

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CARBONOSOS A PARTIR DE FIBRA DE CARBONO OBTIDAS PELO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE TUBEIRAS DE FOGUETE

Hugo Moreira da Silva Costa¹;
Dr. Jorge Tadao Matsushima²;
Dra. Rita de Cássia Mendonça Sales Contini³

Aluno do CST FATEC-SJC; e-mail: hugomoreiracosta@hotmail.com ¹
Professor da FATEC-SJC; e-mail: jorge.matsushima@fatec.sp.gov.br ²
Professor da FATEC-SJC; e-mail: rita.sales@fatec.sp.gov.br ³

Área do Conhecimento: 3.12.00.00-1 Engenharia Aeroespacial/ 3.12.04.00-7 Materiais e Processos para Engenharia Aeronáutica e Aeroespacial

Palavras-chave: Eletrofiação; nanofibras; compósitos; fibra de carbono.

INTRODUÇÃO

Atualmente a técnica mais barata e que tem sido explorada para a obtenção de fibras precursoras da fibra de carbono é a eletrofiação ou *electrospinning*. Esta é uma técnica eletrostática de fabricação versátil, simples e barata de produção de nano/micro fibras e que tem sido profundamente investigada e aprimorada para a produção de materiais nanoestruturados para diversas aplicações sendo a poli(acrilonitrila) (PAN) o polímero mais utilizado como precursor na produção de nanofibras de carbono por eletrofiação (NATARAJ et al., 2011).

Portanto, o objetivo deste trabalho é obter nanofibras de carbono a partir de copolímeros de PAN e PAN-Homopolímero, doados pelo IGTPan, utilizando a técnica de eletrofiação. As nanofibras serão tratadas estabilizadas/oxidadas e carbonizadas para então serem caracterizadas para verificação nas variações nas dimensões das fibras, porosidade, área superficial e estrutura da cadeia carbônica. A nanofibra que possuir melhor estrutura de cadeia carbônica e resistência mecânica será impregnada com resina fenólica resol para obter um compósito carbonoso que futuramente poderá ser aplicado como tubeira foguete, sendo que as mesmas também serão submetidas a ensaios para medição das propriedades capacitivas com o intuito de avaliar possível aplicação como material para supercapacitores.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é obter nanofibras de carbono (Nfc) a partir de copolímeros de PAN utilizando a técnica de eletrofiação. As Nfc serão caracterizadas utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Raman e análise cronopotenciométrica para verificar variações nas dimensões das fibras, estrutura da cadeia carbônica, porosidade superficial, características capacitivas, respectivamente.

METODOLOGIA

Matéria prima processo de eletrofiação: PAN-Homopolímero (PANHOMO), PAN-coacetato de vinila 6% - Mn 125 kDa (PAN6AV), PAN-co-Acrilato de Metila 6% - Mn 130 kDa (PAN6MMA) e Dimetilformamida (DMF) – 99,5 % de pureza, doados pelo Instituto Granado de Tecnologia da Poli(acrilonitrila) (IGTPAN) localizado em Jacaré.

Caracterização polímeros como recebidos: Análise DSC no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) utilizando-se de equipamento NETZSCH DSC 404 C. A análise foi realizada a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 400°C com rampa de 5°C/min em atmosfera de argônio.

Preparo soluções eletrofiação: Soluções preparadas com concentrações de 6% de PANHOMO, PAN6AV e PAN6MMA em DMF e agitadas em 55°C ± 5°C durante 1,5h.

Equipamentos eletrofiação: Amostras iniciais fabricadas na UNIFESP-SJC. O conjunto de equipamentos consiste em seringa de vidro (20 mL) conectada a uma agulha de aço de tipo Hamilton, bomba de seringa modelo Legato 220 da KDS Scientific, fonte de alta tensão (0-30kV) da marca Faísca e um coletor cilíndrico feito de alumínio com diâmetro e comprimento de 175 mm x 132 mm, respectivamente. O coletor foi devidamente aterrado e conectado a um motor de 0,33 hp modelo IP55 da WEG, capaz de fornecer rotações de até 3100 rpm. Estes elementos foram adequadamente dispostos em uma caixa de acrílico (1000 mm x 600 mm x 500 mm). O segundo conjunto de amostras foram fabricadas no Laboratório de Processamento de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). O conjunto de equipamentos consiste em bomba de seringa modelo NE-1000 da marca New Era, fonte de alta tensão (0-30kV) da marca BERTAN série 230, seringa de vidro 3mL, agulha de aço e coletor estático de cobre de dimensões de 145 x 105 mm dispostos dentro de uma capela com janela de vidro.

