

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

MIRELLA CRISTINA DE OLIVEIRA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE
POLIANILINA E NANOFIBRAS DE CELULOSE COM HÍBRIDOS DE ÓXIDO
MANGANÊS (II) / FERRO (II) E GRAFENO**

UBERLÂNDIA

2020

MIRELLA CRISTINA DE OLIVEIRA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE
POLIANILINA E NANOFIBRAS DE CELULOSE COM HÍBRIDOS DE ÓXIDO
MANGANÊS (II) / FERRO (II) E GRAFENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à banca examinadora da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERLÂNDIA

2020

TERMO DE APROVAÇÃO

MIRELLA CRISTINA DE OLIVEIRA SILVA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA E NANOFIBRAS DE CELULOSE COM HÍBRIDOS DE ÓXIDO MANGANÊS (II) /FERRO (II) E GRAFENO

Trabalho de conclusão de curso como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:

Prof. Dr. Daniel Pasquini

Instituto de Química - UFU

Prof^a. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal - UFU

MSc. Matheus Vicente Barbosa Silva

Instituto de Química - UFU

Uberlândia, 07 de dezembro de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço à PROAE, particularmente a DIASE por ter me fornecido assistência estudantil, em especial a moradia estudantil que me acolheu e me deu a oportunidade de conhecer pessoas maravilhosas como as meninas que dividiram apartamento comigo. E a Gizelle e Daniela da DISAU por todo apoio nos momentos mais difíceis

A minha parceria de experimentos Paula, que esteve comigo em todas as análises e em todos os outros momentos os quais precisei.

Ao meu orientador, Daniel Pasquini que tem a mim cedido todo seu conhecimento.

A equipe do LABREPOL por terem me prestado auxílio sempre que precisei.

E a todos aqueles que já estiveram presentes em mim minha vida e contribuíram de alguma maneira com a minha formação. Em especial ao Bruno que sempre me incentivou.

Visibilia ex Invisibilibus – Tudo que é visível nasce do invisível.

Elio D'Anna

RESUMO

A busca por materiais de fontes renováveis sempre despertou grande interesse da comunidade científica. Os materiais à base de celulose vêm se destacando diante das suas características peculiares e sua capacidade de interação com diversos materiais, tais como polímeros condutores, nanopartículas magnéticas, grafeno, dentre outros. Materiais à base de celulose, como as nanofibras de celulose são consideradas ecologicamente corretas e vêm se destacando no mercado por conferir um aumento de suas propriedades físicas e mecânicas devido a sua estrutura nanométrica. Neste trabalho, foram produzidos filmes compósitos de nanofibras de celulose (CNF), polianilina (PANI), nanopartículas magnéticas (NPM) e grafeno oxidado e reduzido (RGO). A PANI foi sintetizada na presença das nanofibras de celulose sendo assim depositada na superfície das fibras. Para a preparação dos compósitos finais foram adicionadas posteriormente as NPM e o RGO seguindo um planejamento fatorial onde o teor das NPM e de RGO variaram de 0,54% a 17,46%. As NPM utilizadas foram de ferrita de mangânes ($MnFe_2O_4$). O RGO foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, esfoliado em um processador ultrassônico e reduzido com hidrazina. Os filmes compósitos foram obtidos por filtração à vácuo num funil de Büchner, que em seguida foi levado para secagem em chapas metálicas a 50°C sob pressão de 1 ton. A espessura dos filmes se mantiveram em torno de 0,166 mm. As principais análises realizadas para a caracterização dos compostos foram MEV, RAMAN, análise de condutividade pelo método de quatro pontas e blindagem efetiva contra radiação microondas (EMI). No MEV foram observadas as morfologias dos materiais compósitos, sendo possível constatar a maneira que o RGO se depositou na superfície da PANI-CNF formando aglomerados. A esfoliação sofrida pelo grafite também foi observada, sendo este efetivamente reduzido para RGO devido às várias camadas visualizadas no MEV, fato também comprovado no RAMAN pelos deslocamentos das bandas D e G. Na análise de quatro pontas foram obtidos maiores valores de condutividade para os compósitos com maior teor de RGO em sua composição, estes também se mostraram mais eficazes contra blindagem de EMI obtendo melhores resultados. Dos resultados experimentais obtidos, pôde-se fazer a analogia de que compósitos PANI-CNF com RGO são detentores de excelente condutividade e possuem mais eficiência na blindagem EMI de microondas.

Palavras-chave: Nanofibras de celulose, polianilina, grafeno, nanopartículas magnéticas.

ABSTRACT

The search for materials from renewable sources has always aroused great interest from the scientific community. Cellulose-based materials have stood out due to their peculiar characteristics and their ability to interact with various materials, such as conducting polymers, magnetic nanoparticles, graphene, among others. Cellulose-based materials, such as cellulose nanofibers, are considered environmentally friendly and have stood out in the market for providing an increase in their physical and mechanical properties due to their nanometric structure. In this work, composite films were produced using cellulose nanofibers (CNF), polyaniline (PANI), magnetic nanoparticles (MNP) and oxidized and reduced graphene (RGO). PANI was synthesized in the presence of cellulose nanofibers and was thus deposited on the surface of the fibers. For the preparation of the final composites, the MNP and RGO were subsequently added, following a factorial design where the MNP and RGO content varied from 0.54% to 17.46%. The MNP used were manganese ferrite (MnFe_2O_4). The RGO was synthesized by the modified Hummers method, exfoliated in an ultrasonic processor and reduced with hydrazine. The composite films were obtained by vacuum filtration in a Büchner funnel, which was then taken to dry in metal sheets at 50°C under pressure of 1 ton. The thickness of the films remained around 0.166 mm. The main analyzes performed for the characterization of the compounds were SEM, RAMAN, conductivity analysis by the method of four ready-made and effective shielding against microwave radiation (EMI). In the SEM, the morphologies of the composite materials were observed, showing the way in which the RGO was deposited on the surface of the PANI-CNF forming clusters. The exfoliation suffered in graphite was also notorious, which was effectively reduced to RGO due to the various layers visualized in SEM, a fact also proven in RAMAN by the displacements of bands D and G. In the analysis of four tips, higher conductivity values were obtained for the composites with a higher RGO content in their composition, they were also more effective against EMI shielding obtaining better results. From the experimental results obtained, it was possible to make an analogy that PANI-CNF composites with RGO have excellent conductivity and are more efficient in EMI microwave shielding. Keywords: Cellulose nanofibers, polyaniline, graphene, magnetic nanoparticles.

