

POLIANILINA ELETROSSINTETIZADA EM FIBRA DE CARBONO: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MONÔMEROS NO PROCESSO DE CRESCIMENTO.

P. T. C. Loiola*¹; R. M. Sanches^{2,3}; R. H. Oshiro^{2,3}; M. R. Baldan⁴; A. M. Gama²; E. S. Gonçalves^{1,2}

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica 1; ²Instituto de Aeronáutica e Espaço

³ETEP Faculdades; ⁴Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

*paulatcloiola@gmail.com

Resumo

A influência da concentração de monômeros de anilina na eletrossíntese de polianilina em fibras de carbono aeronáutico foi o objeto de estudo deste trabalho. A eletrossíntese foi realizada em cabos de fibra de carbono de 4 cm de comprimento, a uma taxa de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, varrendo o potencial elétrico aplicado entre -0,5 V a 1,05 V vs Ag/AgCl, por 9 ciclos. As concentrações de monômeros exploradas foram de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Observa-se que em baixa concentração, $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a formação de polianilina é pequena, quase imperceptível quando comparada a eletrossíntese realizada a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em alta concentração, a fibra é recoberta por uma camada do polímero, resultando, entretanto, na formação de polímero sobre polímero (PANi sobre PANi), perdendo especificidade entre os estados de oxidação da polianilina.

Palavras-chave: Polianilina, Fibra de Carbono, Eletrossíntese.

ABSTRACT

The influence of the concentration of aniline monomers on polyaniline electrosynthesis in aeronautical carbon fibers was the object of study of this work. The electrosynthesis was performed on 4 cm long carbon fiber cables at a scanning rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sweeping the electric potential applied between -0.5 V to 1.05 V vs Ag / AgCl, for 9 cycles. The concentrations of monomers harvested were $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. It is observed that at low concentration, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the formation of polyaniline is small, almost imperceptible when compared to electrosynthesis performed at $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. In high concentration, the fiber is covered by a layer of the polymer, resulting, however, in the formation of polymer on polymer (PANi on PANi), losing specificity among the oxidation states of polyaniline.

Key words: Polyaniline, Carbon Fiber, Electrosynthesis.

1. Introdução

Polímeros condutores são materiais que apresentam grande interesse de estudo devido a sua aplicabilidade. Um dos polímeros condutores mais conhecidos e estudados é a polianilina. Possuindo propriedades eletroquímica e ópticas, é capaz de absorver e refletir radiação eletromagnética, sendo, sob determinadas condições adequadas a filtros eletromagnéticos^[1].

Esse tipo de aplicação torna-se então, interessante para o mercado aeronáutico, onde são necessárias a proteção contra raios e à blindagem contra a interferência eletromagnética^[2]. Dessa forma, identificou-se a fibra de carbono em cabos como substrato para síntese do polímero. A fibra de carbono é conhecida por sua elevada resistência a tração e a sua baixa densidade ($1,75$ a $2,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[3].

Assim, optou-se por avaliar a formação de polianilina na fibra de carbono através da síntese eletroquímica. Como vantagem à síntese química, o polímero formado está quimicamente ligado à fibra, garantindo maior resistência a fixação^[4].

A polianilina possui diferentes estados de oxidação, sendo este dependente da presença de grupos como: anéis aromáticos, benzenóides e quinóides. A leucoesmeraldina encontra-se no estado mais reduzido, com o maior número de anéis aromáticos na unidade monomérica. A pernigranilina apresenta o estado mais oxidado, com o maior número de grupos benzenóides e quinóides, e a esmeraldina, que se encontra como intermediário dos dois estados, Figura 1^[5].

Tais estados de oxidação também são avaliados nos voltamogramas cíclicos de síntese, onde se identifica a contribuição de cada estado de oxidação na formação no polímero^[6].

Motivada pela aplicabilidade, foi estudada a influência da concentração de monômero na síntese de polianilina no cabo de fibra de carbono, com o objetivo de recobrimento da fibra com o polímero condutor.

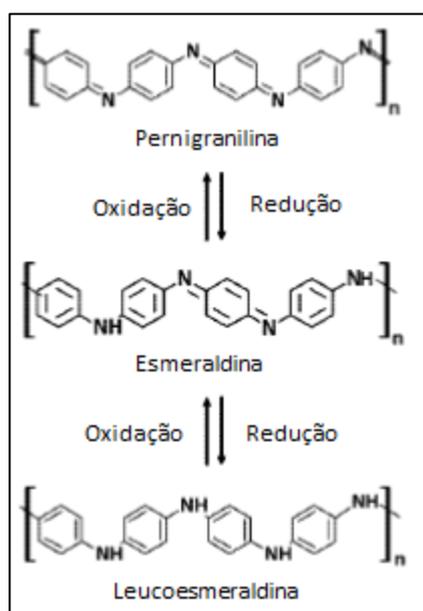


Fig. 1. Graus de oxidação visualizados em uma unidade monomérica da polianilina^[5].

