



Título do projeto de pesquisa: Síntese eletroquímica de PANI com óxido de grafeno para revestimento de fibra de carbono estrutural
Bolsista: Meriene Gandara
Orientador(a): Emerson Sarmiento Gonçalves
Período a que se refere o: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

Relatório Final

Resumo

É de interesse da indústria aeroespacial o uso de materiais estruturais, térmicos e eletrônicos leves. Ao agregar essas propriedades em um único material, obtém-se um compósito eletroativo para aplicação em novas estruturas aeronáuticas. A proposta deste trabalho foi obter um método mais adequado para o revestimento de fibras de carbono aeronáuticas estruturais com polianilina (PANI), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), via síntese eletroquímica, com tais finalidades, e caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente esses compósitos. Foram propostas quatro condições de deposição desses materiais sobre a fibra: (1) eletrodeposição de PANI seguida de gotejamento de GO; (2) gotejamento de GO seguida de eletrodeposição de PANI; (3) eletrodeposição da mistura de GO e PANI; e (4) da mistura de rGO e PANI. Posteriormente, esses materiais foram caracterizados por: espectroscopias de impedância eletroquímica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X. A condição 1 apresentou baixa impedância, alta densidade de corrente, reprodutibilidade e, portanto, é a condição que indica um ganho maior de condutividade no material compósito.

1. Introdução

Sistemas aeroespaciais contêm uma série de dispositivos eletrônicos responsáveis por aquisição, transmissão e armazenamento de dados, controle de dispositivos e disponibilização de energia. É de interesse da indústria aeroespacial o uso de materiais estruturais, térmicos e eletrônicos leves, sendo oportuno agregar essas propriedades em um mesmo material compósito reforçado com fibra de carbono em substituição à materiais metálicos devido a propriedades mecânicas e resistência à corrosão [1]. A fibra de carbono é composta por cristalitos de grafite, possui alto módulo de



elasticidade e resistência a fadiga. Sua densidade é menor que a dos metais. Apresenta resistência a corrosão e condutividade elétrica compatível com a de semicondutores [2], que para melhor desempenho aeronáutico, em aplicações que exigem alta condutividade, não é satisfatória. Para incrementar essa propriedade nos compósitos, faz-se necessária a presença de agentes transportadores de carga elétrica. Esse papel é bem desempenhado, por exemplo, por polímeros condutores [1]. Eles podem ser sintetizados por via eletroquímica. O processo eletroquímico é de interesse em processos inovadores, por causa de sua facilidade de síntese, controle de propriedades via potencial elétrico e a capacidade de produzir filmes muito finos na ordem de 20 nm [3]. Por produzir mínima massa específica, o processo de eletrossíntese é utilizado em materiais de dispositivos eletrônicos e aeroespaciais [4]. Compósitos poliméricos condutores se tornam promissores. A polianilina (PANI) ganha destaque por sua facilidade de preparo, baixo custo, propriedades ópticas e elétricas [5]. A PANI apresenta em sua estrutura uma unidade reduzida (aminobenzenóide) e outra oxidada (iminoquinóide), sendo encontradas na literatura três estados de oxidação mais predominantemente estáveis diferentes: pernigralina (totalmente oxidada), leucoesmeraldina (totalmente reduzida) e esmeraldina (neutra – medianamente oxidada). O estado de esmeraldina torna-se eletricamente condutor, quando a PANI for dopada com ácido forte [6]. Outro material que pode contribuir com o aumento das propriedades mecânicas e elétricas no compósito é o óxido de grafeno (GO), a menor quantidade de GO, pode aumentar consideravelmente a capacidade eletroquímica da PANI [7], tanto em processos de migração como em acúmulo de carga elétrica. A funcionalidade de suas nanopartículas possui potencial reatividade com diversos polímeros [8]. O GO possui alto teor de oxigênio, enquanto o óxido de grafeno reduzido (rGO) corresponde à estrutura reduzida, em que há diminuição no número de átomos de oxigênio [9]. O objetivo deste trabalho é obter o método de revestimento de fibras de carbono aeronáuticas estruturais com polianilina, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido e caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente esses compósitos obtidos via síntese eletroquímica, sendo a condição ideal, a de maior eletroatividade condutiva.

2. Materiais e métodos

Foram realizadas sínteses eletroquímicas de polianilina (PANI) e propostas três diferentes condições de adição de óxido de grafeno (GO) e uma condição com adição de



óxido de grafenoreduzido (rGO) ao processo, para revestimento defibra de carbono estrutural.

