:

- **PVDF (puro) + 2,0%*m* BMIM(OTf)** (Figura 38): apresenta uma histerese considerável no processo de descompressão, formando uma resposta semelhante a um “triângulo” e tornando difícil a associação dos valores de $\Delta R/R_0$ a tensão aplicada, independentemente da faixa de tensão. Este fator inviabiliza a aplicação real do material como um elemento sensor;
- **PVDF + 0,5%*m* GNP + 2,0%*m* BMIM(OTf)** (Figura 39): o material apresenta a menor histerese entre as nanofibras avaliadas. No entanto, a inclinação da curva de resposta é muito baixa, dificultando a associação dos valores de $\Delta R/R_0$ a tensão aplicada;
- **PVDF + 1,0%*m* GNP + 2,0%*m* BMIM(OTf)** (Figura 40): apresenta uma baixa histerese na faixa de 0 a 250KPa e a curva resultante apresenta uma inclinação alta o suficiente para permitir a fácil associação dos valores de $\Delta R/R_0$ a tensão aplicada, tornando o seu uso ideal na faixa de 0 a 250KPa;
- **PVDF + 1,5%*m* GNP + 2,0%*m* BMIM(OTf)** (Figura 41): apresenta uma histerese maior na faixa de 0 a 250KPa se comparada com a fibra contendo 1,0%*m* GNP funcionalizado com BMIM(OTf). No entanto, a resposta obtida é satisfatória até 500KPa, contando com uma histerese relativamente baixa e com a curva resultante apresentando uma inclinação alta o suficiente

para permitir a fácil associação dos valores de $\Delta R/R_0$ com a tensão aplicada, tornando o seu uso ideal na faixa de 0 a 500KPa.

Figura 38 - Resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em KPa para a nanofibra de PVDF puro funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).

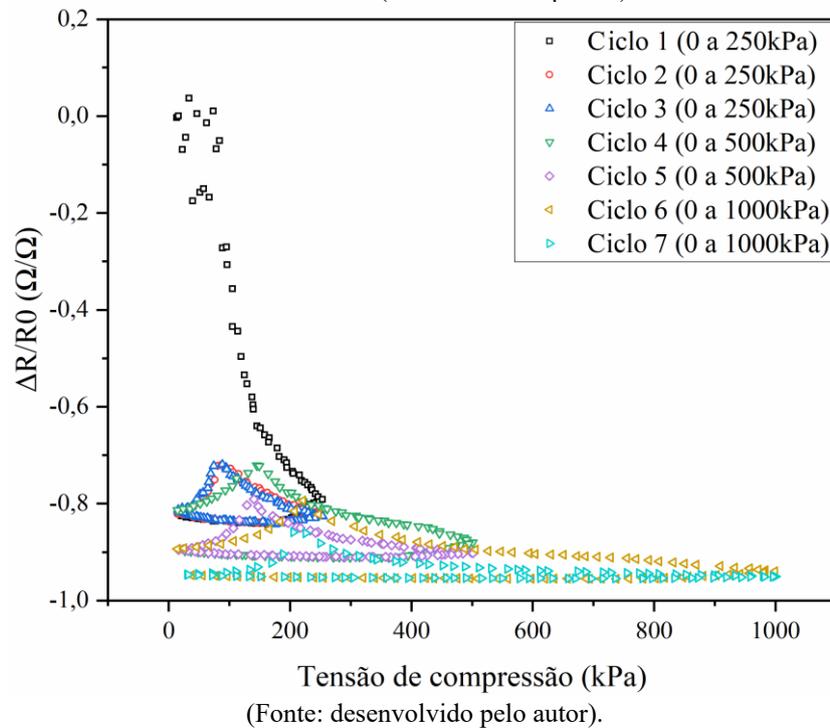


Figura 39 - Resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em KPa para a nanofibra de PVDF contendo 0,5% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).

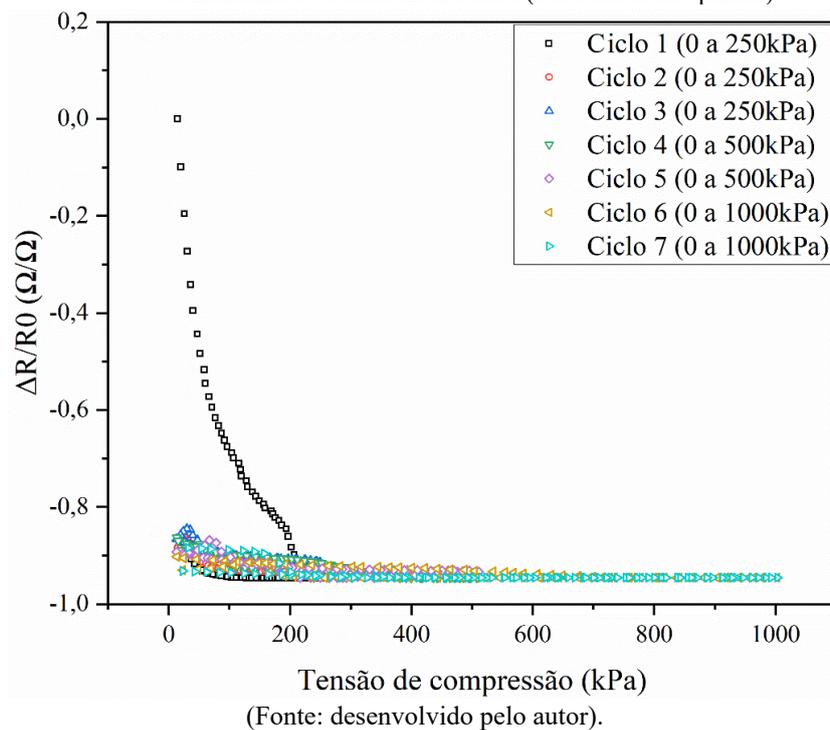
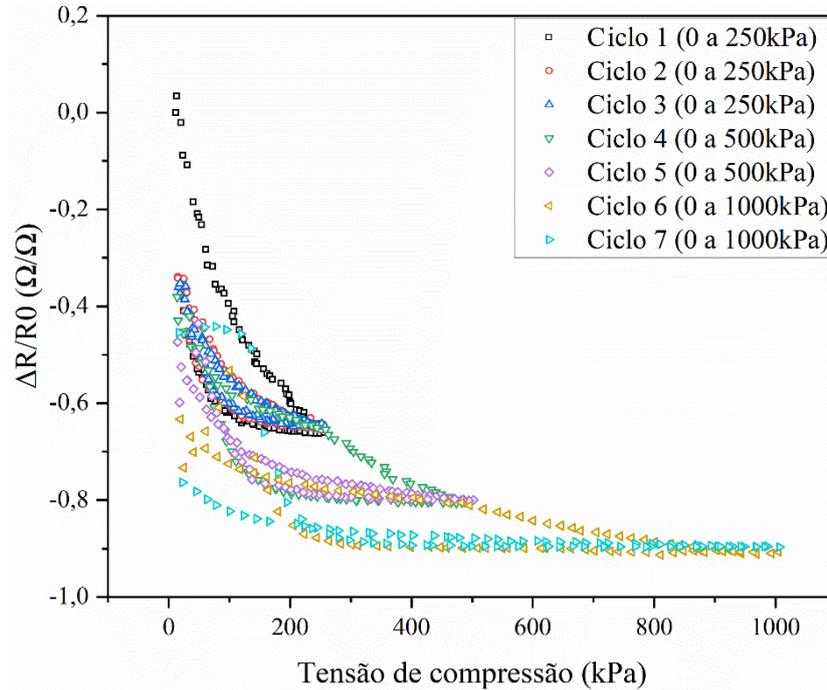
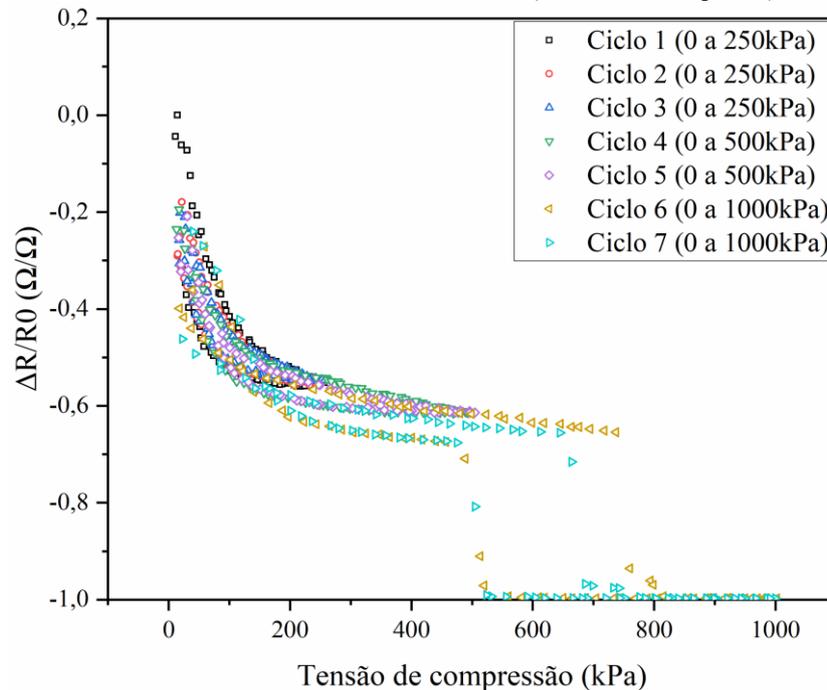


