

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Desenvolvimento De Material Compósito à Base de Tintas Metaloporfirínicas
Bolsista: Camila Brito de Souza
Orientador(a): Emerson Sarmiento Gonçalves
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2017 a Agosto de 2018

Resumo

A indústria aeronáutica está em constante progresso, sempre em vista de melhorar a qualidade e segurança dos voos, assim como otimizar a funcionalidade nos negócios que tangem a essa área. Em vista de um desses tópicos, a segurança de vôo, faz-se importante o estudo de novos sensores para atuarem em caso de falha de sistema sensoriais já existentes, uma vez que informações primordiais para os voos são obtidas por meio de sensores. Assim sendo, o estudo em questão visa produzir um eletrodo compósito à base de tinta metaloporfirínica sensível à pressão e óxido de grafeno reduzido no sentido de auxiliar o importante sistema pitot-estático das aeronaves. Para tal finalidade, produziu-se primeiramente óxido de grafeno reduzido por via térmica, sendo o mesmo disperso em DMF na concentração de 0,5 mg/ml, o qual foi gotejado sobre os eletrodos de aço 316 e alumínio 2024; após a secagem, gotejou-se a tinta metaloporfirínica sobre o rGO. Os eletrodos compósitos seguiram para caracterização através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) por modo UATR e Voltametria cíclica, esta em fase inicial.

1. Introdução

Aviões são meios de transporte que possuem diversos tipos de sensores que auxiliam em seu funcionamento, fornecendo aos pilotos informações úteis como velocidade, altitude, longitude, polo magnético, entre outros [1]. Os sistemas responsáveis por esses dados podem mesmo objetivo, criando assim sistemas redundantes, aumentando a segurança de voo e impedindo que desastres aéreos venham a ocorrer [2,3].

Um importante equipamento de uma aeronave é o sistema estático-pitot, que é composto basicamente por duas seções o tubo pitot e uma tomada estática, os quais são responsáveis

por indicar a pressão total durante o voo – pressão dinâmica e pressão estática – ou seja, a pressão referente ao movimento das aeronaves durante o voo, e a pressão referente a pressão atmosférica e que existe independente do movimento do avião. O tubo possui duas aberturas, sendo um orifício na frente do tubo, e um menor na parte de trás da câmara, sendo o primeiro responsável pela entrada da pressão total na câmara e a segunda, responsável pela saída de umidade, caso o avião entre em regiões de precipitação. O sistema estático-pitot está interligado a um conjunto composto por três sensores, o indicador de velocidade aerodinâmica, o indicador de razão de subida e o altímetro, os quais informam sobre a velocidade do avião, a razão na qual o mesmo está subindo, descendo ou em voo de nível, e a altura da aeronave acima de um determinado nível de pressão, respectivamente. Se há um bloqueio no sistema estático-pitot os dados gerados pelos sensores não são confiáveis, por exemplo um bloqueio no do tubo pitot, geraria marcações errôneas sobre a velocidade da aeronave, enquanto um bloqueio na tomada estática geraria valores distorcidos para todos os sensores [4]. Acidentes fatais já ocorreram em decorrência desse problema, como o acidente do Airbus 330 da Air France, Rio-Paris, que caiu com 228 pessoas a bordo em 2009, devido ao congelamento das sondas Pitot e a falha de um copiloto [5].

Em vista dessa problemática, é relevante o desenvolvimento de sensor de pressão capaz de atuar como um sistema redundante ao sistema pitot-estático. Para um sensor eletroquímico, é necessária a etapa de montagem de eletrodo sensível a espécies ricas em oxigênio, ainda em solução, como óxido e peróxido. Neste trabalho, os eletrodos são compostos por aço 316 ou alumínio 2024, tinta sensível a pressão e óxido de grafeno reduzido.

