

## Desenvolvimento de blendas de polianilina/lignina para aplicação em supercapacitores

## Development of polyaniline/lignin blends for application in supercapacitors

### RESUMO

**Wagner Junio da Silva França**  
[dr.stalker@live.com](mailto:dr.stalker@live.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Paula Cristina Rodrigues**  
[paulac@utfpr.edu.br](mailto:paulac@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Atualmente, os polímeros condutores estão sendo utilizados em larga escala no desenvolvimento de novas tecnologias, podendo substituir os materiais inorgânicos no futuro em determinados nichos de mercado. Nesta área, um dos polímeros mais estudados é a polianilina (PANI), que está amplamente associada a sistemas de armazenamento de energia devido a suas propriedades pseudocapacitivas. Visando a melhoria destas propriedades, foram estudadas blendas de polianilina/lignina, procurando associar as propriedades de condutividade da PANI com as propriedades de estabilidade química e mecânica da lignina (LIG). Nesse trabalho foram preparadas três composições PANI/LIG, as quais foram avaliadas através de métodos espectroscópicos e eletroquímicos. Resultados preliminares indicam que a lignina promove um grande aumento na capacitância específica da polianilina, além de promover resistência contra a degradação do polímero. Estes fatores são um indicativo de que a implementação destas blendas no desenvolvimento de supercapacitores pode levar a resultados satisfatórios.

**PALAVRAS-CHAVE:** Capacitância específica. Lignina. Supercapacitores. Polianilina.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0

Internacional.



### ABSTRACT

Conductive polymers are currently being used on large scale in the development of new technologies that could replace inorganic materials in the future in several niche markets. In this area, one of the most studied polymers is polyaniline (PANI), which is widely associated with energy storage systems due to the pseudocapacitive behavior of PANI. Aiming at improving these properties, polyaniline/lignin blends were studied, aiming at the association of the conductivity properties of PANI with the chemical and mechanical stability properties of lignin (LIG). In this work were prepared three PANI/LIG compositions, which were evaluated by spectroscopic and electrochemical methods. Preliminary results indicate that lignin promotes a large increase in polyaniline specific capacitance, besides promoting resistance against polymer degradation. These factors are indicative that the implementation of the blends in the development of supercapacitors can lead to satisfactory results.

**KEYWORDS:** Specific capacitance. Lignin. Supercapacitors. Polyaniline.

## INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores estão sendo amplamente estudados por diversos grupos de pesquisa desde sua descoberta (CHIANG, 1977). Por apresentarem propriedades magnéticas, óticas e elétricas semelhantes à dos metais, combinado com as propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros (MATTOSO, 1996), estes materiais possuem uma gama extensa de aplicações, como no desenvolvimento de diodos emissores de luz, células solares, sensores químicos, tintas anticorrosivas e até mesmo em microeletrodos de estimulação neural (ATES, 2012).

Dentre estes polímeros, o mais estudado e aplicado é a polianilina (PANI) por conta de propriedades intrínsecas a este polímero (MATTOSO, 1996). A PANI é frequentemente utilizada em sistemas de armazenamento de energia, como supercapacitores, devido sua performance pseudocapacitiva associada a seus vários estados de oxidação (EFTEKHARI, 2017). A demanda dos supercapacitores cresceu muito nos últimos anos, devido o desenvolvimento de carros elétricos e otimização dos dispositivos eletrônicos portáteis, necessitando cada vez mais de um sistema eficiente (ATES, 2012). Sabendo disto, diversos grupos de pesquisa buscam aprimorar as propriedades pseudocapacitivas da PANI através de combinações com aditivos, resultando em blendas poliméricas. Atualmente, o aditivo mais utilizado é o óxido de grafeno, devido sua grande área superficial e boa condutividade elétrica (NEMADE, 2018).

