



A GERAÇÃO DE NOVOS CONHECIMENTOS NA QUÍMICA 2

Eleonora Celli Carioca Arenare
(Organizadora)

Editora Chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes Editoriais

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto Gráfico e Diagramação

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da Capa

Shutterstock

Edição de Arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os Autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO POR FIAÇÃO POR SOPRO A PARTIR DE POLIACRILONITRILA

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Lais Angelice de Camargo

Departamento de Química, Universidade
Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6529712290982189>

Monica Cristina Ferro Martins

Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1099571350313719>

José Manoel Marconcini

Embrapa Instrumentação
Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5373845785326215>

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Embrapa Instrumentação
Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5839043594908917>

RESUMO: Nanofibras de carbono são materiais que possuem ampla área de contato e boas propriedades térmicas. Por este motivo estas fibras são amplamente utilizadas em diversas áreas, como em aeronaves e indústria automotiva. Métodos como solução de fiação por

sopro (FSS) e eletrofiação podem ser usados para a produção destas nanofibras. FSS é um método novo, simples, de baixo custo e efetivo para a produção de micro e nanofibras a partir de soluções poliméricas. Diversos estudos já foram realizados quanto à produção destas nanofibras a partir de eletrofiação, porém até o melhor de nosso conhecimento há poucos relatos em relação a esta produção a partir de FSS. Neste trabalho foram estudadas as melhores condições de solução polimérica a partir de reometria para a produção das nanofibras resistentes e com boas propriedades térmicas. Estas fibras foram caracterizadas a partir de propriedades físico-químicas, propriedades térmicas, bem como quanto às propriedades estruturais.

PALAVRAS - CHAVE: Nanofibras de Carbono, poliacrilonitrila, fiação por sopro em solução.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLETRILE CARBON NANOFIBRAS BY SOLUTION BLOW SPINNING

ABSTRACT: Carbon nanofibers are materials that have a wide contact area and good thermal properties. For this reason these fibers are widely used in many areas, such as in aircraft and automotive industry. Methods such as solution blow spinning (SBS) and eletrospinning can be used for the production of these nanofibers. SBS is a new, simple, low cost and effective method for the production of micro and nanofibers from polymer solutions. Several studies have already been carried out on the production of these nanofibers from eletrospinning, but to the best of

our knowledge there are few reports regarding this production from SBS. In this work the best polymer solution conditions were studied from rheometry to the production of resistant nanofibers with good thermal properties. These fibers were characterized from physical-chemical properties, thermal properties, as well as structural properties.

KEYWORDS: Carbon nanofibers, polyacrylonitrile, solution blow spinning

1 | INTRODUÇÃO

Nanofibras de carbono são amplamente produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN) dentre outros polímeros provindos de fonte não renovável. Estas fibras possuem propriedades como elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta rigidez, baixa expansão térmica, que por definição possuem no mínimo 90% de carbono em sua composição e é considerada leve em relação a outros materiais, tornando um material importante para aplicação na indústria, como automobilística, aeroespacial, de energia eólica, baterias, capacitores e supercapacitores entre diversas outras (FOSTON et al., 2013; LAI et al., 2014; NORBERG et al., 2013; WANG et al., 2013).

Dentre os diversos processos de produção de nanofibras, métodos como eletrofiação têm sido amplamente estudados, já o método de solução por sopro em solução até o melhor de nosso conhecimento, na literatura não há estudos aprofundados nesta vertente. Solução por sopro em solução é um método simples, eficaz, de baixo custo, menor periculosidade e com maior taxa de produção de fibras se comparado com eletrofiação (MEDEIROS et al., 2009).

A poliacrilonitrila é um polímero atáctico e linear que possui 68% de carbono em sua composição e ligações $C\equiv N$ (FRANK; HERMANUTZ; BUCHMEISER, 2012; HUANG, 2009; SHIN; JEUN; KANG, 2012). Vários trabalhos relatam a produção de nanofibras de carbono a partir de eletrofiação, como nos trabalhos de Kim, et al. 2007, Arshad et al. 2011 e Guo, et al. 2015 (ARSHAD; NARAGHI; CHASIOTIS, 2011; GUO et al., 2015; KIM et al., 2007). Este método permite produzir nanofibras de diâmetros entre 10nm até 10 μ m a partir de soluções poliméricas (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012). No caso de FSS, este método ainda foi pouco explorado para a produção de NNF de carbono. Com esta motivação, o presente trabalho teve como objetivo estudar e otimizar condições para a produção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução (FSS) a partir de poliacrilonitrila (PAN).

