



ELETRODOS DE FIBRA DE CARBONO MODIFICADOS COM POLIANILINA PARA DEIONIZAÇÃO CAPACITIVA DE METAIS PESADOS

Suelem Soares dos Santos^{1*}; Camila Alves Escanio¹, Evaldo José Corat¹

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

^{1*}Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

* suelem.santos@inpe.br

Resumo.

A deionização capacitiva (CDI) é uma técnica de remoção de íons da água por eletrodos capacitivos. Uma opção é o uso de materiais carbonosos como eletrodos com adição de polímeros como a Polianilina (PAni). A partir de um estudo anterior sobre deionização de chumbo em filme de PAni sobre fibra de carbono, constatou-se que o chumbo adsorvido possui a tendência de desorver em potenciais acima de -0,65V, algo que pode ser um problema em baterias chumbo-ácido. Dessa forma, este estudo concentra-se na deposição eletroquímica da (PAni) sobre fibra de carbono (FC) visando a otimização do ciclo de carga e descarga da bateria através da adsorção de diferentes íons metálicos, explorando as propriedades de oxirredução da PAni. Experimentos foram conduzidos com íons de cálcio, cobre e chumbo. Estes testes indicam a possibilidade de aplicação do composto FC/PAni na purificação da água e, eventualmente, um aumento da eficiência da bateria.

Palavras-chave: Deionização capacitiva; Polianilina; Bateria chumbo-ácido.

1. Introdução

O grande desenvolvimento industrial e urbano está provocando a contaminação das águas superficiais subterrâneas com poluentes de origem orgânica e inorgânica, dentre eles os metais pesados. Atualmente, a poluição de águas residuais por metais pesados é o problema ambiental mais importante que ameaça a vida humana em todo o mundo, devido à mobilidade desses poluentes nos ecossistemas aquáticos naturais e sua toxicidade (ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018).

Apesar de alguns metais serem necessários para o bom funcionamento do organismo, estes devem ser em uma quantidade específica. Quantidades maiores destes materiais são prejudiciais à saúde. Metais pesados não são biodegradáveis e acumulam-se em seres humanos e animais à medida que são expostos através do consumo de alimentos e água contaminados (JOSEPH et al., 2019).

Um dos métodos usados recentemente para remoção de íons é a deionização capacitiva (CDI), principalmente, para dessalinização de água salobra. É uma tecnologia geralmente baseada na



14° WETE

Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais

formação de uma dupla camada elétrica (EDL) na qual os íons são atraídos e armazenados na/perto da superfície dos eletrodos (ZORNITTA; RUOTOLO; DE SMET, 2022). Ou seja, uma técnica consiste na formação da dupla camada de Helmholtz onde íons são atraídos e armazenados na superfície dos eletrodos, sendo que os eletrodos são submetidos a uma tensão ou corrente constante externa que atrai os íons para a superfície dos eletrodos e posteriormente há a recuperação do eletrodo invertendo a polarização dos eletrodos ou aplicando um curto circuito.

Os eletrodos utilizados são geralmente baseados em materiais de carbono, devido à formação da capacitância de dupla camada elétrica (EDLC), que resulta na formação da dupla camada de Helmholtz na interface entre o eletrodo e o eletrólito, permitindo o armazenamento de cargas de forma eletrostática. Várias formas de carbono têm sido investigadas para a eletrossorção de materiais eletroativos. Entre essas formas, incluem-se carvão ativado, tecido de carvão ativado, pano de carbono modificado com titânia, feltro de carbono, carbon black, carvão ativado sinterizado, nanotubos de carbono e aerogéis de carbono (OREN, 2008).

Material carbonoso é altamente atraente devido à sua extensa área superficial, que proporciona uma maior quantidade de sítios ativos para armazenamento de cargas durante o processo de adsorção iônica, além de serem de baixo custo. Um material de eletrodo adequado para a deionização capacitiva (CDI) deve exibir as seguintes propriedades: uma área de superfície específica tão ampla quanto possível, que seja disponível para a eletrossorção; a mais alta condutividade eletrônica; uma resposta rápida de toda a área de superfície às mudanças de eletrossorção e eletrodessorção; estabilidade química e eletroquímica em uma ampla faixa de valores de pH e na presença de oxidantes, além de ser capaz de lidar com alterações frequentes de voltagem; facilidade de moldagem de acordo com requisitos de design; e uma baixa tendência a incrustações (OREN, 2008).