Tintas sensíveis a pressão (Pressure Sensitive Paint - PSP) têm sido muito utilizadas no estudo aerodinâmico de aviões, uma vez que esse tipo de material permite mapear a distribuição da pressão nas aeronaves em ambientes simulados, conhecidos como túneis de vento. Essa aplicação é possível devido principalmente a característica de luminescência e a afinidade por oxigênio desse material, sendo a emissão afetada pela ligação com esse gás, diminuindo conforme o aumento das ligações, sendo assim possível identificar as regiões de maior concentração de oxigênio e conseqüentemente de maior pressão. Normalmente, essas tintas são constituídas por moléculas luminescentes, conhecidos como luminóforos, e um agente aglutinante polimérico [6].

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um dos derivados de grafeno obtido por meio de redução de óxido de grafeno, sendo esse material uma alternativa em estudos que envolvem

grafeno, por ser obtido em uma quantidade maior, além de possuir propriedades tão interessantes quanto o próprio grafeno, como condutividade, resistência mecânica, entre outros [7]. Na área de sensores, o óxido de grafeno reduzido pode atuar como transdutor, ou seja, transforma uma energia recebida em energia elétrica, permitindo assim analisar a variação de um analito por meio de respostas elétricas, como corrente elétrica, resistência, entre outros[8].

2. Materiais e Métodos

2.1 Obtenção de óxido de grafeno reduzido

O método utilizado para obtenção do óxido de grafite (GrO) foi o de Hummers. Para a obtenção do rGO, cortou-se o filme em pedaços menores, que foram inseridos num porta-amostra de quartzo cilíndrico, o qual foi levado para o forno Spembly cilíndrico para pirolisar a temperatura de 400 °C a velocidade de 10 °C/min, com patamar de 15 min, obtendo-se após esse processo um pó escuro.

2.2 Produção dos Compósitos

Tabela 1 – Constituição dos Corpos de Prova

Corpos de Provas	Materiais			
	Aço	Alumínio	rGO-400 °C	Tinta Metaloporfirina + rGO-400 °C
I	X		x	
II	X			X
III		X	X	
IV		X		X

Fonte: Elaboração própria

Primeiramente, usinou-se a base metálica – Aço 316 e Alumínio 2024- dos compósitos no formato de cilindros com diâmetro de aproximadamente 10 mm, os quais posteriormente foram lixados até se obter uma superfície lisa. A seguir, ultrassonificou-se por 30 minutos óxido de grafeno reduzido em DMF na concentração de 0,5 mg/ml, o qual foi gotejado sobre os eletrodos, após secagem com auxílio de uma lâmpada, a tinta metaloporfírica UniFIB® UF:400-470 (composta por blenda polimérica Fluoro-Isopropil-Butil (FIB), e

tetra(pentafluorofenil)porfirina de platina (PtTFPP)) - foi gotejada sobre o eletrodo com óxido de grafeno reduzido. Todos os processos de gotejamento foram realizados em capela e com os devidos equipamentos de proteção individual, haja vista a toxicidade dos materiais utilizados. Para o estudo realizado foram produzidos 4 corpos de provas, cuja a constituição está apresentada na Tabela 1, e cujo o aspecto fica evidenciado na Figura 1.

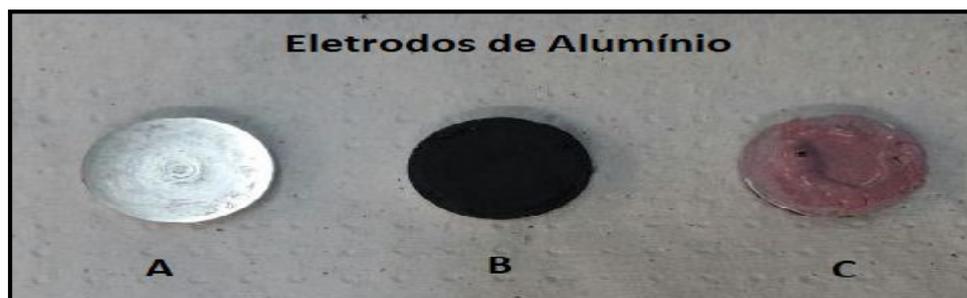


Figura 1 – Fotografia dos eletrodos de alumínio (A) sem recobrimento (B) recoberto com rGO e (C) recoberto com rGO+MPP