Figura 40 - Resposta piezoresistiva em $\Delta R/R_0$ em função da tensão de compressão em KPa para a nanofibra de PVDF contendo 1,0% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro).



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Figura 41 - Resposta piezoresistiva em $\Delta R/R_0$ em função da tensão de compressão em KPa para a nanofibra de PVDF contendo 1,5% m GNP funcionalizado com 2,0% m BMIM(OTf), considerando os diferentes ciclos (destacados no quadro)



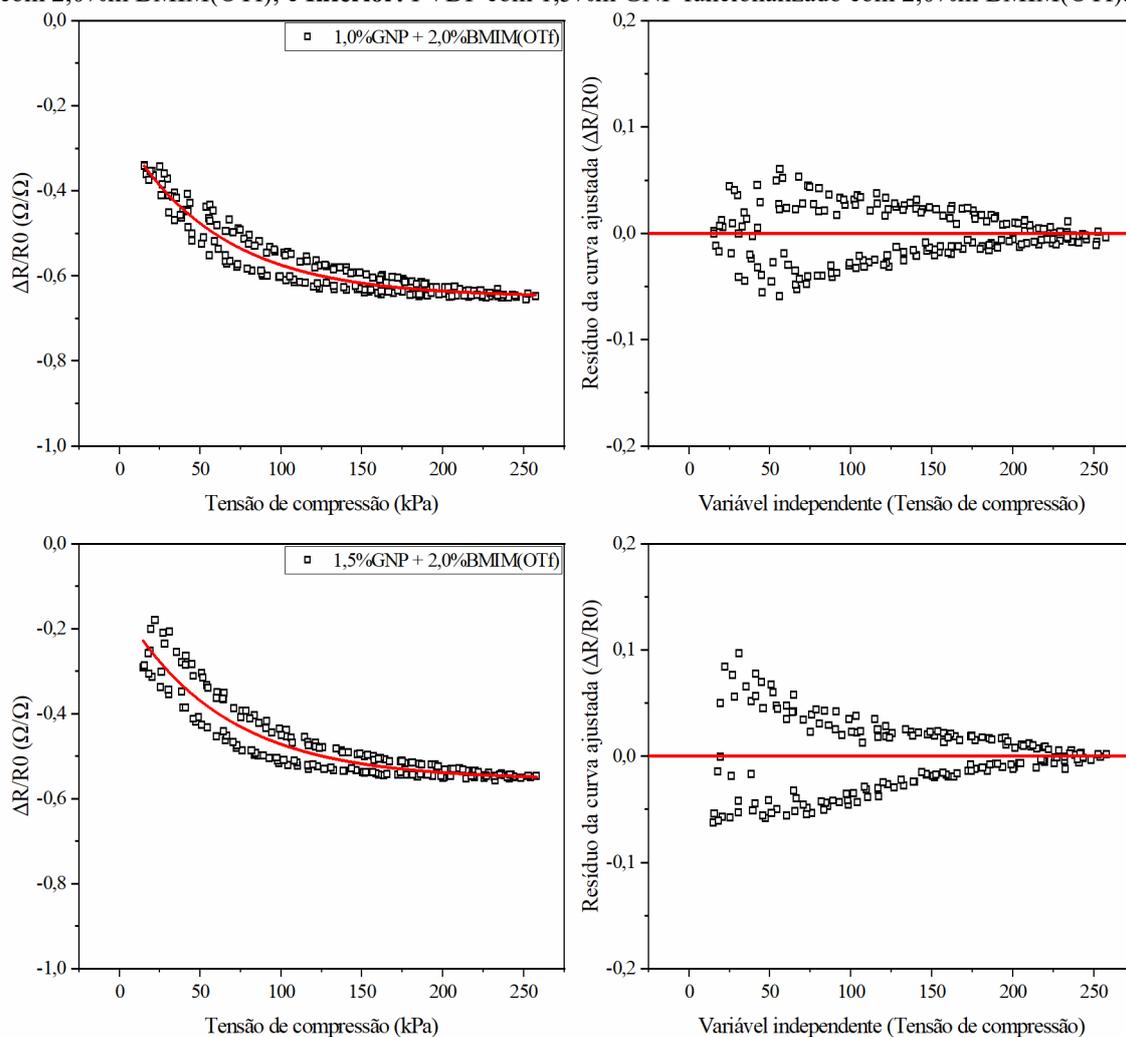
(Fonte: desenvolvido pelo autor).

De modo a permitir observar o quanto as nanofibras fogem de um comportamento ideal, as Figuras 42 e 43 apresentam as curvas ajustadas das respostas piezoresistivas em

função da tensão de compressão nas faixas de 0 a 250KPa e de 0 a 500KPa, respectivamente. Foram consideradas apenas as amostras com 1,0%*m* GNP funcionalizado e com 1,5%*m* GNP funcionalizado, uma vez que apresentam o comportamento mais próximo do ideal para um elemento sensor. O primeiro ciclo de cada amostra foi desconsiderado, de modo a possibilitar a visualização dos dados e o ajuste da curva após a acomodação da amostra no sistema. São demonstrados também os gráficos com o resíduo da curva ajustada, de modo a demonstrar a dispersão dos pontos lidos.

As curvas reforçam os casos ideais de uso para as amostras, com a nanofibra com 1,0%*m* GNP funcionalizado com BMIM(OTf) demonstrando um melhor desempenho na faixa entre 0 e 250KPa (Figura 42) sinalizado por uma dispersão menor dos pontos residuais da curva em comparação com amostra com 1,5%*m* GNP funcionalizado.

