



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

RECICLAGEM POR PIROLISE DE PRE-IMPREGNADOS (PREPREGS) DE RESINA FENOLICA/FIBRA DE CARBONO E INCORPORAÇÃO DE POLIPIRROL PARA ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)**

Gilcele Cabral Florentino (FATEC – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: florentino.gilcele@fatec.sp.gov.br

Jorge Tadao Matsushima (FATEC – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Orientador)
E-mail: jorge.matsushima@fatec.sp.gov.br

COLABORADORES

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan (CTE/LAS/INPE)

Julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao projeto PIBIC juntamente com Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), os quais permitiram o desenvolvimento do projeto, este com a estrutura física, laboratórios e equipamentos, já aquele com fornecimento da bolsa de iniciação científica a qual custeia o projeto.

Faz-se necessário agradecer também a Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SJC) à qual aluno e professor são vinculados e onde foram feitas as pirolises iniciando-se assim os estudos realizados.

Agradeço aos Prof. Dr Jorge Tadao Matsushima e Prof. Maurício Ribeiro Baldan pela orientação neste trabalho e aos colegas do LABAS que tantas vezes deram seu apoio e ajudaram na aprendizagem e manuseio de equipamentos.

RESUMO

Esta proposta de trabalho consiste em reciclar descartes de *prepregs* de resina fenólica/fibra de carbono (PL-F/FC), cujo material é muito utilizado, especificamente, em componentes de estruturas aeronáuticas e aeroespaciais que requerem elevada resistência térmica e convertê-lo em um *prepreg* carbono/fibra de carbono (P-C/FC) a partir do processo de pirólise para aplicações como eletrodos em supercapacitores, cuja característica se define a partir de uma estrutura formada por redes aleatórias tridimensionais turbostráticas de fitas com características gráficas, porosas e baixa massa específica. A FC por sua vez apresenta elevada área de superfície, elevada condutividade elétrica, boa resistência a corrosão e estabilidade, e o controle dos poros pode ser mantido mesmo após pirolise, seguindo condições estabelecidas durante a carbonização da resina. A metodologia consistiu, primeiramente, no processo de pirólise para a carbonização da resina fenólica e a formação de uma interface C/FC (porosa e condutora elétrica). Para aumento a efetividade do processo de armazenamento de energia, foi depositado polipirrol (PPi) a partir da polimerização química. O polipirrol é conhecido por aumentar a capacitância específica com a ocorrência de processos pseudocapacitivos devido a funcionalidade química e a dimensão molecular. As amostras P-C/FC e P-PPi/C/FC foram analisadas quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sua estrutura por espectroscopia de espalhamento Raman e de difração de raios X. Os processos eletroquímicos que determinam a capacitância atrelada aos supercapacitores foram caracterizados por medidas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Os resultados de análise morfológica, estrutural e eletroquímica obtidos mostraram a formação de uma interface C/FC porosa, condutora, com estrutura gráfica turbostrática que determinou o aumento da área superficial. A incorporação de PPi sobre a interface P-C/FC foi fundamental para o aumento da capacitância específica, sendo limitada pela quantidade de PPi depositada. Valores de capacitância específica e densidades de energia e de potência obtidos ficaram bem próximos a aqueles de supercapacitores convencionais.

Palavras-chave: reciclagem por pirólise, prepreg de resina fenólica; fibra de carbono, polipirrol, interface C/FC, supercapacitores.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.....	17
Figura 4.1: Montagem do sistema utilizado para a polimerização química do pirrol sobre a amostra de FCP. (A) arranjo do sistema; (B) início e (C) durante o processo de polimerização.....	21
Figura 4.2: Célula eletroquímica de 3 eletrodos e a disposição dos eletrodos auxiliares, referência e de trabalho.....	23
Figura 5.1: Imagem MEV-FEG para a FCP com ampliação (A) 5000x e (B) 40000x.....	25
Figura 5.2.: Espectros Raman das amostras de FC e FCP.....	26
Figura 5.3: (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ a 5 mV s^{-1} para FCP e PPI/FCP em diferentes tempos de polimerização e (B) FCP e PPI/FCP 30.....	27
Figura 5.4: Imagens MEV das amostras PL-F/FC e P-C/FC.....	28
Figura 5.5: Difractogramas de raios X para a PL-F/FC e PC-F/FC.....	29
Figura 5.6: Espectros Raman da amostra P-C/FC e P-Ppi/C/FC obtidos em diferentes tempos de polimerização.....	30
Figura 5.7: Perfis voltamétricos das amostras (A) P-C/FC e (B) P-Ppi/C/FC obtidas para diferentes tempos de polimerização. Velocidade de varredura a 10 mV s^{-1}	32
Figura 5.8: Perfis voltamétricos das amostras (A) P-Ppi/C/FC10, (B) P-Ppi/C/FC20, (C) P-Ppi/C/FC30 e (D) P-Ppi/C/FC40.....	34
Figura 5.9: Curva potenciométrica do P-C/FC obtida em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 com aplicação de 1 mA de corrente.....	35

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
FC	Fibra de Carbono
PL-F/FC	Prepreg laminado resina fenólica/fibra de carbono
P-C/FC	Prepreg carbonizado carbono/fibra de carbono
P-PPi/C/FC	Prepreg polipirrol/carbono/fibra de carbono
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FEG-SEM	Field Emission Gun – Scanning Electronic Microscopy
FATEC-SJC	Faculdade de Tecnologia de São Paulo – São José dos Campos

Sumário

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	v
1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	9
2.1. Objetivos Específicos.....	9
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
3.1. Compósitos estruturais poliméricos reforçados com fibras de carbono .	10
3.2. Aplicações dos compósitos estruturais poliméricos no setor aeronáutico e aeroespacial	10
3.3. Reciclagem de compósitos estruturais poliméricos	13
3.4. Polímeros condutores.....	15
3.4.1. Polipirrol	17
4. EXPERIMENTAL.....	19
4.1. Fibras de carbono pirolisadas (FCP) a partir de <i>prepregs</i> laminados de resina epóxi e fibra de carbono (PL-E/FC).....	19
4.2. Processo de Laminação e carbonização do <i>prepreg</i> de resina fenólica e fibra de carbono (PL-F/FC).....	19
4.3. Polimerização química do PPI sobre P-C/FC	20
4.4. Caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica das amostras Ppi-FCP.	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1. Análise morfológica, estrutural e eletroquímica das amostras Ppi-FCP aplicadas como eletrodo de supercapacitores.....	25
5.2. Análise morfológica, estrutural e eletroquímica das amostras P-C/FC e P-Ppi/C/FC.....	27
6. CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

A reciclagem de descartes a exemplo de compósito estruturais poliméricos reforçados com fibra de carbono na sua forma de um pré-impregnado (*prepreg*) e aplicados em tecnologias aeronáuticas e aeroespaciais tem atraído grande interesse da comunidade científica e acadêmica devido ao fato de reaproveitar as fibras de carbono que trata-se de um componente de elevado valor econômico, além de apresentar propriedades desejáveis para aplicação em supercapacitores, como área superficial para o carregamento-descarregamento da dupla-camada elétrica e a característica flexível que possibilita a montagem de dispositivos mais leves que, hoje, é uma necessidade dentro da tecnologia de supercapacitores. Atualmente, a reciclagem de compósitos estruturais poliméricos com fibra de carbono tem recebido grande atenção devido a sua durabilidade e a sua necessidade de reaproveitar os descartes de processos fabris que tem sido controlada por normas legislativas ambientais cada vez mais rigorosas.

Recentes estudos têm demonstrado o aumento significativo da capacitância específica total através da incorporação de polímeros condutores, em especial, o polipirrol. Esse aumento tem sido atribuído ao efeito sinérgico relacionado a possíveis processos pseudocapacitivos, cujo resultado é decorrente do processo de polimerização que pode ocorrer de forma orientada sobre um determinado substrato, tornando-a, particularmente, um material atrativo para o aumento do desempenho da capacitância.

Nesse contexto, o presente trabalho tem utilizado os descartes de *prepregs* de resina fenólica/ fibra de carbono (PL-F/FC) convertendo em compósito carbono/fibra de carbono (P-C/FC), através do processo de pirolise. Incorporando o polipirrol (PPi) nesse P-C/FC resultante por meio de polimerização química do pirrol (Pi) permite melhorar suas características intrínsecas através do sinergismo da interface estudada.

Os compósitos binários foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de

difração de raios X (DRX). As amostras PL-F/FC, P-C/FC e P-PPi/C/FC foram avaliados quanto ao seu potencial de armazenamento de energia e caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica para analisar os processos eletroquímicos e curvas de carga/descarga para obter a capacidade de armazenamento e liberação de carga.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

De forma geral o intuito deste trabalho é realizar uma destinação mais nobre para os compósitos poliméricos estruturais reforçados com fibras de carbono, oriundas do setor aeronáutico, aplicando as fibras de carbono como eletrodos de supercapacitores.

