

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Modelagem e Simulação da influência de Parâmetros Geométricos e Mecânicos de Pás Agitadoras em Reatores de Síntese de Polímeros Condutores.

Bolsista: Gustavo Machado Domingues Caetano.

Orientador(a): Emerson Sarmiento Gonçalves.

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 a Janeiro de 2016.

### Resumo

Neste trabalho, fibra de carbono tratada a 1300°C, foi utilizada para a obtenção do compósito polianilina/carbono. A polianilina (PAni) foi depositada sobre as fibras de carbono utilizando-se de processos eletroquímicos de voltametria cíclica. As fibras apresentaram uma superfície de coloração esverdeada, uniforme e sem descontinuidades. As técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, FT-IR e Raman foram utilizadas para a caracterização do material carbonoso e dos polímeros.

### Esclarecimento

Desde outubro, por motivos relacionados à estratégia da equipe de pesquisa do LCFQ, o escopo do projeto de pesquisa teve de ser modificado, como se pode perceber, já pelas linhas do resumo. Sugere-se que, de agora em diante, este projeto passe a se chamar **“Desenvolvimento de compósitos polianilina/feltros de carbono (PAni/FC) eletrossintetizados como filtros eletromagnéticos”**.

### 1. Introdução

O desenvolvimento de materiais absorvedores e/ou capazes de armazenar e converter energia tem estado em destaque nos últimos anos devido ao aumento da preocupação em relação às questões ambientais e o possível esgotamento dos combustíveis fósseis, bem como questões estratégicas militares e civis. Nesse contexto, o desenvolvimento de compósitos que apresentem adequadas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas <sup>[1,2]</sup>, e também a capacidade de refletir ou absorver radiação eletromagnética <sup>[3,4]</sup>, desempenham um papel

importante no futuro do desenvolvimento dos sistemas de armazenamento de energia e outros dispositivos eletrônicos.

Os polímeros surgem como uma nova fonte de materiais capazes de armazenar energia e de refletir ou absorver radiação eletromagnética. Polímeros condutores são versáteis materiais em função de sua capacidade ampla de serem oxidados ou reduzidos. Este material pode ser usado como absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) cuja técnica baseia-se na absorção, pelo material, da energia eletromagnética emitida pelo radar, que é transformada em energia térmica, facilmente dissipada, impedindo assim a reflexão de sinais e a consequente detecção. De maneira mais genérica, podem atuar como filtros eletromagnéticos, transmitindo, refletindo ou absorvendo ondas eletromagnéticas em intervalos específicos de frequência.

Os polímeros condutores também podem ser utilizados como baterias e supercapacitores, pois conseguem interagir com a onda eletromagnética e com cargas elétricas, proporcionando a excitação da estrutura molecular via vibração de moléculas e inversão de spin <sup>[5]</sup>, gerando centros absorvedores de radiação, armazenadores e cicladores de carga elétrica.

O material MARE tem como principal foco o setor aeronáutico, podendo ser empregado, como por exemplo, na blindagem interna de aviões civis, evitando interferências na instrumentação das aeronaves como as provocadas por aparelhos celulares, também podem ser aplicados no revestimento interno dos fornos de micro-ondas, com o objetivo de impedir o vazamento da radiação, entre outras aplicações.

Entre as opções de polímeros condutores, a polianilina (PAni) se destaca por apresentar inúmeras qualidades. Este material apresenta baixo custo de produção por possuir facilidade de eletrossíntese, o que o torna fácil de ser sintetizado, não causam danos ambientais, podem ser facilmente dopados e possuem elevada ciclabilidade, além de contribuir na interação do compósito como um polímero condutor com alta capacidade de absorver e refletir radiação eletromagnética <sup>[3,4]</sup>.

Outro material que merece destaque é a fibra de carbono (FC), por apresentar altos módulos além de elevada resistência mecânica e estabilidade ao ataque químico. Quando unidos, a PAni e a FC, apresentam características peculiares devido ao sinergismo existente entre esses materiais, pois o ótimo caráter condutor do polímero é somado a grande área superficial e resistência mecânica da fibra <sup>[6]</sup>. Portanto, o compósito de polianilina-carbono se mostra promissor a atender as necessidades citadas no início do texto.

