



Síntese de polianilina por catálise de fibra de carbono

Aline Fontana Batista^{1a}, Aline Castilho Rodrigues^{1a}, Mauricio Ribeiro Baldan^{1b}

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

^aAluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS

^bOrientador do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS

alinefb.quimica@hotmail.com

Resumo. A polianilina (PAni) é um polímero condutor que apresenta grande versatilidade e propriedades elétricas controláveis. A PAni usualmente é produzida por métodos químicos ou eletroquímicos, porém a busca por metodologias limpas e baratas leva a elaboração de novas rotas sintéticas adicionando sistemas catalíticos. Sendo assim propomos uma polimerização da anilina catalisada pela superfície da fibra de carbono (FC). O procedimento consiste na imersão da FC em uma solução aquosa de anilina e H_2SO_4 à temperatura ambiente. Testes foram realizados para investigar como a FC catalisa a reação. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Pela avaliação das análises verificou-se que a anilina é polimerizada espontaneamente sobre a superfície da FC, formando a estrutura condutora de PAni. O método é prático e limpo porque não gera subprodutos poluentes ou resíduos inorgânicos.

Palavras-chave: Polianilina; Fibra de carbono; Catálise; Polimerização.

1. Introdução

A polianilina (PAni) é um polímero intrinsecamente condutor e têm sido amplamente estudada devido à sua estabilidade ambiental, fácil síntese, baixo custo e condutividade elétrica controlável [BIAN et al. 2012; EFTEKHARI et al. 2017]. A PAni tem sido aplicada em várias áreas, tais como: células solares [FAROOQ et al. 2019], eletrodos de supercapacitores [BIAN et al. 2012; HE et al. 2013], blindagem de radiação eletromagnética [WANG et al. 2014], remoção de íons metálicos [QIU et al. 2014], entre outras. Esse polímero é formado por grupos benzênicos ligados entre si por um átomo de nitrogênio, o qual pode estar no estado reduzido (amina ou anel benzenóide) ou no estado oxidado (imina ou anel quinóide) [MATTOSO 1996]. Dentre as várias estruturas possíveis, a mais importante é a que apresenta um número igual de anel quinóide e benzenóide, chamada de esmeraldina, pois o sal de esmeraldina é a única estrutura eletricamente condutora de PAni [MATTOSO 1996; BIAN et al. 2012]. A síntese de PAni pode ocorrer por polimerização química ou eletroquímica. Na polimerização eletroquímica a anilina é oxidada no ânodo por aplicação de uma corrente elétrica, em uma solução ácida, necessitando assim de uma fonte de corrente [PETROVSKI et al. 2017]. Já na polimerização química a oxidação da anilina é realizada por um oxidante químico forte,



como KMnO_4 [DING et al. 2019], $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [HE et al. 2013], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [AYAD & SHENASHIN 2004]. Porém esse método apresenta a desvantagem da formação de subprodutos poluentes e geração de resíduos inorgânicos [MATTOSO 1996]. Tendo em vista o desenvolvimento de tecnologia limpa, os sistemas catalíticos representam uma ferramenta estratégica para a elaboração de métodos ambientalmente amigáveis, baseados na catálise por metais não poluentes e no uso de reagentes limpos como oxigênio molecular (O_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [CHEN et al. 2009; DELLA PINA et al. 2011].

No presente trabalho apresentamos uma rota de polimerização espontânea de anilina catalisada pela superfície da fibra de carbono. O método mostra ser simples e barato, pois não utiliza oxidante químico forte ou uma fonte de corrente para oxidar a anilina.

2. Metodologia

O feltro de fibra de carbono (FC) foi obtido em trabalhos anteriores [RODRIGUES et al. 2019]. O feltro de fibra de poliacrilonitrila carbonizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foi imerso em HNO_3 (10%) e colocado em banho de ultrassom por 15 min, depois enxaguado com água deionizada e secado em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Para a reação de polimerização espontânea da anilina, a FC foi imersa em uma solução aquosa de anilina e H_2SO_4 à temperatura ambiente por 7 dias, em frasco aberto exposto ao ar atmosférico. Depois a FC foi lavada com água deionizada e secada a temperatura ambiente por 24 h, esta amostra foi denominada FC/PAni. A fim de verificar a influência da FC como agente catalisador da reação, a FC foi carbonizada a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ em ambiente de argônio por 30 min ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), e depois foi limpa como o procedimento da FC. Essa fibra de carbono, denominada FC1500, foi imersa na solução aquosa de anilina e H_2SO_4 , e a reação ocorreu do mesmo modo que a FC.

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 $\text{Al-K}\alpha$ (1.486,5 eV) a 15 kV e a 150 W.

3. Resultados e Discussão

Inicialmente foram avaliadas as imagens obtidas no MEV (Fig. 1). A fibra de carbono (Fig. 1a) apresenta morfologia com formato tubular e superfície com pequenas ranhuras na superfície [HE et al. 2013; QIU et al. 2014]. Já na morfologia do FC/PAni (Fig. 1b) é possível observar partículas com várias dimensões sobre a superfície da FC, mostrando assim que houve a formação espontânea de PAni e que esta ficou aderida a FC [HE et al. 2013; YU et al. 2013].

