

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ELETRÓLITOS EM GEL DE POLIANILINA E NANOFIBRILAS DE
CELULOSE**

ANA AMÉLIA DE ARAGÃO SEIXAS

**João Pessoa – PB
Agosto de 2018**

ANA AMÉLIA DE ARAGÃO SEIXAS

**ELETRÓLITOS EM GEL DE POLIANILINA E
NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa – PB
2018

S462e Seixas, Ana Amélia de Aragão.

Eletrólitos em gel de Polianilina e Nanofibrilas de
celulose / Ana Amélia de Aragão Seixas. – João Pessoa,
2018.

56f.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros.
Monografia (Graduação) – UFPB/CT.

1. nanofibrilas de celulose. 2. polianilina. 3.
nanocompósitos. 4. propriedades elétricas. I. de
Medeiros, Eliton Souto. II. Título.

UFPB/BC

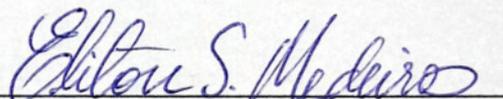
Ana Amélia de Aragão Seixas

**ELETRÓLITOS EM GEL DE POLIANILINA E NANOFIBRILAS
DE CELULOSE**

Data de defesa: 26 de outubro de 2018.

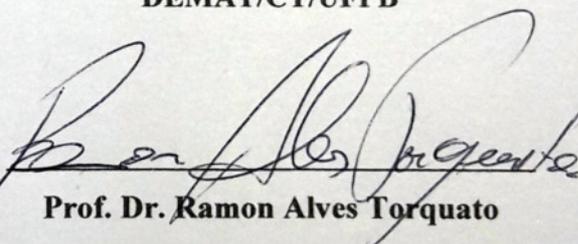
Período: 2018.1

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



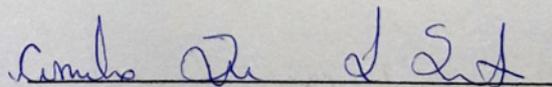
Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

DEMAT/CT/UFPB



Profa. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos

DEMAT/CT/UFPB

“Se você vier me perguntar por onde andei
No tempo em que você sonhava
De olhos abertos lhe direi:– Amigo eu me desesperava.”

Belchior

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida, que me apoiaram, me aconselharam e não me deixaram desistir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, minha saúde, minha família e por todas as bênçãos concedidas e alcançadas.

Aos meus pais, Pedro e Denise, que são minha fortaleza, pela minha educação, por terem me proporcionado todas as condições para que eu pudesse estudar e, por isso, estou conseguindo atingir o fim de um grande começo, pelo suporte, pela companhia nessa trajetória, contribuição, compreensão, por tudo que eu sou e tenho, e por serem as pessoas que me impulsionam a lutar e nunca desistir.

A Berg, meu marido e eterno namorado, por ter me acompanhado desde o início desta jornada, por toda ajuda, paciência e compreensão, por todas as incontáveis vezes que me levou e buscou na universidade, por sempre ter me escutado e me tranquilizado após um dia árduo, pelo carinho, respeito, amor e por me fazer mais feliz.

A Luiza e Trajano, que são minha inspiração de família, por ter nos dado maior presente que poderíamos receber: Analu. Pelas inúmeras palavras de carinho e incentivo, pelo apoio, por sempre nos receber tão bem, por alegrar minha vida e por todo amor.

Ao professor Dr. Eliton Souto de Medeiros, por todo ensinamento compartilhado, pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho e por ter me acolhido tão bem no LAMAB, laboratório no qual são realizadas várias pesquisas graças ao seu empenho, dedicação e amor pela ciência.

A todos os colegas do LAMAB pelo auxílio e colaboração em diversos momentos. Em especial a Neymara, que foi de fundamental importância para realização deste trabalho e a Lucas, pela paciência e por sempre estar apto a ajudar.

Aos professores doutores da banca, Ramon e Amélia. A Ramon, pelas aulas inspiradoras, pelos ensinamentos enriquecedores e por sempre mostrar a importância da Engenharia de Materiais. A Amélia, por ter sido a professora que me deu a oportunidade de colocar em prática os meus conhecimentos, por todo ensinamento dentro e fora do laboratório e por ter me feito enxergar a ciência e a pesquisa.

A todos os professores e professoras do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB, pela minha formação e crescimento profissional.

A todos os amigos e amigas que fiz no decorrer do curso, pelo companheirismo, pela ajuda e troca de conhecimentos e pela alegria de compartilhar a realização de um sonho. Em especial a Ananda, Gessy, Olívia, Artur, Matheus e Ingrid que tornaram essa caminhada mais leve.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Polímeros condutores	18
3.2. Mecanismos de condução elétrica em polímeros	19
3.3. Polianilina	21
3.4. Síntese Química da Polianilina.....	24
3.5. Aplicações.....	26
3.6. Nanocompósitos de Polianilina	27
3.7. Polianilina/Nanofibrilas de celulose.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Materiais	29
4.2. Métodos	29
4.2.1. Extração das nanofibrilas de celulose (CNF).....	29
4.2.2. Síntese da Polianilina pura (PAni ¹⁰⁰).....	29
4.2.3. Síntese da Polianilina com Nanofibrilas de Celulose (PAni/CNF ^{x/100-x})	30
4.3. Caracterização dos nanocompósitos PAni/CNF	30
4.3.1. Potencial de circuito aberto (Voc).....	30
4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	32
4.3.3. Distribuição do Tamanho de partícula.....	32
4.3.4. Potencial Zeta	32
4.3.5. Espectrofotometria de Uv-visível	32
4.3.6. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1. Medidas de potencial de circuito aberto (Voc)	33
5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	35
5.3. Distribuição do Tamanho de partícula.....	37
5.4. Potencial Zeta	38
5.5. Espectrofotometria de Uv-visível.....	39

5.6. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	41
6. CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da PANi na forma de base (não dopada).....	21
Figura 2 – Fórmulas estruturais moleculares mostrando os três estados de oxidação mais importantes da polianilina.	22
Figura 3 – Esquema de formação da banda de condução polarônica em polianilina, sendo EB referente à base esmeraldina e ES referente a sal de hidrocloreto de esmeraldina.	23
Figura 4 – Representação do acoplamento oxidativo da anilina. Fonte: SOUSA <i>et al.</i> , 2003....	25
Figura 5 – Condutividade da PANi em função do PH em meio aquoso de HCl. Fonte: Adaptado de MACDIARMID <i>et al.</i> , 1987.	26
Figura 6 – Possível ligação entre a celulose e a PANi. Fonte: KELLY <i>et al.</i> , 2007.....	28
Figura 7 – Representação esquemática da deposição da PANi sobre as nanofibrilas celulósicas (CNF).	31
Figura 8 – Esquema usado para medir o potencial de circuito aberto durante as polimerizações	31
Figura 9 – Curvas referentes ao potencial de circuito aberto (Voc) da Polianilina com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose: a) iniciação; b) propagação e c) etapa de terminação.	34
Figura 10 – Dispersões de PANi/CNF em várias concentrações após a polimerização (C=10mg/ml).....	35
Figura 11 – Curvas de TGA para PANi ^{100/0} , PANi/CNF ^{5/95} , PANi/CNF ^{10/90} , PANi/CNF ^{20/80} , PANi/CNF ^{30/70} , PANi/CNF ^{40/60} e CNF ^{0/100}	36
Figura 12 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras de PANi e CNF e em diferentes composições.	37
Figura 13 – Potencial Zeta da PANi em função das CNF e em função do pH.	38
Figura 14 – Espectro Uv-visível da Polianilina com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose.....	40
Figura 15 – Espectros de FTIR da PANi pura ^{100/0} , PANi/CNF ^{5/95} , PANi/CNF ^{10/90} , PANi/CNF ^{20/80} , PANi/CNF ^{30/70} , PANi/CNF ^{40/60} e CNF ^{0/100}	43
Figura 16 – Espectros de FTIR da PANi pura e da PANi/CNF ^{40/60}	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas aplicações dos polímeros condutores. Fonte: Adaptado de FAEZ <i>et al.</i> , 2000.....	26
Tabela 2 – Condições de síntese usadas para obtenção de CNF revestida com PAni.....	30
Tabela 3– Atribuições para as bandas de absorção no infravermelho para a polianilina e as nanofibrilas de celulose.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PA – poliacetileno

PAni – polianilina

PPY – polipirrol

PPP – p-fenileno

PPV – poli (p-fenilenovinileno)

PTH – politiofenos

CNF – Nanofibrilas de celulose

ICPs – Polímeros intrinsecamente condutores

Voc – Potencial de circuito aberto

TGA – Análise Termogravimétrica

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

RESUMO

Nanofibrilas de celulose apresentam um grande potencial 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 nanomateriais é possível melhorar tais propriedades. Assim, a polimerização da anilina em presença de nanofibrilas de celulose (CNF) se torna uma alternativa na obtenção de partículas condutoras com propriedades mecânicas adequadas apresentando vantagens com relação à PAni de forma isolada. Portanto, este trabalho objetiva unir dois tipos de materiais: as nanofibrilas de celulose, por possuírem a capacidade de serem trabalhadas em suspensão líquida e em forma de géis, e a polianilina (PAni), que por sua vez, atribuirá propriedades elétricas ao novo material desenvolvido. A estabilidade térmica, o tamanho de partícula e outras características físico-químicas desse material foram avaliados 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 (V_{oc}) que sofreu alterações de acordo com a concentração de CNF.

Palavras-chave: nanofibrilas de celulose, polianilina, nanocompósitos, propriedades elétricas.

ABSTRACT

Cellulose nanofibrils present a great potential of applications, since they have a high aspect ratio, high crystallinity and mechanical properties, besides some important properties of cellulose as low density, biodegradability and renewability. Pure polyaniline (PAni) does not have sufficient mechanical properties for applications such as in self-standing films, but with the incorporation of nanomaterials it is possible to improve such properties. Thus, the polymerization of aniline in the presence of cellulose nanofibrils (CNF) becomes an alternative to obtaining conductive particles with mechanical properties better than pristine PAni. Therefore, this work aims to combine two types of materials: cellulose nanofibrils, because of their capacity to be worked in liquid suspensions and in the form of gels, and polyaniline (PAni), which in turn gives superior electrical properties to this composite material. The thermal stability, particle size and other physicochemical characteristics 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 open circuit potential (Voc) measurements that undergoes changes according to the CNF concentration.

Keywords: cellulose nanofibrils, polyaniline, nanocomposites, 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, além de possibilitar a exploração de campos da ciência que não eram valorizados (RIETH, 2003). É uma área que possibilita muitas aplicações, sendo que uma delas é a construção de novos materiais condutores, mais especificamente polímeros condutores (PADILHA, 2011).

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente (CANEVAROLO, 2013). São em geral materiais orgânicos e eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica (FAEZ *et al.*, 2000). 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, que posteriormente receberam o Prêmio Nobel de Química em 2000 (HEEGER, MACDIARMID e SHIRAKAWA 2000).

