

POLIMERIZAÇÃO ESPONTÂNEA DE ANILINA SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO ATIVADA

A.F. Batista^{1,2*}; A.C. Rodrigues¹, M.G.C. Munhoz¹;
A.P.S. de Oliveira¹; J.S. Marcuzzo¹; M.R. Baldan¹.

¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;

² Instituto de Aeronáutica e Espaço

*alinefb.quimica@hotmail.com

Resumo

A polianilina (PAni) é um material atraente para aplicações elétricas, como eletrodos para supercapacitores, devido à sua excelente capacidade de armazenamento de energia, alta condutividade elétrica, fácil síntese e baixo custo. A polimerização espontânea é um método prático de sintetizar polianilina, pois não necessita de agente oxidante ou fonte de tensão, como a polimerização química e a eletropolimerização. Este método envolve uma reação espontânea catalisada pela superfície do feltro de fibra de carbono ativada (FCA), devido aos heteroátomos presentes. O procedimento consiste na imersão de FCA em uma solução aquosa de anilina e H₂SO₄ à temperatura ambiente por 15 dias. As amostras FCA e FCA/PAni foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

Abstract

Polyaniline (PAni) is an attractive material for electrical applications such as supercapacitor electrodes due to its excellent energy storage capacity, high electrical conductivity, easy synthesis and low cost. Spontaneous polymerization is a practical method of synthesizing polyaniline as it doesn't require an oxidizing agent or potential source such as chemical polymerization and electropolymerization. This method involves a spontaneous reaction catalyzed by the surface of

activated carbon fiber felt (ACF) due to the present heteroatoms. The procedure consists of immersing ACF in an aqueous solution of aniline and H₂SO₄ at room temperature for 15 days. The ACF and ACF/PAni samples were characterized by field emission scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

Palavras-chave: Polianilina e Fibra de Carbono Ativada.

1. Introdução

A polianilina (PAni), do grupo dos polímeros intrinsecamente condutores, têm sido largamente estudada devido à sua estabilidade química, fácil síntese e dopagem, baixo custo e condutividade elétrica controlável^[1]. A PAni possui aplicações nas áreas eletrodos de supercapacitores^[2,3], blindagem de radiação eletromagnética^[4], entre outros^[1]. A PAni possui várias estruturas que se diferenciam na quantidade de anel benzenóide e anel quinonóide. A estrutura que possui caráter condutor apresenta quantidades iguais de anel benzenóide e anel quinonóide, e é chamada de sal de esmeraldina^[1]. A PAni por ser sintetizada por polimerização química e eletropolimerização. A polimerização química da anilina é geralmente realizada em meio ácido (pH ± 1), e a reação é iniciada pelo auxílio de um agente oxidante químico, como o persulfato de amônio^[1]. Esse método é um meio fácil e barato de obter PANi em grandes quantidades, mas a desvantagem é que gera muito resíduo devido a dopagem e lavagem do polímero^[1]. Na eletropolimerização, as

moléculas de anilina são oxidadas em um ânodo por um potencial aplicado, em solução ácida, e a PANi se forma sobre o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho geralmente é platina ou um metal nobre^[3], mas pode ser carbono vítreo ou fibra de carbono^[2].

- 8 No presente trabalho, apresentamos um novo método que se baseia na polimerização espontânea de anilina em solução ácida, sobre a superfície do feltro de fibra de carbono ativada. O procedimento é simples, barato e ambientalmente amigável.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e nítrico (HNO₃) de grau analítico. A anilina foi purificada por destilação. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2. Metodologia

O FCA foi obtido em trabalhos anteriores^[5]. O feltro de fibra de poliacrilonitrila têxtil oxidada (PANox) foi carbonizado a 900 °C, e ativado com CO₂ e H₂O a 1000 °C. O FCA foi imerso em HNO₃ (10%) e colocado em banho de ultrassom por 15 min, depois enxaguado com água deionizada e secado em estufa a 100 °C por 4 h. Na polimerização espontânea, o FCA foi imerso em uma solução aquosa de anilina (0,5 M) e H₂SO₄ (1,0 M) à temperatura ambiente por 15 dias, em frasco aberto exposto ao ar. Depois o FCA foi lavado com água deionizada e secado em estufa a 50 °C por 6 h. Foi realizada uma polimerização eletroquímica da anilina a fim de comparar com a PANi formada pela polimerização espontânea. Neste caso utilizou-se uma célula eletroquímica, tendo uma folha de platina como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e outra folha de platina como contra-eletrodo. A eletropolimerização foi realizada com

potencial constante no eletrodo de trabalho de $\pm 0,75$ V vs. Ag/AgCl por 30 min, em uma solução aquosa de anilina (0,5 M) e H₂SO₄ (1,0 M) à temperatura ambiente. O filme de PANi foi então lavado com água deionizada, retirado da platina e colocado para secar em estufa a 50 °C por 24 h.