2.3 Caracterização dos Compósitos

Para a caracterização estrutural utilizou-se o espectrômetro FT-IR Spectrum OnePerkinElmer (resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, $4000 - 550\text{ cm}^{-1}$), com o acessório universal UATR, contendo ZnSe e diamante e torque de 100 N, e também a técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica no potenciostatoAutolab PGSTAT 302, utilizando uma célula de três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho foi colocado em um suporte de teflon em formato de L, gerando uma área superficial de 36mm^2 . Todo o procedimento de voltametria, foi realizado um eletrólito de ferrocianeto 10 mM em KCl 0,1 M, sendo o potencial aplicado de $-0,1\text{ V}$ a $0,5\text{ V}$ vs Ag/AgCl, com varreduras de 10mV a 100 mV para testes preliminares de reversibilidade eletroquímica do compósitos.

3. Resultados

3.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 2 mostra os espectros obtidos para rGO comercial (A), o óxido de grafite (B) e o rGO sintetizado (C).

Comparando os espectros do rGO comercial (A) com o rGO $400\text{ }^\circ\text{C}$ (C) sintetizado, verificou-se que o material analisado apresentou bandas em posição e intensidade muito semelhante, sugerindo que de fato se conseguiu obter o óxido de grafeno reduzido, sendo,

portanto, adequado para ser utilizado. Já por meio de comparação entre os espectros, do óxido de grafite (B) e do óxido de grafeno reduzido (C) verificou-se a redução ou aumento de certas bandas, indicando as mudanças químicas que o tratamento térmico proporcionou ao material, além disso é possível verificar que a redução não foi completa, ou seja, ainda houve grupos oxigenados remanescentes na estrutura do material, sendo essas bandas evidenciadas na Tabela 2.

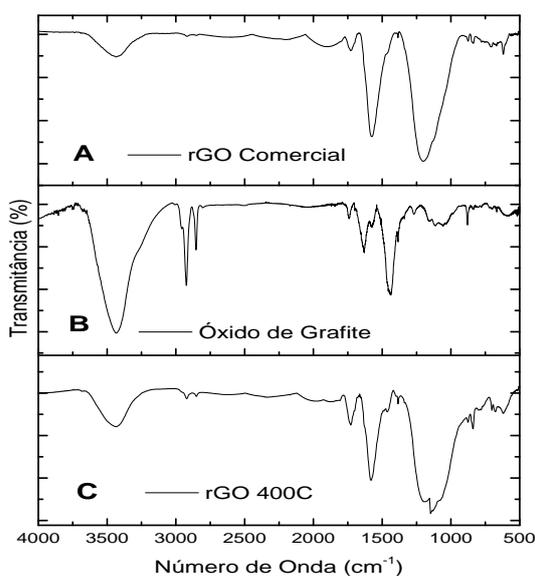


Figura 2. Gráfico de (A) rGO Comercial (B) Óxido de Grafeno (C) Óxido de Grafeno Reduzido 400 °C

Tabela 2 – Bandas de Óxido de Grafeno Reduzido

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições [10][11]
3430	Estiramento O-H do C-OH e da água
2925	Estiramento assimétrico dos grupos CH ₂
2853	Estiramento simétrico de -C-H, no grupo CH ₂
1724	Estiramento C=O, dos grupos carbonila e carboxila
1630	Estiramento C=C
1530	Estiramento C=C
1450	Flexão C-OH dos grupos hidroxilas
1385	Flexão C-OH dos grupos hidroxilas fenólicas
1150	Estiramento de -C-O em anéis aromáticos

A Figura 3 mostra os espectros dos compósitos obtidos, sendo que (B) e (D) são referentes ao eletrodo de alumínio e de aço, revestidos apenas com a tinta, respectivamente e (A) e (C) eletrodos contendo além da tinta, óxido de grafeno reduzido, em eletrodos de alumínio e aço, respectivamente.

Primeiramente, como é conhecido, a PSP contém, como agente aglutinante, a blenda FIB e, como agente luminóforo, moléculas de metaloporfirina PtTFPP, cujas estruturas moleculares estão representadas na Figura 4 - assim por meio da literatura [9,10], foi possível identificar algumas bandas características desse tipo de material orgânico, como apresentado na Tabela 3.