Desde então, o campo 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-fenileno vinileno) (PPV), politiofenos (PTH) e seus derivados (WALLACE *et al.* 2002; WAN, 2009). Basicamente, esses polímeros apresentam em sua cadeia principal ligações π -conjugadas, uma sequência de ligações individuais e duplas alternadas (estrutura hibridizada sp^2), que resulta na deslocalização de elétrons- π ao longo de toda a cadeia, consequentemente, 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).

Dentre os polímeros condutores, um dos mais versáteis em termos de estudo, síntese e aplicações é a polianilina (PAni), devido às suas propriedades únicas, como peso leve, alta condutividade elétrica (200 S/cm dopada com HCl), flexibilidade e alta estabilidade térmica, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem, baixo custo e por exibir diferentes colorações, quando se variam as condições de pH ou o potencial (KUMAR e SHARMA, 1998; AWUZIE, 2017).

A formação de nanocompósitos com polianilina tem chamado a atenção dos pesquisadores, uma vez que a inserção de nanomateriais na matriz polimérica pode aumentar a condutividade elétrica e a estabilidade, e pode também alterar as propriedades magnéticas da PAni, provocados pelos momentos magnéticos que surgem devido à distorções da estrutura cristalina do polímero ao ser dopado, fazendo com que as possibilidades de aplicações aumentem de maneira considerável (OLIVEIRA *et al.*, 2006; SALVATIERRA *et al.*, 2010). São inúmeros os trabalhos relatados na literatura envolvendo polímeros condutores juntamente com outros materiais (nanotubos de carbonos, nanopartículas metálicas, etc) (LIRA-CANTU *et al.*, 1999; KONG *et al.*, 2008; ABALYAEVA *et al.*, 2009; BO *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Dentre esses materiais, podem-se citar as nanofibrilas de celulose, que são materiais lignocelulósicos de vasto uso, não apenas pelo apelo ambiental que os produtos buscam, nos dias de hoje, mas também por ser um material barato, isolante térmico, renovável e biodegradável. Dentre os componentes da fibra, o majoritário é a celulose, um biopolímero de fonte renovável com grande disponibilidade e de baixo custo, composta de estrutura linear com repetidas unidades de glucose fortemente ligadas por ligações β -(1,4), o que lhe garante uma alta resistência à tração, sendo, desta forma, uma interessante alternativa de reforço mecânico em vários compósitos desenvolvidos atualmente. A fonte principal de nanofibrilas de celulose (CNF), utilizada em pesquisas com filmes finos, é proveniente de fibras de eucalipto (proveniente de polpação comercial), fibras de bambu, linho e algodão, e as CNF podem ser obtidas por vias enzimáticas, térmicas ou mecânicas (ARBATAN *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2014; SHI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2016).

A polianilina, de forma isolada, apresenta propriedades mecânicas insuficientes para aplicações como filmes, mas, com a incorporação de micro ou nanopartículas é possível melhorar tais propriedades. Assim, a polimerização da anilina com a

incorporação de nanofibrilas de celulose torna-se uma alternativa na obtenção de partículas condutoras com propriedades mecânicas adequadas, apresentando vantagens com relação à PANi de forma isolada. Sendo assim, os nanocompósitos polianilina/nanofibrilas de celulose combinam as boas propriedades mecânicas da celulose e a condutividade da PANi (CASADO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2011).

Portanto, o presente trabalho visa unir esses dois tipos de materiais: as nanofibrilas de celulose (CNF) por possuir a capacidade de ser trabalhada em suspensão líquida e em forma de géis, servindo como base para deposição da polianilina (PANi), que por sua vez, atribuirá propriedades elétricas ao nanocompósito formado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O trabalho visa formar géis condutores de PANi/CNF através da síntese *in situ* da polianilina sobre as nanofibrilas de celulose.

2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar polianilina pura e nanocompósito PANi/CNF e monitorar a síntese através de medidas do potencial de circuito aberto (Voc);

Avaliar a estabilidade térmica da PANi com adição da CNF;

Analisar a distribuição do tamanho das partículas de polianilina pura e com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose;

Observar os efeitos da dopagem e desdopagem na estabilidade das soluções em função do pH, realizando medidas de Potencial Zeta;

Caracterizar a PANi e a CNF por espectrofotometria ultravioleta e visível;

Verificar os grupos químicos presentes nas amostras através da espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros condutores

Estes polímeros são em geral materiais orgânicos e eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância esta relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica (FAEZ *et al.*, 2000).

A ideia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu por volta dos anos 50, pela incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibras de carbono) a estes, produzindo os chamados “polímeros condutores extrínsecos” (extrínsecos, pois a carga condutora é adicionada). Recentemente, outra classe de materiais condutores, os “polímeros condutores intrínsecos”, vem sendo estudada e suas propriedades específicas têm contribuído muito para uso em diversas aplicações. Estes polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras (PADILHA, 2011).

Uma propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia do polímero. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são alternadamente simples e duplas. Cada ligação contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, cada ligação dupla também contém uma ligação “pi” (π) menos fortemente localizada e, por isso, mais fraca. Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que ele se torne condutor elétrico, tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução); este processo é conhecido como ‘dopagem’ (ROMEU, 2000).

O conceito de dopagem é o tema único, central, destacável e unificante que distingue os polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros. Na dopagem de polímeros ocorrerá modificação química como reações de oxidação e/ou redução e o contra-íon (dopante) permanecem na matriz polimérica (MEDEIROS *et al.*, 2012).

A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976 (ROMEU, 2000). O primeiro polímero condutor foi obtido pela exposição do poliacetileno na forma

isolante a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco. A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Anos posteriores à descoberta da condutividade do poliacetileno, prosseguiram-se descobertas de outros polímeros condutores: politiofeno, polianilina, polipirrol (FAEZ *et al.*, 2000).

3.2. Mecanismos de condução elétrica em polímeros

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, 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 (TECKTRENDS, 1988; MATTOSO, 1993).

Como a maioria dos polímeros orgânicos não apresenta portadores de carga intrínseca, é necessário dopar ou introduzir agentes externos à sua estrutura. Assim estes polímeros conjugados podem se transformar em condutores mediante dopagem de elétrons ou buracos, criando assim excessos de carga dentro das cadeias. Em polímeros condutores, estas cargas são armazenadas em estados novos chamados sólitons, polarons e bipolarons, 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 polarons. Para estados fundamentais não degenerados, os estados preferidos são bipolarons ou polarons (PADILHA, 2011). Neste modelo os polarons e bipolarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica (BERTON, 2005).

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 polaron. Um polaron 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* (BRÉDAS e STREET, 1987). Na formação do polaron, 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.*, 2000).

A remoção de um segundo elétron em uma cadeia já apresentando um polaron resulta na formação de um bipolaron. O bipolaron é definido como um par de cargas iguais, bicátion com *spin* igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo (BRÉDAS e STREET, 1987; FAEZ *et al.*, 2000). A formação de um bipolaron é termodinamicamente mais favorável comparada à formação de dois polarons, uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização comparada com a formação de dois polarons. Então oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados de bipolaron.

Continuando o processo de dopagem, se formarão mais estados de bipolaron criando uma banda de bipolarons. 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. Em resumo, os excessos de cargas criados nas cadeias dos polímeros conjugados através dos processos de oxidação ou redução são acomodados em estados eletrônicos localizados no *gap* (PADILHA, 2011).

3.3. Polianilina

A polianilina (PAni) foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1862 por H. Letherby, embora fosse conhecida desde 1834, provavelmente, usada para tingir algodão (MEDEIROS *et al.*, 2012).

A PAni é de grande importância devido às suas propriedades únicas, como peso leve, alta condutividade elétrica (200 S/cm dopada com HCl), flexibilidade e alta estabilidade térmica, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem, baixo custo e por exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial (KUMAR e SHARMA, 1998; AWUZIE, 2017; MATTOSO, 1996)

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral, representada na Figura 1.

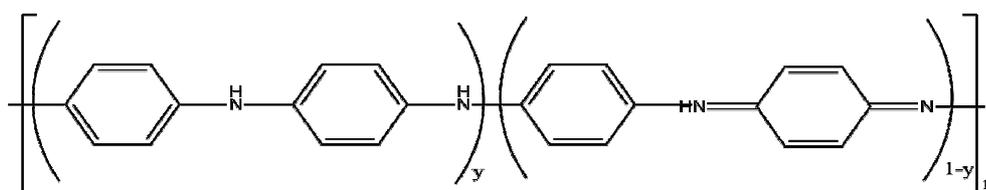


Figura 1–Estrutura da PAni na forma de base (não dopada).

A polianilina pode existir sob vários estados de oxidação, dependendo da forma como é sintetizada. De uma maneira geral a estrutura da PAni é composta por (y) unidades repetidas na forma reduzida e (1-y) unidades oxidadas. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para a forma completamente reduzida, conhecida por leucosmeraldina (LEB) (Figura 2.a) e zero, no caso da forma completamente oxidada, conhecida como forma pernigranilina (PEB) (Figura 2.c). A forma parcialmente oxidada, quando $y = 0,5$ é a esmeraldina (EB) (Figura 2.b) (MATTOSO, 1996).

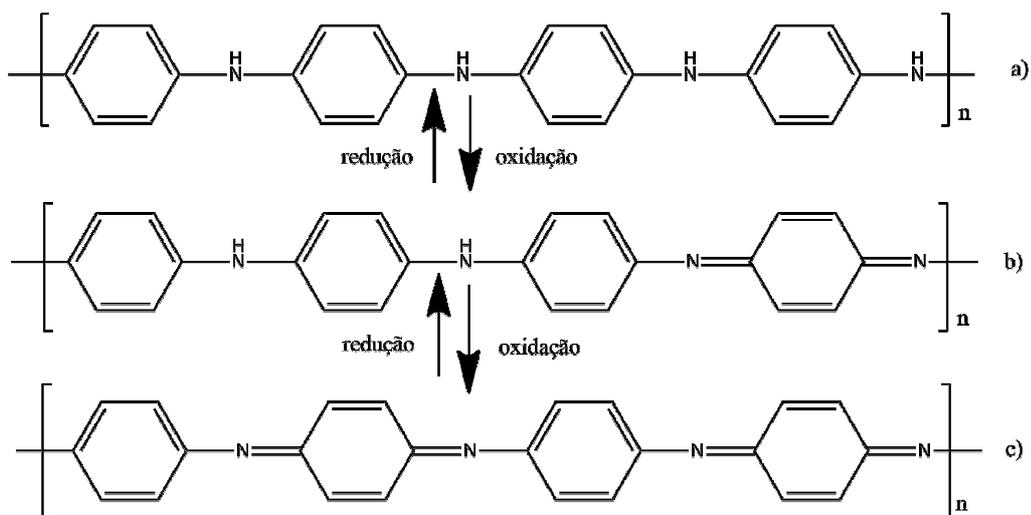


Figura 2– Fórmulas estruturais moleculares mostrando os três estados de oxidação mais importantes da polianilina.