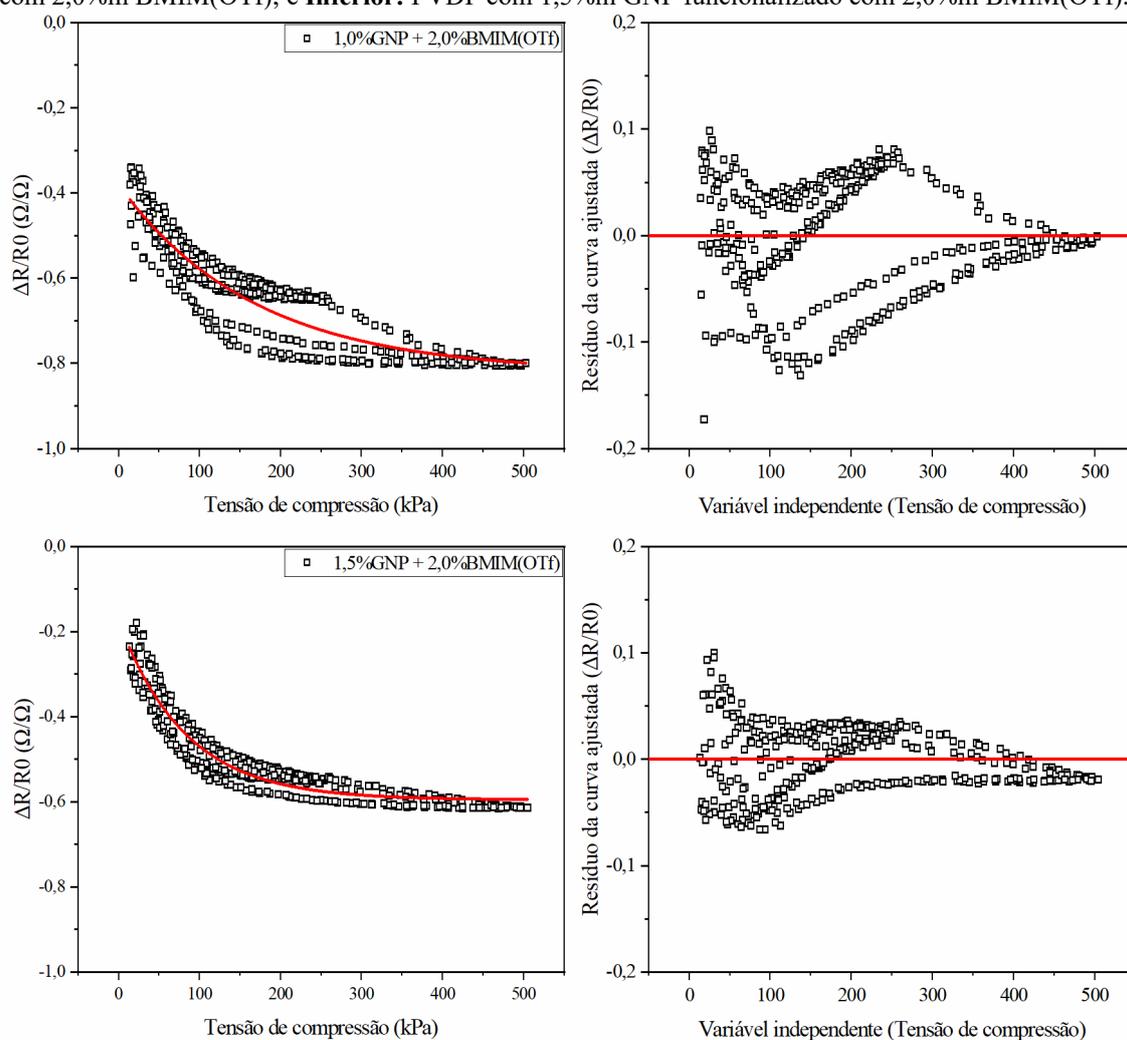
Figura 42 – **(esq.)** Curvas ajustadas da resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em KPa e **(dir.)** resíduos das curvas ajustadas para os valores obtidos pelos ensaios eletromecânicos na faixa de 0 a 250kPa, desconsiderando o primeiro ciclo. **Superior:** PVDF com 1,0%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf); e **Inferior:** PVDF com 1,5%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

Da mesma maneira, as curvas ajustadas na faixa entre 0 e 500kPa (Figura 43) demonstram o melhor desempenho da nanofibra com 1,5%*m* GNP funcionalizado com BMIM(OTf), com uma distribuição de resíduos significativamente menor.

Figura 43 – (esq.) Curvas ajustadas da resposta piezoresistiva em Ω/Ω em função da tensão de compressão em KPa e (dir.) resíduos das curvas ajustadas para os valores obtidos pelos ensaios eletromecânicos na faixa de 0 a 500KPa, desconsiderando o primeiro ciclo. **Superior:** PVDF com 1,0%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf); e **Inferior:** PVDF com 1,5%*m* GNP funcionalizado com 2,0%*m* BMIM(OTf).



(Fonte: Desenvolvido pelo autor).

Vale observar que a resposta piezoresistiva obtida pelas nanofibras pode ser melhorada ainda mais a partir do design de construção do sensor como um todo, podendo se empregar meios de isolar as fibras (evitando interferências externas) e meios de tratamento do sinal obtido, diminuindo o ruído que pode estar presente nas leituras.

Por fim, a Tabela 10 demonstra o GF médio das nanofibras eletrofiadas contendo 2,0%*m* BMIM(OTf). Os valores obtidos permanecem dentro do comum para o PVDF (entre 0 e 10) (DIOS et al., 2019). A diminuição do GF médio com a adição de GNP pode

ser apontada como fruto do menor impacto que a formação dos caminhos condutores tem ao se deformar as fibras contendo uma fração maior de nanocarga (ESWARAIAH et al., 2013).

Tabela 10 – Gauge fator para as amostras de PVDF contendo 2,0%*m* BMIM(OTf)

PVDF	GF médio
Puro + 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	1,7128
+ 0,5% <i>m</i> GNP + 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	1,6815
+ 1,0% <i>m</i> GNP + 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	1,5208
+ 1,5% <i>m</i> GNP + 2,0% <i>m</i> BMIM(OTf)	1,5259

(Fonte: Desenvolvido pelo autor)

5. CONCLUSÃO

O atual trabalho demonstra a eficácia do uso de BMIM(OTf) na melhoria das propriedades piezoresistivas de nanofibras eletrofiadas de PVDF-GNP a partir da funcionalização não-covalente das nanopartículas utilizadas, possibilitando o seu uso como um sensor de compressão com alta resolução e baixa histerese.

Com relação aos efeitos do BMIM(OTf) diretamente sobre o pó de GNP, a análise de DRX demonstrou que não há alteração significativa na estrutura cristalina e no número de camadas do material, apontando que o LI, apenas com o processo de maceração, não é capaz de realizar a esfoliação das camadas do GNP. A partir da análise de condutividade elétrica das pastilhas de GNP, observou-se uma diminuição da condutividade com o uso do BMIM(OTf), indicando que há o encapsulamento das nanopartículas pelo LI e, com isso, um aumento da dificuldade de contato entre as partículas adjacentes. A hipótese do encapsulamento das nanopartículas é reforçada pelas análises de microscopia, onde foi observada uma diminuição do tamanho das partículas com a maceração do material, e outra diminuição ainda maior do tamanho das partículas com a maceração na presença de BMIM(OTf). Essa diminuição, sem que haja uma alteração do número de camadas, demonstra que o processo de maceração é eficaz na quebra das placas de GNP e na separação dos agregados, enquanto o LI que envolveu as nanopartículas impede que elas se agreguem.