A morfologia das amostras foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo MIRA3 da marca TESCAN, com tensão de aceleração de 5 e 10 kV. Os espectros de Raman foram realizados por espectroscopia de espalhamento micro-Raman (Horiba LabRAM HR Evolutio) com laser de 514,5 nm. O estudo da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada pelo espectrômetro Kratos Axis Ultra XPS utilizando uma radiação de raios X monocromática Al-K α (1.486,5 eV) a 15 kV e a 150 W.

3. Resultados e Discussões

Primeiramente, foram avaliadas as imagens do FCA e PANi, a fim de analisar a morfologia destes materiais isoladamente. A Figura 1 mostra as imagens microscópicas do FCA (a) e da PANi (b). O FCA mostra uma morfologia com formato tubular e superfície com pequenas ranhuras. Apresenta pequenos poros devido à ativação, e alguns poucos grânulos da própria PANox devido ao tratamento térmico. No caso da PANi é observada uma morfologia na forma de globos aglomerados, com vários diâmetros diferentes. Na morfologia do FCA/PANi foi possível observar detalhes tais como aderência e homogeneidade da PANi. A Figura 1 (c) mostra a imagem do FCA/PANi, onde verifica-se que o FCA está completamente revestido por camadas de polianilina e que existe a formação de pequenos aglomerados de PANi.

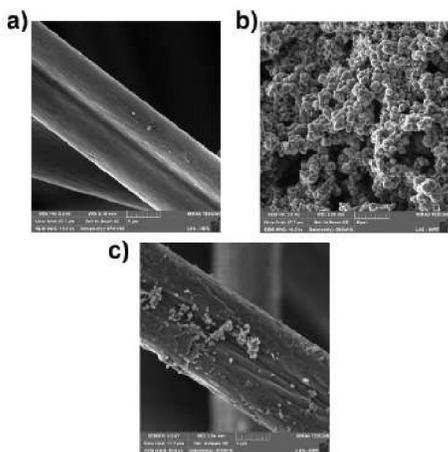


Fig. 1. Imagens obtidas por MEV-FEG de FCA (a), PANi (b) e FCA/PANi (c).

A espectroscopia Raman é uma técnica útil para caracterizar PANi. Ela permite obter informações sobre a estrutura e o estado de oxidação do polímero^[6]. As amostras de FCA (a), FCA/PANi (b) e PANi (c) foram caracterizadas por espectroscopia Raman, como mostra a Figura 2.

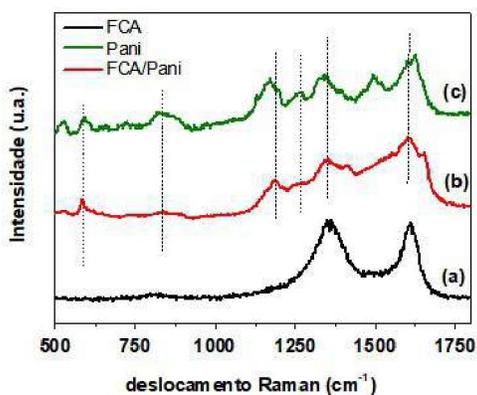


Fig. 2. Espectro Raman de FCA (a), FCA/PANi (b) e PANi (c).

Pela análise do espectro do FCA é possível observar a banda D em torno de 1356 cm⁻¹, relacionada à desorganização na estrutura cristalina, e a banda G em torno de 1578 cm⁻¹, referente à organização estrutural, ambas atribuídas às ligações sp² da estrutura de carbono^[2]. Comparando os espectros, no FCA/PANi as bandas do FCA foram mascaradas, pois os espectros mostraram um perfil predominante PANi, indicando um bom revestimento do

polímero condutor nas fibras de carbono. No entanto, houve modificações nas posições e intensidades das bandas relacionadas à polianilina, indicando que existe uma interação química entre o FCA e a PANi. De acordo com a avaliação dos espectros, a PANi e o FCA/PANi exibem as bandas características de espécies condutoras de PANi. Os espectros apresentam bandas em torno de 1170 e 1186 cm⁻¹, as quais estão relacionadas à vibração de flexão do C-H. Essa banda caracteriza o alto grau de oxidação da PANi, relacionada aos C-H dos anéis semiquinonóides. A banda em torno de 1260 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de alongamento C-N de várias formas benzenóide, quinonóide e deformações do anel benzênico. Os picos localizados em 1342 e 1352 cm⁻¹ estão associados à vibração de alongamento C-N⁺, radical da semiquinona característico do sal de esmeraldina. As bandas largas em torno de 1607 cm⁻¹ e 1626 cm⁻¹ representam os alongamentos C-C que podem ser atribuídos à estrutura quinona, fenil e semiquinona. As bandas em 585 cm⁻¹ estão associadas à deformação de ligações cruzadas com uma configuração de fenazina, e as bandas em torno de 835 cm⁻¹ são atribuídas às deformações do anel de benzênico^[6].

