

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Otimização de tratamento eletroquímico de feltros de carbono para aplicações eletromagnéticas.

Bolsista: Gustavo Machado Domingues Caetano

Orientador(a): Emerson Sarmiento Gonçalves.

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

Resumo

Este trabalho consiste no estudo do compósito polianilina–feltro de fibra de carbono, esta última pirolisada previamente a 1300°C frente à ação de estímulo eletromagnético na faixa de micro-ondas (8,2 a 12,4 GHz), a fim de se entender melhor tais propriedades. O método de obtenção utilizado foi a síntese eletroquímica. Por meio de processos eletroquímicos de voltametria cíclica, as amostras foram obtidas em diferentes números de ciclos voltamétricos, 3, 6 e 9, conforme se pode observar no relatório anterior.

1. Introdução

A demanda atual por materiais cada vez mais autossustentáveis e de alto desempenho se deve pela crescente preocupação, tanto no contexto militar quanto no civil, com as questões ambientais e o possível esgotamento dos combustíveis fósseis. Isso vale especialmente no que tange a armazenadores de energia e sensores [1]. Além disso, o desenvolvimento de compósitos que apresentem adequadas características mecânicas, térmicas e elétricas [2,3], como resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e capaz de conduzir eletricidade, e também com características de absorver ou refletir radiação eletromagnética [4,5], surgem como uma solução para necessidades relacionadas a defesa, segurança pública e telecomunicações.

Polímeros condutores como a polianilina (PANI) são materiais capazes de armazenar energia, atuar como sensor químico ou eletroquímico e ainda como filtro para interferência eletromagnética (EMI), [6,7]. Como polímeros condutores são versáteis em função de sua capacidade ampla de serem oxidados ou reduzidos, são especialmente úteis nessa última

aplicação, transmitindo, refletindo ou absorvendo ondas eletromagnéticas em intervalos específicos de frequência [7] e isso pode ser verificado através da análise de rede vetorial que utiliza guias de onda para a realização das análises.

Guias de onda são estruturas “guiantes”, longitudinais e de forma geral são caracterizadas como canaletas retangulares ou cilindros metálicos e são utilizadas para o transporte de informação e energia, como por exemplo, transporte de ondas, sejam estas sonoras ou eletromagnéticas de alta frequência (em geral na faixa de rádio, micro-ondas e luz visível).

A Figura 1 apresenta os diferentes tipos de guias de ondas utilizados que podem ser classificados em:

- **Alta potência:** para aplicações que exigem transporte de alta potência, são utilizadas estruturas metálicas como o guia de onda retangular e o guia de onda circular.
- **Baixa potência:** em aplicações de mais baixa potência ou que exijam estruturas mais compactas como em processadores ou em aplicações de satélite, são utilizadas linhas de fita ou microfita.
- **Ópticos:** na região espectral de frequências ópticas, são utilizados guias de onda ou fibras ópticas, totalmente dielétricos, feitos de vidro.

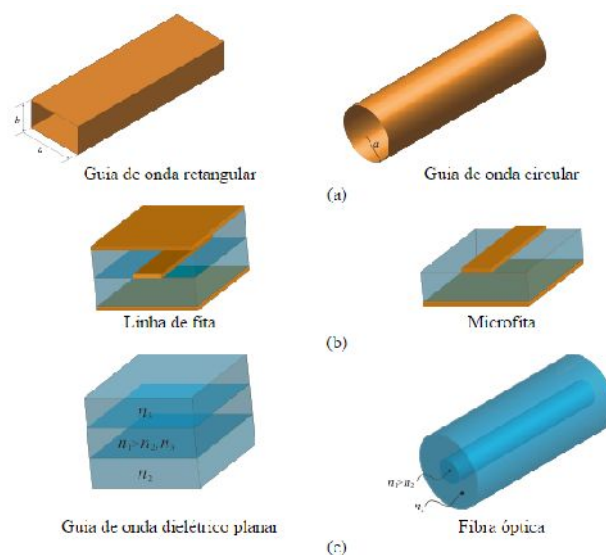


Figura 1 Guias de onda: a) metálico retangular e circular; b) linha de fita e microfita; c) dielétricos: guia planar e fibra óptica.

