



## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo dos parâmetros S de compósitos eletromagnéticos baseados em óxido de grafeno reduzido e ferrocarbonila.

Bolsista: Ana Gabrielle Dias Impere

Orientador(a): Dra. Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 a Julho de 2017

### Resumo

Compósitos eletromagnéticos são baseados em materiais com propriedades dielétricas e magnéticas visando à absorção da radiação da onda eletromagnética incidente. Este trabalho tem como objetivo o estudo dos parâmetros S de compósitos poliméricos baseados na incorporação de ferrocarbonila e óxido de grafeno reduzido em uma matriz polimérica de resina epóxi. As amostras foram preparadas utilizando-se uma matriz de resina epóxi aditadas de pó de ferrocarbonila e óxido de grafeno reduzido. A caracterização eletromagnética do compósito foi feita através do método de transmissão / reflexão utilizando-se um analisador de rede vetorial na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz. A variação dos parâmetros S em função da frequência para as amostras com diferentes concentrações do aditivo óxido de grafeno reduzido foi estudada. Os resultados dos gráficos dos parâmetros S ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{12}$  e  $S_{21}$ ) apresentou uma variação em função do aumento da concentração de óxido de grafeno reduzido no compósito. O VNA possui duas portas (1 e 2) onde são medidas as partes transmitidas do sinal da porta 1 para 2 ( $S_{12}$ ), o inverso da porta 2 para 1 ( $S_{21}$ ) e as refletidas em cada porta ( $S_{11}$  e  $S_{22}$ ). Neste trabalho, foram usadas as partes real e imaginária de  $S_{11}$  e  $S_{21}$  de cada amostra para se calcular a permissividade e a permeabilidade relativas complexas.

### 1.Introdução

#### 1.1.Ferrocarbonila

A ferrocarbonila é amplamente utilizada como centro absorvedor magnético de radiação eletromagnética. É praticamente ferro puro, e é obtida pela decomposição térmica da

pentacarbonila de ferro. Normalmente, este aditivo tem aparência de um pó cinzento, formado por micropartículas esféricas e impurezas de carbono, nitrogênio e oxigênio. Os compósitos com apenas a ferrocarbonila como aditivo magnético tem se mostrado eficiente como centro absorvedor de radiação na faixa de frequência na banda X (8,2 –12,4 GHz). A característica de absorção eletromagnética do material pode ser atribuída às suas propriedades físicas e químicas, que convertem a energia da onda eletromagnética incidente em energia térmica [1].

## 1.2. Grafeno

O grafeno (GE) é um dos alótropos do carbono que possuem hibridização  $sp^2$  e cada carbono está ligado a mais três átomos de carbono. Sua estrutura consiste em uma monocamada de átomos do elemento ligados em arranjo hexagonal [2]. 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 como todo material formado por até 10 camadas, os quais estão dispostos em uma rede composta por anéis hexagonais, formando um material cristalino bidimensional [3]. Atualmente apresenta-se destaque 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 [4]. Os óxidos de grafeno (GO) são compostos familiares à base de grafeno e podem ser processados em larga escala e com menor custo do que o grafeno [3, 5]. Ao contrário do grafeno, o óxido de grafeno em escala nanométrica é coberto por grupos hidrofílicos funcionais de oxigênio.

Devido às suas propriedades, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos de preparação de grafeno, que sejam viáveis em relação ao rendimento, pureza e valor econômico. O método mais considerável é o Hummers, que é baseado na oxidação de porções de grafite formando o óxido de grafite (Gr-O). As porções oxigenadas presentes nesse material tornam o Gr-O produzido mais fácil de ser disperso em água. Quando este óxido é misturado à água utilizando banho de ultrassom [6], a estrutura tridimensional do Gr-O se desfaz, e obtêm-se dispersões estáveis de coloração marrom, constituída de folhas individuais do chamado óxido de grafeno (GO). Após a redução, o produto formado é o óxido de grafeno reduzido (rGO). O elevado rendimento, juntamente com o baixo custo em relação aos outros métodos, torna a esfoliação do grafite um método vantajoso de obtenção de rGO, utilizando-se como precursor óxido de grafite, obtido da esfoliação do grafite.