2.1. Eletrossíntese de PANI

A deposição de PANI foi realizada por meio de eletrossíntese em célula de 3 eletrodos acoplada a um potenciostato-galvanostatoMetrohmAutolab PGSTAT 302 a partir de solução 0,5 M de anilina destilada com ácido sulfúrico 1M. O eletrodo de trabalho, para depósito de PANI, foi de cabo de 5cm de fibra de carbono Hexcel282-50 GRAPHITE “*plain-weave*”, com 3000 filamentos de 8,0 μm de diâmetro; o contraeletrodo usado foi uma cesta de platina. Foi ainda aplicada uma janela de potencial em 3 ciclos de -0,2 a 1,05 V vs Ag/AgCl, à taxa de 50 mV/s. O potencial de final de síntese em todos os casos foi aquele apresentado no primeiro pico anódico (referente à polimerização oxidativa da PANI sobre a fibra) do terceiro ciclo. Foram produzidas 6 amostras denominadas PANI, PANI(x) sendo (1 x 5). A concentração da solução de anilina e os parâmetros do processo de eletrossíntese se repetem para todas as condições.

2.2. Condição 1 (C1)

Na condição 1, primeiro foi feita a eletrossíntese de PANI sobre a fibra, posteriormente essa fibra foi seca a temperatura ambiente por 24 horas e em seguida feito o gotejamento em toda a extensão da solução de GO 1,0 mg/mL. Foram produzidas 8 amostras denominadas: C1-Px, sendo (1 x 8).

2.3. Condição 2 (C2)

Na condição 2, primeiro foi feito o gotejamento da solução de GO 1mg/mL em toda extensão da fibra, posteriormente a fibra foi seca a temperatura ambiente por 24 horas e depois feita a eletrossíntese de PANI sobre a fibra. Foram produzidas 13 amostras denominadas: C2-Gx, sendo (1 x 13).

2.4. Condição 3 (C3)

Na condição 3, foi realizada a eletrossíntese da mistura da solução de anilina 0,5M com ácido sulfúrico e suspensão nanopartículas de GO 0,1mg/mL na fibra de carbono. Foram produzidas 3 amostras denominadas: C3PGO, C3PGO(1), C3PGO(2)

2.5. Condição 4 (C4)



Na condição 4, foi realizada a mistura da solução de anilina 0,5M com nanopartículas suspensas de óxido de grafeno reduzido (rGO-com tratamento térmico a 400°C a uma taxa de 10°C/min com patamar) a 0,1mg/mL. Posteriormente, essa mistura foi sonificada em ponteira por 2 horas, em seguida a essa solução foi adicionado ácido sulfúrico 1,0M e procedida a eletrossíntese. Foram produzidas 5 amostras: C4rGO400, C4rGO400(x) sendo (1 x 4).

2.6. Caracterização dos materiais eletroativos de PANI e GO/rGO

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 302, com análise de dados no programa NOVA 1.11. As análises de microscopia foram realizadas no equipamento 435 VPI Zeiss, com imagens obtidas por elétrons secundários e retroespalhados com ampliação de 1000 e 5000 vezes. Os difratogramas de raio-X foram gerados pelo equipamento da PANalytical, utilizando tubo de cobre, cujo comprimento de onda do raio incidente é 0,1541 nm, e filtros de níquel, com varredura de 5° a 90°. O FTIR foi feito em um equipamento Perkin Elmer Frontier, por refletância total atenuada (*attenuated total reflectance* – ATR) de cristal de diamante com 32 varreduras.

3. Resultados

3.1. Voltametria

O espectro da Figura 1 apresenta os gráficos de voltametria cíclica obtidos no processo de eletrossíntese de amostras referentes a cada condição proposta: C1-P6, C2-G6, C3PGO e C4rGO, a densidade de corrente para cada amostra foi analisada, de acordo com a Figura 2. A Tabela 1 apresenta os dados de potencial e corrente de pico para cada amostra do cálculo de densidade de corrente obtidos a partir da análise da Figura 2.

