

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eletrosíntese de Nanocompósitos de Polianilina e Montmorilonita (PANI-MMT)

Paula Tibola Bertuoli¹, Juliana Zardo², Eliena Jonko Birriel³, Ademir Jose Zattera⁴,
Lisete Cristine Scienza⁵

Abstract

Hybrid nanocompounds of conducting polymers and clays have attracted interest due to their special properties. Polyaniline (PANI) is a conducting polymer that shows good stability in ambient conditions, relatively easy synthesis and low cost and unique electrical and electrochromic properties; clays, in special the smectites (such as montmorillonite), have large surface area and ionic exchange properties. These characteristics when combined result in improved physical properties (electrical, thermal and mechanic) is compared to the individual materials. Studies have demonstrated that the corrosion protection provided by nanocomposites are superior to that offered by the conducting polymers alone. In this work, anilinium ions (An^+) were intercalated into sodium montmorillonite layers (MMT- An^+). Subsequent electrochemical polymerization of the aniline on carbon steel and stainless steel was performed to obtain polyaniline montmorillonite nanocomposites (PANI-MMT). The nanocomposite obtained presented color changed from yellow to pale pink, during the ion exchange process, and to intense blue or green during the anodic polarization. It was not possible to obtain PANI-MMT films directly deposited on the electrodes surface. The solid product obtained was analyzed by infrared spectroscopy and thermal gravimetry.

Resumo

Nanocompósitos de híbridos de polímeros condutores e argilas tem atraído interesse devido às propriedades especiais que apresentam. A polianilina (PANI) é um polímero condutor que apresenta boa estabilidade em condições ambientes, síntese relativamente fácil e de baixo custo e propriedades elétricas e eletrocromáticas peculiares; já as argilas, em especial as esmectitas (como as montmorilonitas), possuem grande área superficial e propriedades de troca iônica. Estas características, quando combinadas, conferem melhorias nas propriedades físicas (elétrica, térmica e mecânica) se comparadas aos materiais isolados. Estudos tem demonstrado que a proteção à corrosão proporcionada pelos nanocompósitos é superior a dos polímeros condutores. Neste trabalho, íons anilinium (An^+) foram intercalados entre as galerias da montmorilonita sódica

¹ Bolsista BIC-FAPERGS - estudante de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul

² Bolsista BIC-UCS – estudante de Engenharia Química, Universidade de caxias do Sul

³ Doutora, Química – Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, Universidade de Caxias do Sul

⁴ Doutor – Laboratório de Polímeros, Universidade de Caxias do Sul

⁵ PhD - Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, Universidade de Caxias do Sul

(MMT- Na^+) via troca iônica em solução aquosa ácida para formar montmorilonita-íon anilinium (MMT- An^+). Subseqüente polimerização eletroquímica da anilina sobre eletrodos de aço carbono e aço inoxidável foi realizada para obter o nanocompósito de polianilina-montmorilonita (PANI-MMT). O nanocompósito obtido apresentou variação da coloração de amarelo para rosa durante a troca iônica e então para verde ou azul intenso durante a polarização anódica. Não foi possível obter filmes de PANI-MMT diretamente depositados na superfície dos eletrodos nas condições testadas. O produto sólido obtido foi analisado por espectroscopia de infravermelho e termogravimetria.

Palavras-chave: Polianilina, montmorilonita, nanocompósito, eletrosíntese.

Introdução

Dentre os polímeros condutores intrínsecos (PCI's) a polianilina (PANI) tem recebido destaque como um dos mais tecnologicamente importantes polímeros condutores devido a sua elevada condutividade elétrica, fácil obtenção, boa estabilidade térmica e custo relativamente baixo. Ultimamente, a PANI, bem como seus derivados, tem sido considerada como um potencial candidato a revestimentos anticorrosivos para substituir tratamentos contendo cromo, cujo uso é comprometido em termos de saúde e meio ambiente.