Pensando em ir além e de maneira ecológica, este trabalho busca a inovação ao utilizar um resíduo da indústria madeireira como aditivo, a lignina. A lignina é responsável por prover resistência à parede celular da madeira (SALMÉN, 2015). Outro fato interessante é que um dos produtos de oxidação da lignina, a hidroquinona, apresenta processos de oxirredução dentro da região de potenciais capacitivos da PANI, quando esta não está totalmente oxidada. Desta forma foram desenvolvidas blendas de polianilina/lignina, avaliando a melhor proporção entre estes dois materiais para a implementação no desenvolvimento de supercapacitores.

## MATERIAL E MÉTODOS

A síntese da polianilina foi feita de acordo com a síntese proposta por MacDiarmid (SHIMANO, 2001).

Após a síntese da polianilina, na forma de base de esmeraldina (PANI – EB) fez-se uma solução polimérica, tanto com a PANI quanto com a lignina, de proporção 2 % (m/m) em N-metil-2-pirrolidona (NMP), adicionando lentamente, sob agitação constante e a temperatura de 40 °C.

A fim de verificar a influência da lignina no comportamento eletroquímico da PANI foram preparadas blendas de polianilina/lignina com diferentes proporções, apresentadas na Tabela 1. Medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas num potenciostato/galvanostato PARC (273A), utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol·dm<sup>-3</sup> como eletrólito de suporte. A morfologia dos filmes foi monitorada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM (6360-LV).

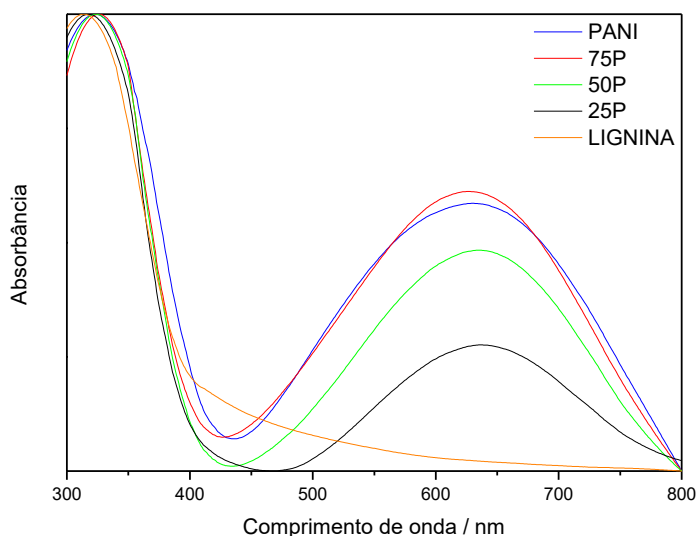
Tabela 1 – Composições e respectivas nomenclaturas

Polianilina / %	Lignina / %	Nomenclatura
100	0	PANI
75	25	75 P
50	50	50 P
25	75	25 P
0	100	LIG

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as análises feitas tiveram o intuito de evidenciar a influência da lignina sob a PANI. Análises envolvendo a técnica de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis foram empregadas a fim de verificar a influência da lignina no espectro de absorção da polianilina. Os resultados das análises estão expostos na Figura 1.

Figura 1 – Espectro UV-Vis das blendas de polianilina/lignina feitas em forma de filme.