Eletrodos são frequentemente aprimorados utilizando polímeros condutores e óxidos de metais de transição para aumentar a eficiência energética e a capacidade de adsorção através de uma carga faradaica decorrente de reações eletroquímicas rápidas. Os valores de capacitância específica de tecidos de carbono modificados por polianilina podem ser significativamente aumentados a partir de reações faradaicas rápidas (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

A utilização de polímeros condutores destaca-se como uma das abordagens mais promissoras devido à sua alta capacidade de armazenamento de carga teórica e boa condutividade, que são muito benéficas para melhorar a eficiência energética do processo CDI (ZORNITTA; RUOTOLO; DE SMET, 2022).

A polianilina é um polímero condutor com diferentes estados de oxidação e com propriedades eletrocromáticas que variam com o potencial de cada estado sendo estes conhecidos como, leucoesmeraldina totalmente reduzida (contendo apenas nitrogênios como amina), pernigranilina totalmente oxidada (contendo nitrogênios como imina) e esmeraldina base que é parcialmente oxidada e pode ser convertida em sal de esmeraldina a partir da protonação com ácidos orgânicos ou inorgânicos. O estado de oxidação da esmeraldina é a forma na qual após dopagem e PAni alcança os maiores valores de condutividade (MATTOSO, 1996).



14° WETE

Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais

Além disso, PANi tem grandes perspectivas na aplicação de adsorção porque os grupos amina catiônicos inatos e grupos imina em cadeias poliméricas podem interagir eletrostaticamente com os poluentes aniônicos (SAMADI et al., 2021).

Eletrodos contendo PANi foram desenvolvidos com o objetivo de aprimorar a condutividade e o armazenamento de carga em eletrodos para deionização capacitiva. Isso ocorre porque as reações de oxirredução que ocorrem no polímero envolvem o processo faradaico de transferência de elétrons, gerando uma pseudocapacitância em eletrodos à base de carbono, o que aumenta a capacitância específica desses materiais. Os valores de capacitância específica de materiais como tecidos de carbono modificados por polianilina podem aumentar significativamente, indo de 30 F/g para 150 F/g (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

A partir de um estudo anterior sobre a deionização de chumbo em filme de PANi sobre fibra de carbono, que encontra-se disponível como preprint na ChemRxiv (ESCANIO et al., 2023), foi constatado que o chumbo adsorvido possui a tendência de desorver em potenciais acima de -0,65V, algo que pode ser um problema em baterias chumbo-ácido. Dessa forma, este trabalho concentra-se na deposição eletroquímica da (PANi) sobre fibra de carbono com objetivo de adsorver íons de metais bivalentes com grande capacidade de aplicação em deionização capacitiva e de otimizar o ciclo de carga e descarga de baterias chumbo-ácido por meio da adsorção de diferentes íons metálicos, como cálcio e cobre, que não desorvam no processo e iniba a evolução de hidrogênio, explorando as propriedades de oxirredução da PANi para obter um material com efeito pseudocapacitivo.

2. Metodologia

A fibra de carbono (FC) utilizada para a confecção dos eletrodos consiste em uma tecido com 15x15 mm² feita de cordas de 3.000 filamentos com 7 µm de diâmetro cada. Ela possui uma camada de um polímero denominado “sizing” que é aplicado para manter as fibras organizadas e dá uma melhor maleabilidade. Desta forma, é necessário fazer-se a remoção do sizing para expor o carbono e deixar a fibra mais condutiva.

2.1 Remoção do “Sizing”

À princípio, o “sizing” foi removido através de um método químico com ácido nítrico onde amostras de dimensão 70 x 50 mm foram mergulhadas em uma solução de HNO₃ 50 % v/v a 120°C e submetidas a um sistema de refluxo por 3 horas. Ao final do tratamento as amostras eram lavadas com água deionizada até pH neutro e secas em estufa a 100°C por 1 hora. As amostras assim obtidas foram nomeadas como FC/HNO₃-3hs.