2.1. Objetivos Específicos

- Converter descartes de PL-F/FC em compósitos P-C/FC por processo térmico de pirólise para aplicações como eletrodos em supercapacitores;
- Incorporar o PPI sobre P-C/FC visando analisar o papel do sinergismo das interfaces estudadas, com a otimização das arquiteturas fabricadas e a utilização da proporção ideal dos materiais constituintes, para a obtenção de interfaces com elevada capacidade elétrica específica e baixa resistência elétrica, com estabilidade química e com melhor desempenho energético.
- Caracterizar os PL-F/FC P-C/FC e P-PPI/C/FC obtidos em diferentes tempos de polimerização quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura e estruturalmente por técnicas de Espectroscopia RAMAN e Difração de Raios-X.
- Avaliar o processo de dupla camada elétrica, a capacidade de armazenamento de energia, o ciclo de carga/descarga, a densidade de potência e de energia do P-C/FC e dos P-PPI/C/FC obtidos em diferentes tempos de polimerização.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Compósitos estruturais poliméricos reforçados com fibras de carbono

Segundo Pardini e Levi Neto (2006), com o advento dos compósitos estruturais houve inúmeras conquistas tecnológicas recentes com aplicações relevantes, especialmente nas áreas aeronáutica e aeroespacial. O fato de combinar diferentes materiais, em especial, poliméricos e fibrosos com diferentes composições e fibras com diferentes formas e geometria permite obter materiais com propriedades superiores a aquelas apresentadas pelos seus constituintes isoladamente. Para o setor aeronáutico e aeroespacial, esta combinação tem permitido a conformação de materiais resistentes (mecânica, elétrica e química) e leves que são características inerentes dos compósitos estruturais poliméricos.

3.2. Aplicações dos compósitos estruturais poliméricos no setor aeronáutico e aeroespacial

Segundo Rezende e Botelho (2000) após décadas de uso restrito em alguns setores da indústria, como na área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas, os compósitos poliméricos estruturais, também denominados avançados, têm ampliado a sua utilização em diferentes setores da indústria moderna, com um crescimento de uso de 5 % ao ano. Atualmente, a utilização de estruturas de alto desempenho e com baixo peso tem sido feita nas indústrias automotiva, esportiva, de construção civil, entre outros condutores.

A partir da década de 60, materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos definitivamente na indústria aeroespacial. Os desenvolvimentos de fibras de carbono trouxeram ao projetista a oportunidade de versatilizar os projetos estruturais, atendendo as necessidades de desempenho em voo de aeronaves e veículos de reentrada. Simultaneamente, os compósitos carbono/carbono (compósitos de Carbono Reforçados com Fibras de Carbono-CRFC) foram desenvolvidos e submetidos a severas condições térmicas e de erosão, em cones dianteiros de foguetes, em partes externas de veículos

submetidos à reentrada na atmosfera terrestre e em aviões supersônicos. Esses avanços dos compósitos criaram uma gama de estruturas com alto desempenho e com baixo peso, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos, como na área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas.

Os revestimentos de aeronaves também foram aperfeiçoados, para minimizar os efeitos de corrosão, erosão e sinais de infravermelho. Outros foram pesquisados visando a confecção de paraquedas e a construção de artefatos mais resistentes a fluidos hidráulicos (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Com o advento da corrida espacial novos desenvolvimentos foram feitos na área de compósitos carbono/carbono, com maior resistência à oxidação, garantindo o seu uso em gargantas de tubeiras de foguetes impulsionados à base de propelente sólido e cones de exaustão de aeronaves.

Atualmente, a utilização de *prepregs* (tecido ou cabo de reforço contínuo, impregnado com resina no estágio B) na manufatura de artefatos em compósitos estruturais está distribuída, ao nível mundial, nos seguintes ramos da indústria: aeronáutico comercial 60%, defesa e espaço 20%, recreativo 10% e indústrias em geral 10%. Com relação às matrizes poliméricas utilizadas na impregnação dos reforços, 40% são do tipo epóxi, 20% relativas a sistemas para uso em mais altas temperaturas, em relação à fenólica, tipos bismaleimidas e alguns termoplásticos e 40 % demais tipos de resinas.

Neste contexto, o Brasil tem ampliado a sua experiência de inovação na aplicação dos compósitos estruturais, principalmente, no setor aeronáutico, utilizando este tipo de material em componentes externos e internos de aviões (cerca de 20% da área de uma aeronave) e helicópteros e, em menor escala, na estrutura de foguetes. Em apoio, principalmente, aos trabalhos em andamento no Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial e à indústria aeronáutica nacional e suas ramificações, trabalhos de pesquisa e desenvolvimento têm sido realizados na Divisão de Materiais, enfocando o uso de diferentes matrizes poliméricas, otimização de processos e melhoria de

propriedades mecânicas, principalmente pelo estudo de interfaces fibra/matriz e tratamento superficial de reforços (REZENDE; BOTELHO, 2000.).

A utilização de compósitos poliméricos avançados em partes estruturais de aeronaves cresce a cada ano, devido às excelentes propriedades mecânicas que este material confere ao componente que está sendo projetado e por permitir flexibilidade no projeto de peças complexas e com propriedades locais específicas. Hoje, a empresa americana Hexcel Corporation, fornecedora de pré-impregnados (tecido ou cabo de reforço contínuo, impregnado com resina no estágio B) homologados internacionalmente para serem utilizados na manufatura de componentes aeronáuticos estruturais, já movimentam mais de 1 bilhão de dólares, fornecendo para empresas como a Boeing, Bombardier e EMBRAER.

O crescente uso de polímeros reforçados com fibras de carbono no setor aeronáutico deve-se, principalmente, ao constante desafio que esta indústria possui na obtenção de componentes que exibam os maiores valores de resistência mecânica e de rigidez específicas entre os materiais disponíveis. A substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais, por exemplo, permite uma redução de peso de 20 a 30%, além de 25% na redução do custo final de obtenção das peças (REZENDE; BOTELHO, 2000.).

Apesar do CRFC ser susceptível à oxidação a temperaturas superiores a 500°C, este fator torna-se menos relevante quando a aplicação do compósito for por um curto período de duração, como nos casos de gargantas de tubeiras de foguetes à base de propelente sólido ou componentes com a função de proteção térmica, como em mísseis e veículos de reentrada. Ainda no campo aeroespacial, os CRFC estão sendo utilizados em bordas de ataques de aeronaves supersônicas e do ônibus espacial (*Space Shuttle*) da NASA, componentes estes que chegam a atingir temperaturas de até 1500 °C, devido ao atrito com a atmosfera e, em sistemas de freios de aeronaves supersônicas militares e civis (como o Concorde), devido à sua baixa taxa de desgaste com a temperatura, aos bons coeficientes de atrito e de calor específico, que proporcionam um atrito brando durante o período de frenagem. O potencial de frenagem do compósito

carbono/carbono é cerca de quatro a cinco vezes superior aos sistemas convencionais (metálicos) aumentando, assim, a segurança da aeronave. Este sistema oferece, ainda, uma economia de peso, comparado com os convencionais (REZENDE; BOTELHO, 2000.).

O processamento do CRFC tem como fase intermediária a obtenção de compósitos fenólico/fibra de carbono. Estes compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, além de serem materiais precursores dos CRFC, têm encontrado aplicações termo estruturais como proteção térmica de foguetes. Na tecnologia de propulsão de foguetes que usam combustíveis sólidos, os compósitos fenólico/fibra de carbono têm papel fundamental como o suporte da garganta de tubeira em CRFC, protetor térmico na região de saída dos gases de queima do propelente e nas regiões anterior e posterior à garganta (REZENDE; BOTELHO, 2000).

3.3. Reciclagem de compósitos estruturais poliméricos

Uma propriedade peculiar dos compósitos estruturais poliméricos é a durabilidade destacada pela composição definida pelos seus componentes matriz e reforço. As principais matrizes poliméricas, inclusive a fenólica, se caracterizam por uma estrutura reticulada formada por ligações cruzadas que definem uma forte coesão sem perdê-la mesmo quando submetidas a esforços mecânicos, a altas temperaturas e à ambientes severos. Já os reforços fibrosos, nos quais inclui-se as fibras de carbono se caracterizam por apresentarem elevados módulos de elasticidade e de resistência que com a aglutinação e proteção pela matriz polimérica tornam-se os compósitos estruturalmente fortes e estáveis por longos tempos com diferentes esforços submetidos.

Frente a durabilidade dos compósitos estruturais, tem-se o grande problema quanto ao fim de sua vida útil e as grandes quantidades de resíduos que são produzidos em processos fabris e que precisam ser descartados e dar um destino correto final. O uso de aterros sanitários e a incineração são dois métodos comumente usados para este fim, mas que tem sido pressionado por legislações ambientais vigorosas, impondo as indústrias adotar maneiras de

reciclar e reutilizar, para uma maior economia na exploração de recursos naturais, além do alto valor econômico agregado dos materiais envolvidos.