O efeito do BMIM(OTf) sobre a estrutura das nanofibras concentrou-se, principalmente, na intensificação da formação da fase β do PVDF, em conjunto de uma diminuição na fração de fase α . As análises de FTIR e de DRX demonstram esse efeito, com uma diminuição dos picos referentes à fase α e um aumento dos picos referentes à fase β . Isso pode ser explicado por um aumento do estiramento das nanofibras durante a eletrofiliação, causado pela quantidade consideravelmente maior de íons livres na solução polimérica com o uso do LI, como indicado pela análise de condutividade iônica.

Além nas mudanças nas fases cristalinas do PVDF, a análise de DSC permitiu, não apenas, observar com clareza que há uma diminuição significativa da cristalinidade do material com o uso do GNP, mas também, que há uma restauração dessa cristalinidade com o uso do BMIM(OTf). Isso se deu pelo encapsulamento das partículas de GNP pelo LI, impedindo que a nanocarga atue como um agente nucleante dentro da solução polimérica, o que, por si só, diminui a formação de cristais defeituosos e aumenta a cristalinidade geral do material. Ainda com relação ao efeito do BMIM(OTf) sobre o GNP

dentro da solução polimérica, notou-se novamente que não há a redução do número de camadas das nanoplacas, demonstrando que o ambiente em que o GNP foi sonicado não tornou propício a esfoliação das camadas.

Ao avaliar a morfologia das nanofibras, a partir das análises de MEV, nota-se uma diminuição considerável do diâmetro das nanofibras contendo GNP, em comparação a nanofibra eletrofiada com o PVDF puro, algo que pode ser explicado pelo aumento da condutividade elétrica da solução com o uso da nanocarga. É possível observar que as fibras contendo o GNP funcionalizado com o BMIM(OTf) apresentam um diâmetro médio e desvio padrão maiores do que as fibras contendo o GNP puro, indicando um excesso de íons na solução com o uso do LI. No entanto, mesmo com esse aumento, o diâmetro médio permanece consideravelmente menor do que aquele observado para as nanofibras de PVDF puro. Junto a isso, há também uma diminuição aparente da densidade de defeito das nanofibras contendo o GNP funcionalizado. Para a nanofibra de PVDF-BMIM(OTf), foi observado uma diminuição do diâmetro médio, mas também uma alta densidade de defeitos, demonstrando que a fração de LI utilizada (2%*m*) é excessiva para uso sem a presença de GNP.

Tratando-se do efeito do BMIM(OTf) sobre a condutividade elétrica das nanofibras de PVDF, a funcionalização do GNP com o LI levou a uma diminuição da condutividade elétrica média das nanofibras, em comparação com as nanofibras contendo o GNP puro, fruto do possível encapsulamento das nanopartículas pelo LI. No entanto, há um aumento considerável na homogeneidade dos valores mensurados dos dois lados da fibra, indicando uma melhor dispersão das nanopartículas de GNP dentro do material com o uso do BMIM(OTf). Esse fator aumenta a repetibilidade na obtenção do material e melhora as suas respostas eletroativas.

Avaliando-se os gráficos obtidos a partir dos ensaios eletromecânicos, é possível notar uma melhoria considerável na resposta piezoresistiva das nanofibras com o uso do BMIM(OTf). Todas as nanofibras eletrofiadas sem a presença do LI apresentaram uma resposta piezoresistiva similar à de um ruído, inviabilizando o seu uso como um elemento sensor de compressão. O uso das nanopartículas de GNP funcionalizadas com BMIM(OTf) torna nítido o comportamento piezoresistivo, com a variação da resistividade acompanhando a deformação do material. Essa estabilidade do sinal das amostras funcionalizadas indica que há uma diminuição dos aglomerados de GNP dentro da matriz, facilitando a formação de caminhos condutores com a compressão das fibras e intensificando as possíveis mudanças na resistividade do material.

Por fim, ao se avaliar a resposta piezoresistiva em função da tensão de compressão das nanofibras eletrofiadas contendo o GNP funcionalizado com BMIM(OTf), foi possível determinar quais fibras são adequadas para o uso como sensores de compressão piezoresistivos e as respectivas faixas ideais de uso. Das amostras avaliadas, as fibras com 1,0%_m e 1,5%_m de GNP funcionalizado mostraram-se propícias para uso como elementos sensores de compressão, apresentando valores de $\Delta R/R_0$ próximos à curva ideal e uma inclinação da curva resultante alta o suficiente para permitir a associação de cada valor de $\Delta R/R_0$ a tensão aplicada. A fibra com 1,0%_m GNP funcionalizado demonstra-se mais eficaz na faixa entre 0 e 250KPa, apresentando uma menor histerese e uma menor dispersão dos valores lidos, se comparada com a fibra contendo 1,5%_m GNP funcionalizado. Para a faixa entre 0 e 500KPa, a situação se inverte, com a nanofibra contendo 1,5%_m GNP funcionalizado apresentando o melhor desempenho, tornando ideal o seu uso nessa faixa de tensão. O comportamento desses materiais mostra a eficácia do uso do BMIM(OTf) como um meio de melhorar as propriedades piezoresistivas de nanofibras eletrofiadas de PVDF-GNP, tornando possível o seu uso como um elemento sensor de compressão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do efeito de diferentes frações de BMIM(OTf) sobre as nanofibras de PVDF-GNP;
- Avaliação da atuação do BMIM(OTf) como plastificante para as fibras de PVDF-GNP;
- Avaliação da variação da resposta piezoresistiva dos materiais levando em conta um número elevado de ciclos nas faixas de 0 a 250KPa e de 0 a 500KPa;
- Avaliação da velocidade de resposta e do comportamento de sobressinal das nanofibras a partir do aumento rápido da compressão nos ensaios eletromecânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLHASANI, M. M. et al. Porous graphene/poly(vinylidene fluoride) nanofibers for pressure sensing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 14, p. 51907, 10 abr. 2022.

ACIK, G.; ALTINKOK, C. Polypropylene microfibers via solution electrospinning under ambient conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 45, p. 1–6, 2019.

ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. **Graphene**, v. 06, n. 01, p. 1–18, 2017.

ANDRADY, A. L. **Science and Technology of Polymer Nanofibers**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2008.

ASMATULU, R.; KHAN, W. S. Electrospun nanofibers for nanosensor and biosensor applications. In: **Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 175–196.

ATKINS, P. et al. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BAKER, B. M. et al. The potential to improve cell infiltration in composite fiber-aligned electrospun scaffolds by the selective removal of sacrificial fibers. **Biomaterials**, v. 29, n. 15, p. 2348–2358, maio 2008.

BARI, R. et al. Direct exfoliation of graphene in ionic liquids with aromatic groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 463, p. 63–69, dez. 2014.

BAZZI, M.; SHABANI, I.; MOHANDESI, J. A. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity of Chitosan/Polyvinyl Alcohol electrospun nanofibers by incorporation of graphene nanoplatelets. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 125, n. November 2021, p. 104975, 2022.

BELLAYER, S. et al. Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 6, p. 910–916, jun. 2005.

BENTLEY, J. P. **Principles of measurement systems**. 4^a ed. [s.l.] Pearson education, 2005.

BORROTTI, M. et al. Defect minimization and feature control in electrospinning through design of experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 17, p. 1–10, 2017.

CAI, X. et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. **RSC Advances**, v. 7, n. 25, p. 15382–15389, 2017.

CALDAS, C. M. et al. Ionic liquids as dispersing agents of graphene nanoplatelets in

poly(methyl methacrylate) composites with microwave absorbing properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 6, p. 49814, 10 fev. 2021.

CASASOLA, R. et al. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. **Polymer**, v. 55, n. 18, p. 4728–4737, set. 2014.

CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.