Tabela 1: Potencial aplicado (mV) e Densidade de corrente (mA)

Amostra	Potencial aplicado (mV)	Densidade de corrente (mA)
C1-P6	278,84	0,40871
C2-G6	293,43	0,08633
C3PGO	239,72	0,26314
C4rGO400	254,36	0,13122

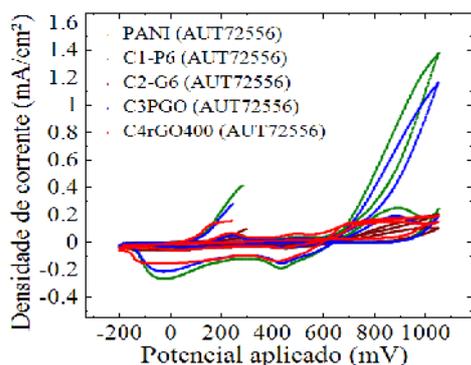


Figura 1:

Voltamograma das amostras: C1-P6, C2-G6, C3PGO, C4rGO400

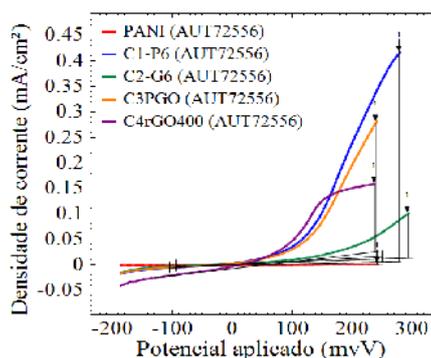


Figura 2:

Detalhamento sobre o final do processo de eletrossíntese voltamétrica: C1-P6, C2-G6, C3PGO, C4rGO400.

A densidade de corrente está relacionada à taxa de polimerização (crescimento de PANI no eletrodo - fibra de carbono) por oxirredução no processo de eletropolimerização oxidativa. A condição 2, em que se gotejou GO primeiro na fibra para depois fazer a eletrodeposição de PANI, apresentou menor taxa de polimerização, indicando um possível envenenamento da superfície da fibra pelo GO. Além disso, sua reprodutibilidade também apresentou problemas, pois de 13 amostras apenas 4 apresentaram crescimento de PANI. A maior taxa de polimerização foi apresentada para a condição 1, em que a eletrossíntese de PANI é previamente realizada e depois é gotejado GO, apresentando a maior densidade de corrente e um material altamente reprodutível, que pode ser observado na Figura 3. A amostra da condição 3, em que ocorreu a eletrossíntese de PANI e GO simultaneamente, também apresentou um valor considerável de taxa de polimerização. O uso direto de GO previamente reduzido (rGO) suspenso em solução de PANI não se mostrou eficaz em termos de taxa de crescimento.

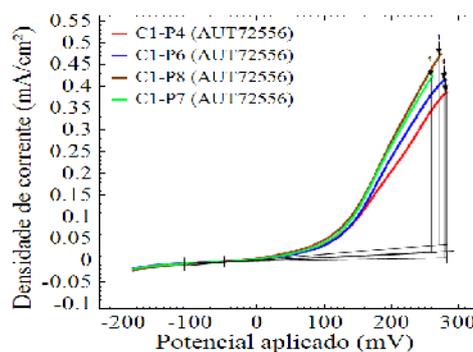


Figura 3: Reprodutibilidade do material da condição 1

3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A figura 4 mostra as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) realizadas para cada condição que foi proposta no trabalho e somente da eletrossíntese de PANI, de modo comparativo.

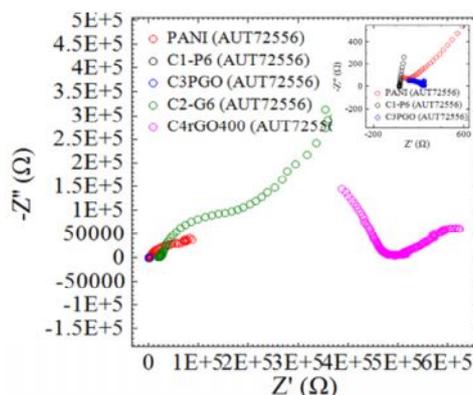
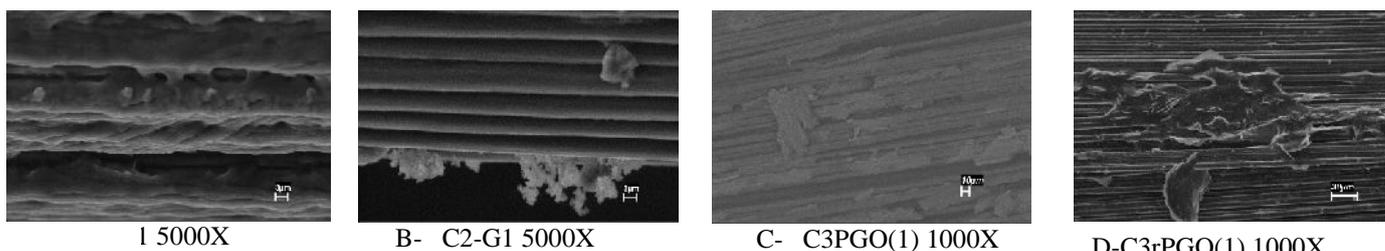


