

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Controle potenciodinâmico e potenciostático de crescimento de filme fino eletroativo de polianilina sobre cabos de fibra de carbono estrutural.

Bolsista: Aline Guedes Galvão

Orientador(a): Emerson Sarmento Gonçalves

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2017 à Agosto de 2018

Resumo

O trabalho apresenta o estudo da obtenção de polianilina sobre a superfície filamentosa de fibra de carbono estrutural, por meio de processo eletroquímico em meio ácido, visando um ponto ótimo onde o material esteja completamente sobre a estrutura de carbono e em sua forma mais condutora, porém sem alterar suas características macroscópicas e tendo como perspectiva futura da Linha de Pesquisa do Orientador, ser esse um compósito compatibilizado com as resinas usadas estruturalmente, além de um compósito com características mecânicas e elétricas pertinentes a aplicação deste material nas indústrias aeroespacial, militar e de desenvolvimento. Sendo assim, eletrossintetizou-se polianilina orientada pela fibra de carbono estrutural, em 2,4,6 e 9 ciclos voltamétricos e utilizaram-se ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier para analisar as amostras. Contudo os resultados são satisfatórios e obtém-se uma polianilina no seu estado mais estável e com alta possibilidade de condução (inferida por técnicas espectroscópicas).

1. Introdução

Os polímeros são conhecidos praticamente desde o início da humanidade. Sua forma sintética foi explorada por volta do século vinte, porém sem comprovação científica. Entretanto, na década de 1930, os polímeros começaram a ser sistematicamente estudados e preparados. Por volta da década de 1950, vinculou-se-lhe a ideia de agregar as propriedades elétricas dos metais com as propriedades mecânicas dos polímeros através de integração de cargas

condutoras (fibra de carbono, negro de fumo e fibra metálica), assim surgindo os chamados de polímeros condutores, que podem ser classificados como extrínsecos, onde a carga condutora é adicionada, ou intrínsecos, que conduzem corrente elétrica sem a necessidade de incorporação de cargas condutoras, o que vem sendo bastante estudado e utilizado nos últimos tempos. Os polímeros condutores vêm destacando-se cada vez mais desde a década de 60, onde já se destacavam suas excelentes propriedades mecânicas e onde vários estudos estavam sendo desenvolvidos após perceberem que a resistência elétrica dos polímeros seguia a Lei de Ohm. [1, 2, 6, 4,8]

A polianilina(PAni) é um polímero condutor muito utilizado em armazenamento de energia, sensores e filtros eletromagnéticos. Um dos fatores que influenciam suas inúmeras aplicações são o baixo custo da sua matéria prima, ótima estabilidade química, facilidade de sintetizar, entre outras. As áreas aeroespacial, civil e militar, e a indústria eletrônica continuam investindo em novas aplicações tecnológicas visando as vantagens do produto. A síntese química apresenta índices de produção maiores quando comparados com os obtidos com a síntese eletroquímica, porém o processo eletroquímico proporciona o controle da obtenção do polímero condutor, possibilitando um material com características qualitativas diferenciadas do pó gerado pela síntese química [1, 2, 3, 5].

A composição química das polianilinas de base não dopada é dada pela fórmula abaixo, como mostra a Figura 1.

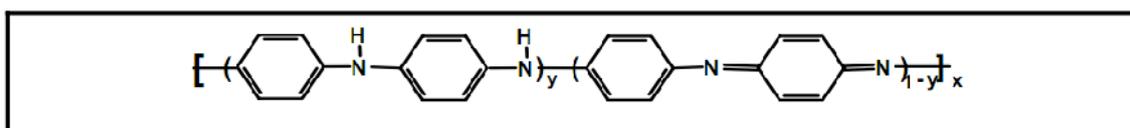


Figura 1- Composição química das polianilinas [4].