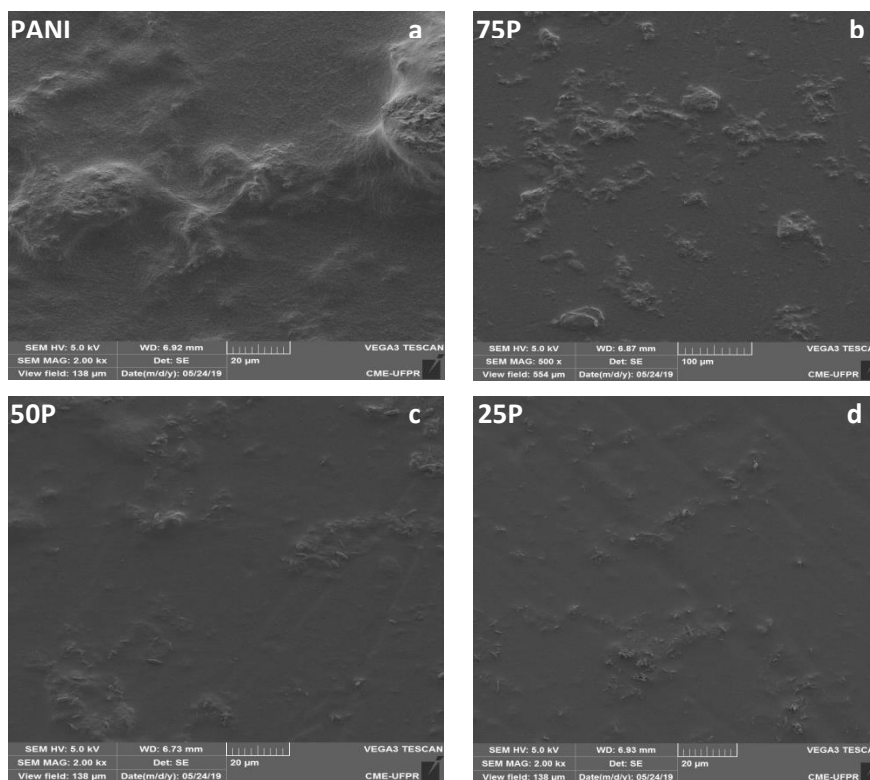
Fonte: Autoria própria (2019)

De acordo com os espectros da Figura 1, as bandas em 320 nm e 630 nm são características das transições  $\pi-\pi^*$  e transições de transferência de carga, respectivamente (EFTEKHARI, 2017). Como pode ser observado, a lignina apresenta somente uma banda em aproximadamente 320 nm, atribuída a transições  $\pi-\pi^*$ . Nos espectros das blendas observou-se um comportamento semelhante ao da PANI, não sendo possível inferir interações entre os dois materiais através dessa técnica.

Uma grande vantagem na utilização da lignina é a estabilidade química e mecânica que esta substância oferece (SALMÉN, 2015). Esta estabilidade diminuiu a tensão sofrida pela PANI durante as reações de oxirredução,

diminuindo a taxa de degradação do polímero. Este fator pode ser analisado através das imagens geradas pela MEV dos filmes após 1000 ciclos, conforme pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Micrografias das blendas e da polianilina.

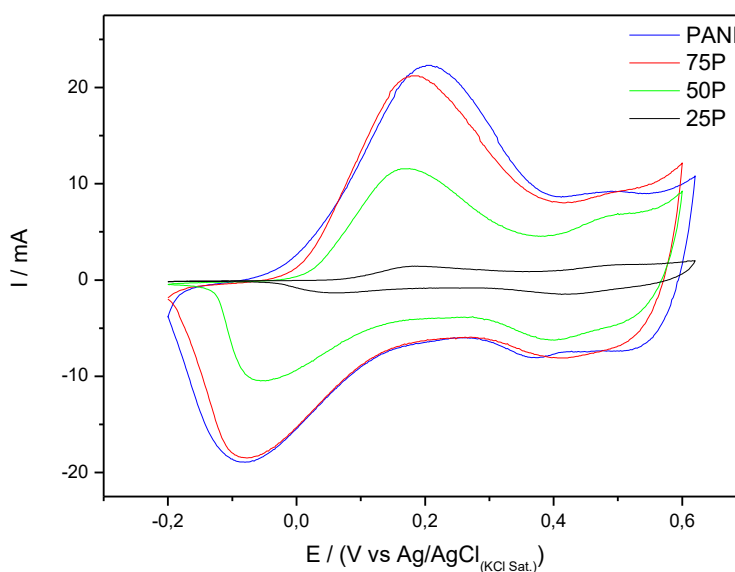


Fonte: Autoria própria (2019)

O dano causado pela degradação da polianilina pode ser facilmente visualizado na Figura 2a, assim como a resistência que a lignina proporciona à medida que sua concentração aumenta, como pode ser observado nas Figuras 2b, 2c e 2d, indicando a estabilidade química que a lignina fornece ao polímero.

