

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo das propriedades de absorção eletromagnética de filtros híbridos baseados em óxido de grafeno reduzido e ferrita de manganês e zinco

Bolsista: Ana Gabrielle Dias Impere

Orientadora: Dra Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Novembro de 2015 a julho de 2016

Resumo

Compósitos eletromagnéticos são baseados em materiais com propriedades dielétricas e magnéticas visando absorver uma alta intensidade de radiação da onda eletromagnética incidente. Este trabalho tem como objetivo o estudo da interação onda-matéria de compósitos poliméricos baseados na incorporação de ferrita de manganês-zinco e óxido de grafeno reduzido em uma matriz polimérica de resina epóxi. As amostras foram preparadas utilizando-se uma matriz polimérica (resina epóxi) adicionando os aditivos: ferrita de Mn-Zn com a concentração em massa constante (60% em massa), óxido de grafeno reduzido pelo método Hummer, com a concentração em massa de 0,25 e 0,5%. As propriedades de material absorvedor de micro-ondas foram medidas pelo método de transmissão / reflexão usando o VNA (analisador de rede vetorial) na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz. As propriedades eletromagnéticas tais como: permissividade dielétrica, permeabilidade magnética e perda por reflexão foram estudadas. A dependência da concentração do aditivo óxido de grafeno reduzido com a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética em função da frequência foi analisada. Os resultados mostram que os espectros de permissividade elétrica do compósito aumentam com adição de óxido de grafeno reduzido. E os valores de permeabilidade magnética são aproximadamente iguais a um em toda faixa de frequência. A perda de reflexão no pico é a atenuação máxima da onda incidente e indica a frequência com a qual o material oferece as suas melhores propriedades de atenuação das ondas. Como o aumento da concentração de óxido de grafeno reduzido, a perda por reflexão foi alterada de -15dB para -10dB, nas concentrações de 0,25% e 0.50%, respectivamente.

1. Introdução

1.1 Óxido de Grafeno Reduzido (GOr)

O Grafeno é um dos alótropos do carbono que possuem hibridização sp^2 , e cada carbono está ligado a mais três átomos de carbono. A sua estrutura consiste em uma monocamada de átomos do elemento ligados em arranjo hexagonal.

Atualmente vem sendo um material de grande interesse no ramo científico devido as suas propriedades físico-químicas e podendo atuar em diversas aplicações na produção de sensores, capacitores, célula eletro voltaicas, entre outros; o que torna o grafeno um material que pode contribuir para grandes avanços tecnológicos [1].

A obtenção de grafeno iniciou de forma indireta durante o século XIX com a produção de grafite e óxido de grafite, porém no século XX as pesquisas começaram a prosseguir e houve a possibilidade de produzir o óxido de grafeno reduzido, e também o grafeno de baixa qualidade – por conta de suas imperfeições nas camadas [2]. Mais tarde houve a produção de grafeno isolado de alto desempenho por meio de esfoliação micromecânica do grafite, permitindo a confirmação de suas propriedades, porém o método obteve baixo rendimento, com isso, os estudos continuaram para a síntese de grafeno em grande escala.

A IUPAC em 1997 determinou que o grafeno é uma substância formada por apenas uma camada de carbono, mas para finalidade de pesquisa científica pode-se considerar o grafeno todo material formado por até 10 camadas os quais estão dispostos em uma rede composta por anéis hexagonais, formando um material cristalino bidimensional [2].

Devido à disposição atômica, o grafeno possui alta condutividade elétrica e térmica, sendo um candidato a filtro ou sensor de radiação eletromagnética, com características intrínsecas dielétricas. Em comparação com materiais de blindagem eletromagnética à base de metais convencionais, o processamento de compósitos poliméricos eletromagnéticos é leve e resistente à corrosão.

