

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Neymara Cavalcante Nepomuceno**

**NANOCOMPÓSITO DE POLIANILINA E NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Campina Grande – PB

Fevereiro 2019

**Neymara Cavalcante Nepomuceno**

**NANOCOMPÓSITO DE POLIANILINA E NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

**Agência Financiadora:** CAPES

Campina Grande – PB

Fevereiro de 2019

N441n

Nepomuceno, Neymara Cavalcante.

Nanocompósito de polianilina e nanofibrilas de celulose / Neymara Cavalcante Nepomuceno. - Campina Grande, 2019.  
60 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros, Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo".

Referências.

1. Nanofibrilas de Celulose. 2. Polímeros Condutores. 3. Propriedades Elétricas. I. Medeiros, Eliton Souto de. II. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. III. Título.

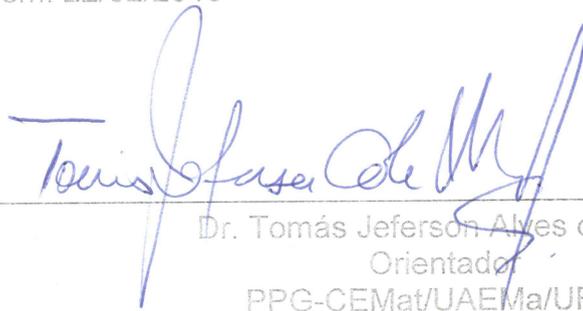
CDU 678.7:621.3(043)

NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO

NANOCOMPÓSITO DE POLIANILINA E NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 22/02/2019



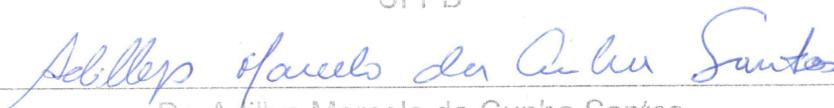
Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Eliton Souto de Medeiros  
Orientador Externo  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.<sup>a</sup> Renate Maria Ramos Wellen  
Examinador Interna  
UFPB



Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos  
Examinador Externo  
UAEM/VPND/CAPES/UFCG

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>11</b>
2.1. Materiais condutores	11
2.2. Mecanismos de Condução	12
2.3. Polianilina (PANI)	15
2.4. Síntese da polianilina (PANI)	17
2.5. Nanocompósitos de PANI	18
2.6. Polianilina/ Nanofibrilas de celulose (PANI/CNF)	20
2.7. Uso da polianilina/derivados da celulose como nanomateriais	21
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
3.1. Materiais	24
3.2. Metodologia	24
3.2.1. Síntese do material	24
3.2.1.1. Extração das nanofibrilas de celulose (CNF)	24
3.2.1.2. Síntese da Polianilina pura (PANI <sub>100</sub> )	25
3.2.1.3. Síntese da Polianilina com Nanofibrilas de celulose (PANI <sub>x</sub> /CNF <sub>100-x</sub> )	25
3.2.2. Preparação dos filmes de PANI com nanofibrilas de celulose (CNF)	25
3.3. Caracterizações	25
3.3.1. Medidas de potencial de circuito aberto (Voc)	25
3.3.2. Distribuição do Tamanho de partícula	26
3.3.3. Medidas de Potencial Zeta	26
	4

---

3.3.4. Espectrofotometria de Uv-visível	27
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TG)	27
3.3.6. Teste de condutividade pelo método das quatro pontas	27
3.3.7. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
4.1. Medidas de Potencial de circuito aberto (Voc)	30
4.2. Distribuição do Tamanho de Partícula	32
4.3. Medidas de Potencial Zeta	34
4.4. Espectroscopia na região do Uv-visível	36
4.5. Análise termogravimétrica (TGA)	38
4.6. Teste de Condutividade pelo método das quatro pontas	40
4.7. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	41
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>48</b>

## RESUMO

As Nanofibrilas de celulose (CNF) apresentam uma ampla gama de aplicações, pois apresentam razão de aspecto alta, elevada cristalinidade e propriedades mecânicas além das propriedades importantes da celulose como baixa densidade, biodegradabilidade e ser proveniente de fonte renovável. A polianilina (PANI) de forma isolada apresenta propriedades mecânicas insuficientes para aplicações como filmes, mas, com a incorporação de nanopartículas, é possível melhorar tais propriedades. Assim, a polimerização da anilina em presença de nanofibrilas de celulose se torna uma alternativa na obtenção de partículas condutoras com propriedades mecânicas adequadas apresentando vantagens com relação à PANI pura. Portanto, este trabalho objetiva unir dois tipos de materiais: nanofibrilas de celulose (CNF), por possuírem a capacidade de serem trabalhadas em suspensão aquosa e em forma de géis servindo então como “esqueleto” do nanocompósito, e a polianilina, que por sua vez atribuirá propriedades elétricas ao material desenvolvido. A estabilidade térmica, o tamanho de partícula e outras características físico-químicas desse material foram avaliadas em função das diferentes razões PANI/CNF. Além disso, as sínteses da polianilina pura e do nanocompósito PANI/CNF foram acompanhadas através do potencial de circuito aberto (Voc). Os resultados mostram que o tempo de polimerização diminui em função do aumento da razão de PANI no nanocompósito, devido ao favorecimento dos mecanismos de polimerização. Enquanto isso, o tamanho de partícula aumenta em maiores concentrações de PANI, um indício de que a polimerização com maiores concentrações proporciona maiores sítios aglomerados de polianilina. A estabilidade apresenta-se como moderada em função da adição das nanofibrilas de celulose, uma vez que a polianilina pura não apresenta baixíssima estabilidade em suspensão aquosa como verificada por medidas de potencial Zeta. Os testes de condutividade mostram valores próximos aos encontrados na literatura ( $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> amostras com 40% de polianilina) o que indicam que a adição das nanofibrilas de celulose não diminuiu as propriedades elétricas.

Palavras Chave: nanofibrilas de celulose, polímeros condutores, propriedades elétricas.

## ABSTRACT

Cellulose Nanofibrils (CNF) have a wide range of applications, since they have high aspect ratio, high crystallinity and mechanical properties besides the important properties of cellulose as low density, biodegradability and come from a renewable source. Polyaniline (PANI) alone has insufficient mechanical properties for applications such as films, but with the incorporation of nanoparticles it is possible to improve such properties. Thus, the polymerization of aniline in the presence of cellulose nanofibrils becomes an alternative in obtaining conductive particles with adequate mechanical properties presenting advantages over pure PANI. Therefore, this work aims to join two types of materials: cellulose nanofibrils (CNF), because they have the capacity to be worked in aqueous suspension and in the form of gels, serving as a "skeleton" of the nanocomposite, and polyaniline, which in turn will assign electrical properties to the material developed. The thermal stability, particle size and other physico-chemical characteristics of this material were evaluated according to the different PANI / CNF ratios. In addition, the syntheses of the pure polyaniline and the PANI / CNF nanocomposite were monitored through the open circuit potential (Voc). The results show that the polymerization time decreases as a function of the increase of the PANI ratio in the nanocomposite, due to the favoring of the polymerization mechanisms. Meanwhile, particle size increases at higher concentrations of PANI, an indication that higher concentration polymerization provides larger polyaniline agglomerates sites. The stability is presented as moderate due to the addition of cellulose nanofibrils, since the pure polyaniline does not present very low stability in aqueous suspension as verified by Zeta potential measurements. Conductivity tests showed values close to those found in the literature ( $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> samples with 40% polyaniline), indicating that the addition of cellulose nanofibrils did not decrease the electrical properties.

Keywords: cellulose nanofibrils, conductive polymers, electrical properties.

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem recebendo atenção especial por parte dos meios científico, acadêmico, industrial e governamental por causa dos vários benefícios que podem surgir em todas as áreas. Devido ao seu caráter interdisciplinar, múltiplos campos do conhecimento foram fundidos para criar novos materiais com novas propriedades e aplicações, além de possibilitar a exploração de campos da ciência que não eram valorizados (Rieth, 2003).

Os polímeros são conhecidos, entre outras características, por serem materiais eletricamente isolantes. Entretanto, a descoberta de polímeros condutores anunciou uma nova era no domínio da ciência dos materiais poliméricos. O interesse da comunidade científica na condutividade elétrica em polímeros sintéticos encontrou inspiração no trabalho pioneiro de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger no campo de polímeros condutores, iniciado em 1977 e que culminou com o Prêmio Nobel de Química em 2000 (Heeger et al., 2000).

Desde então, o desenvolvimento de polímeros condutores ganhou impulso devido à extensa pesquisa realizada nesta área da ciência, que hoje inclui uma série de polímeros conjugados, tais como poliacetileno (PA), polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poli (p-fenileno) (PPP), poli (p-fenilenovinileno) (PPV), poliotiofeno (PTH) e seus derivados (Wallace et al., 2002; Wan, 2009). Basicamente, esses polímeros apresentam em sua cadeia principal ligações  $\pi$ -conjugadas, uma sequência de ligações individuais e duplas alternadas (estrutura hibridizada  $sp^2$ ), que resulta na deslocalização de elétrons- $\pi$  ao longo de toda cadeia, conseqüentemente, dando a esses polímeros propriedades elétricas especiais (Gospodinova e Terlemezyan, 1998a; Lu et al., 2011). Devido à capacidade inerente desses polímeros em conduzir eletricidade através da deslocalização de carga, deu-se a designação de polímeros intrinsecamente condutores (ICPs).

A celulose é um dos polímeros biodegradáveis e biorenováveis mais conhecidos e abundantes da terra, tendo uma produção na escala de  $10^{11}$  a  $10^{12}$  toneladas/ano (Siqueira et al., 2010). Sua utilização em áreas mais sofisticadas da tecnologia ainda é novidade, uma vez que, trata-se de um material de fonte agrícola sendo usada em indústrias mais tradicionais (têxteis e de papel) (Sabo et al., 2016). Sendo assim, com a ajuda da nanotecnologia, partículas em nanoescala provenientes

da celulose, conhecidas como nanocelulose, têm atraído atenção, devido sua alta razão de aspecto e excelentes propriedades mecânicas específicas.

Pode-se dizer que existem dois grupos majoritários de derivados de celulose determinados de acordo com algumas características específicas, são eles: as nanofibrilas de celulose (NFC ou CNF) e os nanocristais de celulose (NCC ou CNC), que possuem sutis diferenças, principalmente em relação ao tamanho e o formato de partícula/fibra (Jonoobi et al., 2015). As propriedades da celulose dependem do tipo de fonte, uma vez que, o comprimento das cadeias celulósicas, o grau de polimerização e o número de unidades repetitivas variam de acordo com o tipo de biossíntese. A celulose é composta por grupos D-glucose com ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas formando cadeias poliméricas com mais de 10.000 grupos de glicose. Além disso, essas cadeias se arranjam formando longos domínios cristalinos como também, regiões amorfas resultantes de erros no processo de polimerização (Teeri, 1997).

Um dos desafios de produzir nanofibrilas de polímeros condutores têm sido sintetizar fibras que possuam dimensões em nanoescala, mantendo a resistência mecânica na macroscale. Nesse sentido, diferentes esforços vêm sendo feitos para produzir fibras de polímeros condutores, tais como o uso de fibras físicas, de métodos químicos e eletroquímicos (Long et al., 2011). Logo, as nanofibrilas de celulose, tornam-se uma possível alternativa de estrutura fibrilar, e podem ser utilizadas como esqueleto de deposição de diferentes tipos de polímeros condutores, viabilizando a sua aplicação em sensores (Choonee et al., 2009; Huang et al., 2004); blindagens eletrostáticas (Hoghoghifard et al., 2018; Mäkelä et al., 1997); revestimentos anticorrosivos (Chiou et al., 2007) e tecidos eletrônicos inteligentes (Long et al., 2011).

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores, que podem ser depositados sobre a superfície das nanofibrilas de celulose, a PANI é um dos mais promissores, pois tem sido objeto de enorme interesse para os pesquisadores devido à sua dopagem fácil e reversível, condutividade elétrica moldável, pH, propriedades de comutação e boa estabilidade ambiental (Sen et al., 2016).

Portanto, o presente trabalho visa unir esses dois tipos de materiais: as nanofibrilas de celulose (CNF), por possuírem a capacidade de serem trabalhadas em suspensão líquida e em forma de géis (Nechyporchuk et al., 2016) (Stejskal et al.,

2005), servindo como base para deposição da polianilina (PANI) em sua superfície, que por sua vez, lhes conferirá propriedades elétricas, formando um nanocompósito casca-núcleo, onde a casca (shell) é uma camada de polianilina que reveste o núcleo (core) formado pelas nanofibrilas de celulose. A estabilidade térmica e morfológica desse material foi avaliados em função das diferentes razões CNF/PANI. Além disso, a síntese da polianilina pura e do híbrido PANI/CNF serão acompanhadas através do potencial de circuito aberto (Voc) que sofre alterações no perfil da curva de acordo com a concentração de CNF. Por fim, será feito o teste de condutividade pelo método de medida das quatro pontas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Materiais condutores

Por muito tempo os materiais metálicos como ferro, cobre e alumínio foram os únicos usados em aplicações elétricas e magnéticas, atuando principalmente como materiais condutores devido a elevada condutividade elétrica, acima de  $10^6$  S/m (Kumar et al., 2016). Por outro lado, esses materiais apresentam propriedades que dificultam sua aplicação em diferentes áreas e produtos, como a elevada densidade, elevada temperatura de processamento e suscetibilidade de sofrerem corrosão, que por sua vez, compromete diretamente o uso em muitos dispositivos elétricos (Roman, 1999).