Argilas esmectitas, tais como a montmorilonita sódica (MMT- Na^+) são materiais lamelares comuns para a preparação de materiais nanocompósitos polímero-argila devido ao seu pequeno tamanho de partícula e facilidade de intercalação. Vários estudos demonstram que a obtenção de nanocompósitos híbridos de polímeros condutores e argilas tem aumentado significativamente a performance anticorrosiva dos PCI's. O presente trabalho apresenta um estudo preliminar de síntese e caracterização de nanocompósitos de PANI-MMT, utilizando a técnica eletroquímica.

Revisão bibliográfica

Polímeros condutores são materiais que tem sido extensamente estudados nas últimas décadas devido às propriedades de condutividade elétrica, eletrônica e ótica que possuem, semelhantes às dos metais, enquanto mantém propriedades mecânicas e de processabilidade associadas com as dos polímeros convencionais isolantes (1).

A polianilina (PANI) é conhecida como um dos mais importantes polímeros condutores devido a sua fácil obtenção, boa condutibilidade elétrica e estabilidade em condições ambiente e custo relativamente baixo (1, 2). Devido as suas propriedades, a PANI exibe uma ampla faixa de aplicações industriais tais como equipamentos elétricos e eletrocromicos, células fotoquímicas, baterias recarregáveis, membranas de separação, sensores e revestimentos anticorrosivos (1). O uso da PANI e seus derivados na proteção de metais contra a corrosão se contitui numa das mais importantes aplicações deste polímero condutor. Estes revestimentos podem ser preparados a partir de uma síntese química da PANI num meio oxidativo ou através da síntese eletroquímica, a qual permite obter um revestimento de PANI diretamente formado na superfície do substrato (3).

O mecanismo de proteção à corrosão proporcionado pela PANI ainda não está completamente esclarecido. Estudos demonstram que a PANI é capaz de proporcionar ambos efeitos: barreira e eletroquímico (1). A literatura cita (3) trabalhos que afirmam que a PANI atua como revestimento de autoreparação (*smart coatings*), capaz de prevenir a corrosão mesmo em áreas onde o revestimento tenha sido mecanicamente danificado, mantendo a passividade da superfície metálica exposta ao ambiente agressivo.

Apesar dos vários estudos que reportam as propriedades anticorrosivas da PANI, há um consenso entre os pesquisadores de que é necessário melhorar as propriedades mecânicas, adesão e efeito barreira a fim de promover melhorias na proteção à corrosão. Entre as possibilidades cita-se o uso de agentes quelantes (1), pré-deposição de polímeros ou camadas passivas no substrato, uso de grandes agentes dopantes, incorporação de nanopartículas de materiais inorgânicos como grafite, nanotubos de carbono e nanoargilas (3).

Argilas esmectitas, tais como as montmorilonitas, têm estrutura lamelar e capacidade de inchamento e troca iônica, sendo utilizadas na preparação de materiais nanocompósitos. A MMT- Na^+ , cuja lamela é composta por camadas estruturais constituídas por duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as camadas (Figura 1) (4, 5). As lamelas exibem carga líquida negativa na superfície, permitindo que cátions, como íons Na^+ ou Ca^{2+} , sejam absorvidos na superfície das lamelas para compensar a carga ativa negativa (6). Estes íons podem ser trocados de modo a tornar a argila organofílica, possibilitando uma maior compatibilidade com materiais poliméricos.

Quando a PANI é associada com argila para formar nanocompósitos, suas propriedades elétricas podem ser moduladas (2) e suas propriedades de barreira fortemente incrementadas, potencializando seu efeito anticorrosivo (1, 6).

A polimerização por intercalação é uma estratégia promissora para obter o confinamento de cadeias poliméricas em galerias inorgânicas de tamanho nanométrico (7). As galerias, usualmente ocupadas por cátions hidratados, permitem que o monômero (anilina) possa ser facilmente introduzido no interior das mesmas através da troca iônica, e dificilmente consegue sair destas galerias. A característica inativa da argila, que não possui caráter redox, possibilita que a polimerização possa ser controlada. Assim, a bem ordenada estrutura inorgânica bidimensional, após a intercalação do monômero, na presença de um iniciador externo (químico ou eletroquímico) possibilita que a polimerização ocorra entre as suas camadas. A Figura 2 apresenta uma estrutura esquemática da síntese do nanocompósito PANI-MMT (7).