1.2 Ferrita Mn-Zn

A Ferrita Mn-Zn é conhecida como materiais magnéticos macios (soft), que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio inverso. É um dos compostos versáteis devido às suas propriedades promissoras como alta indução magnética de saturação, alta permeabilidade magnética inicial e alta resistência elétrica. As propriedades das ferritas são conhecidas por serem influenciadas pela composição e estrutura, que por sua vez são dependentes das

variáveis extrínsecas de processamento, como o método de síntese, atmosfera, tempo e temperatura de sinterização. Estas variáveis determinam a morfologia e microestrutura que por sua vez definem a propriedade requerida para uma aplicação específica [3][4].

1.3 Aplicabilidade do compósito eletromagnético à base de óxido de grafeno reduzido e ferrita Mn-Zn

O aumento na demanda por filtros e/ou sensores eletromagnéticos tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas. Impulsionadas principalmente por aplicações nas áreas militar e civil, tais pesquisas reúnem profissionais de diferentes áreas. A radiação eletromagnética indesejada é a responsável por um tipo específico de poluição ambiental, conhecido como interferência eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*). Tanto no campo militar, como no civil, essa interferência pode ser eliminada ou reduzida pela aplicação de filtros eletromagnéticos. Basicamente, existem três técnicas de projeto e de obtenção de absorvedores de radiação eletromagnética, baseadas em: cancelamento de fases da onda eletromagnética incidente, espalhamento da onda eletromagnética incidente em direções diferentes da antena receptora, e utilização de materiais com perdas magnéticas e dielétricas intrínsecas, dentro da faixa de frequências de interesse. A utilização de materiais com perdas magnéticas e dielétricas envolve, de uma maneira geral, a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente pela conversão da energia da onda em calor, no interior do absorvedor. Quando os filtros absorvem simultaneamente os campos magnético e elétrico são chamados de materiais absorvedores híbridos. As matrizes poliméricas são normalmente utilizadas como suporte para as partículas responsáveis pela absorção da radiação e a escolha do polímero a ser utilizado depende do tipo de aplicação do absorvedor processado [5]. O principal desafio na área de absorvedores eletromagnéticos é ajustar as propriedades do material para que este absorva na mais larga faixa de frequências. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da variação da concentração do óxido de grafeno reduzido junto com aditivo ferrita de Mn-Zn incorporada na resina epóxi nas medidas de permissividade elétrica, permeabilidade magnética e refletividade na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz.

2. Material e métodos

2.1 Obtenção do compósito de GOr/ ferrita de Mn-Zn

Os materiais utilizados para a preparação do compósito foram: pó de ferrita de manganês e zinco (como aditivo magnético), óxido de grafeno reduzido (como aditivo dielétrico) e uma matriz polimérica de resina epóxi. As matérias primas foram pesadas em recipientes adequados e a pesagem da resina epóxi e do catalisador foi feita na proporção de 1:10. Após a homogeneização, acrescentaram-se os aditivos magnético e dielétrico. Após a completa homogeneização da mistura atingindo melhor viscosidade, foram vertidas no molde de 2,0 mm e deixadas para curar em temperatura ambiente durante 24h. Após a cura do compósito, foram retiradas do molde.

2.1.1 Tabela com as concentrações dos aditivos magnéticos e dielétricos utilizados no processamento do compósito eletromagnético

	Ferrita MnZn (% w/w)	GOr (% w/w)
Amostra 1	60,00	0
Amostra 2	59,75	0,25
Amostra 3	59,50	0.50

2.2 Caracterizações morfológicas do compósito

Foram realizadas caracterizações morfológicas nos compósitos de GOr/Ferrita Mn-Zn, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento modelo Zeiss Leo 440 e a estrutura cristalográfica foi analisada por meio de difração de raios-X (DRX), utilizando anodos de raio-X operando $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$, com radiação monocromática de Cu (0,154 nm).

2.3 Caracterizações eletromagnéticas do compósito

O método de caracterização eletromagnética adotado foi baseado na técnica de medidas de transmissão/reflexão em guia de ondas retangular, utilizando um analisador de rede vetorial (VNA) HP8510C na faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz.