Keywords: Cellulose nanofibers, polyaniline, graphene, magnetic nanoparticles.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CNF – nanofibras de celulose

EMI – análise de interferência magnética

GO – grafite oxidada

ICPs – polímeros intrinsecamente condutores

NPM – nanopartículas magnéticas

PANI – polianilina

RGO – grafeno oxidado e reduzido

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação estrutural da ligação glicosídica $\beta(1\rightarrow4)$	1
Figura 2 - Representação estrutural da celobiose.	1
Figura 3 - Representação estrutural de uma parede vegetal.....	2
Figura 4 - Orientação estrutural da celulose.....	3
Figura 5 - Representação da estrutura polimérica do policloreto de vinila.....	4
Figura 6 - Cadeias poliméricas.	5
Figura 7 – Condutividade de alguns materiais isolantes, semicondutores e metais.	7
Figura 8 - Estrutura da polianilina (PANI).....	8
Figura 9 - Estados de oxidação da polianilina	9
Figura 10 - Diferentes grupos funcionais de oxigênio ligados à estrutura do óxido de grafeno.....	12
Figura 11 - Experimento de medição da penetração e reflexão de microondas.	14
Figura 12 - CNF (gel) e imagem MEV Magnificação 10.000x.	16
Figura 13 - Representação do sistema utilizado para a síntese da polianilina em CNF, reator de inox com camisa de resfriamento a $-2,2^{\circ}$ C.....	17
Figura 14 - NPM de ferrita de manganês sintetizadas.	18
Figura 15 - Reator utilizado para a redução do grafite oxidado.	20
Figura 16 - Imagem do equipamento UltraTurrax.....	22
Figura 17 - Prensa hidráulica e chapa metálica aquecida para prensagem dos filmes.	23
Figura 18 - Exemplo de filme prensado sob aquecimento, PANI-CNF.	23
Figura 19 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas.	25
Figura 20 - Imagens MEV do grafite (esquerda), GO (centro) e RGO (direita). Magnificação 2.000x.....	27
Figura 21 - Imagens MEV do grafite (esquerda), GO (centro) e RGO (direita). Magnificação 10.000x.....	27
Figura 22 - Imagem MEV das NPM de ferrita de manganês 10.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).....	28
Figura 23 - Espectro RAMAN do GO e RGO.	29
Figura 24 - Imagens MEV da PANI-CNF Magnificação 5.000x (esquerda) e 10.000x (direita).....	30

Figura 25 - Imagens MEV do filme compósito PANI-CNF Experimento: 0 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).....	31
Figura 26 - Imagens MEV do filme compósito PANI – CNF Experimento: 4 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).	31
Figura 27 - Imagens MEV do filme compósito PANI-CNF Experimento: 5 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).....	32
Figura 28 - Imagens MEV do filme compósito PANI-CNF Experimento: 7 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).....	32
Figura 29 - Superfície de resposta para condutividade do dos filmes compósitos em função da adição de NPM e RGO.....	34
Figura 30 - Blindagem efetiva total dos filmes compósitos e do filme de PANI-CNF.....	35
Figura 31 - Superfície de resposta para blindagem efetiva total dos filmes compósitos em função da adição de NPM e RGO.....	36
Figura 32 - Espectro eletromagnético	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores e níveis empregados.....	21
Tabela 2 – Matriz para o planejamento experimental.....	21
Tabela 3 – Valores de F.....	25
Tabela 4 – Valores de resistividade e condutividade obtidas dos filmes compósitos e para o filme de PANI-CNF.	33
Tabela 5 – Valores de blindagem efetiva total em 8.2 GHz obtidas dos filmes compósitos e para o filme de PANI-CNF.	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Celulose.....	1
1.2. Fibras Vegetais	2
1.2.1. Nanofibras de Celulose	3
1.3. Polímeros.....	4
1.3.1. Polímeros Condutores.....	6
1.3.2. Polianilina	8
1.4. Compósitos.....	10
1.5. Grafeno.....	11
1.6. Nanopartículas Magnéticas	12
1.7. Radiação eletromagnética	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. METODOLOGIA	16
3.1. CNF.....	16
3.2. Síntese da polianilina em presença de CNF	17
3.3. Síntese das NPM	17
3.4. Neutralização do grafite oxidado.....	19
3.4.1. Esfoliação ultra-sônica do grafite oxidado.....	19
3.5. Redução do grafeno oxidado.....	20
3.6. Preparação dos filmes compósitos	20
3.7. Caracterização dos materiais.....	24
3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24

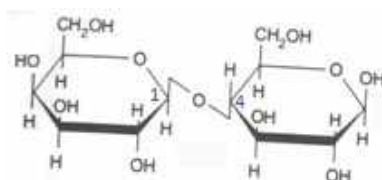
3.7.2.	Espectrômetro Raman (RAMAN)	24
3.7.3.	Medida de condutividade pelo equipamento quatro pontas	24
3.7.4.	Análise de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI).....	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.	CONCLUSÕES	37
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

1.1. Celulose

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um dos biopolímeros mais abundantes no mundo, constituinte da parede celular em plantas, sua estrutura é formada de monômeros D-glicose que se conectam um ao outro por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (A. SHEIKHI *et al.*, 2019) como pode ser observado na Figura 1.