O objetivo deste estudo consistiu em investigar a obtenção de nanocompósitos de PANI-MMT, através da técnica eletroquímica. Diferentes eletrodos, tratamento de superfície, eletrólitos e condições de síntese foram previamente testados, sendo reportadas somente as condições previamente selecionadas. Os nanocompósitos obtidos foram analisados por EDS, FTIR e TGA.

Experimental

Reagentes

Montmorilonita sódica (MMT- Na^+), Cloisite®Na, fornecida pela Southern Clay, foi previamente seca em estufa ($T = 45 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h antes do uso. A anilina p.a (Vetec) foi previamente destilada em atmosfera inerte (N_2) e os demais reagentes analíticos foram usados como recebidos.

Substratos

Os substratos utilizados eram constituídos por aço carbono e aço inoxidável, com a composição determinada por espectrometria de emissão óptica apresentada na Tabela 1.

Pré-tratamento para o aço inoxidável: chapas de aço inoxidável foram polidas com lixas 230#, 320# e 400#, lavadas vigorosamente com água corrente e água deionizada. Após, seguiu-se à operação de desengraxe com etanol em banho ultrassônico durante três minutos e secagem com ar frio. A área foi delimitada com parafina e os corpos de prova foram submetidos a ativação ácida em HCl 1,0 M por três minutos antes da síntese eletroquímica.

Pré-tratamento para o aço carbono: Além do tratamento descrito anteriormente, os eletrodos de aço carbono foram submetidos a uma ativação catódica em 0,5 M de ácido oxálico em um potencial de $-0,9 V_{ECS}$ por 10 minutos e posteriormente passivados em duas etapas, uma polarização rápida de $-0,9 V_{ECS}$ até $1,0 V_{ECS}$, com uma varredura de 50 mV/s, seguida de uma polarização potencioestática em um potencial de $0,7 V_{ECS}$ por 30 minutos, a fim de formar um filme passivo na superfície do eletrodo.

Modificação da argila (troca iônica)

A obtenção de nanocompósitos de PANI-MMT usualmente envolve uma etapa prévia de troca iônica do íon sódio (Na^+) pelo íon anilinium ($C_6H_5NH_3^+$). A argila MMT- Na^+ seca foi dispersa em uma solução de 0,5M de H_2SO_4 e 0,1M de anilina, na proporção de 1g para cada 50 mL de solução. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente. A dispersão foi filtrada e lavada várias vezes com água deionizada a fim de remover íons Na^+ remanescentes. Para a síntese eletroquímica, a mistura úmida foi dispersada em uma solução de 0,5 M de H_2SO_4 .

Instrumental

Para a síntese eletroquímica potenciodinâmica foi empregada uma célula eletrolítica de um compartimento, com capacidade para 150 mL de solução, de três eletrodos: eletrodo de trabalho (substrato metálico), contraeletrodo (platina ou grafite) e eletrodo de referência (calomelano saturado com KCl (ECS)), acoplada a um potenciostato/galvanostato 362 da EG&G. O procedimento foi conduzido à temperatura ambiente, sob aeração natural e agitação magnética. As análises de Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SEM Superscan SS-550. Os espectros de infravermelho (FTIR) foram recordados utilizando um Thermo Scientific Nicolet iS10, com pastilhas de KBr, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas em um Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de N_2 e à taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Resultados e Discussão

Durante o processo de troca iônica em meio ácido foi observado alteração na coloração da argila de amarelo-claro para rosa-claro, como mostra a Figura 3. Isto é um indicativo de que alterações químicas ocorreram na argila durante o processo, também evidenciado (após a lavagem e secagem do material) pelo significativo ganho de massa como consequência da troca do íon Na^+ pelo íon $C_6H_5NH_3^+$ (simbolizado por An^+) de maior massa molecular. A análise por EDS (Tabela 2)

comprovou a presença de carbono e redução da quantidade de íons Na^+ na argila após a troca iônica.