3. Resultados

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados nos microscópios ópticos convencionais, aumentando consideravelmente a

resolução da imagem obtida, chegando a ampliações de 300.000 vezes ou mais, possibilitando assim obter maiores informações sobre a morfologia e identificar elementos químicos de uma amostra sólida, além de que o MEV também fornece a estrutura tridimensional da amostra, resultado direto da grande profundidade de campo [7].

Por meio de microscopia eletrônica de varredura, foram obtidas micrografias das amostras estudadas.

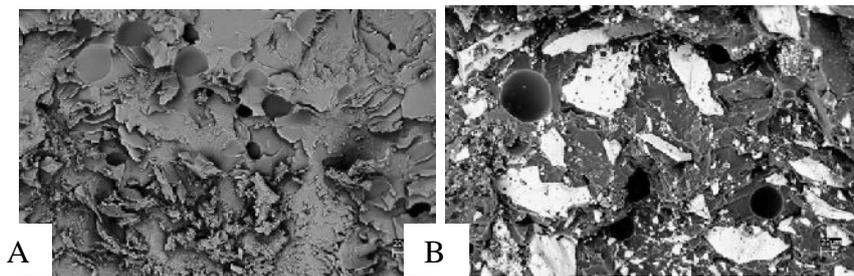


Figura 3.1.1 - Micrografias de óxido de grafeno reduzido (A) e ferrita a 60% (B).

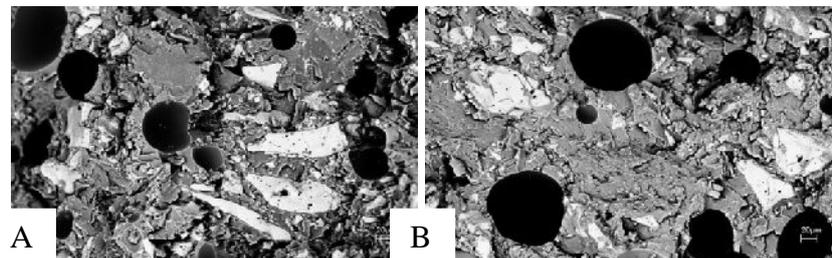


Figura 3.1.2- Micrografias de compósitos de ferrita com óxido de grafeno reduzido com concentrações diferentes (A)0,25% (B)0,50%

A Figura 3.1.1A, mostra a micrografia da amostra de compósito de óxido de grafeno reduzido incorporado na resina epóxi e a Figura 3.1.1B mostra a micrografia da amostra de compósito de ferrita de MnZn (60% w/w). E as figuras 3.1.2 A e B, as micrografias de compósitos de ferrita de MnZn e óxido de grafeno reduzido 0,25% w/w e 0,5% w/w, respectivamente. Observou-se que a ferrita de MnZn apresenta uma morfologia de lascas e não foi possível distinguir a fase óxido de grafeno reduzido nos compósitos, nem o aumento do mesmo. Nota-se em todas as figuras a presença de poros, provenientes da formação de bolhas, consequência da cura polimérica do compósito.

3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X é uma técnica que determina a estrutura cristalina de um material, ou seja, visa encontrar a maneira que os átomos estão dispostos no espaço da amostra. Essa análise é possível devido a existência da interação radiação-matéria, a qual faz com que o Raio X aplicado pelo equipamento sejam difratados quando em contato com o átomo, sendo que cada átomo pertencente a determinado plano, difrata com uma determinada angulação, sendo assim possível identificar a localização dos mesmos, além de que por meio da lei de Bragg também é possível indicar a distância entre esses planos.

Analisando-se a Figura 3.2.1, pode-se observar que o óxido de grafeno reduzido puro apresentou um pico de grande intensidade próximo ao ângulo 2θ de 10° , correspondente ao plano (001) enquanto a ferrita apresentou picos $2\theta = 18,18 - 29,91 - 35,22 - 42,80 - 53,09 - 56,57 - 62,14, 73,49$ e $78,41$; correspondente aos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) e (444), o que comprova a formação da fase do espinélio inverso conforme na literatura [4]. É possível observar que a ferrita é mais cristalina que o óxido de grafeno reduzido. Nota-se ainda, que os picos da ferrita com a adição de óxido de grafeno reduzido se tornam menos intensos, porém o óxido de grafeno não se mostra ativamente nos compósitos, não havendo encapsulamento, demonstrado nos difratogramas.