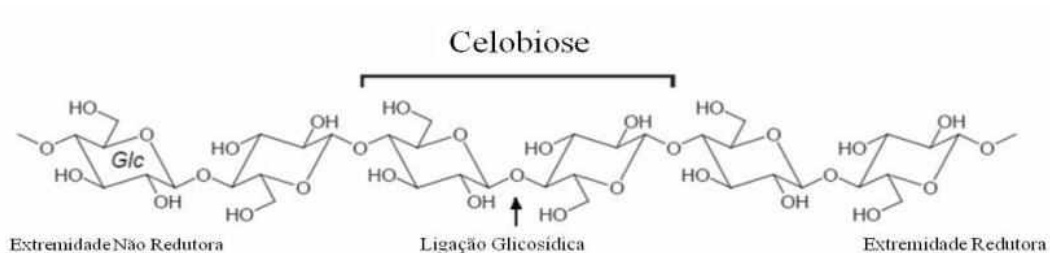
Figura 1 - Representação estrutural da ligação glicosídica $\beta(1\rightarrow4)$.



Fonte: A autora.

O carbono responsável pela formação de cadeias lineares na celulose é o anomérico, quando as unidades de glicosídicas se repetem, estas recebem a denominação de celobiose, e através dos arranjos lineares são originadas ligações de hidrogênio que serão responsáveis pela rigidez do composto celulósico lhe conferindo também alta massa molar devido a polimerização ocorrida. As unidades 1 a 4 do polímero também podem ser chamadas de β -D-glicopirranose (SOLOMONS *et al.*, 2002, KHALIL *et al.*, 2012). Os grupos hidroxilas também são os responsáveis pela formação de fortes ligações secundárias entre as cadeias (CANEVAROLO, 2006).

Figura 2 – Representação estrutural da celobiose.



Fonte: Adaptado de SANDGREN, 2005.

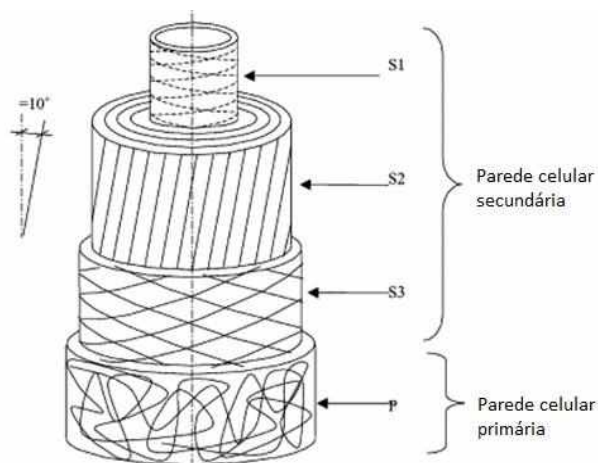
Na celobiose a “extremidade redutora” é a que o resíduo da glicose possui um carbono anomérico livre, e a “não redutora” o oposto.

1.2. Fibras Vegetais

Uma fibra vegetal é classificada como natural, é constituída de fibrilas de celulose reforçadas com matriz de lignina. A lignina é uma macromolécula, possui estrutura amorfa e tem a finalidade de realizar compressão ao tecido celular e às fibras, tornando então a parede celular enrijecida. Tal proteção é essencial para proteger os carboidratos ali presentes contra danos químicos e físicos (AGRAWAL *et al.*, 2000). Suas propriedades mecânicas dependem de sua composição química e de sua estrutura geométrica. Por possuírem estruturas ocas; mostram boas propriedades de isolamento térmico e acústico (JOHN and THOMAS, 2008).

A constituição da fibra celular se dá por camadas como representado na Figura 3, composta pela primeira e segunda parede celular, e pelo lúmen.

Figura 3 – Representação estrutural de uma parede vegetal.



Fonte: Adaptado de BALEY, 2002.

Onde (S1) representa o lúmen, a parte mais interna da fibra que contém proteínas, corantes e minerais; em (S2) e (S3) as fibrilas de celulose são enroladas helicoidalmente ao redor do eixo da fibra fazendo um ângulo de 10° em (S2) aproximadamente. A parede celular secundária é constituída em sua maior parte de celulose e hemiceluloses representando cerca de 90% da massa da fibra. As hemiceluloses correspondem aos

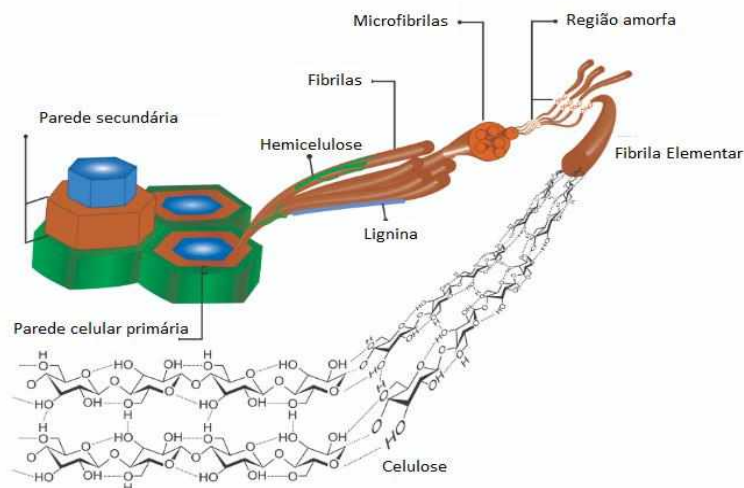
polissacarídeos podendo incluir glicose, galactose, manose, xilose e arabinose (AGRAWAL *et al.*, 2000).