Estudos de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação demonstraram que o máximo de condutividade ocorre para a forma 50% oxidada, esmeraldina e, portanto, é a principal forma em que a polianilina pode ser dopada, ou seja, passar de isolante (base esmeraldina) para condutora (sal de esmeraldina) (MATTOSO, 1996; FAEZ, 1999).

A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina (azul) é feita por protonação em solução ácida aquosa, Figura 3, promovendo um aumento na condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação à polianilina não dopada, levando a formação do sal de esmeraldina (verde na forma dopada) (FAEZ, 1999).

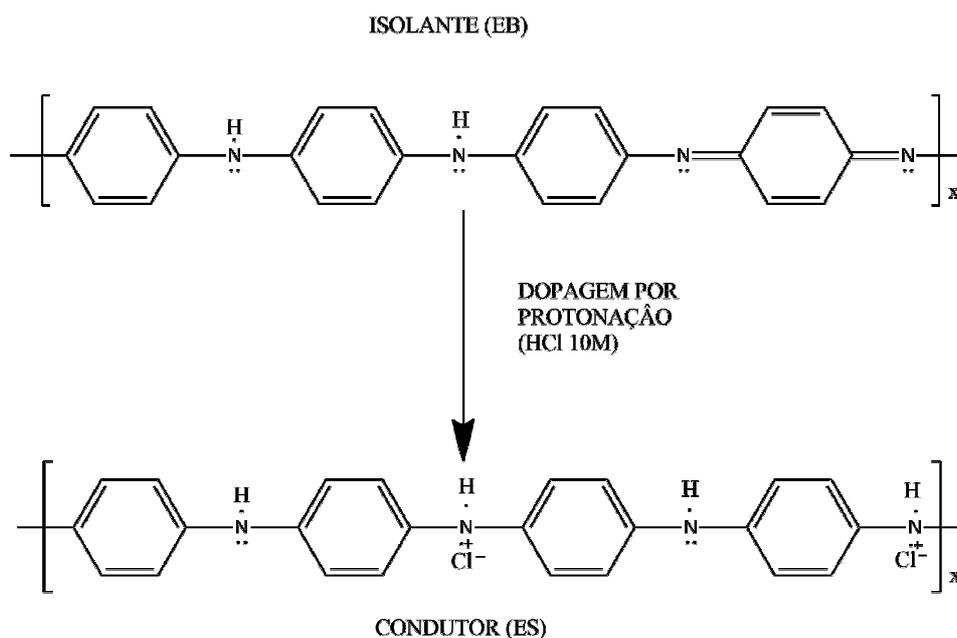


Figura 3 –Esquema de formação da banda de condução polarônica em polianilina, sendo EB referente à base esmeraldina e ES referente a sal de hidrocloreto de esmeraldina.

A protonação ou dopagem é um processo reversível que ocorre sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante, provocando o deslocamento de elétrons do sistema π . Reversivelmente pode-se ter a desprotonação da PANi em solução alcalina.

A polianilina pode ser sintetizada utilizando-se métodos químicos ou eletroquímicos. A síntese química geralmente dá origem à polianilina na forma de pó com elevada pureza, alto peso molecular, baixos graus de cristalinidade e orientação molecular, podendo ser obtido diretamente no estado dopado. A síntese eletroquímica da polianilina não necessita de agente oxidante e/ou catalisador. O polímero é obtido na forma de filmes finos de polianilina depositada sobre eletrodos de diferentes materiais inertes (MATTOSO, 1996). O método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina, sendo a síntese química o método mais utilizado quando se deseja obter grandes quantidades de polianilina, já que a quantidade de polianilina não é limitada pela área dos eletrodos utilizados na síntese eletroquímica (SOUSA *et al.*, 2003).

3.4. Síntese Química da Polianilina

A síntese química da polianilina pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes, tais como persulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de nitrogênio e, mais recentemente, peróxido de benzoíla, em solvente apolar. O dicromato de potássio e o persulfato de amônia têm sido os oxidantes mais utilizados, a baixa temperatura na obtenção da polianilina em meio aquoso ácido, outros são: ácidos inorgânicos (ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido perclórico (HClO_4), poliácidos (poli vinil sulfônico – PVS e poliestireno sulfônico – PSS) e ácidos funcionalizados (canforssulfônicos – CSA e dodecilbenzenossulfônico – DBSA) (MATTOSO, 1996; SOUSA *et al.*, 2003).

Entretanto, o uso do dicromato de potássio deve ser evitado, uma vez que o Cr (VI) é classificado como um composto mutagênico e carcinogênico, e os resíduos da síntese podem conter o cromo no estado de oxidação, além de existir a possibilidade do Cr (III) ser oxidado a Cr(VI) no corpo receptor dos resíduos. Por outro lado, o persulfato de amônio é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da polianilina, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos da polianilina e os produtos de sua redução são de fácil tratamento e baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais leves e ácidos inorgânicos (SOUSA *et al.*, 2003).

Existem muitas variações na síntese da polianilina. Os principais parâmetros que afetam a qualidade do produto obtido e, conseqüentemente, os tipos de resíduos gerados são: natureza e pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura. A primeira etapa de polimerização envolve a oxidação da anilina formando o cátion radical, sendo as etapas posteriores, de acoplamento, fortemente dependentes do pH. Em condições ácidas prevalece o acoplamento cabeça-cauda, que favorece a formação do dímero predominante no processo de polimerização da polianilina condutora, p-aminodifenilamina (ADPA). À medida que o pH do sistema aumenta, tornando-se neutro, observam-se evidências da formação de ligação N–N, sugerindo o acoplamento cabeça-cabeça. De fato, compostos do tipo hidrazobenzeno e azobenzeno podem ser obtidos da oxidação da anilina em meio básico. Em pH fortemente ácido, produtos associados ao acoplamento cauda-cauda, como a benzidina, são observados e a sua proporção

em relação ao ADPA tende a aumentar com a diminuição do pH. Assim, podem estar presentes como subprodutos da síntese da polianilina espécies como benzidina, hidrazobenzeno, azobenzeno e outros produtos da hidrólise e degradação oxidativa da polianilina como benzoquinona e hidroquinona. Além destes subprodutos, resíduos de anilina não polimerizada também estarão presentes. A Figura 4 esquematiza os possíveis subprodutos da síntese da polianilina (SOUSA *et al.*, 2003).

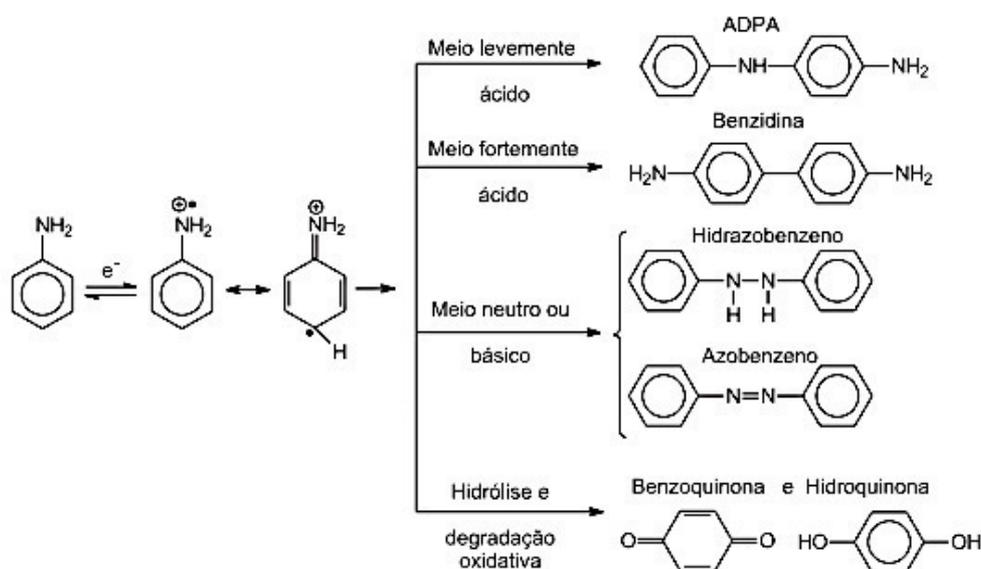


Figura 4 – Representação do acoplamento oxidativo da anilina. Fonte: SOUSA *et al.*, 2003.

A PANi pode então ter sua condutividade controlada pelo pH do meio, sendo que em meios mais ácidos – pH abaixo de 4 – dá-se início ao processo de dopagem ou redopagem, tendo sua condutividade aumentada gradativamente com o decréscimo do pH (Figura 5) (MATTOSO, 1996; MACDIARMID *et al.*, 1987).

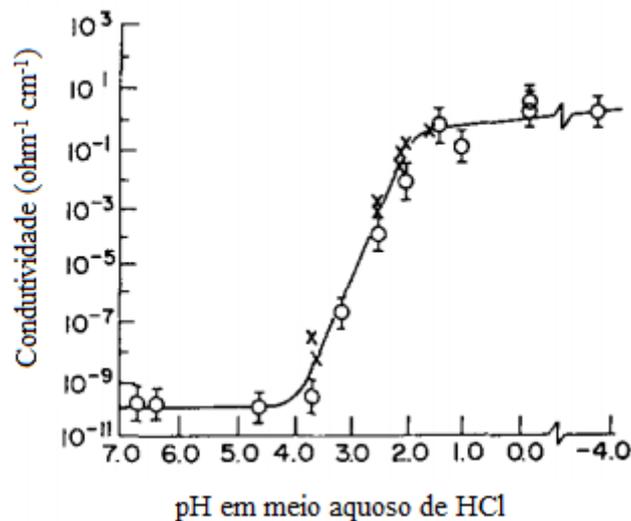


Figura 5 – Condutividade da PANi em função do PH em meio aquoso de HCl. Fonte: Adaptado de MACDIARMID *et al.*, 1987.

3.5. Aplicações

Os polímeros condutores podem ser utilizados em muitas aplicações como mostrado na Tabela 1. No entanto, os mesmos só vão conseguir entrar no mercado quando oferecerem “algo mais” que os compostos já existentes (FAEZ *et al.*, 2000).

Tabela 1– Algumas aplicações dos polímeros condutores. Fonte: Adaptado de FAEZ *et al.*, 2000.

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	transferência de carga	baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrônicos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	transdutor mecânico para robótica
OLEDs	emissão de luz	monitores e mostradores
Protetor antiestático	eliminação de carga estática	Microeletônica
Anticorrosivos	proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	transformação de energia luminosa em energia elétrica	fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	marinha, aeronáutica e telecomunicações

A PANi é o candidato mais promissor para aplicações práticas, devido ao controle reversível de suas propriedades elétricas, à boa processabilidade, à estabilidade ambiental e ao baixo custo (HORNG, 2010).

3.6. Nanocompósitos de Polianilina

Além de um grande número de aplicações da PANi, a formação de nanocompósitos com polianilina tem chamado muito a atenção dos pesquisadores, uma vez que a inserção de nanomateriais na matriz polimérica pode aumentar a condutividade e a estabilidade, e pode também alterar as propriedades magnéticas da PANi, provocados pelos momentos magnéticos que surgem devido à distorções da estrutura cristalina do polímero ao ser dopado, fazendo com que as possibilidades de aplicações aumentem de maneira considerável (OLIVEIRA *et al.*, 2006; SALVATIERRA *et al.*, 2010).