Existem várias maneiras utilizadas para reciclar os compósitos estruturais, podendo ser do tipo mecânico, térmico e energético (PICKERING, 2006; MOLNAR, 1995; BRANDRUP et al., 1996). A reciclagem mecânica resulta em produtos fibrosos e enchimentos em pó, aplicados como cargas em materiais sem responsabilidades estruturais (MOLNAR, 1996). A reciclagem termoquímica constitui pelo uso de calor ou tratamento químico visando transformar os resíduos em oligômeros ou hidrocarbonetos ou então, degradar termicamente a matriz polimérica, contudo, preservando a integridade das fibras dos materiais compósitos (PICKERING, 2006). A reciclagem energética é a reciclagem que consiste em transformar resíduos em energia térmica ou elétrica (BRANDRUP et al., 1996)

Nas reciclagens termoquímicas, três tipos são utilizados para obtenção das fibras, degradando assim totalmente a resina presente dos materiais reciclados, são eles: pirólise, leito fluidizado e solvólise. A pirólise é o processo termoquímico de decomposição de moléculas orgânicas em atmosfera inerte e temperatura controlada. Leito fluidizado é o processo térmico que consiste na combustão da matriz polimérica num fluxo quente e rico em oxigênio. Já a solvólise é o método químico para reciclar compósitos reforçados com fibras, baseado num meio reativo de álcool benzílico e fluídos supercríticos encontrados na literatura (BRANDRUP et al., 1996)

Dentre os processos de reciclagem termoquímica, o processo térmico por pirólise tem sido utilizado para esta finalidade, porém, somente as fibras de carbono são recuperadas, uma vez que a resina polimérica é degradada devido a sua estrutura química complexa, o que não permite a sua fusão (OLIVEUX; DANDY; LEEKE, 2015).

As fibras de carbono, mesmo sendo recuperada, perdem suas propriedades mecânicas quando submetida a processos térmicos, o que inviabiliza sua aplicação como material primário em processamento de compósitos de

desempenho estrutural (OLIVEUX; DANDY; LEEKE, 2015). Porém, as fibras de carbono recuperadas podem apresentar uma característica bastante interessante, se o processo térmico for realizado em condições experimentais bem controladas, especialmente, em atmosfera isenta de oxigênio. A permanência de carbono residual sobre as fibras de carbono em função destas condições, pode resultar em uma interface bastante interessante para aplicações em sistemas de armazenamento de energia. Estruturas carbonosas são conhecidas por apresentar elevada área superficial, o que justifica sua aplicação como uma fase para o armazenamento de energia devida a sua capacitância específica, enquanto as fibras de carbono nesta interface determinarão boa resistência mecânica, boa condutividade elétrica, boa resistência a corrosão, estabilidade em alta temperatura e baixa massa específica.

3.4. Polímeros condutores

Os polímeros condutores representam uma classe de materiais de grande interesse científico e tecnológico dos “metais sintéticos”, devido ao fato de possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, alto nível de dopagem e rápida reversibilidade eletroquímica condutores (ALMEIDA; FERREIRA, 2013). Sua principal característica que está atrelada a capacidade de conduzir eletricidade se deve a sua estrutura polimérica.

Polímeros condutores possuem sua cadeia principal ligações alternadas simples e duplas. Esse tipo de cadeia agregada contendo ligações simples e duplas, traz outra característica, ligações conhecidas como sigma e ligações pi. A pi sendo considerada mais fraca por conter elétrons menos localizados, mas isso lhe confere maior mobilidade comparados a rede sigma, pois sua formação consiste num orbital estendido. Acredita-se que esse tipo de estrutura lhe dá as características condutoras. Entretanto para que haja condutividade esses elétrons precisam se movimentar, removidos pelo processo de dopagem para que haja condução ou adicionados para que haja formação de vacâncias (semicondutores), onde o elétron se mova para a vacância deixando seu espaço


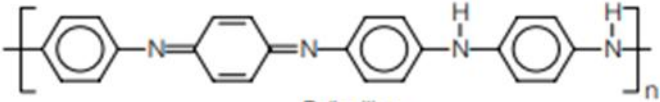
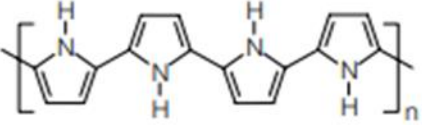
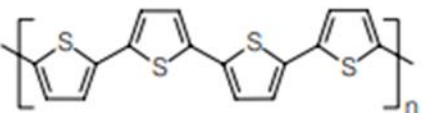
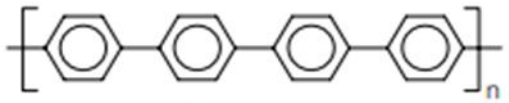
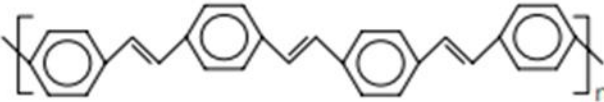
para ser ocupado por outro elétron mais próximo; o movimento por ambos os processos dá origem a condução elétrica nos polímeros conjugados, que estando em seu estado dopado ou condutor são chamados polímeros condutores (MAXWELL, 2014). Suas propriedades se definem em função de variações de estímulos externos tais como físicos ou químicos fazendo com que sejam sensíveis as alterações de temperatura, humidade, vapores orgânicos e inorgânicos, e ainda manter suas propriedades de ordem mecânica, óptica e magnética que são propriedades análogas dos metais classificando-os como metais sintéticos (FAEZ et al., 2000)

Através do processo de dopagem, que consiste na redução ou adição de elétrons por agentes externos: ácidos, moléculas dopantes, esses polímeros podem passar de materiais isolantes a condutores, entrando assim num processo físico-químico em suas estruturas, ocasionando um fluxo de cargas elétricas livres condutoras de eletricidade. Esse fluxo pode ser monitorado, pois conforme o tipo, a massa ponderal e a quantidade de dopante, o polímero condutor adquire qualidades diferentes, desde a propriedades eletrônicas (destaque a condutividade), propriedades crômicas e propriedades óticas (MUNDO EDUCAÇÃO, 2019).

Outro comportamento avaliado é sua variação de condutividade com frequência das ondas incidentes, onde tendo conhecimentos específicos em algumas de suas características físicas, como permissividade e permeabilidade magnética, podem ser utilizadas como absorvedores de radiação (SILVA, 2015).

Os polímeros mais utilizados estão em evidência na Tabela 1, entretanto mesmo sendo os mais condutores cada qual apresenta sua particularidade que será decisiva em sua utilização dependendo da aplicação desejada. Dentre os que se encontram tabelados, destaca-se o polipirrol (PPI).

Figura 3.1 - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Rocha-Filho (2000).

3.4.1. Polipirrol

Como já evidenciado anteriormente, os polímeros condutores representam uma classe de materiais de grande interesse científico e tecnológico dos “metais sintéticos”, devido ao fato de possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, alto nível de dopagem e rápida reversibilidade eletroquímica (ROCHA-FILHO, 2000)

Atualmente, o aumento da demanda por dispositivos de geração e armazenamento de energia tem despertado o interesse no desenvolvimento de novos materiais baseados em polímeros condutores, devido a sua elevada capacidade específica associada aos processos pseudocapacitivos redox.

Entre os diversos polímeros condutores estudados, as propriedades condutoras do polipirrol (PPI) são as que têm despertado um grande interesse da comunidade científica, principalmente em relação à sua estabilidade em diferentes condições de uso. Talvez, esse interesse tenha se manifestado em função da sua facilidade de preparação que pode alcançada tanto por rota de polimerização química quanto eletroquímica.

É também, a partir da rota de polimerização empregada que se pode determinar suas propriedades capacitivas superiores. O PPI preparado por rota de polimerização eletroquímica do pirrol tem sido o método de síntese para a obtenção de filmes com elevada condutividade elétrica, porém sua morfologia típica *cauliflower* formada a partir deste método e, estruturalmente densa, pode bloquear a difusão de íons a partir da superfície para o interior do filme e, desta forma, diminuir a capacitância específica (WANG et al., 2013). Por outro lado, PPI com elevada área de superfície pode ser facilmente produzido na forma em pó por rota de polimerização química do pirrol, mas a necessidade do uso de uma matriz polimérica para misturar e aglutinar as partículas de PPI pode impedir o transporte eletrônico e iônico e levar ao aumento da resistência interna (FAEZ, et al., 2000). Portanto, hoje, o maior desafio para a síntese do PPI aplicado como material de eletrodo para capacitores eletroquímicos é melhorar sua característica porosa sem perder consideravelmente sua condutividade elétrica.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Fibras de carbono pirolisadas (FCP) a partir de *prepregs* laminados de resina epóxi e fibra de carbono (PL-E/FC)

Descartes de PL-E/FC foram utilizados para a obtenção das fibras de carbono a partir do processo de separação realizado por pirólise, cujo processo consistiu na carbonização do material a 500°C por 4 horas sob a atmosfera controlada de argônio, cuja temperatura e tempo já haviam sido otimizados em estudos prévios por análise termogravimétrica.