Parâmetros fabricação: Para as amostras da UNIFESP-SJC utilizou-se taxa de infusão de 1,5 mL/h, tensão de 13,5 kV, rotação do coletor de 200 rpm e 80 mm de distância da ponta da agulha até a superfície do coletor, umidade do ambiente controlada para ser mantida menor que 50% e a temperatura no valor de $30 \pm 5^\circ\text{C}$. Já para as amostras da UNIVAP utilizou-se taxa de infusão de 2,0 mL/h, tensão de 12kV, distância agulha/ coletor de 105mm, umidade de $30\% \pm 5\%$ e temperatura no valor de $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Oxidação e carbonização: As amostras da UNIFESP-SJC foram estabilizadas/oxidadas com estufa da marca Fanem, modelo Orion 515, temperatura de 235°C por 5min em atmosfera ambiente e carbonizadas com forno tubular EDG Equipamentos, modelo EDG10P-S em 900°C por 5min em atmosfera de argônio para a obtenção das nanofibras de carbono. As amostras da UNIVAP foram oxidadas com forno mufla EDG Equipamentos, modelo EDGCON 5P.

Caracterização fibras: As fibras da UNIFESP-SJC foram caracterizadas por MEV, análise cronopotenciométrica e RAMAN. Já as fibras da UNIVAP foram caracterizadas apenas por MEV. Para o MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, modelo MIRA3 da marca TESCAN equipado com um canhão de emissão de campo (FEG - *field emission gun*). Para a caracterização do arranjo das cadeias carbônicas contidas nas fibras oxidadas e carbonizadas foi utilizado Espectrômetro Raman Horiba modelo LabRam HR com comprimento de onda de 514nm. Para obtenção das características capacitivas foram utilizados potenciostato AUTOLAB 302, modelo AUT84095, tipo PGSTAT302N, com auxílio de Booster AUTOLAB modelo BST7321, tipo BSTR10A, eletrodo de platina e solução contendo 2,0 mol/L de H_2SO_4 , sendo os dados gerados pelo auxílio do software NOVA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos pela análise DSC estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores para a faixa de temperatura de degradação e do pico de degradação para todos os polímeros.

Polímero	Faixa de Temperatura da Degradação ($^\circ\text{C}$)	Pico de Degradação ($^\circ\text{C}$)
PANHOMO	275-295	285
PAN6MMA	240-312	292
PAN6AV	245-301	278

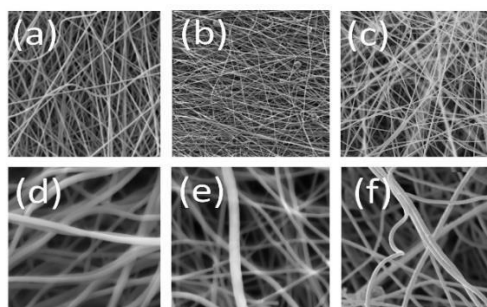
Os valores observados na Tabela 1 são próximos aos valores encontrados na literatura para o PANHOMO (FU et al., 2014; BRITO JUNIOR et al., 2012), PAN6MMA (FU et al., 2014) e PAN6AV (BRITO JUNIOR et al., 2012). As diferenças de valores encontradas muito se dão pela taxa de aquecimento utilizado ou pela concentração do monômero. Os valores obtidos mostram que a PANHOMO é a que possui a faixa mais estreita de temperatura e a PAN6MMA a maior faixa de temperatura e pico de degradação. A amostra PAN6AV apresentou o menor valor para o pico de degradação e faixa de temperatura de degradação intermediária quando comparado a PAN6MMA e PANHOMO, representando que a presença do monômero Acetato de Vinila (AV) ocasionou um melhor controle no processo de estabilização térmica da PAN (BRITO JUNIOR et al., 2012) quando comparado a PANHOMO, mas menor quando comparado a PAN6MMA. Os resultados de MEV para as nanofibras

eletrofiadas na UNIFESP-SJC a partir da solução de PANHOMO+DMF (NfPANH) e PAN6MMA+DMF

(NfPAN6MMA) antes e após o processo de carbonização (NfcPANH e NfcPAN6MMA) e das NfPANH eletrofiadas na UNIVAP antes e após o processo de oxidação (NfOPANH) estão apresentados na Figura 1. A partir das imagens de MEV foi possível observar que as fibras produzidas em ambos os equipamentos possuem dispersão aleatória, diâmetro nanométrico e superfície lisa e que os processos de oxidação e carbonização não interferiram na morfologia, mas que as fibras produzidas na UNIVAP apresentaram um maior nível de desordem, presença de grandes deformações, torções e uniões entre grande quantidade de fibras decorrentes do processo produtivo. As fibras produzidas na UNIFESP possuem diâmetro aproximado de 200nm e as produzidas na UNIVAP diâmetro aproximado entre 300-400nm.