Figura 4: Medidas de impedância para as amostras C1-P6, C2-G6, C3PG, C4rGO e PANI

O efeito de maior impedância ocorreu na segunda condição (C2-G6), em que o gotejamento de GO sobre a fibra precedeu a eletrossíntese de PANI. Esse efeito pode ter ocorrido porque o GO recobriu a superfície da fibra e a envenenou, a menos de alguns sítios acidentalmente livres que sobram para algum grau de crescimento de polímero. A escassa quantidade de PANI se depositou nesses espaços, para crescer sobre a superfície da fibra (isolada), mas cresceu em sítios contendo a própria PANI. Esse fenômeno pode ser melhor observado na seção 3.3 pela micrografia da Figura 5B. Então, com uma má distribuição de PANI sobre a fibra, elevou-se a resistência do eletrodo dificultando a passagem de corrente elétrica. Portanto o material assume um caráter mais isolante, que também pode ser observado pelo valor muito baixo da densidade de corrente (taxa de crescimento). A condição 1, revelou-se com a impedância mais baixa e densidade de corrente mais elevada, o que implica em um material de caráter mais condutivo. Nesse caso, o GO foi gotejado depois do crescimento de PANI por eletrossíntese e o possível efeito ocorrido foi de interação eletrostática, provavelmente atrativa entre PANI e GO, por exemplo empilhamento das ligações π - [7], que pode favorecer a transferência de carga e diminuindo portanto, a resistência elétrica do material.

3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5, evidencia a estrutura morfológica representada pelas micrografias de cada material proposto nas condições 1, 2, 3 e 4, respectivamente.



1 5000X

B- C2-G1 5000X

C- C3PGO(1) 1000X

D-C3rPGO(1) 1000X

Figura 5: Micrografias com 5000x de aumento das amostras A:C1-P1;B:C2-G1;C:C3PGO(1); e D-C4rGO400(1)

O recobrimento da fibra pelo polímero condutor é bem evidenciado, mais homogêneo e uniforme na condição 1 (deposição de PANI na fibra antes do GO). Nas demais condições, especialmente na condição 2, destaca-se o crescimento não uniforme de PANI e ainda há crescimento de PANI sobre PANI bem pronunciado. Isso acontece pelo efeito do recobrimento do GO na superfície da fibra, anteriormente discutido (seção 3.2). Na condição 3 (mistura de PANI com GO na eletrossíntese), houve uma dispersão um pouco maior de PANI, mas há formação de placas sobre a fibra ao invés de um filme fino e mais homogêneo, que pode ocorrer pela interação eletrostática entre GO e PANI. Por fim, na condição 4, o rGO também teve o efeito parecido com a condição 2, a PANI não recobriu todo eletrodo.