A Figura 4 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o eletrodo de aço carbono em eletrólito ácido. Constatou-se que a presença do monômero (anilina) ou da argila organofílica (MMT- An^+), não modificou de forma significativa o comportamento eletroquímico do aço carbono em solução de ácido sulfúrico. Em todos os casos, uma zona ativa seguida de uma zona de passivação foi observada. O potencial de polimerização mais baixo observado foi na solução contendo somente o monômero, sendo este em torno de $1,5 V_{\text{ECS}}$. Na presença da argila, o potencial de polimerização foi elevado em cerca $0,3 V_{\text{ECS}}$, ocorrendo concomitantemente a evolução de oxigênio no eletrodo de trabalho, impedindo a formação e manutenção do filme na superfície metálica. Além da evolução gasosa, a argila possui uma menor afinidade com a substrato metálico, o que dificulta ainda mais a formação e permanência de um filme de compósito no eletrodo.

A suspensão utilizada na síntese apresentou mudança de coloração durante a polimerização, apresentando uma cor azul-intenso para o eletrodo de aço carbono, Figura 5(a), e verde intenso para o eletrodo de aço inoxidável, Figura 5(b), que representam diferentes estados de oxidação da PANI. Contudo, não foi possível obter um filme na superfície do eletrodo, como ocorre na solução contendo o monômero na ausência da argila. O produto sólido obtido foi separado da solução por filtração e, após a secagem, foi submetido a análise por infravermelho.

Os espectros de infravermelho obtidos são apresentados na Figura 6. As vibrações características da montmorilonita são definidos na região de 700 a 1700 cm^{-1} (7). As bandas de MMT são observadas a 1630 - 1652 cm^{-1} (H-O-H, flexão da molécula de água), 1040 - 1046 cm^{-1} (estiramento Si-O), 916 - 795 cm^{-1} (flexão Al-O), as quais são características para a argila e aparecem nos espectros (B) a (E). O espectro da anilina, Figura 5(A), mostrou bandas em 736 cm^{-1} e 1533 cm^{-1} , correspondentes à deformação N-H (grupo amida) e bandas em 1498 e 1601 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C=C em anel benzóico e quinóidico, respectivamente. Os espectros dos compósitos de PANI-MMT obtidos não exibiram bandas características da PANI.

A Figura 7 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TGA). A argila (MMT- Na^+) apresenta significativa perda de massa até $150 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo atribuída à eliminação da água presente nas lamelas da argila, e um segundo evento é observado em $550 \text{ }^\circ\text{C}$, o qual pode ser atribuído à deshidroxilação do silicato. Na figura 7 é observada a baixa estabilidade térmica da anilina, provavelmente devido à evaporação da mesma em temperaturas inferiores $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, as amostras que sofreram a polimerização eletroquímica apresentaram um comportamento intermediário entre a argila e anilina, comprovando que houve a polimerização da anilina sobre a argila. Constatou-se ainda uma maior perda de massa na amostra onde se utilizou o substrato aço inoxidável (70 %) em relação ao uso do substrato aço carbono (62,5 %). Assim, a polimerização da anilina foi maior utilizando o substrato de aço inoxidável, supondo que os componentes deste substrato favorecem a reação de polimerização. A análise do termograma também corrobora as afirmações anteriores, pois se observa uma degradação com comportamento similar ao que é citado na literatura (8). A rápida degradação em temperaturas inferiores a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ estaria associada à presença de monômeros e oligômeros retidos na amostra, posteriormente, uma segunda degradação ocorre entre 200 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo atribuída à eliminação do dopante ácido, e uma terceira degradação, iniciada em $450 \text{ }^\circ\text{C}$, estaria associada à quebra das cadeias da PANI.