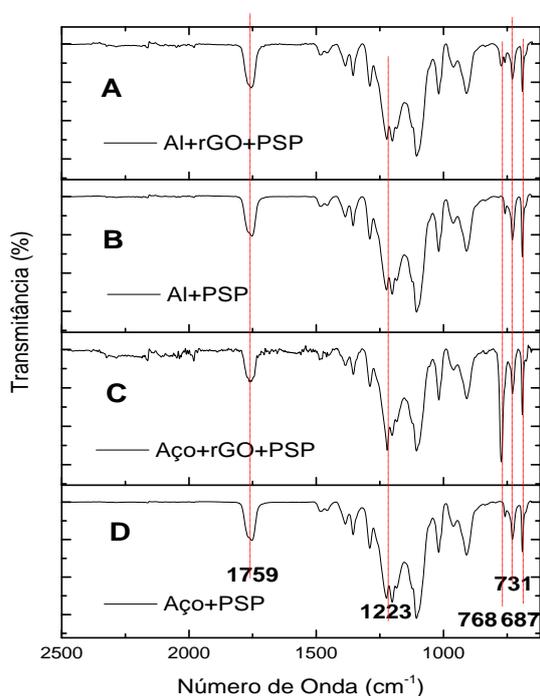


Figura 3. Espectros de (A) Al+rGO+PSP (B)Al+PSP (C)Aço+rGO+PSP e (D) Aço+PSP

Tabela 3 – Bandas da tinta PSP

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
1759	Estiramento de C=O não conjugado (FIB)
1479	Estiramento de C=C-C em Anéis Aromáticos (PtTFPP)
1448	Vibrações de flexão CH ₂ (FIB)
1398	Deformação angular de CH ₃ (FIB)
1329	Estiramento de Amina Secundária (C-N) Aromática (PtTFPP)
1223	Estiramento de -C-C- (FIB)
1105	Estiramento de C-O-C (FIB)
1024	Estiramento de C-F (FIB e PtTFPP)
905	Flexões fora do plano - CH=CH ₂

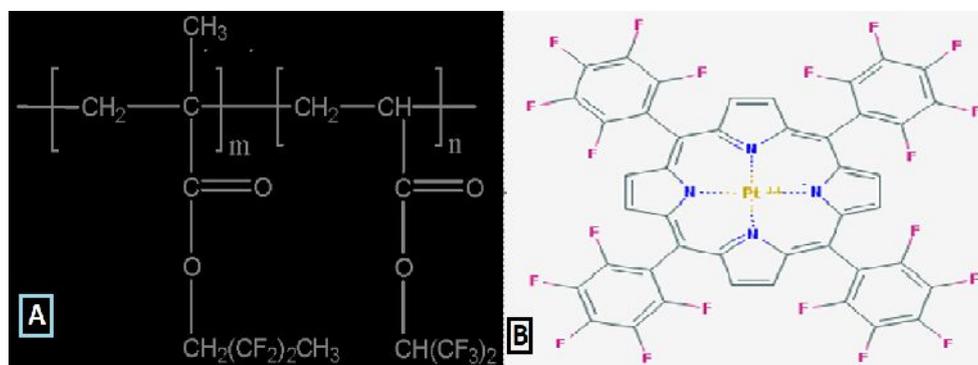


Figura 4. Molécula de (A) FIB [11] e (B)PtTFPP[12]

Ao analisar os espectros (B) e (D), nota-se que os mesmos são praticamente idênticos, sendo que a única diferença reside na intensidade da banda de 687 cm⁻¹, a qual é mais evidente para o substrato de alumínio, e ocorre devido a flexão de ligação C-F em terminações -CF₃. Logo, percebe-se que estruturalmente o material utilizado como substrato para o eletrodo não gera diferenças significativas de interação com a PSP. Porém, quando se insere o rGO – espectros (A) e (C) - o eletrodo passa a influenciar, verificando-se pequenas variações em algumas bandas do conjunto, sendo essas mudanças indicadas na Tabela 4.