Onde y, pode variar entre 0 para polímero completamente oxidado (contendo apenas nitrogênios imina) e 1 para o polímero completamente reduzido (contendo apenas nitrogênio amina). É possível obter a PAni em vários estados de oxidação, esse estado pode ser indicado pelo valor de y, a leucoesmeraldina (y = 1), protoesmeraldina (y = 0,75), esmeraldina (y = 0,5), nigranilina (y = 0,25) e pernigranilina (y = 0). Sendo sua forma esmeraldina 50% oxidada considerada mais estável, assim é muito desejada. [1, 2, 3, 6]

A Tabela 1 apresenta a comparação alguns estados de oxidação da polianilina, quanto à estrutura, cor e características elétricas.

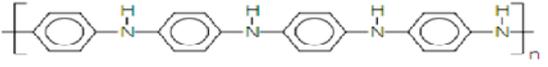
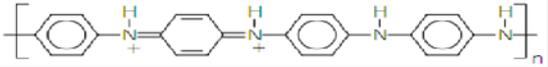
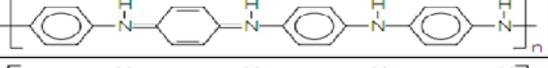
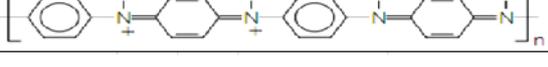
Características gerais das polianilinas			
Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Características
Leucoesmeraldina		Amarelo (310)	Isolante completamente reduzida
Sai de esmeraldina		Verde (320,420, 800)	Condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul (320, 620)	Isolante parcialmente oxidada
Pemigranilina		Púrpura	Isolante completamente oxidada

Tabela 1 – Características gerais dos principais estados de oxidação da polianilina [1].

2. Materiais e métodos

O trabalho tem como objetivo controlar a massa e volume formado a partir de processos que envolvem controle de potencial e corrente elétrica, disponibilizando a forma de oxidação esmeraldina, com o intuito de esboçar um ponto ótimo em que o crescimento do filme seja uniforme e não deforme a fibra original, contudo sem que haja perda de propriedades elétricas.

Durante a primeira etapa do trabalho realizou-se a síntese eletroquímica da polianilina sobre a matriz filamentosa de fibra de carbono estrutural com a variação de números de ciclos. As amostras foram preparadas utilizando os seguintes parâmetros: Números de ciclos voltamétricos de 2,4,6 e 9 ciclos; Variação de potencial elétrico nos ciclos, fixo de -0,5 até 1,05 V; Concentração de anilina de 0,5 molL⁻¹ e ácido sulfúrico de 1,0 molL⁻¹; Velocidade de varredura de potencial elétrico sendo de 5mV s⁻¹.

Para este fim, a fibra de carbono estrutural utilizada foi a de referência S4030, produzida pela empresa Hexcel composites, a comercializada na forma de tecido. A escolha da fibra levou em consideração a facilidade de obtenção do produto no mercado, as características mecânicas do material, além de sua utilização em estruturas aeronáuticas. Nas sínteses foi usado apenas o fio da fibra contendo três mil filamentos. Todas as amostras foram realizadas com a mesma fibra.

Após o preparo das quatro amostras, 2 ciclos, 4 ciclos, 6 ciclos e 9 ciclos foram realizados os seguintes ensaios

- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM_FEG), onde foi realizada a caracterização morfológica, usando o equipamento TESCAN MIRA3.
- Difratoimetria de raios-X (XRD), onde foram analisadas as estruturas cristalográficas, usando o equipamento Panalytical XPertPRO.
- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), onde foi feita a identificação de grupos funcionais orgânicos, usando o equipamento Perkin Elmer Frontier.

3. Resultados e discussões

Como citado anteriormente, foi realizada uma síntese eletroquímica de polianilina sobre um fio de 3000 filamentos de fibra de carbono estrutural. A figura 2 onde 1 é o início da síntese, 2 demonstra a síntese no ramo anódico da curva voltamétrica, onde já se pode observar pelos picos a formação de PANi sobre a fibra, sendo essa mais intensos os picos relativos à obtenção de esmeraldina, perceptível pela coloração verde e 3 a formação de PANi no potencial negativo (base esmeraldina) em sua coloração azul, formada no catodo de platina, porém com interação fraca com essa superfície.