Desta forma, a necessidade pela busca de novos materiais que pudessem substituir os materiais metálicos, no que tange às propriedades elétricas, começou a ser o foco de várias pesquisas. Inicialmente, surgiram os materiais cerâmicos condutores, entretanto o problema relacionado à densidade e a processabilidade não foram resolvidos e, além disso, as baixas propriedades mecânicas desse tipo de material comprometem em parte o seu uso (Haertling, 1999). Devido a essa necessidade, os materiais poliméricos surgiram como uma alternativa por apresentarem baixa densidade ( $1.0-1.3$  g/cm<sup>3</sup>) e fácil processabilidade, permitindo a obtenção de um material formulado de acordo com as necessidades (Pang et al., 2014).

Os polímeros que apresentam características elétricas, magnéticas e óticas semelhantes aos metais, enquanto a processabilidade e propriedades mecânicas são mantidas, são denominados de “polímeros intrinsecamente condutores” (*intrinsically conducting polymers, ICP*) ou ainda, “metais sintéticos”. (MacDiarmid, 2001). Esta classe de polímeros é bem diferente dos compósitos poliméricos condutores que são definidos como uma mistura física de um polímero não condutor com um material (carga) condutor, tais como: partículas metálicas e polimorfos de carbono (negro de fumo, grafeno ou nanotubos de carbono), e por isso, conseguem atingir um nível de condutividade superior ao polímero originalmente isolante (Kumar et al., 2016).

Os polímeros intrinsecamente condutores mais conhecidos são a polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poliacetileno (PA), poli(p-fenileno) (PPP) e seus derivados (Drobny, 2012; Wan, 2009). Esses polímeros, quando dopados, apresentam uma cadeia principal com ligações  $\pi$ -conjugadas, uma sequência alternada de ligações duplas e simples, que resultam no deslocamento de elétrons  $\pi$  ao longo da extensão da cadeia e conseqüentemente proporcionam o fenômeno de condutividade elétrica (Gospodinova e Terlemezyan, 1998a).

Entre todos esses polímeros com tais características, a PANI tem sido objeto de enorme interesse para os pesquisadores devido à sua dopagem reversível, condutividade elétrica moldável, pH, propriedades de comutação e boa estabilidade ambiental (Sen et al., 2016). Além das características, a PANI também possui a habilidade ser dopável por ácidos protônicos (dopagem do próton) além da dopagem redox convencional. Através da virtude de sua automontagem molecular, a PANI frequentemente forma nanofibras supramoleculares, apresentando assim uma variedade de aplicações devido às propriedades radicalmente diferentes e novas resultantes da alta relação superfície/volume (Sen et al., 2016).

## 2.2. Mecanismos de Condução

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos (FAEZ et al., 2000). Num cristal ou quando os átomos estão muito próximos uns aos outros, os níveis de energia formam bandas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia na molécula (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) compõem a banda de valência (BV) no sólido enquanto os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) compõem a banda de condução (BC). As propriedades elétricas dos materiais são definidas pela forma como estas bandas são ocupadas. Se um baixo valor de energia (*band gap*) separa a BV da BC, uma simples excitação térmica pode promover elétrons para a BC, dando origem à condutividade em semicondutores. Quando o valor do *gap* é muito grande, a excitação térmica não é suficiente e os materiais não conduzem eletricidade e são isolantes (Salvatierra et al., 2010).

O mecanismo de condutividade, portanto, é uma combinação de movimento de elétrons, na banda de condução, e de lacunas, na banda de valência. Conseqüentemente, a condutividade elétrica resulta da existência de portadores de carga e a habilidade de um portador de carga se mover (Mattoso et al., 1994).

Existem duas condições para os polímeros se tornarem condutores. A primeira condição é que os polímeros condutores consistam em ligações simples e duplas alternadas, chamadas ligações duplas conjugadas. Tais títulos contêm um vínculo de 'sigma' localizado que forma fortes ligações químicas. Além disso, cada ligação dupla também contém uma ligação "pi" ( $\pi$ ) menos fortemente localizada que é mais fraca (Figura 1). No entanto, a conjugação de ligações não é suficiente para tornar o material polimérico condutor. Portanto, a segunda condição é que a estrutura do polímero deve ser perturbada - removendo elétrons (oxidação) ou inserindo-os (redução). Como a maioria dos polímeros orgânicos não apresenta portadores de carga intrínseca, essa dopagem (com ácidos específicos ou outras substâncias, no caso de semicondutores) introduz agentes externos à sua estrutura (Balint et al., 2014).

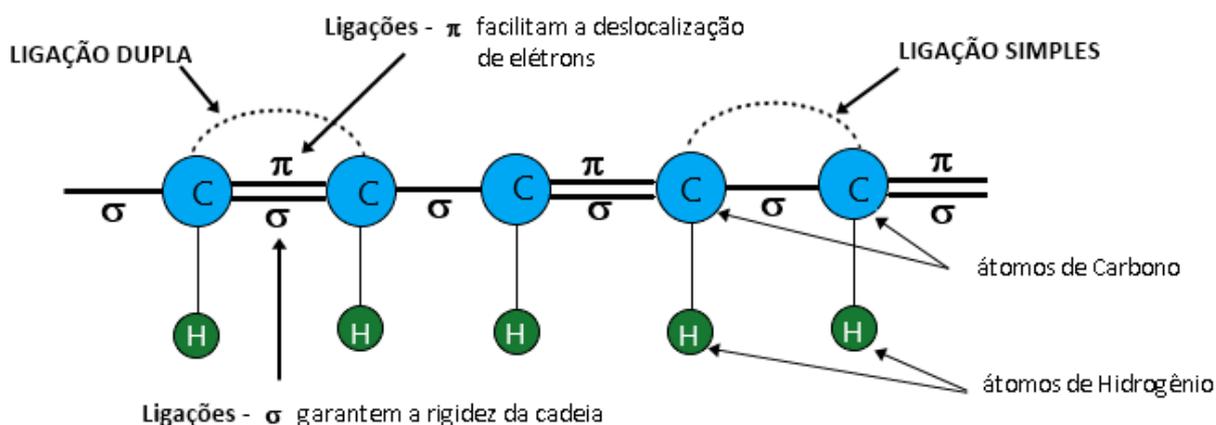


Figura 1 - Esquema representativo da estrutura conjugada (contendo ligações simples e duplas).

Em polímeros condutores, estas cargas são armazenadas em estados novos chamados sólitons, pôlarons e bipôlarons, dependendo da natureza do estado fundamental do sistema. Para estados fundamentais degenerados, a carga injetada dentro do polímero via dopagem, excitação térmica ou foto excitação são armazenadas em sólitons ou pôlarons (Figura 2). Para estados fundamentais não degenerados, os estados preferidos são bipôlarons ou pôlarons (Macdiarmid et al.,

1987). Neste modelo os pôlarons e bipôlarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica (Wang et al., 2009).

Quando um elétron é removido do topo da banda de valência do polímero condutor, originando uma vaga, ocorre a formação de um cátion radical também chamado de pôlarons. Um pôlarons é definido como um íon radical que carrega tanto um elétron desemparelhado de *spin*  $\frac{1}{2}$  e uma carga positiva sem *spin*, e que está associado a uma distorção do retículo (da forma aromática para a forma quinóide) e à presença de estados localizados no *gap* (Bredas e Street, 1985). Na formação do pôlarons, a banda de valência permanece cheia e a de condução vazia não ocorrendo o aparecimento do caráter metálico, uma vez que, o nível parcialmente ocupado se encontra no *gap* (Faez et al., 2000a).

A remoção de um segundo elétron em uma cadeia já apresentando um pôlaron resulta na formação de um bipôlaron. O bipôlaron é definido como um par de cargas iguais, bicátion com *spin* igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo (Faez et al., 2000a; Morelli et al., 2012). A formação de um bipôlaron é termodinamicamente mais favorável comparada à formação de dois pôlarons, uma vez que a formação do bipôlaron produz um grande decréscimo da energia de ionização comparada com a formação de dois pôlarons. Então essa oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos pôlarons e a formação de novos estados de bipôlaron.

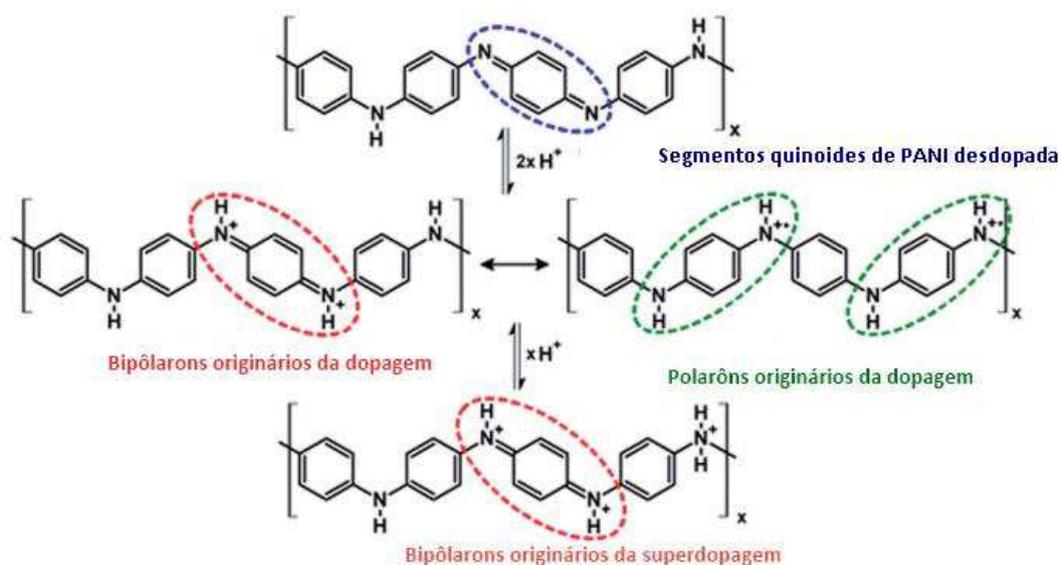


Figura 2 - Esquema do processo de doping e overdoping da Polianilina e formação de segmentos polárons e bipolarons (Adaptação (Silva et al., 2014)).

Continuando o processo de dopagem, se formarão mais estados de bipolaron criando uma banda de bipolarons (bipolarons de superdopagem). Para polímeros conjugados com grandes concentrações de dopantes, os bipolarons criam bandas de energia simetricamente localizadas acima da banda de valência e abaixo da banda de condução, as quais se encontram parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas (Hoghoghifard et al., 2018). Em resumo, os excessos de cargas criado nas cadeias dos polímeros conjugados através dos processos de oxidação ou redução são acomodados em estados eletrônicos localizados no *gap*.

### 2.3. Polianilina (PANI)

A polianilina é um dos polímeros orgânicos sintéticos mais antigos, com uso datado em 1862 na forma de oligômeros e consistiu por muito tempo como uma classe de materiais mal definida, obtida pela polimerização química ou eletroquímica de anilina (Letheby, 1862). Apesar de ter sido reportada pela primeira vez em 1862, suas características condutoras só puderam ser melhores compreendidas em meados de

1980, graças ao advento de melhores tecnologias para caracterização que possibilitaram o estudo de características físicas e elétricas desse polímero.

Em 1910 foram comprovados os quatro diferentes estados de oxidação da PANI, cada um dos quais era um octâmero (MacDiarmid, 2002). Em meados de 1950-60, surgiram os primeiros artigos relatando a síntese de oligômeros e da oxidação eletroquímica da anilina. O grande avanço, por assim dizer, foi o estudo da fase esmeraldina envolvendo o efeito de ácidos na condutividade (MacDiarmid e Epstein, 1989).

O termo “polianilina” é o mais comumente empregado atualmente, e refere-se à classe de polímeros conjugados que consiste em 1000 ou mais unidades repetitivas que difere dos polímeros comuns conjugados, uma vez que sua dopagem é acompanhada por um mecanismo de protonação em cadeia (Albuquerque et al., 2000), pode ser considerado como sendo derivado de um polímero, cuja forma molecular geral é apresentada na Figura 3.

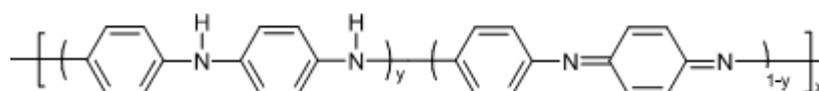


Figura 3 – Formula estrutural generalizada da polianilina.

Onde  $y$  representa a fração reduzida e  $(1-y)$  a fração oxidada, conforme apresentado na Figura 4.

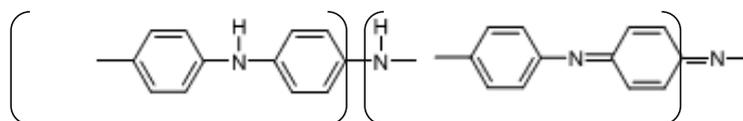


Figura 4 – Fração reduzida (à direita) e fração oxidada (à esquerda) .

Conforme o estado de oxidação varia, surgem diferentes estruturas da polianilina. Os estados de oxidação  $(1-y) = 0, 0,5$  e  $1$  referem-se às estruturas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, respectivamente. A esmeraldina pode ser na forma base ou na forma de sal protonado (cloridrato de esmeraldina) (Nordén e Krutmeijer, 2000).

A princípio, os átomos de nitrogênio da imina podem ser protonados totalmente ou parcialmente, dando origem ao sal correspondente, o grau de protonação da base polimérica depende do estado de oxidação e do pH do meio ácido. A protonação completa dos átomos de nitrogênio da imina na base esmeraldina em solução aquosa de HCl, por exemplo, resulta na formação de um radical catiônico de poli-semiquinona deslocalizado, o que geralmente resulta um aumento na condutividade (ordem de  $\sim 10^{10} \text{ S.m}^{-1}$ ) (Doblhofer et al., 1998; Huang et al., 1986; Ito et al., 1974) .

As nuances por trás da polimerização são as diferenças essenciais entre a PANI e os polímeros convencionais, cujo mecanismo de polimerização afeta suas propriedades na medida em que influencia a microestrutura, massa molar e a distribuição de massa molar. Portanto, o mecanismo da polimerização oxidativa da anilina é a pista para entender as transformações da PANI e, portanto, suas propriedades e espectro de aplicações (Sen et al., 2016).