Este trabalho é desenvolvido em parceria com a aluna de mestrado Anne Karoline dos Santos Poli, do ITA, no projeto de Compósitos polianilina-carbono para proteção eletromagnética de dispositivos eletrônicos embarcados, estabelecendo uma metodologia adequada para a obtenção dos compósitos de polianilina-carbono.

## **2. Material e métodos**

### **2.1 Reagentes e Materiais**

Os reagentes e materiais usados nos experimentos foram o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), anilina ( $NH_2$ ), nitrogênio ultrapuro ( $N_2$ , 99,999%), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), água deionizada, fibras de carbono, na forma de feltro, tratadas termicamente em temperaturas de 1000 a 2100°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 Spemby 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

### **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  $H_2SO_4$  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, primeiro uma quantidade de ácido sulfúrico e anilina foram adicionados em um Becker que se encontrava em um recipiente com gelo, a solução foi então posta para misturar, durante a reação observou-se a formação de um sólido de cor branca, conforme o mesmo era dissolvido durante a mistura o restante das soluções era adicionado até se tornar uma solução homogênea incolor. Durante a mistura da solução os contra eletrodos de platina eram limpos em ácido nítrico aquecido.

O crescimento dos filmes de polianilina foram produzidos 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.

### 3. Resultados

#### 3.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma importante ferramenta para análises de resultado, pois fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução<sup>[9]</sup>. As reações que nessa interface abrangem tópicos tais como a natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa. Este estudo focará por hora na natureza da interface eletrodo-solução e cinética da reação.

Os diagramas gerados por essa técnica de análise é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). A Figura 1 representa um modelo de gráfico de impedância com os principais pontos a serem analisados destacados.

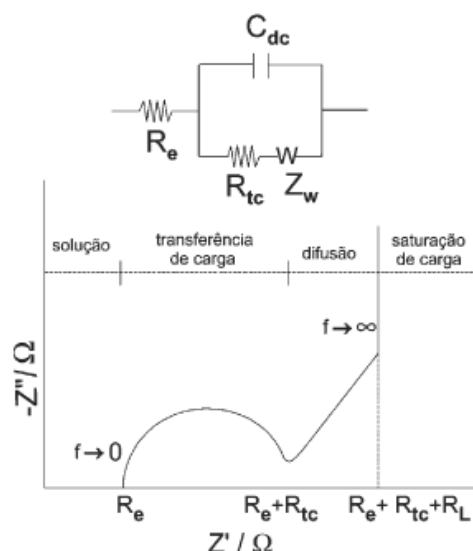


Figura1 - Circuito do tipo Randles (no topo) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa.

As figuras 2 e 3 representam o mesmo gráfico, sendo a figura 3 uma versão com a origem ampliada para melhor análise e discussão.

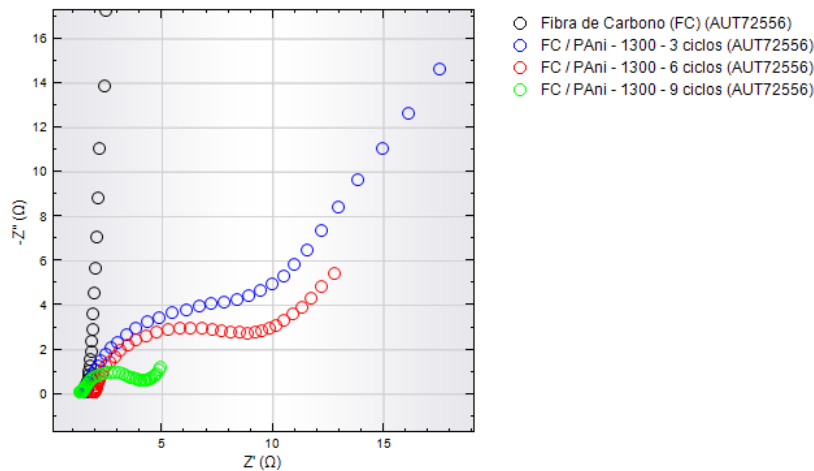


Figura 2 - Gráfico de impedância eletroquímica da FC e FC/PAni 1300 – 3, 6 e 9 ciclos.