A parede primária possui celulose cruzada e pectinas, o padrão cruzado é o que confere a resistência da fibra (BALEY, 2002; BOS *et al.*, 2002). As espessuras das camadas são de aproximadamente 0,1-0,2 μm para (S1), 2-10 μm para (S2) e 0,1 μm para (S3) (SMOOK, 1989).

1.2.1. Nanofibras de Celulose

Fibras de celulose são compostas por microfibrilas que, por sua vez, são compostas por fibrilas elementares, que são as unidades estruturais básicas. Tais fibrilas elementares ou nanofibras possuem cerca de 2-20 nm de diâmetro. Fibras celulósicas podem conter regiões que estarão próximas e muito bem segmentadas, tal organização é o que irá lhe conferir cristalinidade, sendo esta altamente dependente da fonte lignocelulósica, contudo, existem regiões amorfas que apresentam desorganização estrutural e se tornam mais susceptíveis a reações de degradação. A Figura 4 ilustra microscopicamente a estrutura da celulose.

Figura 4 – Orientação estrutural da celulose.



Fonte: Intechopen - John Rojas, Mauricio Bedoya and Yhors Ciro, 2015.

As fibras de celulose cujas dimensões estão em nanoescala, assim como a celulose possuem propriedades como hidrofiliçidade, sofrem modificação química e formações fibrosas semicristalinas devido à grande área superficial do material. O grau de

polimerização da celulose pode variar muito, dessa forma a classificação para nanocelulose ocorre em base de sua dimensão, função, métodos de preparação e condições de processamento.

Nanofibras de celulose podem ser extraídas de fontes naturais como a madeira, linho, cânhamo, capim, sorgo, cana-de-açúcar, algodão, entre outros são obtidas por tratamento mecânico da polpa celulósica, sem a necessidade do uso de hidrólise ácida. O tratamento mecânico consegue isolar a parede celular primária e secundária sem que haja degradação da celulose. Quando desintegrada a parede vegetal, há produção de fibrilas de celulose longas com larguras entre 5-50 nm, também há presença de fragmentos de fibras oriundos da clivagem transversal da estrutura de microfibrila da celulose (KLEMM *et al.*, 2011, MOON *et al.*, 2011).

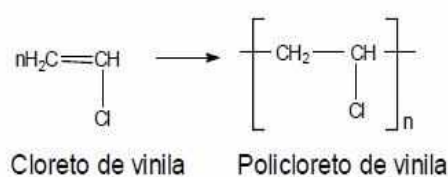
1.3. Polímeros

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) e *mero* (parte, fragmento), a celulose se enquadra como um ótimo exemplo, pois nesta, seus meros são a própria glicose. A variação da cadeia e o tipo de ligação covalente é que dividirá os polímeros em classes distintas (CANEVAROLO, 2006).

Polímeros podem ser naturais ou sintéticos, geralmente sua massa molar é da ordem de 10^4 a 10^6 g/mol devido a repetição de suas unidades monoméricas. Seu alto peso molecular é originado das repetições de segmentos que tornam a cadeia grande, o distinguindo assim de uma macromolécula, a qual o nome faz referência a uma molécula que é apenas grande.

Colchetes são usados para a representação da estrutura de um polímero como exemplificado na figura 5, onde o n é o número de repetições do monômero e a este é ainda adicionado o prefixo poli. Tal expressão é facilitadora, pois, devido ao grande peso molecular já citado, seria muito difícil representar milhares de unidades estruturais.

Figura 5 - Representação da estrutura polimérica do policloreto de vinila.








Fonte: A autora.

A estrutura de uma cadeia polimérica varia pelo modo que os meros se repetem. Quando ligados entre si e continuamente, a cadeia é denominada linear; ao se ligarem tridimensionalmente originam uma rede podendo então ser reticulado ou possuir ligações cruzadas que amarram as cadeias umas às outras impedindo que deslizem livremente, se há a presença de ramificações laterais, é considerado ramificado ou não-linear, a Figura 6 abaixo traz algumas representações. No tópico 1.1 observa-se que a estrutura da celulose é linear, pela Figura 6 pode-se chegar à mesma conclusão de linearidade ao se observar que, de fato, a ilustração da arquitetura da molécula que se assemelha a da celulose é a linear, dispondo de uma estrutura formada por ligações de monômeros em um comprimento contínuo, sendo a mesma classificação válida para a estrutura da polianilina.

E ainda, se um único tipo de monômero for o constituinte da cadeia, é então chamado de homopolímero; e quando há dois ou mais tipo de monômeros tem-se os chamados copolímeros.

Figura 6 – Cadeias poliméricas.

Arquitetura da molécula	Designação do polímero	Definição
	Linear	Formado pelas ligações dos monômeros em um comprimento contínuo.
	Ramificado tipo A	Arquitetura tipo pente, com ramificações longas.
	Ramificado tipo B	Arquitetura tipo pente, com ramificações curtas.
	Ramificado tipo C	Estrutura dendrítica, na qual as ramificações também apresentam ramificações.
	Reticulado	Estruturas nas quais as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma rede ou retículo.