O mesmo foi feito durante apenas 1 hora de processo e as amostras deste método foram denominadas FC/HNO₃-1h. Também foi testado um outro método de remoção através do tratamento térmico da fibra em um forno tubular para provocar a pirólise do sizing. Para isso, foram cortadas três fibras com dimensão de 150 x 80 mm e mantidas a uma temperatura de 500°C sob o fluxo de argônio por 20 minutos. Após isso, foram colocadas dentro de um reator numa solução de HNO₃ 50% v/v e aquecidas num banho de óleo vegetal a 120°C sob refluxo por uma 1 hora e 30 minutos. Por fim, as amostras foram lavadas com água deionizada até pH neutro e secas em estufa a 100°C por 1 hora. Obteve-se então as amostras FC/TT/HNO₃. O tratamento térmico foi suficiente para a remoção do sizing, mas o tratamento em ácido nítrico



14° WETE

Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais

foi feito por se constatar que a oxidação provocada por este tratamento melhorava a adesão da PANi.

2.2 Eletrodeposição de polianilina

A metodologia de eletrodeposição da polianilina sobre a fibra de carbono foi realizada com base nos estudos desenvolvidos por Almeida & Ferreira (ALMEIDA; FERREIRA, 2020). O processo foi conduzido em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho utilizou-se a amostras tratadas com HNO_3 com área de $(2,25 \text{ cm}^2)$, como contra eletrodo uma grade de platina $(6,25 \text{ cm}^2)$, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl sat.

O eletrólito foi preparado misturando anilina destilada a uma solução de H_2SO_4 1M. Um banho de gelo foi utilizado para manter a solução a uma temperatura de 7°C durante a síntese. A PANi foi eletrodepositada através da técnica de cronopotenciometria aplicando-se uma corrente de 5 mA durante 20 min. O composto obtido foi lavado em solução ácida (H_2SO_4 1M) e seco à temperatura ambiente e nomeado com (PANi) ao final de cada amostra que passou por etapas anteriores.

2.3 Adsorção de chumbo

A metodologia para a adsorção de chumbo envolveu a imersão da amostra $\text{FC}/\text{HNO}_3\text{-3hs}$ com PANi eletrodepositada ($\text{FC}/\text{HNO}_3\text{-3hs}/\text{PANi}$) em uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1M por um período de 24 horas em temperatura ambiente. A área da amostra foi de $2,25 \text{ cm}^2$. Neste caso a eletrossorção não foi avaliada, pois já está devidamente relatada no trabalho de referência citado anteriormente.

2.4 Eletrodeposição e adsorção de cobre

A eletrodeposição de cobre foi conduzida através de cronoamperometria. Em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho utilizou-se as amostras $\text{FC}/\text{HNO}_3\text{-3hs}/\text{PANi}$, com área de $2,25 \text{ cm}^2$. Também foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e duas folhas de cobre de área $4,0 \text{ cm}^2$ como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado consistiu em uma solução de 0,02 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e 1 M de KNO_3 .

A adsorção de cobre sem adição de um potencial foi conduzida de forma semelhante à adsorção de chumbo, através de imersão de amostras com PANi em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 2M durante 24 horas em temperatura ambiente.

2.5 Eletrodeposição e adsorção de cálcio

A eletrossorção de cálcio foi realizada através de um teste eletroquímico de cronoamperometria em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho utilizou-se as amostras $\text{FC}/\text{HNO}_3\text{-3hs}/\text{PANi}$ com área de $2,25 \text{ cm}^2$. Foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e uma grade de platina como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado consistiu em uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M e 1 M de KNO_3 . O potencial utilizado na eletrossorção foi de $-0,69\text{V}$.

A adsorção de cálcio sem adição de um potencial foi conduzida de forma semelhante à adsorção de chumbo, através de imersão de amostras com PANi em solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2M durante 24 horas em temperatura ambiente.