As amostras de fibras de carbono pirolisadas (FCP) foram cortadas e fixadas em um porta amostra de 3 cm², mergulhadas em acetona por 45 minutos, mantidas em banho de ultra-som marca Sanders a frequência de 40KHz e banhadas em água deionizada em abundância para retirada de qualquer resíduo. Todo o processo realizado tem por finalidade a remoção de contaminantes orgânicos na superfície, originados da manipulação da amostra. Para a finalização do processo, as amostras FCP foram secadas em estufa por 24 horas a 70°C.

4.2. Processo de Laminação e carbonização do *prepreg* de resina fenólica e fibra de carbono (PL-F/FC)

Os descartes referentes ao PL-F/FC foram laminados com a proposta de se avaliar a interface após a pirólise e comparar com aqueles resultados obtidos para as FCP. É importante ressaltar que as FCP obtidas a partir da pirólise do PL-E/FC resultam em um material isenta de resíduos de carbonização.

Para o processo de laminação do PL-F/FC foram cortadas três amostras da fibra de carbono na dimensão de 10 cm x 10 cm e para a laminação utilizou-se um molde de alumínio. Este passou por processo de limpeza com esponja de aço e limpa com solução de acetona para retirada de possíveis impurezas. Com o molde totalmente limpo aplicou-se três camadas de poli acetato de vinila como agente desmoldante.

Sobre a bancada utilizou-se um envelope de plástico onde se introduziu a fibra de carbono e acrescentou a resina fenólica, fechando o plástico utilizou-se uma espátula para espalhar de forma manual a resina fenólica sobre toda a extensão da fibra de carbono impregnando-a totalmente. Esse processo se repetiu nas três amostras de fibra de carbono.

Sobre o molde colocou-se uma camada de plástico desmoldante, em seguida as três amostras de fibra de carbono foram retiradas do envelope plástico e transferidos para o molde sobrepondo-se um sobre o outro, em seguida acrescentou-se novamente uma nova camada de plástico desmoldante e finalizando fechou-se o molde prensando as fibras de carbono.

Esse molde foi levado a Estufa a Vácuo Analógica para Secagem Sterilifer, modelo SX 1.3 AS. Em temperatura de 180°C (358 F°), por 2 horas, em seguida desligou-se a estufa e manteve a amostra por 24 horas, obtendo-se o PL-F/FC.

O PL-F/FC foi cortado para ser inserido em um porta amostra de 3 cm², e foram mergulhadas em solução de acetona por 45 minutos em sonificação de banho indireto em ultrassom da marca Sanders a frequência de 40KHz. Em seguida foram banhadas em água deionizada em abundância para retirada de qualquer resíduo, esta etapa tem por finalidade a remoção de contaminantes orgânicos na superfície, originados da manipulação da amostra. Em seguida foram levadas a estufa por 24 horas a 70°C.

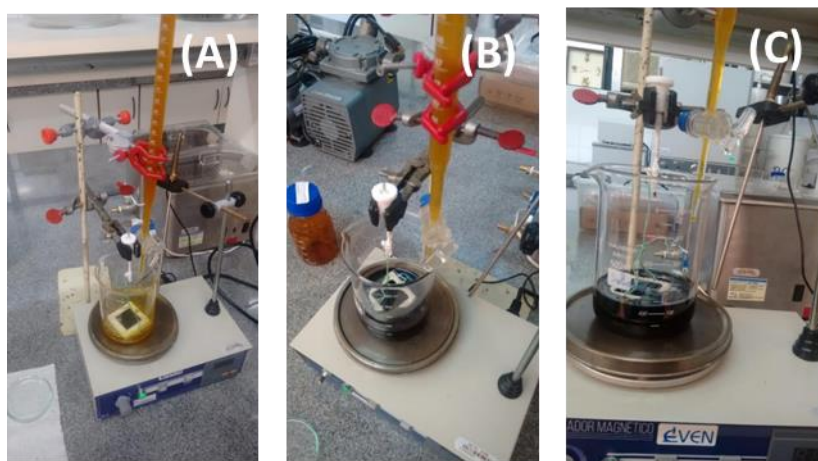
Quanto carbonização realizou-se a termoquímica, para esta a amostra foi inserida no forno tubular em atmosfera inerte com rampa de aquecimento de 5°C por minuto até atingir o patamar de 900°C onde permaneceu por 2 horas e depois resfriou-se naturalmente, obtendo-se desta forma o P-C/FC.

4.3. Polimerização química do PPI sobre P-C/FC

Para a síntese do Ppi foram utilizados como reagentes, cloreto de ferro III (FeCl₃) e pirrol (Pi) de elevado grau de pureza. O pirrol foi submetido a um processo de destilação fracionada para a sua purificação.

A polimerização química do PPI foi realizada misturando-se as soluções aquosas contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Pi}$. O sistema montado para o processo de mistura está ilustrado nas Figuras 4.1 (A), 4.1 (B) e 4.1 (C). Na Figura 4.1 (A) pode ser visualizada a montagem do sistema reacional que se utilizou um agitador, um porta amostra com a fixação da FCP, um béquer para realizar a mistura reacional e uma bureta contendo o FeCl_3 fixada a um suporte universal. Na Figura 4.1 (B) é ilustrada a imagem que mostra o início da reação com a adição do FeCl_3 a 50 mL de Pi que foi adicionado no béquer. O aspecto do PPI formado durante o processo de polimerização pode ser observado na Figura 4.1 (C). O processo de mistura ocorreu sob agitação magnética com a finalidade de homogeneização e uniformização do processo de síntese. Após o término da mistura, o processo de polimerização do Pi foi realizado em diferentes tempos de polimerização e mantido em agitação constante até o final do processo. As amostras P-PPi/C/FC obtidas em diferentes tempos de polimerização (10, 20, 30 e 40 min) foram denotadas por P-PPi/C/FC 10, P-PPi/C/FC 20, P-PPi/C/FC 30 e P-PPi/C/FC 40, respectivamente. As amostras Ppi-FCP foram lavadas abundantemente em água deionizada e mantida em uma estufa a 50C° por 24 horas para secagem completa da amostra.

Figura 4.1: Montagem do sistema utilizado para a polimerização química do pirrol sobre a amostra de FCP. (A) arranjo do sistema; (B) início e (C) durante o processo de polimerização.



Fonte: elaborada pelo autor

4.4. Caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica das amostras Ppi-FCP.

O aspecto morfológico analisado quanto a uniformidade, forma e textura da FCP, PL-F/FC, P-C/FC e P-PPI/C/FC obtido em diferentes tempos foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) usando um microscópio modelo SEM-FEG FEI Quanta auxiliado pelo software VegaTCx64.

As amostras FCP, P-C/FC e P-PPI/C/FC foram caracterizadas estruturalmente por espectroscopia de espalhamento RAMAN e de difração de raios X (DRX). As medidas de espalhamento Raman foram feitas para obter informações sobre o grau de desordem estrutural. Os espectros Raman foram registrados com um instrumento modelo Horiba Scientific com resolução espectral analítica LabRAM HR Evolution High. As análises de DRX foram realizadas para analisar a cristalinidade estrutural e utilizou-se um difractômetro PANalytical X`PertPro.

A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica para obter dados qualitativos a respeito dos processos de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica e das reações redox pseudocapacitivas. As medidas foram realizadas usando uma célula de vidro constituída por três eletrodos acoplada a um equipamento potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N com interface a um software NOVA de aquisição de dados. A montagem da célula eletroquímica é mostrada na Figura 4.2. Um sistema Ag/AgCl saturado em KCl foi utilizado como eletrodo de referência. Duas placas de Pt dispostas paralelamente ao eletrodo de trabalho foram utilizadas como eletrodos auxiliares e amostras de FCP e Ppi/FCP suportadas em uma base de teflon foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em uma solução 2,0 mol L⁻¹ de H₃PO₄ em diferentes velocidades de varredura.

Figura 4.2: Célula eletroquímica de 3 eletrodos e a disposição dos eletrodos auxiliares, referência e de trabalho.