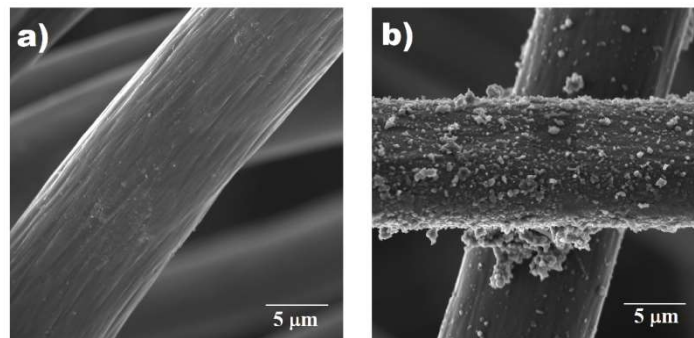


Figura 1. Imagens obtidas por FEG-MEV de (a) FC e (b) FC/PAni com ampliação de 10 kx.

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na caracterização de PANi, pois permite obter informações sobre o estado de oxidação do polímero [BERNARD & HUGOT-LE GOFF 2006; JAIN e ANNAPOORNI 2010]. As amostras de FC e FC/PAni foram caracterizadas por espectroscopia Raman na faixa de 1000 a 1800 cm^{-1} , como mostra a Figura 2.

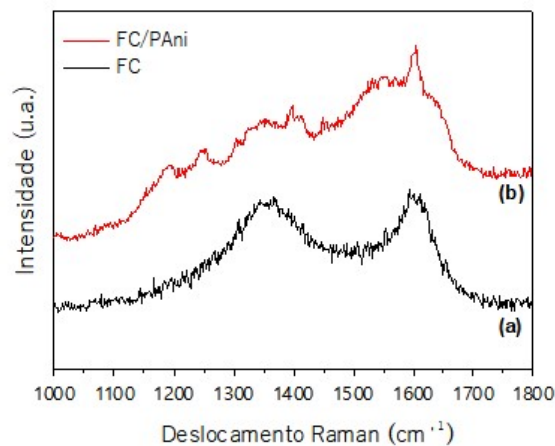


Figura 2. Espectro Raman de (a) FC e (b) FC/PAni.

Pela análise do espectro da FC (Fig. 2a) é possível observar a banda D em torno de 1350 cm^{-1} e a banda G em torno de 1600 cm^{-1} , relacionadas à desorganização na estrutura cristalina e a organização estrutural, respectivamente, ambas atribuídas às ligações sp^2 da estrutura de carbono [RODRIGUES et al. 2019]. Comparando o espectro da FC (Fig. 2a) com FC/PAni (Fig. 2b) foi possível verificar que as bandas da FC foram mascaradas pela PANi, indicando um bom revestimento do polímero condutor sobre as fibras de carbono. Na avaliação do espectro do FC/PAni (Fig. 2b) é observada uma banda que vai de 1450 a 1700 cm^{-1} , que representa dois sinais convoluídos, referentes aos alongamentos C=N da base esmeraldina e aos alongamentos C-C das unidades semiquinóides [BERNARD et al. 2006; JAIN e ANNAPOORNI 2010]. A banda localizada em torno de 1350 cm^{-1} está associada à vibração de alongamento C-N⁺ e C=N⁺ na forma polarônica, o radical da semiquinona característico do sal de esmeraldina. O pico em 1250 cm^{-1} é atribuído às



vibrações de alongamento C-N de unidades polarônicas. Já o pico em 1190 cm^{-1} está relacionado à vibração de flexão do C-H da forma bipolarônica, que é característica da estrutura sal de esmeraldina [BERNARD et al. 2006; JAIN e ANNAPOORNI 2010]. Através da avaliação dos espectros conclui-se que o FC/PAni exibe as bandas características da estrutura esmeraldina, ou seja, a reação de polimerização espontânea gera diretamente a estrutura condutora de PAni [MATTOSO 1996].

Com o propósito de comprovar que são os grupos funcionais presentes na superfície da fibra de carbono que catalisam a reação de polimerização da anilina, foi realizado um tratamento térmico na FC para eliminar alguns grupos funcionais da estrutura. Sendo assim a FC foi tratada termicamente a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar alguns grupos funcionais, e depois foi imersa em uma solução aquosa de anilina e H_2SO_4 . A Figura 3 mostra a imagem dos frascos contendo FC (a) e FC1500 (b) depois de 7 dias de imersão em uma solução aquosa de anilina e H_2SO_4 . O frasco com FC mostrou que a solução escureceu e apresenta alguns fios esverdeados, já o frasco com FC1500 não apresentou alteração, mostrando que não ocorreu a reação de polimerização da anilina sobre a FC1500.