#### **2.4. Síntese da polianilina (PANI)**

A polianilina pode ser preparada por via química ou eletroquímica. Na polimerização eletroquímica os mecanismos de polimerização são semelhantes aos do processo químico (e serão abordados posteriormente) e geralmente são realizados por voltametria cíclica, mas também podem ser utilizados métodos de corrente constante ou potencial constante. Diferentes tipos de metais podem ser usados como eletrodos, incluindo materiais metálicos como platina, ouro, aço inoxidável e não metálicos, como o carbono vítreo ou o óxido de índio e estanho (ITO) (Diaz e Logan, 1980; Gurunathan et al., 1999). No entanto, os métodos eletroquímicos geram pequenas quantidades de polímero, que geralmente têm massas molares baixas.

Na polimerização química a anilina é oxidada por um oxidante químico, na presença de diferentes ácidos. Segundo o mecanismo, primeiramente o íon de anilênio é oxidado para tornar-se uma espécie de radical catiônico que é facilmente estabilizado devido à capacidade de formar diferentes estruturas ressonantes. Em seguida, radicais catiônicos distintos são acoplados para formar as primeiras formas diméricas e oligoméricas de anilina. Essas cadeias em crescimento assumem o maior estado de

oxidação, conhecido como pernigranilina, e são responsáveis por polimerizar oxidativamente o excesso de monômero, enquanto que ao mesmo tempo eles são reduzidos ao estado de oxidação da esmeraldina (Manohar et al., 1991; Mattoso et al., 1994).

No final da polimerização, a PANI é obtida como um material escuro no estado dopado condutor, uma vez que o ácido presente no meio de reação também prótona o polímero. No entanto, na forma dopada com HCl, a PANI é insolúvel na maioria dos solventes e, por essa razão, geralmente é convertida na sua forma não condutora, que é prontamente solúvel em N-metilpirrolidina (Medeiros et al., 2006). Diferentes oxidantes, como persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) e dicromato de potássio (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) podem ser usados para esse propósito. Uma variedade de ácidos orgânicos e inorgânicos pode ser utilizada com o propósito de dissolver o monômero usado e dopar o polímero obtido (Ciric-Marjanovic, 2013).

Um dos sistemas comumente usados na síntese de polianilina consiste na utilização de persulfato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, como agente oxidante, dissolvido em ácido clorídrico (1,0 M) de acordo com a razão molar de 4:1 monômero para oxidante. A polimerização geralmente é realizada a temperaturas inferiores a 5°C para obter polímeros com pesos moleculares elevados e estrutura química controlada. Tentativas de obter polímeros com pesos moleculares mais elevados basearam-se na adição de sais inorgânicos e polieletrólitos ao meio de reação (Mattoso et al., 1994; Medeiros et al., 2006).

## **2.5. Nanocompósitos de PANI**

Sabe-se que a polianilina por si só já apresenta propriedades elétricas que proporcionam aplicações em diversas áreas. Entretanto, para melhorar e ampliar suas funções, o uso de PANI misturado com outros materiais vem atraindo atenção de diversos grupos de pesquisa, principalmente no desenvolvimento de materiais compósitos e nanocompósitos constituídos por PANI e com um ou mais componentes, que podem ser metais, metaloides e não metálicos (Ćirić-Marjanovic, 2013), compostos inorgânicos (Vijayakumar e Khastgir, 2018) e orgânicos (Yan et al., 2011), bem como materiais biológicos e produtos naturais (Mattoso et al., 2009).

A preparação, as propriedades e as aplicações dos compósitos de PANI foram parcialmente revistas em alguns artigos dedicados aos compostos de polímeros condutores (CPCs) (Deshpande et al., 2014; Eftekhari, 2011) projetados para várias aplicações (Snook et al., 2011).

Os nanocompósitos em que as nanopartículas de metal (NPs) estão incorporadas não apenas na PANI, mas também em outros CPCs já são amplamente estudados. Geralmente, os metais mais estudados são Au, Pt, Pd, Ag, Cu e Ni (Jiang et al., 2012), tanto pelos métodos convencionais da síntese de PANI como outros métodos, como a adição das nanopartículas metálicas atuando como redutores dos sais de PANI (Huang et al., 2012). Os vários estudos enfatizam que os compósitos PANI/metal-NPs preparados não apenas mantiveram os desempenhos intrínsecos respectivos originais, mas também exibiram um efeito coadjuvante que é benéfico para melhorar as propriedades da matriz PANI em compósitos.

No que diz respeito aos materiais não metálicos, usados no desenvolvimento desses compósitos, tem-se na literatura uma gama de artigos focados na utilização do carbono e seus polimorfos. Dentre os polimorfos de carbono que podem ser utilizados, os nanotubos de carbono (CNT) atraem a maior parcela de atenção, devido à relativa facilidade de síntese, que se dá por polimerização de anilina na presença de CNTs, usando APS como agente oxidante/polimerizante (Chakraborty et al., 2012; Jiménez et al., 2010). Os principais trabalhos referem-se aos estudos espectroscópicos de impedância eletroquímica e circuitos elétricos equivalentes de PANI e CPCs em superfícies de carbono (Ates, 2011).

No caso dos compósitos que utilizam materiais orgânicos, pode ser citado o uso da nanocelulose, que vem mostrando ter um grande potencial em aplicações de eletrônicos impressos flexíveis. A propriedade da nanocelulose para formar filmes auto-permanentes ou autossustentáveis (self-standing) termicamente estáveis, foi explorada para a produção de substratos transparentes e suaves para dispositivos eletrônicos impressos (Hoeng et al., 2016; Medeiros et al., 2006).

## 2.6. Polianilina/ Nanofibrilas de celulose (PANI/CNF)

A celulose é um dos polímeros renováveis e biodegradáveis mais abundantes da terra, tendo uma produção na escala de  $10^{11}$  a  $10^{12}$  toneladas/ano (Nechyporchuk et al., 2016; Steinbüchel et al., 2002). Com isso, durante as últimas décadas, partículas em nanoescala provenientes da celulose, conhecidas como nanocelulose, têm atraído atenção devida a sua alta razão de aspecto e excelentes propriedades mecânicas específicas. (Mohanty et al., 2002)

A nanocelulose pode ser obtida através de rotas químicas ou tratamentos mecânicos, dando origem a uma subdivisão de tipos de nanocelulose, tais como: nanocristais de celulose (NCC) e micro-celulose (MCC) e nanofibrilas de celulose (CNF). Tanto NCC e CNF apresentam propriedades consideráveis, possibilitando sua aplicação como reforço mecânico de nanocompósitos, membrana de barreira, modificador reológico, aditivo fluorescente e em liberação controlada de fármacos (Hoeng et al., 2016). Na área de supercondutores ou sensores, por exemplo, o CNF é misturado com materiais ativos para formar aerogéis e organogéis como eletrodos de supercondutores flexíveis. Nesse sentido, o CNF podendo atuar como um esqueleto mecânico para permitir a deformação, semelhante ao exibido por microesferas de celulose (papéis) como substratos flexíveis (Eichhorn, 2011; Sabo et al., 2016).

Geralmente, os nanotubos de carbono (CNT) e o grafeno são utilizados para estabilizar a PANI devido sua dificuldade de dispersão em solução. Entretanto, a celulose e seus derivados também estão sendo empregados para estabilizar os sais de PANI, como mostrado por Wu *et al.* que conseguiu dispersões aquosas estáveis de grafeno/PANI-CNF, que foram posteriormente transformadas em filmes com condutividade na ordem de  $5,5 \times 10^{-2}$ (S/cm) para algumas composições (Wu et al., 2010). Outro exemplo é mostrado por Shi *et al.*, no qual a celulose é utilizada para estabilizar a PANI numa solução de NaOH/Ureia, resultando em excelentes propriedades mecânicas e filmes condutores à base de PANI (Shi et al., 2014). Descobriram que na solução, os complexos de inclusão de celulose solúveis em água foram entrelaçados a PANI através de ligações de hidrogênio entre os grupos -NH e -

OH. Esta estrutura supramolecular formada, foi o que levou à dissolução do PANI na solução aquosa (Wang et al., 2016).

Além disso, foi visto que há possibilidade de desenvolver filmes eletricamente condutores de celulose/PANI que podem ser moldados a partir de soluções aquosas com a condutividade próxima ao polímero de condução, e com o potencial de usá-lo como filme flexível (Mattoso et al., 2009).

Autores sugerem ainda que a que a ligação entre a celulose e o polímero condutor é obtida através das interações entre N ou NH do polímero e o grupo OH da superfície da nanofibrila, conforme Figura 5.

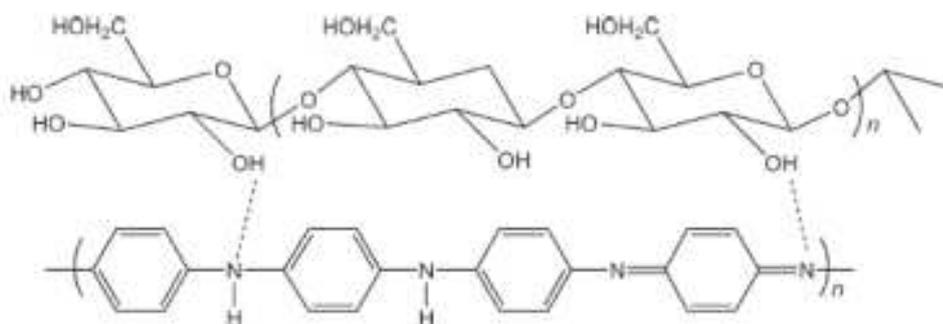


Figura 5 - Possível ligação entre a celulose e a PANI. Fonte: KELLY et al., 2007.

## 2.7. Uso da polianilina/derivados da celulose como nanomateriais

Supercapacitores flexíveis são dispositivos de armazenamento de energia que podem ser utilizados repetidamente. A exigência para funcionalidade desses dispositivos é que os eletrodos sejam mecanicamente flexíveis além de possuírem alta densidade de energia/potência (Eftekhari et al., 2017). Para este fim, materiais eletroquimicamente ativos são geralmente integrados com um substrato flexível ou esqueleto para fabricar eletrodos híbridos. Por exemplo, papéis e tecidos de celulose são relatados como substratos nos quais materiais ativos (polianilina ou polimorfos de carbono) são depositados. Para facilitar o transporte de elétrons e de íons, a baixa resistência interna é outro requisito para os eletrodos híbridos. Assim, os eletrodos híbridos devem ter alta condutividade elétrica e área de superfície para alcançar um desempenho eletroquímico superior em supercapacitores (Wang et al., 2012).

Com base no mecanismo de armazenamento de energia, os supercapacitores podem ser classificados em dois grupos: capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLC) e pseudocapacitores. A EDLC armazena as cargas por camadas duplas elétricas, para as quais não ocorrerão reações químicas. Em contraste, os pseudocapacitores armazenam cargas por reações redox rápidas e reversíveis (Vangari et al., 2012; Zhang et al., 2014).

Entre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) é um dos materiais mais favoráveis para uso como material de eletrodo de pseudocapacitor. Essa característica pode ser notada no voltamograma cíclico da PANI que é tipicamente composto por três reações redox ao longo de toda a faixa de potencial, que inclui a reação redox de transição entre o estado leucoesmeraldina (isolante) e a esmeraldina protonada (condutora), a transição entre p-benzenoquinona e hidroquinona, e a transição redox entre esmeraldina e pernigranilina (Eftekhari et al., 2017). Esses picos redox, na presença de altas correntes, indicam a característica pseudocapacitiva da PANI. Além disso, a polianilina apresenta outras características como alta condutividade e estabilidade química no estado condutor além de boa estabilidade ambiental (Inal et al., 2017).

Como mencionado anteriormente, as nano fibrilas de celulose (CNF) apresentam excelentes propriedades mecânicas e podem atuar como um esqueleto para deposição de polianilina. O CNF pode ainda, induzir a formação de poros ou atuar como reservatórios de eletrólitos líquidos para facilitar o transporte de íons, o que é responsável pela melhoria da capacitância específica (Inal et al., 2017).

Além do desenvolvimento de supercapacitores, a polianilina pode ser combinada com outros derivados da celulose (como a celulose bacteriana) para o desenvolvimento de materiais com propriedades elétricas, mas que possuam outras finalidades.

Por exemplo, o uso de celulose bacteriana com polianilina para o desenvolvimento de membranas eletricamente condutoras e com propriedades mecânicas excelentes. Hu *et al.* 2011, desenvolveram uma membrana de polianilina com celulose bacteriana (PANI/BC) que apresentou módulo de Young de aproximadamente 5.6 GPa e resistência à tração de 95.7 MPa, além de uma condutividade em torno de  $5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  (Hu et al., 2011). Esses resultados

possibilitam a aplicação desse material na forma de filmes flexíveis que podem ser aplicados no desenvolvimento de sensores, eletrodos flexíveis além de agregar um novo campo de exploração para os materiais derivados da celulose.

Outro campo de aplicação são as células a combustível biológicas (*biological fuel cell*) que são dispositivos capazes de gerar eletricidade através da conversão de componentes presentes em matérias biodegradáveis (como glucose, por exemplo) em elétrons e/ou prótons (Mashkour et al., 2016). Lee *et al.* 2014, desenvolveram eletrólitos poliméricos em forma de gel formado por celulose bacteriana sulfonada e polianilina (PANI/SBC). Os resultados apontaram para uma alta condutividade iônica ( $5.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) e boa biocompatibilidade de acordo com ensaios microbiológicos (7 dias de cultivo em células) (Lee et al., 2014).