Fonte: LUCAS, E.F, *et al.*; 2001.

Carothers (1929) classificou os polímeros em duas categorias, os de condensação e de adição. No primeiro caso ocorre uma reação entre um ou mais tipos de monômeros ou mais seguido da eliminação de pequenas moléculas (como água, ácido clorídrico e outras) quando os grupos funcionais reagem, Já no segundo caso, ligações duplas dos monômeros se desfazem e formam uma cadeia contínua, sem gerar nenhum subproduto. A celulose se enquadra na categoria de polímero de condensação, pois, em sua síntese os monômeros de glicose reagem e seus grupos se condensam eliminando uma molécula de água. O mesmo acontece para a polianilina, contudo, os subprodutos eliminados são outros (AKCELRUD, L. 2007).

Na celulose que é um polímero orgânico, propriedades tais como, hidrofiliçidade, quiralidade, degradabilidade e alta reatividade do grupo doador OH são definidas por sua estrutura molecular.

1.3.1. Polímeros Condutores

Polímeros condutores são polímeros conjugados, possuidores de baixíssima condutividade elétrica em seu estado não dopado. Apenas na década de 60 ocorreu a descoberta de que um polímero poderia ter sua condutividade aumentada, como é o caso do poliacetileno, as observações de Shirakawa o levaram a concluir que a condutividade deste conseguiria ser ampliada até 500 S.cm^{-1} ao ser exposto a presença de um agente oxidante ou redutor (CHIANG *et al.*, 1978).

É a lei de Ohm (Equação 1) que define condutividade, sendo esta uma lei empírica.

$$U = RI \quad \text{Equação (1)}$$

Onde U é a queda de potencial e a unidade é Volts (V), I é a corrente em Ampères (A) através do resistor e o R é a chamada resistência, que pode ser mensurada em Ohms (Ω).

A resistência R é medida ao se aplicar uma tensão conhecida através de um resistor, esta é proporcional ao comprimento (l) da amostra e inversamente proporcional à sua seção transversal (A), conforme apresentado na Equação 2.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde ρ é a resistividade medida no sistema SI em $\Omega \text{ m}$.

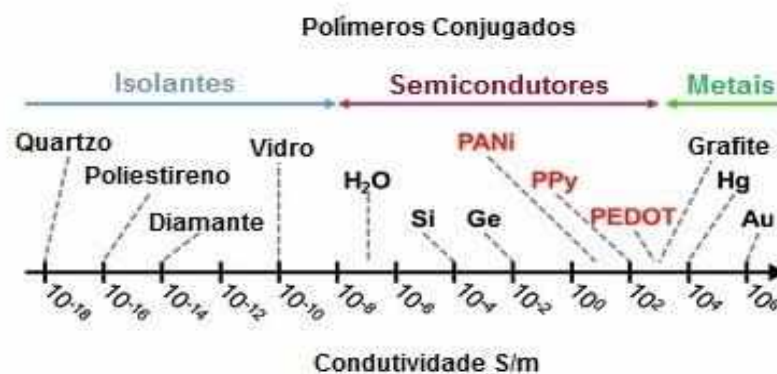
A condutividade de um material (σ) contudo, ainda é dependente da densidade e do número de carga (número de elétrons, n) e quão rápido se moverão pelo material (mobilidade μ), conforme apresentado na Equação 3.

$$\sigma = n \mu e \quad \text{Equação (3)}$$

A condutividade do material também é representada por $\sigma = \rho^{-1}$ ou seja, o inverso da resistividade, possuindo a unidade em Siemens (S m^{-1}).

Abaixo temos a representação da condutividade de polímeros condutores em comparação com outros materiais, do quartzo (isolante) ao ouro (condutor), os polímeros também podem ter condutividades medianas, correspondentes às dos semicondutores.

Figura 7 – Condutividade de alguns materiais isolantes, semicondutores e metais.



Fonte: A autora.

Polímeros orgânicos, geralmente são isolantes, todavia, existem os chamados polímeros intrinsecamente condutores (ICPs), os quais possuem ligações simples que contém uma ligação σ localizada e ligações duplas formadas por ligações σ e π menos fortemente localizadas. Estas se alternam ao longo da cadeia polimérica, são as conhecidas ligações conjugadas, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Os elétrons que estão mais facilmente deslocalizados se movem livremente entre os átomos, devida a facilidade que os elétrons saltam dentro e entre as cadeias do polímero que ocorre a condução de carga.

Compostos com anéis aromáticos como o antraceno, pirrol, tiofeno, fenileno também detém a mesma propriedade (BALINT, *et al.*, 2014).

Uma gama extensa de polímeros condutores pode ser criada quando suas propriedades químicas são manipuladas para assim produzir um material que aprisione ânions ou simplesmente os torne bioativos. Propriedades elétricas ao sofrerem variações, podem produzir diferentes condutividades, capacitâncias ou propriedades redox. (WALLACE, *et al.*, 2009). Dopantes podem ser adicionados, pois removem ou adicionam elétrons, e à medida que um potencial elétrico é aplicado, se movem dentro ou fora do polímero, permitindo assim que a carga passe através do polímero. Em geral, a dopagem é um procedimento que necessita de um método químico para expor diretamente um polímero a agentes que lhe transfiram cargas, a técnica é aplicada quando se tem um material isolante tornando-o assim condutor (BALINT, *et al.*, 2014; HANSEN, 2011).