CESANO, F.; SCARANO, D. Dispersion of Carbon-Based Materials (CNTs, Graphene) in Polymer Matrices. In: DEMARCHI, D.; TAGLIAFERRO, A. (Eds.). . **Carbon for Sensing Devices**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 43–75.

CHENG, H. et al. Biomedical application and controlled drug release of electrospun fibrous materials. **Materials Science and Engineering: C**, v. 90, n. June 2017, p. 750–763, set. 2018.

CHENG, W. et al. Effects of different ionic liquids on the electrospinning of a polyacrylonitrile polymer solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 4, p. 2359–2368, 15 nov. 2013.

CHO, J. et al. Improving Dispersion and Barrier Properties of Polyketone/Graphene Nanoplatelet Composites via Noncovalent Functionalization Using Aminopyrene. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 33, p. 27984–27994, 23 ago. 2017.

CHOI, W. et al. Synthesis of graphene and its applications: A review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 52–71, 2010.

CONTE, A. A. et al. Effects of Fiber Density and Strain Rate on the Mechanical Properties of Electrospun Polycaprolactone Nanofiber Mats. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. July, p. 1–10, 2020.

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

COSTA, P. et al. High-performance graphene-based carbon nanofiller/polymer composites for piezoresistive sensor applications. **Composites Science and Technology**, v. 153, p. 241–252, dez. 2017.

DING, B. et al. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. **Materials Today**, v. 13, n. 11, p. 16–27, 2010a.

DING, W. et al. Manipulated Electrospun PVA Nanofibers with Inexpensive Salts. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 295, n. 10, p. 958–965, 2010b.

DIOS, J. R. et al. Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application. **Composites Science and Technology**, v. 181, n. June 2019, p. 107678, set. 2019.

DUNN, W. C. **Fundamentals of industrial instrumentation and process control**. [s.l.]

McGraw-Hill Companies, 2005.

EHRBURGER-DOLLE, F. et al. Experimental clues of soft glassy rheology in strained filled elastomers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 9, p. 647–656, 1 maio 2014.

ELESHMAWI, I. S. Effect of LiCl Filler on the Structure and Morphology of PVDF Films. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 40, n. 3, p. 211–221, 1 jul. 2008.

ENOKI, T.; ANDO, T. **Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

ESTERLY, D. M.; LOVE, B. J. Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 1, p. 91–97, 2004.

ESWARAIAH, V. et al. Graphene-Functionalized Carbon Nanotubes for Conducting Polymer Nanocomposites and Their Improved Strain Sensing Properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 21, p. 2439–2444, nov. 2013.

FANG, J. et al. Evolution of fiber morphology during electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 5, p. 2553–2561, 5 dez. 2010.

FERREIRA, A. et al. Relationship between electromechanical response and percolation threshold in carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites. **Carbon**, v. 61, p. 568–576, set. 2013.

FERREIRA, F. V. et al. **Nanocompósitos poliméricos: síntese, caracterização e propriedades**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2020.

FERREIRA, A. et al. Electromechanical performance of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites for strain sensor applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 178, p. 10–16, maio 2012.

FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors: Physics, Design and Applications**. 5. ed. New York: Springer, 2016.

FRIDRIKH, S. V. et al. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, p. 144502, 8 abr. 2003.

GACA, M. et al. Impact of ionic liquids on the processing and photo-actuation behavior of SBR composites containing graphene nanoplatelets. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 329, n. July 2020, p. 129195, fev. 2021.

GARAIN, S. et al. Design of In Situ Poled Ce³⁺-Doped Electrospun PVDF/Graphene Composite Nanofibers for Fabrication of Nanopressure Sensor and Ultrasensitive Acoustic Nanogenerator. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 7, p. 4532–4540, 24 fev. 2016.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and Technology**. [s.l.] Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009. v. 6p. 11–19.

GIRÃO, P. S. et al. Tactile sensors for robotic applications. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 46, p. 1257–1271, 2013.

GODOY, A. P. et al. Ultrasound exfoliation of graphite in biphasic liquid systems containing ionic liquids: A study on the conditions for obtaining large few-layers graphene. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 55, n. September 2018, p. 279–288, jul. 2019.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.

HANSORA, D. P.; MISHRA, S. **Graphene Nanomaterials: Fabrication, Properties, and Applications**. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018.

HUANG, L. et al. Preparation of PVDF/graphene ferroelectric composite films by in situ reduction with hydrobromic acids and their properties. **RSC Adv.**, v. 4, n. 85, p. 45220–45229, 11 set. 2014.

HWANG, S.-H. et al. Transparent graphene films with a tunable piezoresistive response. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 43, p. 7208, 2013.

IVANOV, A. V. et al. Effect of preparation conditions on gas permeability and sealing efficiency of graphite foil. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 4457–4469, 21 mar. 2019.

JEONG, Y. R. et al. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensors Using Fragmentized Graphene Foam. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 27, p. 4228–4236, 2015.

KALAYCI, V. E. et al. Charge consequences in electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 7191–7200, ago. 2005.

KASHI, S. et al. Influence of graphene nanoplatelet incorporation and dispersion state on thermal, mechanical and electrical properties of biodegradable matrices. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 6, p. 1026–1034, jun. 2018.

KASSEM, O. et al. Synthesis and inkjet printing of sol–gel derived tin oxide ink for flexible gas sensing application. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 18, p. 12750–12761, 18 set. 2018.

KAUSTEKLIS, J. et al. DFT and vibrational spectroscopy study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid. **Journal of Molecular Structure**, v. 1175, p. 663–676, jan. 2019.

KEYTHLEY. **Low Level Measurements Handbook**. 7 Ed. ed. [s.l.] Keythley Instruments, 2013.

KIM, G.-T. et al. Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber: Effect of relative humidity. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 5, p. 783–788, set. 2005.

LI, J. et al. Ultrasensitive, flexible, and low-cost nanoporous piezoresistive composites for tactile pressure sensing. **Nanoscale**, v. 11, n. 6, p. 2779–2786, 2019.

LI, S. et al. Highly sensitive and flexible piezoresistive sensor based on c-MWCNTs decorated TPU electrospun fibrous network for human motion detection. **Composites Science and Technology**, v. 203, n. October 2020, 2021.

LI, X. et al. Controllable hydrothermal growth of ZnO nanowires on cellulose paper for flexible sensors and electronics. **IEEE Sensors Journal**, v. 15, n. 11, p. 6100–6107, 2015.

LIU, C. **Foundations of MEMS**. 2^a ed. [s.l.] Prentice Hall, 2012.

LIU, M. et al. Electrospun nanofibers for wound healing. **Materials Science and Engineering: C**, v. 76, p. 1413–1423, jul. 2017.

LOPES PEREIRA, E. C.; SOARES, B. G. Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 38, p. 1–9, 10 out. 2016.

LU, Y. et al. Highly sensitive wearable 3D piezoresistive pressure sensors based on graphene coated isotropic non-woven substrate. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 117, n. November 2018, p. 202–210, 2019.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. DO R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 229–261.

MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 683–706, abr. 2014.

MCCULLEN, S. D. et al. Morphological, Electrical, and Mechanical Characterization of Electrospun Nanofiber Mats Containing Multiwalled Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 40, n. 4, p. 997–1003, 1 fev. 2007.

MEI, X.; OUYANG, J. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. **Carbon**, v. 49, n. 15, p. 5389–5397, 2011.

MEIRA, R. M. et al. Ionic-Liquid-Based Electroactive Polymer Composites for Muscle Tissue Engineering. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 10, p. 2649–2658, 11 out. 2019.

MERLINI, C. et al. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Adv.**, v. 4, n. 30, p. 15749–15758, 2014.

MERLINI, C. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli(fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão** Florianópolis: Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, , 2014.