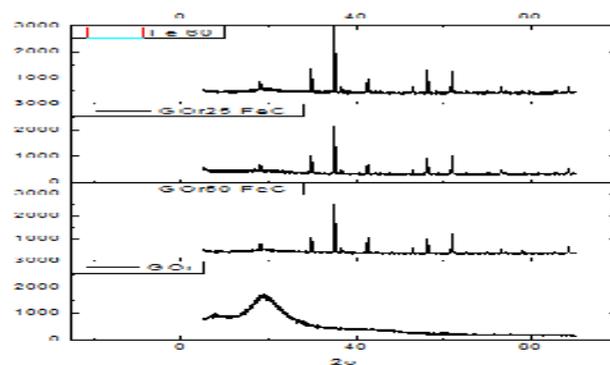


Figura 3.2.1 Difratogramas do compósito de Ferrita Mn-Zn/GO

3.2 Permissividade elétrica e permeabilidade magnética

As propriedades dos filtros eletromagnéticos de suma importância são as características dielétricas e magnéticas, que são a permissividade dielétrica (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ). As medidas de cada parâmetro apresentam uma correlação direta com o caráter de absorção dos filtros e estão baseados no fato de alguns compostos absorvem energia de ondas eletromagnéticas que é incidida [4].

Para filtros eletromagnéticos de campo elétrico, a perdas são consequência da condutividade do material, já os absorvedores do campo magnético a rotação do spin atômico e magnetização dentro dos domínios são os principais mecanismos de perdas [4]. Em questão de análise prática são considerados apenas os efeitos acumulativos de perda, assim sendo suficiente relacionar todos os seus mecanismos como a permissividade e permeabilidade do material. Essas grandezas podem ser expressas na forma complexa conforme as equações (1) e (2):

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

Onde, ϵ_r e μ_r são permissividade e permeabilidade relativa. As partes reais da grandeza são ϵ' e μ' que estão relacionadas com a energia armazenada, enquanto as partes imaginárias ϵ'' e μ'' estão relacionadas à dissipação.

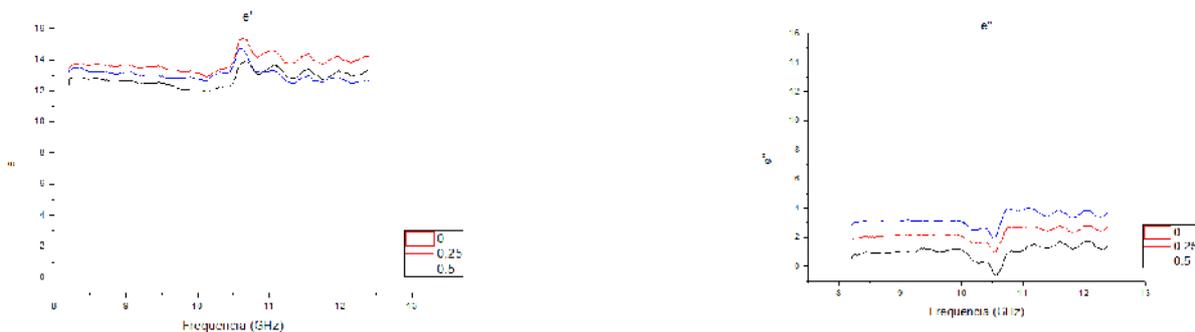


Figura 3.3.1- Curvas de ϵ' e ϵ'' versus frequência das formulações de ferrita com óxido de grafeno reduzido com concentrações diferentes (A)0% (B)0,25% (C)0,50%

