



NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES DE NANOFIBRAS DE CELULOSE RECOBERTAS COM POLIANILINA VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Michael J. da Silva^{1*}, Alex O. Sanches¹, Luiz F. Malmonge¹, Eliton S. de Medeiros², Morsyleide F. Rosa³, José A. Malmonge¹

*1** - Grupo de Polímero, Depto de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP – pirica.profs@gmail.com

2 - Depto de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – Pb.

3 - Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, Brazil

Resumo: Nanofibras de celulose (CNF) foram obtidas por hidrólise ácida de fibras de algodão e seus nanocompósitos com polianilina foram obtidos pela polimerização *in situ* da anilina na presença das fibras, do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e do oxidante persulfato de amônia. Foram variadas as razões molares de DBSA/anilina e Anilina/oxidante. Os nanocompósitos foram caracterizados por UV-VIS-NIR, difratometria de raios-X (DRX), FTIR e medida de condutividade elétrica pela técnica de quatro pontas. Uma condutividade da ordem de 10^{-1} S/cm foi obtida e praticamente não variou com o aumento da razão molar DBSA/anilina no intervalo de 2 a 4, e anilina/oxidante de 1 a 5. Nas análises de DRX todas as amostras apresentaram picos característicos da estrutura cristalina da celulose I. Os espectros de FTIR confirmaram a presença de PANI e da CNF em todas as amostras.

Palavras-chave: *Nanofibras de celulose, polianilina, nanocompósitos.*

Conductive nanocomposites based on cellulose nanofiber coated polyaniline via in situ polymerization

Abstract: Cellulose nanofiber (CNF) was extracted by acid hydrolysis from cotton microfibril and nanocomposites of CNF/PANI-DBSA were obtained by in situ polymerization of aniline onto CNF. The ratios between DBSA/aniline and aniline/oxidant were varied and the nanocomposites were characterized by four probes direct current (dc) electrical conductivity, ultraviolet-visible (UV-Vis-NIR) and FTIR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). Electrical conductive about $\sim 10^{-1}$ S/cm was research and was independent of DBSA/aniline molar ratio between 2-4 and the aniline/oxidant molar ratio between 1-5. X-ray patterns of the samples show crystalline peaks characteristic of cellulose I. The FTIR spectra confirmed the presence of PANI and CNF in all samples.

Keywords: *cellulose nanofiber, polyaniline, nanocomposite.*

Introdução

Materiais como a borracha natural, fibra de celulose (FC) e outros polímeros naturais, os quais são obtidos de fontes renováveis não agredem tanto o meio ambiente como acontece com os materiais sintéticos. Dentre os polímeros naturais, a FC é uma das mais abundantes na natureza sendo encontrada principalmente nas plantas.

A FC é um homopolímero de alto peso molecular constituída de unidades repetitivas β -(1 \rightarrow 4)-D-glicopiranosose e possui como principais características o baixo custo, alta cristalinidade e boas propriedades mecânicas [1,2,3]. Suas dimensões como tamanho e espessura podem ser diminuídas pela quebra das cadeias moleculares amorfas pelo processo de hidrólise ácida, podendo obter microfibras (MFC) e nanofibras cristalinas (CNF) [2,4]. A FC é muito utilizada nas indústrias

têxtil e celulose, e também tem sido empregada como matriz ou reforço na obtenção de nanocompósitos [5]. Esse material combinado com polímeros condutores como a polianilina (PANI) [6,7] e polipirrol [8], pode formar nanocompósitos poliméricos condutores (CPC) com boas propriedades mecânicas e elétricas. A classe dos CPCs pode ser aplicada em eletrodos, biosensores, baterias, revestimento antiestático, sensores de gás, diodos emissores de luz, etc [6,7].

No presente trabalho, nanocompósitos de nanofibras de celulose recobertas com PANI (CNF-PANI) foram obtidos por polimerização *in situ* da anilina na presença das nanofibras e do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e o oxidante persulfato de amônio. As amostras de nanocompósitos foram caracterizadas e estudadas pelas técnicas FTIR, DRX, UV-Vis-NIR e medidas elétricas realizadas pelo método de quatro pontas.