### 1.3. Parâmetros S

A figura 1 apresenta a representação de um dispositivo de duas portas em uma linha de transmissão, sendo identificadas as tensões aplicadas e as correntes que entram nas portas 1 e 2.

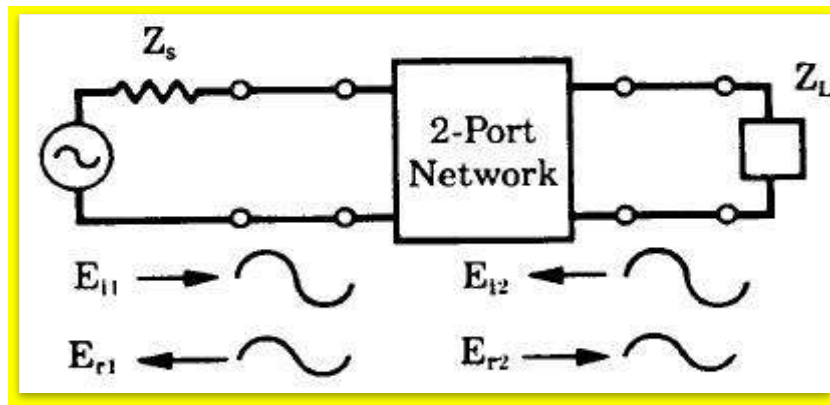


Figura 1. Representação de dispositivo de duas portas em uma linha de transmissão [7].

Relacionando as grandezas usando, por exemplo, os parâmetros:

$$Z = \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{bmatrix}, \text{ matriz impedância,} \quad (1)$$

A matriz da equação 1 está respectivamente associada ao sistema de equações (2) e (3):

$$E_1 = Z_{11}I_1 + Z_{12}I_2 \quad (2)$$

$$E_2 = Z_{21}I_1 + Z_{22}I_2 \quad (3)$$

Onde  $E_1$  é a tensão aplicada e  $I_1$  é a corrente elétrica ambos aplicados na porta 1, e  $E_2$  e  $I_2$  aplicados na porta 2. Para caracterizar dispositivos de duas portas projetados para operar em altas frequências é utilizada a matriz de espalhamento [8]. A matriz, da equação 4, associa as ondas que incidem e refletem nas portas desses dispositivos:

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \quad (4)$$

A matriz de espalhamento está relacionada com o sistema de equação (5) e (6):

$$b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \quad (5)$$

$$b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \quad (6)$$

Sendo que  $a_1$  e  $b_1$  são as raízes quadradas das ondas incidentes e refletidas, respectivamente. Dividindo por  $Z_0$  que é a impedância característica das linhas de transmissão conectadas às portas, temos as equações (7) e (8):

$$a_1 = \frac{E_{i1}}{\sqrt{Z_0}}, \quad a_2 = \frac{E_{i2}}{\sqrt{Z_0}} \quad (7)$$

$$b_1 = \frac{E_{r1}}{\sqrt{Z_0}}, \quad b_2 = \frac{E_{r2}}{\sqrt{Z_0}} \quad (8)$$

Logo temos as equações (9) e (10):

$$E_{i1} = S_{11}E_{r1} + S_{12}E_{i2} \quad (9)$$

$$E_{i2} = S_{22}E_{r1} + S_{21}E_{i2} \quad (10)$$

Onde  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{22}$  são, então, chamados de parâmetros S.

O analisador de rede vetorial possui duas portas (1 e 2) onde são medidas as partes transmitidas do sinal da porta 1 para porta 2 ( $S_{12}$ ), o inverso da porta 2 para porta 1 ( $S_{21}$ ) e o sinal refletido em cada porta ( $S_{11}$  e  $S_{22}$ ).