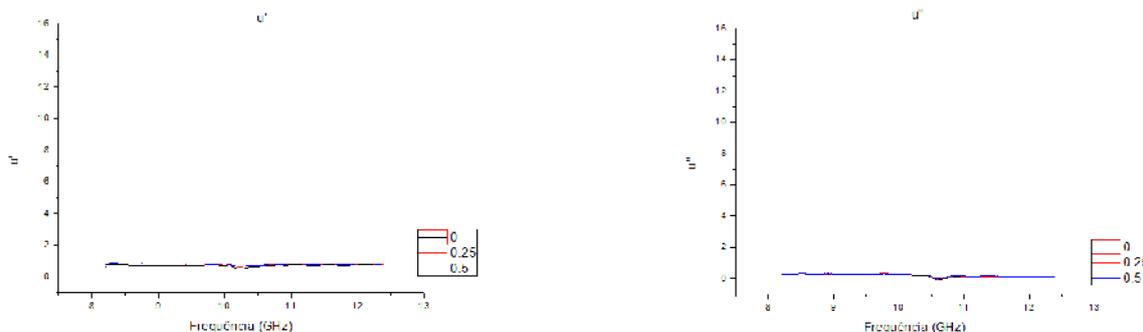


Figura 3.3.2- Curvas de μ' e μ'' versus frequência das formulações de ferrita com óxido de grafeno reduzido (GOr) com concentrações diferentes (A)0% (B)0,25% (C)0,50%

A Figura 3.3.1 apresenta dois gráficos, um de permissividade real (ϵ') e outro de permissividade imaginária (ϵ''). Observou-se que a permissividade real e imaginária aumenta com adição de GOr. Todas as amostras apresentaram um pico (ϵ') e uma queda (ϵ'') na frequência de 10,5GHz, demonstrando que o filtro se torna mais capacitivo e menos dissipativo nesta frequência. Para ϵ' , a capacidade de armazenamento no compósito contendo a 0.25% de óxido de grafeno reduzido foi maior do que com uma adição dobrada (0.50% w/w GOr). Já para ϵ'' , a dissipação foi maior em 0.50% w/w de GOr. Esse efeito pode ter sido ocasionado pela absorção não alinhada da onda eletromagnética devido à distribuição não ordenada das partículas, como aglomerados, distanciamento dos grãos dos compostos, mistura não homogênea.

As Figuras 3.1.1 e 3.1.2 mostraram a presença de bolhas nos compósitos, e quanto mais aditivo de GOr, maior foi a irregularidade das partículas dispostas na matriz, e isso pode alterar os valores de permissividade elétrica do material.

No caso da permeabilidade real e imaginária (μ' e μ'') foi possível observar que com a adição de óxido de grafeno reduzido na ferrita de Mn-Zn as curvas permaneceram constantes ao longo de toda faixa de frequências, indicando que o GOr, por ser um material dielétrico, não interfere na permeabilidade magnética do compósito.

3.2 Refletividade

De acordo com os resultados de refletividade, é possível analisar a influência da concentração de óxido de grafeno reduzido em cada compósito. A Figura 3.4.1 mostra as curvas de refletividade dos compósitos.

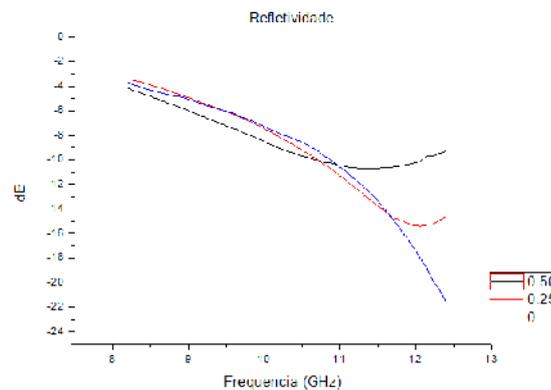


Figura 3.4.1- Curvas de refletividade versus frequência das formulações de ferrita com óxido de grafeno reduzido com concentrações diferentes (A)0% (B)0,25% (C)0,50%