Conclusões

Na obtenção de nanocompósitos de PANI-MMT é fundamental a realização do processo de troca iônica, substituindo os íons Na^+ pelos íons $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (An^+), previamente à polimerização. É nesta etapa que ocorre a inserção do íon anilínio nas galerias da argila, possibilitando a posterior formação do polímero naqueles locais.

Em nenhum caso foi possível obter depósitos na superfície do eletrodo (aço carbono), como ocorre nos eletrólitos em presença do monômero, somente partículas sólidas de PANI-MMT em suspensão foram obtidas. A fraca interação da argila com o metal, associado à intensa evolução gasosa que ocorre nos eletrodos no potencial de polimerização, impossibilita a formação e permanência do filme na superfície do eletrodo.

A mudança de coloração ocorrida durante a polimerização são um indicativo da formação de PANI, com cores correspondentes a seus estados de oxidação, sal de esmeraldina e pernigranilina, respectivamente.

Os espectros de infravermelho dos nanocompósitos obtidos evidenciaram bandas características da argila (MMT) sem, contudo, apresentar bandas que confirmassem a presença de polianilina (PANI).

A análise termogravimétrica demonstrou que a composição do substrato influencia na polimerização da anilina, obtendo-se uma maior polimerização para o substrato de aço inoxidável do que para o aço carbono. As diferentes zonas de degradação observadas estariam associadas primeiramente à eliminação de monômeros e oligômeros presentes na amostra, seguido da eliminação do dopante ácido (entre 200 e 400 °C) e finalizando com a quebra da cadeia polimérica em temperaturas superiores a 450 °C.

Ensaio de caracterização mais específicos como Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão serão necessários para confirmar se o material obtido pode ser considerado um nanocompósito.

Referências bibliográficas

1. OLAD, A.; RASHIDZADEH, A. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 293-298, 2008.
2. SONG, D. H.; LEE, H. M.; LEE, K.-H.; CHOI, H. J. Intercalated conducting polyaniline-clay nanocomposites and their electrical characteristics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 1383-1385, 2008.
3. PATIL, R. C.; RADHAKRISHNAN, S. Conducting polymer based hybrid nano-composites for enhanced corrosion protective coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, p. 332-336, 2006.
4. CHANG, K.-C.; JANG, G.-W.; PENG, C.-W.; LIN, C.-L.; SHIEH, J.-C.; UEH, J.-M.; YANG, J.-C.; Li, W.-T. Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect on nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped

polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. **Electrochimica Acta**, v. 52; p. 5191-5200, 2007.

5. DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n^o2, p.136-140, 2006.
6. CHANG, K.-C.; LAI, M.-C.; PENG, C.-W., CHEN, Y.-T.; YEH, J.-M.; LIN, C.-L.; YANG, J.-C. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of organophylic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. **Electrochimica Acta**, v. 51, 0. 5645-5653, 2006.
7. WU, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; WANG, F. Synthesis and characterization of Pan/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline. **Polymer**, v. 41, p. 2029-2032, 2000.
8. HOANG, H. V. Hoang. **Electrochemical Synthesis of Novel Polyaniline-Montmorillonite nanocomposites and Corrosion Protection of Steel**. 2006. Tese (PhD) - Chemnitz University of Technology, Hanoi, 2006.
9. LEE, D.; CHAR, K. Thermal degradation behaviour of polyaniline in polyaniline/Na⁺-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, p.555-560, 2002.