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

A poliacrilonitrila (PAN) usada tem uma massa molecular em peso $M_w=150\ 000$ g/mol e fornecida pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda (São Paulo, SP, Brasil). O DMF (N,N-Dimetilformamida) usado obtida através da Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda (Diadema, SP, Brasil).

2.2 Estudo reológico de PAN

Soluções com concentração de 1 % a 12 % de PAN em DMF. Elas foram ensaiadas num reômetro Anton Paar Physica com uma geometria de cilindros concêntricos (23,8 e 27,6 mm de diâmetro e 40 mm de altura) em ensaios rotacionais. A temperatura de teste era de 25 °C. A medição de viscosidade foi feita por dois ensaios lineares sucessivos com taxa de cisalhamento entre 1 s⁻¹ a 10 s⁻¹ e 10 s⁻¹ a 100 s⁻¹ com um tempo de medição de um segundo por ponto.

2.3 Fiação por Sopros de Solução (FSS)

Soluções de PAN de várias concentrações foram preparadas para determinar as condições possíveis de fiação em FSS. Tempos de agitação de 2 horas foram usados para boa solubilização. As condições experimentais usadas foram: taxa de injeção de 9,2mL/Hr, pressão de 3 bar, distancia do coletor de 40 cm e concentrações variadas.

2.4 Tratamento Térmico

As nanofibras de PAN das três concentrações foram preparadas as etapas de estabilização e carbonização. A estabilização foi realizada em mufla com rampas de aquecimento de 10°C.min⁻¹ de 25 até 270°C. A carbonização é realizada com rampa de aquecimento de 1°C.min⁻¹ até 600°C e de 3°C.min⁻¹ até 900°C em forno tubular e atmosfera inerte.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura equipado com um canhão de emissão de campo (FEG). As micrografias foram tratadas numericamente com o *software* ImageJ com o objetivo de estudar o diâmetros das fibras. As estatísticas nestas medições foram realizadas usando o *software* Origin.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comportamento reológico do PAN em DMF

Foi traçada a representação gráfica da viscosidade contra a taxa de cisalhamento em duas partes para facilitar sua visualização numa escala linear na Fig. 1.

De acordo com os dados apresentados na Fig. 1, pode-se observar que de 1 % até 9 % de PAN, a solução apresenta uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento. De 10 % para cima, observou-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento: o PAN apresenta um comportamento pseudoplástico a partir de uma concentração de 10 % em massa no DMF.

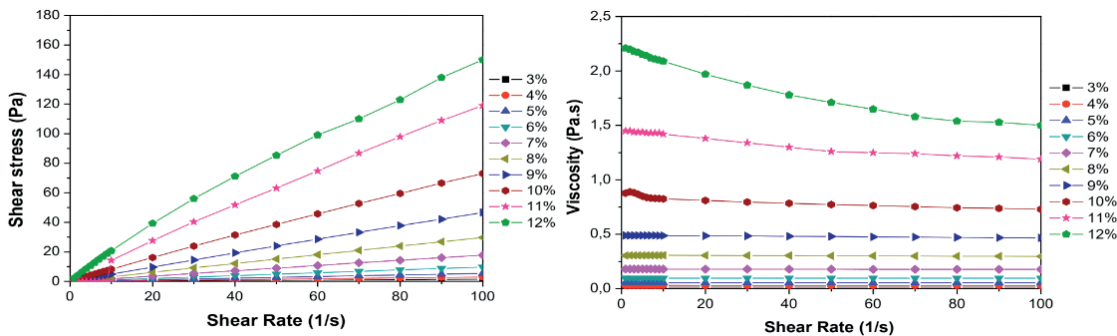


Figura 1. Representação gráfica da viscosidade contra a taxa de cisalhamento do PAN em DMF a diferentes concentrações

3.1.1 Diferentes tipos de regimes de diluição

Observando a viscosidade em função da concentração é possível notar a diferença de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a partir de 10 % (m/m). Observa-se uma evolução semelhante à observada na curva de Parize (2016) com PLA (DA SILVA PARIZE et al., 2016). Destacam-se o regime diluído de 1 até 5 %, o regime semi-diluído de 6 até 10 % e o regime concentrado de 11% para cima (DA SILVA PARIZE et al., 2016). Sabendo que o regime semi-diluído é o regime teoricamente mais adaptado, escolheu-se esta faixa de concentração (6 – 8 %), acreditando-se que seja mais adaptada para fiação do PAN em DMF por FSS. Portanto, as soluções que foram possíveis fiar foi de 6 %, 8 % e 10%. Esta resposta corresponde com a faixa do regime semi-diluído. Foi suposto que uma concentração de 5% corresponde à fim do regime diluído, porém foi explicado na revisão bibliográfica que soluções no regime diluído podem também fiar se a resposta elástica do polímero for suficiente.