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X permitiu verificar os grupos funcionais de superfícies no FCA. O espectro estendido do FCA na Figura 3 (a), apresenta um pico mais intenso em 285 eV referente ao carbono 1s (C1s), um pico em 400 eV referente aos grupos nitrogenados 1s (N1s), e outro pico em 533 eV que se refere ao grupos oxigenados 1s (O1s). Segundo a tabela inserida no gráfico, foram detectados 89,55% de carbono, 7,81% de oxigênio e 2,64% de nitrogênio. Esses heteroátomos provêm do precursor utilizado para obtenção da fibra, a poliácridonitrila. Para identificar os grupos funcionais dos heteroátomos presente na fibra realizou-se a deconvolução do pico de C1s, como mostrado na Figura 3 (b). Segundo a literatura^[7] foram identificados os seguintes grupos funcionais:

1 carbonos grafíticos, $-C=O$, $-O-C=O$, $-C=O$, $-C-N$, $-C-C$ e $-C-H$.

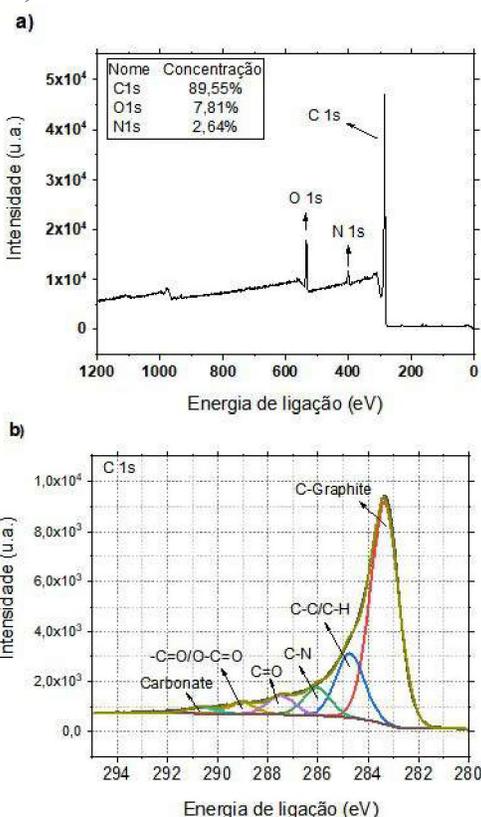


Fig. 3. Espectro de XPS do FCA estendido (a) e de nível central C1s (b).

Foi verificado pelos espectros Raman que a PANi sintetizada eletroquimicamente e espontaneamente são semelhantes, e estão na forma condutora. Portanto o processo de polimerização possivelmente é semelhante. Na síntese eletroquímica, a aplicação de potencial inicia a polimerização^[1]. Na síntese espontânea, embora a polimerização da anilina seja termodinamicamente viável na solução em questão, essa reação não começa sem o início catalítico de algum substrato^[1]. Sendo assim, provavelmente os heteroátomos na superfície do FCA ocasionam o início da polimerização da anilina.

4. Conclusões

A polimerização espontânea constitui um método simples para obter filmes PANi em substratos de FCA. Essa PANi é

quimicamente semelhante a PANi obtido por polimerização eletroquímica. Esse método é ambientalmente amigável, pois não produz resíduos como a polimerização química, e é barato, pois não necessita de uma fonte de tensão. A influência da superfície do FCA será investigada mais profundamente a fim de identificar o mecanismo de reação.

Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Referências

- [1] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, p. 388-399, 1996.
- [2] YU, P. et al. Graphene-wrapped polyaniline nanowire arrays on nitrogen-doped carbon fabric as novel flexible hybrid electrode materials for high-performance supercapacitor. *Langmuir*, v. 30, n. 18, p. 5306–5313, 2014.
- [3] PETROVSKI, A. et al. Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization. *Materials Chemistry and Physics*, v. 185, p. 83–90, 2017.
- [4] TANTAWY, H. R. et al. Comparison of electromagnetic shielding with polyaniline nanopowders produced in solvent-limited conditions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 5, n. 11, p. 4648–4658, 2013.
- [5] MARCUZZO, J. S. et al. Microporous activated carbon fiber felt from brazilian textile pan fiber: preparation, characterization and application as supercapacitor electrode. *Revista Brasileira Aplicações de Vácuo*, v. 35, p. 42–54, 2019.
- [6] MAŽEIKIENE, R. et al. In situ raman spectroelectrochemical study of self-doped polyaniline degradation kinetics. *Electrochemistry Communications*, v. 8, n. 7, p. 1082–1086, 2006.
- [7] LA surface XPS. Disponível em: <<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>> . Acesso em 28 ago. 2019.