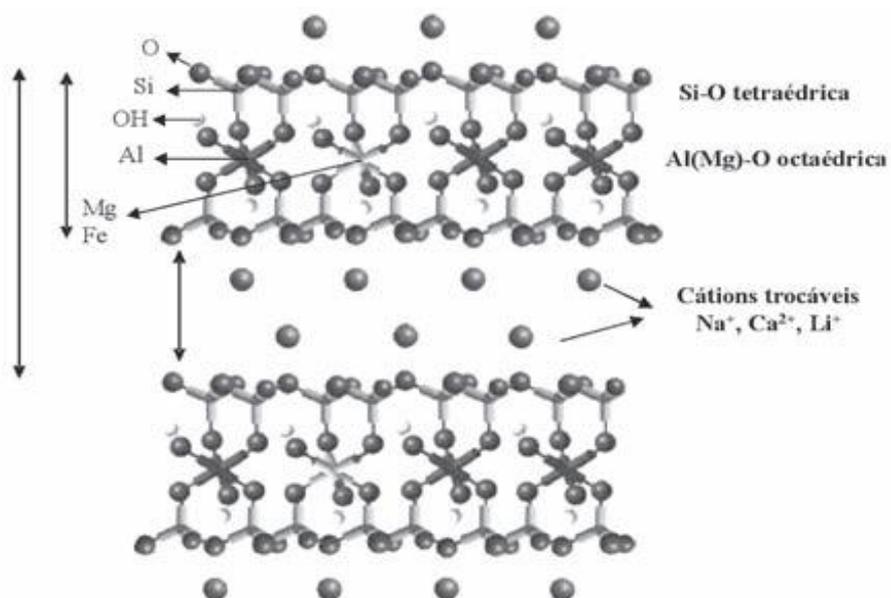


Figura 1. Estrutura da montmorilonita mostrando as lamelas intercaladas por galerias contendo cátions trocáveis. (5)

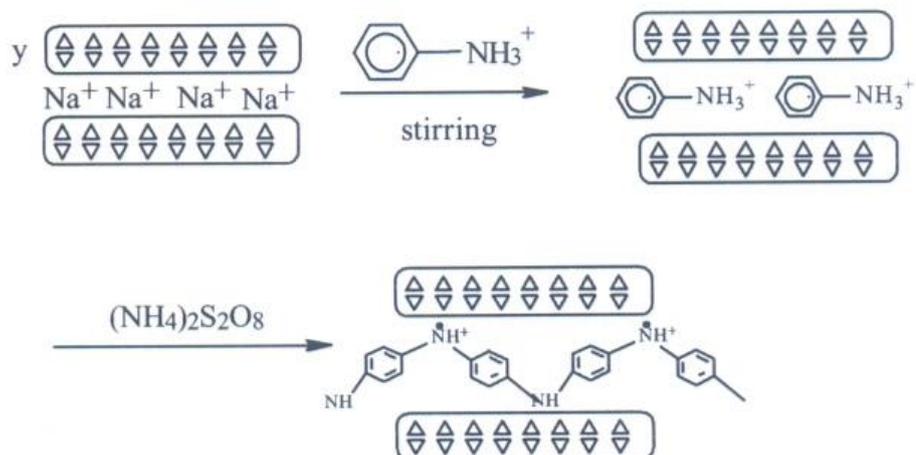


Figura 2. Estrutura esquemática da síntese química do nanocompósito de PANI-MMT em presença de persulfato de amônia (7).

Tabela 1. Composição química dos substratos utilizados.

Elemento (% em peso)	Aço carbono	Aço inoxidável
C	0,085	0,038
Si	0,020	0,507
Mn	0,228	0,169
P	0,010	0,030
S	0,012	0,019
Cr	< 0,010	16,25
Mo	0,017	0,036
Ni	< 0,005	0,212
Al	0,019	< 0,001
Co	< 0,050	< 0,001
Cu	< 0,010	0,016
Nb	0,011	< 0,005
Ti	< 0,001	< 0,001
V	< 0,005	0,038
Fe	99,6	< 82,7

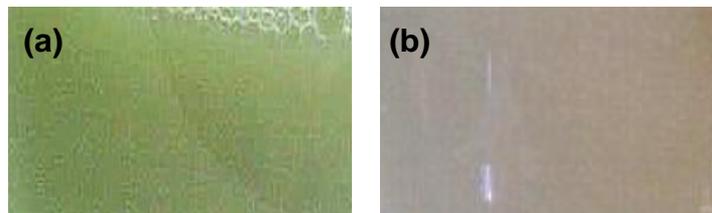


Figura 3. Aspecto da solução (a) no início e (b) no final do processo de troca iônica.