Os substratos utilizados, provavelmente, possuem a tendência a doar ou receber elétrons, sendo que ao inserir o rGO no conjunto do eletrodo essa transferência é facilitada, logo

acredita-se que o flúor tende a doar elétrons ao conjunto alumínio/rGO diminuindo a intensidade de sua vibração nesses eletrodos, enquanto o aço, estável em termos de nuvem eletrônica, apresente uma aparente tendência a doar elétrons para o flúor, aumentando assim a vibração das ligações. Isso pode ser associado a processo corrosivo, mas para confirmar esse efeito, mereceria atenção especial sobre a interface aço-compósito.

Tabela 4-Comparação das Bandas dos substratos com rGO, quando se adicionaPSP

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições	Materiais	
		Al+rGO+PSP	Aço+rGO+PSP
1759	Estiramento de C=O não conjugado	Aumento	Diminuiu
1223	Estiramento de -C-F ₂	-----	Aumento
768	Estiramento de -C-F ₃	Diminui	Aumento
731	Estiramento de -C-F ₃	Diminui	-----
687	Estiramentode -C-F ₃	Diminui	Aumento

Quando trata-se da ligação C=O, o oposto ocorre, sendo que o alumínio passa a doar elétrons para esse tipo de ligação, enquanto o aço recebe elétrons da mesma, justificando os respectivos, aumentos e diminuição dessa banda.

3.2 Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada por voltametria cíclica, sendo os resultados apresentados na Figura 5 – eletrodo de rGO – e Figura 6 – eletrodo rGO/PSP.

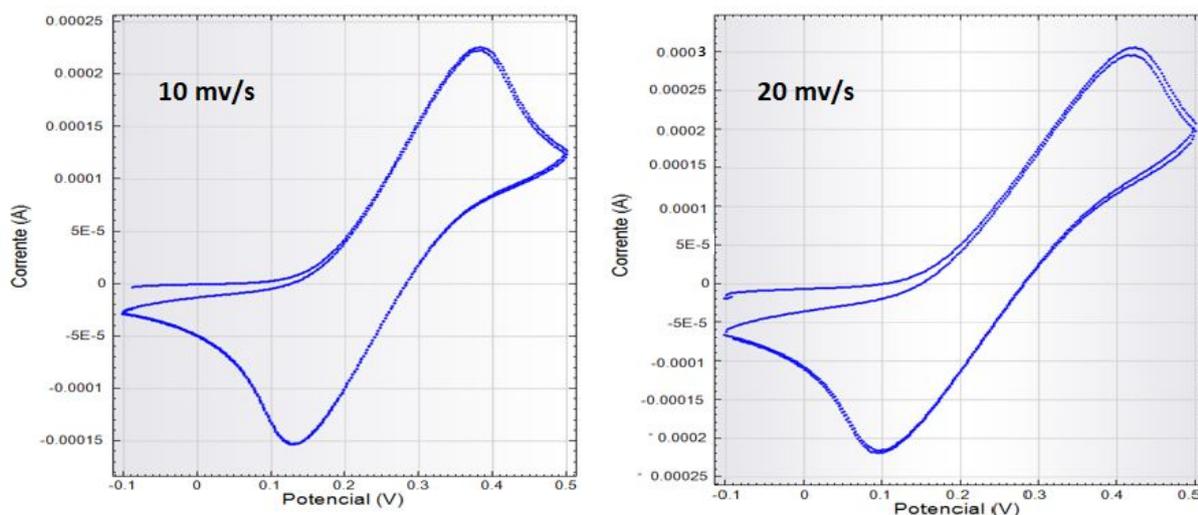


Figura 5. Voltametria CiclicarGO em sistema ferricianeto/ferrocianeto 10 mM em KCl 0,1 M (representadas apenas duas velocidades de varredura)

Os resultados extraídos dos gráficos encontram-se na Tabela 5. Com os resultados obtidos para o rGO, foi possível verificar que em velocidades mais lentas de mudança de potencial, até mais especificamente de 10 - 60 mV/s, ocorre tanto reação de oxidação quanto de redução, sendo que a oxidação ocorre em valores próximo de 0,4 V e a redução próximo a 0,1 V, respectivamente. Acima de 60 mV/s há apenas o pico de redução para o material, ou seja, há apenas um pico anódico, isso deve-se ao fato da velocidade de varredura ser maior que a velocidade de transferência de cargas. Por isso, não são apresentadas na Tabela 5.