3 Técnicas de Caracterização

A análise morfológica das amostras foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) (TESCAN MIRA 3), a análise de composição por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) (Oxford / X-Max), tensão de 5kV e a análise estrutural por Espectroscopia Raman (Horiba Scientific LabRAM HR Evolution) usando o laser de excitação com comprimento de onda 514 nm. O teste de ciclagem foi conduzido através da técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica (CV) no intervalo de potencial de -0,9 à -0,3V à uma velocidade de varredura de 0,01V/s durante 50 ciclos. O potencial e a corrente de evolução de hidrogênio das amostras foram avaliados pela técnica de Voltametria de Varredura Linear (LSV) partindo do potencial de 0,2V até o potencial de -1,0V à uma velocidade de varredura de 0,005V/s. Após a realização do LSV, foi definido um valor de potencial anterior ao processo de evolução de hidrogênio para que a amostra permanecesse durante 3000 segundos e então submetendo novamente a um LSV. Todos os testes foram realizados em H₂SO₄ 5M. Os ensaios foram conduzidos em um potenciostato AUTOLAB da Metrohm (PGSTAT-302N). O software utilizado para aquisição dos dados foi o NOVA versão 2.1.6.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra a morfologia da polianilina depositada eletroquimicamente sobre a fibra de carbono, com todas as deposições feitas sob as mesmas condições, porém com os diferentes tratamentos para remoção do sizing. A Figura 1(a) representa a fibra de carbono tratada por três horas com ácido nítrico (FC/HNO₃-3hs), mostrando uma estrutura com baixa rugosidade semelhante a um filme contínuo sobre a fibra. Já a Figura 1(b) exibe a fibra que passou por tratamento térmico e posterior exposição a uma solução de ácido nítrico (FC/TT/HNO₃), revelando uma morfologia granular da PANi e com grande quantidade de material sobreposto. Por fim, a Figura 1(c) retrata a fibra tratada com ácido nítrico por apenas uma hora (FC/HNO₃-1h), exibindo pequenos aglomerados de PANi. Além do aspecto morfológico da PANi depositada, outra característica das fibras após a remoção do “sizing” é a resistência elétrica medida com multímetro diretamente sobre a fibra. A fibra mais condutiva (FC/TT/HNO₃) teve a maior deposição de PANi, enquanto as menos condutivas (as tratadas apenas em HNO₃) tiveram menor deposição. Mesmo entre estas a tratada apenas durante 1 hora ficou mais condutiva que a tratada durante 3 horas e isso é perceptível na morfologia da PANi depositada. Isso indica que o tratamento da fibra para remoção do “sizing” é crítico na etapa de deposição da PANi. Isso fica também claro no perfil de potencial durante a cronoamperometria de deposição da PANi, mostrado na Figura 2. Provavelmente, a fibra sendo submetida a um tempo maior de ataque ácido sofre uma oxidação maior e, por isso, tenha menor condutividade. Isso devido ao tratamento químico de carbonos por ácido nítrico quente que enriquece significativamente a funcionalidade da superfície, muitas vezes aumentando a área da superfície, mas em alguns casos a resistividade também pode ser aumentada simultaneamente (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

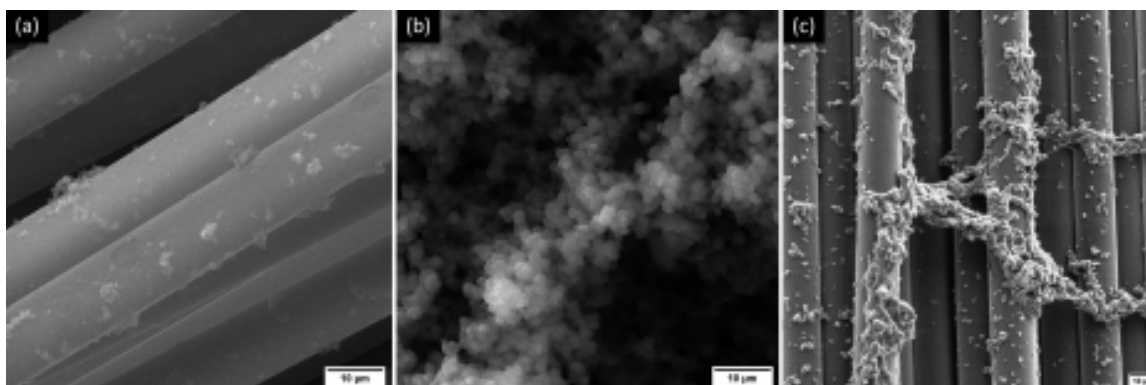


Figura 1: Deposição eletroquímica de PANi em fibras com diferentes tratamentos de remoção de “sizing”, (a) (FC/HNO₃-3hs), (b) (FC/TT/HNO₃), (c) (FC/HNO₃-1h)

