

Avaliação da Influência da Temperatura na Conversão Térmica de Nanofibras de Poliacrilonitrila em Nanofibras de Carbono

William R. S. Santos, Gabriel C. Bustamante, Luiz F. P. Gonçalves, Ariandy Botezini & Erika P. Gonçalves

A miniaturização dos bens de consumo tem impulsionado o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, e com isso a produção de precursores nanoestruturados baseados em poliacrilonitrila por eletrospinning vem ganhando campo nessa temática, e por conseguinte a conversão térmica deste material polimérico em material carbonoso. Este trabalho avalia a conversão térmica de nanofibras de poliacrilonitrila em nanofibras de carbono a partir de tratamento térmico nas temperaturas de 300 °C a 550 °C em ambiente inerte. Avaliou-se a perda de massa gerada durante o processo e os eventos termogravimétricos ocorridos na faixa de temperatura de estudo, onde observou-se que os eventos térmicos ocorrem em temperaturas mais amenas quando comparado ao reportado na literatura para materiais microestruturados. A morfologia das nanofibras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura onde observou-se que com a conversão do material polimérico ocorre o aumento da rugosidade das fibras. As fases cristalinas dos compostos resultantes após o tratamento térmico foram avaliadas por espectroscopia por difração de raios X. Os resultados obtidos são promissores, porém o controle da câmara de tratamento deve ser rigoroso a fim de minimizar perda de massa excessiva por pirólise do material.

Palavras-chave: *nanofibras; poliacrilonitrila; carbono; conversão térmica; pirólise.*

The miniaturization of consumer goods has driven the development of nanostructured materials, and with this, the production of nanostructured precursors based on polyacrylonitrile by electrospinning has been gaining ground in this area, and consequently, the thermal conversion of this polymeric material into carbonaceous material. This work evaluates the thermal conversion of polyacrylonitrile nanofibers into carbon nanofibers through heat treatment at temperatures from 300 °C to 550 °C in an inert environment. The mass loss generated during the process and the thermogravimetric events occurring in the study temperature range were evaluated, where it was observed that thermal events occur at milder temperatures when compared to those reported in the literature for microstructured materials. The morphology of the nanofibers was evaluated by scanning electron microscopy, where it was observed that with the conversion of the polymeric material, there is an increase in the roughness of the fibers. The crystalline phases of the resulting compounds after heat treatment were evaluated by X-ray diffraction spectroscopy. The results obtained are promising. However, control of the treatment chamber must be rigorous to minimize excessive mass loss due to pyrolysis of the material.

Keywords: *nanofibers; polyacrylonitrile; carbon; thermal conversion; pyrolysis.*

Introdução

O carbono é um elemento leve com densidade igual a $2,268 \text{ g.cm}^{-3}$, que pode se cristalizar em diferentes formas alotrópicas, sendo essa uma importante característica deste elemento. Os alotropos possuem diferentes arranjos cristalinos, o que impacta significativamente nas propriedades, tais como trabalhabilidade, solubilidade, estabilidade química e física, e características físico-químicas.¹ A Figura 1 apresenta as formas alotrópicas do carbono.

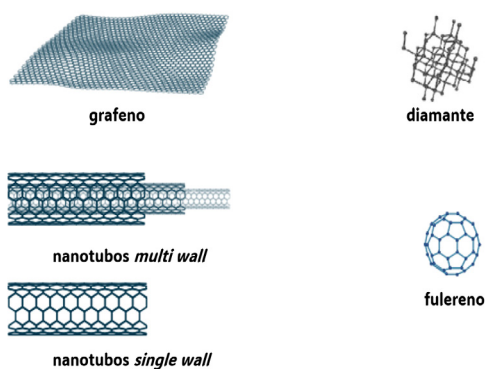


Figura 1. Representação esquemática das formas alotrópicas do Carbono

Dentre todas essas possibilidades de cristalização, o carbono se apresenta em diversas aplicações no mercado. Na forma amorfa como o coque, é utilizado como combustível nas indústrias de transformação, na forma de pó é usado como carga na produção de polímeros e como elemento de liga na produção de aços.

O grafite é utilizado na fabricação de lápis, de eletrodos e de lubrificantes sólidos. Na forma alotrópica de diamante pode ser utilizado na produção de joias e de ferramentas de corte, já os nanotubos e fulerenos estão na vanguarda das pesquisas para aplicações tecnológicas.² Do mesmo modo encontram-se as fibras de carbono, que tem sido objeto de estudo e desenvolvimento nas últimas décadas visando aplicações estruturais nas indústrias aeroespaciais e automobilísticas. As fibras de carbono, diferente dos materiais anteriores, podem apresentar diversos graus de

cristalização e diferentes formas cristalinas, sendo essas as responsáveis pelas propriedades finais das fibras.^{4,5}

Devido a esta versatilidade, as propriedades as fibras de carbono são materiais de interesse tecnológico, pois sua aplicação como reforços de materiais compósitos proporcionam o desenvolvimento de materiais de engenharia com propriedades e características requeridas para cada aplicação.