Portanto, diante do que foi visto até aqui, pode-se notar que o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos está voltado para um viés mais sustentável, que combine materiais que possuam propriedades eletrônicas com materiais que sejam provenientes de fontes renováveis. Muitos estudos já comprovavam a capacidade de desenvolver alguns nanomateriais e abre um leque para a exploração de tantos outros. A polianilina e os derivados de celulose são o alvo do presente trabalho, que visa desenvolver um material que possua propriedades elétricas e possa ser trabalhado na forma de filmes flexíveis ou géis. Para isso, foi desenvolvido uma condição de síntese e o material foi caracterizado através de análises físico-químicas, térmicas e elétricas.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

Para a síntese da polianilina (PANI) na forma semi-oxidada (esmeraldina), foi utilizado como monômero a anilina ( $C_6H_5(NH)_2$ ), como agente oxidante o persulfato de amônio (APS)( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) e como dopante o P-toluenossulfônico mono-hidratado (P-TSMH), sem processos de purificação adicionais e todos fornecidos pela Sigma Aldrich, Brasil.

As nanofibrilas de celulose (CNF) foram obtidas via hidrólise ácida a partir do algodão comercial, utilizando o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (Química Nova, 98% pureza).

#### **3.2. Metodologia**

##### **3.2.1. Síntese do material**

###### **3.2.1.1. Extração das nanofibrilas de celulose (CNF)**

O processo de hidrólise ácida é descrito por Favier et al., 1995. Inicialmente, para a hidrólise ácida, a razão de fibras de algodão em volume de solução aquosa (m/v) de ácido sulfúrico (60 wt.%) foi de 10% m/v. O material foi submetido à agitação constante a 45°C, para promover a quebra das cadeias de celulose da fase amorfa.

Depois da extração dos CNF as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm em centrífuga (Centerium Scientific K3 Series) por 15 minutos para retirada do sobrenadante ácido, sendo que o processo foi repetido por duas vezes. Em seguida, as amostras seguiram para diálise em membrana por 24h, sob fluxo contínuo de água para eliminação de resíduos do processo de extração, até o material atingir o pH neutro.

### **3.2.1.2. Síntese da Polianilina pura (PANI<sub>100</sub>)**

A síntese química da PANI foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Mattoso *et al.* com algumas modificações (Mattoso et al., 1995). Essas modificações referem-se a razão molar entre monômero/oxidante e a temperatura. Na síntese usual utiliza-se uma razão molar de 4/1 monômero/oxidante e temperaturas em torno de 5°C. Na presente síntese foi utilizada uma razão molar entre monômero e oxidante igual à 1 e a reação ocorreu em temperatura ambiente (~ 25°C). O dopante utilizado foi o ácido p-tolueno sulfônico com concentração de 1 molar. Por fim, o material foi centrifugado, visando a eliminação de oligômeros e resíduos da síntese.

### **3.2.1.3. Síntese da Polianilina com Nanofibrilas de celulose (PANI<sub>x</sub>/CNF<sub>100-x</sub>)**

Para a síntese das nanofibrilas de celulose revestidas por polianilina utilizou-se a metodologia proposta no tópico anterior (4.2.2) Entretanto, parte do volume total da solução foi substituída por uma solução de CNF com concentração fixa em 0,1 g/100mL.

### **3.2.2. Preparação dos filmes de PANI com nanofibrilas de celulose (CNF)**

Os filmes de PANI/CNF, foram produzidos através do método de casting de acordo com a metodologia proposta por Mattoso et al. 2009, onde a solução de PANI/CNF em diferentes concentrações são depositadas sobre laminas de vidro (dimensões 24x24x0,2 mm) e deixadas secar a temperatura ambiente. Essas amostras foram usadas no teste de condutividade por quatro pontas.

## **3.3. Caracterizações**

### **3.3.1. Medidas de potencial de circuito aberto (V<sub>oc</sub>)**

As reações de polimerização foram acompanhadas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (V<sub>oc</sub>) (Fig. 4). As medidas foram feitas por um nano

voltímetro (Keithley 2182A) utilizando o eletrodo trabalho (platina) e um eletrodo de referência (calomelano saturado-SCE).

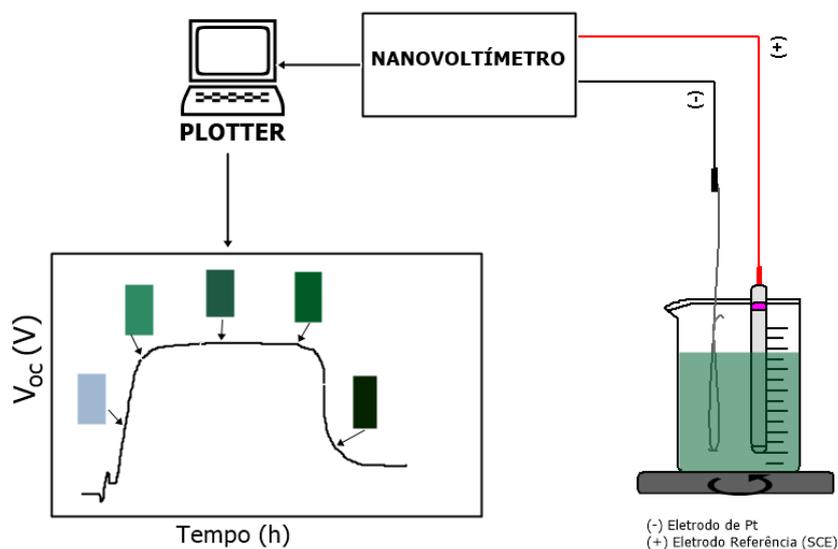


Figura 6 - Esquema usado para medir o potencial de circuito aberto durante as polimerizações

### 3.3.2. Distribuição do Tamanho de partícula

A determinação da distribuição de tamanho das partículas de polianilina pura e com adição de nanofibrilas de celulose foi realizada a 25 °C, utilizando um índice de refração (IR) igual a 1.65. Para o ensaio, a dispersão de luz dinâmica em um ângulo de espalhamento de 90 graus é usada para medir o tamanho das partículas através do equipamento Zetasizer Nano (ZS90) da Malvern.

### 3.3.3. Medidas de Potencial Zeta

As medidas do potencial Zeta médio das partículas foram realizadas a 25 °C, pela técnica de microeletroforese, submetendo-se a amostra a um campo elétrico no equipamento Zetasizer Nano da Malvern. As amostras foram preparadas a uma concentração de 1mg/mL em diferentes pHs (2, 3 e 4), na tentativa de avaliar os efeitos da dopagem e desdopagem na estabilidade das soluções.

### 3.3.4. Espectrofotometria de Uv-visível

Os espectros de absorção na faixa do Uv-visível foram obtidas usando um espectrofotômetro Shimadzu à temperatura de 23°C. As amostras foram diluídas em água (2% m/v) e avaliadas na faixa de comprimento de onda de 190-1100nm.

### 3.3.5. Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da PANI com adição do CNF foi avaliada por meio de análises termogravimétricas no equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H. As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de gás 50 mL/min partindo da temperatura ambiente até 800°C e uma massa de aproximadamente 10mg por ensaio.

### 3.3.6. Teste de condutividade pelo método das quatro pontas

O teste de condutividade de quatro pontas (Figura 7) foi conduzido segundo recomendações da norma ASTM F43-99, com algumas modificações devido às dimensões da amostra. Foram feitas 10 leituras de potencial no intervalo de 45s entre cada leitura e o valor obtido é referente a um valor médio com desvio padrão.

De acordo com o modelo para realização de medidas através do método das quatro pontas proposto por Giroto e Santos, 2002, a resistividade pode ser calculada através da relação  $\rho = \frac{V}{I} w F_c$  onde, V é a voltagem medida, I é a corrente aplicada (modo DC), w é a espessura do substrato usado e  $F_c$  é um fator de correção calculado com base nas medidas do substrato no qual a amostra é depositada e a distância entre as pontas (S) segundo a Equação 1 (Giroto; Santos, 2002). A condutividade pode ser calculada através da relação  $\sigma = 1/\rho$ .

$$F_c = \frac{\pi}{\left\{ \left( \pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right) + \left[ e^{-2\pi \left( \frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{d}} \left( \frac{\left( 1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{\left( 1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}} \right)} \right) \right] \right\}}$$

Equação 1 – Equação para o cálculo de do fator de correção ( $F_c$ ): Disponível em (Giroto; Santos, 2002)

- 1) Dispositivo de medida do tipo 4 -pontas;
- 2) Nanovoltímetro (mede a voltagem, V);
- 3) Gerador de corrente (I) DC e AC.

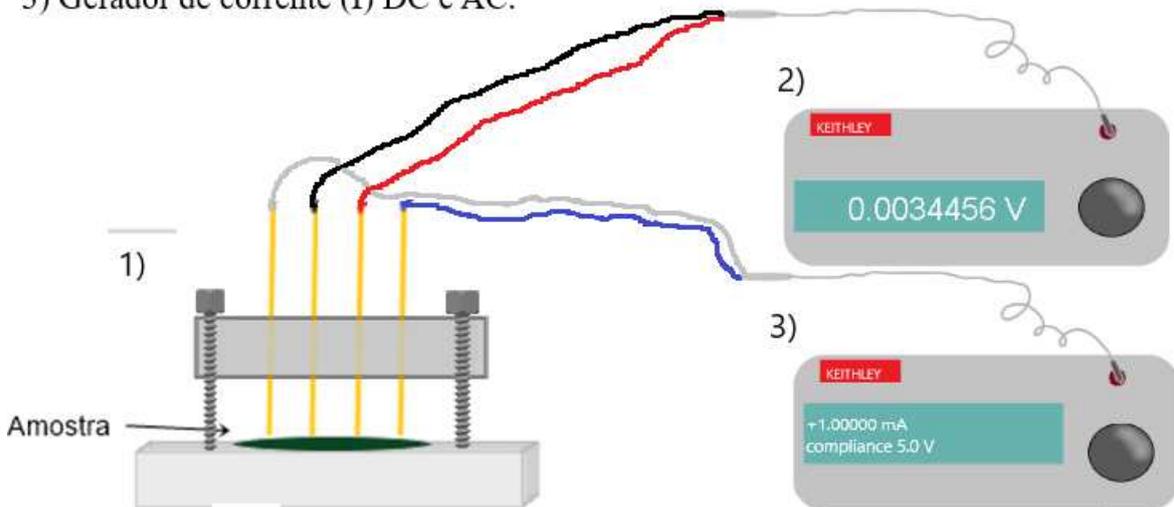


Figura 7 – Esquema do aparato usado para medição da condutividade pelo método das quatro pontas.

### 3.3.7. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro no infravermelho foi obtido no modo de refletância total atenuada (ATR), usando acessório de HATR com cristal de germânio, em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Foram utilizadas 64 varreduras numa faixa de análise de  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução

de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 0,0007g da polianilina (com e sem CNF) e 0,100g de KBr, prensadas a 5 toneladas por 30 segundos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Medidas de Potencial de circuito aberto (Voc)

Como a polimerização da anilina é uma reação oxidativa, medidas de potencial de circuito aberto (Voc) foram realizadas com objetivo de acompanhar o processo de polimerização. A curva potencial (V) *versus* tempo (h) (Fig. 8) apresenta as medidas de potencial de circuito aberto (Voc) da polianilina com diferentes razões de CNF.

As variações de potencial, de 0,8 para 1,2 nos primeiros 20 minutos são referentes a adição do oxidante (APS) e conseqüentemente a formação da pernigranilina que é a forma totalmente oxidada da polianilina (Medeiros et al., 2008).

A polimerização da polianilina é dividida em três etapas:

- A iniciação/indução que está representada por (i) (destaque na Figura. 8) que é caracterizada, geralmente por apresentar valores de potencial entre 0.4 e 0.9V e é referente ao início da redução da pernigranilina que foi formada nos primeiros 20 minutos.
- A etapa de propagação que se estende entre as regiões (i) e (ii) e é caracterizada pela oxidação da pernigranilina numa velocidade maior até a obtenção da fase esmeraldina (50% de oxidação) e também de cadeias com as maiores massas molares; e
- A etapa de terminação, após a região indicada por (iii), que é referente à diminuição no potencial, uma vez que a redução da pernigranilina presente e disponível para oxidação já foi completamente (ou majoritariamente) oxidada (Geng et al., 1998; Gospodinova e Terlemezyan, 1998b; Mattoso et al., 2009).

Pode-se observar que a etapa de iniciação/indução é mais curta à medida que a concentração de polianilina presente em solução aumenta, i.e., na amostra com 5% de PANI esse tempo se estende por quase 2 horas enquanto que com 40% de PANI o tempo de propagação é aproximadamente 20 minutos. O que provavelmente explica essa diminuição é que na presença de grandes quantidades de CNF o processo responsável pela iniciação da polimerização da anilina é menos provável, ou seja, a formação de radicais-cátions que intermediam a combinação com outros radicais para formar dímeros de anilina é comprometida pela presença das cadeias de CNF e até mesmo pelos radicais livres presentes na superfície dessas fibrilas, como por exemplo os grupos sulfatos ( $\text{SO}_4^-$ ) resultantes da reação de hidrólise (Gospodinova e Terlemezyan, 1998c; Mattoso et al., 2009).

Analogamente, quando a quantidade de monômero de anilina é relativamente

maior, a probabilidade de ocorrência dos passos necessários para a polimerização (indução + propagação) é maior, diminuindo assim o tempo de polimerização.