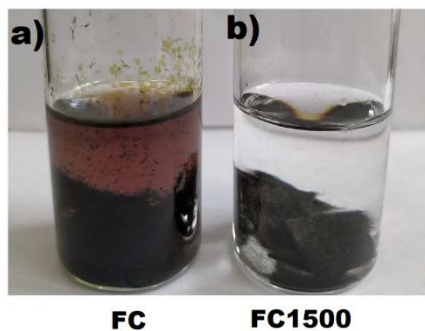


Figura 3. Imagens da FC (a) e da FC1500 (b) depois de 7 dias de imersão em solução de anilina e H_2SO_4 , sob temperatura ambiente.

A técnica de XPS permitiu verificar as composições químicas da superfície de FC e FC1500. Através dos os espectros completos XPS foram calculadas as quantidades em porcentagens dos átomos identificados na superfície da fibra, a partir das intensidades dos picos correspondentes, e os valores estão listados na Tabela 1. Segundo a Tabela 1, a FC1500 apresentou menor quantidade de oxigênio em relação a FC e não apresentou nitrogênio, ou seja, o tratamento térmico na FC eliminou alguns átomos de O e todos os átomos de N da superfície. Como análise da Figura 3 mostrou que a FC1500 não produziu PAni, podemos inferir que os grupos nitrogenados na superfície da FC são os agentes catalisadores da reação de polimerização da anilina.

Tabela 1. Quantidade dos elementos da superfície das diferentes fibras de carbono

	FC	FC1500
Elemento	%	%
C 1s	88,4	96,7
O 1s	8,5	3,3
N 1s	3,1	--



4. Conclusão

A rota sintética de polimerização espontânea de anilina catalisada por fibra de carbono mostrou ser um método simples para obter PANi em substratos de FC. A PANi formada encontra-se no estado de oxidação condutor, esmeraldina, mostrando assim que não tem necessidade da etapa de dopagem no material final. Esse método é ambientalmente amigável, pois não produz resíduos como a polimerização química. O produto formado será investigado como possível eletrodo para supercapacitor.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao INPE pela estrutura e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- Ayad, M. M., & Shenashin, M. A. (2004). Polyaniline film deposition from the oxidative polymerization of aniline using $K_2Cr_2O_7$. *European Polymer Journal*, 40(1), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.002>
- Bernard, M. C., & Hugot-Le Goff, A. (2006). Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy. I: Polaron lattice and bipolaron. *Electrochimica Acta*, 52(2), 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.039>
- Bian, L. J., Luan, F., Liu, S. S., & Liu, X. X. (2012). Self-doped polyaniline on functionalized carbon cloth as electroactive materials for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 64, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.012>
- Chen, Z., Della Pina, C., Falletta, E., & Rossi, M. (2009). A green route to conducting polyaniline by copper catalysis. *Journal of Catalysis*, 267(2), 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.007>
- Della Pina, C., Falletta, E., & Rossi, M. (2011). Conductive materials by metal catalyzed polymerization. *Catalysis Today*, 160(1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.023>
- Ding, Q., Qian, R., Jing, X., Han, J., & Yu, L. (2019). Reaction of aniline with $KMnO_4$ to synthesize polyaniline-supported Mn nanocomposites: An unexpected heterogeneous free radical scavenger. *Materials Letters*, 251, 222–225. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.076>
- Eftekhari, A., Li, L., & Yang, Y. (2017). Polyaniline supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 347, 86–107. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.054>
- Farooq, S., Tahir, A. A., Krewer, U., Shah, A. ul H. A., & Bilal, S. (2019). Efficient photocatalysis through conductive polymer coated FTO counter electrode in platinum free dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 320, 134544. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.07.055>



- He, X., Gao, B., Wang, G., Wei, J., & Zhao, C. (2013). A new nanocomposite: Carbon cloth based polyaniline for an electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, *111*, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.226>
- Jain, M., & Annapoorni, S. (2010). Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, *160*(15–16), 1727–1732. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.06.008>
- Mattoso, L. H. C. (1996). Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. *Química Nova*, Vol. 19, pp. 388–399.
- Petrovski, A., Paunović, P., Avolio, R., Errico, M. E., Cocca, M., Gentile, G., ... Dimitrov, A. (2017). Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization. *Materials Chemistry and Physics*, *185*, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.008>
- Qiu, B., Xu, C., Sun, D., Wei, H., Zhang, X., Guo, J., ... Wei, S. (2014). Polyaniline coating on carbon fiber fabrics for improved hexavalent chromium removal. *RSC Advances*, *4*(56), 29855–29865. <https://doi.org/10.1039/c4ra01700e>
- Rodrigues, A. C., Munhoz, M. G. C., Pinheiro, B. S., Batista, A. F., Amaral-Labat, G. A., Cuña, A., ... Baldan, M. R. (2020). N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. *Journal of Porous Materials*, *27*(1), 141–149. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00799-7>
- Wang, L., Lu, X., Lei, S., & Song, Y. (2014). Graphene-based polyaniline nanocomposites: Preparation, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(13), 4491–4509. <https://doi.org/10.1039/c3ta13462h>
- Yu, P., Li, Y., Yu, X., Zhao, X., Wu, L., & Zhang, Q. (2013). Polyaniline nanowire arrays aligned on nitrogen-doped carbon fabric for high-performance flexible supercapacitors. *Langmuir*, *29*(38), 12051–12058. <https://doi.org/10.1021/la402404a>