Os parâmetros S são medidas que são retiradas do analisador de rede vetorial (VNA), que através de cálculos, permitem extrair valores de propriedades eletromagnéticas como coeficiente de reflexão, coeficiente transmissão, e também, permissividade dielétrica e permeabilidade magnética. A metodologia para calcular tais propriedades, inicia-se a partir do estudo dos parâmetros S, conforme apresenta a equação 11 e 12:

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (11)$$

$$K = \frac{\{S_{11}^2(\omega) - S_{21}^2(\omega)\} + 1}{2S_{21}(\omega)} \quad (12)$$

Onde  $\omega$  é a frequência de radiação. O coeficiente de transmissão (T) define a onda incidente e transmitida, em função de  $\Gamma$  (coeficiente de reflexão) é expressa pela equação 13:

$$T = \frac{\{S_{11}^2(\omega) + S_{21}^2(\omega)\} - \Gamma}{1 - \{S_{11}^2(\omega) - S_{21}^2(\omega)\}\Gamma} \quad (13)$$

Na prática são considerados apenas os efeitos cumulativos das perdas e, portanto, é suficiente relacionar todos os seus mecanismos com a permissividade ( $\epsilon$ ) e permeabilidade ( $\mu$ ) do material.

Essas grandezas físicas podem ser expressas na forma complexa (equações 14 e 15):

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r \quad (14)$$

$$\mu_r = \mu'_r + i\mu''_r \quad (15)$$

Onde  $\varepsilon_r$  e  $\mu_r$  são a permissividade e a permeabilidade relativas, as quais estão normalizadas pelos valores no vácuo  $\varepsilon_0$  e  $\mu_0$ . As partes reais das grandezas,  $\varepsilon'_r$  e  $\mu'_r$ , estão relacionadas com energia armazenada, enquanto que as partes imaginárias,  $\varepsilon''_r$  e  $\mu''_r$ , estão relacionadas com as perdas. A permissividade e a permeabilidade relativas podem ser determinadas a partir do coeficiente de reflexão ( $\Gamma$ ) e transmissão ( $T$ ), conforme ilustra as equações (16) e (17):

$$\mu_r = \frac{1+\Gamma}{\Lambda(1-\Gamma)\left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}\right)} \quad (16)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\left(\frac{1}{\Lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}\right)\lambda_0^2}{\mu_r} \quad (17)$$

Onde  $\Lambda$  é o fluxo magnético,  $\lambda_0$  comprimento de onda no espaço livre e  $\lambda_c$  comprimento de onda de corte da linha de transmissão.

#### 1.4. Aplicabilidade

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 materiais 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 [9].

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Obtenção do compósito rGO/ferrocarbonila

A matéria prima utilizada no processamento do compósito foi o pó de ferrocarbonila (como aditivo magnético), o óxido de grafeno reduzido (como aditivo dielétrico) e a 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, foram vertidas no molde de espessura de 2,0 mm e colocadas em sistema a vácuo durante 10 minutos para retiradas de bolhas de ar e curadas em temperatura ambiente durante 24h. Após a cura do compósito, as amostras foram retiradas do molde. A tabela 1 apresenta a concentração em massa para os aditivos magnéticos e dielétricos utilizados no processamento dos compósitos. Foi utilizada a relação em massa de 60% aditivos magnéticos e dielétricos, e 40% de resina polimérica.