3.2 Estudo morfológico por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Quando compara-se as fibras formadas com as soluções de 6, 8 % (m/m), pode se observar um aumento do diâmetro médio de 393 nm para 648 nm, sendo duas vezes maior e para 10% (m/m) o diâmetro passa para aproximadamente 750 nm. Assim, quanto maior a concentração, maior o diâmetro das nanofibras produzidas. A Fig. 2 apresenta as micrografias de MEV das nanofibras nas três concentrações e as nanofibras de carbono produzidas através delas.

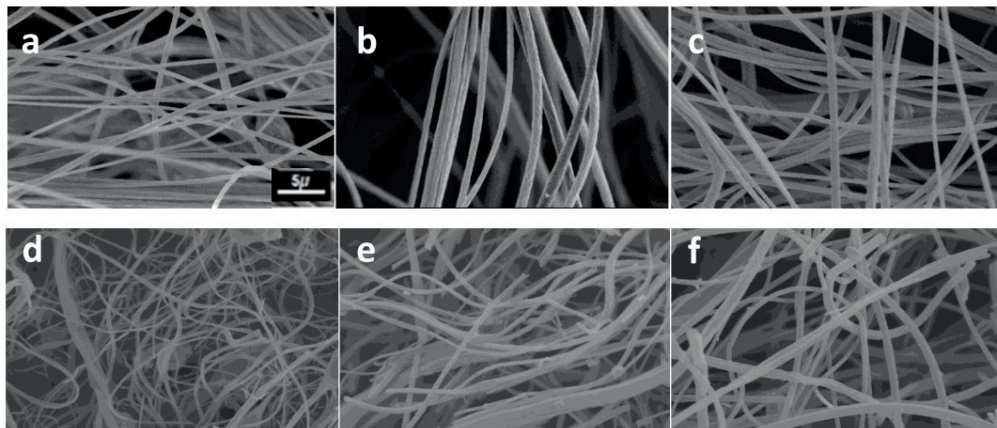


Figura 2. Micrografia de nanofibras (a, b, c) - 6, 8 e 10% de poliacrilonitrila (d, e, f) - 6, 8 e 10% de carbono.

A partir da Fig. 2 é possível notar que o tratamento térmico das nanofibras as deixa mais quebradiças devido a evaporação da maior parte dos componentes, restando em geral apenas carbono em sua composição.

4 | CONCLUSÕES

As melhores concentrações para fiação das nanofibras foram determinadas a partir de reologia sendo o final do regime diluído e o regime semi-diluído entre (6-10%). Foram obtidas nanofibras de PAN pelo processo FSS e estas apresentaram, por análises de microscopia, diâmetros dentro do padrão para fibras de carbono, que é de algumas centenas de nanômetros. Os resultados encontrados, portanto, mostraram uma tendência similar à literatura, o que dá credibilidade e confiança aos resultados preliminares.

REFERÊNCIAS

ARSHAD, S. N.; NARAGHI, M.; CHASIOTIS, I. **Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile**. Carbon, v. 49, n. 5, p. 1710–1719, 2011.

DA SILVA PARIZE, D. D. et al. **Solution blow spinning: Parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions**. Journal of Materials Science, v. 51, n. 9, p. 4627–4638, 2016.

FOSTON, M. et al. **NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin**. Carbon, v. 52, p. 65–73, 2013.

FRANK, E.; HERMANUTZ, F.; BUCHMEISER, M. R. **Carbon fibers: Precursors, manufacturing, and properties**. Macromolecular Materials and Engineering, v. 297, n. 6, p. 493–501, 2012.

GUO, L. et al. **Fabricating series of controllable-porosity carbon nanofibers-based palladium nanoparticles catalyst with enhanced performances and reusability.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 400, p. 95–103, 2015.

HUANG, X. **Fabrication and properties of carbon fibers.** *Materials*, v. 2, n. 4, p. 2369–2403, 2009.

KIM, C. et al. **Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs.** *Small*, v. 3, n. 1, p. 91–95, 2007.

LAI, C. L. et al. **Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors.** *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 134–141, 2014.

MEDEIROS, E. S. et al. **Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. **Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art review.** *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 37, n. 3, p. 487–513, 2012.

NORBERG, I. et al. **A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 6, p. 3824–3830, 2013.

SHIN, H. K.; JEUN, J. P.; KANG, P. H. **The characterization of polyacrylonitrile fibers stabilized by electron beam irradiation.** *Fibers and Polymers*, v. 13, n. 6, p. 724–728, 2012.

WANG, S. X. et al. **Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries.** *Acs Applied Materials & Interfaces*, v. 5, n. 23, p. 12275–12282, 2013.