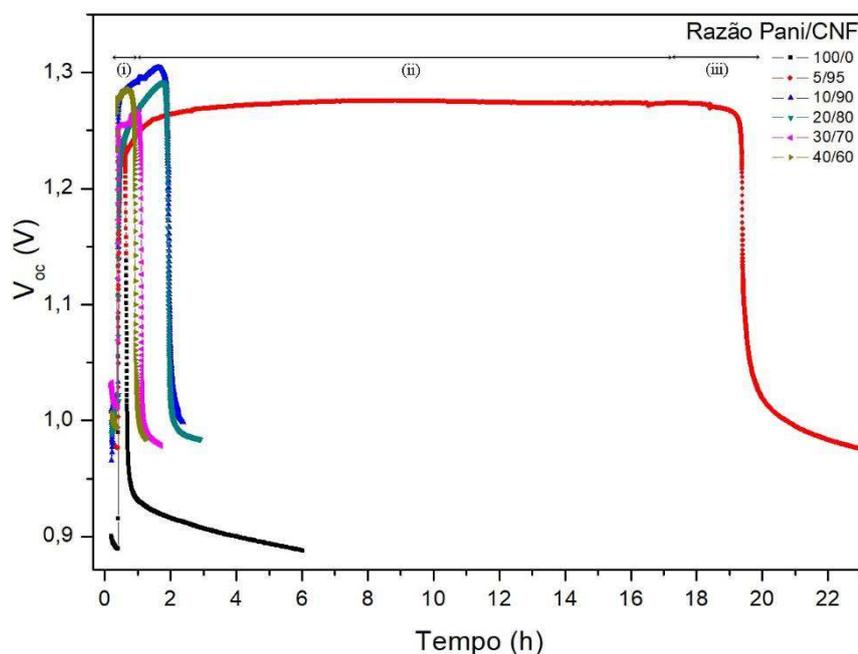


Figura 8 – (a) Curva referentes as medidas de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) para todo o processo de polimerização; (b) ampliação da região de iniciação; (c) região de terminação.

Além disso, observando visualmente (Figura 9), nota-se que após a polimerização não houve precipitação de polianilina (quando em meio aquoso) na presença das nanofibrilas de celulose, indicando que a polimerização pode ter ocorrido preferencialmente na superfície das CNFs, uma vez que, as CNFs apresentam excelente estabilidade em meio aquoso, ao contrário da polianilina pura que sofre precipitação. Esses resultados corroboram com os obtidos por L. Mattoso *et al.* (Mattoso *et al.*, 2009) e com os obtidos no presente trabalho referente as medidas de potencial Zeta.



Figura 9 - Dispersões de PANI/CNF em várias concentrações após a polimerização (C=10mg/ml) após 1 hora.

#### 4.2. Distribuição do Tamanho de Partícula

A distribuição de tamanhos de partículas das amostras de polianilina e nanofibrilas de celulose pura e na forma de híbrido, está indicada na Figura 10. De maneira geral, todas as amostras apresentam ao menos duas faixas de distribuição de tamanho. As amostras com menores quantidade de polianilina, especificamente a com 5%, apresentam uma distribuição bem próxima aquela exibida pelas CNF no estado puro, em torno de 100nm de diâmetro. Com o aumento da razão de polianilina e CNF é possível notar que o diâmetro aumenta (~10 vezes) e a distribuição passa a ser mais estreita em torno de um único valor, como no caso das amostras com 30 e 40% de polianilina(Zhang et al., 2015).

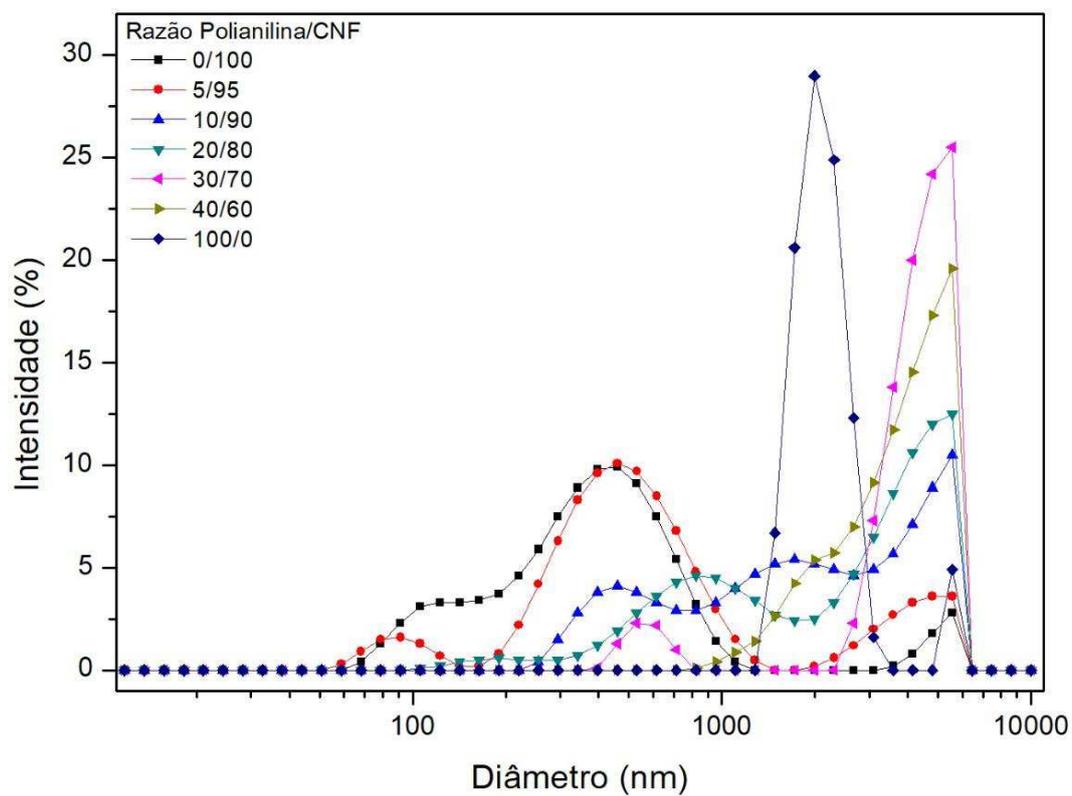


Figura 10 - Distribuição do Tamanho de partícula da Polianilina com diferentes concentrações de CNF.

Esses resultados são um forte indício de que há deposição da polianilina sob as nanofibrilas de celulose conforme apresentado na Figura 11 durante a síntese, o que leva ao aumento de estruturas com tamanhos na ordem de micrometros.

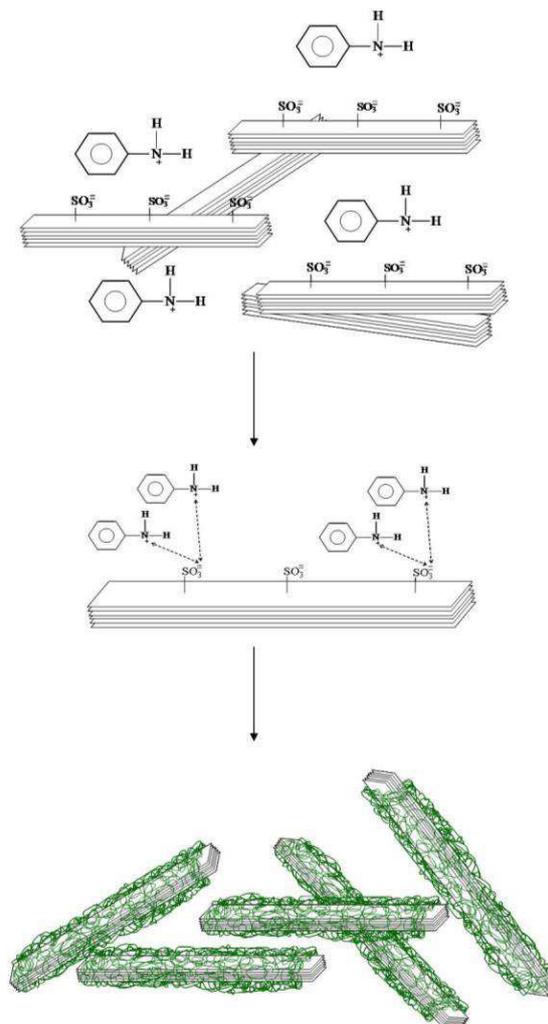


Figura 11 - Representação esquemática da deposição da PANI sobre as nanofibrilas celulósicas (CNF).

#### 4.3. Medidas de Potencial Zeta

Os valores do potencial zeta ( $\zeta$ ) estão apresentados na Figura 12. Nota-se que, na amostra de polianilina pura (PANI100/0) o potencial é positivo igual a 23mV em pH extremamente ácido muda para um valor aproximadamente de mesma ordem e negativo (-28mV) em pH igual a 4, após passar pelo ponto isoelétrico (pouco depois do pH igual a 3). Os grupos amina e cargas positivas de átomos de nitrogênio podem ser contribuídos para a carga superficial positiva da polianilina pura (Zhang et al., 2015).

O potencial zeta é um excelente indicador da estabilidade de suspensões, e valores acima de 30 mV em módulo indicam uma moderada estabilidade. Nota-se que a polianilina por si só, em pH ácido possui valores abaixo dos considerados moderados. Isso corrobora com a dificuldade de dispersar a polianilina em outros polímeros para formar filmes condutores, por exemplo (Riddick, 1968).

Analisando apenas as nanofibrilas de celulose nota-se que o potencial zeta é negativo com modulo aproximadamente 30mV. Um valor esperado, uma vez que há a presença de cargas negativas resultantes grupos sulfatos ( $\text{SO}_3^-$ ) provenientes da hidrólise ácida e os derivados de celulose são conhecidos por sua boa estabilidade em meio aquoso (De Jesus Silva e Almeida, 2009; Hoeng et al., 2016).

Quando se trata das amostras PANI/CNF em pH 3 é possível observar que as amostras com menor quantidade de polianilina (5 e 10% PANI/CNF) tendem a valores maiores em modulo de potencial zeta ( $>30\text{mV}$ ), uma vez que a celulose “domina” a moderada estabilidade. Em contraste, para o mesmo pH, a amostra 40% de PANI apresenta um valor de potencial zeta  $\sim 17\text{mV}$  que é bem próximo a um valor limite para aglomeração (Lowry et al., 2016).

Em pH 4, a mudança no sinal do valor obtido para potencial zeta indica o aumento e cargas negativas e conseqüentemente a desdopagem da polianilina, corroborando com resultados da literatura (De Medeiros et al., 2003).

Essa variação considerável nos valores de potencial zeta com alta concentração de polianilina apresenta duas interpretações importantes sobre o que acontece entre a polianilina e as nanofibrilas de celulose: a primeira é que há interação entre esses dois compostos e a segunda é que se variando as concentrações e o pH, esse novo material pode ser ajustado, podendo ser usado como “aditivo” em uma outra matriz polimérica.

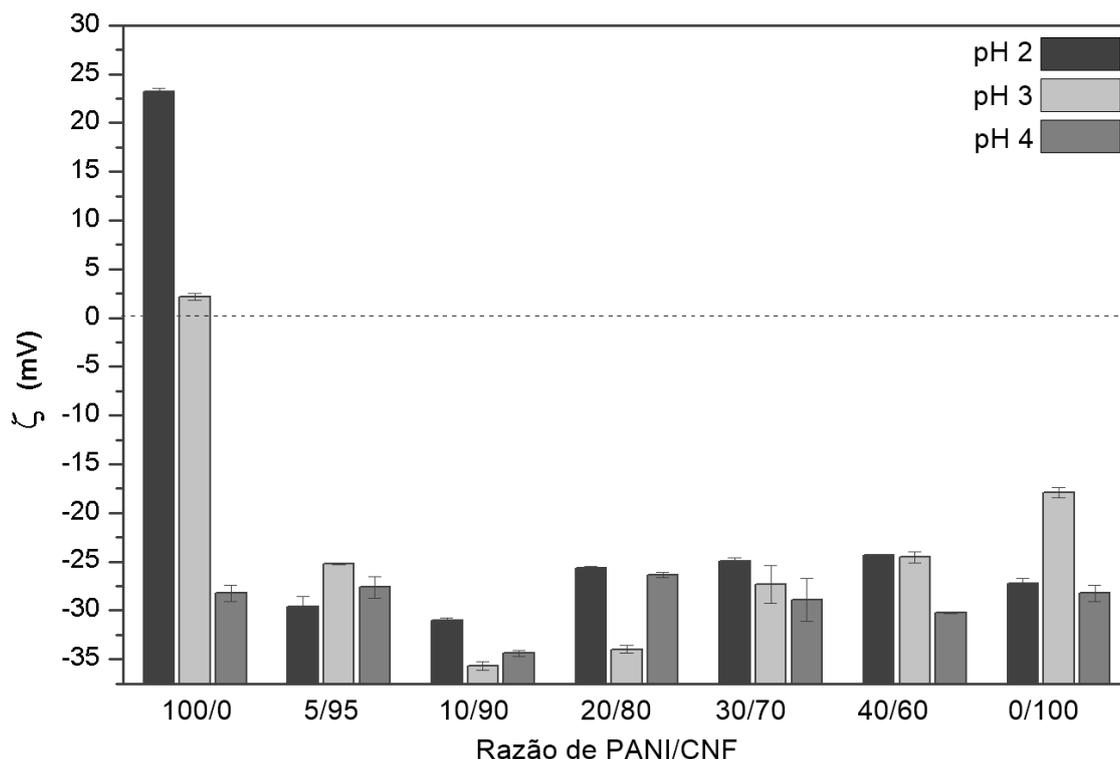


Figura 12 - Potencial Zeta da Polianilina em função das nanofibrilas de celulose (CNF) em função do pH

#### 4.4. Espectroscopia na região do Uv-visível

A Figura 13 apresenta os espectros referentes a polianilina com diferentes concentrações em relação a CNF. As bandas características da polianilina em meio ácido são: 325-360nm, 400-430nm e 760-830 nm (Medeiros et al., 2008). As duas primeiras bandas podem se distorcer e virar uma única banda, com máximo entre 380-420nm ocorrendo na amostra com menor concentração de nanofibrilas de celulose (PANI5/CNF95). Porém, é comum a presença dessas bandas levemente separadas, o que ocorre nas demais amostras (Stejskal et al., 1993).