3.4. Difração de Raio X (DRX)

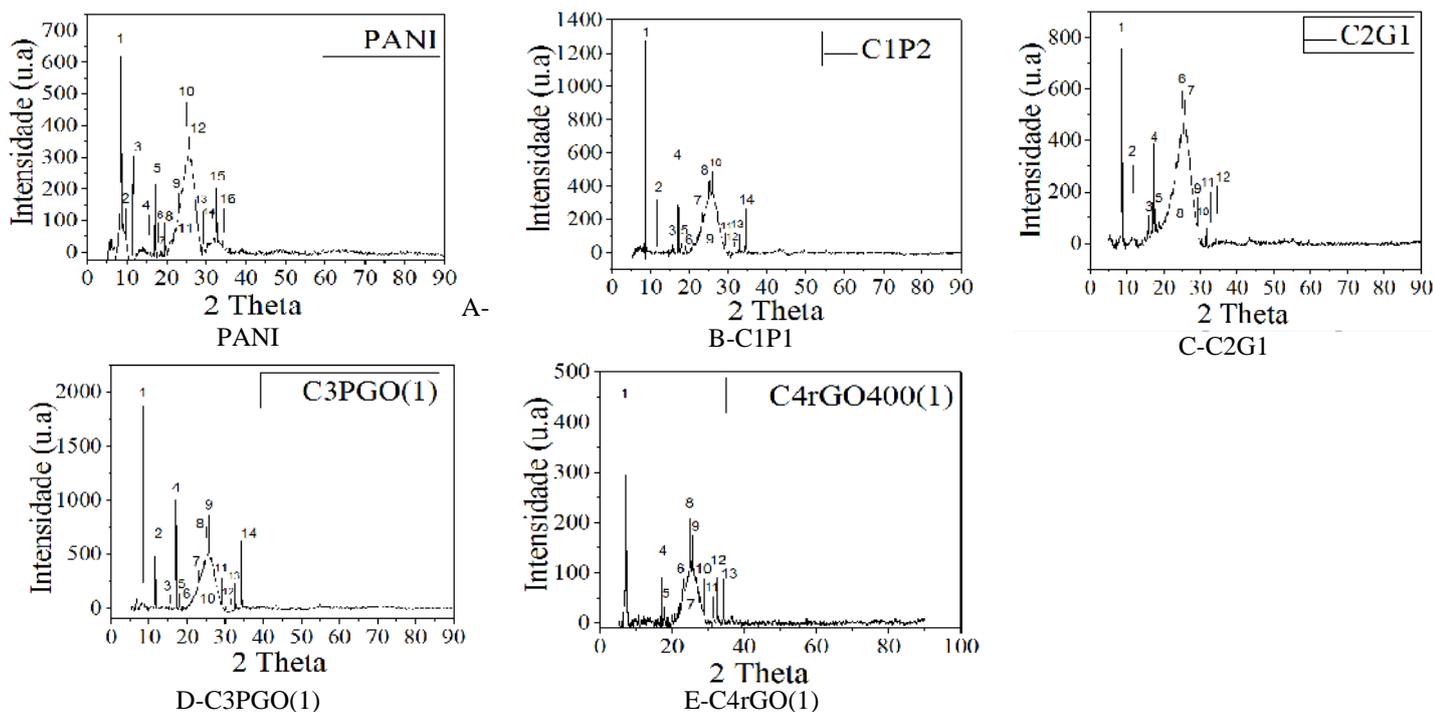


Figura 6: Difratomogramas das amostras: A-PANI, B-C1-P1, C-C2-G1, D- C3PGO(1) e E- C4rPGO(1)



A Figura 6 mostra os difratogramas realizados para cada condição proposta. A partir de um padrão de DRX feito para polianilina sintetizada por via eletroquímica com dados obtidos na Literatura, foi realizada uma aproximação da estrutura obtida de PANI observada na Figura 6A, pela comparação da proximidade das posições (2θ) de alguns picos apresentados pelo padrão. Os picos de difração descritos pelo padrão estão em torno de $2\theta = 9,8^\circ(001)$, $14,91^\circ(010)$, $20,51^\circ(100)$, $25,4^\circ(110)$, $27,01^\circ(111)$ e $30,61^\circ(020)$, enquanto os da PANI obtida, foram $2\theta = 9,69^\circ$, $15,64^\circ$, $19,52^\circ$, $25,37^\circ$, $25,6^\circ$, $29,07^\circ$ e $31,43^\circ$. Dada a proximidade das posições dos picos obtidos da estrutura cristalina da PANI a do padrão, pode-se inferir que a estrutura cristalina é ortorrômbica, mesma descrita pelo padrão encontrado na Literatura. Há diversos picos relatados na Literatura sobre o crescimento de PANI [11], que podem sofrer deslocamento devido ao meio dopante usado, ao substrato de crescimento de cadeia, por exemplo [4]. Com a presença de GO e rGO no material, é possível inferir índices que mudam a orientação dos picos em relação à eletrossíntese de PANI. Isso acontece pela possível deformação estrutural da PANI pelas partículas do GO, por meio das possíveis interações eletrostáticas descritas na Literatura, por exemplo, do tipo empacotamento de nuvem de elétrons ou ligações de hidrogênio entre grupos oxigenados de GO com grupos polares do polímero (incluindo os que contém portadores e transportadores de carga) [7,10]. Esses índices foram calculados para todas as amostras pela razão da soma dos picos 2 e 4 pelo pico 1, sendo o pico 1(001) representante do crescimento de PANI sobre fibra e os picos 2 (010) e 4 (012) representantes do crescimento de PANI sobre PANI [4]. O índice calculado para PANI é de 1,26, sendo o valor do índice proporcional ao crescimento de PANI sobre PANI. O índice de C1-P1 é 0,97, nessa condição o GO depositado sobre a PANI crescida sobre fibra, reorientou a estrutura superficial do polímero. Na amostra C2-G1 o índice é 0,74, o GO era a maior parte da superfície, proporcionando poucos sítios para crescimento da PANI. Esse aspecto proporcionou influência maior na sua orientação. O índice da amostra C3PGO(1) é 1,16, houve pouca influência do GO na orientação dos planos cristalográficos de crescimento de PANI, pois seu valor de índice é muito próximo do índice de PANI crescida sobre fibra. Na amostra C4rGO(1) o pico 2 é ausente e apenas há uma relação entre o pico 1 e 4,