MOTAMEDI, A. S. et al. Effect of electrospinning parameters on morphological properties of PVDF nanofibrous scaffolds. **Progress in Biomaterials**, v. 6, n. 3, p. 113–123, 11 set. 2017.

MUTLAY, İ.; TUDORAN, L. B. Percolation Behavior of Electrically Conductive Graphene Nanoplatelets/Polymer Nanocomposites: Theory and Experiment. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 22, n. 5, p. 413–433, 16 mar. 2014.

NEGRI, R. M. et al. A model for the dependence of the electrical conductance with the applied stress in insulating-conducting composites. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113703, jun. 2010.

NIETO, A.; LAHIRI, D.; AGARWAL, A. Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4068–4077, set. 2012.

NIU, D. et al. Graphene-elastomer nanocomposites based flexible piezoresistive sensors for strain and pressure detection. **Materials Research Bulletin**, v. 102, n. February, p. 92–99, 2018.

PATOLE, S. P. et al. Piezoresistive and Mechanical Characteristics of Graphene Foam Nanocomposites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 3, p. 1402–1411, 22 mar. 2019.

PERSANO, L. et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 1633, 27 jun. 2013.

PETRIK, S. Industrial Production Technology for Nanofibers. In: **Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications**. [s.l.] InTech, 2011. p. 3–16.

PICKFORD, T. et al. Effects of an ionic liquid and processing conditions on the β -polymorph crystal formation in poly(vinylidene fluoride). **CrystEngComm**, v. 21, n. 36, p. 5418–5428, 2019.

POLITANO, A.; CHIARELLO, G. Probing Collective Excitations in Graphene/Metal Interfaces by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy Measurements. In: ALIOFKHAZRAEI, M. et al. (Eds.). . **Graphene Science Handbook**. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. | “2016: CRC Press, 2016. p. 573–588.

POLLARD, A. J. et al. **Characterization of the structure of graphene. Measurement Good Practice Guide No. 145**. Teddington, UK: National Physical Laboratory, 2017.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

POTYRAILO, R. A. Polymeric Sensor Materials: Toward an Alliance of Combinatorial and Rational Design Tools? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 5, p. 702–723, 23 jan. 2006.

PROCTOR, J. E.; ARMADA, D. M.; VIJAYARAGHAVAN, A. **An introduction to graphene and carbon nanotubes**. Boca Raton: CRC Press, 2017.

RAGHAVENDRA, N. V; KRISHNAMURTHY, L. **Engineering metrology and measurements**. New Delhi, India: Oxford University Press, 2013.

RAMAKRISHNA, S. et al. **Electrospinning and Nanofibers**. [s.l.] World Scientific

Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.

RANA, S. et al. Ionic liquid assisted growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/reduced graphene oxide based electrode: An improved electrocatalytic performance for the detection of organophosphorus pesticides in beverages. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1121–1133, nov. 2019.

RAVULA, S. et al. Ionic liquid-assisted exfoliation and dispersion: stripping graphene and its two-dimensional layered inorganic counterparts of their inhibitions. **Nanoscale**, v. 7, n. 10, p. 4338–4353, 2015.

RENEKER, D. H. et al. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 4531–4547, maio 2000.

RIZVI, R. **Piezoresistance in Polymer Nanocomposite**. [s.l.] University of Toronto, 2014.

ROY, K. et al. A Self-Powered Wearable Pressure Sensor and Pyroelectric Breathing Sensor Based on GO Interfaced PVDF Nanofibers. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 4, p. 2013–2025, 26 abr. 2019.

RUAN, H. et al. Enhancing tribological, mechanical, and thermal properties of polyimide composites by the synergistic effect between graphene and ionic liquid. **Materials & Design**, v. 189, p. 108527, abr. 2020.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 28 jul. 2012.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3 Ed. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SEEHRA, M. S. et al. Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials. **Carbon**, v. 95, p. 818–823, dez. 2015.

SENTHILKUMAR, R. et al. Piezoresistive nanocomposite films for foot strike data monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 284, p. 76–84, dez. 2018.

SHAO, H. et al. Effect of electrospinning parameters and polymer concentrations on mechanical-to-electrical energy conversion of randomly-oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14345–14350, 2015.

SHARMA, B. K.; DAS, T.; AHN, J.-H. Graphene for Flexible Electronics. In: SAMORI, P.; PALERMO, V. (Eds.). **Advanced Nanocarbon Materials vol. 3: Flexible carbon-based electronics**. Boschstr, Germany: Wiley-VCH, 2018. p. 318.

SHI, K. et al. Synergistic effect of graphene nanosheet and BaTiO₃ nanoparticles on performance enhancement of electrospun PVDF nanofiber mat for flexible piezoelectric nanogenerators. **Nano Energy**, v. 52, n. July, p. 153–162, out. 2018.

SIEBERT, O. W. et al. Materials of Construction. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H.

(Eds.). . **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8^a ed. New York: McGraw-Hill Professional Publishing, 2008. p. 2400.

SINCLAIR, I. **Sensors and Transducers**. 3^a ed. Woburn: Newnes (Reed Elsevier group), 2001.

SINGH, K. R. et al. Nano-enabled wearable sensors for the Internet of Things (IoT). **Materials Letters**, v. 304, n. June, p. 130614, 2021.

SOARES, B. G. Ionic liquid: A smart approach for developing conducting polymer composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 262, p. 8–18, jul. 2018.

SOUSA, B. C. DE. **Avaliação das propriedades piezoresistivas de membranas eletrofiadas de poliuretano termoplástico/nanotubos de carbono para aplicação em sensores de compressão**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, ago. 2014.

SUBIANTO, S.; CORNU, D.; CAVALIERE, S. Fundamentals of electrospinning. In: **Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications**. [s.l.] CRC Press, 2015. p. 14–41.

SVENSKA INSTITUTET FÖR STANDARDER. **ISO standard · ISO/TS 80004-13:2017 - Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials** Stockholm Svenska Institutet för Standarder, , 2017.

TEO, W. E. **Introduction to Electrospinning Parameters and Fiber Control**. [s.l.] ElectrospinTech, 2015.

TIAN, G. et al. Coating of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) on three-dimensional, bicomponent nonwovens as wearable and high-performance piezoresistive sensors. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, n. June, p. 130682, dez. 2021.

TUNG, T. T. et al. Enhancing the sensitivity of graphene/polyurethane nanocomposite flexible piezo-resistive pressure sensors with magnetite nano-spacers. **Carbon**, v. 108, p. 450–460, nov. 2016.

UPADHYAY, R. H.; DESHMUKH, R. R. Investigation of dielectric properties of newly prepared β -phase polyvinylidene fluoride–barium titanate nanocomposite films. **Journal of Electrostatics**, v. 71, n. 5, p. 945–950, out. 2013.

WAN, Y.; WANG, Y.; GUO, C. F. Recent progresses on flexible tactile sensors. **Materials Today Physics**, v. 1, p. 61–73, jun. 2017.

WANG, F. et al. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1082–1093, 28 fev. 2015.

WANG, H. et al. Preparation of gamma-PVDF with controlled orientation and insight into phase transformation. **Polymer**, v. 123, p. 282–289, ago. 2017a.

WANG, J.; CHU, H.; LI, Y. Why Single-Walled Carbon Nanotubes Can Be Dispersed in Imidazolium-Based Ionic Liquids. **ACS Nano**, v. 2, n. 12, p. 2540–2546, 23 dez. 2008.

WANG, L. et al. Ionic liquid-modified graphene/poly(vinyl alcohol) composite with enhanced properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 26, p. 1–10, 10 jul. 2017b.