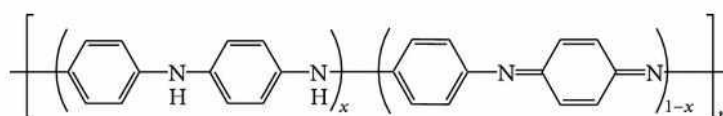
1.3.2. Polianilina

Há mais de um século a polianilina (PANI) é conhecida, mas apenas em 1980 MacDiarmid e seus colegas de trabalho descobriram a condutividade elétrica desse polímero.

Em sua estrutura, possui grupos -NH- que dão flexibilidade a cadeia polimérica, são também ligados a anéis aromáticos como representado na Figura 8.

Diferentemente de outros polímeros condutores, a PANI é possuidora de átomos de nitrogênio, e é este que irá lhe conferir um processo de oxidação diferente.

Figura 8 - Estrutura da polianilina (PANI).



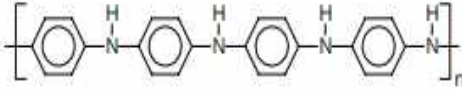
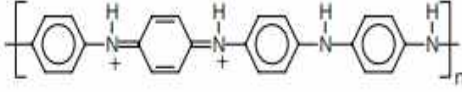
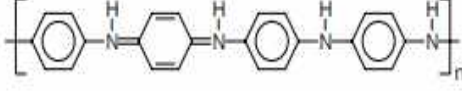
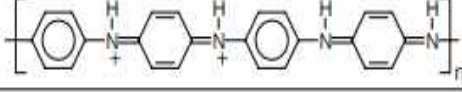
Fonte: WALLACE, *et al.*, 2009.

Constituída por dois monômeros, estes são representados por x e (1-x), este representando à espécie reduzida e aquele a oxidada como observado na Figura 8. A PANI difere de outros polímeros condutores, por possuir três estados mais importantes de oxidação, variando desde o estado de x = 1 que é o totalmente reduzido, para o semi-oxidado x = 0,5 e totalmente oxidado x = 0. Sendo denominado respectivamente os três

estados de leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. (WALLACE, *et al.*, 2009). Destes, a esmeraldina é o mais estável e condutor.

A polianilina torna-se condutora quando os estados moderadamente oxidados, em particular a base de esmeraldina, são protonados e os portadores de carga são gerados. O processo é chamado de *doping* de ácido protônico. Na Figura 9 são apresentados os diferentes estados de oxidação da polianilina, sendo a forma base esmeraldina a mais estável, pois reage com ácidos que lhe conferem a propriedade condutora.

Figura 9 - Estados de oxidação da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

Fonte: FAEZ, *et al.*, 2000.

Dependendo do dopante utilizado, seja ele, orgânico, inorgânico ou poliácido, irá influenciar nas propriedades físico-químicas da polianilina (IZUMI, *et al.*, 2006).

A polianilina ainda apresenta outra característica, a de ser um polímero condutor que é dopado por protonação sem que aja alteração do seu número de elétrons, não sendo apenas um polímero de cadeia linear e conjugado. É possuidora de propriedades elétricas e magnéticas, pode apresentar propriedades ópticas de semicondutores e metais.

A PANI sintetizada para este trabalho é o sal de esmeraldina, embora seu comprimento de onda seja muito semelhante ao da base esmeraldina que é neutra (não protonada) em 320 nm como citado na Figura 9, ela se diferenciou por ter apresentado propriedades condutoras e coloração verde, o pH \cong 1 na síntese da PANI foi crucial para manter o meio ácido e obter a esmeraldina. É a protonação que determina a variação da cor, dependendo de como foram estabelecidas as ligações duplas e simples alternadas, a

coloração verde pode ter uma tonalidade mais azulada ou amarelada, quanto mais metálica por exemplo, mais amarelada será (WESSLING, 2010).

Nas principais aplicações da PANI, esta pode ser utilizada pura, como mistura ou em compósitos. Possui larga utilização dentre os ICPs devido sua estabilidade e por ser de fácil sintetização. Também possui usos relacionados à área anti-corrosão, sensores e biossensores, transistores, eletrodos, supercapacitores, dispositivos fotovoltaicos e electrocrômicos, fotocatalizadores, contra barreira eletromagnética e outros. (LI, *et al.*, 2008; SALVATIERRA, *et al.*, 2010).

Estudos revelaram que nanocompósitos de PANI-grafeno também obtiveram aumento eficaz na blindagem contra barreiras eletromagnéticas (EMI) usando amostras com poucos milímetros de espessura uma única camada de PANI bastou. (YUAN, *et al.*, 2012, KUMAR, *et al.*, 2005, SAINI, *et al.*, 2013).

1.4. Compósitos

Um compósito é formado pela união de dois ou mais materiais distintos, constituídos de uma matriz (fase contínua) e um reforço (fase dispersa), com propriedades químicas e físicas significativamente diferentes, resultando assim em um produto superior originado de uma combinação benéfica, esta seria a definição mais simplória que este tipo de material pode possuir. A preparação de algum tipo de compósito irá visar sempre a melhoria de alguma singularidade do material, como torná-lo mais leve, mais forte ou até mais barato que os existentes no mercado.

A natureza também possui seus próprios compósitos, os naturais, como os ossos originados da união de uma proteína de elevada resistência (colágeno) com um mineral capaz de lhe conferir rigidez (hidroxiapatita); conchas, formadas por cristais de carbonato de cálcio (calcita e aragonita) ligados por moléculas orgânicas (proteínas). A madeira, composta da união de fibras de celulose (resistência e flexibilidade) e hemiceluloses (pouco resistente e hidrolisável) envoltas por lignina (mais rigidez), a tornando mais resistente à impactos, dobras e compressões (SHACKELFORD, 2008).