diminuindo essa razão gerando um crescimento de PANI sobre fibra em pontos isolados, vide a figura 5D na seção 3.3, ou sobre as partículas do próprio rGO.

3.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A figura 7, mostra as espectroscopias de FTIR de cada condição proposta.

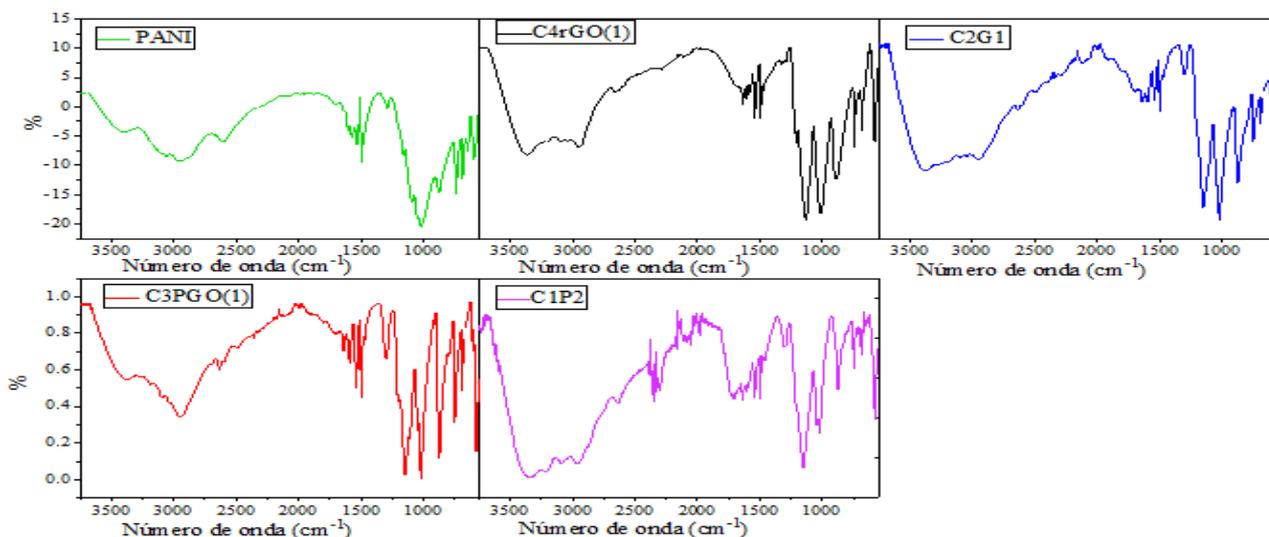


Figura 7: Espectros de FTIR de PANI, C4rGO, C2G1, C3PGO(1) e C1P2, respectivamente

Os espectros mostram bandas incomum localizadas em 1568/1540 e 1494 cm^{-1} , atribuídas a estiramento da ligação C-C em grupos quinóides e benzenóides, respectivamente. A Equação 1, mostra a razão das intensidades das bandas quinóide e benzenóide que representa o grau de oxidação (y) da PANI, sendo I_Q (intensidade quinóide) e I_B (intensidade benzenóide).

$$y = I_Q / (I_Q + I_B) \quad (1)$$

A relação do grau de oxidação da polianilina é representado por $y = 0$ (leucoemeraldina), $y = 0,5$ (esmeraldina) e $y = 1,0$ (pernigranilina) [4]. A fase esmeraldina é o estado em que mais se favorece a condutividade na PANI. Os valores calculados obtidos são: PANI $y=0,53$; C1P2 $y=0,50$; C2G1 $y=0,52$; C3PGO(1) $y=0,53$ e C4rGO(1) $y=0,49$. A fase esmeraldina é a predominante em todas as amostras, indicando a formação da fase mais condutora do polímero, gerada pelo processo mais controlado da eletrossíntese.