O guia de onda utilizado nesse trabalho foi o guia de onda retangular como mostrado na Figura 1 (a).

Os Parâmetros S, medidos na técnica de caracterização descrita acima, estão relacionados as energias de ondas e referem-se à matriz de dispersão de uma rede de micro-ondas (o “S” no Parâmetros-S significa em inglês “scattering” que quer dizer dispersão).

A matriz de dispersão é uma construção matemática que quantifica como a energia RF se propaga através de uma rede “multi-porta”. A princípio se existem duas portas (Denominados Porta 1 e Porta 2), então S_{12} representa a energia transferida da Porta 2 para a Porta 1. S_{21} representa a energia transferida da Porta 1 para a Porta 2. Em geral, S_{NM} representa a energia transferida da Porta M para a Porta N em uma rede “multi-porta”, como ilustrado na figura 2.

Os Parâmetros-S são números complexos, com partes reais e imaginárias ou partes de magnitude e fase, porque tanto a magnitude quanto a fase do sinal incidente são alteradas pela rede. Os Parâmetros-S são definidos para uma dada frequência e impedância do sistema, e variam em função da frequência para qualquer rede não ideal. Nesse contexto, a fim de melhor interpretar os resultados que serão apresentados a seguir, foi realizado o cálculo do módulo dos valores imaginários e reais dos Parâmetros-S.

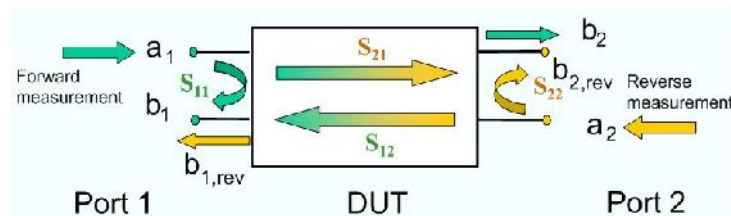


Figura 2 Esquemática da incidência e resposta da onda entre duas portas.

A PANI pode ser encontrada em diferentes graus de oxidação, sendo eles leucoesmeraldina (forma cujas unidades repetitivas se encontram mais reduzidos), esmeraldina (forma cujas unidades repetitivas se encontram metade reduzidos e metade oxidados e a qual possui o maior potencial de condutividade) e pernigranilina (forma cujas unidades repetitivas se encontram mais oxidados) [8].

Outro material que merece destaque é o feltro de fibra de carbono (FFC), pois possui uma específica resistência a tração 30 vezes maior que materiais baseados em metais, permitindo um melhor desempenho mecânico entre suas propriedades, além de ser um material leve, requisitos para aplicação, por exemplo, na indústria aeroespacial [9,10] para dispositivos eletrônicos embarcados relativamente pequenos e não sujeitos a escoamento externo.

PANI combinada com FFC mostra propriedades singulares devido ao sinergismo entre esses dois materiais, por causa da união da característica eletroativa do polímero com a elevada área superficial e propriedades mecânicas da fibra [10,11]. Portanto o compósito é promissor a atender as necessidades citadas.

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com a aluna de mestrado Anne Karoline dos Santos Poli, do Instituto de Tecnologia Aeroespacial (ITA) e possui como objetivo, através das técnicas de análises apresentadas, encontrar segmentos de aplicação para os compósitos, assim como estabelecer uma metodologia adequada para a obtenção dos mesmos.

2. Materiais e métodos

2.1 Reagentes e Materiais

Os reagentes e materiais usados na síntese do compósito foram, o ácido sulfúrico (H_2SO_4), anilina (NH_2), nitrogênio ultrapuro (N_2 , 99,999%), ácido nítrico (HNO_3), água deionizada, feltro de fibra de carbono, tratadas termicamente a $1300^\circ C$, contra eletrodos de platina e eletrodos de referência Ag/AgCl.

