



**LUIZ EDUARDO SILVA**

**Modificação de nanofibrilas de celulose com polianilina para utilização em eletrônicos flexíveis visando à melhoria de suas propriedades elétricas**

**LAVRAS – MG  
2016**

**LUIZ EDUARDO SILVA**

**Modificação de nanofibrilas de celulose com polianilina para utilização em eletrônicos flexíveis visando à melhoria de suas propriedades elétricas**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira para obtenção do título de Mestre.

Orientador:

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Coorientadores:

Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Dr. Daniel Souza Corrêa

**LAVRAS - MG**

**2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Silva, Luiz Eduardo.

Modificação de nanofibrilas de celulose com polianilina para  
utilização em eletrônicos flexíveis visando a melhoria de suas  
propriedades elétricas / Luiz Eduardo Silva. – Lavras : UFLA, 2016.

51 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de  
Lavras, 2016.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Bibliografia.

1. constante dielétrica. 2. filmes finos de celulose. 3. ácido  
clorídrico. 4. ácido cítrico. I. Universidade Federal de Lavras. II.  
Título.

**LUIZ EDUARDO SILVA**

**Modificação de nanofibrilas de celulose com polianilina para utilização em eletrônicos flexíveis visando à melhoria de suas propriedades elétricas**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 12 de setembro de 2016.

Dr. Júlio César Ugucioni

Dra. Vássia Carvalho Soares

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

**LAVRAS - MG**

**2016**

## **AGRADECIMENTOS**

Neste percurso, muitos são os agradecimentos. Agradeço à minha família pelo suporte em todos esses anos. À minha mãe Maria, pai José por me ensinar e tolerar por todos esses anos, às irmãs Beth e Déia, com as quais posso contar para o que for preciso e a meu companheiro e parceiro para todas as horas, Vlad, sem o qual o presente trabalho não teria sido possível.

Aos meus queridos companheiros de sofrimento da CTM, agradeço pela parceria nesses anos de mestrado. Todos fizeram parte deste trabalho de alguma forma. Minha turma, em especial, que me enche de orgulho, a cada passo dado, meu muitíssimo obrigado!

Aos meus amigos da Nanotec e redondezas, não tenho palavras para descrever como foram essenciais em minha vida acadêmica. Foram os mais sábios em horas cruciais. Ajudaram-me em momentos de desânimo e me fizeram rir, e muito, quando a carga pareceu apertar. A vocês, meu grande abraço e agradecimento.

Aos meus grandes amigos de Lavras, não há páginas suficientes que me façam agradecer cada um. Todos que me aguentaram, por quase 10 incríveis anos, sabem o quão especial se tornaram para mim.

Por último, mas definitivamente o mais importante, este trabalho é literalmente em razão do meu incrível e incansável comitê de orientação. Para mim, foi uma experiência única ter recebido os ensinamentos de cada um. Daniel, Juliano e Gustavo, a vocês, o meu maior e mais sincero obrigado!

## RESUMO

Nas últimas décadas, o uso de produtos biodegradáveis em produtos eletrônicos tem sido extensamente estudado. A celulose é um polímero degradável isolante com alto potencial pelo seu caráter dielétrico. A polianilina (PANI) é um polímero que possui características resistivas e capacitivas quando dopada. O objetivo deste estudo foi a fabricação de filmes nanofibrilas de celulose modificada com PANI, por meio de polimerização *in situ*, para o uso como material dielétrico. Como fonte de celulose, foi utilizada fibra de polpa comercial com comprimento médio de  $0,81 \pm 0,01$  mm e diâmetro médio de  $15,9 \pm 0,3$   $\mu$ m. A composição total da polpa foi de 86,3 % de celulose, 12,9 % de hemiceluloses e 0,8 % de extrativos e cinzas. As nanofibrilas foram obtidas por desfibrilação mecânica com rotação de 1500 rpm e amperagem entre 4 e 6 A. Para a polimerização, foram utilizados ácidos cítrico e clorídrico, com a concentração de ambos os ácidos em 0,1 M; 0,5 M; 1,0 M e 2,0 M. A solução obtida foi filtrada e seca com prensagem por placas em estufa a 50°C por 24 h. Os filmes obtidos possuíram morfologia homogênea sem que houvesse a separação de fase entre a celulose e a PANI. Os filmes com maior concentração dos ácidos eram de um caráter hidrofílico superior aos demais, evidenciado pelas bandas de maior frequência dos espectros de FTIR. Não houve diferenças quanto à cor entre os filmes de nanofibrilas e PANI. Os filmes dopados com HCl 1,0 e 2,0 M apresentaram valores superiores de capacitância e constante dielétrica devido a melhor dopagem da polianilina, maior densidade e umidade presente nos filmes em condições ambiente. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi inconclusiva devido a uma adesão inadequada dos filmes. Os circuitos equivalentes derivados da técnica de EIS mostraram diminuição da resistência do filme ( $R_s$ ) e da transferência de carga ( $R_{ct}$ ) o que auxiliou o comportamento capacitivo dos filmes. Portanto, em virtude de seus maiores valores de constante dielétrica e resposta mediante umidade, os filmes dopados com ácido clorídrico, em maiores concentrações, foram os mais aptos à utilização em eletrônicos.

## ABSTRACT

In recent decades, biodegradable products have been extensively considered in electronics. Cellulose is an insulating biodegradable polymer with high potential due to its dielectric character. Doped polyaniline (PANI) is a highly studied material that has resistive and capacitive properties. The present work proposes the fabrication of dielectric films with cellulose nanofibrils modified with PANI through *in situ* polymerization. As cellulose source, it was used commercial pulp fiber with  $0.81 \pm 0.01$  mm length and  $15.9 \pm 0.3$   $\mu\text{m}$  diameter. The fiber chemical content was 86.3 % cellulose, 12.9 % hemicelluloses and 0.8 % extractives and ashes. Cellulose nanofibrils were obtained by mechanical shear with 1500 rpm and amperage between 4 and 6 A. Citric acid and chloric acid with concentration 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M and 2.0 M were used in the polymerization process. The solution was filtered then dried with pressured plates at  $50^\circ\text{C}$  for 24 hours. The films had homogenous morphology without cellulose and PANI with no phase separation. The films with higher acid concentration had a superior hydrophilic character then others, showed by high frequencies bands in FTIR spectra. There were no significant color differences between cellulose and PANI films. Films with PANI doped with HCl 1.0 M and 2.0 M had higher capacitance values and dielectric constant due to a better doping of PANI, higher film density and higher water content in films in environmental conditions. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were not conclusive due to a poor film deposition on substrate. The equivalent circuits provided by EIS had shown a decreasing in substrate ( $R_s$ ) and charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) which contributed to the films capacitive behavior. Therefore, films with PANI doped with HCl in higher concentrations were the best suited for electronics regarding its higher dielectric constant and humidity response.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: Estados de oxidação da PANI. Adaptado de padilha (2011).  
a) Fórmula geral para a polianilina. b) Forma completamente reduzida – leucoesmeraldina. c) Forma completamente oxidada – pernigranilina. d) forma mista – esmeraldina. .... 8
- FIGURA 2: Transformação da poliesmeraldina após 50% de protonação (Stafström et al., 1987 apud Romanova et al., 2011). a) Base esmeraldina. b) Bipólarons; c) Formação de pólarons no sal de esmeraldina. d) Separação dos pólarons, que resulta na formação da rede polarônica. .... 9
- FIGURA 3: Medidas de capacitância pelo método de placas paralelas. .... 21
- FIGURA 4: Tempo gasto por cada passagem pelo desfibrilador mecânico. .... 25
- FIGURA 5: Espectros de FTIR dos filmes de nanofibrilas e PANI. Os espectros na parte superior e inferior são feitos apenas de pani dopada com a maior (superior) e menor (inferior) concentração do respectivo ácido. .... 29
- FIGURA 6: Micrografia de filmes com PANI e NFC. a) Detalhe de desfibrilamento das fibras de celulose; b) Delaminação das fibras de celulose; c) Fibra submetida apenas à desfibrilação mecânica; d) Fibra submetida à desfibrilação mecânica e adição de ácido clorídrico 2 M. .... 32
- FIGURA 7: Micrografias de MEV – FEG dos filmes com diferentes densidades e, em detalhe, do corte transversal do filme. a) filme C3. b) Filme H1. c) Filme H2. .... 33
- FIGURA 8: Análise visual dos filmes produzidos com NFC e PANI. Os filmes com legenda CA se referem ao dopante ácido cítrico e NFC ao filme apenas com nanofibrilas de celulose. .... 37



FIGURA 9: Plotagem Nyquist dos resultados. a) Filmes controle e os filmes dopados com ácido cítrico; b) Filmes controle e filmes dopados com HCl.....41

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Variação na concentração das soluções dopantes.....	17
TABELA 2: Diferenciação dos filmes conforme nomenclatura referente ao seu conteúdo. ....	18
TABELA 3: Resultado das medições de espessura e cálculo da densidade aparente de filmes de NFC e PANI. Valores seguidos pela mesma letra não se diferenciam a 5% de significância.....	27
TABELA 4: Resultado da análise de espectrometria de cor e cálculo da diferença total de cor. Valores seguidos pela mesma letra não se diferenciam a 5% de significância.....	35
TABELA 5: Valores de capacitância e constante dielétrica para os filmes testados. ....	38
TABELA 6: Dados absolutos obtidos do circuito equivalente dos filmes.	42

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos.....	2
1.1.1	Geral.....	2
1.1.2	Específicos.....	2
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
2.1	Fibras vegetais e nanofibrilas de celulose.....	3
2.2	Celulose em eletrônicos orgânicos flexíveis.....	4
2.3	Celulose como suporte em filmes eletrônicos.....	6
2.4	Polianilina e sua polimerização .....	7
2.5	Agentes dopantes: ácido clorídrico e ácido cítrico .....	10
2.6	Propriedades elétricas em filmes com celulose.....	12
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>15</b>
3.1	Materiais .....	15
3.2	Obtenção de celulose microfibrilada por desfibrilação mecânica .....	15
3.3	Preparação dos reagentes .....	16
3.3.1	Anilina e persulfato de amônia .....	16
3.3.2	Soluções de dopantes .....	16
3.4	Produção dos filmes.....	17
3.5	Caracterização dos filmes .....	18
3.5.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR - ATR).....	19
3.5.2	Análise morfológica.....	19
3.5.3	Densidade aparente e espessura .....	19
3.5.4	Espectrometria de cor .....	20

3.5.5	Capacitância por placas paralelas .....	21
3.5.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	23
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
4.1	Desfibrilação mecânica e produção dos filmes.....	25
4.1.1	Obtenção das nanofibrilas de celulose.....	25
4.1.2	Teor de sólidos.....	26
4.2	Densidade aparente e espessura .....	26
4.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR – ATR) .....	28
4.4	Morfologia dos filmes.....	30
4.5	Espectrometria de cor .....	34
4.6	Capacitância por placas paralelas .....	37
4.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	40
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>44</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O panorama de uso de polímeros condutivos nunca teve uma fase tão favorável como nos últimos anos. Até poucas décadas atrás, dava-se como certa a propriedade isolante de toda a classe de polímeros. Com a descoberta da possibilidade de dopagem e a escolha certa de polímeros, as possibilidades de uso se estenderam imensamente.

Diversos estudos, desde então, têm sido feitos procurando melhorar e otimizar as propriedades elétricas dessa classe de materiais. Estudos abrangem desde a manutenção das boas propriedades mecânicas, enquanto se promove a melhoria nas propriedades elétricas, até formas de transformação de polímeros em supercapacitores.

A dopagem é um processo que aumenta, consideravelmente, a condutividade elétrica. Para a dopagem em polímeros, eles precisam pertencer à classe dos polímeros conjugados e serem protonados com um ácido dopante. A escolha do dopante pode interferir, em diversas propriedades do filme produzido, inclusive, em sua capacidade condutiva.

O consórcio de produtos eletrônicos com biopolímeros possui um forte apelo ambiental. Além desse fato, 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.

Para a implementação de eletrônicos, à base de celulose na indústria, ainda, são demandados muitos estudos. Os dopantes usuais são ácidos muito fortes e corrosivos à celulose, o que pode dificultar a implementação dessas técnicas de polimerização em larga escala.