São inúmeros os trabalhos relatados na literatura envolvendo polímeros condutores juntamente com outros materiais (nanotubos de carbonos, nanopartículas metálicas, etc) (LIRA-CANTU *et al.*, 1999; KONG *et al.*, 2008; ABALYAEVA *et al.*, 2009; BO *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Com relação ao uso de materiais orgânicos, podem-se citar as nanofibrilas de celulose que apresentam um grande potencial de aplicações, pois apresenta alta razão de aspecto, elevada cristalinidade, baixa densidade, biodegradabilidade e são provenientes de fontes renováveis (CASADO *et al.*, 2014; RAY e SAIN, 2015). Além disso, a celulose é um material que possui boas respostas mecânicas, que auxilia na produção de filmes finos com boa resistência, voltados para o uso em eletrônicos e um notável caráter dielétrico. Como a eletrônica caminha, para dispositivos cada vez mais leves e finos, o uso de nanofibrilas de celulose é uma alternativa viável em estudos.

3.7. Polianilina/Nanofibrilas de celulose

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos de vasto uso, não apenas pelo apelo ambiental que os produtos buscam, nos dias de hoje, mas também por ser um material barato, isolante, renovável e biodegradável. Dentre os componentes da fibra, o majoritário é a celulose, um biopolímero de fonte renovável com grande disponibilidade e de baixo custo, composta de estrutura linear com repetidas unidades de glucose fortemente ligadas por ligações β -(1,4), o que lhe garante uma alta resistência à tração,

sendo, desta forma, uma interessante alternativa de reforço mecânico em vários compósitos desenvolvidos atualmente. A fonte principal de nanofibrilas de celulose (CNF), utilizada em pesquisas com filmes finos, é proveniente de materiais lignocelulósicos, como fibras de eucalipto, proveniente de polpação comercial, fibras de bambu, linho e algodão, e as CNF podem ser obtidas por vias enzimáticas, térmicas ou mecânicas (ARBATAN *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2014; SHI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2016).

As nanofibrilas de celulose contendo cargas superficiais aniônicas, que modificadas com polímero semicondutor, formam dispersões estáveis em solventes polares e ácidos fórmico. As nanofibrilas revestidas com um polímero condutor formam filmes de nanocompósitos condutores que apresentam condutividade elétrica alta e rigidez mecânica elevada, o qual não seria possível obter para os materiais de forma isolada (PANDEY *et al.*, 2012).

A PANi, de forma isolada, apresenta propriedades mecânicas insuficientes para aplicações como filmes mas, com a incorporação de micro ou nanopartículas é possível melhorar tais propriedades. Assim, a polimerização da anilina em presença de micro ou nanofibrilas de celulose se torna uma alternativa na obtenção de partículas condutoras com propriedades mecânicas adequadas apresentando vantagens com relação à PANi de forma isolada, portanto, os nanocompósitos PANi/CNF combinam as boas propriedades mecânicas da celulose e a condutividade da PANi (CASADO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2011).

Autores sugerem que a ligação entre a celulose e o polímero condutor é obtida através do grupamento N ou NH do polímero e o grupo OH da superfície da nanofibrila, conforme Figura 6.

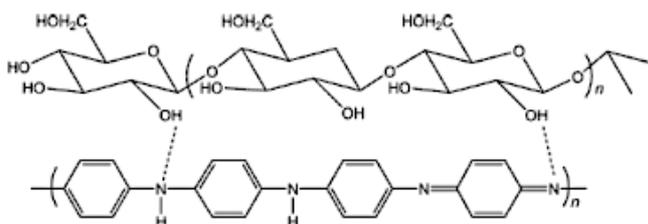


Figura 6– Possível ligação entre a celulose e a PANi. Fonte: KELLY *et al.*, 2007.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a síntese da polianilina (PAni) na forma semi-oxidada (esmeraldina), foi utilizado como monômero a anilina ($C_6H_5(NH_2)$), o agente oxidante persulfato de amônio (APS)($(NH_4)_2S_2O_8$) e como dopante P-toluenossulfonico 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).

4.2. Métodos

4.2.1. 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 e desagregar as CNF.

Depois da extração das CNF, as amostras foram centrifugadas a 3000 RPM em centrífuga (*CenturiumScientific K3 Series*) por 15 minutos para retirada do sobrenadante ácido, sendo o processo 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 que o material atingisse pH neutro.

4.2.2. Síntese da Polianilina pura (PAni¹⁰⁰)

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 à 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 a 1 e 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 obtido foi centrifugado, para que houvesse eliminação de oligômeros e resíduos da síntese e armazenado sob refrigeração até o posterior uso.

4.2.3. Síntese da Polianilina com Nanofibrilas de Celulose (PAni/CNF^{x/100-x})

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 da solução total foi substituído por uma solução de CNF com concentração fixa em 0,1 g/100mL. A Tabela 2 apresenta as condições de síntese utilizadas para obtenção das fibrilas de celulose revestidas com polianilina em diferentes concentrações.

Tabela 2 -Condições de síntese usadas para obtenção de CNF revestida com PAni.

Razão Monômero /oxidante			1			
Razão Anilina/CNF	PANI ₅ /CN F ₉₅	PANI ₁₀ /CN F ₉₀	PANI ₂₀ /CN F ₈₀	PANI ₃₀ /CN F ₇₀	PANI ₄₀ /CN F ₆₀	PANI ₁₀₀ 0
Persulfato de amônio (APS) (g)	0,075	0,15	0,30	0,45	0,60	1,5
Anilina (µL)	30	60	120	180	240	600
CNF (mL)	60					
Vol. pTSA(1.0M) adicionado à Anilina (mL)	80					
Vol. pTSA (1.0M) adicionado ao APS (mL)	60					
Volume Total da polimerização (mL)	200					

4.3. Caracterização dos nanocompósitosPAni/CNF

4.3.1. Potencial de circuito aberto (V_{oc})

As reações de polimerização (Fig.7) foram acompanhadas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (V_{oc}) (Fig.8). As medidas foram feitas por um voltímetro (Keithley 2182A), utilizando o eletrodo trabalho (platina) e um eletrodo de referência (calomelano saturado-SCE).

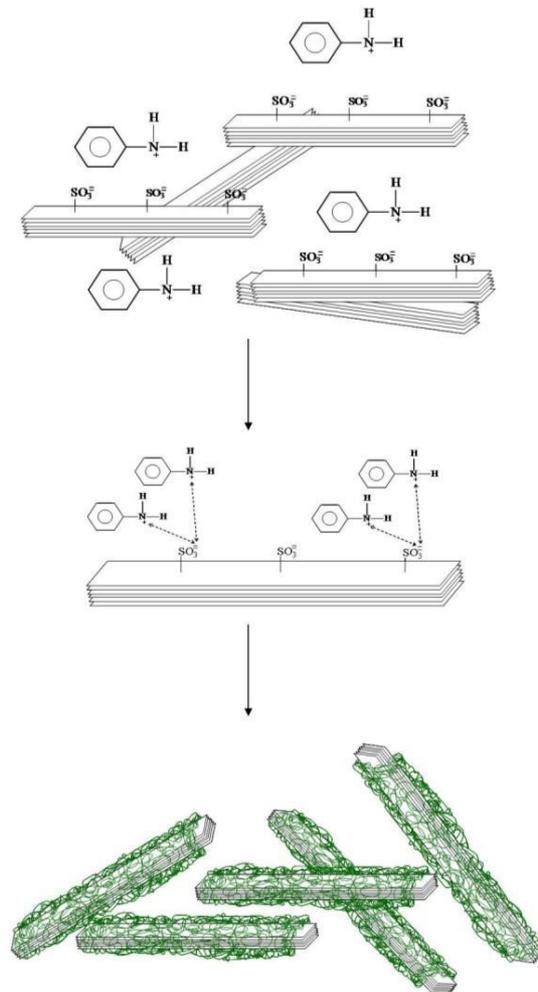


Figura 7 – Representação esquemática da deposição da PANi sobre as nanofibrilas celulósicas (CNF).

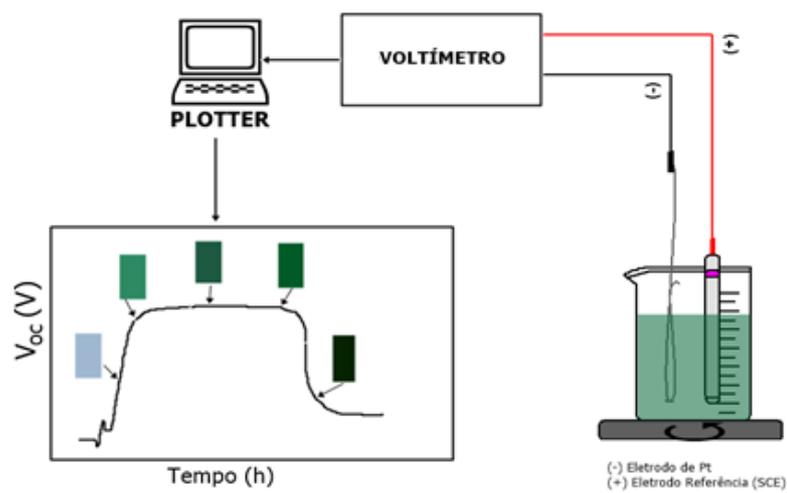


Figura 8– Esquema usado para medir o potencial de circuito aberto durante as polimerizações

4.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da PANi com adição da CNF foi avaliada utilizando-se análise termogravimétrica. As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de gás 50 mL.min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 800°C e uma massa de aproximadamente 10mg por ensaio.

4.3.3. 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 (DLS) em um ângulo de espalhamento de 90 graus é usada para medir o tamanho das partículas através do equipamento Zetasizer Nano (ZS90) da Malvern.

4.3.4. 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.

4.3.5. Espectrofotometria de Uv-visível

Os espectros de absorção na faixa do Uv-visível foram obtidos 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.

4.3.6. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro no infravermelho foi obtido usando 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 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram caracterizadas na forma de pastilha de KBr.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. 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 Figura 8 apresenta o potencial de circuito aberto (Voc) em função do tempo de polimerização da polianilina com diferentes razões de CNF. As variações de potencial, de 0,8 para 1,2V nos primeiros 20 minutos são referentes à adição do oxidante (APS) e consequentemente, 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 Fig. 9a); a etapa de propagação que se estende entre as regiões (i) e (ii) (destaque na Fig. 9b) e a etapa de terminação, após a região indicada por (ii) (GENG *et al.*, 1998). Pode-se observar que a etapa de iniciação/indução é mais curta à medida que a concentração de polianilina presente em solução aumenta (Fig. 8c), 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 nanofibrilas (GOSPODINOVA E TERLEMEZYAN, 1998b).