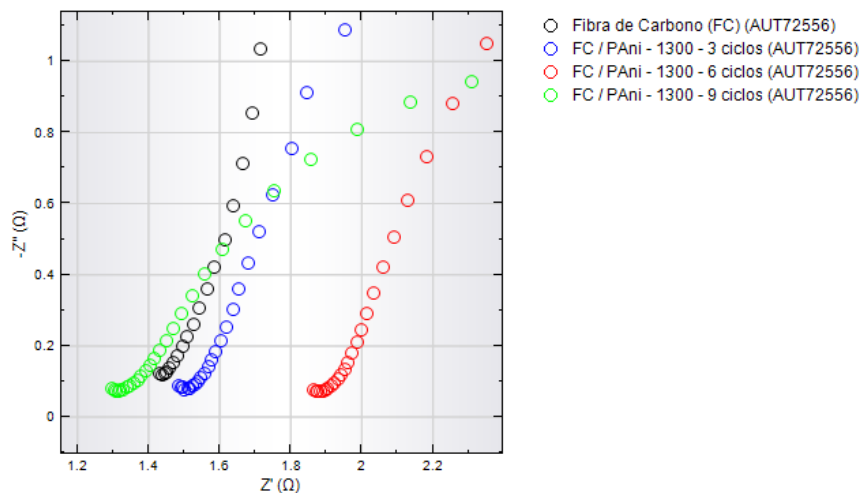


Figura 3 - Gráfico aproximado de impedância eletroquímica da FC e FC/PAni 1300 – 3, 6 e 9 ciclos.

De acordo com os gráficos, é possível observar os aspectos resistivo e capacitivo, além da possível transferência de carga em cada passo do processo. Nota-se que para 3 e 6 ciclos, a resistividade da solução aumenta, indicando que houve uma transferência de cargas da solução para a amostra. Em 9 ciclos a solução se torna menos resistiva, indicando que houve uma transferência de carga da amostra para a solução. Também é possível observar que, a transferência de carga é maior com o aumento do número de ciclos. Este fenômeno pode estar

relacionado com intensa formação de polianilina, no estado mais próximo da emeraldina, na superfície da fibra de carbono nos tres primeiros ciclos, permitindo a formação de estruturas uniformes e mais cristalinas da mesma (conforme indicado pela Figura 4 do relatório anterior) e indicando a necessidade de 9 ciclos para obter PANi mais condutora. Com as análises do MEV realizadas no relatório anterior podemos observar a evolução da espessura do filme de Pani crescido na fibra. A espessura da camada de PANi crescido para 3, 6 e 9 ciclos é respectivamente de 645 nm, 700 nm e 715 nm.

### 3.1.1 Cinética da reação

Utilizando os dados obtidos durante o crescimento dos filmes por voltametria cíclica (VC), e sua forma logarítmica (Tafel Plot – Equação 1), é possível realizar uma análise da velocidade, ou cinética, da reação, por meio do cálculo da taxa de reação aparente ( $Ka$ )<sup>[7]</sup> obtida através da teoria de Butler-Volmer<sup>[10]</sup> (Equação 2).

$$\frac{\ln \frac{i_A}{i_0}}{E_A - E_0} = \frac{\alpha F}{2,3 RT} \quad \text{Equação 1}$$

$$Ka = \frac{i_0}{FA C_o^{(1-\alpha)} C_R^\alpha} \exp\left[\alpha n F \frac{(E_0 - E_{OCp})}{RT}\right] \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 1 - FC / PANi tratada a 1300° - 3,6 e 9 ciclos vs. Constante da taxa da reação

Temperatura	Número de ciclos	$Ka$ (s <sup>-1</sup> )
1300	3	0,01113704
1300	6	0,012816174
1300	9	0,004269267

É possível confirmar as observações realizadas na sessão anterior utilizando dos resultados exibidos na Tabela 1. Nota-se maior taxa de reação entre 3 e 6 ciclos, indicando intenso processo de transferência de carga para esse fim, o que é confirmado pela diminuição do raio do ciclo apresentado em cada espectro de impedância (Figura 2), e um decréscimo significativo em 9 ciclos, após intenso crescimento da espessura do filme (no relatório

anterior, Figura4, é possível verificar esse fenômeno). Esses resultados também sugerem que a primeira camada criada sobre a superfície da fibra de carbono serviu como precursora para a camada crescida em 6 ciclos, modificando a superfície usada no substrato, o que explica o aumento na taxa de reação, em 6 ciclos também é onde há a maior taxa de transferência de carga em todo o processo. Entretanto, em 9 ciclos, a superfície do material se encontra já quase toda recoberta pelo filme, o que explica a diminuição na taxa de reação.