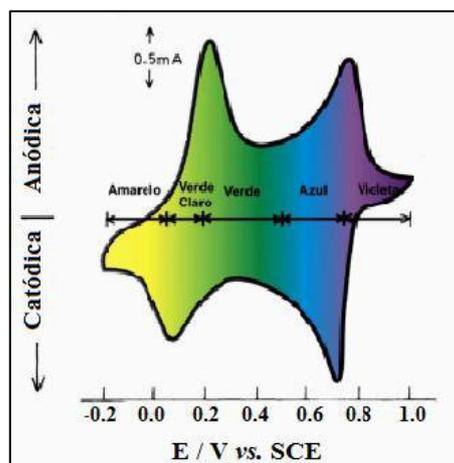


Fig. 2. Representação de um voltamograma cíclico de formação de polianilina, a esquerda o estado mais reduzido e a direita o mais oxidado^[6].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

A célula eletroquímica utilizada na síntese de polianilina sob fibra de carbono está apresentada na Figura 3. Em uma célula de vidro convencional, de um único compartimento, foram utilizados o eletrodo de Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) como eletrodo de referência, uma cesta de platina como contra-eletrodo e a fibra de carbono de 4 cm de comprimento, 3000 filamentos de 0,800 mm de espessura, como eletrodo de trabalho.



Fig. 3. Célula eletroquímica utilizada na síntese de polianilina sob fibra de carbono.

A voltametria cíclica foi realizada em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302. O tratamento de dados foi realizado no software NOVA.

Análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento VEGA3 SCAN.

2.2. Metodologia

Síntese eletroquímica por voltametria cíclica. Foi realizada uma varredura do potencial elétrico aplicado entre -0,5 V e 1,05 V, a 50 mV s^{-1} , durante 9 ciclos. Avaliou-se a deposição de polianilina em fibra de carbono em duas concentrações diferentes, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, avaliando o impacto da concentração de monômero na especificidade da polianilina gerada e também no rendimento de produção entre as concentrações.

As imagens de MEV foram geradas a 10,0 kV, utilizando detector de elétrons secundários, com 5000x de ampliação. Dessa forma, foi possível correlacionar os resultados dos voltamogramas cíclicos de síntese com as imagens da fibra recoberta

por polímero a $0,2 \text{ molL}^{-1}$ e $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de anilina.

3. Resultados e Discussões

A polianilina foi sintetizada em nove ciclos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em duas concentrações, $0,2 \text{ molL}^{-1}$ e $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de anilina. Os voltamogramas da fibra em $0,2 \text{ molL}^{-1}$ de anilina e $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de anilina estão apresentados nas Figuras 4 e 5, abaixo.

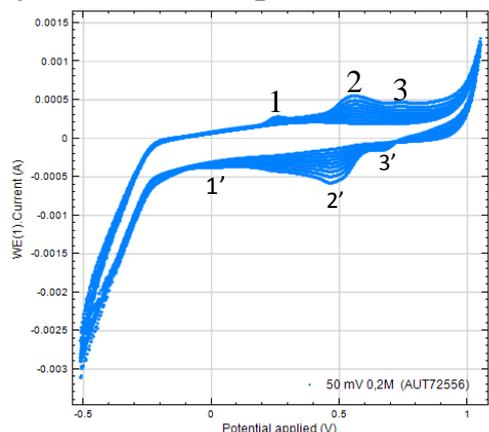


Fig. 4. Voltamograma cíclico de síntese para concentração de anilina igual a $0,2 \text{ molL}^{-1}$.

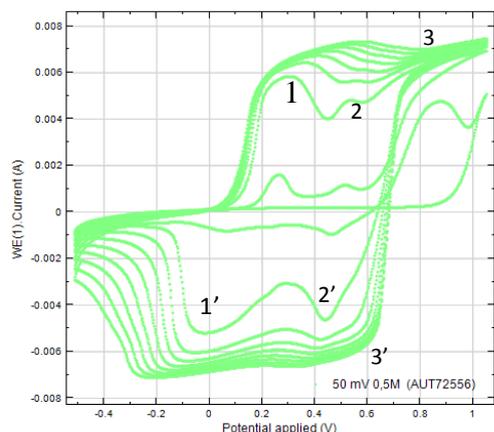


Fig. 5. Voltamograma cíclico de síntese para concentração de anilina igual a $0,5 \text{ molL}^{-1}$.

Em ambos voltamogramas é possível afirmar que ocorre formação de polianilina, pois é observado a presença dos três pares de picos redox característicos da polianilina: 1-1', 2-2', 3-3'.

O par 1-1', referente ao par leucoesmeraldina / esmeraldina, o par 3-3' referente a última oxidação em pernigranilina e o par intermediário, 2-2'

referente aos produtos de degradação oxidativa ou a presença de crosslinkings na polianilina, resultado da reação de espécies nitrenio (R_2N^+)^[7].

Entretanto, observa-se que para a concentração de $0,5 \text{ molL}^{-1}$ os pares de picos redox perdem resolução com o avanço dos ciclos. Tal comportamento gera perda de especificidade e é característico de deposição (síntese) volumosa de polímero.

A Figura 6 compara o ciclo número 9 para a síntese em $0,2 \text{ molL}^{-1}$ (azul) e $0,5 \text{ molL}^{-1}$ (verde).