Desta forma, é de interesse deste trabalho avaliar o desempenho capacitivo de filmes produzidos com nanofibrilas de celulose modificada com polianilina e suas propriedades elétricas.

## **1.1 Objetivos**

### 1.1.1 Geral

O presente trabalho teve como objetivo analisar o uso do ácido cítrico e clorídrico como dopantes na polimerização *in situ* de polianilina sobre nanofibrilas de celulose.

### 1.1.2 Específicos

- a) Avaliar o impacto da modificação na morfologia dos filmes produzidos com diferentes concentrações de dopante.
- b) Analisar, por meio de técnicas de espectroscopia, a deposição de polianilina sobre as nanofibrilas de celulose.
- c) Avaliar o efeito dos diferentes teores de dopante na diferença na constante dielétrica dos filmes.
- d) Avaliar o efeito da diferença de umidade na constante dielétrica mediante.
- e) Comparar a resistência do substrato e a resistência ao transporte de carga dos filmes produzidos com ambos os dopantes.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir, será apresentado o referencial teórico necessário ao entendimento do estudo realizado.

### 2.1 Fibras vegetais e 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 (WU et al., 2014).

Dentre os componentes da fibra, o majoritário é a celulose. A celulose é 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  $\beta$ -(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 (YANG; LI, 2015; ZENG et al., 2016).

A fonte principal de nanofibrilas de celulose, utilizada em pesquisas com filmes finos, é proveniente de materiais lignocelulósicos, como fibras de eucalipto, proveniente de polpação comercial (MAO et al., 2015; RAABE et al., 2015), fibras de bambu (GUIMARÃES JÚNIOR et al., 2015), coco (MERLINI et al., 2014; SOUZA JÚNIOR et al., 2014), linho (LIU; SUI; BHATTACHARYYA, 2014) e algodão (LIU et al., 2014; SHI et al., 2014). Existem, porém, outras fontes de celulose que não diretamente provenientes de matrizes lignocelulósicas como a celulose bacteriana (MARINS et al., 2014; WANG et al., 2012) e celulose modificada, como o acetato de celulose (FU et al., 2015). Dentre as fontes supracitadas, os principais parâmetros que as diferem são o rendimento em celulose e a forma em que a celulose se encontra

disponível. Para o caso de celulose bacteriana, a mesma já é produzida em nanoescala formando fitas de nanofibrilas com alta capacidade de inchamento por água (IOELOVICH, 2008).

## **2.2 Celulose em eletrônicos orgânicos flexíveis**

Nos últimos tempos, a eletrônica baseada em elementos orgânicos tem ganhado espaço em razão, principalmente, ao seu apelo ambiental. Em alguns trabalhos, como o de Liu et al. (2014), a função da celulose é de suporte no eletrônico desenvolvido e destinada à produção de eletrônicos flexíveis, como chamado pelos autores, realizando a combinação de celulose de polpa de algodão com polianilina e obtendo resultados interessantes, variando parâmetros como tempo de reação, tipo de dopante e concentração do monômero. Obtiveram, por fim, um compósito com altas propriedades mecânicas e elétricas. Contudo, a celulose em si não contribuiu para a capacitância do material criado.

Polianilina e celulose são estudadas em virtude não somente da condutividade da PANI, mas também pelo caráter capacitivo de ambos. Shi et al. (2014) produziram um compósito, à base de celulose, PANI e nanotubos de carbono e obtiveram um material com características de supercapacitor. Essa característica, segundo os autores, pode ser alcançada pela alta porosidade dos filmes de celulose, associada aos caracteres condutivos da PANI e dos nanotubos de carbono, que permitiram uma melhor mobilidade iônica e transferência de carga, auxiliando o comportamento capacitivo do material.

Outros trabalhos utilizaram nanofibrilas de celulose, para estocagem de energia em combinação com nanotubos de carbono, por suas propriedades dielétricas (ZENG et al., 2016). Os autores obtiveram resultados satisfatórios de constante dielétrica, partindo de 15, para filmes apenas com nanofibrilas de celulose, para próximos de 3200 com a inserção de 4,5% de nanotubos de



carbono e propriedades mecânicas superiores a filmes produzidos apenas com nanofibrilas de celulose com aumento da tenacidade para as maiores concentrações de nanotubos de carbono.

Gaspar et al. (2014) produziram transistores de efeito de campo com celulose nanocristalina como componente ativo. Os autores denominaram a utilização final como para eletrônicos descartáveis e obtiveram resultados que conseguiram superar, como uso em transistores de efeito de campo, o vidro ou mesmo silício cristalino.

Outros autores também priorizaram o uso da celulose como componente ativo na eletrônica, como o caso de Pereira et al. (2014), que introduziram fibras celulósicas em transistores óxidos. Os autores obtiveram sucesso na fabricação, a baixas temperaturas, de transistores de efeito de campo e obtiveram excelentes propriedades elétricas e alta estabilidade perante dobra do material. Como o trabalho de Gaspar et al. (2014), o trabalho citado acima, também, projeta o uso da celulose, sendo melhor até do que substratos poliméricos ou o vidro.

Porém as propriedades elétricas da celulose podem variar de acordo com sua morfologia e composição química. Filmes de celulose com alta rugosidade podem gerar uma pobre ligação com outros componentes eletrônicos reduzindo a condutividade na interface (GASPAR et al., 2014). Em relação à sua composição química, a celulose possui rigidez dielétrica comparável a PVA polivalente, porém, em decorrência dos vários grupamentos hidroxila, em sua superfície, seu valor é uma ordem de magnitude menor (ZENG et al., 2016).

Contudo, para que haja um aumento significativo na capacitância da celulose, é necessário que íons livres, contidos em sua superfície, realizem a condução eletrônica (PEREIRA et al., 2014). Uma forma de acrescentar íons, na superfície das nanofibrilas, é aumentar a umidade do material, consequentemente, aumento de íon livres  $H^+$  e  $OH^-$  (LARSSON et al., 2009; PEREIRA et al., 2014).

### 2.3 Celulose como suporte em filmes eletrônicos

Compósitos com a utilização de fibras e nanofibrilas celulósicas são de grande interesse para reforço, como, por exemplo, em filmes de amido (RAABE et al., 2014, 2015) e filmes condutivos (LIU et al., 2014; LIU; SUI; BHATTACHARYYA, 2014; RUBLER; SAKAKIBARA; ROSENAU, 2011; SHI et al., 2014), justamente por ser um biopolímero com alta resistência à tração, promovendo ganho em resistência mecânica à matriz.

A abundância de grupamentos hidroxila e carboxila permitem à celulose uma alta capacidade de aderência por outros compostos. É sugerido por trabalhos anteriores que a forma de ligação entre um polímero condutor e a celulose é feita por ligações de hidrogênio (DING et al., 2010) o que é favorecida pelos grupamentos com hidrogênio em sua composição. Esses radicais são, também, facilmente, ligados à água, tornando a celulose altamente higroscópica. Como em alguns usos a alta higroscopicidade da celulose pode não ser desejada, alguns trabalhos optam pela redução dessa capacidade adsortiva de água, como foi o caso de Raabe et al. (2015).

A grande quantidade de grupamentos, na superfície da celulose, permite não somente uma forte ligação com outros compostos, mas também uma uniformidade de recobrimento, quando se trabalha com interação de polímero de cadeia longa recobrando a celulose (HE et al., 2015; HU et al., 2011; LIU et al., 2014; MARINS et al., 2014; MERLINI et al., 2014; MULLER et al., 2012). A força de tração, ocorrida pelas ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila da celulose e outro polímero, favorece o recobrimento da celulose em vez de formação de agregados dispersos deste polímero (HU et al., 2011; LIU et al., 2014).

Trabalhando-se com fibras de celulose em nanoescala, além de uma maior abundância de grupamentos disponíveis em consequência da sua alta área superficial, o entrelaçamento das diversas fibrilas auxilia na melhora das propriedades mecânicas de reforço em filmes (PÄÄKKÖ et al., 2007). Esta alta área superficial se dá pelo grande aumento da razão de aspecto da fibra para a nanofibrila, como é mostrado no trabalho de Gaspar et al. (2014). Desta forma, nanofibrilas de celulose se tornam um material interessante, para se utilizar em compósitos como agente de reforço, ou polímero suporte em novos materiais.

#### **2.4 Polianilina e sua polimerização**

A polianilina (PANI) é um polímero produzido pela polimerização de seu monômero, a anilina, pelo processo de adição. Polimerização por adição, também, chamada de polimerização por reação em cadeia, é um processo em que um monômero por vez é adicionado à cadeia polimérica, formando polímeros lineares (CALLISTER JUNIOR; HETHWISCH, 2013). A anilina possui a fórmula química  $C_6H_5NH_2$ , sendo composta por um anel benzênico ligado a um grupamento amina e, quando forma polímero, pode possuir anéis carbônicos de caráter aromático ou quinona (PADILHA, 2011).

A polianilina é um polímero conjugado (que possui ligações simples, apenas  $\sigma$  e ligações duplas, ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , alternadas) que pode se apresentar, em diversas formas, em relação a seu estado de oxidação (YOON; YOON; KIM, 2011). Sua cadeia pode ser composta de uma parte reduzida, oxidada ou mesmo ambas (Figura 1).

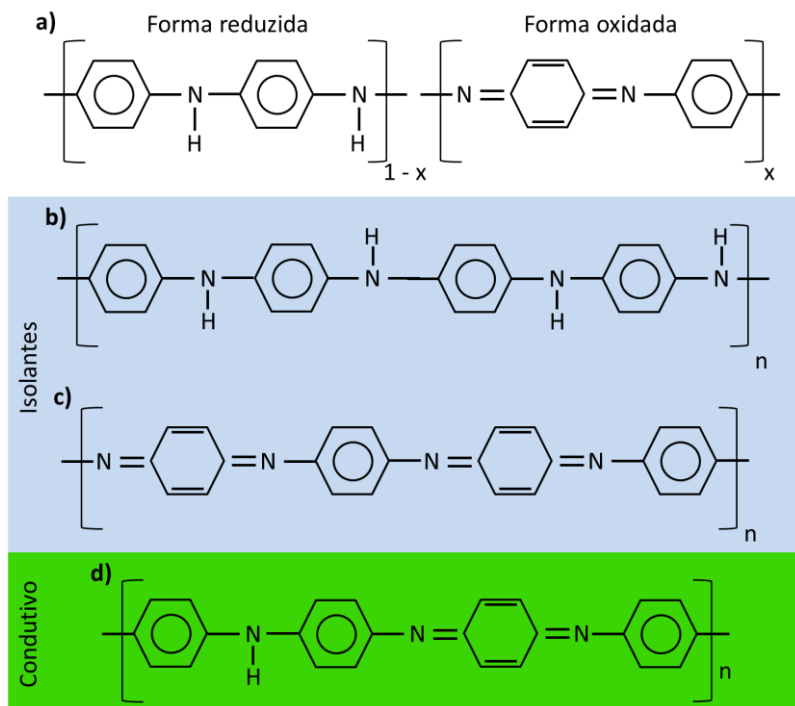


Figura 1: Estados de oxidação da PANI. Adaptado de Padilha (2011). a) Fórmula geral para a polianilina. b) Forma completamente reduzida – Leucoesmeraldina; c) Forma completamente oxidada – Pernigranilina; d) Forma mista – Esmeraldina.

Se considerarmos, na Figura 1 (a), o valor de “x” como 0, teremos um polímero totalmente reduzido, recebendo a denominação de base leucoesmeraldina. Porém, se o valor de “x” for igual a 1, o resultado será um composto completamente oxidado, com o nome base pernigranilina. Contudo, se tivermos o valor 0,5 para “x”, sua cadeia terá metade do composto reduzido e metade oxidado e, para essa forma, dá-se o nome de base esmeraldina. Enquanto as formas leucoesmeraldina e pernigranilina são comumente isolantes, a forma esmeraldina é encontrada, naturalmente, como condutiva (SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009).