2.2 Aparelhos

No preparo das soluções, foi utilizado um misturador mecânico da marca Fisatom com potência de 70W. No aquecimento da solução de limpeza foi usado um agitador magnético com aquecimento da marca Fisatom com potência de 900W. Para o aquecimento das fibras de carbono o forno utilizado foi um Spembly e no processo de obtenção dos compósitos um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302. No processo de destilação da anilina foi utilizado uma manta elétrica da marca Fisatom com potência de 330W.

O analisador de rede vetorial HP 8510 foi utilizado para a caracterização do comportamento de resposta eletromagnética das amostras usando técnica de guia de onda retangular WR 90, com duas portas, no intervalo de frequência de 8,2 a 12,4 GHz.

2.3 Métodos

A anilina utilizada no preparo das soluções foi destilada em aproximadamente 180°C a fim de obter maior grau de pureza. Foram preparadas duas soluções, uma de anilina 0,1 mol/L e outra de H₂SO₄ 0,5 mol/L a fim de criar a solução base para o procedimento eletroquímico. A mistura de ambas foi realizada com o auxílio do misturador mecânico. O crescimento dos filmes de polianilina foi realizado através de voltametria cíclica na região de -0,50 V a +1,05 V vs Ag/AgCl a 25 mV/s na solução preparada acima, o equipamento utilizado foi o potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302. Para a análise eletromagnética as amostras foram cortadas tendo 23mm de comprimento por 10mm de largura, com suas respectivas espessuras medidas e então encaminhadas para o equipamento de análise.

3. Resultados

A Figura 3 apresenta os gráficos obtidos da caracterização eletromagnética como cálculo do módulo e o ajuste linear do s₁₁ e s₂₂, como linha de tendência de comportamento.

Como se pode observar, nos três casos (a), (b) e (c), o comportamento das curvas, em um primeiro momento são decrescentes o que indica uma diminuição no índice de refletividade na superfície conforme o aumento da frequência, visto que o s₁₁ representa a resposta da onda incidente da porta 1 na superfície 1 e s₂₂ representa a resposta da onda incidente da porta 2 na superfície 2, relacionando aspectos de reflexão da onda nas duas faces do material.

Quanto maior o índice de refletividade maior a condutividade do meio, o que pode ser explicado pela quantidade de Pani na superfície, que por sua vez é explicada pela diferença entre as curvas dos módulos de s₁₁ e s₂₂, essa diferença indica superfícies heterogêneas entre si. Baseado em dados apresentado nos dois últimos relatórios, é possível afirmar que a quantidade de bipolarons, ou seja, estruturas de transporte de carga, é maior conforme a quantidade de ciclos aumenta, o que está intrinsecamente relacionado à condutividade, e quanto maior a quantidade de bipolarons maior o “caráter metálico” do material, atuando como refletor de sinal de microondas.