**Tabela 1 – Concentrações dos aditivos dielétricos e magnéticos**

	Ferrocarbonila (% w/w)	Óxido de grafeno reduzido (% w/w)
<b>Amostra A</b>	60,00	0
<b>Amostra B</b>	59,75	0,75
<b>Amostra C</b>	59,50	0,50
<b>Amostra D</b>	59,00	1,00

### 2.2 Caracterização eletromagnética do compósito

Na caracterização eletromagnética, os parâmetros S representam as energias da onda eletromagnética refletida e transmitida pelo material. Esses parâmetros podem ser fornecidos por equipamentos que fazem análises de sinais eletromagnéticos como o analisador de rede vetorial. O método de caracterização eletromagnética utilizado 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 e discussão

Os parâmetros  $S$  são de suma importância para o cálculo de propriedades eletromagnéticas, conforme descrito no item 1.3. As figuras 2 e 3 apresentam as curvas de  $S_{11}$  imaginário e real das amostras A, B, C e D. A parte imaginária  $\text{Im}[S_{11}]$  mostrou-se crescente com o aumento da frequência, e as amostras com adição de óxido de grafeno reduzido apresentaram valores entre -0,25 e -0,05. Já a amostra A (sem adição de rGO) obteve valores menores comparado com os das amostras com aditivo dielétrico. Em relação à parte real  $\text{Re}[S_{11}]$  (figura 3), as amostras C e D apresentaram um pico na faixa de frequência de 9,0 a 10,0 GHz. Já para a amostra B, o valor de  $\text{Re}[S_{11}]$  é menor em relação as outras amostras.

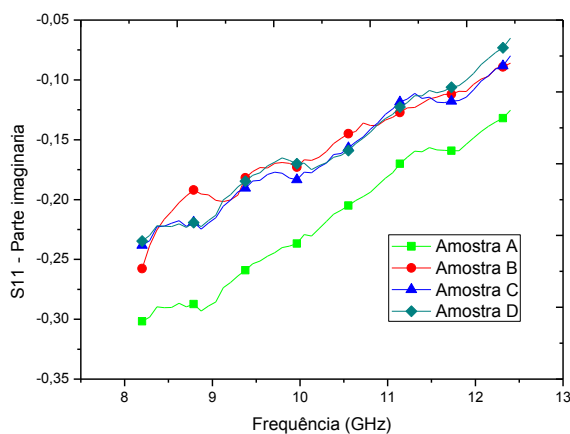


Figura 2: Parte imaginária do  $S_{11}$  das amostras A, B, C e D.

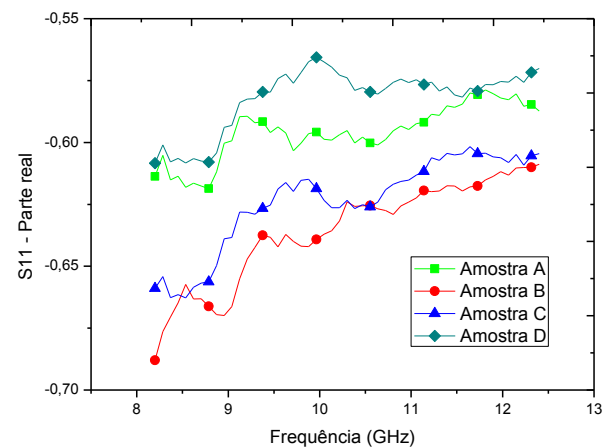


Figura 3: Parte real do  $S_{11}$  das amostras A, B, C e D.

As figuras 4 e 5 apresentam as curvas das partes imaginária e real de  $S_{21}$ , em função da frequência, para as amostras A, B, C e D, respectivamente. A parte imaginária de  $S_{21}$  é crescente e a parte real é decrescente com o aumento da frequência. Em 8,4 GHz, a amostra A possui um valor de  $\text{Im}[S_{21}]$  menor do que da amostra D. Porém, com o aumento da frequência, a amostra A muda de comportamento obtendo valores maiores em relação a amostra D. As curvas das amostras B e C estão sobrepostas ao longo de toda faixa de frequência. Analisando a figura 5, observou-se que a amostra D possui valores de  $\text{Re}[S_{21}]$

variando entre -0,1 e -0,65 na faixa de frequência de 8,4 a 12,4 GHz. Para as amostras B e C os valores de  $\text{Re}[S_{21}]$  são similares.