Para que ocorra a condução elétrica, uma série de reações é necessária na estrutura da PANI (Figura 2). A base esmeraldina precisa ser protonada com

ácido, para oxidar sua cadeia, criando bipólarons. Depois ocorre reação redox interna separando os bipólarons em pólarons, também, chamados de radicais cátions (BOEVA; SERGEYEV, 2014). O pólaron, segundo terminologia química, é um íon radical (spin  $\frac{1}{2}$ ), associado a um estado eletrônico, localizado no gap de energia, região proibida de energia entre as bandas de valência e condução, com o nome de estado polarônico (BREDAS; STREET, 1985). Com pólarons criados, tem-se, agora, uma estrutura denominada de rede polarônica.

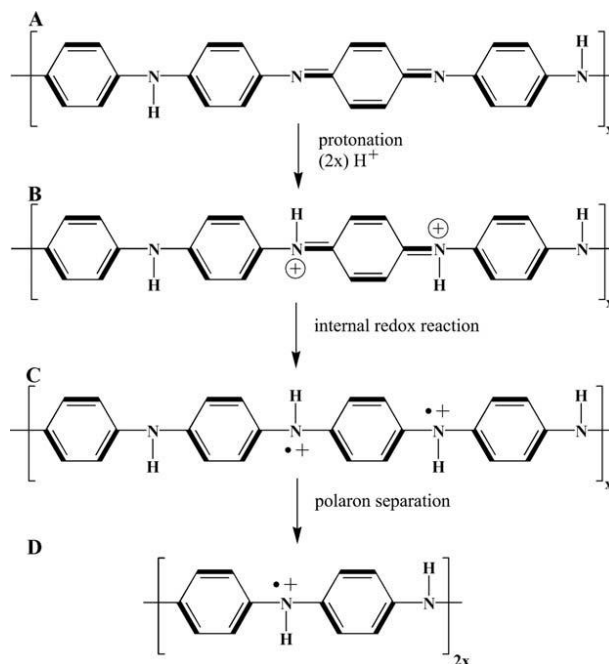


Figura 2: Transformação da poliesmeraldina após 50% de protonação (STAFSTRÖM et al., 1987 apud ROMANOVA et al., 2011). A) Base esmeraldina. B) Bipolarons; C) Formação de pólarons no sal de esmeraldina; e D) Separação dos pólarons, que resulta na formação da rede polarônica.

A técnica de polimerização química *in situ* é um método prático e fácil de deposição no substrato, uma vez que não requer requisito algum do suporte, como polaridade ou natureza metálica como é requerido pela polimerização eletroquímica (BHADRA et al., 2009; BOEVA; SERGEYEV, 2014).

Porém, além da anilina, seu precursor, para a polimerização das cadeias de polianilina condutiva, é necessário um agente oxidante, responsável pela oxidação das cadeias de polianilina e um dopante, encarregado da protonação das cadeias já oxidadas. Persulfato de amônio é tido como um oxidante com características de excelência, para a PANI, com alto grau de polimerização, sendo até 90% do monômero convertido em polímero (BOEVA; SERGEYEV, 2014). A escolha do dopante será discutida no item seguinte.

## **2.5 Agentes dopantes: ácido clorídrico e ácido cítrico**

As propriedades da PANI dopada, como solubilidade, cristalinidade e distância interplanar das cadeias de PANI dependem do tipo e tamanho do dopante utilizado (SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009). Desta forma, é importante se pensar na escolha do agente dopante que será empregado na polimerização da polianilina.

Diversos trabalhos utilizaram dopantes distintos para a polimerização da PANI e polímeros semelhantes. Os mais conhecidos são o ácido dodecilbenzeno sulfônico (SILVA et al., 2012; SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009), ácido  $\rho$ -tolueno sulfônico (DING et al., 2010; LI et al., 2010; SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009), mas o mais utilizado é o ácido clorídrico (HU et al., 2011; LIU et al., 2013, 2014; LIU; SUI; BHATTACHARYYA, 2014; LUONG et al., 2013; ROMANOVA et al., 2010).

Hu et al. (2011) investigaram a diferença entre dopantes na polimerização de polianilina e obtiveram condutividade elétrica para PANI dopada com ácido clorídrico (HCl) cinco vezes maior do que o segundo melhor dopante, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Os autores mencionam que o ocorrido pode ser em razão de ácidos fortes possuírem uma alta capacidade de doar átomos de

hidrogênio protônico com alto grau de ionização, o que favorece a condutividade da PANI.

Outro trabalho realizado com a comparação entre dopantes em polianilina foi promovido por Sinha, Bhadra e Khastgir (2009) e os autores concluem que não existe um dopante único, para produzir todas as propriedades de excelência da PANI, mas reiteram que os ácidos inorgânicos de cadeias pequenas, como o clorídrico, são os mais indicados para aumentar sua capacidade condutiva.

Porém o ácido clorídrico é um composto altamente corrosivo tanto para a pele, como também para algumas classes de metais além de ser um agente degradante de fibra vegetal (HILL, 2006). Esse fator pode ser um agravante, na aplicação desse dopante em grande escala, pensando-se em polimerização *in situ*. Desta forma, diversos trabalhos se voltam a dopantes de melhor manuseio, como o caso de ácidos orgânicos, que já são largamente utilizados na indústria alimentícia, por exemplo.

Como alternativa, em alguns trabalhos já se propuseram a dopagem da polianilina com ácido cítrico, como o caso de Ghadimi et al. (2002) e patente desenvolvida por Shen, Gu e Ye (2014) e Zhang et al. (2013), porém pouco informativos em relação a suas propriedades elétricas e comparação com métodos tradicionais utilizando ácidos inorgânicos.

Ácido cítrico é um dopante não agressivo à fibra vegetal, frequentemente, utilizado para promover ligações cruzadas, em cadeias de celulose, para aumentar a estabilidade dimensional das cadeias como o caso do estudo de Cuadro et al. (2015). Estabilidade dimensional é um dos maiores problemas que, ainda, impedem eletrônicos à base de celulose de serem produzidos em larga escala (OKAHISA et al., 2009).

Ghadimi et al. (2002), em seu trabalho, exploraram o uso de ácidos orgânicos na dopagem de polianilina. Embora os autores tenham analisado

várias concentrações diferentes, apenas uma concentração, em particular, não mencionada, foi utilizada para medição de condutividade elétrica. As medidas transcorreram em blendas secas de PANI e ácido e realizadas em diversas temperaturas. Desta forma, o trabalho não aborda uma polimerização *in situ* em solução, não permitindo a formação de uma rede contínua de polianilina, o que poderia auxiliar na sua condutividade.

Embora diversos trabalhos tenham pesquisado variações com ácido clorídrico como dopante e apenas um com ácido cítrico, nenhum estudo, ainda, realizou a análise da diferença na concentração desses dois dopantes sobre a PANI polimerizada *in situ* sobre cadeias de celulose. É nesta vertente que o presente trabalho buscou atuar.

## 2.6 Propriedades elétricas em filmes com celulose

Material dielétrico é aquele, eletricamente, isolante que pode exibir uma estrutura de dipolo elétrico, ou seja, separação de cargas em nível molecular ou atômico (CALLISTER JUNIOR; HETHWISCH, 2013). A separação das cargas no material é uma forma de armazenamento que torna a fabricação de baterias possível. O armazenamento de carga, em filmes à base de celulose, é altamente dependente do tipo de fibra utilizado e da sua composição mineral (BARQUINHA et al., 2012).

Segundo Pereira et al. (2014), a polarização em papel se dá de forma diferente, de acordo com a frequência aplicada, sendo dipolar a altas frequências, iônica a frequências médias e relaxações relacionadas à interface do eletrodo, quando em baixas frequências. Os autores, ainda, realçam que a grande capacitância a baixas frequências acontece pela interação do eletrodo carregado e cargas livres, presentes no papel, criando uma dupla camada elétrica, na superfície do eletrodo, menor do que 10 nm. A criação da dupla camada elétrica



sobre o eletrodo e, conseqüentemente, aumento da capacitância a baixas frequências, ocorrerá dependendo dos prótons e íons livres, bem como da quantidade de água presente no material (LARSSON et al., 2009).

A capacitância de um material tende a variar de acordo com a quantidade de água presente nele. Chani et al. (2016) produziram nanocompósitos de acetato de celulose com óxido de cobre e avaliaram o seu desempenho como sensor de umidade. Os autores concluíram que, com o aumento da umidade, a resistividade decrescia, acentuadamente, assim como a capacitância aumentava, principalmente, a altas umidades. O resultado, segundo os autores, é pela adsorção/absorção de moléculas de água e a formação de complexos de transferência de carga.

A polianilina também apresenta propriedades diferenciadas mediante umidade. Sajjan et al. (2014) avaliaram o comportamento do sensor de umidade à base de óxido de cromo com polianilina. Para o caso do trabalho acima, a polianilina se comportou como um sensor resistivo, uma vez que a adsorção/absorção de água fez com que a resistência do material aumentasse. Porém, assim como a celulose, a polianilina teve um aumento na capacitância com o aumento da umidade relativa.

A grande diferença, na capacitância em materiais submetidos a diferentes umidades, dá-se pela criação de novas camadas de água criadas pela adsorção física sobre a fibra acima da camada já existente criada pela adsorção química, e essas camadas extras interferem nos dados de capacitância (MAHADEVA; YUN; KIM, 2011).

Outra propriedade elétrica comumente relacionada à celulose é a constante dielétrica. A constante dielétrica, ou permissividade relativa de um material é a razão entre a permissividade do material pela permissividade do vácuo. Esta medida adimensional retrata quantas vezes maior é o valor de

permissividade desse material em relação ao vácuo (CALLISTER JUNIOR; HETHWISCH, 2013).

Chani et al. (2016), ao produzirem um sensor de umidade, relacionaram a dependência da resistividade em relação à frequência medida com a constante dielétrica do material, além da mobilidade eletrônica e iônica e o tempo de transição da transferência de carga, demonstrando a importância do conhecimento deste parâmetro.

Embora a celulose seja conhecida isolante e com propriedades dielétricas, seus valores, ainda, são muito baixos, sendo menores do que 5 (INUI et al., 2014), porém podendo alcançar o dobro desse valor (PETRITZ et al., 2013) ou mesmo triplo (ZHENG et al., 2016) quando em nanoescala.

Portanto, para realçar a característica dielétrica da celulose, pesquisas adicionam outros componentes mais capacitivos, como o caso da polianilina (SHI et al., 2014), para gerar filmes finos com alta capacidade de armazenamento de carga.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

Para obtenção das nanofibrilas de celulose (NFC), foi utilizada polpa comercial Kraft de *Eucalyptus* sp. proveniente da empresa CENIBRA S.A., com comprimento médio de fibra de  $0,81 \pm 0,01$  mm e diâmetro médio de  $15,9 \pm 0,3$   $\mu$ m. A polpa é composta de celulose (86,3%), hemiceluloses (12,9%) e extrativos e cinzas (0,8%). Os agentes dopantes ácido clorídrico (37%) e ácido cítrico (99,5%) foram adquiridos das empresas Quimex e Vetec, respectivamente. O agente oxidante, persulfato de amônio (APS), foi obtido da empresa Sigma Aldrich. Anilina foi comprada da empresa Neon, mas foi bidestilada nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

#### **3.2 Obtenção de celulose microfibrilada por desfibrilação mecânica**

O processo de desfibrilação mecânica das fibras de celulose foi baseado nos trabalhos de Bufalino et al. (2014) e Guimarães Júnior et al. (2015) e realizado no Laboratório de Nanotecnologia Florestal do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da UFLA. Para a realização desta etapa, foi necessária a saturação das fibras com água destilada. Foram imersos 74,4 g de polpa celulósica seca dispersa, manualmente, em 2 L de água destilada e deixado hidratar por 24 h. Após a imersão, acrescentaram -se mais 5 L de água destilada que foi agitada, em um dispersor mecânico TURRATEC, TECNAL modelo TE-102, a 700 rpm por 15 min para otimizar individualização das fibras. A suspensão obtida foi submetida à desfibrilação mecânica no moinho Supermasscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co. Ltd.), realizando 30 passagens pelo equipamento com a rotação de 1500 rpm. As

pedras do equipamento foram ajustadas, para que possuíssem a menor distância de trabalho possível enquanto o equipamento estivesse desligado, sem que a amperagem do aparelho ultrapassasse os limites de 4 a 6 A durante a operação. A pressão e força de cisalhamento, no interior da máquina, garante um alto grau de desfibrilação. Utilizando a massa de polpa e o volume de água descritos acima, a suspensão retirada do moinho possui uma concentração aproximada de 1% (massa/volume) de fibra. Testes de teor de sólidos foram realizados para aferir a concentração real da suspensão.