Figura 2- As três fases da síntese, respectivamente, início, potencial anódico e catódico.

A voltametria cíclica apresentada na Figura 3, demonstra o crescimento de PANi no anodo e no cátodo, sendo o principal pico anódico em torno de 0,25 V, sendo esse o potencial de máxima formação de esmeraldina na fibra, e, portanto, o de maior interesse, usado como potencial final de cada ciclagem da obtenção.

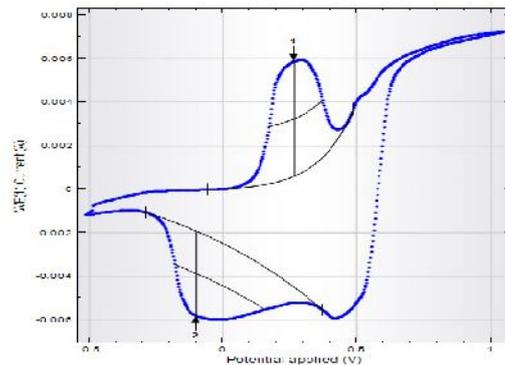


Figura 3: Voltametria cíclica representando a obtenção de polianilina

Após o preparo das amostras, foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. As imagens 4, representam os resultados dos ensaios ampliados. Analisando as imagens de fibra com o polímero depositado é possível observar a deposição da PAni no fio. O avanço dos ciclos proporcionam deposição de polianilina mais uniforme, nos fios de fibra de carbono. Além disso, é possível em alguns casos observar morfologia do tipo “recifes de corais” (Figura 4M), alvéolos (Figura 4D e 4O), nanofibras (Figura 4N).

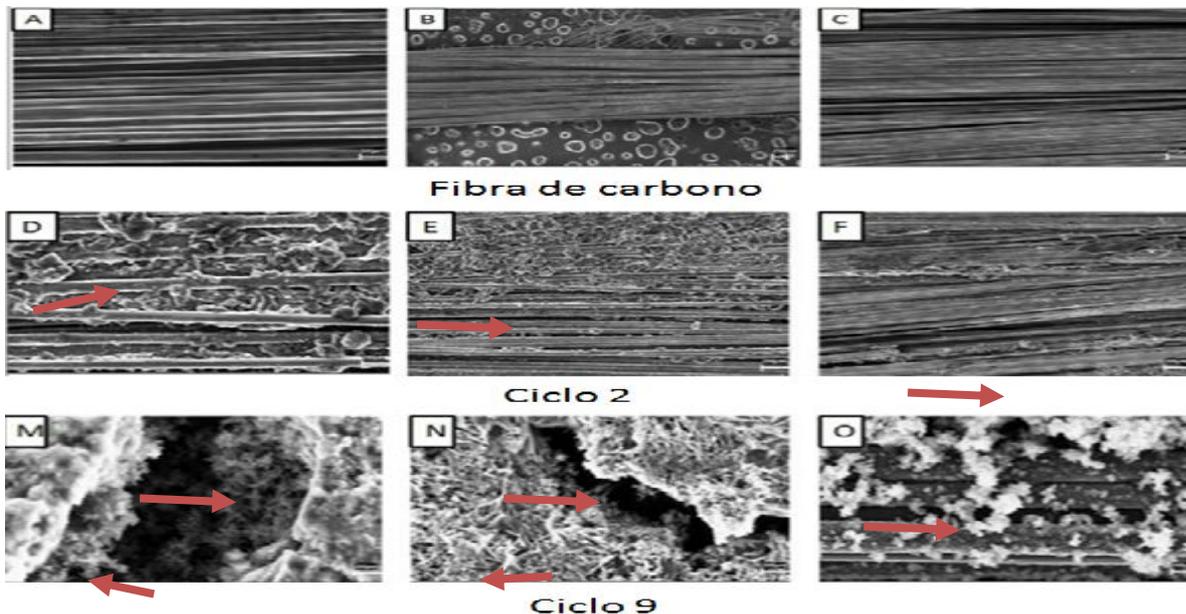


Figura 4: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da Fibra antes do crescimento voltamétrico (A, B, C), após o segundo ciclo voltamétrico (D, E, F), e após o nono ciclo voltamétrico (M, N, O).