Fonte: elaborada pelo autor

As curvas galvanostáticas de carga e descarga foram obtidas usando a célula eletroquímica de 3 eletrodos, conforme pode ser visualizado na Figura 4.2, para analisar a capacidade de carga específica, a densidade de potência e a ciclabilidade dos eletrodos. As medidas galvanostáticas foram realizadas aplicando-se diferentes correntes (1, 2 e 3 e 5 mA) em uma janela de potencial de 0,0 V a 1,0 V. As curvas de carga e descarga foram utilizadas para o cálculo da capacitância específica de acordo com Eq. 1.

$$C_{esp} = \frac{i\Delta t}{\Delta V m} \quad \text{Eq. 1}$$

onde C_{esp} é a capacidade específica ($F g^{-1}$), i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação do tempo (s), ΔV é a variação de potencial (V) e m é a massa dos eletrodos (g) previamente medida.

As curvas de carga e descarga foram também utilizadas para o cálculo da eficiência coulômbica (η), que é um dos parâmetros para avaliar a reversibilidade dos processos de carga e descarga dos eletrodos, como mostra a Eq. 2.

$$\alpha = \frac{t_D}{t_C} 100\% \quad \text{Eq. 2}$$

onde t_D é o tempo de descarga e o t_C é o tempo de carga.

A partir da capacidade específica do material (C) e da faixa de potencial durante a descarga da célula, foi calculada a energia específica (W) em unidades de watt hora/quilograma de material ativo e também a potência específica (P) em watt/quilograma de material ativo, utilizando-se as Eqs. 3 e 4.

$$W = \frac{1}{2} C_{esp} (E_D)^2 \quad \text{Eq. 3}$$

onde E_D é o potencial de descarga e

$$P = \frac{W}{t_D} \quad \text{Eq. 4}$$

onde t_D é a tempo de descarga.

A pirólise foi realizada no forno a temperatura de 180°C, durante 2 horas em atmosfera controlada, processo executado na INPE-SJC.

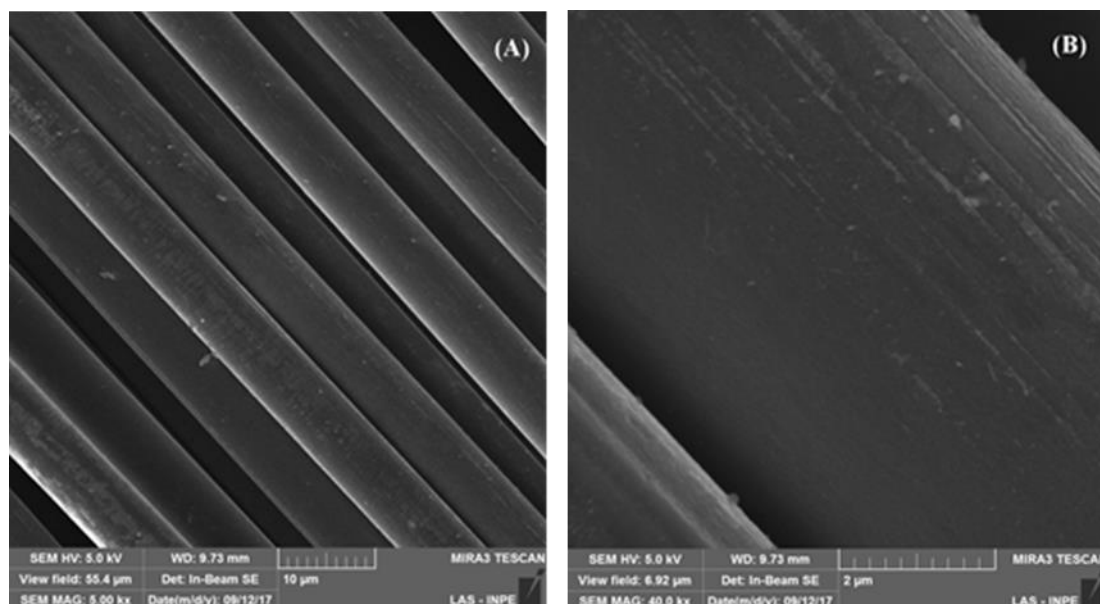
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados dividindo-se os estudos realizados em:

5.1. Análise morfológica, estrutural e eletroquímica das amostras Ppi-FCP aplicadas como eletrodo de supercapacitores.

A Figura 5.1 apresenta as imagens de MEV-FEG (5.000x e 40.000x) das FCP após a pirólise 500°C por 4 horas do PL-E/FC. Nas imagens de MEV obtidas com ampliação de 5000x é possível observar que o processo de pirólise foi eficiente para a degradação da resina epóxi sobre as fibras de carbono. Acredita-se que essas regiões esbranquiçadas estejam relacionadas a camada de encimagem existente sobre as FCP e que não foram degradadas com o processo de pirólise. Esses resultados evidenciam a necessidade de um controle mais adequado do ambiente reacional através uma distribuição mais uniforme do calor e do ambiente gasoso envolvido no processo.

Figura 5.1: Imagem MEV-FEG para a FCP com ampliação (A) 5000x e (B) 40000x.

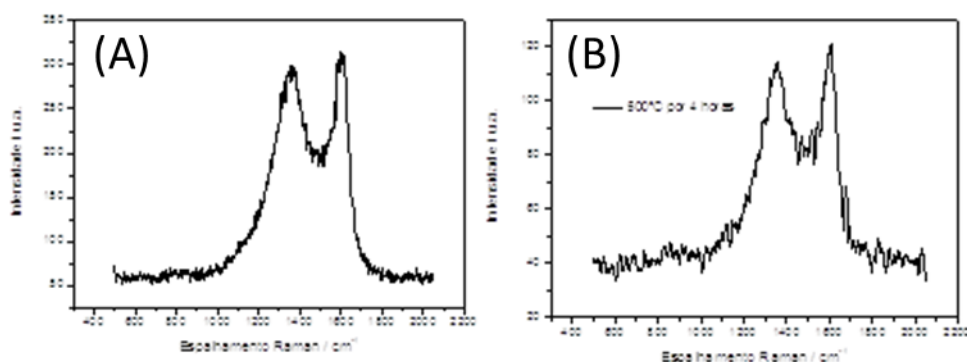


Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 5.2 são apresentados os espectros Raman das amostras de FC e FCP a 500°C por 4 horas em diferentes dias. Analisando-se os espectros Raman

verificam-se as duas bandas características de materiais carbonosos, a banda G (1578 cm^{-1}) referente à estrutura ordenada e a banda D (1345 cm^{-1}) relacionada à desordem, ambas atribuídas aos sítios sp^2 da estrutura de carbono na FCP. Em todos os espectros observa-se uma semelhança das bandas D e G. Essa semelhança confirma que o processo de pirólise foi eficiente ocorrendo a remoção efetiva da resina fenólica sobre as fibras de carbono e não as alterando estruturalmente.

Figura 5.2.: Espectros Raman das amostras de FC e FCP.

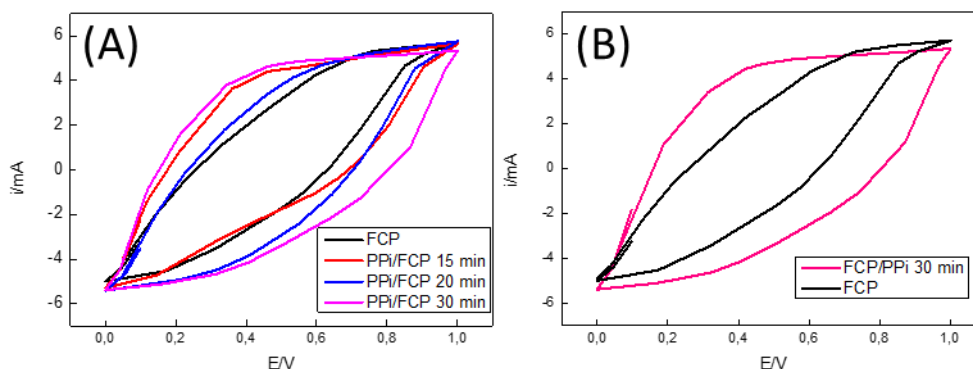


Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 5.3.(A) traz os voltamogramas cíclicos para as amostras de FCP e compósitos PPI/FCP obtidos em diferentes tempos de polimerização usando uma solução $2,0\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_4$ a uma velocidade de 5 mV s^{-1} . Na faixa de potencial estudada, verifica-se um comportamento eletroquímico simétrico para a FCP, mas com comportamento resistivo da interface devido o caráter isolante do resíduo não eliminado no processo de carbonização do material original. Com a deposição do PPI esse comportamento resistivo é diminuído com a incorporação de partículas poliméricas com características condutoras. Com a polimerização ocorrida em 30 min (PPI/FCP30) verifica-se um comportamento eletroquímico quase reversível e com formato quase retangular característico de um processo de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica. Processos pseudocapacitivos redox comumente observados em materiais com PPI não foram verificados nessas condições de análise. Desta forma é conclusivo que melhorou o processo de carregamento/descarregamento com a deposição do PPI onde nesta interface a FCP atuou somente como um substrato

coletor de corrente sem contribuir diretamente no processo capacitivo. Isso pode ser verificado visualizando-se a Figura 5.3 (B) que ilustra a análise comparativa do comportamento eletroquímico da FCP e da PPI/FCP polimerizada 30 min.