Tabela 2 – Análise por EDS da argila antes e após a troca iônica.

Elemento (% em peso)	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Fe
MMT-Na ⁺	--	63,1	2,9	1,4	8,7	20,3	0,5	2,9
MMT-An ⁺	6,8	61,4	0,5	1,3	8,1	18,9	0,4	2,3

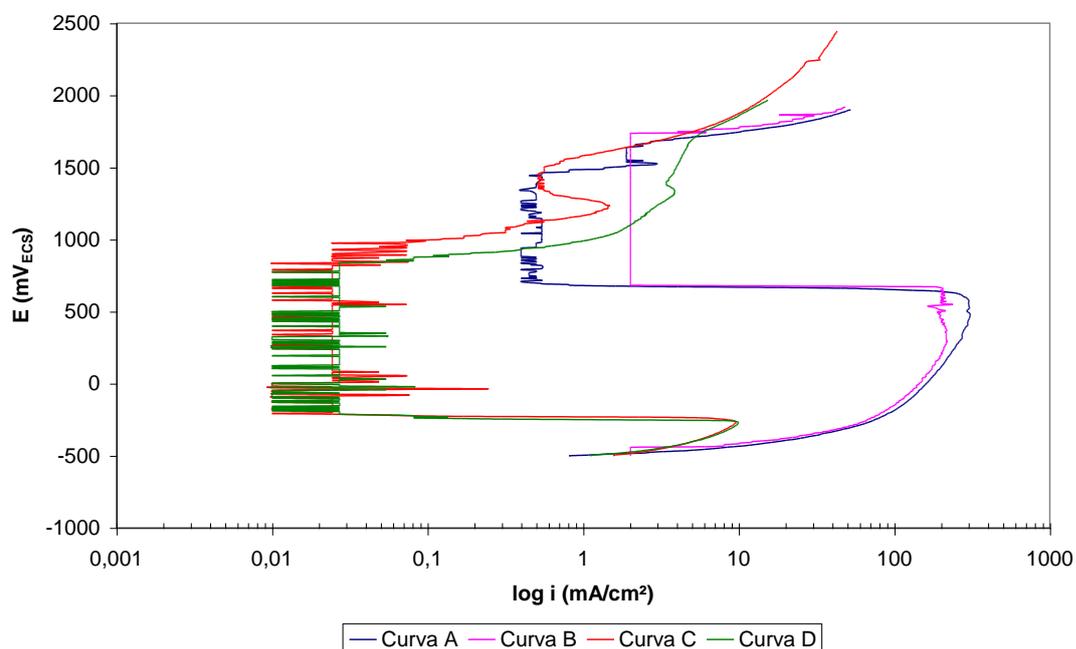


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas obtidas durante a síntese da PANI e da PANI-MMT em soluções de ácido sulfúrico 0,5 M em presença de: Curva A - anilina e aço carbono; Curva B - MMT-An⁺ e aço carbono; Curva C - anilina e aço inoxidável e Curva D - MMT-An⁺ e aço inoxidável. (Varredura: 2 mV/s)

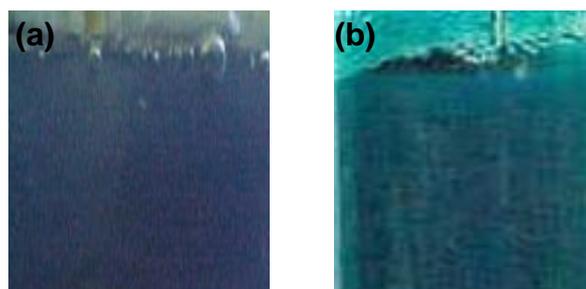


Figura 5. Aspecto da suspensão de PANI-MMT em solução de ácido sulfúrico após a polimerização potenciodinâmica com (a) eletrodo de aço carbono (azul) e (b) eletrodo de aço inoxidável (verde).