O primeiro relato sobre a obtenção de fibras de carbono data da segunda metade do século XIX, quando Thomas Edison desenvolveu filamentos de carbono para lâmpadas elétricas, porém somente em meados da década de 60 que a produção de fibras de carbono alcançou a escala comercial.⁴ A principal rota de obtenção destes materiais está baseada na carbonização de precursores poliméricos, que durante o tratamento térmico são removidos elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio da estrutura polimérica.^{4,5}

Estudos mostram que propriedades mecânicas das fibras de carbono são diretamente proporcionais ao grau de cristalinidade das fibras obtidas, sendo a fase alotrópica almejada a forma grafítica.² O carbono na forma grafítica é altamente anisotrópico, com um módulo de Young teórico na camada planar sendo igual a cerca de 1.000 GPa, enquanto ao longo do eixo c é igual a cerca de 35 GPa.² A Figura 2 mostra a estrutura hexagonal apresentada pelo grafite.

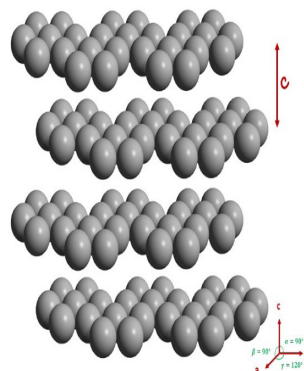


Figura 2. Ilustração esquemática da estrutura lamelar do grafite.

Dentre os precursores poliméricos o mais aplicado na produção de fibras de carbono são as fibras de poliacrilonitrila (PAN), que é um polímero linear, atático, altamente polar devido a presença de grupos nitrila ligados à cadeia principal. A Figura 3 mostra a estrutura molecular da acrilonitrila.

Fórmula Química	$(C_3H_3N)_n$
Nome IUPAC	Poliacrilonitrila
CAS Number	25014-41-9
Estrutura	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array} \right]_n$
Composição centesimal	C 67,91%, H 5,7%, N 26,4%
Aparência	Sólido branco

Fonte: IGTPAN6

Figura 3. Fórmula estrutural da poliacrilonitrila (PAN).

O processo de conversão térmica das fibras de PAN em fibras de carbono já está bem elucidado e estabelecido na literatura²⁻⁵ e pode ser descrito em três estágios principais (Figura 4).



Figura 4. Estágios de conversão de fibras de PAN em fibras de carbono.

Porém, com a evolução da miniaturização dos bens de consumo, faz-se necessário estudos relacionados ao desenvolvimento de nanofibras de carbono. Por se tratar de materiais na escala nanométrica, os comportamentos familiares baseados na mecânica Newtoniana e na Termodinâmica por vezes não são capazes de explicar as relações observadas.

Deste modo, o presente estudo traz resultados empíricos do tratamento térmico em diferentes temperaturas na conversão de nanofibras de poliacrilonitrila em nanofibras de carbono buscando a

contribuição científica e o impacto na sociedade pelo desenvolvimento de novos materiais que poderão ser aplicados na área de engenharia.

Materiais e Métodos

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE PAN

Nanofibras de PAN foram processadas pela eletrofição de uma solução de PAN (Quimlab) 10% em n,n-dimetilformamida (Neon) de grau analítico. O preparo da solução foi realizado à 60 °C sob agitação por 1 hora, e mantida a 2,5 °C por 3 horas.

As nanofibras poliméricas foram eletrofiadas sob uma taxa de injeção de 1 mL.h⁻¹ e tensão elétrica de 12,5 kV, em condições ambientes controladas de temperatura e umidade, respectivamente 25 °C e 35 %. As nanofibras produzidas foram coletadas em um anteparo condutor a uma distância de 12 cm da ponta de injeção. As fibras poliméricas foram avaliadas por termogravimetria e por microscopia eletrônica de varredura.

CONVERSÃO TÉRMICA DAS NANOFIBRAS

As nanofibras poliméricas, previamente pesadas, foram submetidas a carbonização controlada em diferentes temperaturas de 300 °C a 550 °C em forno tubular sob atmosfera inerte e regime de aquecimento apresentado na Figura 5.