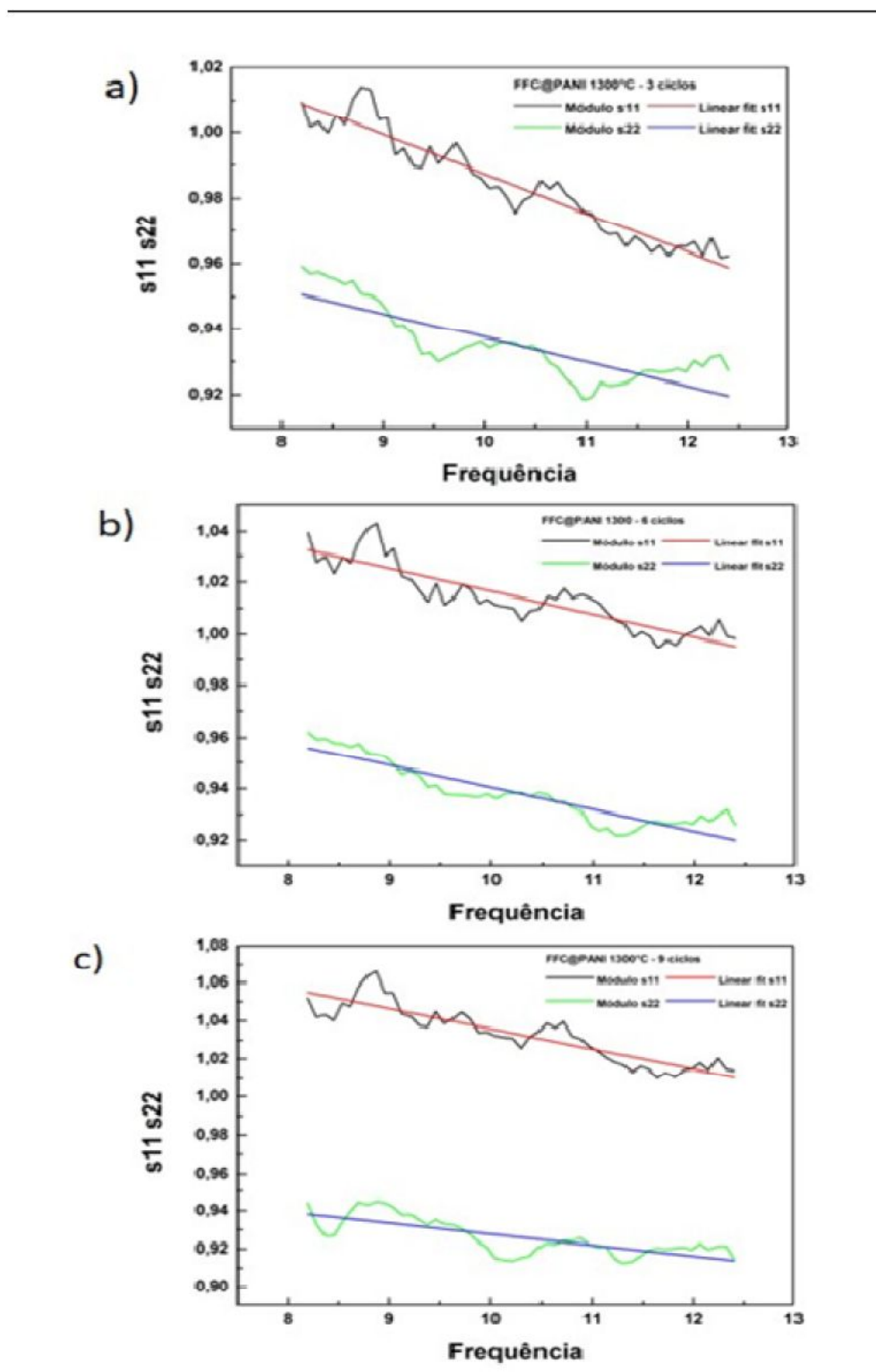


Figura 3 Gráficos de Parâmetro S - módulos de s_{11} e s_{22} mais curvas de fit para: a) 3 ciclos; b) 6 ciclos; c) 9 ciclos