Figura 5.3: (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ a 5 mV s^{-1} para FCP e PPI/FCP em diferentes tempos de polimerização e (B) FCP e PPI/FCP 30.

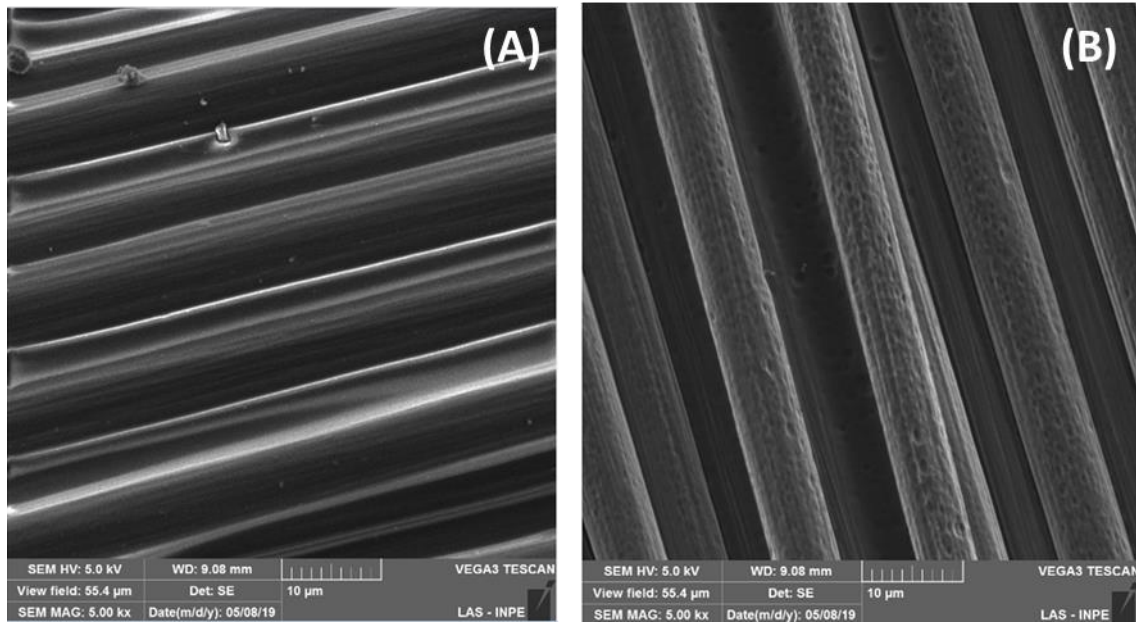


Fonte: autor (2019)

5.2. Análise morfológica, estrutural e eletroquímica das amostras P-C/FC e P-Ppi/C/FC

As imagens MEV das amostras de PL-F/FC e P-C/FC são apresentadas na Figura 5.4. Como pode ser visualizado na Figura 5.4.(A), a amostra PL-F/FC apresenta um aspecto morfológica uniforme caracterizado pelo envolvimento da resina fenólica aglutinada sobre as fibras de carbono, no qual pode ser verificado a textura lisa sem a presença de defeitos ou poros superficiais. Por outro lado, após a carbonização tendo como resultado a produção do P-C/FC é verificada na Figura 5.4.(B) uma alteração morfológica significativa, com a formação de uma estrutura porosa uniformemente distribuída em toda a extensão das fibras de carbono. De acordo com a literatura a carbonização da resina fenólica leva a formação de uma estrutura de carbono porosa apresentando um arranjo estrutural organizado característico de uma estrutura gráfica turbostrática (eCYCLE, 2015).

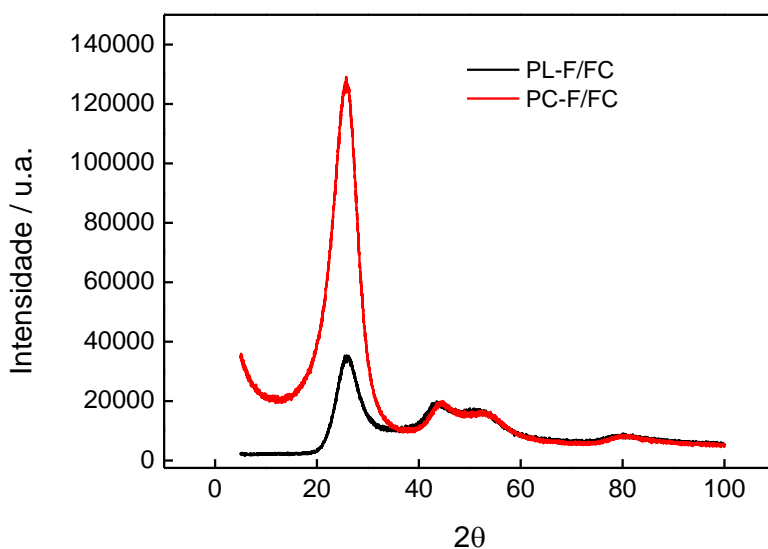
Figura 5.4: Imagens MEV das amostras PL-F/FC e P-C/FC.



Fonte: elaborada pelo autor

Análise de espectroscopia de DRX foi empregada para investigar a composição de fase e a estrutura cristalina. A Figura 5.5 ilustra os espectros DRX obtidos para o PL-F/FC e PC-F/FC. Nestes espectros podem ser visualizados dois principais picos de difração em aproximadamente 25° e 43° que são correspondentes aos planos (002) e (011) da estrutura gráfica e resultantes do espaçamento entre as camadas gráficas e do espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfica, respectivamente (YANG; ZHENG; WANG, 1998). A definição de picos difração largos, em particular àquele correspondente ao plano (002) indica que tanto a PL-F/FC como a PC-F/FC apresenta uma estrutura gráfica amorfa. A intensidade do pico correspondente ao plano (002) para o PC-F/FC é maior do que para o PL-F/FC devido a maior difração associada ao maior volume de incidência na estrutura gráfica.

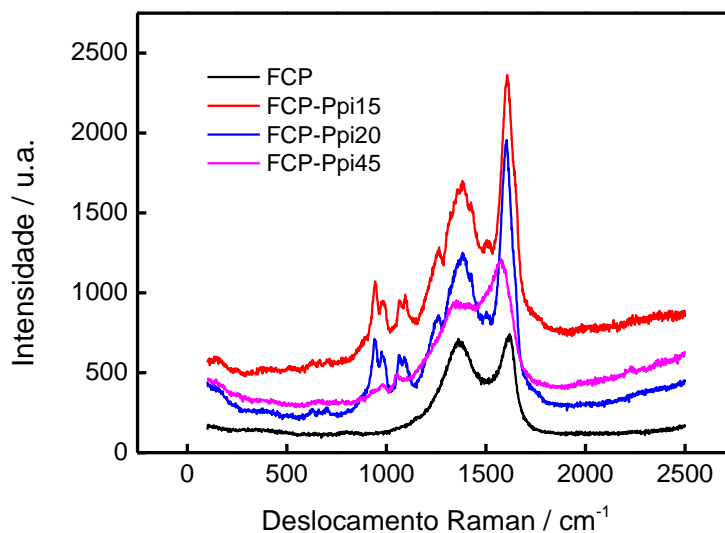
Figura 5.5: Difratogramas de raios X para a PL-F/FC e PC-F/FC.



Fonte: elaborada pelo autor

A característica estrutural do PPI polimerização sobre a P-C/FC foi acompanhada por análises de espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 5.6 são apresentados os espectros Raman das amostras P-C/FC e P-PPI/C/FC preparadas em diferentes tempos de polimerização. Analisando-se o espectro Raman da amostra P-C/FC verificam-se as duas bandas características de materiais carbonosos, a banda G (1578 cm^{-1}) referente à estrutura ordenada e a banda D (1345 cm^{-1}) relacionada à desordem, ambas atribuídas aos sítios sp^2 da estrutura de carbono na FCP. Em todos os espectros observa-se uma semelhança das bandas D e G. Essa semelhança confirma que o processo de pirólise foi eficiente ocorrendo a formação de uma estrutura de carbono com defeitos seja no espaçamento das lamelas gráficas como no espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfica como já evidenciado na análise dos difratogramas apresentados na Figura.5.5.

Figura 5.6: Espectros Raman da amostra P-C/FC e P-Ppi/C/FC obtidos em diferentes tempos de polimerização.