Figura 1 – MEV: (a) NfPANH (UNIFESP) (b) NfPAN6MMA (c) NfPANH (UNIVAP)

(d) NfcPANH (e) NfcPAN6MMA (f) NfOPANH; magnificações de: 10kx, 10kx, 5kx, 50kx, 50kx, 15kx respectivamente



Fonte: Do autor.

A partir da análise Raman é possível obter informações sobre a perfeição cristalina de materiais carbonáceos. A relação entre a área relacionada a banda D (ID) e a área relacionada a banda G (IG) é utilizada como um fator para medição do grau de cristalinidade de materiais carbonáceos (ID/IG). O valor ID/IG obtido para a NfcPANH foi igual a 1,24 e para a NfcPAN6MMA igual a 1,06 esses estão dentro do apresentado na literatura (KIM et al., 2004). O menor valor para a NfcPAN6MMA demonstra que o material possui mais estruturas gráficas cristalinas em relação a amostra NfcPANH o que pode estar relacionado a melhor estabilidade térmica observada pela análise de DSC que contribui para um processo de oxidação mais eficiente. Os valores de Capacitância específica (C_{esp}), densidade de energia (dE) e densidade de potência (dP) obtidas para as NfcPANH e NfcPAN6MMA a partir da análise cronopotenciométrica estão apresentadas na Tabela 2. A partir dos resultados obtidos foi possível observar maiores valores de C_{esp} e dE para a amostra NfcPANH enquanto a amostra NfcPAN6MMA apresentou maior valor para a dP . Quando os valores são comparados com o diagrama de Ragone (KOTZ e CARLEN, 1999) é possível notar que os valores de dE e dP para a amostra NfcPAN6MMA se aproximam mais da região considerada ideal para supercapacitores, entretanto os valores obtidos para ambas as amostras se encontram na região considerada ideal para baterias.

Tabela 2 - Valores de C_{esp} , dE e dP .

Amostra	C_{esp} (F/g)	dE (W·h/kg)	dP (W/kg)
NfcPANH	270.9	30.0	153.5
NfcPAN6MMA	194.2	21.8	187.5

CONCLUSÕES

A análise DSC mostrou que o PAN6MMA apresentou as melhores características relacionadas ao processo de oxidação para obtenção de Nfc de alta performance devido sua melhor estabilidade térmica. Pela análise de MEV foi possível concluir que as fibras eletrofiadas na UNIFESP-SJC apresentaram diâmetro nanométrico, dispersão aleatória, superfície lisa e uma considerável retilidade, já as fibras eletrofiadas na UNIVAP também apresentaram diâmetro nanométrico, mas um maior nível de desordem,

defeitos relacionados a deformações, torções e uniões de grande quantidade de fibras e que podem ser uma barreira para o desenvolvimento para uso estrutural. Também foi observado que o processo de oxidação e carbonização não geraram nenhum impacto relevante na morfologia das fibras. A análise Raman demonstrou que as nanofibras de carbono obtidas apresentaram grau de cristalinidade dentro dos valores encontrados na literatura, mas que a NfcPAN6MMA apresentou melhor resultado que pode ser decorrente da estabilidade térmica oferecida pelo MMA observado pela análise de DSC. Já os valores obtidos para as características eletroquímicas (C_{esp} , d_E e d_P) aproximaram-se dos valores esperados para aplicação como supercapacitores, mas não se enquadraram no quesito para tal, entretanto a NfcPAN6MMA foi a que demonstrou o maior potencial para estudo futuro de variâncias nos processos de eletrofiliação, oxidação e carbonização com o intuito da melhoria de suas qualidades capacitivas para aplicação como supercapacitores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO JÚNIOR C.A.R.; FLEMING R.R, PARDINI L.C., ALVES, N.P. **Análise Térmica da Poliacrilonitrila Plastificada com Glicerol em Extrusora**. Polímeros, v. 22, p. 364-368, 2012.

FU, F.; GUI, Y.; CAO, C.; LIU, B.; ZHOU, C.; ZHANG, H. **Structure evolution and mechanism of polyacrylonitrile and related copolymers during the stabilization**. Journal of Materials Science, v. 49, p. 2864-2674, Jan. 2014.

KIM C.; PARK S.; CHO J.; LEE D.; PARK T.; LEE W.; YANG K. **Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 35, p. 928-933, Ago. 2004.

KOTZ, R.; CARLEN, M. **Principles and applications of electrochemical capacitors**. Electrochimica Acta, v. 45, p. 2483-2498, Dez. 1999.

NATARAJ, S.K.; YANG, K.S.; AMINABHAVI, T.M. **Polyacrylonitrile-based- nanofibers-A state-of-the-art review**. Progress in Polymer Science, v. 37, p. 487-513, Jul. 2011.