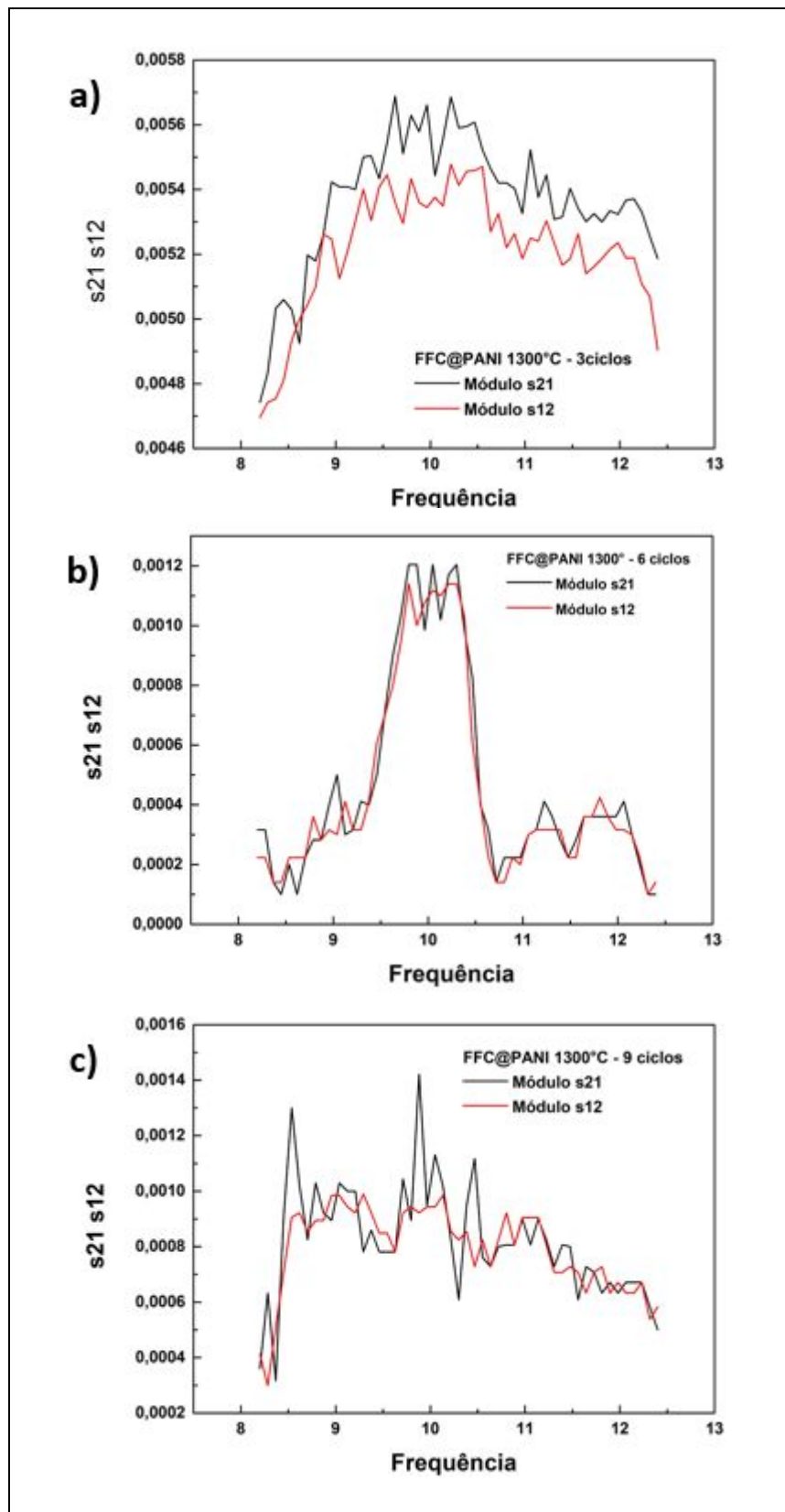


Figura 4 Gráficos de Parâmetro S - módulos de s21 e s12 para: a) 3 ciclos; b) 6 ciclos; c) 9 ciclos

A Figura 4 ilustra os espectros obtidos dos Parâmetros-S s_{21} e s_{12} , com seus respectivos módulos calculados. Esses dados apresentam o perfil de transmissão da onda no interior do material, de uma superfície a outra, em ambos os sentidos. Pode-se observar que para 3 e 6 ciclos, Figura 5 (a) e Figura 5(b) respectivamente, as curvas de módulo s_{21} e s_{12} apresentam um comportamento semelhante entre si, o que indica um meio homogêneo e isotrópico, ao contrário de 9 ciclos, Figura 5 (c) que apresenta um meio heterogêneo e anisotrópico, o que pode vir a sugerir se a PANI cresceu no interior do feltro de carbono, ou se o crescimento foi somente externo, o que explicaria a diferença de comportamento do meio externo para o interno. Outra hipótese que pode vir a explicar a diferença dos espectros de uma superfície para a outra, é o processo de secagem das amostras após a sua retirada da célula eletroquímica. O processo se dá colocando a amostra molhada em um vidro relógio, como somente uma das faces fica em contato com o vidro, acreditasse que essa seja a face que contenha mais Pani, pois com a ação da força da gravidade, o polímero tende a “descer”, como em um processo de decantação, fazendo com que se acumule mais em uma das faces.