Experimental

Materiais e reagentes utilizados

Os materiais utilizados foram, a anilina, o oxidante persulfato de amônia, o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na concentração 70% em peso em 2-propanol adquiridos da Sigma-Aldrich. As fibras de algodão de alta pureza, Cellulose type 50 com diâmetro de 50 μ m, foram adquiridas da Sigma-Aldrich. A membrana utilizada para diálise foi da Spectra/Por Dialysis Membrane, Houston, TX, EUA, com as seguintes características: Membrana tipo tubo, MWCO: 12-14,000, largura achatada de 75mm, vol/comprimento = 18mL/cm, comprimento = 15mm.

Extração de nanofibras de celulose

As nanofibras foram extraídas por hidrólise ácida com ácido sulfúrico na concentração de 60% (m/m) à 45°C sob agitação constante por 60 minutos, seguindo procedimento adotado por Medeiros *et al.* [9]. Para interromper a hidrólise foi adicionada água deionizada, a temperatura de aproximadamente 5°C, na solução e em seguida realizou-se a centrifugação. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. O conteúdo final foi disperso em 250 mL de água deionizada e então colocado em membranas para realização de diálise e obter uma solução com valor do pH constante (aproximadamente 2.7). Dessa maneira obteve-se nanofibras com comprimento médio de 300 nm e diâmetro médio de 40 nm.

Obtenção dos Nanocompósitos CNF-PANI

A obtenção dos nanocompósitos CNF-PANI foi realizada em meio ácido utilizando DBSA. Em 100 mL de água deionizada foram dispersos 16.6 mL de solução aquosa de nanofibra de celulose (concentração de 4.3%) sob agitação constante. Em seguida adicionou-se 0.3 mL de anilina e manteve-se esta solução sob agitação constante por duas horas a uma temperatura de 5°C. Após este tempo, adicionou-se DBSA mantendo a agitação por mais uma hora na mesma temperatura. Em seguida adicionou-se o oxidante (persulfato de amônia). Por este método foram obtidas duas séries de amostras, uma variando a quantidade de DBSA e a outra a quantidade de oxidante, ambas em relação a anilina. Na Tabela 1 encontra-se a descrição das amostras e os respectivos valores das razões molares referentes a cada amostra. Para a realização das medidas elétricas e DRX as amostras foram obtidas na forma de filmes obtidos por *casting*.

Caracterização

Medidas da condutividade elétrica dc foram realizadas nos filmes pelo método de quatro pontas utilizando uma fonte de tensão-corrente da Keithley modelo 236 Source measure unit. Espectros de FTIR foram obtidos com um espectrofotômetro Nexus 670 da Nicolet Instrument Corporation. As análises de espectroscopia foram realizadas nas amostras em forma de pastilhas com KBr (secas por 1 horas na estufa a 100 °C). Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro da Shimadzu modelo XDR-6000, usando radiação em $K\alpha$ Cu de comprimento de onda igual a 1.54 Å. Espectros de absorção de UV-Vis-NIR das amostras dispersas em água foram obtidos com um espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 50.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão dispostos os valores das razões molares de anilina/oxidante e DBSA/anilina, utilizados na preparação das amostras, com seus respectivos valores de condutividade elétrica. Pode-se verificar que, mantendo-se a razão molar anilina/oxidante constante e variando a concentração do dopante DBSA (amostras C1-1, C1-2, C1-3 e C1-4), a condutividade elétrica das amostras praticamente não se altera. A amostra C1-1 não apresentou condutividade, pois não houve a formação da PANI, fato esse observado pela cor amarelada da solução durante o processo [10]. Este comportamento está relacionado ao meio reativo que provavelmente se

encontrava alcalino não propiciando a polimerização da PANI [10]. A não polimerização da PANI é também constatada nas análises por UV-Vis-NIR, apresentadas ainda neste trabalho. Para as amostras C2-1, C2-3 e C2-4 onde foi mantida constante a razão molar DBSA/anilina e variou a quantidade de anilina em relação ao oxidante, verifica-se que também não houve grande variação no valor da condutividade.

Tabela 1: Valores das razões molares utilizadas na preparação das amostras e suas condutividades *dc*.

Amostras	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C2-1	C2-3	C2-4
Razão molar Anilina/oxid.	4	4	4	4	5	2	1
Razão molar DBSA/anilina	1	2	3	4	2	2	2
Condutividade (S/cm)	-	0.19	0.17	0.12	0.15	0.32	0.11

Na Fig. 1 estão ilustrados os espectros de absorvância por FTIR do nanocompósito CNF/PANI C1-2, da CNF e da PANI-DBSA.