### **3.3 Preparação dos reagentes**

#### **3.3.1 Anilina e persulfato de amônia**

O monômero precursor (anilina) foi bidestilado por filtração a vácuo para retirar a parte oxidada e preservar suas propriedades. Até o uso, a alíquota de anilina foi mantida sob refrigeração e envolvida em papel laminado para evitar degradação por efeito de luz ou calor. O oxidante persulfato de amônia foi armazenado em ambiente seco e protegido de luz, em virtude de seu caráter altamente higroscópico e para evitar a degradação por luz.

#### **3.3.2 Soluções dopantes**

Para a preparação das soluções de dopante, foram utilizados os ácidos, em sua forma concentrada, utilizando-se a água presente na suspensão de fibras para a diluição até a concentração desejada (Tabela 1). A molaridade dos ácidos variou, nas mesmas concentrações, para fim de comparação entre os tratamentos. De acordo com trabalhos realizados com polimerização *in situ*, várias concentrações já foram utilizadas para o dopante ácido clorídrico. Desta forma, escolheram-se dois valores extremos e dois intermediários para representar a diferença de concentração na polimerização.

Tabela 1: Variação na concentração das soluções dopantes.

Dopante	Nome	Fórmula química	Concentração
Ácido inorgânico	Ácido clorídrico	HCl	0,10 M
			0,50 M
			1,00 M
			2,00 M
Ácido orgânico	Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0,10 M
			0,50 M
			1,00 M
			2,00 M
-	CMF	-	-

### 3.4 Produção dos filmes

Para a realização das pesquisas, foram produzidos 9 filmes, sendo um com nanofibrilas de celulose (controle) e 8 utilizando nanofibrilas de celulose, polianilina e um ácido protonante variando a concentração (4 de cada ácido). A polimerização da anilina ocorreu diretamente sobre a superfície das fibrilas de celulose, por polimerização *in situ*. A metodologia, para a síntese de polimerização da PANI, foi baseada no trabalho de Silva et al. (2014) e utilizada com modificações para o atual trabalho. O início da síntese consiste em agitar 200 mL de nanosuspensão com o devido ácido sob temperatura controlada de 5°C durante 1 h. Para o controle da temperatura, foi utilizada a combinação de um balão de erlenmeyer, contendo o material da síntese, dentro de um béquer com gelo para facilitar a dissipação do calor gerado pela agitação. Após esse início, acrescentaram -se 100 µL de anilina e foi agitada por mais 10 minutos. Por fim, 58 mg de APS foi solubilizado em 10 mL de ácido 1 M e acrescentado à reação por gotejamento. Após a adição de todos os reagentes, a dispersão foi agitada por mais 4 h e armazenada por 12 horas na geladeira para finalização da síntese. Com a reação finalizada, a suspensão de NFC/PANI.ác. foi filtrada a

vácuo, utilizando-se um funil de Buchner e um Kitasato, para a retirada do excesso de água. O filme foi, então, retirado do funil e submetido à estufa de secagem a 50°C por 24 h. Durante o processo de secagem, o filme foi prensado com o auxílio de placas metálicas perfuradas, para evitar que o filme secasse de forma livre, causando a torção e enrugamento. A nomenclatura, utilizada neste trabalho, para melhor entendimento, está disposta na Tabela 2.

Tabela 2: Diferenciação dos filmes conforme nomenclatura referente ao seu conteúdo.

Filme	Conteúdo	Concentração
H1	Nanofibrilas de celulose e polianilina dopada com ácido clorídrico	0,10 M
H2		0,50 M
H3		1,00 M
H4		2,00 M
C1	Nanofibrilas de celulose e polianilina dopada com ácido cítrico	0,10 M
C2		0,50 M
C3		1,00 M
C4		2,00 M
NFC	Nanofibrilas de celulose	-

### 3.5 Caracterização dos filmes

Para caracterizar os filmes, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de cor, densidade aparente e espessura, microscopia eletrônica de varredura (MEV), capacitância por placas paralelas e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) conforme descritas a seguir.

Para as análises em que foi preciso a comparação das médias, foi aplicado o teste de Tukey e as médias seguidas pela mesma letra não se diferenciaram a 5% de significância.

### 3.5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR - ATR)

Os espectros de infravermelho médio foram obtidos em espectrofotômetro FTIR Varian 660, com aparelho de reflexão total atenuada acoplado (ATR, Pike Technologies), com fenda de diamante com uma reflexão, localizado no Departamento de Química (DQI) da UFLA. A aquisição dos espectros foi no intervalo de número de onda de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$  operando em modo absorvância com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  realizando 16 escaneamentos por amostra. Para eliminar ruídos grosseiros no sinal, foi submetido, posteriormente, à técnica de média adjacente com 20 pontos por janela.

### 3.5.2 Análise morfológica

As micrografias foram obtidas, a partir de um microscópio de emissão de campo eletrônico de varredura (MEV-FEG), modelo JSM-6701F (JEOL®), usando uma tensão de aceleração de 4 kV localizado na EMBRAPA – Instrumentação localizada em São Carlos (SP). As amostras foram montadas em *stubs* em meia-lua de alumínio e fixadas com fita de carbono sem recobrimento.

### 3.5.3 Densidade aparente e espessura

Para o cálculo da densidade aparente (DA) dos filmes, foram confeccionadas cinco amostras retangulares de, aproximadamente, 1 cm de largura por 3 cm comprimento. As amostras tiveram o comprimento medido em um ponto, a largura em três pontos distintos com o auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. A espessura de cada amostra foi mensurada três vezes, sendo uma em cada extremidade e outra ao centro. As amostras foram, então, secas em estufa a 50°C por 24 h e pesadas em balança analítica

com precisão de 0,0001 g. A densidade aparente foi, então, calculada, segundo a equação 1.

$$DA = \frac{m}{c * \bar{l} * \bar{e}} \quad (1)$$

Os parâmetros da Equação 1 se referem à densidade aparente (DA), obtida em  $\text{g}/\text{mm}^{-3}$ , massa seca da amostra (m) medida em gramas e as medidas da amostra, todas medidas em milímetros, sendo comprimento (c), média das larguras ( $\bar{l}$ ) e média das espessuras ( $\bar{e}$ ).

#### 3.5.4 Espectrometria de cor

Foi realizada a análise colorimétrica dos filmes compósitos de NFC e PANI em espectrofotômetro (Konica Minolta®, CM-5, Osaka, Japão), sob ângulo visual de 10° e iluminante D65 (luz do dia), de acordo com Hunterlab (1996). Seis leituras foram realizadas, para cada composição, sendo três de cada lado do filme. Os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  são eixos em um plano, segundo a teoria de cores opostas (HUNTERLAB, 1996);  $L^*$  (Lightness) representa a intensidade luminosa refletida pela amostra, enquanto os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  representam os eixos vermelho-verde e azul-amarelo, respectivamente. O parâmetro croma ( $C^*$ ) representa a intensidade da cor determinada e o ângulo Hue ( $H^\circ$ ). Foi determinada a diferença entre a amostra e o padrão branco ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ ), para o cálculo da diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ), no qual o padrão branco possui os seguintes parâmetros:  $L^* = 97,52$ ,  $a^* = -0,24$  e  $b^* = -0,36$ . A diferença total de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada de acordo com a seguinte equação 2.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (2)$$



### 3.5.5 Capacitância por placas paralelas

Para a medição da capacitância dos filmes, utilizou-se o método de placas paralelas. O aparato consiste de duas placas metálicas, em formato circular com 26,4 cm<sup>2</sup> de área cada, que serão utilizadas para prensar o filme. A prensagem foi realizada com o auxílio de cliques de pressão como exibido na Figura 3. As placas foram ligadas a um Capacímetro ICEL Manaus CD – 300, operando em frequência, variando com a escala. A amplitude total do aparelho é de 8 Hz até 800 Hz, para a frequência e 1 ± 0,1 pF até 20000 ± 10 μF, para a capacitância.



Figura 3: Medidas de capacitância pelo método de placas paralelas.

Por meio dos resultados das medidas de capacitância, é possível definir a constante dielétrica ( $k$ ), também, conhecida como permissividade relativa do material ( $\epsilon'$ ) do filme em análise. Para tal, será utilizada Equação 3.

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

Em que  $\epsilon'$  é a permissividade relativa do material, um valor adimensional;  $C$  é a capacitância medida pelo multímetro em Farads; e  $C_0$  é a capacitância da célula vazia.

$C_0$ , que se refere à capacitância do vácuo, pode ser definida segundo a equação 4.

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 * A}{d} \quad (4)$$

É considerado o valor de  $8,85 \times 10^{-12}$  para a permissividade do vácuo ( $\epsilon_0$ ). A área das placas metálicas ( $A$ ) foi medida com régua graduada e a distância entre as placas ( $d$ ) foi admitida como a espessura média do filme em análise.

Desta forma, substituindo a Equação 4 pela Equação 3, tem-se:

$$k = \frac{C}{\left(\frac{\epsilon_0 * A}{d}\right)} \quad (5)$$

Para o cálculo da constante dielétrica, no aparato, em que o filme é prensado pelas placas, a distância  $d$  é tida como a espessura dos filmes em análise. As medições ocorreram com os filmes em condições ambientais de umidade e temperatura.

Os cálculos e medidas foram realizados em filmes em condições ambientes e, também, em filmes secos. Desta forma, os filmes foram submetidos às medidas de capacitância e logo após levados à estufa. Os filmes foram secos a  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas e tiveram a sua umidade medida pela relação entre peso seco e úmido.

Após a secagem dos filmes, eles foram armazenados em envelopes de papel e levados a recipiente fechado com sílica por 24 h para que o restante da

umidade fosse retirado. Os envelopes auxiliaram o processo para que não houvesse contato direto entre os filmes e a sílica. Após 24 h, os filmes foram, novamente, submetidos às medições de capacitância da mesma forma que os filmes em condições ambiente.

### 3.5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os materiais sintetizados foram submetidos à espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar seu comportamento elétrico. Foi utilizado o equipamento PGSTAT30 Autolab electrochemical system (Metrohm). Óxidos de estanho dopados com flúor (FTO) foram utilizados como substrato para a deposição do material e utilizado como eletrodo de trabalho. Como referência e contra foram utilizados eletrodos de Ag/AgCl ( $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ) e lâmina de platina, respectivamente. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando  $0,05 \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$  contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  a um potencial de  $0,3 \text{ V}$  por uma escala de frequência de  $0,1 \text{ Hz}$  até  $100 \text{ kHz}$  com uma amplitude de  $10 \text{ mV}$ .

Com o software fornecido pelo próprio equipamento, foi possível definir o circuito equivalente do material e aferir a resistência de interface do eletrólito sólido ( $R_s$ ) e a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Desfibrilação mecânica e produção dos filmes

#### 4.1.1 Obtenção das nanofibrilas de celulose

A suspensão de nanofibrilas foi obtida com sucesso após 30 passagens no desfibrilador mecânico. A escolha do número de passagens foi baseada em trabalhos anteriores (BUFALINO et al., 2014; GUIMARÃES JÚNIOR et al., 2015) que atingiram êxito na desfibrilação. O tempo de passagem pelo desfibrilador aumentou conforme o número de passagens aumentava (Figura 4).

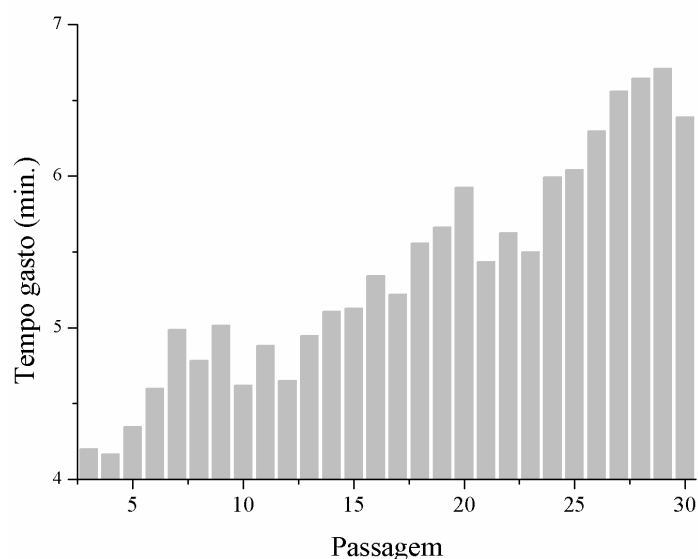


Figura 4: Tempo gasto por cada passagem pelo desfibrilador mecânico.