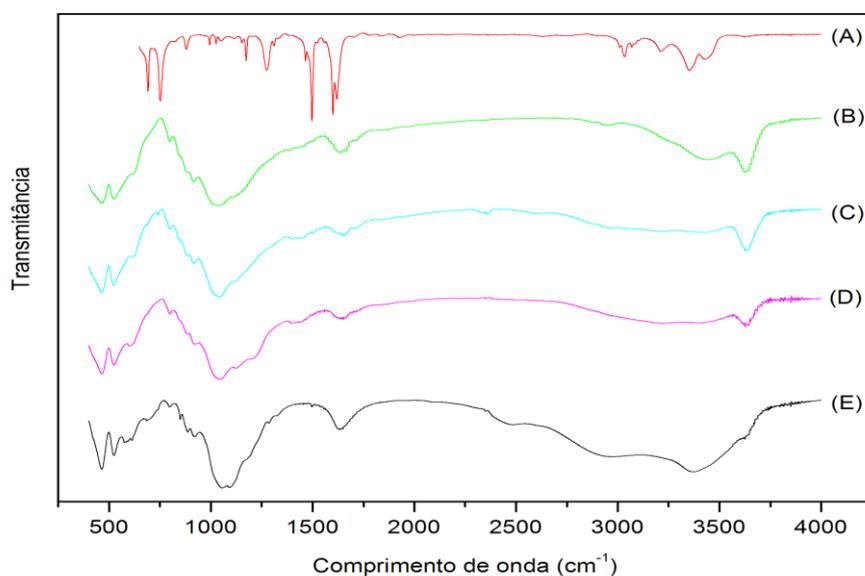


Figura 6. Espectros de infravermelho obtidos para (A) anilina, (B) MMT-Na⁺, (C) MMT-An⁺, (D) PANI-MMT (carbono) e (E) PANI-MMT (aço inoxidável).

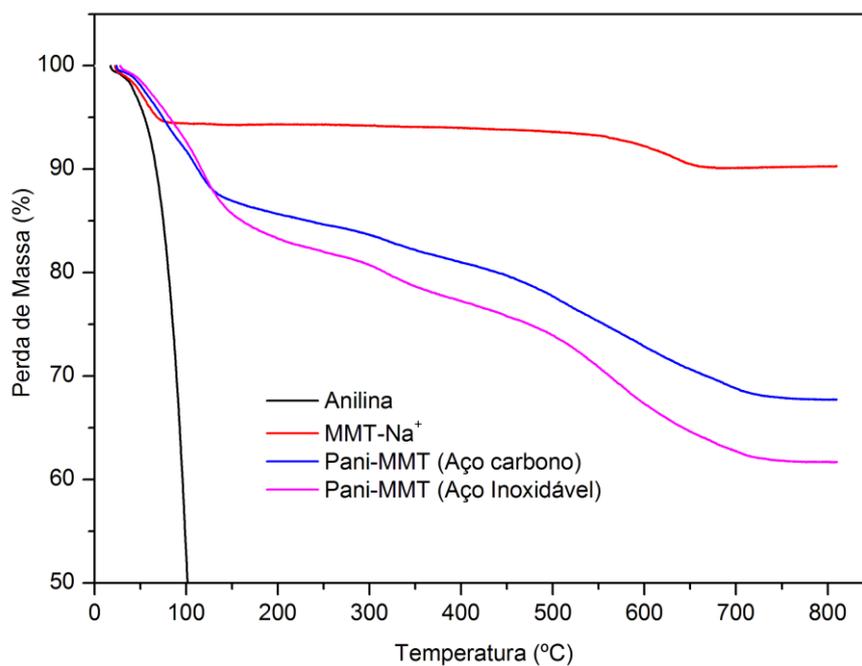


Figura 7. Análise termogravimétrica da argila (MMT), da argila após a troca iônica (MMT-An⁺) e dos produtos sólidos obtidos após a polimerização da anilina (PANI-MMT).