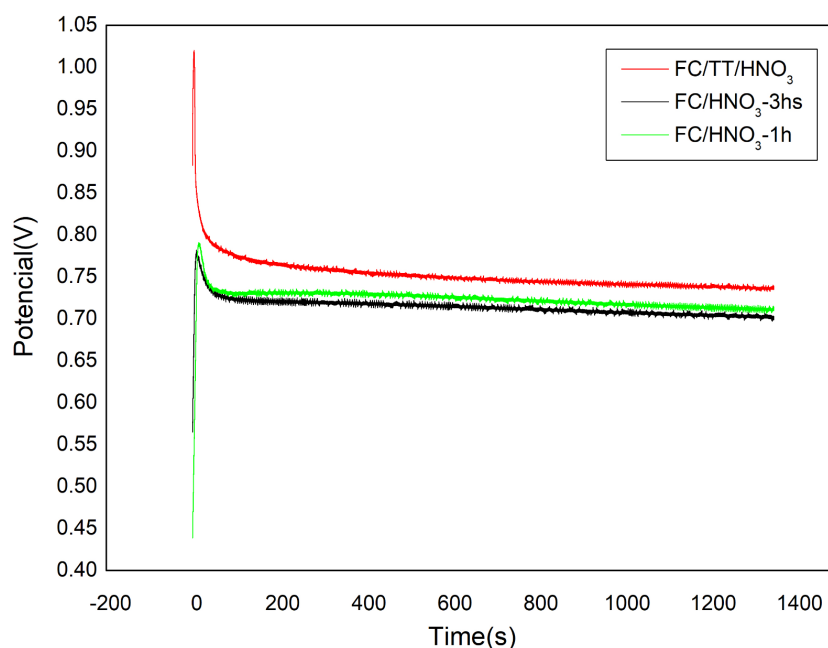


Figura 2: Deposição eletroquímica de PANi em fibras com diferentes tratamentos de remoção de sizing

O método para deionização que propiciou a maior taxa de remoção de íons metálicos foi a adsorção. Ressaltando que as amostras com cálcio e cobre não houve nenhuma formação visível de partícula na superfície, enquanto no chumbo a formação de partículas é notável, mas em todos os casos houve distribuição uniforme sobre a fibra.

A quantificação de cálcio, cobre e chumbo após adsorção, eletrossorção e testes eletroquímicos estão apresentados na Tabela. 1. Embora na amostra de cobre que foi submetida à eletrossorção tenha chegado a formar partículas sobre a PANi, estas sofreram uma



14° WETE

Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais

dessorção no eletrólito e se perderam após os testes, chegando a uma redução de a 1,4 (Wt%). Já as amostras com cobre adsorvido, não apresentavam nenhum tipo de partícula, sugerindo que os íons ficaram retidos na estrutura da PANi, e ambas tiveram o mesmo resultado de dessorção após os testes. As amostras com cálcio não apresentavam nenhuma partícula em nenhum dos dois tipos de deionização aplicados às amostras e tiveram uma queda brusca na quantidade de material retido chegando a dessorção total. A diferença entre a formação de partículas entre as amostras de cálcio e cobre pode ser explicada pelo fato de que o potencial aplicado não alcança o potencial de redução do metal, que fica em aproximadamente -3,0V vs. Ag/AgCl, pois este é um potencial muito além do ponto em que se inicia a eletrolise da água, em torno de -1,2 V, causando uma grande geração de hidrogênio no sistema. É possível que o ambiente ácido de H₂SO₄ 5M somado ao potencial negativo definido da janela de potencial e a não formação de partículas proporcione a perda dos íons em meio à solução em ambos os casos.

No caso do chumbo, já foi definido em um estudo anterior (ESCANIO et al., 2023), disponível como preprint na ChemRxiv, que há a formação de partículas de PbSO₄ na superfície da PANi tanto na adsorção, quanto na amostra em que foi submetida à eletrossorção, utilizando o potencial de redução do chumbo. É importante destacar que os dados sobre eletrossorção de chumbo estão disponíveis no trabalho sobre reação de evolução de hidrogênio, mencionado no início do texto, onde as amostras foram observadas após a deionização e aos testes eletroquímicos em H₂SO₄ e os dados foram apresentados na Tabela. 1 como meio informativo para eventuais comparações entre os métodos de deionização aplicados à amostra. Quanto aos dados expostos após os testes eletroquímicos são exclusivamente da amostra onde foi realizada a adsorção em solução com concentração maior que do caso anterior, mas, tanto as amostras com deionização por eletrossorção quanto por adsorção apresentaram um bom desempenho quando submetidas às condições da bateria chumbo-ácido.