5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos pela caracterização eletromagnética, pode-se dizer que para os compósitos obtidos com 3, 6 e 9 as curvas de Parâmetros-S s_{11} e s_{22} , apresentam variação de intensidade conforme o aumento da frequência, tanto ao longo de si mesma quanto de uma curva para a outra, o que indica que as superfícies das amostras são anisotrópicas e heterogêneas, ou seja, as superfícies são diferentes quanto à distribuição de carga móvel. Uma das causas para esse fenômeno pode ser o processo de secagem das amostras após a retirada das mesmas da célula eletroquímica, visto que são colocadas para secar sobre um vidro relógio sem alteração da face encostada no vidro.

Analisando as curvas de Parâmetro-S s_{21} e s_{12} , pode se dizer que, para as amostras obtidas em 3 e 6 ciclos, ambos possuem um meio homogêneo e isotrópico, o que pode ser explicado pela similaridade das curvas entre si conforme o aumento da frequência, em 9 ciclos, por meio dos espectros observa-se uma inversão no sentido das curvas, indicando um meio, há uma determinada frequência, mais heterogêneo.

Referências

- 1- J. A. Pomilio, Eletrônica de potência para geração, transmissão e geração de energia elétrica. Disponível em: <<http://www.dsce.fee.unicamp.br/~antenor/pdf/it744/CAP8.pdf>>. Acesso em: 19 de jun de 2017.
- 2- R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2483-2498.
- 3- E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*. 39 (6) (2001) 937-950.
- 4- L. C. Folgueras, M. C. Rezende, Microwave absorbing nano composites composed with and without polyaniline by use as Radar Absorbing Structure, *Materials Science Forum*. 730-732 (2013) 920-924.
- 5- H. Rmili, J. L. Miane, H. Zangar, T. E. Olinga, Microwave conductivity measurements of high conductive polyaniline films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 29 (2005) 65-72.
- 6- P. Nadtinan, R. Poomrat, R. Ratthapol, C. Orawon, R. Nadnudda, *Sensors and Actuators B: Chemical, Sensors and Actuator B*, 2017 (2015) 526-534.
- 7- K. Ayesha, Electromagnetic interference shielding of polyaniline/poloxalene/carbono black composite, *International Journal of Materials and Chemistry*., 6(1) (2016) 6-11.
- 8- R. Ramkumar, M. M. Sumdaram, Electrochemical Synthesis of Polyaniline Cross-linked NiMoO₄. Nanofibres dendrites for energy storage devices, *Nem J. Chem.*, 40 (2016) 7456-7464.
- 9- E. Radovanovic, Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos contendo fibras de carbono. Tese, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 10- S. S. Belyaev, V. A. Igor, I. V. Makarenko, Non-isothermal Kinetic analysis of oxidative stabilization process in PAN Fibers, *Thermochimica Acta*. 507-508 (2010) 9-14.
- 11- L. L. Souza, Uso da voltametria cíclica e da espectroscopia de impedância eletroquímica na determinação da área superficial ativa de eletrodos modificados a base de carbono. Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Associada universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.



12- E. W. Matthews, Jr., The Use of Matrices in Microwave Circuits. Sperry Gyroscope Company. 21-26 (1985) 3-3.

13- S-Parameters. Antenna Theory. Disponível em: <<http://www.antenna-theory.com/definitions/sparameters.php>>. Acesso em: 19 de Jun de 2017.