### 3.2 Espectroscopia de Infravermelhos (FT-IR)

A técnica de Espectroscopia no infravermelho usando Transformadas de Fourier (FT-IR) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Assim como as outras técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra se baseando no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, frequências que dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional.

A figura 4 apresenta o gráfico comparativo da fibra de carbono com os compósitos FC/PAni 1300° C em 3, 6 e 9 ciclos.

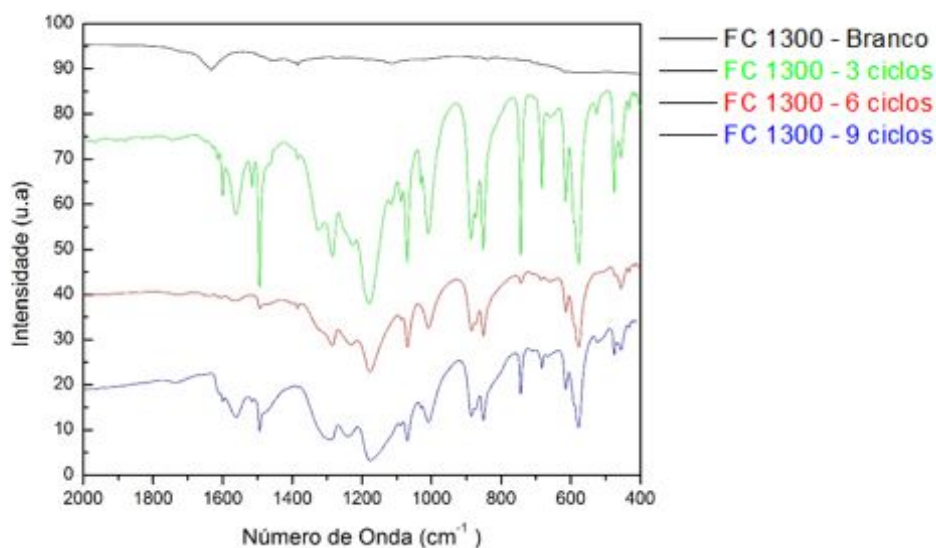


Figura4 - Gráfico FT-IR FC/ PAni 1300 - 3, 6 e 9 ciclos.

No gráfico é possível observar que a formação da PANi no estado esmeraldina ocorreu de forma gradativa a partir de estruturas menos oxidadas (conforme comparação das bandas de aproximadamente  $1560$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ , relativas a estruturas quinóide e benzenóide, respectivamente). A PANi com o menor número de ciclos se aproximou mais do estado leucoesmeraldina; PANi de 9 ciclos se aproximou do estado esmeraldina, porém todos os ciclos apresentam a banda relacionada a condutividade elétrica (próximo a  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada ao ácido dopante.

### 3.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Espectroscopia de Espalhamento Raman é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente, a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas.

Para a análise dos compósitos FC/PAni as observações foram feitas principalmente em relação aos picos localizados em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e outro de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente a estrutura quinóide e benzenóide, e àquele relacionado à condutividade proporcionada pela estrutura polarônica, em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

Na figura 5, em 9 ciclos observa-se um aumento na banda relativa à condutividade (aproximadamente  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), e a razão de sua intensidade com relação à banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  aumenta de acordo com o aumento do número de ciclos. Essa banda apresenta um aumento notável de intensidade somente em 9 ciclos, em relação às estruturas quinóides e benzenóides. Além disso, em 3 ciclos é predominante a estrutura quinóide, e em 6 e 9 prevalece a estrutura benzenóide. Esse último dado difere daqueles obtidos por FT-IR, devido aos efeitos visualizados pelas duas técnicas: o FT-IR, com relação aos movimentos elásticos dos clusters (grupos funcionais); o Raman, com relação aos movimentos inelásticos dos fônons componentes desses clusters. Ainda será avaliado os detalhes resultantes dessas interações e o grau de influência acerca da diferença de resultados que essas técnicas apresentam.