A banda entre 320-350nm é relacionada a unidades estruturais básicas da cadeia da PANI e é atribuída a transições elétricas ( $\pi$ - $\pi^*$ ) dos segmentos benzenoides. A banda em torno de 430 nm corresponde a uma certa protonação de unidades estruturais da PANI, muitas vezes associada também com a banda próximo a 800nm, que é referente a transições pôlaron. As mudanças próximas à comprimentos de onda do infravermelho são referentes a estruturas quinoides

diiminas não protonadas e a conversão a forma protonada (estrutura de pôlarons). Uma vez que, o resultado de sistemas  $\pi$ - conjugados é responsável pelo fenômeno da condutividade elétrica, um deslocamento da absorção máxima de valores em torno de 650nm para valores próximos ao infravermelho indicam que há um aumento nessas conjugações e conseqüentemente na condutividade (Ciric-Marjanovic, 2013; Stejskal et al., 1993).

Essas bandas podem ser encontradas no espectro referentes a todas as amostras, com aumento gradual da intensidade à medida que a razão de polianilina aumenta. Além disso, as bandas referentes as conjugações-  $\pi$  sofrem um deslocamento de 750nm para cerca de 820 nm a partir das amostras com 10% de polianilina até o estado puro (100% polianilina). Sendo assim, apesar de obter-se polianilina na forma dopada e, conseqüentemente condutora, com menores quantidades de polianilina, ainda assim é necessário que haja uma quantidade de ligações conjugadas relativamente alta. Portanto, através dos espectros de uv-vis, pode-se prever que o fenômeno de condutividade elétrica será mais evidente em amostras com maior quantidade de polianilina e cujo comprimento de onda referente a essas conjugações seja próximo a 820nm (Stejskal et al., 1993). A banda que surge em torno de 950 e 1000nm, já está muito próxima da região de infravermelho e não é mencionada na literatura quando refere-se aos espectros de Uv-vis.

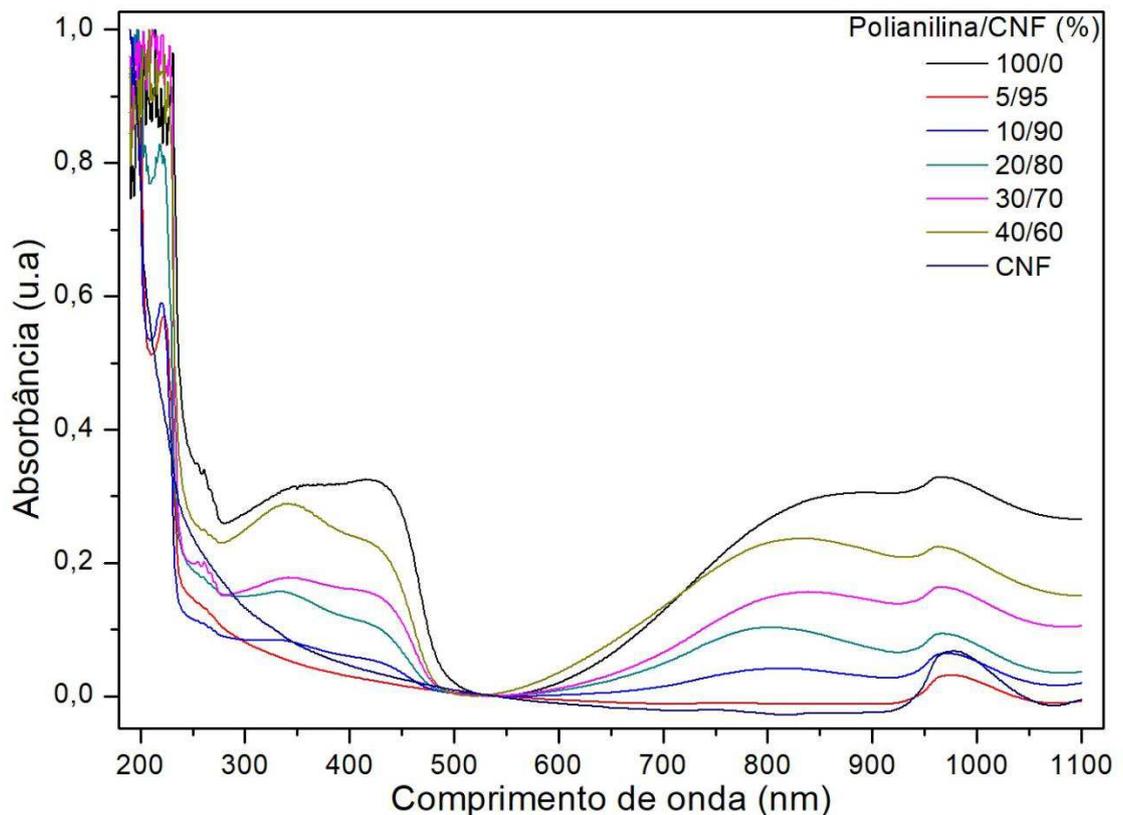


Figura 13 - Espectro Uv-visível da Polianilina com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose.

#### 4.5. Análise termogravimétrica (TGA)

Inicialmente, a amostra praticamente não apresentou perda de massa significativa. Houve uma pequena perda de massa (~6%) entre 33 e 100°C, devido à evaporação de água presente na amostra. Pode-se concluir, através do gráfico (Figura.14) que as nanofibrilas de celulose são termicamente estáveis em torno de 200°C.

A temperatura típica de processamento de materiais termoplásticos é acima de 200°C, logo as nanofibrilas que são cada vez mais utilizadas como agentes de reforço devem ser avaliadas quanto ao seu comportamento

termomecânico (Flauzino Neto et al., 2013; Winter e Brodd, 2004). O segundo evento (200-400°C) corresponde basicamente ao processo de degradação da celulose, que é composto por outros processos como despolimerização, desidratação e

decomposição das unidades glicosídicas (Nepomuceno et al., 2017). As reações ocorrem entre grupos sulfatos que se originou da hidrólise ácida e os grupos hidroxila da celulose (Rosa et al., 2010). Na fase de 500-800°C, cadeias altamente degradadas sofrem mais decomposição para formar um resíduo composto de partículas reticuladas e cinzas degradadas (Junior de Menezes et al., 2009; Lou et al., 2016; Wang et al., 2007).

De acordo com a literatura, a curva termogravimétrica da polianilina normalmente apresenta três estágios relacionados a perdas de massa. Na primeira fase (de temperatura ambiente até 100°C) a perda de peso está associada com a remoção de umidade presente na composição. A segunda fase (~160 a 320°C) é atribuída a uma decomposição gradual do dopante. E por último, a degradação da PANi que ocorre em temperaturas acima de 360°C (Casado et al., 2014).

O início da degradação dos nanocompósitos de PANi/CNF é similar em todas as amostras. No entanto, os compósitos apresentaram menor temperatura de degradação quando comparada com a CNF pura. Esse comportamento pode ser atribuído à redução de ligações de hidrogênio intermoleculares das cadeias da celulose pela presença de PANi (Hu et al., 2011). E devido à remoção do íon dopante e da cadeia lateral da polianilina (Wang et al., 2012).

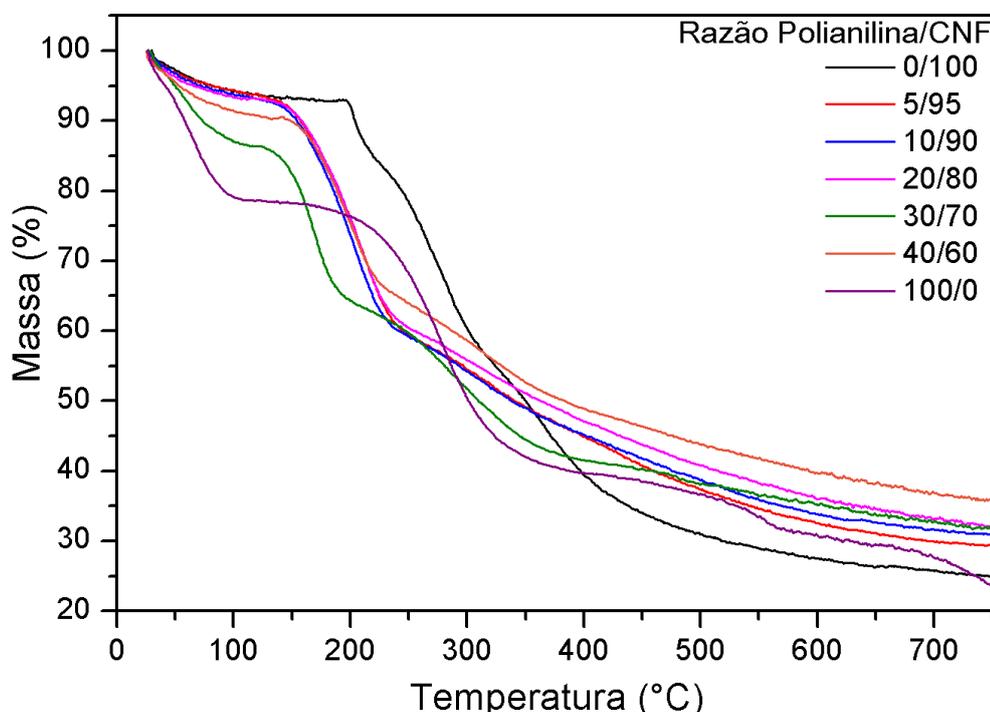


Figura 14 - Curvas termogravimétricas em diferentes razões de PANI/CNF

#### 4.6. Teste de Condutividade pelo método das quatro pontas

A Figura 15 apresenta a curva referente a condutividade do nanocompósito de polianilina/nanofibrilas de celulose em diferentes proporções. A condutividade aumenta duas ordens de magnitude quando a proporção de PANI aumenta 8x. Isto é facilmente entendido, uma vez que a presença de CNF dificulta o processo de condutividade, ou seja, a mobilidade de elétrons livres na cadeia PANI. Então, quando a quantidade de CNF diminui, a condutividade dos nanocompósitos aumenta. Normalmente, a condutividade pura da PANI pura pode ser de  $10^{-1}$  até mesmo  $10^{10}$  S.cm<sup>-1</sup> em determinadas condições (Subramaniam et al., 1993).

A condutividade da PANI depende de alguns fatores como: tipo e concentração de dopante, temperatura de uso, o método de doping, da reação de redoping entre outros. Outra maneira de melhorar a condutividade é controlar a estrutura, ou seja, a preparação de uma base esmeraldina (EB) perfeita usando reações de oxidação e redução. Em sistemas poliméricos conjugados, a rede estrutural é composta de ligações simples e duplas alternadas, criando uma estrutura  $\pi$  estendida. Este mecanismo é responsável pela condutividade nesses polímeros. Então, se a estrutura é altamente organizada, os elétrons são facilmente conduzidos entre a cadeia polimérica e a condutividade aumenta. Assim, na presença de CNF é menos provável que tenha PANI com uma base esmeraldina perfeita.

Entretanto, mesmo na presença de nanofibras de celulose, a PANI exibe condutividade elétrica na ordem de  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> (PANI40/CNF60), valor superior ao encontrado em alguns materiais que utilizam nanotubos de carbono, que em teoria facilitariam a mobilidade dessas cargas (Deng et al., 2002).

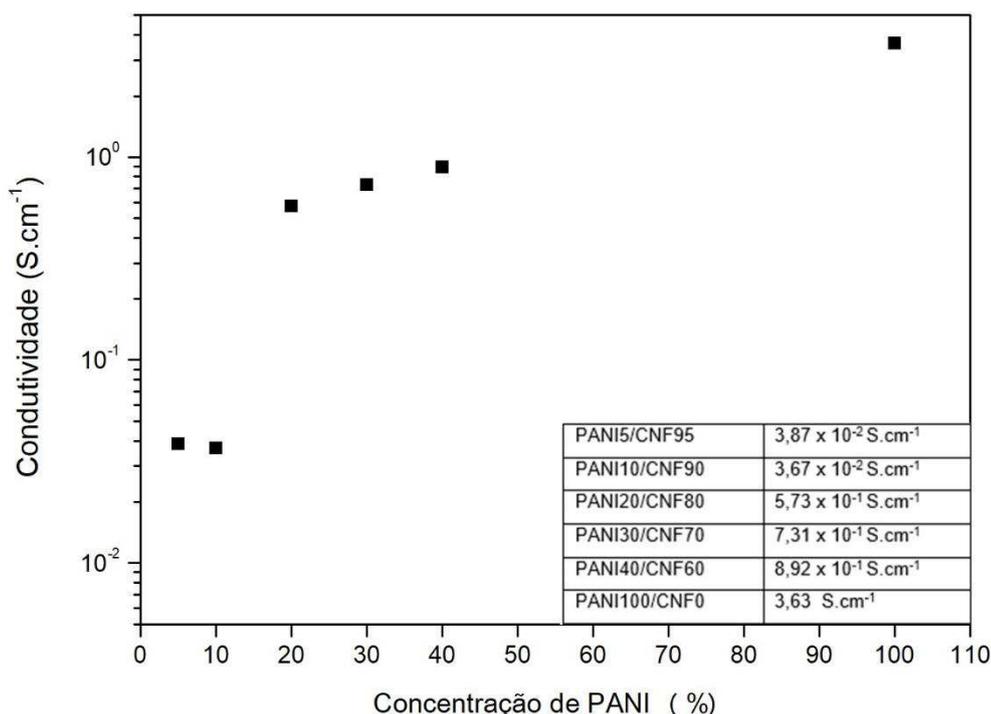


Figura 15 - Condutividade do nanocompósito de polianilina/CNF de acordo com a concentração de PANI

#### 4.7. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro da polianilina pura e em diferentes proporções de nanofibrilas está representado na Figura 13. O espectro apresenta bandas características de sua estrutura das fibrilas de celulose (0/100), o banda entre  $3000$  e  $3700 \text{ cm}^{-1}$  atribuído para o estiramento O–H do hidrogênio ligado grupos de hidroxila (–OH), enquanto que a banda em  $1166 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento simétrico do grupo C–O–C da celulose (Silva et al., 2012). A faixa de  $1034 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento na ligação C–H, é provavelmente característica ao grupamento metila da cadeia de celulose (Baharu et al., 2015; Hu et al., 2011; Silva et al., 2012). As bandas em  $1064 \text{ cm}^{-1}$  e  $898 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao alongamento do grupo C–O e a banda de vibrações de celulose do grupo C–H. As bandas características da PANI pura (100/0) apresentam bandas correspondentes às vibrações C–H do anel benzenóide em  $807 \text{ cm}^{-1}$ . A banda  $1120 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à formação do pôlaron, que pode ser interpretado como a redistribuição de elétrons  $\pi$ , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente,

produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos,  $H^+N=Q=N^+H$  (onde Q refere-se ao anel quinóide)(Faez et al., 2000b; Hatchett et al., 1999). Foram observados **os** bandas em  $1297\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da banda C–N. Em torno de  $1480$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos à vibração de alongamento das estruturas N–B–N e N=Q=N, respectivamente (B e Q representam porções benzenóides e quinóides nas cadeias de PANI) (Hu et al., 2011).