WANG, M. et al. Enhanced electrical conductivity and piezoresistive sensing in multi-wall carbon nanotubes/polydimethylsiloxane nanocomposites via the construction of a self-segregated structure. **Nanoscale**, v. 9, n. 31, p. 11017–11026, 2017c.

WANG, X. et al. Tactile-Sensing Based on Flexible PVDF Nanofibers via Electrospinning: A Review. **Sensors**, v. 18, n. 2, p. 330, 24 jan. 2018.

WANG, X. F.; DING, B.; YU, J. Y. Functional nanofibers in sensor applications. In: **Functional Nanofibers and their Applications**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 209–235.

WANG, Y. et al. Towards Flexible Dielectric Materials with High Dielectric Constant and Low Loss: PVDF Nanocomposites with both Homogenously Dispersed CNTs and Ionic Liquids Nanodomains. **Polymers**, v. 9, n. 11, p. 562, 28 out. 2017d.

WATANABE, S. et al. Vibrational Spectroscopic Study on Lubrication and Corrosive Wear Mechanisms of Imidazolium Based Ionic Liquids. In: HANDY, S. (Ed.). **Ionic Liquids - Current State of the Art**. [s.l.] InTech, 2015. p. 545–556.

WU, L. et al. Power generation by PVDF-TrFE/graphene nanocomposite films. **Composites Part B: Engineering**, v. 164, n. January, p. 703–709, maio 2019.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2^a ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

XING, C. et al. Ionic liquid modified poly(vinylidene fluoride): crystalline structures, miscibility, and physical properties. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 24, p. 5726, 2013.

XING, C. et al. Effect of a Room-Temperature Ionic Liquid on the Structure and Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 6, p. 4447–4457, 26 mar. 2014.

YE, Y. et al. Phase transitions of poly(vinylidene fluoride) under electric fields. **Integrated Ferroelectrics**, v. 80, n. 1, p. 245–251, 2006.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.

YOUSRY, Y. M. et al. Mechanisms for Enhancing Polarization Orientation and Piezoelectric Parameters of PVDF Nanofibers. v. 1700562, p. 1–8, 2018.

ZANG, Y. et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. **Materials Horizons**, v. 2, n. 2, p. 140–156, 2015.

ZHANG, H. et al. Fabrication of enhanced dielectric PVDF nanocomposite based on the conjugated synergistic effect of ionic liquid and graphene. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 1512–1517, 2019.

ZHANG, P. et al. The effects of agglomerate on the piezoresistivity of conductive carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composites. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 281, p. 176–184, out. 2018.

ZHAO, S. et al. Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 242–246, 5 jan. 2004.

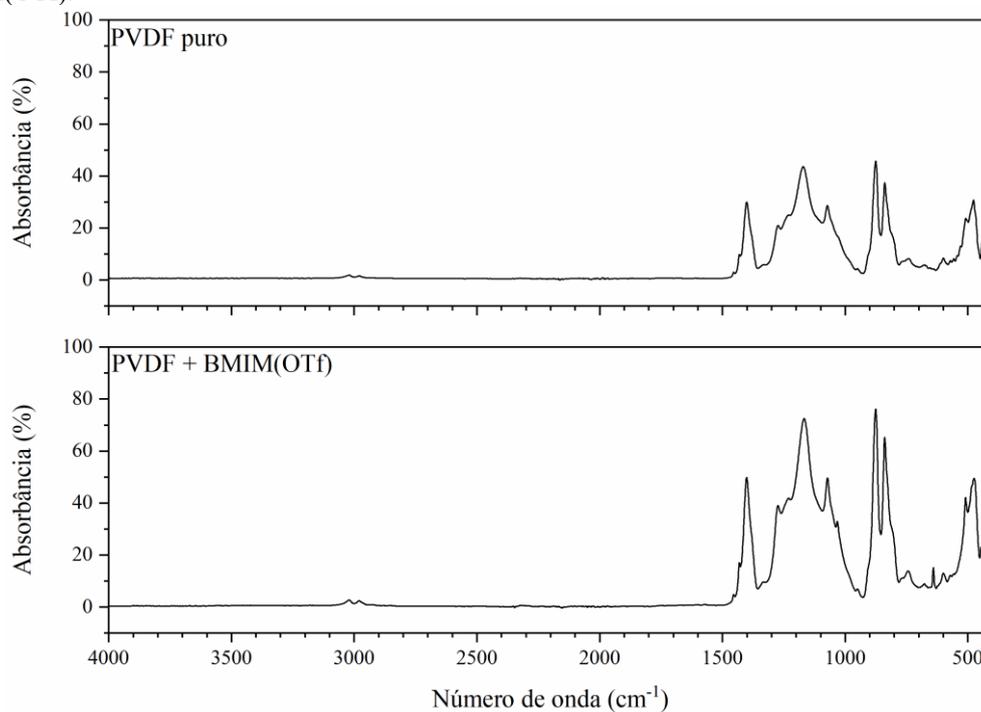
ZHAO, T. et al. Highly Sensitive Flexible Piezoresistive Pressure Sensor Developed Using Biomimetically Textured Porous Materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 32, p. 29466–29473, 2019.

ZHU, H. et al. The Manufacture and Mechanical Analysis of the PVDF Flexible Sensors. **Sensors & Transducers**, v. 158, n. 11, p. 33–40, 2013.

ZHU, L. et al. Highly Sensitive and Flexible Tactile Sensor Based on Porous Graphene Sponges for Distributed Tactile Sensing in Monitoring Human Motions. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 28, n. 1, p. 154–163, 2019.

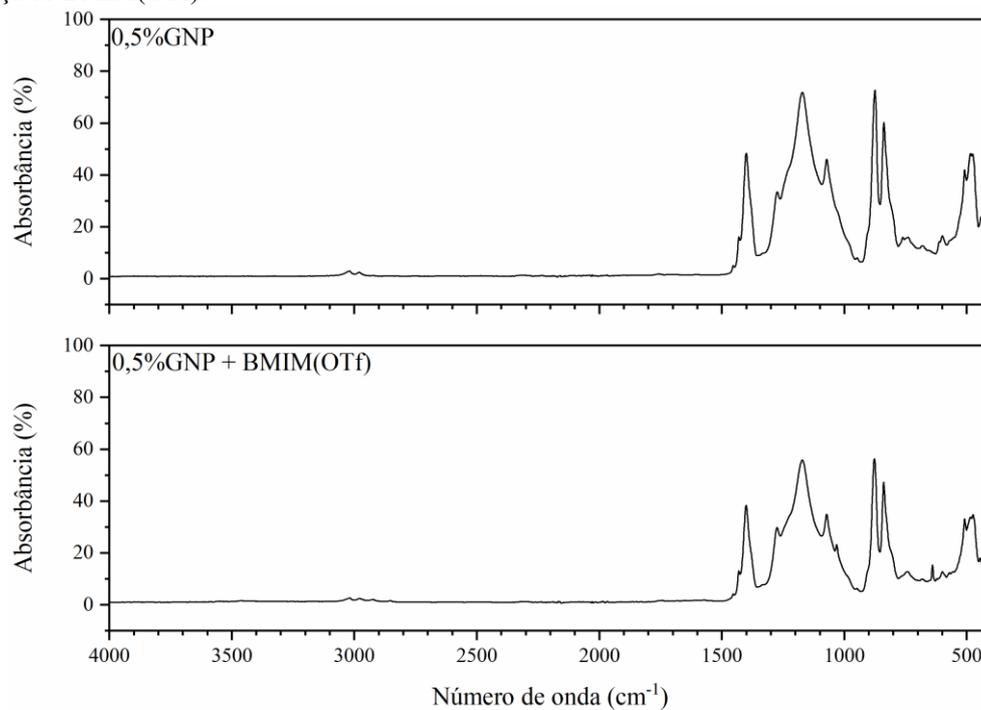
ANEXO A - Espectros de FTIR das fibras eletrofiadas

Figura 44 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF, com e sem a presença de BMIM(OTf).