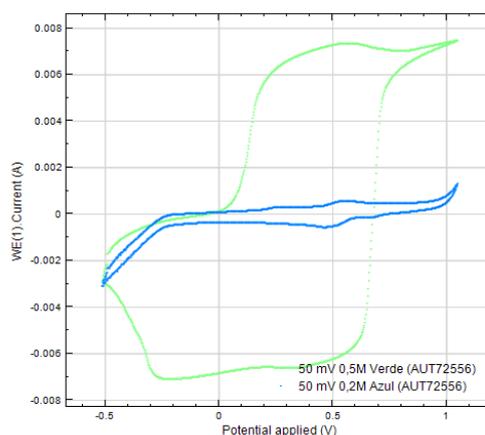


Fig. 6. Voltamograma cíclico de síntese, ciclo número 9, para concentração de anilina igual a $0,2 \text{ molL}^{-1}$ (azul) e $0,5 \text{ molL}^{-1}$ (verde).

A concentração monomérica no meio afeta diretamente a especificidade, os picos redox não são mais identificados, o que indica que ocorreu formação excessiva de polímero na fibra.

Para efeitos de validação das observações levantadas pelos voltamogramas, foram realizadas imagens em microscópio eletrônico de varredura, MEV. Na Figura 7, abaixo, estão apresentadas as imagens coletadas com 5000 vezes de ampliação das fibras após a síntese.

As imagens obtidas confirmam as evidências levantadas pelos voltamogramas. Para concentração de $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de anilina há uma grande deposição de polianilina, recobrendo majoritariamente a superfície da fibra. Entretanto, para a concentração de $0,2$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de anilina, pequenos grupos de polímero estão dispersos pela fibra, não a recobrindo. Quanto maior a disponibilidade de monômeros, facilitada será a formação do polímero.

Em concentrações maiores de monômero o recobrimento da fibra de carbono é alcançado facilmente, entretanto o polímero perde especificidade entre suas espécies de oxidação.

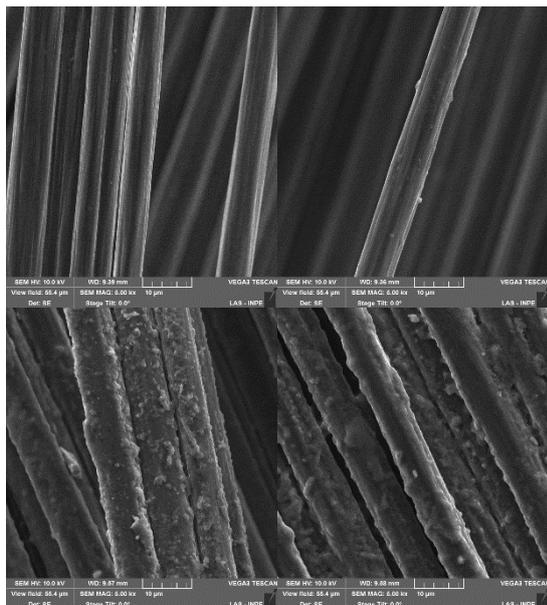


Fig. 7. Imagens obtidas por MEV com 5000 vezes de ampliação, para concentração de anilina igual a $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (acima) e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (abaixo).

Em concentrações menores de monômero não é observado o recobrimento da fibra, somente deposição em alguns pontos localizados, mas, ainda é observada a especificidade ao final da síntese.

4. Conclusões

Os parâmetros de síntese utilizados foram satisfatórios para obtenção do polímero condutor sob a fibra de carbono aeronáutico, tais resultados são evidenciados pelos voltamogramas cíclicos com os principais picos redox referente à polianilina.

Pelas imagens de MEV, a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de anilina o recobrimento total da fibra de carbono é atingido, perdendo, entretanto,

especificidade do estado de oxidação, resultado evidenciado pelos ciclos final do voltamograma cíclico.

Agradecimentos

FAPESP, processo nº 2016/114623.

Referências

- [1] MARJANOVIC, G. C. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, ELSEVIER, 2013
- [2] HIRANO, Y; YOKOZEKI, T; ISHIDA, Y; GOTO, T; TAKAHASHI, T; QIAN, D; et al. Lightning damage suppression in a carbon fiber-reinforced polymer with a polyaniline based conductive thermoset matrix. *Compos Sci Technol* 2016;127:1–7.
- [3] FRANK, E; STEUDLE, LM; INGILDEEV, D; SPOERL, JM; BUCHMEISER, MR. Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. *Angew Chem – Int Ed* 2014;53(21):5262–98.
- [4] SYED, A. A; DINESAN, M. K. Review: Polyaniline – a novel polymeric material. *Talanta*, volume 38, p 815-837, 1991.
- [5] LI, D; HUANG, J; KANER, R. B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. *Acc. Chem. Res.*, 42 (1), p 135–145, 2009.
- [6] ALMEIDA, D. A. L. Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina com eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, 2013.
- [7] HARFOUCHE, N; NESSARK, B; PERRIN, F. X. Electrochemical and surface characterization of composite material: Polyaniline/ LiMn_2O_4 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 756, p 179–185, 2015.