Nos espectros das amostras PANI/CNF (Fig. 13) é possível notar algumas diferenças. Notadamente, todas as bandas características da PANI foram deslocadas para frequências mais baixas. Isto pode ser atribuído para a quebra das ligações de hidrogênio entre a PANI e as macromoléculas da celulose (Luong et al., 2013). Além disso, verificou-se que a intensidade das bandas característicos das amostras PANI/CNF é mais fraca comparado com o de CNF e PANI nos estados puros. Este fenômeno pode ser explicado pelo enfraquecimento da ligação de hidrogênio intermolecular de CNF, assim mais grupos de hidroxila nas CNF se tornam acessíveis, o que ajuda a formar a dispersão e o revestimento uniforme da PANI na nanofibrila de celulose (Hu et al., 2011; Luong et al., 2013) O fato da intensidade dos sinais provenientes da polianilina ser muito mais forte do que as CNF é provavelmente, o resultado da blindagem eletromagnética da PANI na CNF (Casado et al., 2014). Como pode ser visto a banda atribuída à formação do pôlaron ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ) é mais intensa a partir de 10% de polianilina, o que pode ser, pois quanto mais PANI maior a quantidade dos portadores de cargas localizados ao longo da cadeia polimérica.

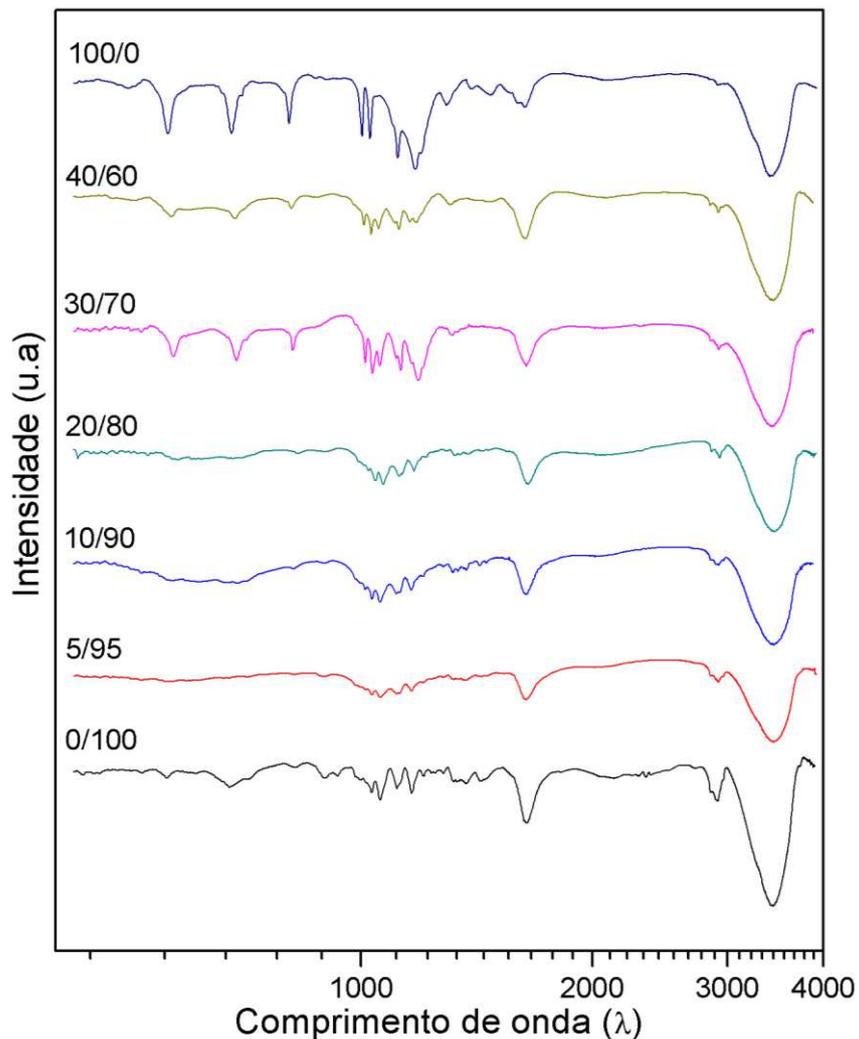


Figura 16– Espectros de FTIR da PANI pura, e PANI/CNF<sup>5/95</sup>, PANI/CNF<sup>10/90</sup>, PANI/CNF<sup>20/80</sup>, PANI/CNF<sup>30/70</sup> e PANI/CNF<sup>40/60</sup>.

A relação entre as bandas de absorção em  $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$  foi utilizado para comparar a eficiência de dopagem entre a PANI e o CNF (Fig.17). Como pode ser visto, a banda responsável pela condutividade da PANI é mais pronunciada quando se tem maior concentração do polímero. Na Tabela 1, estão listadas as frequências e as bandas de absorção referentes.

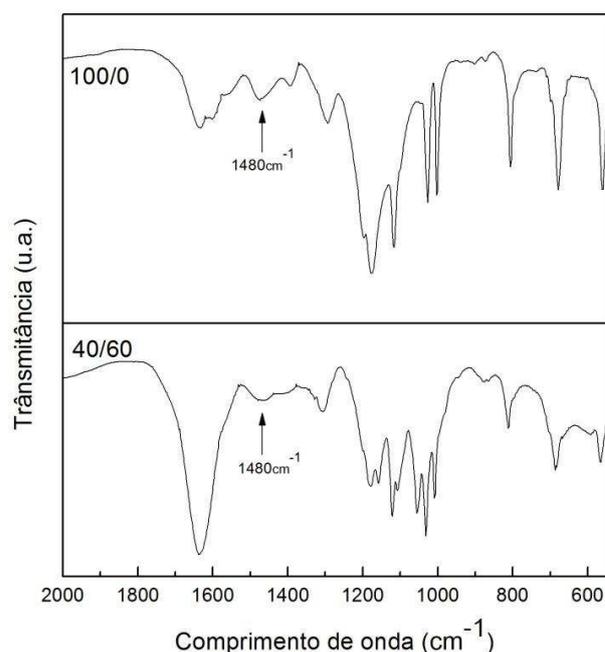


Figura 17 – Espectros de FTIR da polianilina pura (100/0) e da **PANI/CNF<sup>40/60</sup>**.

Tabela 1 - Atribuições para as bandas de absorção no infravermelho para a polianilina e as nanofibrilas de celulose.

<b>PANI</b>		<b>CNF</b>	
Frequências (cm <sup>-1</sup> ) 1)	Bandas de Absorção	Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de Absorção
3410	alongamento N–H <sup>2+</sup>	3700-3000	estiramento O–H
2913	estiramento vibracional N–H	2900-2800	alongamento C–H
1582	alongamento N=Q=N	1645	vibração O–H
1480	alongamento N–B–N	1430-1319	flexão –CH <sub>2</sub>
1297	estiramento C–N	1166	estiramento simétrico C–O–C
1120	formação	1110	vibrações C–H, C–

	H <sup>+</sup> N=Q=N <sup>+</sup> H		OH, C–CO e C–CH
807	vibrações C–H	1052	estiramento C–O
-	-	1034	estiramento C–H
-	-	898	vibrações C–H
-	-	667	flexão –OH

## 5. CONCLUSÕES

Nanocompósitos de polianilina e nanofibrilas de celulose com várias razões PANI/CNF foram preparados através da polimerização *in situ* de PANI sobre a superfície das CNF em suspensão. O tempo de polimerização varia em função da razão de PANI/CNF, sendo menor na presença de maiores quantidades de monômero (anilina). A explicação para a redução desse tempo é devido a presença dos grupos sulfatos na superfície das nanofibrilas de celulose, que interagem com grupamentos aminas da polianilina, e essa interação acaba interferindo nas etapas de indução e propagação da reação de polimerização mencionadas anteriormente. Os resultados referentes à distribuição do tamanho de partícula são um forte indício de que há deposição da polianilina sob as nanofibrilas de celulose durante a síntese, uma vez que houve um aumento na quantidade relativa de estruturas de ordem micrométricas. Os resultados do potencial Zeta apontam moderada estabilidade das suspensões de PANI/CNF em diferentes concentrações e em pH ácido. Através dos espectros de UV-Vis, pode-se prever que o fenômeno de condutividade elétrica será mais evidente em amostras com maior quantidade de polianilina e cujo comprimento de onda referente a essas conjugações seja próximo a 820nm. Os resultados relativos a condutividade mostram que a adição de celulose permite a obtenção de uma estrutura consolidada de PANI/CNF condutividade ( $8,9 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) próximas a da PANI no seu estado puro ( $3,63 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar morfologicamente, por meio de MET ou AFM, o material obtido;
- Realizar análises de espectroscopia por impedância (IES) para avaliar a desdopagem do material e outras características eletroquímicas importantes;
- Trabalhar com outras proporções PANI/CNF e avaliar se há melhoras na condutividade.
- Estudar uma possível aplicação do material como um dispositivo de interferência eletromagnética (EMI).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, J. ..; MATTOSO, L. H. ..; BALOGH, D. ..; FARIA, R. ..; MASTERS, J. ..; MACDIARMID, A. .. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 113, n. 1, p. 19–22, 2000.

ATES, MURAT. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 1, p. 1–10, 2011.

BAHARU, MOHD NAJIB; KADHUM, ABDUL AMIR H.; AL-AMIERY, AHMED A.; MOHAMAD, ABU BAKAR. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 8, n. 1, p. 31–38, 2015.

BALINT, RICHARD; CASSIDY, NIGEL J.; CARTMELL, SARAH H. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014.

BREDAS, JEAN LUC; STREET, G. BRYAN. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

CASADO, U. M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1641–1648, 2014.

CHAKRABORTY, GOUTAM; GUPTA, KAJAL; RANA, DIPAK; MEIKAP, AJIT

KUMAR. Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrical conductivity and magnetoconductivity of polyaniline. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 35015, 2012.

CHIOU, NAN-RONG; LU, CHUNMENG; GUAN, JINGJIAO; LEE, L. JAMES; EPSTEIN, ARTHUR J. Growth and alignment of polyaniline nanofibres with superhydrophobic, superhydrophilic and other properties. **Nature Nanotechnology**, v. 2, n. 6, p. 354–357, 2007.

CHOONEE, K.; SYMS, R. R. A.; AHMAD, M. M.; ZOU, H. Sensors and Actuators A: Physical Post processing of microstructures by PDMS spray deposition. v. 155, p. 253–262, 2009.

CIRIC-MARJANOVIC, GORDANA. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.

ĆIRIĆ-MARJANOVIC, GORDANA. Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. **Synthetic Metals**, v. 170, n. 1, p. 31–56, 2013.

DE JESUS SILVA, DEUSANILDE; D&APOS;ALMEIDA, MARIA LUIZA OTERO. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, p. 34–52, 2009.

DE MEDEIROS, D. W. O.; DOS SANTOS, D. S.; DANTAS, T. N. C.; PEREIR, M. R.; GIACOMETTI, A.; FONSECA, J. L. C. Zeta potential and doping in polyaniline dispersions. **Materials Science**, v. 21, n. 2, p. 251–257, 2003.

DENG, JIANGUO; DING, XIAOBIN; ZHANG, WENCHUAN; PENG, YUXING; WANG, JIANHUA; LONG, XINGPING; LI, PEI; CHAN, ALBERT S. C. Carbon nanotube-polyaniline hybrid materials. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 12, p. 2497–2501, 2002.

DESHPANDE, PRAVIN P.; JADHAV, NITEEN G.; GELLING, VICTORIA J.; SAZOU, DIMITRA. Conducting polymers for corrosion protection: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 4, p. 473–494, 2014.

DIAZ, A. F.; LOGAN, J. A. Electroactive polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 111, n. 1, p. 111–114, 1980.

DOBLHOFER, K.; RAJESHWAR, K.; SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. Handbook of conducting polymers. **Handbook of Conducting Polymers**, 1998.

DROBNY, JIRI GEORGE. **Polymers for Electricity and Electronics: Materials, Properties, and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

EFTEKHARI, ALI. **Nanostructured conductive polymers**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

EFTEKHARI, ALI; LI, LEI; YANG, YANG. Polyaniline supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 347, p. 86–107, 2017.

EICHHORN, STEPHEN J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **The Royal Society of Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 303–315, 2011.

FAEZ, ROSELENA; REZENDE, MIRABEL C.; MARTIN, INÁCIO M.; DE PAOLI, MARCO-A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas Intrinsically Conducting Polymers and Their Potencial in Electromagnetic Interference Shielding. v. 10, n. 3, p. 130–137, 2000a.

FAEZ, ROSELENA; REZENDE, MIRABEL C.; MARTIN, INÁCIO M.; DE PAOLI, MARCO-A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas Intrinsically Conducting Polymers and Their Potencial in Electromagnetic Interference Shielding. v. 10, n. 3, p. 130–137, 2000b.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, v. 28, n. 18, p. 6365–6367, 1995.

FLAUZINO NETO, WILSON PIRES; SILVÉRIO, HUDSON ALVES; DANTAS, NOÉLIO OLIVEIRA; PASQUINI, DANIEL. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**,

v. 42, p. 480–488, 2013.