Tabela 1: Análise elementar das amostras com cálcio, cobre e chumbo após adsorção, eletrossorção e testes eletroquímicos

Amostra	Solução com Concentração	Elementos em Wt%						
		C	O	N	Cu	Ca	Pb	S
Adsorção de Cu	Cu(NO ₃) ₂ (2M)	26	39,7	12,5	21,8	-	-	-
Eletrossorção de Cu	Cu(NO ₃) ₂ (0,02M)	31,1	31	5,1	32,8	-	-	-
Após testes eletroquímicos	H ₂ SO ₄ (5M)	39,4	31,8	3,3	1,4	-	-	24,2
Adsorção de Ca	Ca(NO ₃) ₂ (1M)	54,2	16,5	10	-	19,3	-	-
Eletrossorção de Ca	Ca(NO ₃) ₂ (0,5M)	68,6	18,9	4,3	-	8,3	-	-
Após testes eletroquímicos	H ₂ SO ₄ (5M)	60,7	20,9	2,8	-	0	-	15,7
Adsorção de Pb	Pb(NO ₃) ₂ (1M)	16,2	13,7	1,1	-	-	69,9	-
Eletrossorção de Pb	Pb(NO ₃) ₂ (0,02M)	67,9	5,8	7,0	-	-	12	-
Após testes eletroquímicos	H ₂ SO ₄ (5M)	43,3	19,7	0	-	-	26,1	10,9



Ao comparar as amostras dos três íons metálicos, as amostras que tiveram melhor retenção de íons foram as que tiveram $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ como solução para deionização, isso pode ser justificado pelo fato de que a formação de partículas de PbSO_4 na amostra seja uma vantagem no momento em que esta é submetida a testes, pois quando há a passagem para potenciais mais próximos de $-0,9\text{V}$ o mesmo se dissolve e se mantém próximo do substrato, então quando há a passagem pelo potencial de redução do chumbo, que fica em aproximadamente $-0,69\text{V}$ vs. Ag/AgCl , há uma nova eletrossorção e por este motivo há uma quantidade notável do metal mesmo após passar pelo ambiente agressivo da bateria.

A avaliação estrutural foi efetuada a partir da espectroscopia Raman e os dados gerados estão expostos na Figura 3. O espectro Raman da Figura 3 (a) é da PANi no estado de oxidação sal de esmeraldina, caracterizada pela banda em 1337 cm^{-1} que fornece informações sobre as vibrações $\text{CN}^+\bullet$ de estruturas polarônicas deslocalizadas. O pico em cerca de 1506 cm^{-1} corresponde às vibrações de deformação N-H associadas às estruturas semiquinonóides. As vibrações de estiramento C=N em unidades quinonóides são manifestadas em 1480 cm^{-1} . Além das vibrações referentes à deformação do anel de benzeno em 1260 cm^{-1} e a banda em 1171 cm^{-1} corresponde às vibrações de flexão no plano C-H dos anéis semiquinonóides ou benzenóides (STEJSKAL et al., 2015), existem outras bandas como 838 , 780 e 746 cm^{-1} , que refletem deformações do anel benzênico de anéis aromáticos substituídos de várias maneiras (COCHET et al., 2000).

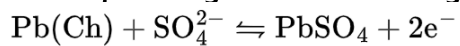
Após adsorção dos íons metálicos o espectro Raman do sal esmeraldina base (Figura 3b, 3c e 3d) foi modificado apresentando uma redução dos picos em 1337 cm^{-1} , referentes aos polarons responsáveis pela condução do polímero, ficando com um espectro típico de esmeraldina base, fase não condutora. Isso foi observado independentemente de os metais serem adsorvidos com a aplicação de um potencial ou em potencial de circuito aberto. Esta mudança no espectro Raman indica uma desprotonação da PANi e estudos anteriores apontam também que é possível que a PANi continue no estado de sal de esmeraldina e que isso seja devido a um rearranjo da estrutura da PANi de forma semelhante a uma quelagem, com a mudança da coordenação dos nitrogênios da PANi, após inserção do íon metálico na cadeia polimérica.