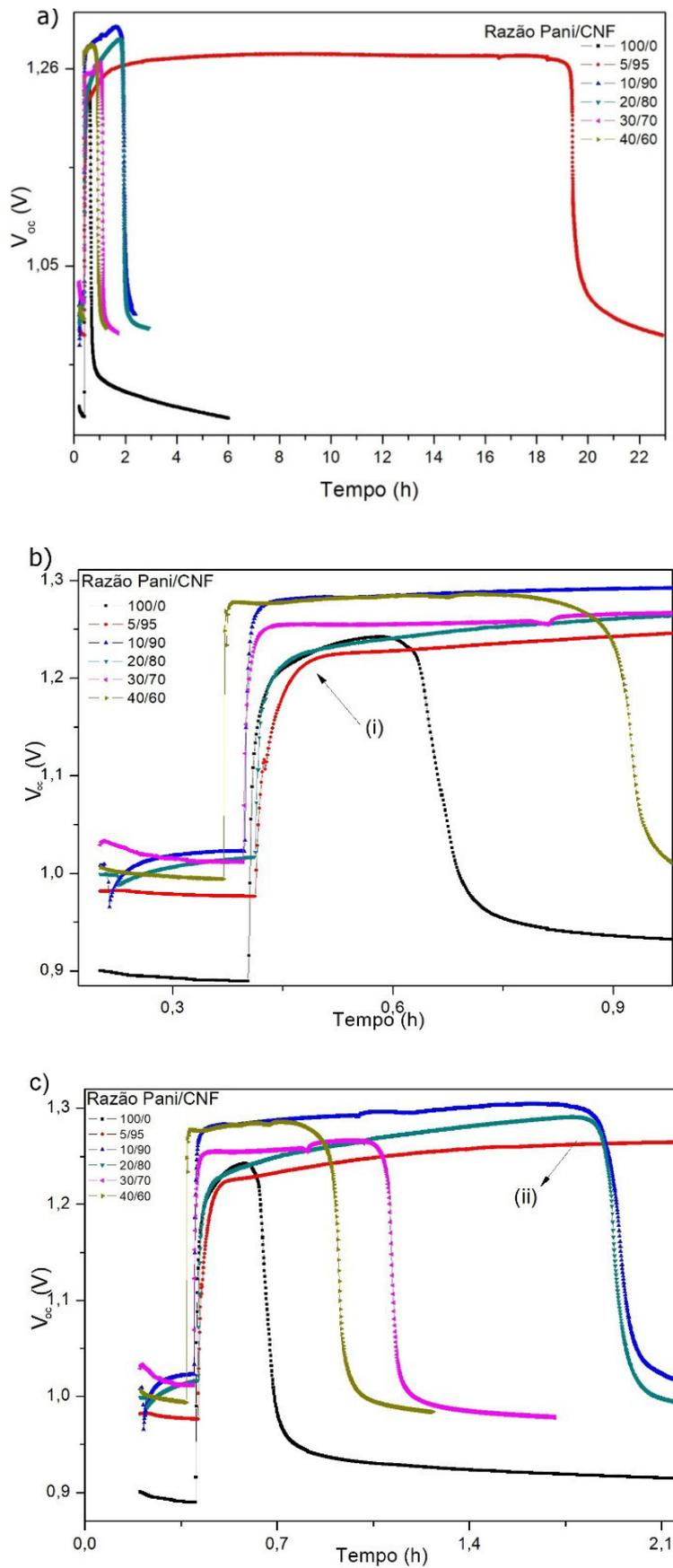


Figura 9– Curvas referentes ao potencial de circuito aberto (V_{oc}) da Polianilina com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose: a)iniciação; b) propagação e c) etapa de terminação.

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.

Além disso, visualmente (Fig. 10), nota-se que após a polimerização não houve precipitação de polianilina na presença das nanofibrilas de celulose, indicando que a polimerização pode ter ocorrido preferencialmente na superfície das CNF, ao contrário da polianilina pura que sofreu precipitação. Esses resultados corroboram com os obtidos por Mattoso *et al.* (MATTOSO *et al.*, 2009).

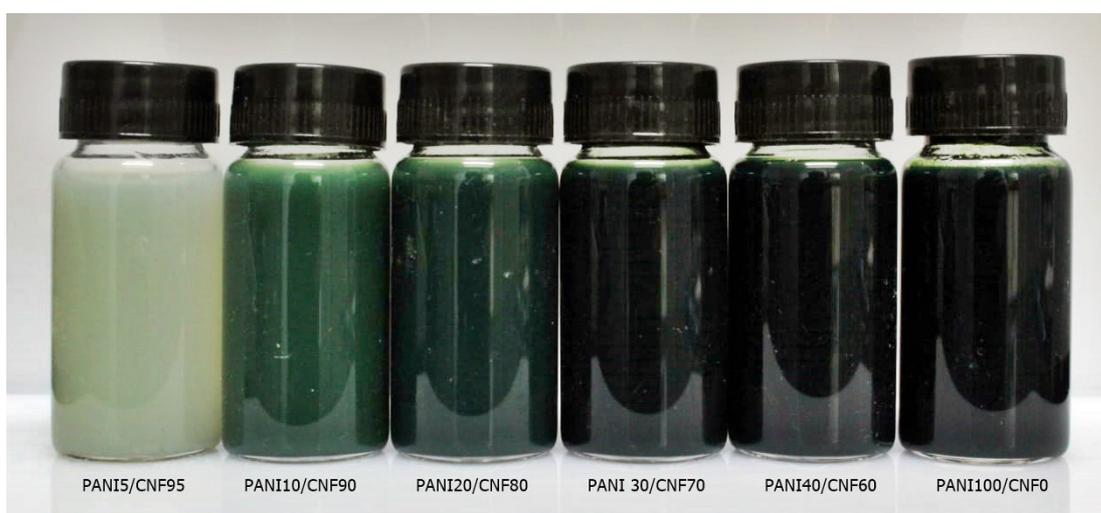


Figura 10– Dispersões de PANi/CNF em várias concentrações após a polimerização (C=10mg/ml).

5.2. 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 voláteis presente na amostra. Pode-se concluir, através do gráfico (Fig. 11), que as nanofibrilas de celulose são termicamente estáveis até 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 (ROMAN e WINTER, 2004; NETO *et al.*, 2013). 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 (ARAKI et al, 1998). 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 (WANG *et al.*, 2007; SIQUEIRA *et al.*, 2009; LOU *et al.*, 2014).

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 (SHULGA *et al.*, 2013; 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 decomposição das cadeias da celulose pela presença de PANi (HU *et al.*, 2011). E devido à remoção do dopante e da cadeia lateral da polianilina (WANG *et al.*, 2012).

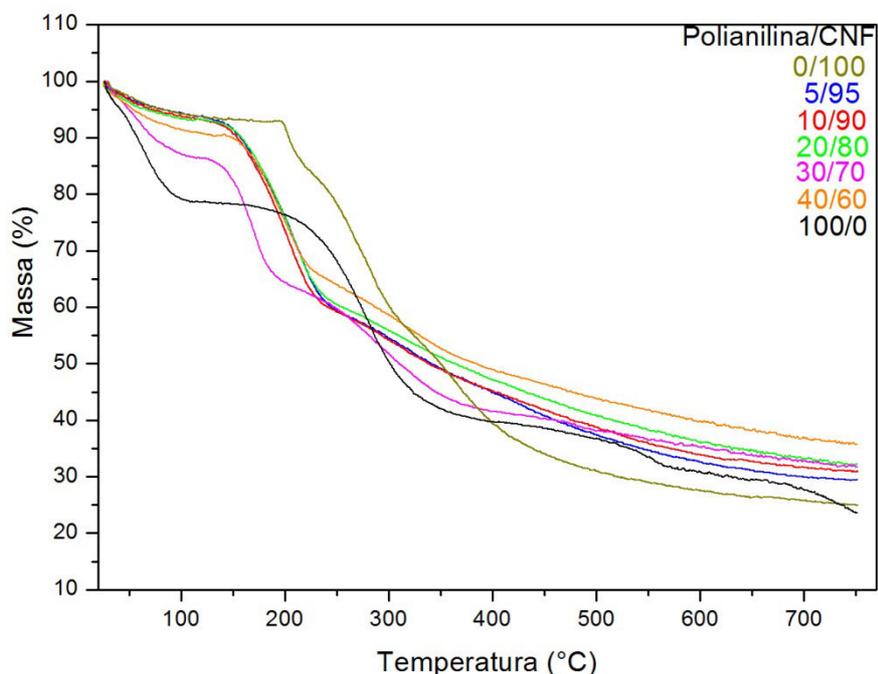


Figura 11– Curvas de TGA para PANi^{100/0}, PANi/CNF^{5/95}, PANi/CNF^{10/90}, PANi/CNF^{20/80}, PANi/CNF^{30/70}, PANi/CNF^{40/60} e CNF^{0/100}.

5.3. Distribuição do Tamanho de partícula

A distribuição dos tamanhos de partículas das amostras de polianilina e nanofibrilas de celulose pura e na forma de híbrido estão indicadas na Figura 12. De maneira geral, todas as amostras apresentam ao menos duas faixas de distribuição de tamanho. As amostras com menores quantidades 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).

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

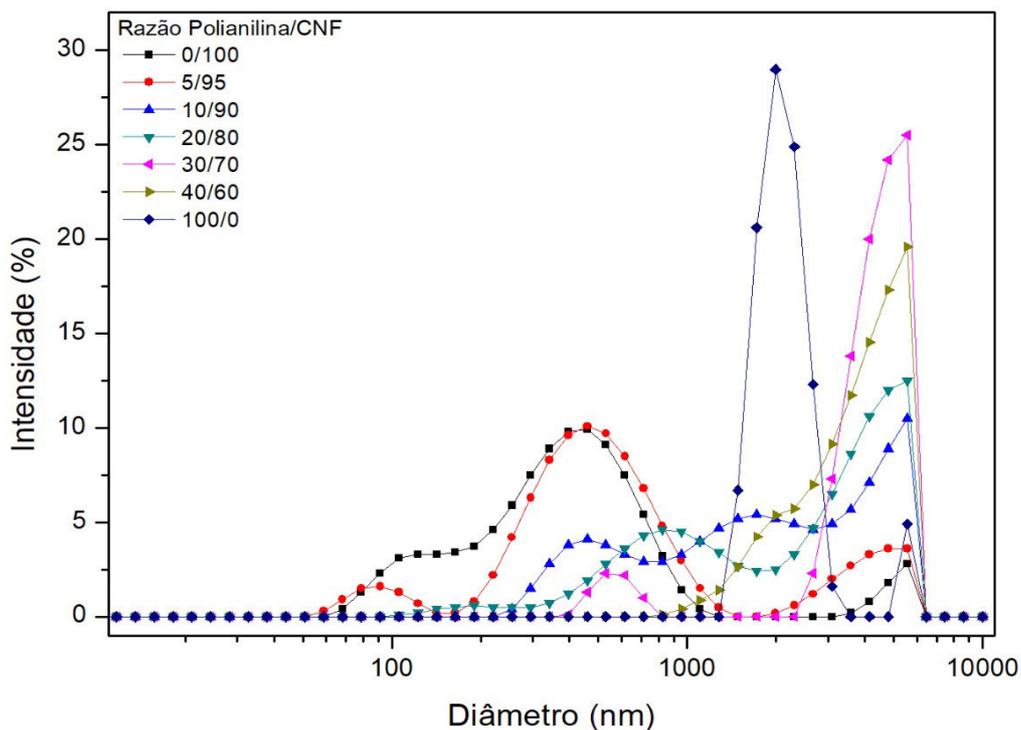


Figura 12– Distribuição do tamanho de partícula das amostras de PANi e CNF e em diferentes composições.