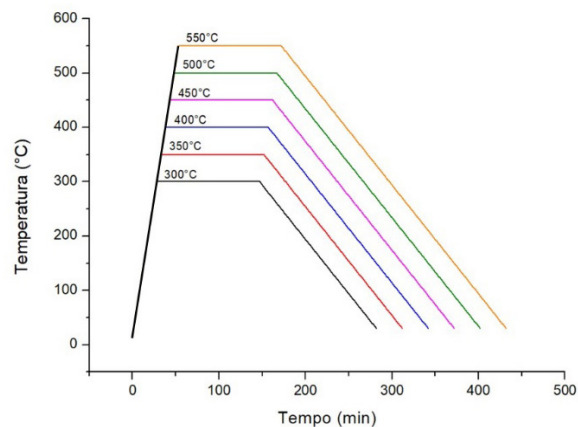


Figura 5. Regime de tratamento térmico das amostras estudadas.

As nanofibras tratadas termicamente foram caracterizadas por perda de massa, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Resultados e Discussão

De acordo com Bennet e Myers⁷ o controle da atmosfera de carbonização é importante pois a menor quantidade de oxigênio durante o processo irá desencadear a queima total material. Neste estudo utilizou-se atmosfera de gás de nitrogênio (N_2) que é bastante utilizado na inertização de sistemas, formando uma atmosfera protetora para evitar reações indesejadas.²

O ensaio de perda de massa, foi realizado em triplicata, e para tanto as amostras de nanofibras de PAN foram previamente pesadas e submetidas à carbonização controlada nas temperaturas de estudo. A média dos resultados obtidos está apresentada na Figura 6.

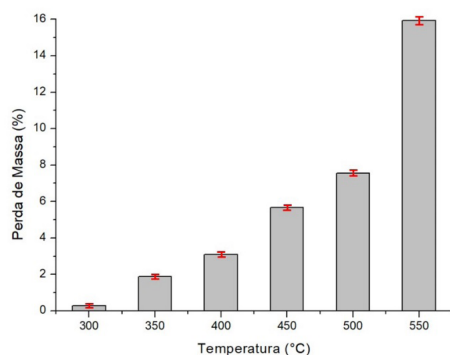


Figura 6. Média calculada da perda de massa aferida após o processo de tratamento térmico.

Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento ocorre maior perda de massa nas amostras, isso devido à eliminação dos elementos nitrogênio, oxigênio e hidrogênio durante o processo de carbonização. O resultado encontrado corrobora com o encontrado no ensaio de termogravimetria (Figura 7), onde observa-se o primeiro evento de variação de massa iniciando aproximadamente a 300 °C e terminando aproximadamente em 400 °C, seguido de outro evento de redução de massa que ocorre entre 450 °C a 650 °C.

Segundo o fornecedor da PAN utilizada neste estudo, a liberação de gases do material é dividida em estágios que se sobrepõem, sendo o primeiro relacionado a liberação de água, seguido pela liberação de amônia, dióxido de carbono, cianeto de hidrogênio e hidrocarbonetos e finalmente a liberação de hidrocarbonetos e gases elementares de hidrogênio e nitrogênio resultando em material carbonoso residual.⁶

Segundo Donnet e Bansal,⁸ em materiais microestruturados, o estágio de carbonização inicia-se em 800 °C e perdura até 1700 °C faixa de temperatura em que inicia-se perda de massa significativa, porém, foi observado nos resultados obtidos por termogravimetria, que as fibras nanométricas a perda de massa é significativa, já em temperaturas relativamente baixas (~ 300°C) ocorre a redução de 22,60% da massa das amostras (Figura 7), o que indica o início da evolução das espécies baseadas em nitrogênio e oxigênio presentes na estrutura da acrilonitrila.

Do mesmo modo, Neto e Pardini⁴ relatam que o estágio de grafitação das fibras microestruturadas ocorre entre as temperaturas de 1700 °C e 2800 °C, e foi observado redução de massa significativa na faixa de temperatura de 450 °C a 650 °C tendo seu pico máximo em 557,8 °C, Figura 7.

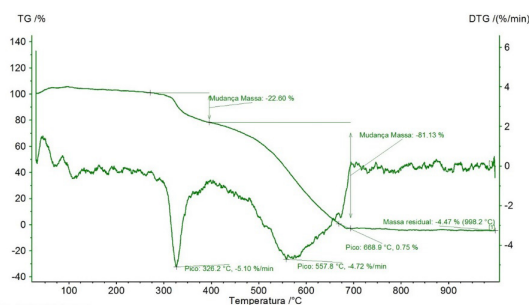


Figura 7. Resultado análise por termogravimetria das nanofibras de PAN.