O aumento no tempo por passagem pode indicar a desfibrilação das fibras celulósicas, o que acarreta em uma suspensão mais homogênea e viscosa do que a suspensão original de fibras de polpa. Ioelovich (2008), em seu trabalho de revisão, aponta que, com o aumento na área superficial interna e

externa, as nanofibrilas de celulose possuíam a capacidade de imobilizar uma alta quantidade de água, o que proporciona uma aparência gelificada à dispersão em razão do aumento na viscosidade.

#### 4.1.2 Teor de sólidos

A massa de nanosuspensão foi de 11,3 g e, após secagem em estufa, obteve-se uma massa seca de 0,1 g. Aplicando-se a fórmula, definiu-se como, aproximadamente 0,9% (m/v), o teor de sólidos na suspensão, o que é muito próximo do programado de 1% descrito no item 3.2. Sendo assim, como foram utilizados 200 mL de suspensão em cada reação, a quantidade de nanofibrilas presente em cada filme foi de, aproximadamente, 1,8 g, enquanto a quantidade de anilina acrescentada foi de 0,1 g (já fazendo a conversão para massa, de acordo com a densidade descrita pelo produto). Desta forma, a quantidade, em massa de polianilina no filme será de, no máximo, 5,34% (m/m). Esse valor seria para o caso de toda a anilina ser convertida em polianilina, o que comumente não acontece. Frequentemente, em estudos anteriores (HU et al., 2011; LIU et al., 2014), foram utilizadas maiores concentrações de anilina em filmes com celulose, pois o foco da pesquisa era não somente as propriedades elétricas, como também a variação das propriedades mecânicas a diferentes concentrações de anilina. No caso do presente estudo, a PANI é um auxiliar nas propriedades da celulose, optando-se, assim, por uma concentração menor do precursor anilina.

## 4.2 Densidade aparente e espessura

A densidade e espessura dos filmes produzidos, também, foi investigada e os resultados estão apresentados na Tabela 3. É possível perceber, com os

resultados de densidade, que, ao aumentar a concentração do ácido, houve um aumento considerável na densidade aparente dos filmes analisados. O mesmo ocorreu com os dados de espessura, que possuíram os maiores valores, correspondendo às maiores concentrações de ácido.

Tabela 3: Resultado das medições de espessura e cálculo da densidade aparente de filmes de NFC e PANI. Valores seguidos pela mesma letra não se diferenciam a 5% de significância.

Filme	Densidade (g.mm <sup>-3</sup> )	Espessura (µm)
H1	4.2 ± 0.4 <sup>a</sup>	116.5 ± 2.7 <sup>a</sup>
H2	5.2 ± 0.3 <sup>a</sup>	126.7 ± 10.0 <sup>a</sup>
H3	9.1 ± 1.7 <sup>b</sup>	165.7 ± 10.8 <sup>b</sup>
H4	9.4 ± 1.1 <sup>b</sup>	178.5 ± 9.0 <sup>b, c</sup>
C1	4.6 ± 0.8 <sup>a</sup>	118.6 ± 5.9 <sup>a</sup>
C2	6.0 ± 0.2 <sup>a</sup>	134.1 ± 3.0 <sup>a</sup>
C3	4.9 ± 0.7 <sup>a</sup>	123.9 ± 12.2 <sup>a</sup>
C4	11.6 ± 0.7 <sup>c</sup>	189.1 ± 9.4 <sup>c</sup>
NFC	5.7 ± 0.8 <sup>a</sup>	132.7 ± 9.5 <sup>a</sup>

Para nomenclatura dos filmes, utilizaram -se uma letra e um número (com exceção do filme de nanofibrilas de celulose – NFC) em que a letra H se refere aos filmes dopados com ácido clorídrico e C aos filmes dopados com ácido cítrico. A numeração vai de 1 a 4 e simboliza as concentrações de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 M.

Este crescimento pode ser justificado por uma lavagem incompleta da solução, antes do processo de secagem, fazendo com que material não polimerizado e ácido disperso ficassem alojados nos poros dos filmes. No atual trabalho, a lavagem da solução transcorreu de forma simplificada de acordo com a literatura (RAZAQ et al., 2015; SHI et al., 2014). Outros trabalhos, porém, alternavam a lavagem com água em acetona em abundância, durante a filtragem (RUBLER; SAKAKIBARA; ROSENAU, 2011; YU et al., 2014) ou mesmo

utilizaram um banho em etanol, antes da filtragem com água (SOUZA JÚNIOR et al., 2014; YANG; LI, 2015). Contudo, em nenhum dos trabalhos mencionados, discutiu-se a possibilidade de adensamento do material, apenas a mudança na morfologia superficial das fibras. A condução elétrica é facilitada por meio do material em detrimento ao ar. O adensamento no filme produzido com PANI e NFC pode ser visto como um ganho nas propriedades elétrica e térmica desse material.

#### **4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR – ATR)**

A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR. Os espectros feitos apenas de PANI dopada com os ácidos foram medidos em meio aquoso com o padrão feito com água para atenuar os efeitos das bandas de O-H. É possível perceber que as amostras de PANI dopadas com os ácidos a 2 M apresentaram picos mais intensos e bem definidos, enquanto as amostras dopadas com ácido a 0,1 M se apresentaram pouco intensos e com uma configuração de bandas diferente. Esse fato, provavelmente, deve-se à dopagem da amostra, visto que o ácido mais forte possui uma maior capacidade de doar íons  $H^+$ , facilitando a dopagem e evidenciando mais as bandas características da PANI. No espectro de PANI dopada com HCl 2M, os picos referentes ao estiramento de ligações C – C em anéis benzoide e quinoide foram deslocados para 1608 e 1759  $cm^{-1}$ . Geralmente são localizados próximos aos números de onda 1450 e 1550  $cm^{-1}$ , respectivamente (FU et al., 2015; HE et al., 2015; MAO et al., 2015; RAZAQ et al., 2015). O mesmo aconteceu com o ácido cítrico, que apresentou os picos na mesma frequência.

O espectro do filme feito apenas com nanofibrilas apresenta picos característicos de sua estrutura, como 3319, 2887 e 1018  $cm^{-1}$ . As bandas na



região 3319 e 2887  $\text{cm}^{-1}$  referem-se, respectivamente, ao estiramento da ligação O – H de água ligada (SILVA et al., 2012) e estiramento na ligação C – H (FU et al., 2015; HU et al., 2011), provavelmente, ao grupamento metila da cadeia de celulose.

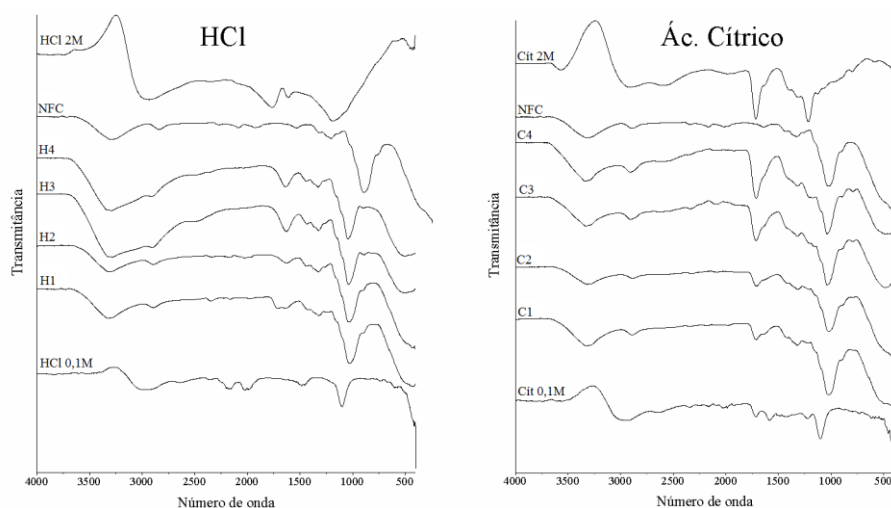


Figura 5: Espectros de FTIR dos filmes de nanofibrilas e PANI. Os espectros na parte superior e inferior são feitos apenas de PANI dopada com a maior (superior) e menor (inferior) concentração do respectivo ácido.

Como a concentração de PANI no filme é baixa (~5%), era esperado que os espectros dos filmes de nanofibrilas e PANI possuísem os picos relacionados à celulose, ainda, muito intensos. É possível, ainda, distinguir com clareza, nos filmes de PANI com NFC, as bandas 3319, 2887 e 1018  $\text{cm}^{-1}$ . Houve um aumento na intensidade dos picos com maiores frequências, atribuídos aos grupos hidroxila e carboxila, podendo significar um enfraquecimento nas ligações intermoleculares das nanofibrilas com a inserção da PANI e liberação desses grupamentos para se ligar com moléculas de água. É possível, também, visualizar, nos filmes de NFC e PANI, os picos pertencentes à vibração dos anéis quinóides e benzênicos, porém deslocados, para frequências mais baixas,

em relação ao padrão PANI, o que pode ser atribuído a quebra nas ligações de hidrogênio nas moléculas de polianilina (HE et al., 2015).

Para os filmes dopados com ácido cítrico, o pico referente ao estiramento da ligação C – C do anel benzênico é quase totalmente mascarado pela presença do anel quinoide a altas concentrações do ácido. A baixas concentrações, a intensidade dos picos benzênico e quinoide se dá de forma mais equivalente. O ácido cítrico auxiliou, na oxidação das cadeias de polianilina, favorecendo, quando em maiores concentrações, a predominância da forma oxidada de PANI, enquanto, em baixas concentrações, houve ambos os picos em menor intensidade.

Corroborando com a análise dos espectros de FTIR, que indicam a junção com sucesso entre PANI e nanofibrilas de celulose, as análises visual e de cor apresentaram a coloração verde-escuro referente a PANI base esmeraldina, indicando o sucesso de sua polimerização e dopagem sobre as nanofibrilas.

#### **4.4 Morfologia dos filmes**

A morfologia dos filmes foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Imagens foram feitas da superfície de fratura da seção transversal. Pela Figura 6, é possível notar a individualização das fibras, indicando uma desfibrilação satisfatória. É possível perceber dois processos distintos que ocorreram nas fibras, sendo o primeiro a decomposição de fibras em nanofibrilas de celulose, desfibrilação (Figura 6-a), e o outro processo é o de separação da parede celular, em que é possível notar que porções com grandes dimensões se separaram, porém mantiveram fibrilas ligando uma face à outra (Figura 6-b).

A adição de ácido clorídrico, durante a polimerização *in situ*, é um agravante, para a produção de nanofibrilas de celulose, uma vez que a presença do ácido pode degradar os polissacarídeos da fibra (HILL, 2006), eliminando, em muitos casos, as fibras em escala nanométrica. É possível notar nas figuras as fibras que passaram pelo processo de desfibrilação mecânica sem adição (Figura 6-a) e com a adição de ácido clorídrico (Figuras 6-a e 6-b). O ácido clorídrico foi o que mais degradou a fibra, enquanto o ácido cítrico teve uma ação mais branda.

Em comparação com os dados de densidade, que apresentaram valores distintos em filmes com maior concentração de ácido, pode-se notar um adensamento visual na seção transversal do filme (Figura 7 – a, b e c). Enquanto filmes menos densos apresentaram delaminação, os filmes com uma maior densidade aparentemente não apresentaram esse tipo de falha, ou foi preenchida com ácido e PANI. Como comentado acima, na Figura 7, também, é possível notar uma maior abundância de nanofibrilas dispersas, no filme dopado com ácido cítrico, enquanto nos filmes com HCl as nanofibrilas se apresentaram em menor quantidade e com um alto índice de arrebentamento.

Aparentemente não foi possível distinguir a presença de PANI, na superfície da fibra, podendo ser causada pela baixa quantidade de anilina colocada na solução. Porém, como comprovado pelas análises de espectrometria de cor e FTIR, houve a deposição de PANI no filme de nanofibrilas de celulose.