5.4. Potencial Zeta

Os valores do potencial zeta (ζ) estão apresentados na Figura 13. Nota-se que na amostra de polianilina pura (PAni100/0) o potencial é positivo igual a 23mV em pH extremamente ácido e 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).

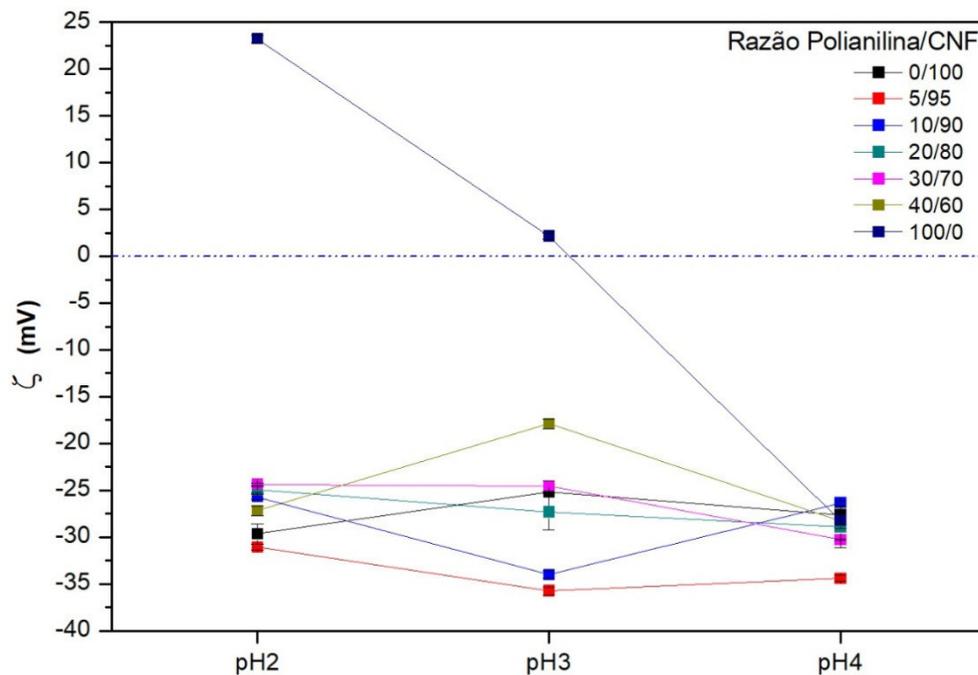


Figura 13– Potencial Zeta da PAni em função das CNF e em função do pH.

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 módulo aproximadamente 30mV. Um valor esperado, uma vez que há a presença de cargas negativas resultantes grupos sulfatos (SO_4^-) provenientes da hidrólise

ácida e os derivados de celulose são conhecidos por sua boa estabilidade em meio aquoso(HOENGet *al.*, 2016; SILVA e.D'ALMEIDA, 2009).

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, corroborandocom resultados da literatura (MEDEIROS *et al.*, 2003).

Essa variação considerável nos valores de potencial zeta com alta concentração de polianilina carrega duas interpretações importantes sobre o que acontece entra 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.

5.5. Espectrofotometria de Uv-visível

A Figura 14 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 (PAni/CNF^{5/95}). Porém, é comum a presença dessas bandas levemente separadas, o que ocorre nas demais amostras(STEJSKAL, KRATOCHVIL, e RADHAKRISHMAN, 1993).

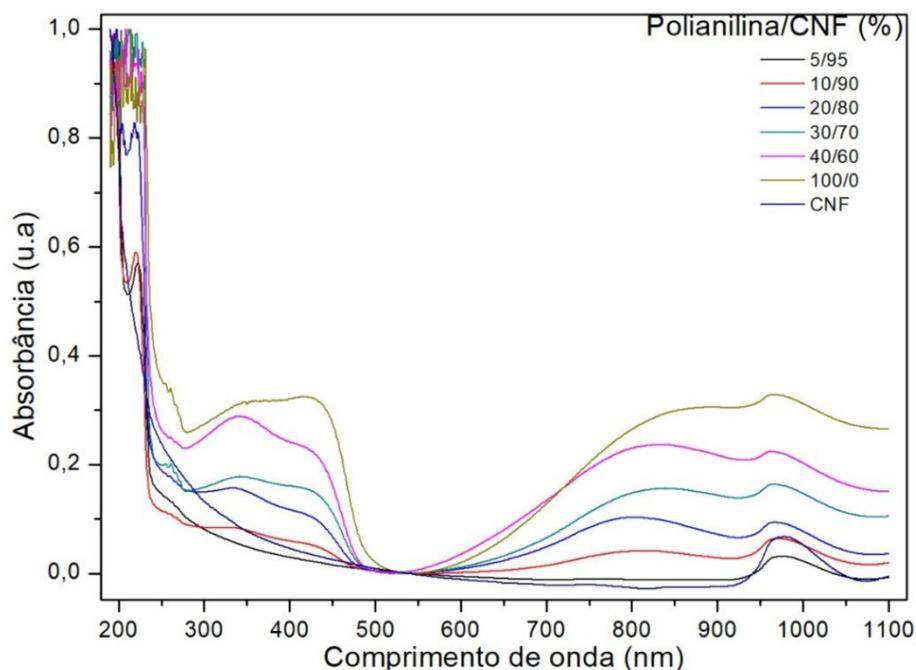


Figura 14– Espectro Uv-visível da Polianilina com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose.

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 polaron. 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 polarons). Uma vez que, o resultado de sistemas π - conjugados é responsável pelo fenômeno da condutividade elétrica, um deslocamento da absorção máxima de valores em torno de 760nm para valores próximos ao infravermelho indica que há um aumento nessas conjugações e consequentemente, na condutividade(CIRIC-MARANOVIC, 2013; STEJSKAL *et al.*, 1993).

Essas bandas podem ser encontradas no espectros referente a todas as amostras, com aumento gradual da intensidade, à medida que a razão de polianilina aumenta. Além disso, as bandas referentes às conjugações- π sofrem um deslocamento de 760nm 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,

consequentemente 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 1000 nm, já está muito próxima da região de infravermelho e não é mencionada na literatura quando refere-se aos espectros de Uv-vis.

5.6. Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro da amostra feita apenas com nanofibrilas apresenta picos característicos de sua estrutura, o pico amplo entre 3000 e 3700 cm^{-1} é atribuído para o estiramento O–H do hidrogênio ligado grupos de hidroxila (–OH). O de 1034 cm^{-1} referente ao estiramento na ligação C–H, provavelmente, ao grupamento metila da cadeia de celulose (SILVA *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2011).

Os picos em 1064 cm^{-1} e 898 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento do grupo C–O e a banda de vibrações de celulose do grupo C–H. O pico em 1166 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico do grupo C–O–C da celulose (SILVA *et al.*, 2012).

Outros grupos característicos da CNF aparecem em 1645 cm^{-1} devido à vibração do grupo O–H da água. A flexão de –CH₂ é vista em 1430-1319 cm^{-1} . Os constituintes da celulose (C–O, C–C e anel aromático) com relação a deformações por vibração dos grupos C–H, C–OH, C–CO e C–CH são referentes aos picos 1160 e 1110 cm^{-1} . A banda 1052 refere-se ao estiramento de C–O. Por fim, tem-se a banda 667 cm^{-1} que se trata da flexão do –OH (LU e DRZAL, 2010; DE ROSA *et al.*, 2010; HUQ *et al.*, 2012).

De acordo com Nget *al.* e Hanet *al.* as bandas 2850, 1600-1500 e 830 cm^{-1} estão relacionadas com a presença de lignina e a banda em 1740-1700 cm^{-1} relacionada com a presença de hemicelulose. O espectro mostra uma banda de absorção com intensidade em 2900-2800 cm^{-1} , que é atribuída as vibrações de alongamento C–H (C–H da ligação –CH₂) correspondente à lignina e ao estiramento simétrico e assimétrico do –CH da celulose, mas a banda correspondente à hemicelulose em 1735 cm^{-1} não é visível no espectro (NG *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2013).

As bandas características da PANi pura apresentam picos a 807 cm^{-1} , correspondentes às vibrações C–H do anel benzenóide, e a 1120 cm^{-1} atribuído à formação do polaron, que pode ser interpretado como a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos, $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{N}^+\text{H}$ (onde Q refere-se ao anel quinóide) (HATCHETT *et al.*, 1999; FAEZ *et al.*, 2000).

Foram observados os picos em 1297 cm^{-1} devido ao estiramento da banda C–N. Em torno de 1480 e 1582 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). A polianilina no estado dopado é formada por cátions radicais de poli (semi-quinona) ou 1:1 benzeno-quinóide que originam uma banda de condução polarônica no meio da banda de energia proibida, essa banda polarônica é responsável pela alta condutividade da polianilina (MEDEIROS *et al.*, 2012).

De acordo com a literatura a intensidade das bandas referentes a aproximadamente 1582 e 1485 cm^{-1} corroboram com a hipótese de 50% de unidades quinóides e 50% de unidades benzenóides, são características da PANi oxidada na forma de sal de esmeraldina. A banda observada em 3410 cm^{-1} é atribuída ao grupo imino N– H^{2+} devido a protonação da PANi e 2913 ao grupo N–H (CAMPOS *et al.*, 1999; MO *et al.*, 2009; MULLER *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2012; LUONG *et al.*, 2013; JAMADADE *et al.*, 2010).

Nos espectros das amostras PANi/CNF, no entanto, a situação mudou. Notadamente, todos os picos característicos da PANi são deslocados para frequências mais baixas (Fig. 15). Isto pode ser atribuído para a quebra das ligações de hidrogênio entre a PANi e as macromoléculas da celulose (NGUYEN *et al.*, 2013).

Além disso, verificou-se que a intensidade dos picos característicos das amostras PANi/CNF é mais fraca comparado com o de CNF puro e PANi. 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; NGUYEN *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 polaron (1120 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.