Com base no exposto pelo ensaio termogravimétrico, avaliou-se a cristalinidade das nanofibras tratadas termicamente por difração de raios X, Figura 8, a fim de elucidar qual a temperatura de tratamento que é efetiva para

a conversão das nanofibras poliméricas em nanofibras de carbono, e observou-se que a partir de 450 °C está marcado discretos picos de cristalinidade identificados como fase cristalina hexagonal do carbono, descritos na Ficha ICDD-JCPDS n° 00-048-1206.

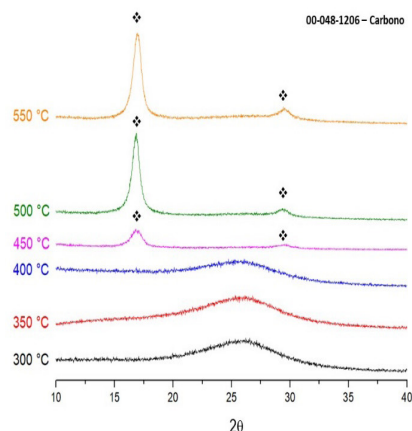
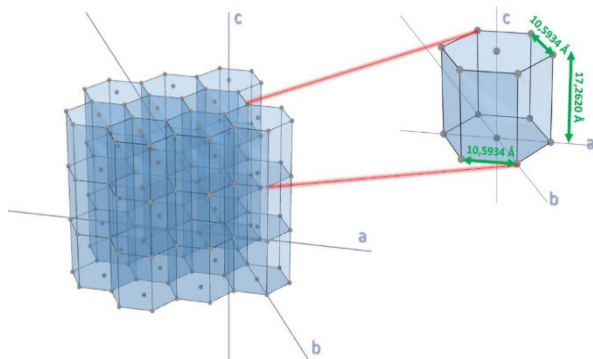


Figura 8. Resultados comparativos das difrações de raios X das amostras tratadas termicamente.

A fase descrita por esta ficha está mostrada esquematicamente na Figura 9 e possui estrutura hexagonal, com parâmetros de rede cristalinos *a* e *b* iguais a 10,5934 Å e *c* igual a 17,2620 Å.



Figuras 9. Desenho esquemático da rede cristalina da fase carbono encontrado no difratograma de raios X.

Mesmo que o arranjo atômico do carbono esteja orientado na estrutura hexagonal, essa disposição

não é a estrutura gráfica almejada pelo tratamento realizado, porém um estágio intermediário. Acredita-se que tratamentos térmicos subsequentes sejam suficientes para a obtenção da estrutura observada na Figura 2, em que se observa esquematicamente as lamelas de carbono formadoras da fase grafite.⁹

A análise morfológica das nanofibras por microscopia eletrônica de varredura mostrou o já reportado na literatura,^{10,11} a obtenção das fibras de PAN ultrafinas com diâmetros na faixa de alguns nanômetros para alguns microns, conforme apresentado na Figura 10-25 °C. A ausência de pérolas indica que tanto a solução polimérica quanto o processo de obtenção das nanofibras por eletrofição mostraram-se adequados e efetivos. Para a obtenção de fibras lisas e homogêneas a solução polimérica deve ter uma concentração suficientemente elevada para causar emaranhados de polímero, mas não tão elevada que a viscosidade impeça o movimento do polímero induzido pelo campo elétrico.¹²

A concentração de polímero em solução é determinante para a espessura final das nanofibras produzidas, sendo que possuem uma relação diretamente proporcional, assim, com a redução da concentração do polímero em solução mais refinada o diâmetro médio das nanofibras. Porém, redução excessiva desta concentração abaixo de um valor limite causa faz com que a morfologia uniforme da fibra se transforme em pérolas.¹³

As imagens obtidas das amostras tratadas a 300 °C, 350 °C e 400 °C revelam que em estágios iniciais do tratamento térmico não impactam na morfologia das fibras permanecendo lisas e integras similares às observadas à temperatura de 25 °C.

A partir da temperatura de 450 °C, observa-se a coalescência das fibras e aumento da rugosidade superficial das nanofibras, sendo que a partir da temperatura de 500 °C apresenta a formação de estrutura alveolar com pontos de junção mais nítidos entre as nanofibras. Esta alteração na morfologia das fibras coincide com o aparecimento da fase cristalina carbonosa encontrada nas análises por difração de raios X.