GENG, YANHOU; LI, JI; SUN, ZAICHENG; JING, XIABIN; WANG, FOSONG. Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 96, n. 1, p. 1–6, 1998.

GIROTTO, EMERSON M.; SANTOS, IVAIR A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Quimica Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443–1484, 1998a.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443–1484, 1998b.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443–1484, 1998c.

GURUNATHAN, KAUSHIK; MURUGAN, A. VADIVEL; MARIMUTHU, RAJENDIRAN; MULIK, U. P.; AMALNERKAR, D. P. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, n. 3, p. 173–191, 1999.

HAERTLING, GENE H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.

HATCHETT, DAVID W.; JOSOWICZ, MIRA; JANATA, JIŘÍ. Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electrochemical Studies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 50, p. 10992–10998, 1999.

HEEGER, A. J. AJ; MACDIARMID, ALAN G.; SHIRAKAWA, H. The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers. **Stockholm, Sweden: Royal Swedish**

**Academy of Sciences**, p. 1–16, 2000.

HOENG, FANNY; DENNEULIN, AURORE; BRAS, JULIEN. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. **Nanoscale**, v. 8, n. 27, p. 13131–13154, 2016.

HOGHOGHIFARD, SEDIGHEH; MOKHTARI, HOSSEIN; DEGHANI, SAJJAD. Improving EMI shielding effectiveness and dielectric properties of polyaniline-coated polyester fabric by effective doping and redoping procedures. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 5, p. 587–601, 2018.

HU, WEILI; CHEN, SHIYAN; YANG, ZHENHUA; LIU, LUTING; WANG, HUAPING. Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline. p. 8453–8457, 2011.

HUANG, JIAXING; VIRJI, SHABNAM; WEILLER, BRUCE H.; KANER, RICHARD B. Nanostructured Polyaniline Sensors. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 6, p. 1314–1319, 2004.

HUANG, WU-SONG; HUMPHREY, BRIAN D.; MACDIARMID, ALAN G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, n. 8, p. 2385–2400, 1986.

HUANG, YU-FONG; PARK, YOUNG IL; KUO, CHENGYU; XU, PING; WILLIAMS, DARRICK J.; WANG, JIAN; LIN, CHI-WEN; WANG, HSING-LIN. Low-temperature synthesis of Au/polyaniline nanocomposites: toward controlled size, morphology, and size dispersity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 20, p. 11272–11277, 2012.

INAL, I. ISIL GURTEN; GOKCE, YAVUZ; AKTAS, ZEKI. Waste tea derived activated carbon/polyaniline composites as supercapacitor electrodes. **2016 IEEE International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2016**, v. 5, p. 458–462, 2017.

ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. *Sci. Polym. Chem. Ed*, v. 12, n. 11, 1974.

JIANG, JIAN; LI, YUANYUAN; LIU, JINPING; HUANG, XINTANG; YUAN, CHANGZHOU; LOU, XIONG WEN DAVID. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. **Advanced materials**, v. 24, n. 38, p. 5166–5180, 2012.

JIMÉNEZ, PABLO; CASTELL, PERE; SAINZ, RAQUEL; ANSÓN, ALEJANDRO; MARTÍNEZ, M. TERESA; BENITO, ANA M.; MASER, WOLFGANG K. Carbon nanotube effect on polyaniline morphology in water dispersible composites. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 4, p. 1579–1585, 2010.

JONOOBI, MEHDI; OLADI, REZA; DAVOUDPOUR, YALDA. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues : a review. p. 935–969, 2015.

JUNIOR DE MENEZES, APARECIDO; SIQUEIRA, GILBERTO; CURVELO, A. A S.; DUFRESNE, ALAIN. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 50, n. 19, p. 4552–4563, 2009.

KUMAR, VIJAY; KALIA, SUSHEEL; SWART, HENDRIK C. Conducting Polymer Hybrids. **Springer series on polymer and composite materials** (, 2016.

LEE, KOON-YANG; BLAKER, JONNY J.; MURAKAMI, RYO; HENG, JERRY Y. Y.; BISMARCK, ALEXANDER. Phase Behavior of Medium and High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions Stabilized Solely by Hydrophobized Bacterial Cellulose Nano fibrils. 2014.

LETHEBY, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p. 161–163, 1862.

LONG, YUN ZE; LI, MENG MENG; GU, CHANGZHI; WAN, MEIXIANG; DUVAIL, JEAN LUC; LIU, ZONGWEN; FAN, ZHIYONG. Recent advances in

synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 10, p. 1415–1442, 2011.

LOU, CHING WEN; HUANG, CHIEN LIN; PAN, YI JUN; LIN, ZHENG IAN; SONG, XIAO MIN; LIN, JIA HORNG. Crystallization, mechanical, and electromagnetic properties of conductive polypropylene/SEBS composites. **Journal of Polymer Research**, v. 23, n. 5, 2016.

LOWRY, GREGORY V.; HILL, REGHAN J.; HARPER, STACEY; RAWLE, ALAN F.; HENDREN, CHRISTINE OGILVIE; KLAESSIG, FRED; NOBBMANN, ULF; SAYRE, PHILIP; RUMBLE, JOHN. Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. **Environmental Science: Nano**, v. 3, n. 5, p. 953–965, 2016.

LU, XIAOFENG; ZHANG, WANJIN; WANG, CE; WEN, TEN-CHIN; WEI, YEN. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 671–712, 2011.

LUONG, NGUYEN DANG; KORHONEN, JUUSO T.; SOININEN, ANTTI J.; RUOKOLAINEN, JANNE; JOHANSSON, LEENA SISKKO; SEPPÄLÄ, JUKKA. Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 2, p. 335–344, 2013.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1–3, p. 285–290, 1987.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: A novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 11–22, 2002.

MACDIARMID, ALAN G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.

MACDIARMID, ALAN G.; EPSTEIN, ARTHUR J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317,

1989.

MÄKELÄ, T.; PIENIMAA, S.; TAKA, T.; JUSSILA, S.; ISOTALO, H. Thin polyaniline films in EMI shielding. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1–3, p. 1335–1336, 1997.

MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Pernigranile, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synthetic metals**, v. 41, n. 1–2, p. 711–714, 1991.

MASHKOUR, MEHRDAD; RAHIMNEJAD, MOSTAFA; MASHKOUR, MAHDI. Bacterial cellulose-polyaniline nano-biocomposite: A porous media hydrogel bioanode enhancing the performance of microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 322–328, 2016.

MATTOSO, L. H. C.; MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 8, p. 1227–1234, 1995.

MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; BAKER, D. A.; AVLONI, J.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Electrically Conductive Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibrils and Polyaniline. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 5, p. 2917–2922, 2009.

MATTOSO, LUIZ H. C.; MACDIARMID, ALAN G.; EPSTEIN, ARTHUR J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly (o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 68, n. 1, p. 1–11, 1994.

MEDEIROS, ELITON SOUTO DE; PATERNO, LEONARDO GIORDANO; HENRIQUE, LUIZ; MATTOSO, CAPPARELLI; LUIS, RODOVIA WASHINGTON; SP, SÃO CARLOS. **Sensing Applications of Conjugated Polymers**. [s.l: s.n.]. v. X

MEDEIROS, ELITON S.; MATTOSO, LUIZ H. C.; BERNARDES-FILHO, RUBENS; WOOD, DELILAH F.; ORTS, WILLIAM J. Self-assembled films of cellulose nanofibrils and poly ( o -ethoxyaniline ). p. 1265–1272, 2008.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from

renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002.

MORELLI, CAROLINA LIPPARELLI; MARCONCINI, JOSÉ MANOEL; PEREIRA, FABIANO VARGAS; BRETAS, ROSARIO ELIDA SUMAN; BRANCIFORTI, MÁRCIA CRISTINA. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood. **Macromolecular Symposia**, v. 319, p. 191–195, 2012.

NECHYPORCHUK, OLEKSANDR; BELGACEM, MOHAMED NACEUR; BRAS, JULIEN. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops & Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

NEPOMUCENO, NEYMARA C.; SANTOS, AMELIA S. F.; OLIVEIRA, JULIANO E.; GLENN, GREGORY M.; MEDEIROS, ELITON S. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) spines. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 119–129, 2017.

NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers, Kungl. **Vetenskapsakademien (The Royal Swedish Academy of Sciences)**, p. 1, 2000.

PANG, HUAN; XU, LING; YAN, DING XIANG; LI, ZHONG MING. Conductive polymer composites with segregated structures. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1908–1933, 2014.

RIDDICK, THOMAS M. Control of colloid stability through zeta potential. **Blood**, v. 10, n. 1, 1968.

RIETH, MICHAEL. **Nano-engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-design**. [s.l.] World Scientific, 2003. v. 6

ROMAN, LUCIMARA STOLZ. **Semiconducting Polymers**. [s.l.: s.n.].

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92,

2010.

SABO, RONALD; YERMAKOV, ALEKSEY; LAW, CHIU TAI; ELHAJJAR, RANI. Nanocellulose-Enabled Electronics, Energy Harvesting Devices, Smart Materials and Sensors: A Review. **Journal of Renewable Materials**, v. 4, n. 5, p. 297–312, 2016.

SALVATIERRA, RODRIGO V.; OLIVEIRA, MARCELA M.; ZARBIN, ALDO J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

SEN, TANUSHREE; MISHRA, SATYENDRA; SHIMPI, NAVINCHANDRA G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. **RSC Adv.**, v. 6, n. 48, p. 42196–42222, 2016.

SHI, XINGWEI; HU, YANLI; LI, MINGZHE; DUAN, YANWEN Y.; WANG, YIXIANG; CHEN, LINGYUN; ZHANG, LINA. Highly specific capacitance materials constructed via in situ synthesis of polyaniline in a cellulose matrix for supercapacitors. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2337–2347, 2014.

SILVA, CLAUDIO H. B.; DA COSTA FERREIRA, ANA M.; CONSTANTINO, VERA R. L.; TEMPERINI, MARCIA L. A. Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: High polaron formation and improved thermal properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 22, p. 8205–8214, 2014.

SILVA, MICHAEL J.; SANCHES, ALEX O.; MALMONGE, LUIZ F.; MEDEIROS, ELITON S.; ROSA, MORSYLEIDE F.; MCMAHAN, COLLEEN M.; MALMONGE, JOSÉ A. Conductive nanocomposites based on cellulose nanofibrils coated with polyaniline-DBSA via in situ polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 196–202, 2012.

SIQUEIRA, GILBERTO; BRAS, JULIEN; DUFRESNE, ALAIN. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. i, p. 728–765, 2010.

SNOOK, GRAEME A.; KAO, PON; BEST, ADAM S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1–12, 2011.

STEINBÜCHEL, A.; DE BAETS, S.; VANDAMME, E. J. **Biopolymers, Vol. 6. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes**Wiley-VCH: Weinheim, Germany, , 2002.

STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; RADHAKRISHNAN, N. Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. **Synthetic Metals**, v. 61, n. 3, p. 225–231, 1993.

STEJSKAL, JAROSLAV; TRCHOVÁ, MIROSLAVA; SAPURINA, IRINA. Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 6, p. 2347–2354, 2005.

SUBRAMANIAM, C. K.; KAISER, A. B.; GILBERD, P. W.; WESSLING, B. Electronic transport properties of polyaniline/PVC blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 31, n. 10, p. 1425–1430, 1993.

TEERI, TUULA T. Crystalline cellulose degradation: New insight into the function of cellobiohydrolases. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 199 1, p. 160–167, 1997.

VANGARI, MANISHA; PRYOR, TONYA; JIANG, LI. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. **Journal of Energy Engineering**, v. 139, n. 2, p. 72–79, 2012.

VIJAYAKUMAR, VIJAYALEKSHMI; KHASTGIR, DIPAK. Hybrid composite membranes of chitosan/sulfonated polyaniline/silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, n. September 2017, p. 152–163, 2018.

WALLACE, GORDON G.; TEASDALE, PETER R.; SPINKS, GEOFFREY M.; KANE-MAGUIRE, LEON A. P. **Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems**. [s.l.] CRC press, 2002.

WAN, MEIXIANG. **Conducting polymers with micro or nanometer**

**structure.** [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.

WANG, GUOPING; ZHANG, LEI; ZHANG, JIUJUN. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.

WANG, NENG; DING, ENYONG; CHENG, RONGSHI. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, p. 3486–3493, 2007.

WANG, PEN CHENG; VENANCIO, EVERALDO C.; SARNO, DAVID M.; MACDIARMID, ALAN G. Simplifying the reaction system for the preparation of polyaniline nanofibers: Re-examination of template-free oxidative chemical polymerization of aniline in conventional low-pH acidic aqueous media. **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, n. 4, p. 217–223, 2009.

WANG, S. Q.; WEI, C.; GONG, Y. Y.; LV, J.; YU, C. B.; YU, J. H. Cellulose nanofiber-assisted dispersion of cellulose nanocrystals@polyaniline in water and its conductive films. **Rsc Advances**, v. 6, n. 12, p. 10168–10174, 2016.

WINTER, MARTIN; BRODD, RALPH J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4269, 2004.

WU, QIONG; XU, YUXI; YAO, ZHIYI; LIU, ANRAN; SHI, GAOQUAN. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 1963–1970, 2010.

YAN, XINGBIN; TAI, ZHIXIN; CHEN, JIANGTAO; XUE, QUNJI. Fabrication of carbon nanofiber–polyaniline composite flexible paper for supercapacitor. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 212–216, 2011.

ZHANG, XIAODAN; LIN, ZIYIN; CHEN, BO; ZHANG, WEI; SHARMA, SUDHIR; GU, WENTIAN; DENG, YULIN. Solid-state flexible polyaniline/silver cellulose nanofibrils aerogel supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 246, p. 283–289, 2014.

ZHANG, YIMING; ZOU, LINDA; LADEWIG, BRADLEY P.; MULCAHY,

DENNIS. Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes. **Desalination**, v. 362, p. 59–67, 2015.