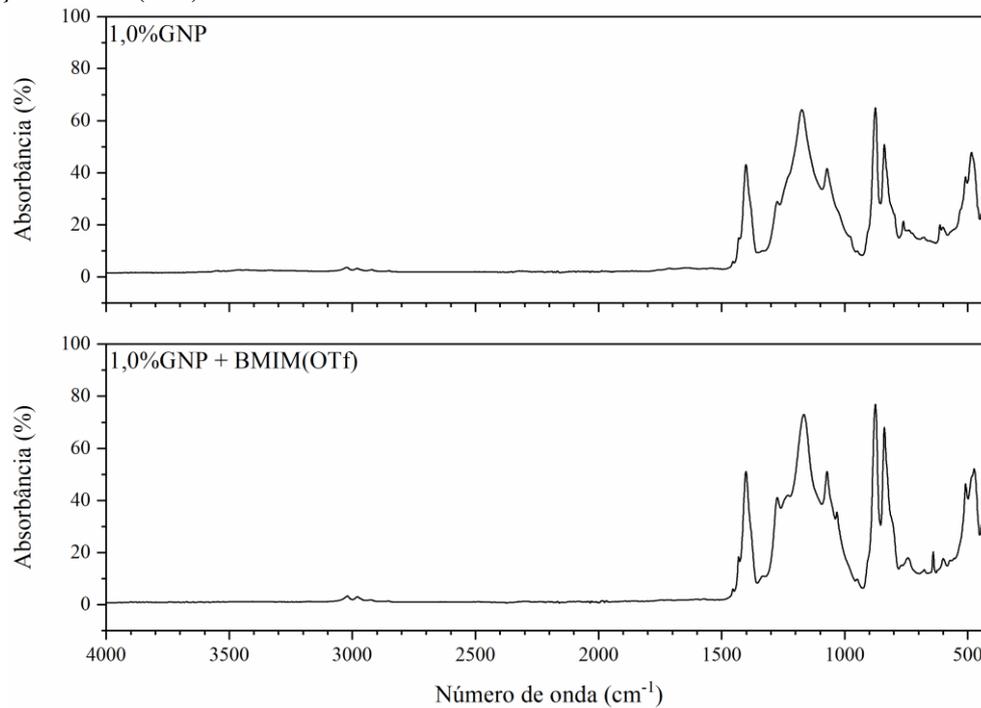
(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Figura 45 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 0,5%GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).



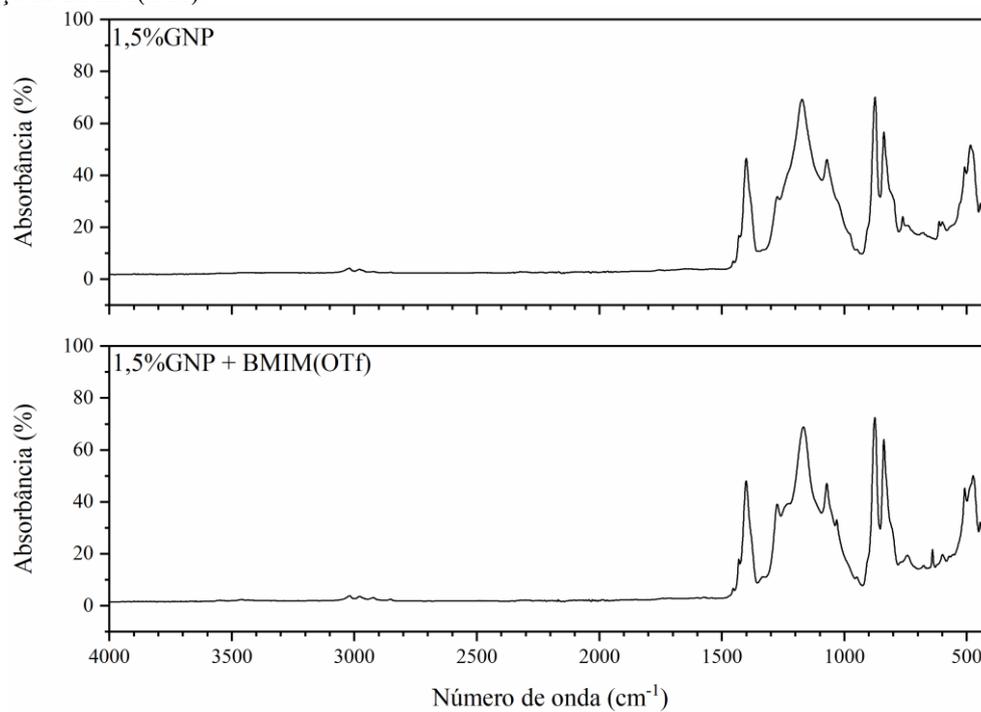
(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Figura 46 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 1,0%GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).



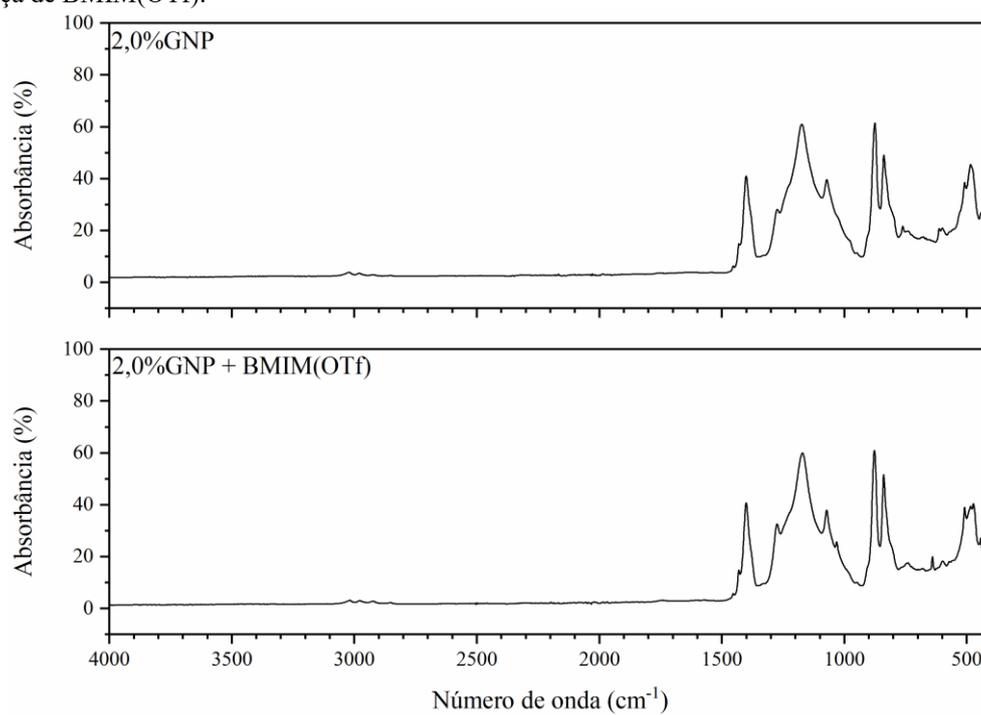
(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Figura 47 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 1,5%GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).



(Fonte: desenvolvido pelo autor).

Figura 48 – Espectros de FTIR para as nanofibras eletrofiadas de PVDF contendo 2,0%GNP, com e sem a presença de BMIM(OTf).



(Fonte: desenvolvido pelo autor).