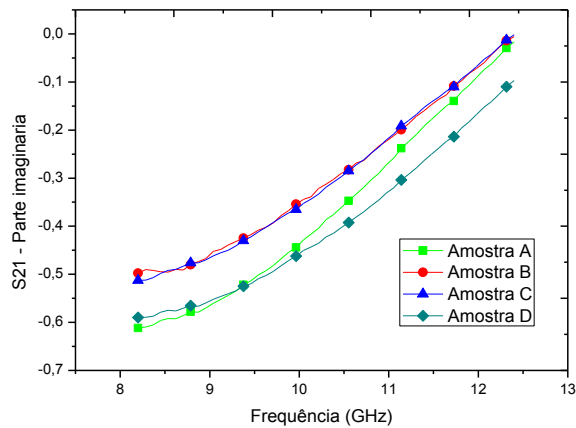


Figura 4: Parte imaginária do  $S_{21}$  das amostras A, B, C e D.

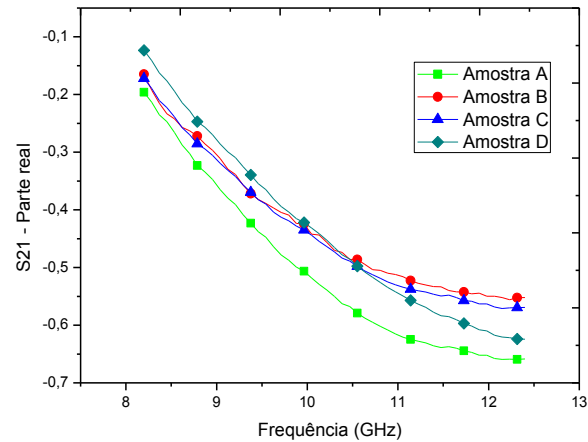


Figura 5: Parte real do  $S_{21}$  das amostras A, B, C e D

A Figura 6 apresenta as curvas de permissividade real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) para as amostras A, B, C e D. Observou-se que tanto o valor de  $\epsilon'$  quanto de  $\epsilon''$  aumentaram com a adição de rGO. Para  $\epsilon'$ , a capacidade de armazenamento na amostra B e C esteve próximo ao longo da faixa de frequência e apresentou valores maiores do que a amostra D que possui uma adição maior de rGO (1,0% w/w). Já para  $\epsilon''$ , a dissipação foi maior na amostra C (0,50% w/w de rGO). Esse efeito pode estar relacionado com a absorção não alinhada da onda eletromagnética devido à distribuição não ordenada (aleatória) das partículas de óxido de grafeno reduzido, como aglomerados, distanciamento dos grãos dos compostos e mistura heterogênea, o que pode levar a alterações dos valores de permissividade elétrica do material. No caso da permeabilidade real e imaginária ( $\mu'$  e  $\mu''$ ) (Figura 7) observou-se que com a adição de óxido de grafeno reduzido na ferrocarbonila as curvas permaneceram constantes ao longo de toda faixa de frequências. Isso ocorre, devido ao fato do rGO ser um aditivo dielétrico, o mesmo não interfere no valores de permeabilidade magnética.



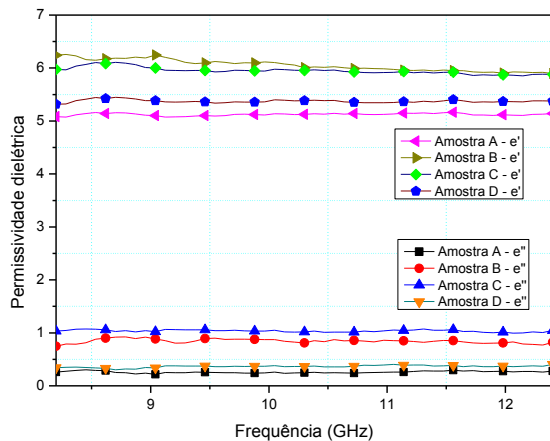


Figura 6: Curvas da permissividade real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência das amostras A, B, C e D.