Há vários critérios que precisam ser atendidos para considerar eletroquimicamente reversível o comportamento de um material [13]. Nos ensaios deste período de Iniciação Científica, apenas dois critérios precisaram ser usados sem terem ainda sido devidamente atendidos. Porém, a reversibilidade é uma propriedade importante quando se trata de uma proposta de material sensor, a menos que o custo se torne baixo suficiente para justificar a descartabilidade de curto prazo. Assim, um critério que permite verificar se uma reação eletroquímica é reversível é por meio da análise da razão entre correntes de picoanódico e catódico, que será idealmente 1 para eletrodos reversíveis. Adicionalmente, eletrodos no mínimo *quasi*-reversíveis eletroquimicamente, apresentam diferença de potenciais de pico menores do que 212 mV por mol de elétrons trocados (para o par ferri/ferro, é apenas 1, e portanto $E_p < 212$ mV). Tomando esses aspectos definidos para o eletrodo, a Tabela 5 mostra que a reação do par redox ocorre de maneira irreversível [14]. Esse dado torna imperativa a ação sobre modificações no rGO que o tornem mais reversível eletroquimicamente. Esse resultado provavelmente se deve ainda a relativamente alto grau de oxidação, visto que essa característica é típica de materiais com baixa condutividade. Estudos de aglutinação de partículas de rGO por MET e de energia de superfície, por goniometria, para avaliar a molhabilidade do material são perspectivas de investigação futura.

Tabela 5 –Dados Voltmetria Cíclicado eletrodos com rGO

Scan (mV/s)	i_c/i_a	E_p (mV)
10	0,87	260
20	0,93	340
30	0,86	380
40	0,1	420
50	0,82	420
60	0,85	430

Em função disso, para o ensaio voltamétrico realizado com o eletrodo rGO/PSP, verificou-se que não houve resposta de oxirredução para nenhuma velocidade aplicada. A Figura 6 representa esse fenômeno, com a velocidade de varredura mais baixa, de 10 mV/s onde sempre se pode esperar alguma resposta reversível ao par redox usado como eletrodos reversíveis eletroquimicamente. Isso provavelmente se deve ao fato da tinta possuir como ligante um material polimérico não condutor, impossibilitando a transferência de elétrons. Evidentemente, o óxido de grafeno reduzido pode proporcionar interações que confirmam ao menos semicondutividade ao compósito, porém ainda não está otimizado para este fim. Nesse sentido, nas próximas etapas do projeto, que segue sendo como Mestrado desta discente, no PG-CTE-ITA, deve-se realizar esse processo de otimização do rGO com a tinta, o que pode envolver ainda redução, ou mesmo processos como funcionalização, organofilização e nanodispersão a ser empregada na produção dos eletrodos, de maneira a minimizar o efeito isolante da tinta.

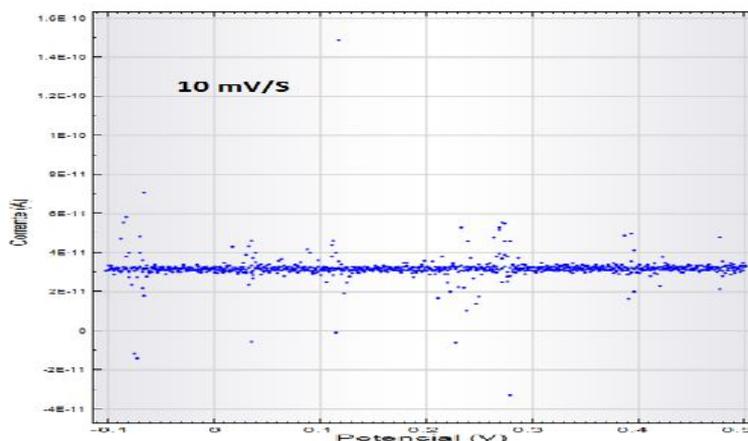


Figura 6. Voltametria CiclicarGO+PSP – sinal ainda inexistente, abaixo do grau de precisão do equipamento