Compósitos de nanofibras de celulose têm surgido como uma alternativa para reforçar biopolímeros e polímeros sintéticos, sendo este um dos compósitos mais promissores na área sustentável, pois além de renovável é leve e barato de ser produzido. A nanofibra de celulose, entretanto, não serve apenas como um enchimento de reforço, mas também como uma matriz de alto desempenho, sua alta dispersão em meio aquoso e forte

interação com nanocompostos (nanotubos de carbono e grafeno) são significativas. O grafeno passa a ser um exemplo de compósito com matriz polimérica, pertencente à família dos fulerenos quando junto a outro composto, que na maioria das vezes lhe é atribuído para gerar melhorias em suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas do material. Seus elétrons conseguem se mover em velocidades altas e sofrem apenas pequenas perdas de energia.

Dentro da categoria de materiais compósitos podemos ter materiais em nanoescala, os nanocompósitos, também constituídos por duas fases, contudo, ao menos uma delas deve possuir dimensão manométrica de 1 a 100 nm, nesses materiais, o aumento da resistência irá ocorrer devido às interações a nível atômico ou molecular (ABDUL, *et al.*, 2012).

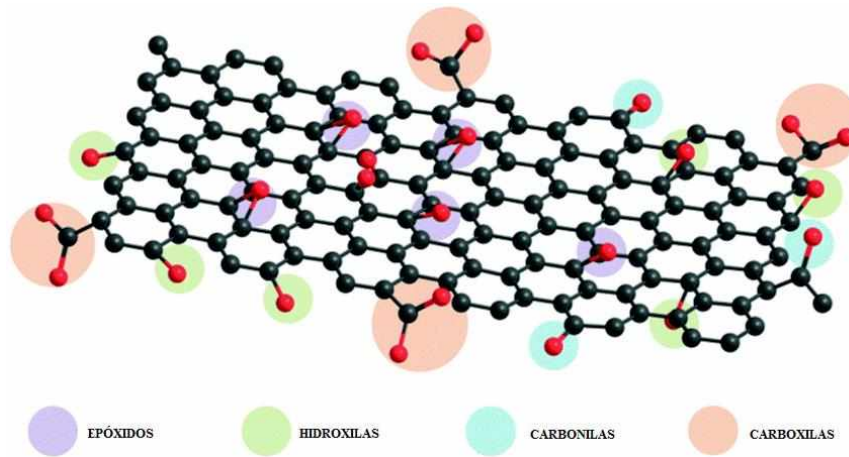
1.5. Grafeno

O grafeno é um dos alótropos do carbono. Consiste em folhas únicas formadas por monocadamas planas de átomos de carbono que se orientam formando estruturas hexagonais com ligações sp^2 . Possui vastas propriedades, entre as quais se pode destacar sua condutividade elétrica, térmica, mecânica, estabilidade química e transparência. (ZHANG; SARKAR; 2011).

Uma das maneiras mais eficientes de se beneficiar das propriedades exclusivas do grafeno é combiná-lo com outras fases para produzir um material compósito.

O óxido de grafeno é possuidor de grupos funcionais que dispõem de oxigênio, como álcoois, ácidos carboxílicos, epóxidos, carboxilas (conforme ilustrado na Figura 10), e estes irão promover a dispersão das folhas de óxido de grafeno quando agitados e sonificados. Tal dispersão será a facilitadora da incorporação de uma matriz polimérica ao meio que se ligará covalentemente ou não.

Figura 10 - Diferentes grupos funcionais de oxigênio ligados à estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: Adaptado de Federico Dattila, 2017.

Os grupos funcionais presentes no óxido de grafeno o tornam isolante, apenas depois de sofrer redução química consegue se tornar novamente condutor devido a remoção do oxigênio e reintrodução de seus carbonos aromáticos (JEONG-HYUN, *et al.*; 2012).

1.6. Nanopartículas Magnéticas

Uma partícula em escala nanométrica é chamada de nanopartícula, seu diâmetro pode variar de 1 a 100 nm, já uma nanopartícula magnética (NPM) é um composto que possui propriedades magnéticas, podendo ser constituída por elementos como ferro, níquel, cobalto, cromo, manganês e outros. Quando incorporadas em um compósito podem ou não serem seletivas para certos tipos de íons ou moléculas.

Suas possíveis aplicações são diversas: na indústria química podem ser usadas como catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte, fluidos magnéticos inteligentes, na área ambiental se agregadas em uma membrana, podem remover contaminantes de efluentes, na área médica têm potencial para a criação de novos medicamentos, materiais para regeneração de tecidos e ossos, entre outros (OWEN, *et al.*, 1989).

Neste trabalho as NPM utilizadas foram as de ferrita de manganês, foram sintetizadas como descrito no tópico 3.2.

As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês se tratam de uma combinação de óxido de ferro com manganês, possuem alta magnetização, e quando seu tamanho é inferior à 50 nm ou são sujeitas a condições controladas de tamanho, se tornam

superparamagnéticas, logo podem exibir comportamento magnético na presença de um campo magnético externo que ao ser suspenso, ocasiona uma não magnetização, um exemplo disto, é a interação nas NPM com um ímã, ao serem atraídas por este facilitam o processo de separação, decantando mais facilmente, o que descarta uma possível etapa de centrifugação, contudo, quando o ímã é retirado tal efeito deixa de ocorrer (HÄFELI, *et al.*, 1999).

Todos os átomos possuem elétrons que orbitam ao redor de seu núcleo, as propriedades magnéticas de um elemento químico dependem da disposição dos elétrons em seu interior. Um campo magnético pode ser produzido em um material porque este está magnetizado ou devido a condução de uma corrente de transporte de portadores de carga.