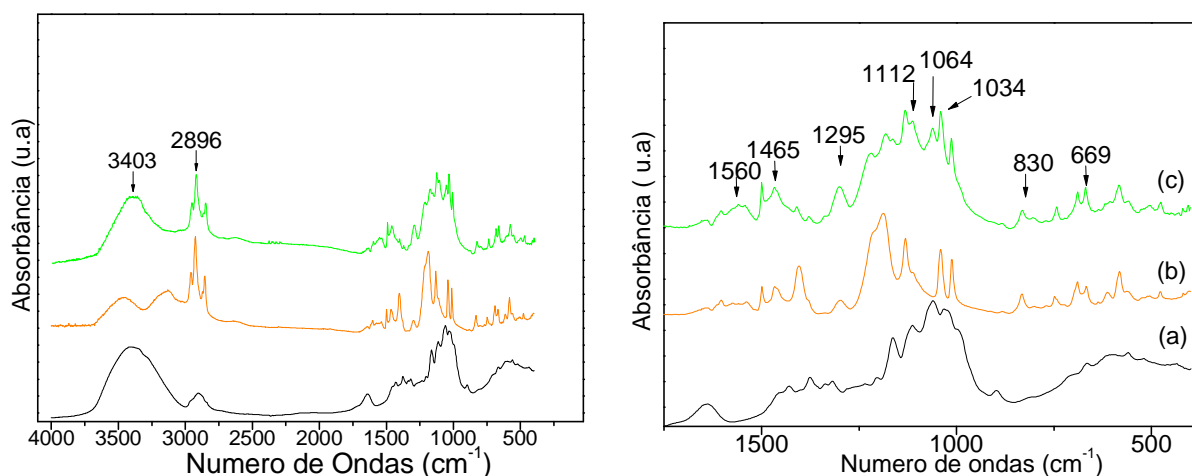


Figura 1: Espectros de FTIR das amostras: (a) CNF; (b) PANI-DBSA; Nanocompósito CNF-PANI (c) C1-2.

Nos espectros das amostras do nanocompósito CNF/PANI ilustrado na Fig. 1 são observados tanto picos de absorção característicos da CNF, quanto picos característicos da PANI. Os picos de característico da CNF são de estiramento da ligação (C-O) entre a faixa (1000-1100) cm^{-1} , do estiramento do anel glucose em 1112 cm^{-1} , o pico amplo em 3403 cm^{-1} decorrente do estiramento da ligação O-H e em 2896 cm^{-1} decorrente dos alongamentos C-H [3,4]. Os picos de vibração característicos da PANI também aparecem na Fig. 1, entre eles, podem ser destacados os picos de deformação de anel aromático (669 cm^{-1}), bandas de deformação do estiramento de C-H do anel aromático 1,4 dissubstituído fora do plano (830 cm^{-1}), os estiramentos da ligação C-N de amidas aromáticas (1295 cm^{-1}), o estiramento de (C=C) de anel benzenóide (entre $(1466-1498) \text{ cm}^{-1}$) e o

estiramento de (C=C) do anel quinóide e benzenóides (1560 cm^{-1}) [7,10]. Na região entre ($3000\text{--}2800$) cm^{-1} aparecem três picos sobrepostos ao pico do estiramento C-H (2896 cm^{-1}) da CNF resultando das ligações C-H do dopante DBSA.

Na Figura 2a são ilustrados os difratogramas de raios-X de CNF e do nanocompósito CNF/PANI C1-2, e da PANI-DBSA. Pode-se verificar nos difratogramas da CNF e dos nanocompósitos a presença de picos em 15 , $16,7$ e $22,7^\circ$, característicos da CNF cristalina do tipo celulose I com direção cristalográfica (1-10), (110) e (200) [3].