Após serem submetidas aos testes eletroquímicos, as amostras com cálcio não mantiveram os íons do metal em meio a PANi, o que indica uma dessorção no eletrólito. O cobre ainda manteve uma quantidade de íons perceptível, porém, com uma redução que se aproxima de 90% do valor inicial. O chumbo ainda permanece mesmo após estes testes numa quantidade maior que os outros dois metais. O mais provável motivo para este efeito no chumbo é de que o produto da reação dos íons de chumbo com íons sulfato forma PbSO_4 que é sólido. Como as partículas de PbSO_4 se formam na vizinhança da superfície, formando nanopartículas, nos ciclos de redução os íons de chumbo se formam na vizinhança da superfície da PANi, promovendo sua re-adsorção. As nanopartículas de PbSO_4 provavelmente competem pelo hidrogênio, reduzindo a evolução do hidrogênio. O fato de se encontrar uma faixa de potencial em que a dessorção de chumbo é inibida, realmente teria a haver com o equilíbrio da reação



14° WETE

Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais



Onde Pb(Ch) se refere ao chumbo adsorvido, como proposto no trabalho submetido para publicação. Quanto ao cálcio e o cobre, seus íons ficam dissolvidos na solução, diminuindo muito a concentração para re-adsorção.

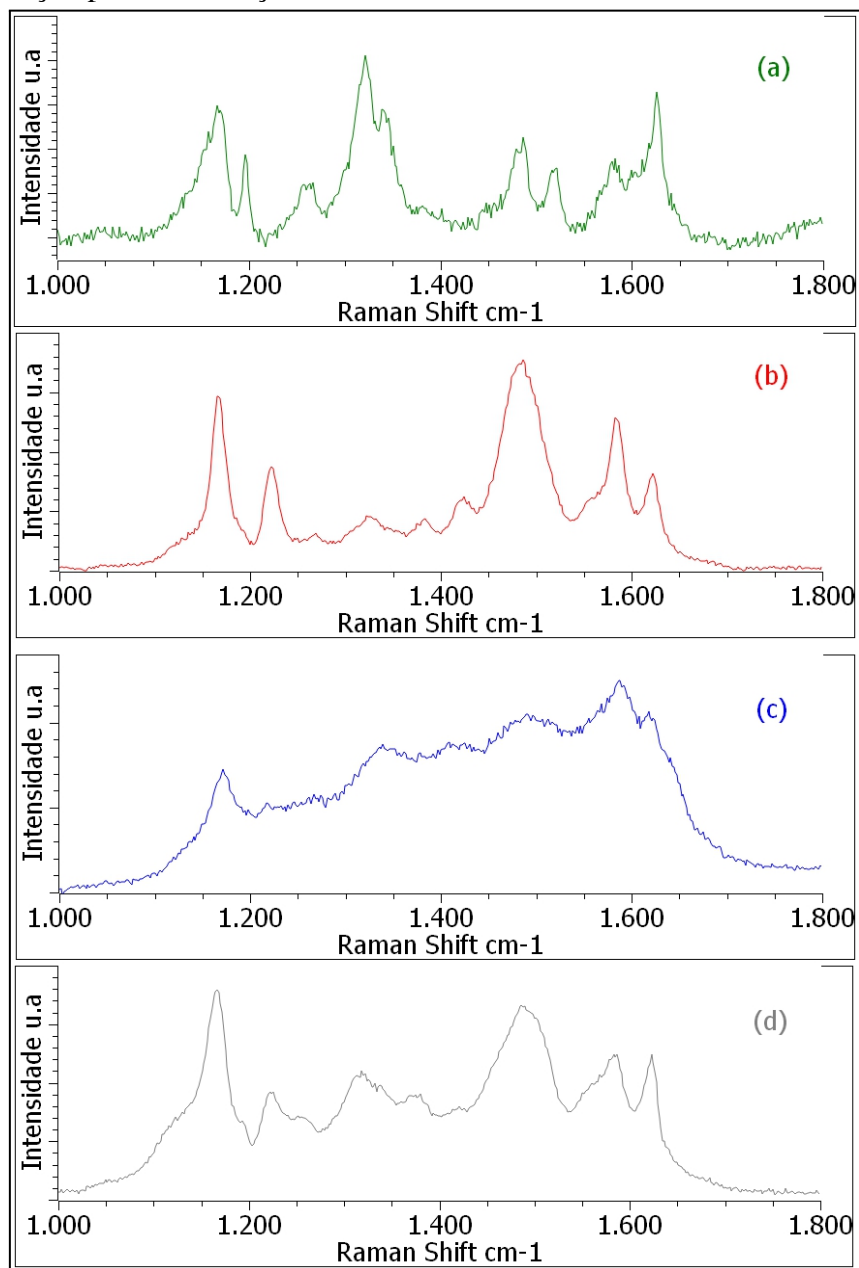


Figura 3: Espectroscopia Raman das amostras de fibra de carbono tratadas com HNO₃-1h com PANi e metal adsorvido. (a) FC/HNO₃-1h/PAni, (b) FC/HNO₃-1h/PAni/Ca, (c) FC/HNO₃-1h/PAni/Cu, (d)FC/HNO₃-1h/PAni/Pb



5. Conclusão

O resultado do tratamento da fibra com HNO_3 é definido pelo tempo do procedimento e foi estabelecido como determinante da morfologia do filme de Pani eletrodepositado, pois este aparenta modificar a cinética durante a deposição. O comportamento das amostras a partir de tais variações perante a deionização de íons metálicos ainda encontra-se em investigação.

A PANi mostrou-se um bom modificador de superfície para a fibra visto que ela retém uma quantidade relevante de íons na sua estrutura, como mostrado anteriormente. Os resultados da busca por um metal bivalente, que seja capaz de ser deionizado e mantido na estrutura da PANi utilizando cálcio e cobre, durante os processos similares aos que ocorrem na bateria chumbo-ácido em potenciais acima de $-0,65\text{V}$ para inibir a evolução de hidrogênio, não mostraram resultados plausíveis quando submetidos aos testes de voltametrias de varredura linear realizados e, não apresentaram nenhuma melhora de comportamento da amostra diante de potenciais mais negativos, após a