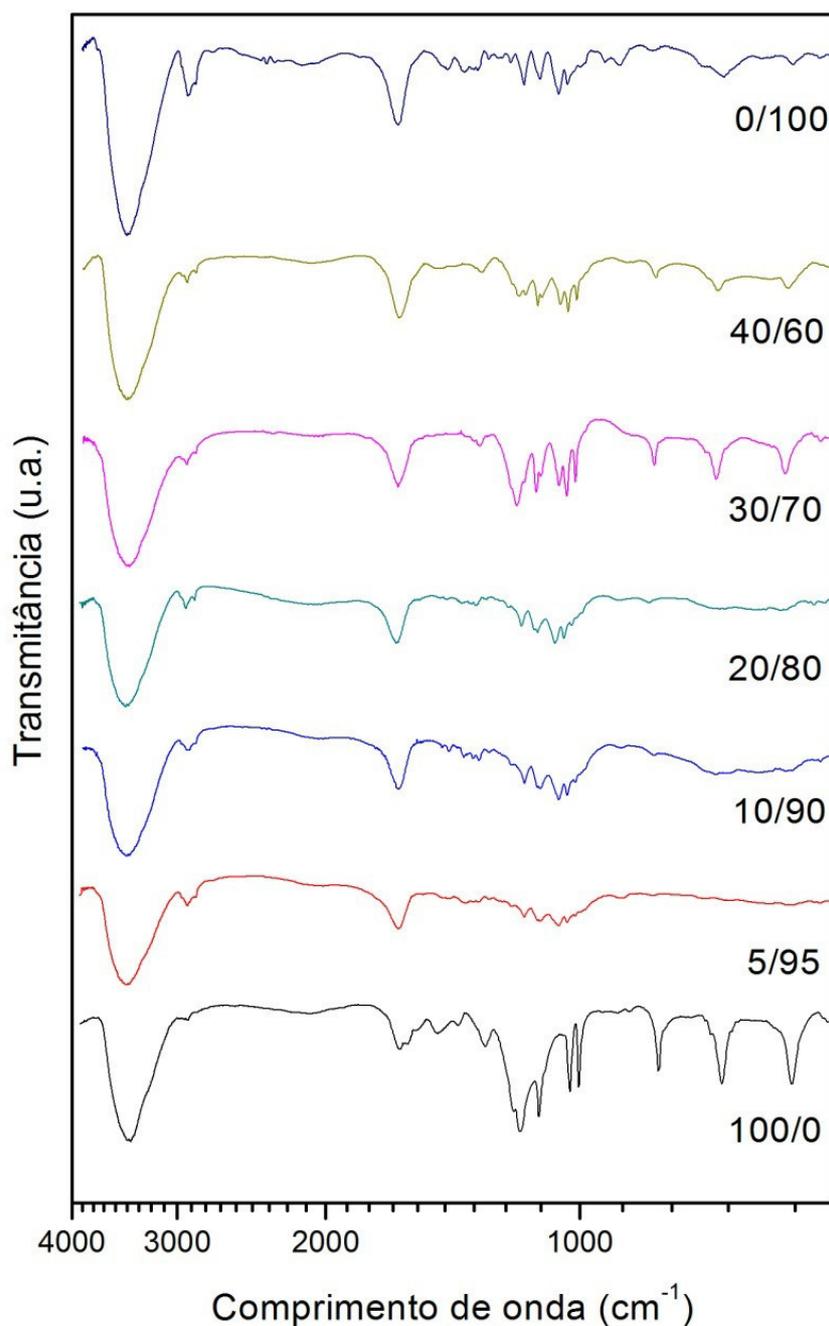


Figura 15 – Espectros de FTIR da PAni pura^{100/0}, PAni/CNF^{5/95}, PAni/CNF^{10/90}, PAni/CNF^{20/80}, PAni/CNF^{30/70}, PAni/CNF^{40/60} e CNF^{0/100}.

A relação entre os picos 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 e como pôde ser analisado (Fig. 16), a banda responsável pela condutividade da PANi é mais pronunciada quando se tem maior concentração do polímero.

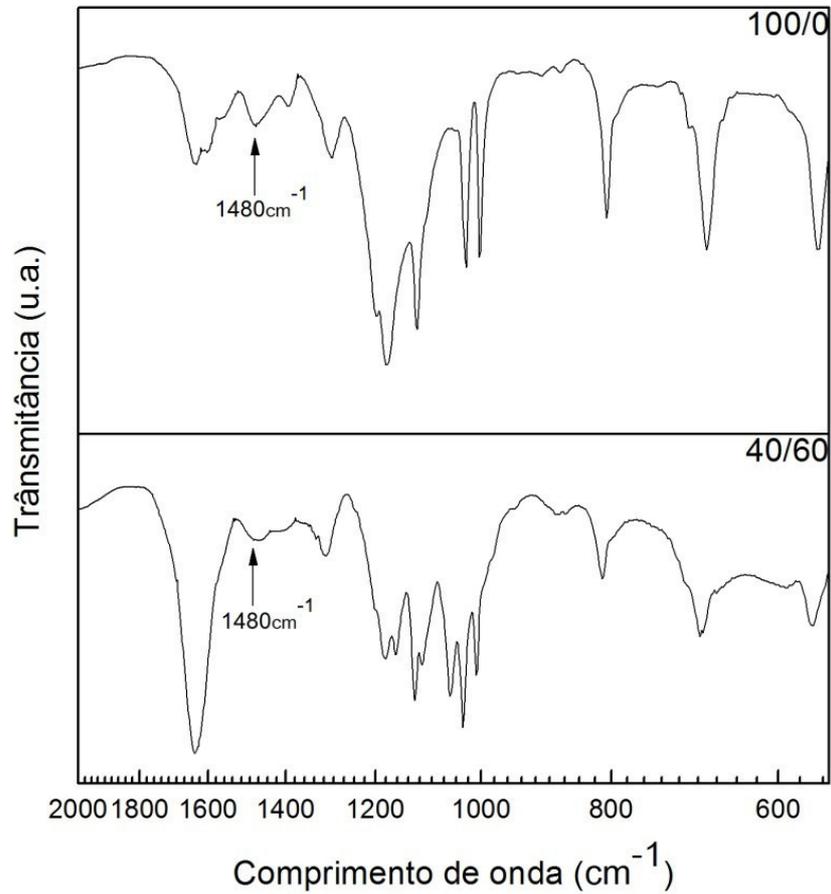


Figura 16 – Espectros de FTIR da PANi pura e da PANi/CNF^{40/60}.

Abaixo se encontra uma tabela que resume as atribuições de bandas de absorção no infravermelho para a polianilina e as nanofibrilas de celulose.

Tabela 3– Atribuições para as bandas de absorção no infravermelho para a polianilina e as nanofibrilas de celulose.

PAni		CNF	
Frequências (cm ⁻¹)	Bandas de Absorção	Frequências (cm ⁻¹)	Bandasde Absorção
3410	alongamento N–H ²⁺	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 ₂
1297	estiramento C–N	1166	estiramento simétrico C–O–C
1120	formação H ⁺ N=Q=N ⁺ H	1110	vibrações C–H, C– 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

6. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar a polianilina pura e os nanocompósitos PANi/CNF com diferentes composições e acompanhar a polimerização através das medidas de potencial do circuito aberto. O tempo de polimerização é menor quando a quantidade de monômero de anilina é relativamente maior, pois a probabilidade de ocorrência dos passos necessários para a polimerização (indução+propagação) é maior.

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, o que leva ao aumento de estruturas com tamanhos na ordem de micrometros.

O potencial zeta é um excelente indicador da estabilidade de suspensões, e valores acima de 30 mV em módulo indicam uma moderada estabilidade. Notou-se que a polianilina por si só, em pH ácido possui valores abaixo dos considerados moderados. Em pH 3 observou-se que as amostras com menor quantidade de PANi tendeu a valores maiores em módulo e a amostra com maiores quantidades de PANi no mesmo pH apresentou um valor de potencial ~ 17 mV que é bem próximo a um valor limite para aglomeração. Em pH 4 a mudança no sinal do valor obtido indica o aumento de cargas negativas e conseqüentemente a desdopagem da PANi.

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.

De acordo com os espectros de FTIR, a intensidade das bandas referentes a aproximadamente 1582 e 1485 cm^{-1} corroboraram com a hipótese de 50% de unidades quinóides e 50% de unidades benzenóides, são características da PANi oxidada na forma de sal de esmeraldina. A relação entre os picos de absorção em ~ 1582 cm^{-1} e ~ 1480 cm^{-1} foi utilizado para comparar a eficiência de dopagem entre a PANi e o CNF e foi analisado que a banda responsável pela condutividade da PANi é mais pronunciada quando se tem maior concentração do polímero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALYAEVA, V. V. VERSHININ N. N. SHULGA, Y. M. EFIMOV O. N. The Composites of Polyaniline with Multiwall Carbon Nanotubes: Preparation, Electrochemical Properties, and Conductivity. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 45, 1266-1275, 2009.

ALILA B. I., VILAR M. R., MUTJÉ P., BOUFI S. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*. 41:250-259, 2013.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, n. 1, p. 75-82, 1998.

ARBATAN, T. ZHANG, L. FANG, X.-Y. SHEN, W. Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. *Chemical Engineering Journal*, n. 2010, 74-79, 2012.

AWUZIE, C. I. *Conducting Polymers*. Science Direct, Anambra State, Nigeria, 5721-5726, 2017.

BERTON, A.N.B. *Eletropolimerização de O-Aminofenol e Caracterização dos Filmes Formados*. Tese de doutorado, Curitiba, PR, Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2005.

BO, G. FU, Q. LINCHAO, S. CHANGZHOU, Y. XIAOGANG, Z. Preparation and Electrochemical Properties of Polyaniline Doped with Benzenesulfonic Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 2311-2318, 2010.

BRÉDAS, J.L., STREET G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymer. *Accounts of chemical research*. v 18, p. 309-315, 1987.

CAMPOS, T. L. A.; KERSTING, D. F.; FERREIRA, C. A. Chemical synthesis of polyaniline using sulphanic acid as dopant agent into the reactional medium. *Surface and Coatings Technology*, n. 122, p. 3-5, 1999.

- CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros* 3ª Edição. Editora Artliber, 2013.
- CASADO, U. M. ARANGUREN, M. I. MARCOVICH, N. E. Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers. *Ultrasonics Sonochemistry*, n. 21, 1641-1648, 2014.
- CIRIC-MARJANOVIC, G. "Recent Advances in Polyaniline Research: Polymerization Mechanisms, Structural Aspects, Properties and Applications." *Synthetic Metals* 177(3): 1-47, 2013.
- FAEZ, R. *Blendas de EPDM e Polianilina preparadas por mistura mecânica: Obtenção de um elastômero condutor. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.*
- FAEZ, R. *et al.* Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 12, n. 11,13-18, 2000.
- FAVIER, V., H. CHANZZY, and J. Y. CAVAILLÉ. "Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers." *Macromolecules* 28(18):6365-6367, 1995.
- FU, J. *et al.* Fabrication of polyaniline/carboxymethyl cellulose/cellulose nanofibrous mats and their biosensing application. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 349, p. 35-42, Sept. 2015.
- GENG Y., JI L., ZAICHENG S., XIABIN J., and FOSONG W. "Polymerization of Aniline in an Aqueous System Containing Organic Solvents." *Synthetic Metals* 96:1-6, 1998.
- GOSPODINOVA, N. and L. TERLEMEZYAN. "Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline." *Progress in Polymer Science* 23(8):1443-84, 1998a
- GOSPODINOVA, N. and L. TERLEMEZYAN. "Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline." *Progress in Polymer Science* 23(8):1443-84, 1998b.
- HAN, J.; ZHOU, C.; WU, Y.; LIU, F.; WU, Q. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge. *Biomacromolecules*, n. 14, p. 1529-

1540, 2013.