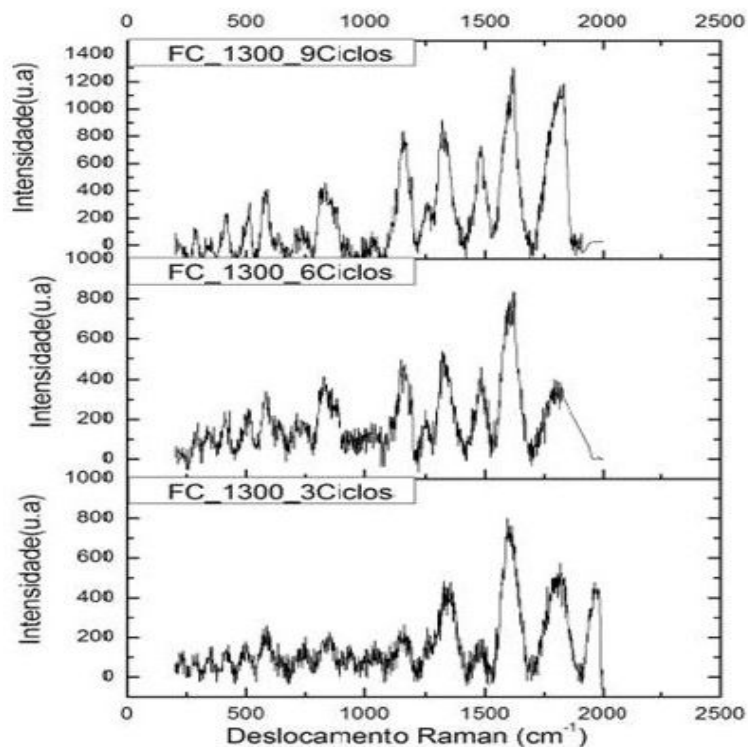


Figura 5 - Gráfico Raman da FC / PAni 1300 - 3, 6 e 9 ciclos.

#### 4. Conclusões

Destas etapas do projeto, pode-se, ora, afirmar:

- Com o aumento do número de ciclos é observado uma quantidade maior de PAni crescida sobre o substrato, conforme mostram os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e MEV.
- Em 9 ciclos o material se encontra na forma mais condutora conforme pode ser observado os espectros de Raman.
- Portanto, para a fibra de carbono tratada a 1300° C, 9 ciclos é um número ideal para a obtenção do material objetivo desse estudo.

#### Referências

- 1- R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *ElectrochimicaActa* 45 (2000) 2483.
- 2- E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 (2001) 937.

- 3- Folgueras LC and Rezende MC. Microwave absorbing nano composites composed with and without polyaniline by use as Radar Absorbing Structure. Materials Science Forum. 2013; 730-732:920-924.
- 4- Rmili H, Miane JL, Zangar H and Olinga TE. Microwave conductivity measurements of high conductive polyaniline films. European Physical Journal Applied Physics. 2005; 29:65.
- 5- FOLGUERAS. L., et al. Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina.; 2005.
- 6- Stanislav S. Belyaev, Igor V. Arkhangel'sky, Irina V. Makarenko, Thermochemica Acta 507–508 (2010) 9–14, Moscow, 2010.
- 7- Carla Dalmolin, Sheila C. Canobre, Nerilso Bocchi, Romeu C. Rocha-Filho, Sonia R. Biaggio, Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003.
- 8- Biscaro S. Rogério, Estudos dos mecanismos de absorção de micro-ondas (100MHZ-20GHZ) de revestimento a base de polímeros condutores, São José dos Campos, 2006.
- 9- CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R.. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, jul. 2006.
- 10- Biscaro S. Rogério, Estudos dos mecanismos de absorção de micro-ondas (100MHZ-20GHZ) de revestimento a base de polímeros condutores, São José dos Campos, 2006.