O modo vibracional Q=NH+-B ou B-N+H-B ($1170-1140 \text{ cm}^{-1}$, estrutura polarônica semiquinóide) [10] foi encontrado em torno de 1150 cm^{-1} e corresponde a uma banda muito intensa, indicando a alta concentração de cargas elétricas no material. Nos casos em que os óxidos de grafeno estão presentes, essa banda



competem com as de alcóxido (1000 a 1210 cm^{-1}) [10], cuja contribuição se mostra menos intensa na amostra C1-P2, que é a mais condutiva dentre as que foram comparadas.

5. Conclusões

A condição 1 (GO gotejado sobre PANI) é a que mais favorece a migração de carga elétrica, devido às atrações eletrostáticas, interações de nuvens de elétrons pi e possíveis ligações químicas do GO sobre PANI. Tal condição apresentou material com menor impedância. Na condição 2, o GO recobre a fibra e a PANI cresce sobre PANI, tornando-o um material mais isolante, por isolamento de sítios eletroativos. A síntese em célula com mistura reacional de PANI com GO ou rGO não apresenta reprodutibilidade de resultados proporciona baixa condutividade, especialmente em presença de rGO.

Referências:

- 1-CHENG, Xiuyan et al. Electrical conductivity and interlaminar shear strength enhancement of carbon fiber reinforced polymers through synergetic effect between graphene oxide and polyaniline. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 90, p.243-249, nov.2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.07.015>.
- 2- CHENG, Bo et al. Preparation of silver/carbon fiber/polyaniline microwave absorption composite and its application in epoxy resin. **Polymer Bulletin**, [s.l.], v. 75, n. 1, p.381-393, 26 abr. 2017. [Http://dx.doi.org/10.1007/s00289-017-2035-x](http://dx.doi.org/10.1007/s00289-017-2035-x).
- 3- NING, Chengyun et al. Electroactive polymers for tissue regeneration: Developments and perspectives. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 81, p.144-162, jun. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.001>.
- 4-POLI, Anne Karoline dos Santos et al. Electrosynthesis of Polyaniline on Carbon Fiber Felt: Influence of Voltammetric Cycles on Electroactivity. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 164, n. 9, p.631-639, 2017. [Http://dx.doi.org/10.1149/2.1521709jes](http://dx.doi.org/10.1149/2.1521709jes).
- 5- CHENG, Xiuyan et al. Highly conductive graphene oxide/polyaniline hybrid polymer nanocomposites with simultaneously improved mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 82, p.100-107, mar. 2016.
- 6- YOKOZEKI, Tomohiro et al. Development and characterization of CFRP using a polyaniline-based conductive thermoset matrix. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 117, p.277-281, set. 2015.
- 7- WANG, Hualan et al. Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.821-828, 4 mar.2010. [Http://dx.doi.org/10.1021/am900815k](http://dx.doi.org/10.1021/am900815k).
- 8-JING, X. et al. Mussel-inspired electroactive chitosan/graphene oxide composite hydrogel with rapid self-healing and recovery behavior for tissue engineering. **Carbon**, [s.l.], v. 125, p.557-570, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.071>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317309478>>. Acesso em: 01 jun. 2018.
- 9-OSOWSKA, Karolina et al. Chitosan and graphene oxide/reduced graphene oxide hybrid nanocomposites – Evaluation of physicochemical properties. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], maio 2018. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.076](http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.076)
- 10- VARGAS, Ludmila Resende et al. Formation of Composite Polyaniline and Graphene Oxide by Physical Mixture Method. **Journal Of Aerospace Technology And Management**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.29-38, 28 fev. 2017. <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.v9i1.697>.
- 11- SESHADRI, Devendra T.; BHAT, Narendra V. Structural and electrical properties of crystals of substituted polyaniline. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s.l.], v. 45, n. 10, p.1127-1137, 2007. [doi.org/10.1002/polb.21158](http://dx.doi.org/10.1002/polb.21158)