4. Conclusões

Verificou-se por meio dos espectros de FT-IR, que foi possível obter rGO com a síntese e tratamento utilizados. Para os eletrodos produzidos, foi possível perceber que provavelmente o rGO atua facilitando a locomoção dos elétrons nas ligações existentes na tinta, sendo que cada substrato utilizado possui uma tendência a doar ou receber elétrons, que varia conforme o tipo de ligação envolvido. Ao caracterizar eletroquimicamente o eletrodo, verificou-se que o rGO ora utilizado, tratado termicamente a 400°C e pré-dissolvido em dimetilformamida, embora referenciado na Literatura [15], gera uma reação de oxirredução irreversível, além de

que com o aumento de velocidade de varredura, mais precisamente acima de 60 mV/s, o material passa apresentar somente reação de redução. Notou-se ainda, que o eletrodo com tinta, apresentou caráter isolante, não respondendo a voltametria cíclica, sendo necessário utilizar técnicas de aumento de afinidade físico-química para a produção dos eletrodos. Cabe salientar que o trabalho insiste em usar a tinta em sua forma comercial, por causa da facilidade que apresenta em aplicar sobre superfícies metálicas aeronáuticas.

Referências

- [1] Neris, L. O. Um piloto Automático para as Aeronaves do Projeto Arara. 2001. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação e Matemática Computacional) - Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, Universidade de São Paulo, São Carlos.2001.
- [2]Disponível: <https://www.aopa.org/news-and-media/all-news/2012/march/02/ifr-fix-not-to-be-redundant> Acesso em: 12/02/2018
- [3]Disponível:<http://sadimsolutions.com/redundant-aircraft-systems-enhance-safety-in-flying/> Acesso em: 12/02/2018
- [4] ELMAJDUB, N. F. A.;Bharadwaj, A. K. Important Pitot Static System in Aircraft Control System. American Journal of Engineering Research (AJER).03, 10, pp. 138-144, 2014.
- [5]Disponivelem https://www.em.com.br/app/noticia/internacional/2018/02/13/interna_internacional,937526/caixa-preta-de-aviao-que-caiu-na-russia-responsabiliza-sensores-de-vel.shtml Acessado em: 13/02/2018
- [6]GREGORY, J. W.; Asal, K.; Kameda, M. et al A review of pressure-sensitive paint for high-speed and unsteady aerodynamics. Proc. IMechE, Part G: J. Aerospace Engineering, 222, pp. 249-290, 2008.
- [7] YU, J.; Ng Y. H.; Wong R. J. et al Reduced Graphene Oxide: Control of Water Miscibility, Conductivity, and Defects by Photocatalysis. Chem. Cat. Chem. (5): 3060–3067, 2013.
- [8]HERNANDEZ, R.; Riu, J.; Bobacka, J. et al Reduced Graphene Oxide Films as Solid Transducers in Potentiometric All-Solid-State Ion-Selective Electrodes.Phys.Chem.C., 116, pp. 22570–22578, 2012.
- [9]COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry
- [10]Disponível em:<https://staff.aub.edu.lb/~tg02/IR.pdf> Acesso:12/02/2018
- [11]Disponível em: <http://ufdc.ufl.edu/UFE0009861/00001/pdf> Acesso:12/02/2018
- [12]Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5190808#section=Top> Acesso em: 12/02/2018
- [13] A. J. Bard, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2ª ed, Hardcover.
- [14]Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/5180/5180_3.PDF Acesso em: 12/02/2018.
- [15] WANG, Y.; Sauriat-Dorizon, H.; Korri-Youssoufi, H.; Direct Eletrochemical DNA biosensor based on reduced graphene oxide and metalloporphyrinnanocomposite. SensorsandActuators B: Chemical, 251, pp. 40-48, 2017/