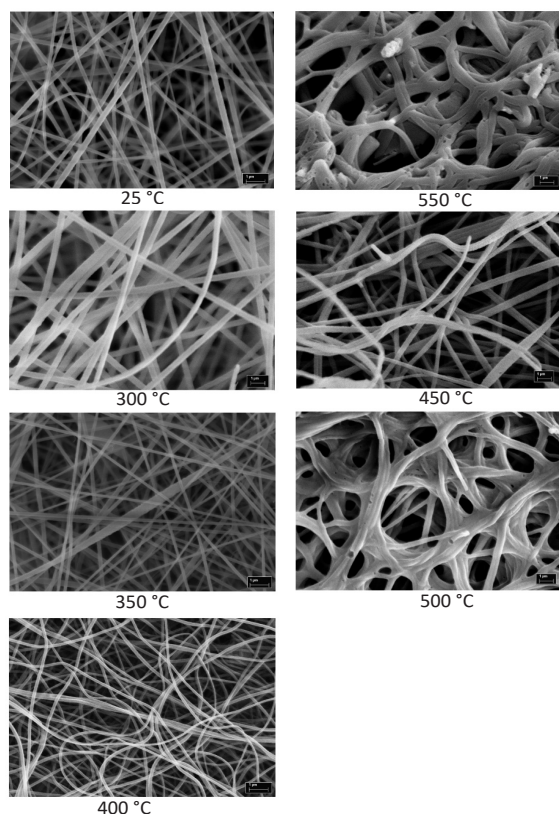


Figura 10. Micrografias das nanofibras de PAN a 25 °C e após tratamento térmico para conversão em nanofibras de carbono.

Conclusão

A integridade e o diâmetro das fibras produzidas por eletrospinação são adequados para a produção dos precursores das nanofibras de carbono. Dentre as temperaturas estudadas, a mais adequada para a carbonização das nanofibras de poliacrilonitrila é de 550°C, porém a fase cristalina encontrada no material não atingiu o teor de grafitação esperado para fibras de carbono estruturais.

A elevada perda de massa observada após os tratamentos térmicos indica que estão ocorrendo reações de decomposição descontroladas devido a pirólise do material polimérico, provavelmente, devido a presença de gás oxigênio residual por um ineficiente fluxo de gás de arraste inerte.

Referências

1. RAUTI, R.; MUSTO, M.; BOSI, S.; PRATO, M.; BALLERINI L. Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come? - *Carbon* 143 (2019) 430e446. (<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.026>).
2. THOMAS, C.R.– *Essential of carbon-carbon composites* –Royal Society Chemistry, (1993).
3. CHAWLA, K. K. – *Composite Materials: Science and Engineering* – 2ª edição, Springer, (1998).
4. LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. *Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia*. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2006, p. 313.
5. Mirabel Cerqueira Rezende - *Compósito Estruturais: Tecnologia e Prática* - Editora Artliber, 2011.
6. IGTPAN. PROPRIEDADES DA POLIACRILONITRILA. Disponível em: www.igtpan.com/propriedade-poli.asp. Acesso em: 28 out. 2022.
7. BENNET, C. O., MYERS, J. E. *Fenômenos de Transporte, Quantidade de Calor e Massa*, McGraw-Hill do Brasil LTDA, 1978.
8. DONNET, J.B.; BANSAL, R. C. *Carbon Fibers* - Taylor & Francis Inc; 3ª edição (1998).
9. PENG, S.; LI, L.; KONG YOONG LEE, J.; TIAN, L.; SRINIVASAN, M.; ADAMS, S.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun Carbon Nanofibers and Their Hybrid Composites as Advanced Materials for Energy Conversion and Storage. *Nano Energy* 2016, 22, 361–395.
10. XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; and XIA Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications - *Chem. Rev.* 2019, 119, 5298–5415 - 10.1021/acs.chemrev.8b00593.
11. NATARAJ, S.K.; YANG, K.S.; AMINABHAVI ,T.M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review - *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 487– 513.
12. CHRONAKIS, I. S. Micro- and Nano-fibers by Electrospinning Technology: Processing, Properties, and Applications in “Micromanufacturing Engineering and Technology”. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-31149-6.00022-0>.
13. WELLE A, KROGER M, DORING M, NIEDERER K, PINDEL E, CHRONAKIS IS. Electrospun aliphatic poly(carbonate) nanofibers as tailored tissue scaffold materials. *Biomaterials* 2007; 28:2211e9

**William R. S. Santos, Gabriel
C. Bustamante, Luiz F. P.
Gonçalves, Ariandy Botezini
& Erika P. Gonçalves***

Laboratório de Tecnologia em Híbridos e Compósitos, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, nº2911, CEP 12244-000, Brasil.

*E-mail: erika@univap.br