Fonte: elaborada pelo autor

Baseado no espectro Raman das amostras P-PPi/C/FC foram identificadas as alterações estruturais da P-C/FC com a polimerização do Pi. Essas alterações podem ser visualizadas no espectro Raman apresentado para todas amostras P-PPi/C/FC, com exceção a amostra P-PPi/C/FC40. Nesses espectros são verificados que a banda G referente à estrutura ordenada permanece inalterada com a polimerização do pirrol, porém a banda D relacionada à desordem sofre um considerável decréscimo de intensidade, devido ao fato do PPI sofrer deformações estruturais nesta mesma região espectral. Nesta ocasião, os picos próximos de 1378 cm^{-1} são característicos do estiramento C-N, enquanto aqueles próximos de 1330 cm^{-1} são referentes ao estiramento do anel pirrol. Os picos próximos de 920 cm^{-1} são atribuídos à ligação C-H fora do plano de deformação e aqueles entornos de 1040 cm^{-1} se referem à ligação C-H no plano de deformação. Na região entorno de 990 cm^{-1} , o pico correspondente se refere à deformação do anel pirrol (FURUKAWA et al., 1988; ZHONG et al., 1990).

As bandas localizadas aproximadamente em 1378 , 1250 , 1076 e 973 cm^{-1} caracterizam o PPI em sua forma oxidada (presença de pólarons e bipólarons) que determinam sua forma mais condutora para as aplicações como

supercapacitores. Isto se confirma pelo fato dessas bandas não serem observadas no espectro Raman do PPI em sua forma reduzida (FURUKAWA et al., 1988; ZHONG et al., 1990)

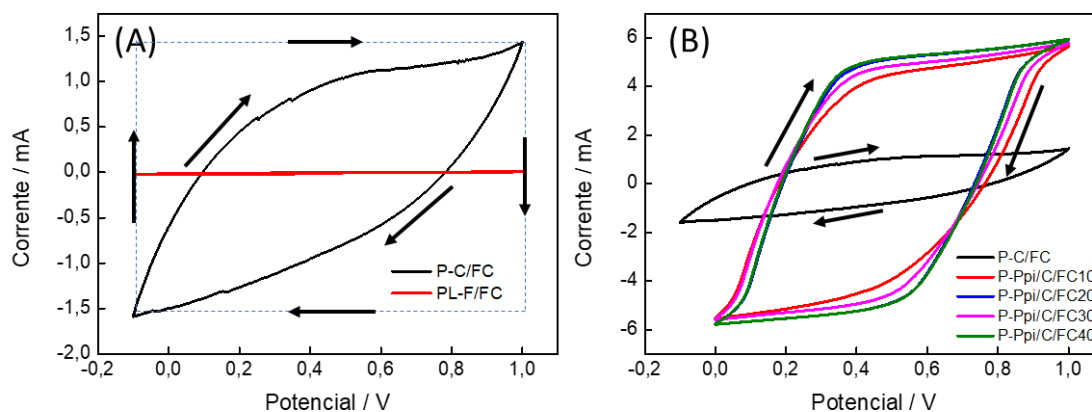
No caso da amostra sintetizada com a polimerização do pirrol na presença do OG, as bandas referentes ao PPI em sua forma oxidada não são observadas no espectro Raman, o que leva a crer a formação de um filme PPI em sua forma desprotonada, caracterizada pela banda larga localizada entorno de 1378 cm^{-1} que está sobreposta à banda D, cuja banda é característica da desordem em materiais carbonosos. A obtenção de um filme polimérico de PPI na sua forma desprotonada significa a perda de suas propriedades condutoras, o que pode interferir diretamente nas propriedades capacitivas desejadas para aplicações em supercapacitores.

Análises de voltametria cíclica das amostras PL-F/FC, P-C/FC e P-PPI/C/FC obtidas em diferentes tempos de polimerização foram feitas para investigar os processos eletroquímicos relacionados a formação da dupla-camada elétrica e a ocorrência de processos pseudocapacitivos (reações-redox). A Figura 5.7.(A) mostra os voltamogramas cíclicos das amostras PL/F/FC e P-C/FC obtidos em $2.0\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_4$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . É importante ressaltar que o perfil voltamétrico de um capacitor ideal se define pela forma retangular definido na faixa de potencial investigado, conforme pode ser visualizado pela linha tracejada interconectada no voltamograma cíclico. Essa forma não é adquirida pelas amostras estudadas, sobre a qual é observada uma inclinação da curva voltamétrica definida pela relação da corrente vs. potencial linearmente varrido. Esta inclinação é resultado da contribuição da resistividade das amostras que surge durante a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito devido a maior dificuldade difusiva dos íons até a superfície. É a partir desta inclinação e da magnitude da corrente total na faixa de potencial varrido sobre este voltamograma que se avalia a potencialidade do material como supercapacitor pelas contribuições de correntes faradaicas (reações redox) e não faradaicas (carregamento da dupla camada elétrica). Desta forma, na Figura 5.7.(A) verifica-se uma corrente total maior para a

amostra P-C/FC o que evidenciou a formação de uma estrutura de interface com maior área de superfície adquirida após a carbonização do PL-F/FC com a formação de uma estrutura carbonosa porosa e que proporcionou maior área de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, porém com a contribuição resistiva devido a estrutura pouco condutora associada com a estrutura amorfa do grafite já evidenciada na caracterização por difração de raios X.

Com a incorporação do PPI sobre a P-C/FC é nítida a contribuição da PPI nos processos de carregamento e descarregamento da dupla camada e possíveis reações redox, conforme pode ser visualizado na Figura 5.7.(B). Nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.7.(B) é visualizado uma corrente total superior para as amostras de P-PPI/C/FC obtidas em diferentes tempos de polimerização comparada com a amostra P-C/FC, o que justifica o efeito sinérgico do PPI sobre o P-C/FC com a contribuição significativa no aumento da área superficial para a ocorrência dos processos faradaicos e não-faradaicos. Porém, houve uma diminuição da janela de potencial estudada necessitando um tempo maior para a difusão iônica no interior da estrutura porosa e amorfa do carbono superficial. Outro fato a ser observado é que a quantidade de PPI supostamente depositada sobre o P-C/FC é limitante no processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, sendo que após 10 minutos de polimerização não contribuiu ao aumento da corrente total do sistema, conforme pode ser visto na Figura 5.7.(B).

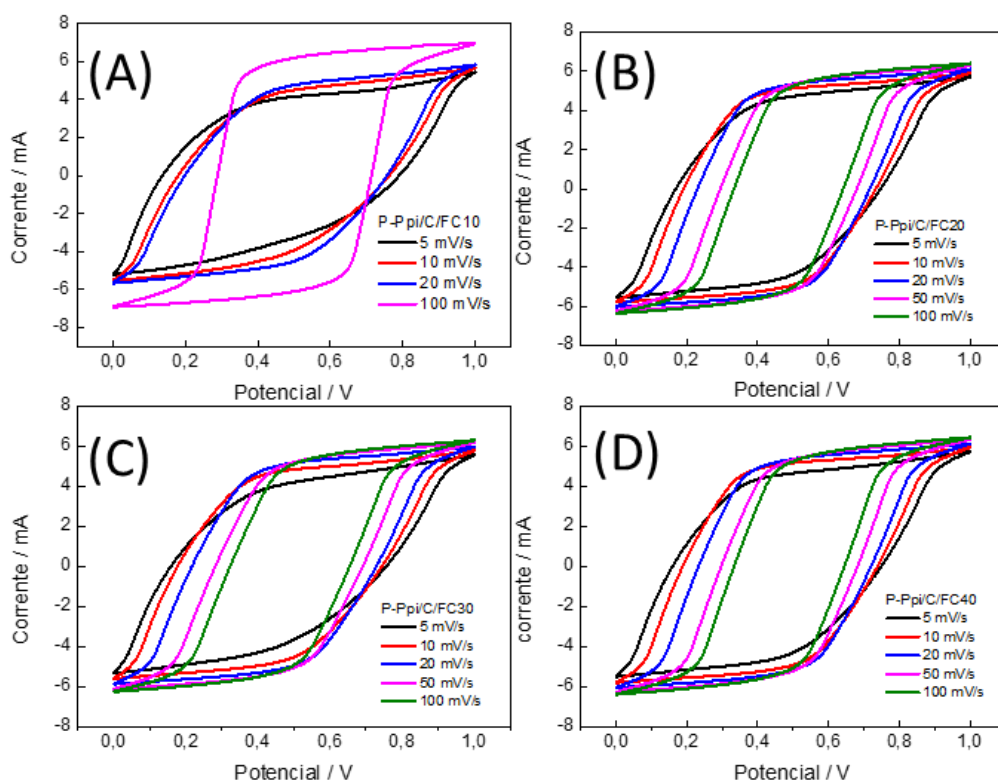
Figura 5.7: Perfis voltamétricos das amostras (A) P-C/FC e (B) P-Ppi/C/FC obtidas para diferentes tempos de polimerização. Velocidade de varredura a 10 mV s^{-1}



Fonte: elaborada pelo autor

Para se investigar o efeito difusivo, estudou-se o efeito da velocidade de varredura no processo de carregamento da dupla camada elétrica das amostras P-Ppi/C/FC obtidas em diferentes tempos de polimerização, conforme pode ser observado nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.8. Em velocidade de varreduras mais altas, verificou-se uma diminuição da faixa potencial para o carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica devido a característica porosa do material, porém a incorporação do PPI contribuiu no aumento do caráter condutor da interface eletrodo-eletrólito.