Posteriormente, realizou-se a análise de difração de raios X, utilizada para determinação da estrutura do composto. A figura 5 abaixo mostra o resultado do ensaio da fibra de carbono sem polianilina e o número de ciclos voltamétricos variando em 2, 4, 6 e 9.

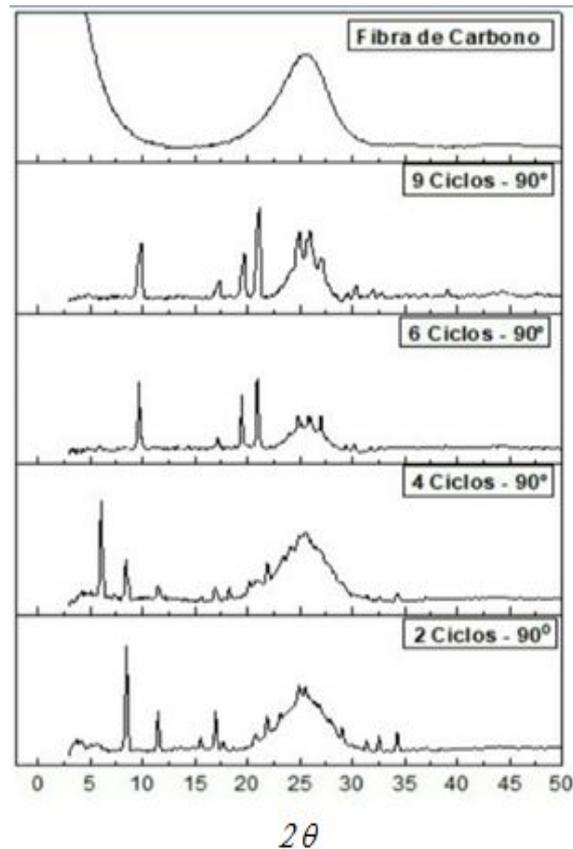


Figura 5: Difratomogramas das Fibras segundo o número de ciclos da síntese de Polianilina sobre sua superfície. As fibras foram orientadas a 90° em relação à direção do movimento do feixe de raios-X.

Na figura 5, é possível observar os picos de polianilina e da fibra presentes nos espectros, mostrando que a PANi é orientada pela fibra de carbono, na orientação preferencial (001) nos primeiros ciclos, abaixo de 10° . Além disso, a polianilina crescida até ciclo 2 apresenta uma relativamente pequena população de estruturas crescendo nas direções associadas a $2\theta = 12^\circ$, 17° , e 34° . No difratograma da polianilina crescida até ciclo 4, há uma contribuição significativa obtida em $6,2^\circ$ competindo com o crescimento de estruturas ortorrômbicas em torno de 9° , como vinha sendo apresentado a 2 ciclos. Para o polímero obtido após 6 e 9 ciclos, os picos 17° e 25° estão mais presentes em relação ao ciclo 4. Essas novas orientações indicam que o crescimento não ocorre tanto sobre superfície de fibra quanto sobre a própria polianilina formada em ciclos anteriores. A banda larga e intensa em 25° é típica do carbono amorfo, material predominante na fibra e nos próprios compósitos (onde sempre essa banda é significativa).

Através de análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), foi realizada a identificação de grupos funcionais orgânicos importantes para confirmação da

da formação de esmeraldina e sua forma condutora, salina, mais ou menos protonada, bem como a semiquantificação comparativa dos mais relevantes. O ensaio foi efetuado por cristal de seleneto de zinco recoberto com diamante com torção 80 Newtons.