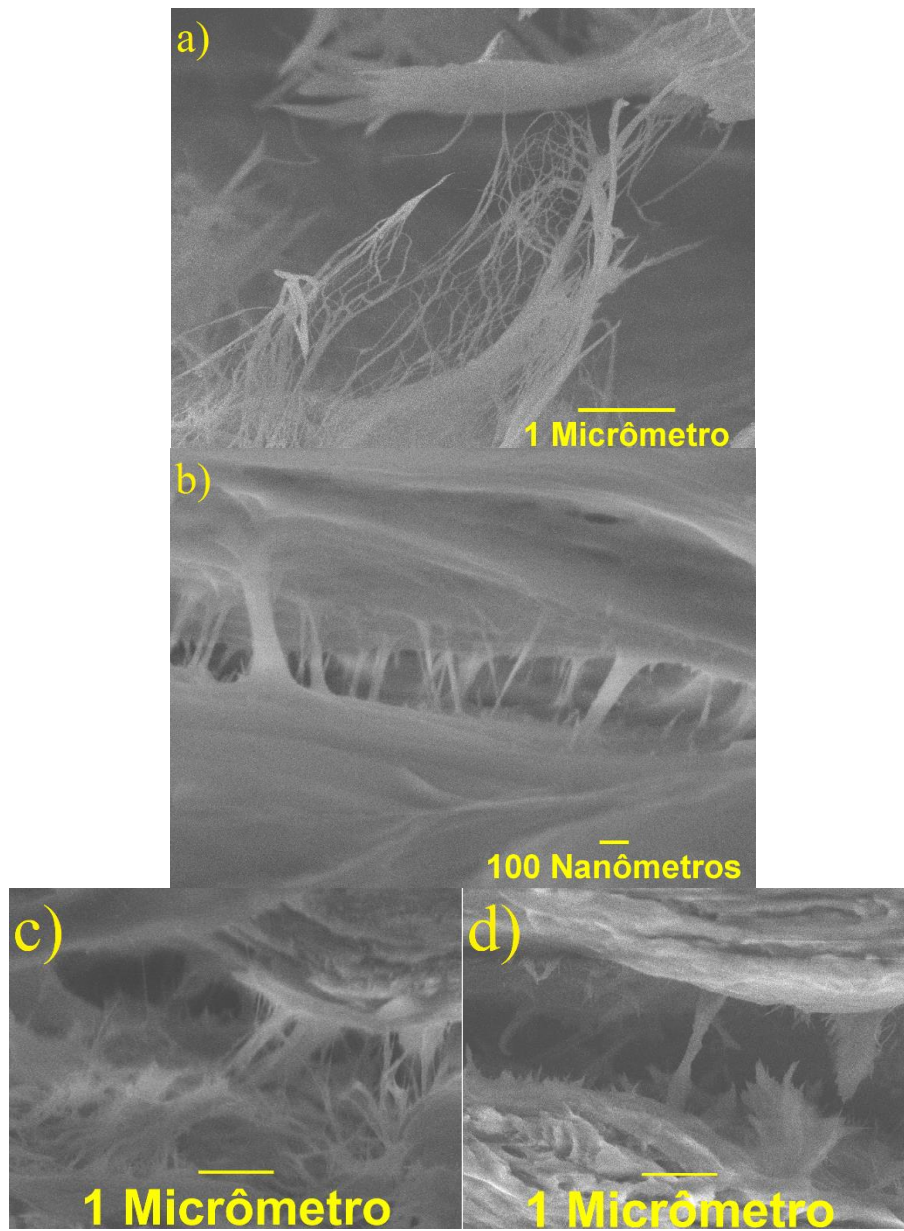


Figura 6: Micrografia de filmes com PANI e NFC. a) Detalhe de desfibrilamento das fibras de celulose; b) delaminação das fibras de celulose; c) fibra submetida apenas à desfibrilação mecânica; d) fibra submetida à desfibrilação mecânica e adição de ácido clorídrico 2 M.

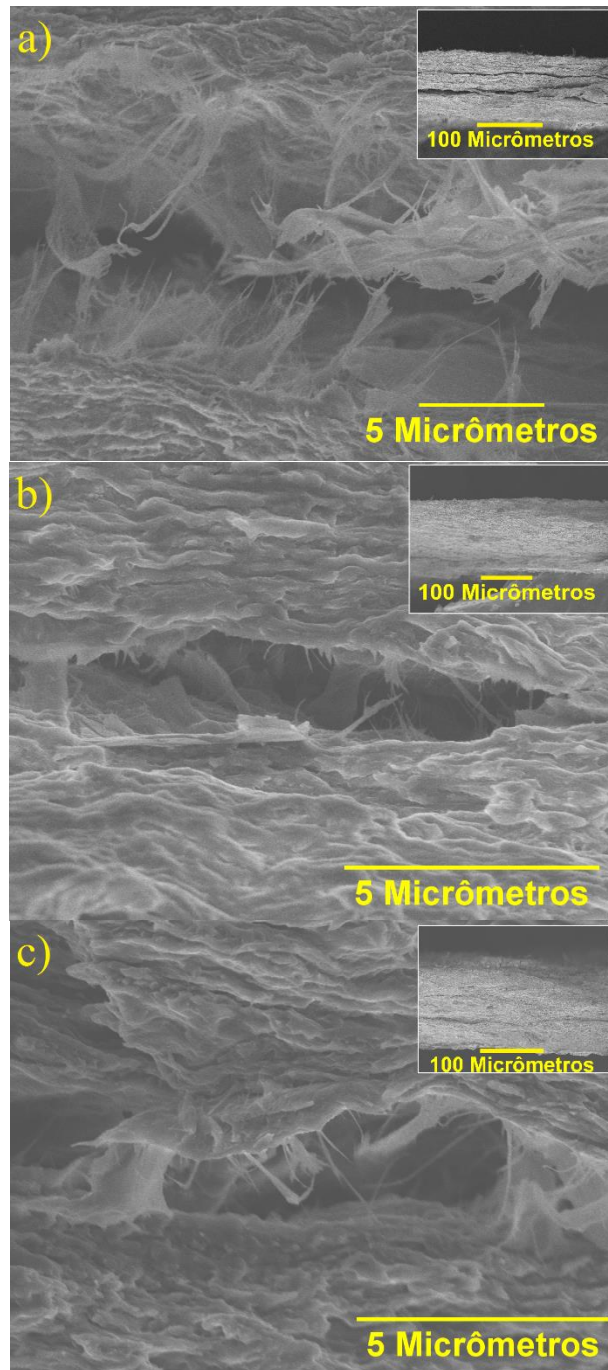


Figura 7: Micrografias de MEV – FEG dos filmes com diferentes densidades e, em detalhe, do corte transversal do filme. a) Filme C3; b) filme H1; c) filme H2.

No trabalho de Silva et al. (2014), é apresentada uma superfície suavizada muito similar à apresentada na Figura 7, visto que a superfície pouco rugosa é a explicação dos autores para justificar o sucesso na polimerização da PANI sobre as fibras. Segundo Hu et al. (2011), a polianilina, em baixas concentrações, formou um filme, na superfície da fibra, formando poucos aglomerados, que se tornaram evidentes com o aumento da concentração do precursor. A concentração utilizada pelo atual trabalho se apresentou, ainda, menor do que a menor concentração realizada por Hu et al. (2011).

Os autores Liu et al. (2014) reportaram o mesmo comportamento dos autores acima, exemplificando que a PANI, particulada em aglomerados maiores, apareceu com o aumento da concentração de anilina. Como comparado acima, neste caso, a concentração utilizada pelo presente trabalho, também, foi inferior ao trabalho dos autores mencionados acima, podendo justificar a formação de uma camada fina sobre as fibras, dificultando sua visualização a esse aumento.

O recobrimento da fibra pela polianilina se deve, principalmente, ao fato dos grupamentos hidroxila exercerem uma força de tração, na cadeia da PANI, fazendo com que ela se deposite na superfície em vez de se apresentar dispersa (HU et al., 2011; LIU et al., 2014). Yu et al. (2014), em seu trabalho, concluíram que a PANI possui a característica de “envelocar” as nanofibrilas de celulose recobrando sua superfície de forma homogênea e, ao comparar com PANI pura, viu uma mudança significativa em sua morfologia, uma vez que a polianilina se depositava, frequentemente, em forma de partículas circulares.

#### **4.5 Espectrometria de cor**

Como resultado da espectrometria de cor, foram determinados os parâmetros básicos da técnica ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ). De acordo com os resultados dos

filmes (Tabela 4), todos os filmes, contendo PANI, apresentaram valores de Luminosidade ( $L^*$ ) menores do que o filme apenas com nanofibrila de celulose (NFC), significando um escurecimento no seu padrão de cor decorrido pela polimerização da PANI.

Tabela 4: Resultado da análise de espectrometria de cor e cálculo da diferença total de cor. Valores seguidos pela mesma letra não se diferenciam a 5% de significância.

<b>Filme</b>	<b><math>L^*</math></b>	<b><math>a^*</math></b>	<b><math>b^*</math></b>
H4	$29.3 \pm 0.3$ <sup>b,c,d</sup>	$-5.3 \pm 0.2$ <sup>b</sup>	$2.5 \pm 0.2$ <sup>b,c</sup>
H3	$26.3 \pm 0.2$ <sup>a,b</sup>	$-4.9 \pm 0.2$ <sup>b,c</sup>	$1.9 \pm 0.2$ <sup>a,b</sup>
H2	$29.8 \pm 0.5$ <sup>b,c,d</sup>	$-6.4 \pm 0.2$ <sup>a</sup>	$3.9 \pm 0.2$ <sup>d,e</sup>
H1	$29.0 \pm 0.2$ <sup>b,c</sup>	$-4.6 \pm 0.2$ <sup>c</sup>	$3.2 \pm 0.2$ <sup>c,d</sup>
C4	$24.8 \pm 1.2$ <sup>a</sup>	$-2.0 \pm 0.1$ <sup>f</sup>	$1.0 \pm 0.1$ <sup>a</sup>
C3	$32.2 \pm 0.5$ <sup>c,d</sup>	$-3.8 \pm 0.1$ <sup>d</sup>	$4.3 \pm 0.2$ <sup>e</sup>
C2	$28.7 \pm 0.6$ <sup>a,b,c</sup>	$-3.1 \pm 0.3$ <sup>e</sup>	$2.2 \pm 0.3$ <sup>b,c</sup>
C1	$33.4 \pm 1.2$ <sup>d</sup>	$-3.4 \pm 0.2$ <sup>d,e</sup>	$4.1 \pm 0.2$ <sup>d,e</sup>
NFC	$64.4 \pm 0.9$ <sup>e</sup>	$-1.3 \pm 0.1$ <sup>g</sup>	$0.9 \pm 0.1$ <sup>a</sup>
	<b><math>c^*</math></b>	<b><math>h^\circ</math></b>	<b><math>\Delta E</math></b>
H4	$5.9 \pm 0.2$ <sup>c,d</sup>	$155.1 \pm 1.2$ <sup>d</sup>	$68.4 \pm 0.3$ <sup>b,c,d</sup>
H3	$5.2 \pm 0.3$ <sup>c</sup>	$159.3 \pm 0.6$ <sup>e</sup>	$71.4 \pm 0.2$ <sup>d,e</sup>
H2	$7.5 \pm 0.3$ <sup>e</sup>	$148.7 \pm 0.2$ <sup>c</sup>	$68.1 \pm 0.5$ <sup>b,c,d</sup>
H1	$5.5 \pm 0.3$ <sup>c,d</sup>	$145.4 \pm 0.7$ <sup>b,c</sup>	$68.7 \pm 0.2$ <sup>c,d</sup>
C4	$2.3 \pm 0.1$ <sup>a</sup>	$154.6 \pm 0.6$ <sup>d</sup>	$72.8 \pm 1.2$ <sup>e</sup>
C3	$5.7 \pm 0.2$ <sup>c,d</sup>	$132.0 \pm 1.1$ <sup>a</sup>	$65.5 \pm 0.5$ <sup>b,c</sup>
C2	$3.8 \pm 0.5$ <sup>b</sup>	$143.9 \pm 0.8$ <sup>b</sup>	$69.0 \pm 0.6$ <sup>c,d,e</sup>
C1	$5.4 \pm 0.3$ <sup>c,d</sup>	$130.2 \pm 0.2$ <sup>a</sup>	$64.3 \pm 1.2$ <sup>b</sup>
NFC	$1.6 \pm 0.1$ <sup>a</sup>	$145.3 \pm 2.1$ <sup>b,c</sup>	$33.1 \pm 0.9$ <sup>a</sup>

O eixo de coordenada de cor verde – vermelho ( $a^*$ ) apresentou valores distintos por grupos. Obviamente, o filme apenas com nanofibrilas de celulose foi o menos verde, seguido pelos filmes dopados com ácido cítrico e, finalmente, pelos filmes dopados com HCl, que apresentaram os menores valores do eixo (mais verdes). Os valores do parâmetro  $a^*$  já eram esperados, para os filmes com PANI, auxiliando a comprovar o sucesso em polimerização e dopagem. O

ângulo Hue ( $h^\circ$ ) é um padrão que enquadra o material em quadrantes de cor e se relaciona, diretamente, com os parâmetros básicos de cor,  $a^*$  e  $b^*$ .