aplicação de um potencial de equilíbrio negativo durante 3000 segundos como tentativa de manter os íons metálicos nas amostras, contudo, houve a confirmação de que as amostras de fibra de carbono com Pani e chumbo preservam os íons metálicos independentemente do tipo de deionização empregada quando expostas ao ambiente agressivo de H_2SO_4 5M e aos testes eletroquímicos e que isso, possivelmente, reduza a evolução de hidrogênio nas baterias de chumbo ácido promovendo um maior ciclo de vida destas baterias.

Os resultados demonstram a alta capacidade de adsorção de todos os íons metálicos testados, demonstrando sua viabilidade na remoção de íons de metais pesados da água.

Agradecimentos: À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que apoiou a pesquisa através do projeto com número de processo 2022/07225-7 e processo vinculado de número 2019/18572-7

Referências

ALMEIDA, D. A. L.; FERREIRA, N. G. Fabrication of binary composites from polyaniline deposits on carbon fibers heat treated at three different temperatures: Structural and electrochemical analyses for potential application in supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122101, 1 jan. 2020.

COCHET, M. et al. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, n. 12, p. 1041–1049, 2000.

ESCANIO, C. A. et al. **Polyaniline - lead composites as inhibitors for hydrogen evolution reaction, relevant for lead-acid batteries.** ChemRxiv, , 25 jul. 2023. Disponível em: <<https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/64bd8b91b053dad33ac3d383>>. Acesso em: 28 nov. 2023

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 937–950, 1 maio 2001.

JOSEPH, L. et al. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142–159, 1 ago. 2019.

MATTOSO, L. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, 1996.



14° WETE

Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais

OREN, Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review). **Desalination**, v. 228, n. 1, p. 10–29, 15 ago. 2008.

SAMADI, A. et al. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129425, 15 ago. 2021.

STEJSKAL, J. et al. Conducting Polymers: Polyaniline. Em: [s.l: s.n.]. p. 1–44.

ZARE, E. N.; MOTAHARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. **Environmental Research**, v. 162, p. 173–195, abr. 2018.

ZORNITTA, R. L.; RUOTOLO, L. A. M.; DE SMET, L. C. P. M. High-Performance Carbon Electrodes Modified with Polyaniline for Stable and Selective Anion Separation. **Separation and Purification Technology**, v. 290, p. 120807, 1 jun. 2022.