A seguir estão a tabela 2 que contém os valores das bandas que podem ser encontradas nos espectros e os espectros das análises de FT-IR. [2]

Tabela 2: Bandas obtidas por FT-IR (B indica anel benzenóide e Q, forma quinoide), na coluna de atribuições

Bandas descritas na Literatura [2] (cm ⁻¹)	Bandas obtidas após 2 ciclos	Bandas obtidas após 4 ciclos	Bandas obtidas após 6 ciclos	Bandas obtidas após 9 ciclos	Atribuições
3460-3380				a 3370	Estiramento assimétrica e simétrica N-H em grupos NH ₂
3380-3388					Estiramento N-H em B--NH—B
3310-3290					Estiramento NH
3170-3257	a 3371	a 3341		b 3193	Estiramento de Q=NH terminal
1600-1450	f 1623		e 1592	g 1600	Deformação N-H; ou estiramento C=N em anel aromático
1565-1595	g 1541	g 1541	f 1541	i 1541	Estiramento C=C na estruturado anel quinoide (N=Q=N).
1510-1490	h 1495	h 1495	g 1495	j 1495	Estiramento C=C no anel benzenoide (N-B-N).
1400-1240	i 1299			k 1297	Estiramento C-N para aminas aromáticas
1380-1374					Estiramento C-N para Q-B _{trans} -Q
1315-1305					Estiramento C-N para Q-B _{cis} -Q, QBB, sequências BBB (favorece funcionalidades parcialmente eletroativas)
1240-1255	N/A	N/A	N/A	N/A	Estiramento C-N na sequência BBB (desfavorece a eletroatividade)
1220-500					Flexão em C-H de anéis aromáticos dentro ou fora do plano
1170-1140	k1126	j 1125	k 1125	m 1126	Modo vibracional Q = NH ⁺ -B ou B-N ⁺ H-B (estrutura polarônica semiquinoide – tipicamente condutora – sendo a

					primeira delas mais condutora)
850-854	m 869	m 869	l 867	o 882	substituição 1,2,4 de anel benzênico
740-766	n 750	n 750	m 748	p 748	Substituição 1,2 ou mono-substituição