Os filmes dopados com ácido mais forte (H4, H3 e C4) apresentaram ângulos maiores e mais próximos da cor verde do que outros tratamentos. Esse fato pode se relacionar com uma melhor dopagem da polianilina pelos ácidos, uma vez que ácidos mais fortes produzem mais hidrogênio protônico com alto grau de ionização, o que causa uma melhor dopagem da PANI (LIU et al., 2014). Nesse caso, esse fato se reflete na maior concentração dos ácidos. Como forma de diferenciação entre os filmes quanto à cor, foi utilizado o cálculo da diferença total de cor para analisar se houve diferença estatística entre os filmes analisados. Por possuírem valores muito próximos, todos os filmes contendo PANI tiveram semelhanças entre si, quando se analisaram os dados agrupados por ácido. Porém filmes apenas com NFC possuíram diferença estatística, o que já era esperado pela análise visual (Figura 8).



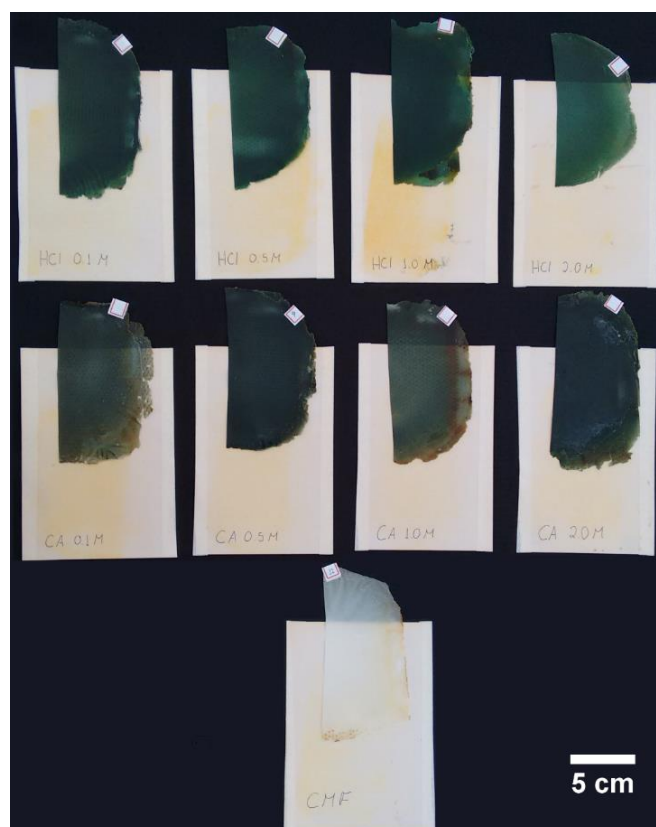


Figura 8: Análise visual dos filmes produzidos com NFC e PANI. Os filmes com legenda CA se referem ao dopante ácido cítrico e NFC ao filme apenas com nanofibrilas de celulose.

#### 4.6 Capacitância por placas paralelas

Os dados obtidos com as medições de capacitância por placas paralelas, estão dispostos na Tabela 5. Foi notada uma diferença significativa entre as medições a diferentes umidades com os valores do filme H3 aumentando em até 620 vezes com o filme a 10% de umidade. De acordo com os resultados, os filmes dopados com uma maior concentração de HCl obtiveram valores, significativamente, maiores do que os outros tratamentos, em ambas as condições de umidade. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato

dos filmes H3 e H4 possuem uma maior hidrofiliçidade do que os outros filmes (bandas de alta frequênçia nos espectros de FTIR, significativamente, mais largas), causando um aumento na capacitânçia pelo auxílio das moléculas de água.

Tabela 5: Valores de capacitânçia e constante dielétrica (k) para os filmes testados.

Tratamento	Filme seco	Filme em condições ambiente		$k_{amb}/k_{seco}$
	k	k	Umidade do filme (%)	
NFC	$0,4 \pm 0,0^g$	$0,8 \pm 0,0^c$	5,2	1,8
H1	$1,2 \pm 0,1^e$	$2,7 \pm 0,2^c$	4,4	2,1
H2	$1,2 \pm 0,1^e$	$11,7 \pm 1,3^c$	4,7	9,6
H3	$4,1 \pm 0,4^b$	$2551,2 \pm 213,8^a$	8,5	620,7
H4	$6,8 \pm 0,5^a$	$979,2 \pm 69,1^b$	10,5	145,1
C1	$1,5 \pm 0,2^d$	$2,5 \pm 0,2^c$	4,7	1,7
C2	$0,7 \pm 0,0^f$	$1,1 \pm 0,1^c$	6,7	1,6
C3	$1,8 \pm 0,0^c$	$2,8 \pm 0,2^c$	8,7	1,5
C4	$1,8 \pm 0,0^c$	$2,5 \pm 0,2^c$	7,0	1,4

Barra et al. (2015), em seu trabalho, verificaram a variaçãõ da capacitânçia de fibras celulósicas com a exposiçãõ de seu material a um ambiente saturado com umidade e encontraram valores até três vezes maiores do que a fibra em estado seco. Os autores citados acima utilizaram fibras de celulose em vez de nanofibrilas, que possuem maior área superficial e, consequentemente, uma maior hidrofiliçidade com o aumento dos grupamentos disponíveis à ligaçãõ com a água.

Chani et al. (2016) encontraram variações de capacitânçia para filmes com celulose de até 127 vezes com o aumento da umidade. A alta hidrofiliçidade da celulose promove a absorçãõ/adsorçãõ de água e suas moléculas auxiliam no transporte de carga, dentro dos filmes, melhorando seu caráter capacitivo.

Segundo Pereira et al. (2014), a água presente no material dissociada em íons  $H^+$  e  $OH^-$ , auxilia na criação da dupla camada elétrica que auxilia, grandemente, no aumento da capacitância a baixas frequências.

Outro fator que afetou as propriedades elétricas dos filmes dopados com HCl foi a densidade dos filmes produzidos. Inui et al. (2014), trabalhando com papéis, analisaram o ganho na constante dielétrica, em função da densidade de seu material, alcançando quase o dobro de valor para papéis mais densos.

Embora o filme dopado com ácido cítrico 2 M tenha apresentado a maior de todas as concentrações, a variabilidade, ao longo do filme e dopagem diferente da realizada por ácido clorídrico, pode ter feito com que o aumento da constante dielétrica não fosse expressivo. Esse fato pode ser notado, uma vez que os filmes dopados com ácido cítrico atingiram valores de capacitância e constante dielétrica próximos aos filmes com a menor concentração de HCl, sendo o efeito devido mais ao estado da PANI do que fatores externos ao filme.

De todos os filmes úmidos analisados, apenas H3 e H4 possuíram diferença estatística entre si e com os outros filmes. Todos os outros filmes não se diferenciaram estatisticamente. Contudo, nos filmes secos, foi possível diferenciar, estatisticamente, o comportamento dos filmes, porém os filmes H3 e H4, ainda, apresentaram maiores valores de capacitância e constante dielétrica em relação aos demais filmes.

Os valores encontrados, para os filmes analisados, estão consistentes com a literatura, podendo diferir em razão do aparato experimental. Constante dielétrica de até 7 é, frequentemente, reportada em trabalhos com celulose e filmes com nanocelulose (INUI et al., 2014; PETRITZ et al., 2013); outros reportam o dobro do valor para papéis puros de nanofibrilas de celulose (ZHENG et al., 2016). Para compósitos feitos com PANI, existem trabalhos (HO et al., 2008) que conseguiram constantes dielétricas 3 ordens de grandeza maiores do que reportados pelo presente trabalho. Esse fato ressalta a alta

característica capacitiva de filmes modificados com polianilina, sendo necessário mais estudos para otimizar seu desempenho elétrico.

Houve, portanto, um ganho considerável em modificar nanofibrilas de celulose com polianilina, uma vez que todos os filmes compósitos obtiveram valores de constante dielétrica superiores ao filme com apenas NFC.

É importante ressaltar que, a baixas frequências, a capacitância medida possui um valor mais elevado. O presente trabalho utilizou apenas uma frequência de medida, 800 Hz, sendo esta a frequência estabelecida pelo capacitômetro utilizado.

A ampla mudança, nos valores de capacitância dos filmes H3 e H4, pode ser uma vantagem na utilização do filme como sensor capacitivo de umidade, uma vez que eles obtiveram aumentos consideráveis em seus valores com o aumento na água adsorvida/absorvida.

#### **4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)**

Os filmes produzidos no atual trabalho foram submetidos à análise de espectroscopia de impedância eletroquímica e, com os resultados adquiridos, foi possível plotar o gráfico Nyquist dos dados (Figura 9). Neste gráfico é plotada a porção complexa da impedância no eixo das ordenadas (eixo y) e a parte real é alocada no eixo das abcissas (eixo x).

Com a impedância desmembrada em duas componentes, real e complexa, é possível inferir sobre suas propriedades elétricas, uma vez que a parte real está relacionada com a resistividade do material e a parte complexa se relaciona às características indutiva e capacitiva do mesmo.

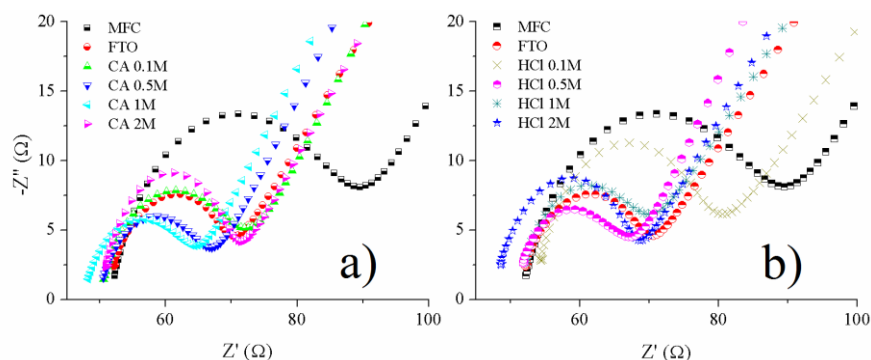


Figura 9: Plotagem Nyquist dos resultados. a) Filmes controle e os filmes dopados com ácido cítrico; b) filmes controle e filmes dopados com HCl.

Os filmes de nanofibrilas celulósicas e polianilina se apresentaram autossustentáveis, com pouca aderência ao substrato, o que fez com que sua deposição sobre o FTO fosse incompleta. Com a deposição inadequada, os gráficos apresentaram um caráter muito parecido com o substrato, indicando que as propriedades medidas foram, altamente, influenciadas pelas características do FTO.

O filme composto apenas de NFC foi o que apresentou o perfil mais resistivo dentre os materiais analisados, como já esperado, pelo conhecido caráter isolante da celulose.

A resistência a transferência de carga (Tabela 6) foi, positivamente, afetada pela presença de polianilina nos filmes. Nota-se que todos os filmes com PANI apresentaram  $R_{ct}$  menores do que a celulose pura.