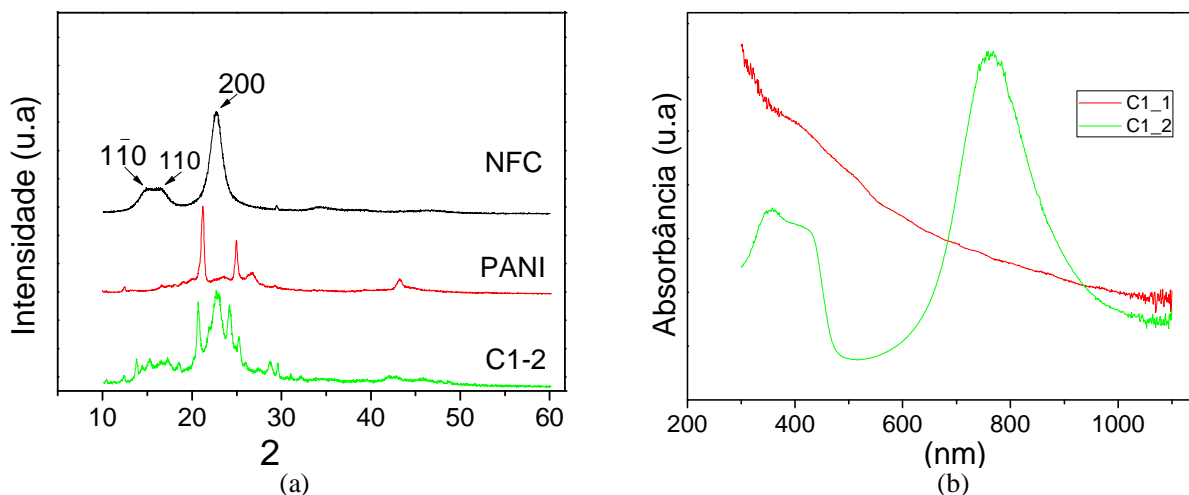


Figura 2: (a) Difratogramas de raios-X das amostras CNF, PANI e dos nanocompósitos CNF-PANI e C1-2. (b) Espectros de UV-Vis dos nanocompósitos CNF-PANI C1-1e C1-2.

Os espectros de absorção de UV-Vis das amostras do nanocompósito CNF-PANI estão ilustrados na Fig. 2(b). Observa-se que o espectro da amostra C1-2 apresenta bandas de absorção em 820 e 430 nm , atribuídas à presença de polaron formado pela protonação da PANI. Já a banda em 340 nm é devida à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis benzenóides. O espectro da amostra C1-1 não apresentou nenhuma banda característica da PANI sugerindo com isso que não houve a formação da PANI durante a preparação da amostra, conforme discutido anteriormente.

Conclusões

Nanocompósitos de nanofibras de celulose com polianilina (CNF-PANI) foram obtidos pela polimerização *in situ* da anilina na presença das nanofibras. As condições de preparação como variação das razões molares anilina/oxidante e DBSA/anilina foram estudadas e nanocompósitos com condutividade da ordem de 10^{-1} S/cm foram obtidos. Espectros de FTIR apresentaram bandas

características da CNF e da PANI constatando a formação de PANI nos nanocompósitos. Resultados de UV-Vis-NIR demonstraram que a PANI no nanocompósito se apresenta no estado de oxidação base esmeraldina (EB).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. B. Deepa, E. Abrahama, B. M. Cherian, A. Bismarck, J. J. Blaker, L. A. Pothan, A. L. Leão, S. F. Souza, M. Kottaisamy, *Bioresource Technology*, 2011, *102*, 1988.
2. J. I. Mora, V. A. Alvarez, V. P. Cyra, A. Vázquez, *Cellulose*, 2008, *15*, 149.
3. F. Fahma, S. Iwamoto, N. Hori, T. Iwata, A. Takemura, *Cellulose*, 2011, *18*, 443.
4. M.F. Rosa, E.S. Medeiros, J.A. Malmonge, K.S. Gregorski, D.F. Wood, L.H.C. Mattoso, G. Glenn, W.J. Orts, S.H. Imam, *Carbohydrate Polym.*, 2010, *81*, 83.
5. G. Siqueira, S. Tapin-Lingua, J. Bras, D. S. Perez, A. Dufresne, *Cellulose*, 2011, *18*, 57.
6. L. H. C. Mattoso, E. S. Medeiros, D. A. Baker, J. Avloni, D. F. Wood, W. J. Orts, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, *8*, 1.
7. Z-l Mo, Z-l Zhao, H. Chen, G-p Niu, H-f Shi, *Carbohydrate Polymers*, 2009, *75*, 660.
8. C. Ding, X. Qian, G. Yu, X. An, *Cellulose*, 2010, *17*, 1067.
9. E.S. Medeiros; L.H.C. Mattoso; R. B. Filho; D.F. Wood; W. J. Orts, *Colloid Polym. Sci.* 2008, *286*, 1265.
10. J. Stejskal, I. Sapurinab, M. Trchová, *Progress in Polymer Science*, 2010, *35*, 1420.