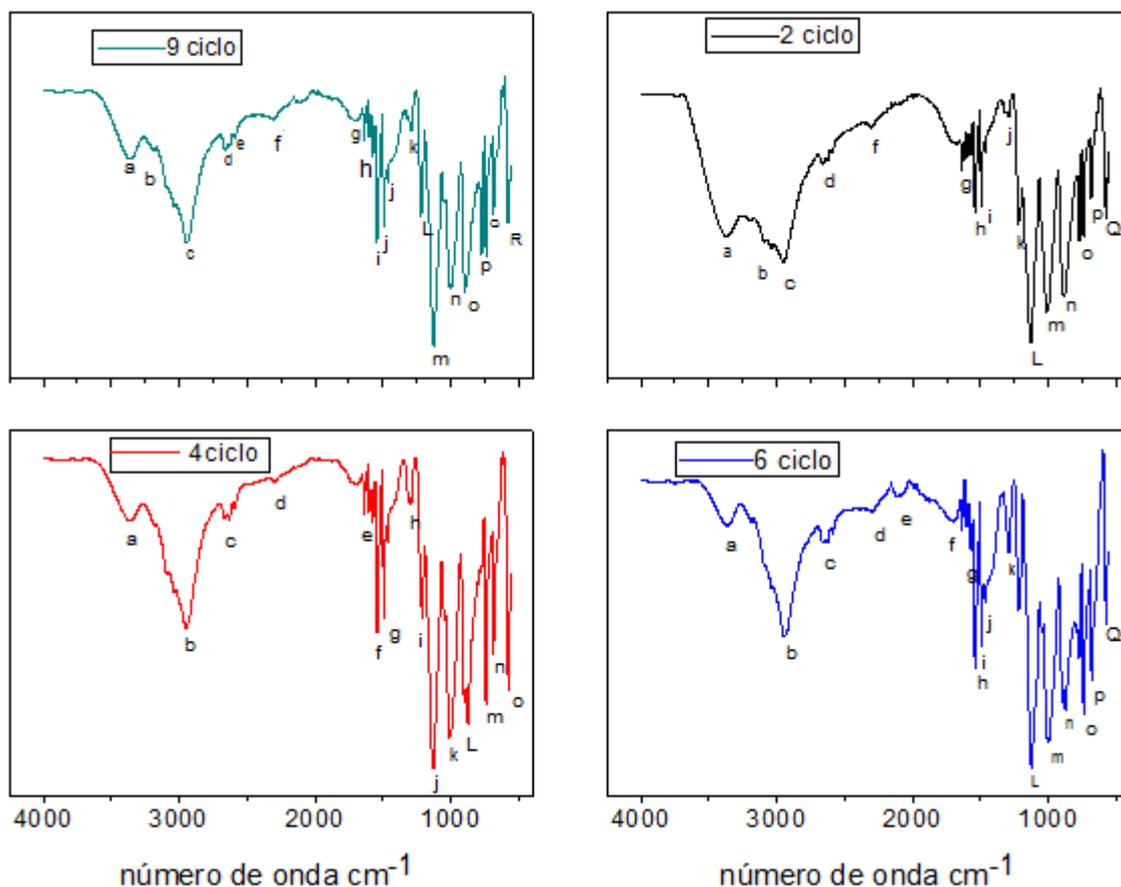


Figura 6: Espectros de FT-IR para polianilina obtida após 2, 4, 6 e 9 ciclos voltamétricos.

Segundo a Figura 6, todas as amostras apresentam bandas relativas ao estiramento C=C na estruturado anel quinoide e benzenóide, comprovando a presença de polianilina. A proximidade da altura dessas bandas, entre 1565 e 1490 cm^{-1} , indica a obtenção da forma esmeraldina, que é a mais suscetível a acomodação de carga elétrica. Entretanto não apresentam bandas expressas entre $1240\text{-}1255\text{ cm}^{-1}$, relativa à atribuição do estiramento C-N na sequência BBB (que não favorece a eletroatividade), indicando que não há sequências prolongadas de grupos benzenóides no polímero, e nunca apresentar trechos de cadeia definitivamente isolantes, já que a sequência BBB é isolante.

Conforme a literatura é possível calcular várias propriedades da PANi, como índice de condutividade do material e grau de oxidação. Conforme já citado anteriormente, $y = 0$ corresponde a leucoesmeraldina, $y = 0,5$ corresponde à esmeraldina e $y = 1,0$ corresponde a pernigranilina. Desta forma y foi calculado usando a Equação 1, que determina o grau de oxidação (y), calculou-se a razão das intensidades atribuídas ao alongamento de $C = C$ nos anéis quinoides em relação ao alongamento de $C = C$ em anéis quinóides e benzenóides (ou seja, a totalidade das sequências) das amostras. Desta forma os valores calculados encontra-se na tabela 3.

$$y = \frac{IQ}{IQ+IB} (1)$$

A Equação 2 mostra como calcular a razão (S) de grupos, dentre o total de benzenóides e quinoides, protonados. Quanto maior o valor de S , maior a quantidade de prótons acomodados, e portanto, maior a eletroatividade, a ser expressa na forma capacitiva (predominância de polarons) ou na forma condutiva (predominância de bipolarons):

$$s = \frac{IP}{IQ+IB} (2)$$

A Tabela 3 apresenta os valores de Y e S , conforme possibilitaram quantificar os espectros da Figura 6, utilizando como intensidades (IQ , IB e IP) as alturas das bandas relativas a estiramento $C=C$ na estruturado anel **quinóide** ($N=Q=N$), estiramento $C=C$ no anel **benzenóide** ($N-B-N$), e modo vibracional $Q = NH^+-B$ ou $B-N^+H-B$ ($1170-1140\text{ cm}^{-1}$, estrutura **polarônica** semiquinóide).