O comportamento eletroquímico dos materiais envolvidos neste estudo foi avaliado através da técnica de voltametria cíclica. Nestas medidas, foi analisado o comportamento eletroquímico da PANI e como este caráter varia de acordo com a concentração de lignina, variando o potencial de -0,2 V a 0,6 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl. Esta janela de potencial foi escolhida devido ao fato que neste intervalo não ocorre à degradação do eletrodo. Os resultados de voltametria cíclica estão representados na Figura 3, na qual somente o terceiro ciclo de cada eletrodo é apresentado.

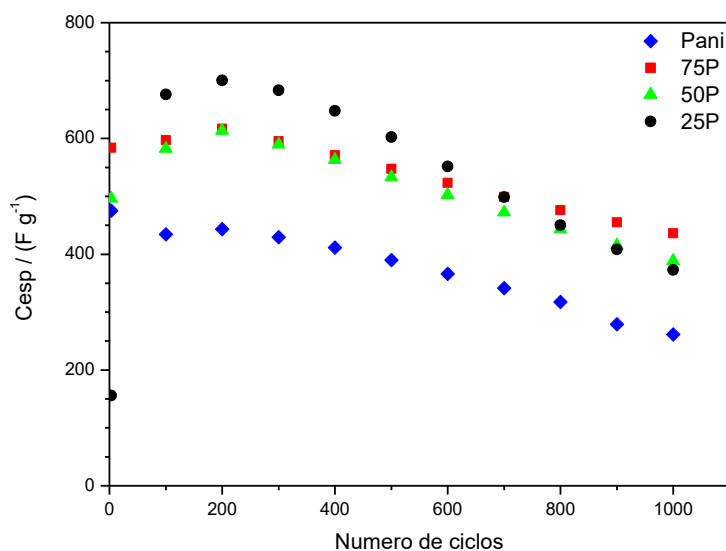
Figura 3: Voltamogramas cíclicos das blendas polianilina/lignina, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria (2019)

Analisando a Figura 3 é possível perceber um alargamento nos picos em 0,4 V e 0,5 V à medida que a proporção de lignina aumenta. Estes picos são referentes a p-benzoquinona e a hidroquinona, respectivamente. Estas duas substâncias são produtos de degradação da PANI, mas também são produtos de oxidação da lignina e este fator é o responsável pelo aumento na capacidade de armazenamento de carga da PANI. Ainda não há estudos que relatam o mecanismo deste processo ou mostrem o porquê isto ocorre; porém sabe-se que a hidroquinona possui relação com o aumento na capacitância do polímero. Esta contribuição pode ser vista através da análise das capacitâncias específicas de cada blenda em função do número de ciclos, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4: Capacitância específica de cada blenda polianilina/lignina em função do número de ciclos, calculada a partir da massa de material ativo.



Fonte: Autoria própria (2019)

Através da Fig.4 é possível observar que os valores encontrados chegaram a ser superiores a  $700 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , como na blenda 25 P, o que é interessante se considerado que 75 % da massa do eletrodo é de lignina. Em contrapartida a blenda 75 P foi a mais estável, sendo responsável por apresentar a maior capacitância após 1000 ciclos, o que representa um resultado bastante promissor para futura implementação em supercapacitores.

## CONCLUSÃO

A implementação da lignina apresentou resultados muito satisfatórios, promovendo estabilidade ao polímero e aumentando a capacitância específica em até  $700 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . Estudos envolvendo medidas de carga/descarga e de impedância eletroquímica estão em andamento, a fim de proporcionar um melhor entendimento do papel da lignina no desempenho destes dispositivos.

## REFERÊNCIAS

ATES, M. et al. Conducting Polymers and their Applications. **Current Physical Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 224-240, 2012.

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.

EFTEKHARI, A.; LI, L.; YANG, Y. Polyaniline supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 347, p. 86-107, 2017.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, 19(4), 1996.

NEMADE, K. et al. Strengthening of photovoltaic and supercapacitive properties of graphene oxide-polyaniline composite by dispersion of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, 706, p. 647-651, 2018.

SALMÉN, L. Wood morphology and properties from molecular perspectives. **Annals of Forest Science**, 72, p. 679-684, 2015.

SHIMANO, J. Y.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? **Synthetic Metals**, 123, p. 251-262, 2001.