A baixa resistência à transferência de carga pode ter auxiliado, no ganho em constante dielétrica, medido pelo método de placas paralelas, dos filmes modificados com PANI, fazendo com que a melhor mobilidade de carga tenha auxiliado no perfil elétrico do filme e separação de carga nas suas superfícies. Embora a polianilina possa aumentar a resistividade com o aumento da umidade (SAJJAN et al., 2014), o comportamento da celulose em diminuir a resistividade

(CHANI et al., 2016) pode ter se sobressaído em relação à polianilina em virtude de sua maior proporção em massa no filme.

Tabela 6: Dados absolutos obtidos do circuito equivalente dos filmes.

Tratamento	Resistências ( $\Omega$ )	
	Substrato ( $R_s$ )	Transporte de carga ( $R_{ct}$ )
FTO	50.3	21.9
NFC	51.5	36.1
C1	49.9	21.2
C2	49.8	16.3
C3	47.4	16.5
C4	48.9	21.6
H1	52.9	28.2
H2	49.4	19.9
H3	52.6	17.9
H4	47.3	21.5

Ganhos em resistência à transferência de carga são, frequentemente, reportados para filmes modificados com PANI. Fu et al. (2015) observaram um decréscimo de até uma ordem de grandeza em relação ao  $R_{ct}$  quando foi acrescentada PANI ao seu material. Os autores atribuem o ganho em resistividade à alta área superficial dos filmes de carboximetil celulose, nanofibrilas de celulose e PANI, pela facilidade de difusão do eletrólito por meio do material. Yang e Li (2015) encontraram resistência 3 vezes menor, para filmes de nanofibrilas de celulose e nanotubos de carbono, quando acrescentaram PANI.

Marins et al. (2011) fabricaram filmes de celulose bacteriana e PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e encontraram apenas um semicírculo nos gráficos Nyquist. Segundo os autores, é uma característica

esperada para materiais com apenas uma fase. Esse fato corrobora com as análises morfológicas, indicando uma boa difusão da PANI ao longo do filme.

A inclinação da curva no gráfico Nyquist, na região de menor frequência (porção linear), relaciona-se à predominância do caráter capacitivo ou indutivo do material; se maior do que  $45^\circ$  há a predominância do caráter capacitivo (YANG; LI, 2015). As curvas dos filmes analisados obtiveram ângulos de, no máximo,  $33^\circ$ . Porém, como dito anteriormente, é difícil a análise do gráfico de maneira rigorosa por causa da deposição do material ter sido inadequada.

Embora as curvas do gráfico Nyquist tenham sido formadas de forma diferente, ainda assim se mostram muito semelhantes ao FTO, indicando a predominância de suas características e não do material. São necessários mais estudos para avaliar a melhor forma de deposição dos filmes de nanofibrilas de celulose e polianilina sobre os substratos utilizados na impedância eletroquímica.

## 5. CONCLUSÃO

No presente trabalho, filmes de nanofibrilas de celulose modificadas com polianilina foram fabricados com sucesso pelo método de polimerização *in situ*. Polianilina foi polimerizada, na superfície das nanofibrilas, sem que houvesse a formação de agregados dispersos, produzindo um filme sem separação de fase. A baixa concentração de anilina, utilizada na síntese, dificultou a visualização de polianilina nas imagens de MEV do filme. A adição de ácido cítrico degradou menos as fibras do que o ácido clorídrico, produzindo filmes com fibras mais íntegras. Ambos os ácidos produziram filmes com tonalidades verdes características de PANI dopada, com pouca variação em cor. Análises de espectroscopia de infravermelho mostraram o sucesso na polimerização e dopagem da polianilina. Os tratamentos com maior concentração de ácido apresentaram espessuras e densidades maiores do que os filmes controle e com menor concentração de ácido. Esse fato pode ter auxiliado num melhor desempenho capacitivo dos filmes. Filmes de celulose com polianilina dopada com ácido clorídrico a maiores concentrações (1,0 e 2,0 M) apresentaram os maiores valores de capacitância tanto para o filme seco quanto para o filme úmido. Esses filmes possuíram, também, o maior crescimento em capacitância, quando elevada a sua umidade. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram inconclusivas pela adesão inadequada do filme ao substrato. Embora os filmes dopados com ácido clorídrico tenham apresentado valores de capacitância e constante dielétrica, significativamente superior ao ácido cítrico, ainda, são necessários mais estudos, para averiguar o potencial do ácido cítrico, na produção de eletrônicos flexíveis.



## REFERÊNCIAS

BARQUINHA, P. et al. **Transparent oxide electronics**. New York: J. Wiley, 2012. 295 p.

BARRA, B. N. et al. Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. **Industrial Crops and Products**, London, v. 77, p. 691-702, Dec. 2015.

BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 34, p. 783-810, 2009.

BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: synthesis, properties, and application. **Polymer Science**, Series C, Moscow, v. 56, n. 1, p. 144-153, 2014.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

BUFALINO, L. et al. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian Amazon forest. In: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 64, 2014, Bristol. **Proceedings...** Bristol: IOP, 2014. 1 CD-ROM.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

CHANI, M. T. S. et al. Fabrication and investigation of cellulose acetate-copper oxide nano-composite based humidity sensors. **Sensors and Actuators A**, Lausanne, v. 246, p. 58-65, Aug. 2016.

CUADRO, P. et al. Cross-linking of cellulose and poly(ethylene glycol) with citric acid. **Reactive & Functional Polymers**, New York, v. 90, p. 21-24, May 2015.

DING, C. et al. Dopant effect and characterization of polypyrrole-cellulose composites prepared by *in situ* polymerization process. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 6, p. 1067-1077, Dec. 2010.

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.

GASPAR, D. et al. Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors. **Nanotechnology**, Bristol, v. 25, n. 9, p. 94008, Mar. 2014.

GHADIMI, F. et al. Polyaniline doped with sulphosalicylic, salicylic and citric acid in solution and solid-state. **Iranian Polymer Journal**, Tehrān, v. 11, n. 3, p. 159-166, May/June 2002.

GUIMARÃES JÚNIOR, M. et al. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson, v. 15, n. 9, p. 6751-6768, Sept. 2015.

HE, W. et al. Synthesis of bamboo/polyaniline composites by *In situ* polymerization and their characteristics. **Bioresources**, Oxford, v. 10, n. 2, p. 2969-2981, 2015.

HILL, C. A. S. **Wood modification**: chemical, thermal and other processes. New York: J. Wiley, 2006. 260 p.

HO, C. et al. High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 158, p. 630-637, 2008.

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.

HUNTERLAB. **Applications note**. 1996. Disponível em: <<http://www.hunterlab.com>>. Acesso em: 5 ago. 2016.

INUI, T. et al. High-dielectric paper composite consisting of cellulose nanofiber and silver nanowire. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY TORONTO, 14., 2014, Toronto. **Proceedings...** Toronto: IEEE, 2014. 1 CD-ROM.

IOELOVICH, M. Nanostructured cellulose: review. **BioResources**, Oxford, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

LARSSON, O. et al. Insulator polarization mechanisms in polyelectrolyte-gated organic field effect transistors. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 19, p. 3334-3341, Sept. 2009.

LI, J. et al. XPS characterization and percolation behavior of polyaniline-coated conductive paper. **Bioresources**, Oxford, v. 5, n. 2, p. 712-726, 2010.

LIU, D. Y.; SUI, G. X.; BHATTACHARYYA, D. Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 99, p. 31-36, July 2014.

LIU, S. et al. Evolution of cellulose into flexible conductive green electronics: a smart strategy to fabricate sustainable electrodes for supercapacitors. **RSC Advances**, Kalpakkam, v. 4, n. 64, p. 34134-34143, 2014.

LIU, X. et al. Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr(VI)-detoxification. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 92, n. 1, p. 659-661, Jan. 2013.

LUONG, N. D. et al. Processable polyaniline suspensions through *in situ* polymerization onto nanocellulose. **European Polymer Journal**, New York, v. 49, n. 2, p. 335-344, Feb. 2013.

MAHADEVA, S. K.; YUN, S.; KIM, J. Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose-polypyrrole nanocomposite. **Sensors and Actuators A**, Lausanne, v. 165, n. 2, p. 194-199, Feb. 2011.

MAO, H. et al. Preparation and dedoping-resistant effect of self-doped polyaniline/cellulose fibers (SPANI/CF) hybrid. **Cellulose**, Bucharest, v. 22, n. 4, p. 2641-2650, Aug. 2015.

MARINS, J. A. et al. Self-supported bacterial cellulose polyaniline conducting membrane as electromagnetic interference shielding material: effect of the oxidizing agent. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, n. 3, p. 1409-1418, June 2014.

MARINS, J. A. et al. Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites. **Cellulose**, Bucharest, v. 18, n. 5, p. 1285-1294, Oct. 2011.

MERLINI, C. et al. Polyaniline-coated coconut fibers: structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. **Polymer Testing**, Essex, v. 38, p. 18-25, Sept. 2014.

MÜLLER, D. et al. Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PANI)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC). **Cellulose**, Bucharest, v. 19, n. 5, p. 1645-1654, Oct. 2012.

OKAHISA, Y. et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 11/12, p. 1958-1961, Sept. 2009.

PAAKKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, London, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, June 2007.

PADILHA, R. M. A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PEREIRA, L. et al. The influence of fibril composition and dimension on the performance of paper gated oxide transistors. **Nanotechnology**, Bristol, v. 25, n. 9, p. 94007, Mar. 2014.

PETRITZ, A. et al. Cellulose as biodegradable high-k dielectric layer in organic complementary inverters. **Applied Physics Letters**, New York, v. 103, n. 15, p. 1-5, 2013.

RAABE, J. et al. Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers modified with deposition of silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, London, v. 2015, p. 1-9, 2015.

RAABE, J. et al. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 114, p. 424-431, Dec. 2014.

RAZAQ, A. et al. Conductive and electroactive composite paper reinforced by coating of polyaniline on lignocelluloses fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 132, n. 29, Aug. 2015. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42293/abstract>>. Acesso em: 10 jul. 2016.

ROMANOVA, J. et al. Solvent polarity and dopant effect on the electronic structure of the emeraldine salt. **International Journal of Quantum Chemistry**, New York, v. 111, n. 2, p. 435-443, Feb. 2011.

RUßLER, A.; SAKAKIBARA, K.; ROSENAU, T. Cellulose as matrix component of conducting films. **Cellulose**, Bucharest, v. 18, n. 4, p. 937-944, Aug. 2011.

SAJJAN, K. C. et al. Analysis of DC and AC properties of a humidity sensor based on polyaniline-chromium oxide composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Norwell, v. 25, n. 3, p. 1237-1243, Mar. 2014.

SHEN, Q.; GU, Z.; YE, J. **Preparation of electric field modulation polyaniline nanofiber used for e.g. antistatic, by mixing citric acid solution and aniline, adding ammonium sulfate solution, and connecting electric field of positive and negative electrode**. University Donghua, CHN n. CN103936984-A, 23 July 2014.

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, p. 2337-2347, Aug. 2014.

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.

SILVA, M. J. et al. Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Oxford, v. 117, n. 1, p. 387-392, July 2014.

SINHA, S.; BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 112, n. 5, p. 3135-3140, June 2009.

SOUZA JUNIOR, F. G. de et al. Modification of coconut fibers with Polyaniline for manufacture of pressure-sensitive devices. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 54, n. 12, p. 2887-2895, Dec. 2014.

WANG, H. et al. Bacterial cellulose nanofiber-supported polyaniline nanocomposites with flake-shaped morphology as supercapacitor electrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 116, n. 24, p. 13013-13019, June 2012.

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, p. 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, p. 78-81, Sept. 2015.

YOON, S.; YOON, E.; KIM, K. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 196, n. 24, p. 10791-10797, Dec. 2011.

YU, H. et al. Effect of cellulose nanofibers on induced polymerization of aniline and formation of nanostructured conducting composite. **Cellulose**, Bucharest, v. 21, p. 1757-1767, 2014.

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, p. 6037-6044, 2016.

ZHANG, W. et al. **Preparing bamboo charcoal-polyaniline composite adsorbent useful for treating azo dye wastewater, comprises preprocessing bamboo charcoal powder and aniline monomer, and carrying out in situ**

**polymerization by adopting citric acid as dopant.** University Changzhou,  
CHN n. CN103007903-A, 3 Apr. 2013.