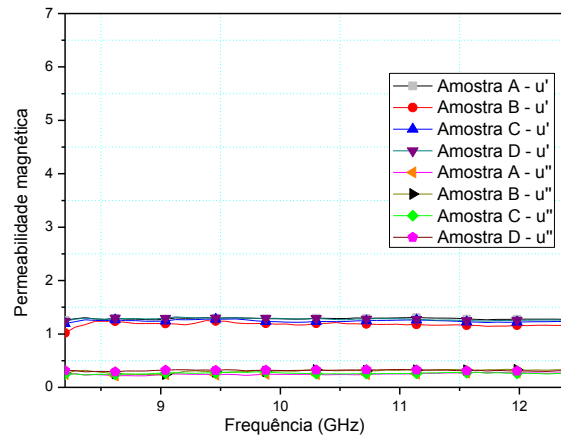


Figura 7: Curvas de permeabilidade real ( $\mu'$ ) e imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência das amostras A, B, C e D.

## 5. Conclusões

O presente trabalho apresentou o efeito da adição de material dielétrico no comportamento dos parâmetros S de compósitos eletromagnéticos. Este estudo tem sido realizado através da combinação de diferentes concentrações de aditivos magnéticos e/ou dielétricos para se obter modificações em suas propriedades eletromagnéticas. A adição de rGO (aditivo dielétrico) induz a permissividade complexa ( $\epsilon$ ), indicando o aumento do caráter capacitivo e dissipativo. As amostras B e C demonstraram mudanças no comportamento dielétrico ( $\epsilon$ ). As amostras com a concentração de 0,25wt% e 0,50wt% de rGO apresentaram maiores valores de  $\epsilon'$  (caráter capacitivo) e  $\epsilon''$  (caráter dissipativo), respectivamente. Porém, o compósito exibe propriedades mais capacitivas do que dissipativas.

## 6. Divulgação dos Resultados

Apresentação do trabalho “*Microwave absorption properties of electromagnetic composites filters based on reduced graphene oxide and carbonyl iron*” no XV Brazilian MRS Meeting (Campinas) em 2016.



## Referências

- [1] GAMA, A.M. ; REZENDE, M.R.; MIQUELIM, T.F. Estudo da influência dos parâmetros de concentração de ferro carbonila e espessura em medidas de refletividade MARE. In: SIMPÓSIO DE DE GUERRA ELETRÔNICA – SIGE, 9., 2007, São José dos Campos. Anais... São José dos Campos: ITA, 2007. p. 1-4.
- [2] SINGH, V. et al. Graphene based materials: past, present and future. Progress in Material Science, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
- [3] DREYER, D.R; RUOFF, R.S.; BIELAWSKI, C.W. From conception to realization: an historical account of grapheme and some perspectives for its future. Angewandte Chemie International Edition, v. 49, n. 49, p. 9336-9344, Dec. 2010.
- [4] DING, M. et al. Chemical sensing with polyaniline coated single-walled carbon nanotubes. Advanced Materials, v. 23, n. 4, p. 536-540, Jan. 2011.
- [5] XINBAI J. et al. Fabrication of polyaniline/graphene oxide composite for graphite felt electrode modification and its performance in the bioelectrochemical system. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 744, p. 95-100, 2015.
- [6] KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. Carbon, v. 53, p. 38-49, 2013.
- [7] GONZALES, G et al. Microwave transistor amplifiers: analysis and design. Library of Congress Cataloging in Publication Data, v. 2, p. 4-30, 1994.
- [8] KNOTT, E. F.; SHAEFFER, J.F.; TULEY, M.T. et al Radar Cross Section. Artech house, v.2, p. 379-384, 1993.
- [9] GAMA, A.M. et al. Estudo do efeito de aditivos magnético/dielétrico no comportamento de borrachas absorvedores de micro-ondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, 9., 2006, Campina Grande, Paraíba. Anais... São Carlos, SP: ABPol, 2006. p. 1-8.