Tabela 3: Graus de Oxidação (Y) e de Eletroatividade (S) da Polianilina, segundo ciclagem eletroquímica voltamétrica

Ciclo Final	Banda Q	Banda B	Banda P	Y	S
2	1541	1495	1126	0,5151	1,0849
4	1541	1495	1125	0,5253	0,9046
6	1541	1495	1125	0,5289	0,7624
9	1541	1495	1126	0,5240	0,8522

Sendo y muito próximo de 0,5 (esmeraldina), confirma a amostra em seu estado de oxidação mais estável, condutor, mostrando assim que o resultado espera está sendo atendido. São discretas as variações em torno desse valor, porém 6 ciclos apresenta o material mais oxidado, e o que, de maneira coerente apresenta apenas 76% das espécies protonadas. É compreensível, porque o aumento da quantidade de anéis quinoides dificulta essa

acomodação. Outros fatores podem estar relacionados à linearidade da molécula, o que pode ser avaliado indiretamente pelas bandas de menor energia (850-854 e 740-766 cm^{-1}), porém necessita de outras técnicas confirmatórias, como cromatografia de permeação em gel. Nos demais casos, a coerência do grau de oxidação (forma esmeraldina) com a alta concentração de acomodação de prótons nos grupos formadores, induz a existência de formas predominantemente bipolarônicas e, portanto, condutoras (em detrimento das simplesmente polarônicas, mais relacionadas a propriedades capacitivas ou semicondutoras). Dados tais podem ser ainda acompanhados e formalmente categorizados através de técnicas como espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de espalhamento Raman e técnicas elétricas de medição em corrente contínua.

4. Próximas etapas

A segunda etapa do trabalho constitui em realização de novas amostras mantendo os parâmetros já utilizados. Em seguida a realização de novos ensaios, com o intuito de analisar possíveis novos resultados, aprimorar os já existentes e otimizar a qualidade do produto formado. Sendo esse novas voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), espectroscopia de espalhamento de Raman, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos através das análises realizadas é possível concluir que a fibra de carbono está coberta de forma relativamente uniforme, onde existe polianilina polimórfica e policristalina por todos filamentos do produto, sem danos aparentes da fibra. A polianilina obtida está na forma de esmeraldina, sua forma mais estável e com eletroatividade, tendendo a uma forma extremamente condutora.

Referências

1. Faez, R., Reis, C., Freitas, P., Kosima, O., Ruggerl, G., Paoll, M., “Polímeros condutores” Química Nova, N° 11, 2000;
2. POLI, A. K. S. ; CAETANO, G. M. D. ; VARGAS, L. R. ; GAMA, A. M. ; BALDAN, M. ; GONCALVES, E. S. . Electrosynthesis of Polyaniline on Carbon Fiber Felt: Influence of Voltammetric Cycles on Electroactivity. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY , v. 164, p. D631-D639, 2017
3. Barros, R., “Síntese, Caracterização e Aplicação de Polianilina obtida através de uma Nova Rota Fotoquímica” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2006;
4. Mattoso, L., “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades” Química Nova, 1996;
5. Fláminio, L., Neto, C., “Compósitos Estruturais- Ciência e Tecnologia” Editora Edgar Blucher, 2006;



6. VARGAS, Ludmila R. Síntese e Caracterização do compósito Polianilina/ Grafeno visando aplicações aeroespaciais. 2017. 77f. Dissertação de (mestrado em Ciências e Tecnologias Espaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
7. Xavier, M., “Eletrossíntese de Nanoestruturas de polianilina”, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP 2010.
8. ATKINS, P. et al. Shriver & Atkins – Química Inorgânica. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.