Figura 5.8: Perfis voltamétricos das amostras (A) P-Ppi/C/FC10, (B) P-Ppi/C/FC20, (C) P-Ppi/C/FC30 e (D) P-Ppi/C/FC40.

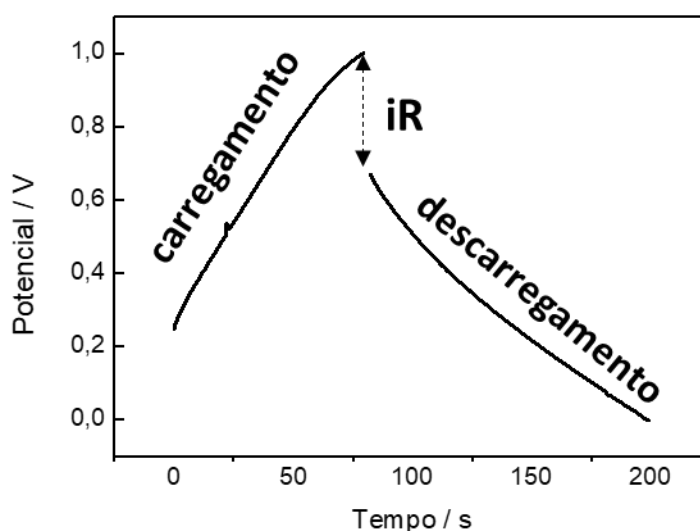


Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 5.9 traz a curva potenciométrica de carga e descarga para a amostra P-C/FC obtida em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 com a aplicação de $1,0 \text{ mA}$. O levantamento da curva de carga e descarga para a amostra PL-F/FC não foi possível de ser realizado devido ao fato de ser um material dielétrico e com o carregamento e descarregamento ocorrendo de maneira muito rápida para efeito comparativo neste estudo. Analisando-se as curvas galvanostáticas registradas para o 3º ciclo galvanostático, verifica-se que o processo de carregamento e descarregamento estabelecido em $1,0 \text{ mA}$ ocorre de forma quase linear. A linearidade da curva de carga/descarga é resultado de um processo que ocorre na interface eletrodo/eletrólito puramente capacitivo, ou seja, somente definido pelo arranjo da dupla camada elétrica que se forma na interface devido ao processo difusivo e sem a ocorrência de redox. No entanto, a curva de carga/descarga para P-C/FC apresentam um pequeno desvio da linearidade, provavelmente causado por processos redox envolvendo grupos superficiais

oxigenados que trocam elétrons na interface. É importante ressaltar que em supercapacitores, ou seja, em capacitores eletroquímicos, a presença desses grupos superficiais é o que potencializa a capacidade de armazenamento de energia diante de processos redox definidos. Por outro lado, a presença de grupos superficiais pode levar a um aumento da resistividade elétrica com a polarização elétrica, dependendo da funcionalidade química superficial. Uma influência desta característica é verificada para P-C/FC, onde um elemento de queda ôhmica iR é verificada no processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica.

Figura 5.9: Curva potenciométrica do P-C/FC obtida em $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 com aplicação de 1 mA de corrente.



Fonte: elaborada pelo autor

Os valores de capacidade específica (C_{esp}) de 17 F g^{-1} , densidade de energia (W) de $17,5 \text{ W h kg}^{-1}$ e densidade de potência (P) de $0,07 \text{ W kg}^{-1}$ foram calculados a partir das Eqs (1), (3) e (4), respectivamente. Esses valores demonstraram a capacidade de armazenamento de energia e potência próximos daqueles estabelecidos para capacitores convencionais.

Infelizmente, o levantamento das curvas de carga e descargas para os eletrodos P-PPi/C/FC obtidos em diferentes tempos de polimerização não foram realizados

devido a dificuldade de medição da massa de Ppi polimerizado sobre as P-C/FC necessitando de equipamentos não disponíveis no laboratório a que está inserida esta proposta.

6. CONCLUSÕES

As conclusões desta proposta de trabalho são as seguintes:

- A aplicação de FCP obtidas a partir da pirólise de PL-E/FC foi crucial para impulsionar e validar a proposta frente a aplicação dos eletrodos P-C/FC e P-Ppi/C/FC como eletrodos de supercapacitores. Análises morfológica, estrutural e eletroquímica da FCP demonstraram que o processo de pirólise foi eficiente com a volatilização quase total da resina epóxi e mantendo as características das fibras de carbono.
- O processo de pirólise do PL-F/FC determinou a formação de uma estrutura de carbono amorfo e porosa sobre o tecido de fibra de carbono e confirmada a partir de análises morfológicas por MEV-FEG e difração de raios X. da amostra P-C/FC.
- O provável aumento de área de superfície, mas com características resistivas do P-C/FC foi confirmada por medidas de voltametria cíclica realizadas para avaliar os processos de capacitivos e pseudocapacitivos, com as quais confirmaram o aumento da capacitância de dupla camada elétrica e possíveis processos redox ocorrendo na faixa de potencial estudada.
- A incorporação do PPI sobre o P-C/FC favoreceu o aumento da capacitância de dupla camada e possíveis reações redox com a interface resultante verificada por medidas de voltametria cíclica, mas foi limitada pela dificuldade difusiva de íons para interior da estrutura que proporcionou a diminuição da faixa de potencial em que ocorre o processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica.
- A curva de carga e descarga para a amostra P-C/FC mostrou que o carbono residual resultante da pirólise do PL-F/FC apresentou uma capacidade específica, com valores de densidade de energia e de potência próximos a de um capacitor convencional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, L.A.D., FERREIRA, G.N. **Compósitos de PANi/FC e PANi/NTC/FC aplicados em supercapacitores**. 2013. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais -INPE, São José dos Campos, 2013.

BRANDRUP et al. *Recycling and Recovery of Plastics*. Germany, Carl Hanser, 1996.

ECYCLE. Entenda o que são as resinas fenólicas. Disponível em <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/67-dia-a-dia/5809-entenda-o-que-sao-as-resinas-fenolicas.html>. Acesso em: 25 jun. 2019.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, D.; PAOLI, M.A.; Polimeros Condutores, **Química Nova na Escola**, v. 11, pg. 13, 2000. Disponível em <http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2019.

FURUKAWA, Y.; TAZAWA, S.; FUJII, I.; HARADA, I. Raman Spectra of Polipyrrole and 2,5- 13C- Substituted and C- Deuterated Analogues in Doped and Undoped States. **Synthetic Metals**, v. 24, p. 329-341, 1988.

LEVY-NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais – Ciência e Tecnologia**, 1. ed., São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2006.

MAXWELL VRAC PUC-RIO. Polímeros condutores. 12f., 2014. Disponível em https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18472/18472_3.PDF. Acesso em 20 jul. 2019.

MOLNAR, A. *Recycling advanced composites*. Final report for the Clean Washington Center (WC), 1995.

MUNDO EDUCAÇÃO. Disponível em <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/oxidoreducao.htm>). Acesso em 10 jun. 2019.

OLIVEUX, G.; DANDY, L.O.; LEEKE, G.A.; Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of Technologies, reuse and resulting properties, **Progress in Materials Science**, 72, p. 61-99, 2015.

PICKERING, S.J. Recycling technologies for thermoset composites materials – current status. **Composites Part A**, vol. 37, p. 1206-1215, 2006.

REZENDE, C.M.; BOTELHO, C.E. O uso de Compósitos Estruturais na Industria Aeronáutica. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.2, p. 4-10, 2000. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/po/v10n2/3106.pdf>. Acesso em 20 jun. 2019

ROCHA-FILHO, R. C. Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na escola**, v. 12, p. 11-14, 2000. Disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a03.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2019.

SILVA, A.V. **Materiais absorvedores de Radiação Eletromagnética Baseados em Nanotubos de Carbono**. 2015. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2015. Disponível em <http://biblioteca.univap.br/dados/000041/0000417f.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2019.

WANG, H. X. CHANG, H. K. WU, H. LIU, H. Bioinspired prospects of graphene: from biosensing to energy. **J. Mater. Chem. B**, v. 1, p. 3521-3534, 2013.

YANG, Q.H.; ZHENG, J.T.;WANG, M.Z.; XED and SEM Investigation of the microstruture of modified ACF. **New Carbon Mater.**, v. 13, p. 60-64, 1998.

ZHONG,C.J.; TIAN, Z.Q.; TIAN, Z.W. In situ ESR and Raman Spectroscopic Studies of the Electrochemical Processo of Conducting Polypyrrole Films. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 2171-2175, 1990.