HATCHETT, D. W. JOSOWICZ, M. and JANATA, J. "Acid doping of poly aniline: spectroscopic and electrochemical studies," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n. 50, p. 10992-10998, 1999.

HEEGER, A. J., ALAN G. MACDIARMID, and H. SHIRAKKAWA. "The Nobel Prize in Chemistry: Conductive Polymers." Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences 1-16, 2000.

HOENG, F., AURORE D., and JULIEN B. "Use of Nanocellulose in Printed Electronics: A Review." *Nanoscale* 8(27): 13131-11154, 2016.

HORNG, Y. Y.; LU, Y. C.; HSU, Y. K.; CHEN, C. C.; CHEN, L. C.; CHEN, K. H. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance, *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 4418-4422, 2010.

HU, W. *et al.* Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 115, n. 26, p. 8453-8457, July 2011.

HUQ, T.; SALMIERI, S.; KHAN, R. A.; TIEN, C. L.; RIEDL, B.; FRASCHINI, C.; BOUCHARD, J.; URIBE-CALDERON, J.; KAMAL, M. R.; LACROIX, M. Nanocrystalline cellulose (CNW) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. *Carbohydrate Polymers*, n. 90, p. 1757-1763, 2012.

JAMADADE, V. S.; DHAWALE, D. S.; LOKHANDE, C. D. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synthetic Metals* 160, p. 955-960, 2010.

KELLY, F. M.; JOHNSTON, J. H.; BORRMANN, T.; RICHARDSON, M. J. Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Fibres of Cellulose. *European Journal Inorganic Chemistry*, p. 5571-5577, 2007.

KONG, L. LU, X. ZHANG, W. MACDIARMID, A. G. Facile Synthesis of Multifunctional Multiwalled Carbon Nanotubes/Fe₃O₄ Nanoparticles/Polyaniline. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, 628-632, 2008.

KUMAR, D.; SHARMA, R. C. Advances in conductive polymers. Eur. Polym. J. vol. 34, n. 8, 1053-1060, 1998.

LIRA-CANTU, M. GOMEZ, R. P. The Polyaniline–V₂O₅ System: Improvement as Insertion Electrode in Lithium Batteries. International Journal of Inorganic Materials, v. 1, n. 1,111-116, 1999.

LIU, D. Y. SUI, G. X. BHATTACHARYYA, D. Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. Composites Science and Technology, n. 99, 31-36, 2014.

LOU, H. HAN, W. WANG, X. Numerical study on the solution blowing annular jet and its correlation with fiber morphology. IndEngChem Res 53:2830-2838, 2014.

LOWRY, G. V. *et al.* “Guidance to Improve the Scientific Value of Zeta-Potential Measurements in nanoEHS.” *Environmental Science: Nano* 3(5):953-965, 2016.

LU, J.; DRZAL, L. T. Microfibrillated Cellulose/Cellulose Acetate Composites: Effect of Surface Treatment. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v. 48, p. 153-161, 2010.

LU, X.; WANJIN, Z.; CE W.; TEN-CHIN W., and YEN W. “One-Dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications.” *Progress in Polymer Science* 36(5):671-712, 2011.

LUONG, N. D.;KORHONEN, J. T.; SOININEN, A. J.; RUOKKOLAINEN, J.; JOHANSSON, L.-S.; SEPPALA, J. Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose. European Polymer Journal, n.49, p. 335-344, 2013.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *SyntheticMetals*, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 280-290, 1987.

MATTOSO, L. H. C.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1993.

MATTOSO, L. H. C., S. K. MANOHAR, A. G. MACDIARMID, and A. J. EPSTEIN. “Studies on the Chemical Syntheses and on the Characteristics of Polyaniline Derivatives.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 33(8):1227-

34, 1995.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. Química Nova, São Paulo, v. 19, n. 4, 388-399, 1996.

MATTOSO, L. H. C. *et al.*. “Electrically Conductive Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibrils and Polyaniline.” Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9(5):2917-22, 2009.

MEDEIROS, D. W. O. *et al.*. “Zeta Potential and Doping in Polyaniline Dispersions.” Materials Science 21(2):251-57, 2003.

MEDEIROS, E. S., LUIZ H. C. MATTOSO, RUBENS B-F, Delilah F. W., and William J. O. “Self-Assembled Films of Cellulose Nanofibrils and Poly (O - Ethoxyaniline).” 1265-72, 2008.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; Consolin-Filho N.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.2, p. 62-77, 2012.

MO, Z. L.; ZHAO, Z. L.; CHEN, H.; NIU, G. P.; SHI, H. F. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. Carbohydrate Polymers, n. 75, p. 660–664, 2009.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. Cellulose, v. 15, p. 149-159, 2008.

MULLER, F.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. R.; RODRIGUES, M. A. S. Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação. Polímeros, v. 21, n. 4, p. 259-264, 2011.

NECHYPORCHUK, OLEKSANDR, MOHAMED N. B., and JULIEN B. “Production of Cellulose Nanofibrils : A Review of Recent Advances.” Industrial Crops & Products 93: 2-25, 2016.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. Industrial Crops and Products, v. 42, p. 480-488, 2013.

NG, H-M.; SIN, L. T.; TEE, T.-T.; BEE, S.-T.; HUI, D.; LOW, RAHMAT A. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B*, n. 75, p. 176-200, 2015.

NGUYEN D. L.; JUUSO T. K.; ANTTI J. S.; JANNE R.; Leena-Sisko J.; JUKKA S.; Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose. *Macromolecular Nanotechnology. European Polymer Journal* v. 49, p. 335-344, 2013.

OLIVEIRA, M. M. ZANCHET, D. UGARTE, D. ZARBIN, A. J. G. Synthesis and Characterization of Silver nanoparticles/Polyaniline nanocomposites. *Progress in Colloid and Polymer Science*, v. 128, 126-130, 2004.

OLIVEIRA, M. M. CASTRO, E. G. CANESTRARO, C. D. ZANCHET, D. UGARTE, D. ROMAN, L. S. ZARBIN, A. J. G. A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles Polyaniline Structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, 1706-1709, 2006.

PADILHA R. M. A. Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2011.

PANDEY, J. K.; TAKAGI, H.; NAKAGAITO, A. N.; SAINI, D.; AHN, S.-H. An overview on the cellulose based conducting composites. *Composites: Part B*, n. 43, p. 2822-2826, 2012.

ROMAN, M., WINTER, W.T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* v. 5, p. 1671-1677, 2004.

RIDDICK, T. M. "Control of Colloid Stability through Zeta Potential." *Blood* 10(1), 1968.

RIETH, M. *Nano-Engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-Design*. World Scientific, 2003.

ROMEU C. R-F. *Polímeros Condutores: Descobertas e Aplicações*. Química Nova na Escola, São Paulo, n. 12, 2000.

ROSA, I. M.; KENN, J. M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites. *Composites Science and Technology*, n. 70, p. 116-122, 2010.

SALVATIERRA, R. V. OLIVEIRA, M. M. ZARBIN A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films, *Chemistry of Materials*, v. 22, 5222-5234, 2010.

SHI, X. *et al.* Highly specific capacitance materials constructed via *in situ* synthesis of polyaniline in a cellulose matrix for supercapacitors. *Cellulose*, Bucharest, v. 21, n. 4, 2337-2347, 2014.

SHULGA, Y. M.; BASKAKOV, S. A.; ABALYAEVA, V. V.; EFIMOV, O. N.; SHULGA, N. Y.; MICHTCHEKOV, A.; LARTUNDO-ROJAS, L.; MORENO-R, L.A.; CABAÑAS-MORENO, J.G.; VASILETS, V.N. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets. *Journal of Power Sources*, v. 224, p. 195-201, 2013.

SILVA D. J. and D'ALMEIDA M. L. O. "Nanocristais de Celulose." *O Papel (Brazil)* 70:34-52, 2009.

SILVA, M. J. *et al.* Conductive nanocomposites based on cellulose nanofibrils coated with polyaniline-DBSA via *In situ* polymerization. *Macromolecular Symposia, Heidelberg*, v. 319, n. 1, p. 196-202, Sept. 2012.

SIQUEIRA G, BRAS J, DUFRESNE A. Cellulose whiskers versus Microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules* 10:425-432, 2009.

SOUSA, R. A. ARAÚJO, O. A. FREITAS, P. S. PAOLI, M. A. Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-piloto. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 6, 938-942, 2003.

STEJSKAL, J., P. KRATOCHVÍL, and RADHAKRISHNAN N. "Polyaniline Dispersions 2. UV-Vis Absorption Spectra." *Synthetic Metals* 61(3):225-231, 1993.

- STEJSKAL, JAROSLAV, MIROLASVA T., IRINA S. "Flame-Retardant Effect of Polyaniline Coating Deposited on Cellulose Fibers." *Journal of Applied Polymer Science* 98(6):2347-2354, 2005.
- TECKTRENDS; Conductive Polymers; Paris, 1988.
- WALLACE, GORDON G., PETER R. TEASDALE, GEOFFREY M. SPINKS, and LEON A. P. K-M. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*. CRC press, 2002.
- WAN, MEIXIANG. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. Springer Science & Business Media, 2009.
- WANG, N. DING, E. CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polym (Guildf)* 48: 3486-3493, 2007.
- WANG, H. ZHU, E. YANG, J. ZHOU, P. SUN, D. TANG, W. Bacterial Cellulose Nanofiber-Supported Polyaniline nanocomposites with Flake-Shaped Morphology as Supercapacitor Electrodes.
- WU, X. *et al.* Biotemplate synthesis of polyaniline cellulose nanowhiskers/natural rubber nanocomposites with 3D hierarchical multiscale structure and improved electrical conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Washington, v. 6, n. 23, 21078-21085, Dec. 2014.
- YANG, C. LI, D. Flexible and Foldable Supercapacitor Electrodes From the Porous 3D Network of Cellulose Nanofibers, Carbon Nanotubes and Polyaniline. *Materials Letters*, Amsterdam, v. 155, 78-81, Sept. 2015.
- ZENG, X. *et al.* Flexible dielectric papers based on biodegradable cellulose nanofibers and carbon nanotubes for dielectric energy storage. *Journal of Materials Chemistry C*, London, v. 4, n. 25, 6037-6044, 2016.
- ZHANG, YIMING, LINDA Z., BRADLEY P. LADEWIG, and MULCAHY D. "Synthesis and Characterisation of Superhydrophilic Conductive Heterogeneous PANI/PVDF Anion-Exchange Membranes." *Desalination* 362:59-67, 2015.

ZHENG, Y.; WANG, W.; HUANG, D.; WANG, A. Kapok fiber oriented-polyaniline nanofibers for efficient Cr(VI) removal. *ChemicalEngineeringJournal*, n. 191, p. 154-161, 2012.