A Figura 3.4.1 apresenta que para cada concentração de óxido de grafeno reduzido o valor da perda de reflexão se altera. A perda de reflexão no pico é a atenuação máxima da onda incidente e indica a frequência com a qual o material oferece as suas melhores propriedades de atenuação das ondas. A frequência da perda mínima de reflexão é deslocada com a adição de óxido de grafeno reduzido. Com o aumento da concentração em massa de óxido de grafeno reduzido, a perda de reflexão foi alterada de -15dB equivalente a 96,9 % de energia absorvida (tabela 3.4) para -10dB para as amostras 0,25% e 0,5% w/w, respectivamente. O maior valor de perda por reflexão foi encontrado para a amostra de concentração de 60% w/w de ferrita de Mn-Zn e sem a adição de GOr apresentando -21dB com 99% de absorção de energia incidente conforme ilustra a tabela 3.4 [6].

Tabela 3.4 – Relação entre refletividade (dB) e porcentagem de energia absorvida [6].

Refletividade (dB)	Energia Absorvida (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96.9
-20	99
-30	99.9
-40	99.99

4. Conclusão

O presente trabalho mostrou o efeito de aditivos magnéticos e/ou dielétricos no comportamento das propriedades eletromagnéticas (permissividade elétrica, permeabilidade

magnética e refletividade) de filtros eletromagnéticos, sendo verificado que através da combinação de diferentes aditivos é possível obterem absorvedores híbridos do tipo banda larga. Tanto a ferrita Mn-Zn como o óxido de grafeno reduzido se mostraram eficientes como filtros absorvedores de radiação na faixa de micro-ondas. Os próximos passos do presente trabalho serão realizados no intuito de aperfeiçoar a produção dos compósitos a fim de obter um filtro com menos imperfeições, melhorando a homogeneidade e a diminuição de porosidade.

7. Agradecimentos

Agradeço o apoio de Camila Brito, aluna de iniciação científica do IAE/DCTA, Dr. Emerson Gonçalves Sarmiento, pesquisador da Divisão de Materiais do IAE/DCTA, dos técnicos da Divisão de Materiais do IAE/DCTA, Andreza de Moura Cardoso, Maria Aparecida Miranda de Souza, Aline Fontana Batista, Adriano, João Marcos Kruczinski, Dario e as colaborações de Milton Faria Diniz, da Divisão de Química do IAE/DCTA e do Dr. Maurício Baldan do INPE, e pelo apoio financeiro do CNPq.

Referências

- [1] Singh, V./ Joung, D./ Zhai, L./ Das, S./ khondaker, S. I./ Seal, S., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Material Science*, V. 56, p. 1178-1271, 2011.
- [2] Dreyer, D. R/ Ruoff, R. S. / Bielawski, C. W. From Conception to Realization: An Historical Account of graphene and some perspectives for its future. *Angew. Chem. Int.*, v. 49, p. 9336 – 9345, 2010.
- [3] I. L. T. Albuquerque/ K. R. O. Pereira/ M. R. F. dos Santos/ D. R. Cornejo/ A. C. F. M. Costa, Avaliação das propriedades magnéticas da ferrita MnZn modificada com agente silano, objetivando seu uso como biossensor, XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.
- [4] J. C. Dias/ I.M. Martin/ E. L. Nohara/ M. C. Rezende, Refletividade de fótons microondaspo tintas poliuretanicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn, *Revista de Física Aplicada e Instrumentacao*, vol. 18, no. 1, Marco, 2005.
- [5] A.M. Gama/ J.M. da R. P. Gonçalves/ A. Moura/ M. C. Rezende, Estudo do efeito de aditivos magnético/dielétrico no comportamento de borrachas absorvedores de microondas , 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2006
- [6] A. M. Gama/ M. C. Rezende: Estudo da influência dos parâmetros de concentração de ferro carbonila e espessura em medidas de refletividade MARE.
- [7] Dedavid, A. B. G., et al. *Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras*, 1 ed. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- [8] Geim, A.K / Novoselov, K. S., The Rise of Graphene. *Nature Materials*, v. 6, p 183 – 191. 2007.