1.7. Radiação eletromagnética

Em nosso cotidiano temos acesso facilmente a diversas tecnologias com conexão à internet, algumas delas podem emitir altas frequências capazes de gerar interferências eletromagnéticas (EMI), que são algo completamente indesejável, sendo as principais causadoras de falhas em redes, as responsáveis muitas vezes pelo mau funcionamento de um componente eletrônico e de maneira mais agressiva, chegam a ser prejudicial à saúde, afetando principalmente pessoas com o sistema imunológico deficiente (LI, *et al.*, 2016).

Para barrar as EMI metais são utilizados predominantemente, pois detêm alta condutividade e ótima capacidade de atenuação, entretanto, possuem altas densidades, são pouco flexíveis além de serem suscetíveis à corrosão, devido a estas deficiências dos metais, materiais a base de carbono vêm sendo bastante investigados como substitutos, pois são mais leves, altamente condutíveis e apresentam propriedades estáveis, porém, estudos apontaram que estes ao serem agregados à matrizes poliméricas possuem maior eficiência na blindagem EMI (FANG, *et al.*, 2016, WU, *et al.*, 2014).

A eficácia da blindagem será dependente não apenas da permeabilidade e da permissividade do material, mas dependerá de suas dimensões. A espessura do material, comprimento e largura possuem papel fundamental para tornar o material o mais ressonante possível (TARMO, *et al.*, 2016).

A eficácia de blindagem total contra EMI de um material, ou seja, seu poder atenuar ondas eletromagnéticas é dada pela equação (4).

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad \text{Equação (4)}$$

Ou seja, a soma da contribuição devido à reflexão (SE_R), absorção (SE_A) e múltiplas reflexões (SE_M).

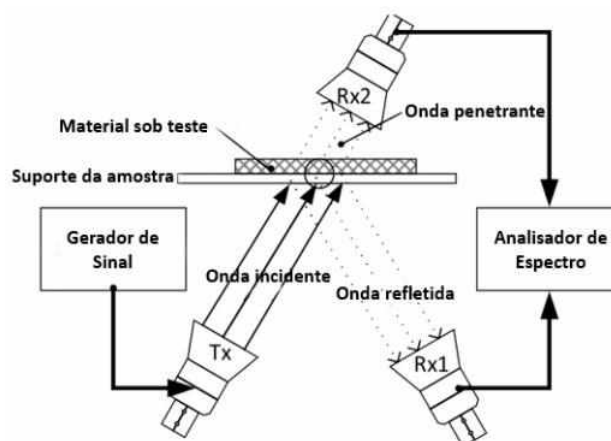
Para compósitos de PANI-CNF, as radiações incidentes sofrerão múltiplas reflexões internas devido a porosidade do material, havendo absorção das ondas refletidas e sua dissipação na forma de calor. A equação (4) agora se reduz na forma da equação (5) (AVINASH, *et al.*, 2020).

$$SE_T = SE_R + SE_A \quad \text{Equação (5)}$$

A transmitância (T) (onda penetrante), reflectância (R) (onda refletida) e absorvância (A) (onda absorvida) para um determinado material, podem ser representadas pelas equações 6, 7 e 8 e pela Figura 11.

A transmitância consegue determinar a atenuação sofrida por um feixe de radiação ao interagir com a matéria, sendo que cada material pode absorver ou transmitir radiação, esta se trata da quantia de radiação que passa por um meio. A reflectância se trata da proporção de radiação eletromagnética que não é absorvida pelo material, e é “devolvida” para a superfície. A absorvância é a fração de energia que um material consegue absorver (GOPAKUMAR, *et al.*, 2018).

Figura 11 – Experimento de medição da penetração e reflexão de microondas.



Fonte: KOPPEL TARMO, *et al.*, 2016.

Onde R e T podem ser calculados diretamente de acordo com as seguintes equações:

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad \text{Equação (6)}$$

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad \text{Equação (7)}$$

Onde S_{12} , S_{21} , S_{11} e S_{22} rastreados a partir de um analisador de rede vetorial, sendo S_{21} e S_{12} o coeficiente de transmissão direta e o coeficiente de transmissão reversa, respectivamente, e S_{11} e S_{22} o coeficiente de reflexão direta .

A atenuação ocorrida por absorção de energia é representada pela Equação 8.

$$A = 1-RT \quad \text{Equação (8)}$$

A eficácia total da blindagem, blindagem devido à absorção e blindagem devido à reflexão também podem ser expressas em termos de parâmetros de espalhamento conforme as equações 9 e 10, onde obtemos os valores de SE_R e SE_A . Os valores de SE_R e SE_A podem ser calculados de acordo com o coeficiente de reflexão (R) e coeficiente de transmissão (T).

$$SE_R = -10 \log (1-R) \quad \text{Equação (9)}$$

$$SE_A = -10 \log \left(\frac{T}{1-R} \right) \quad \text{Equação (10)}$$

2. OBJETIVOS

2.2. Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi estudar as propriedades dos compósitos preparados a partir das nanofibras de celulose incorporadas com polianilina, nanopartículas de ferritas de manganês e grafeno oxidado e reduzido, e avaliar suas propriedades frente a condutividade e aplicação como barreira de radiação eletromagnética.

2.3. Objetivos Específicos

- Sintetizar a PANI na presença das nanofibras de celulose.

- Preparar as misturas de PANI/nanofibras com grafeno oxidado e reduzido e com as nanopartículas de ferritas de manganês e produzir os filmes compósitos;
- Analisar os materiais produzidos frente suas estruturas morfológicas e químicas;
- Avaliar o desempenho das propriedades de condutividade e de barreira eletromagnética dos compósitos produzidos.

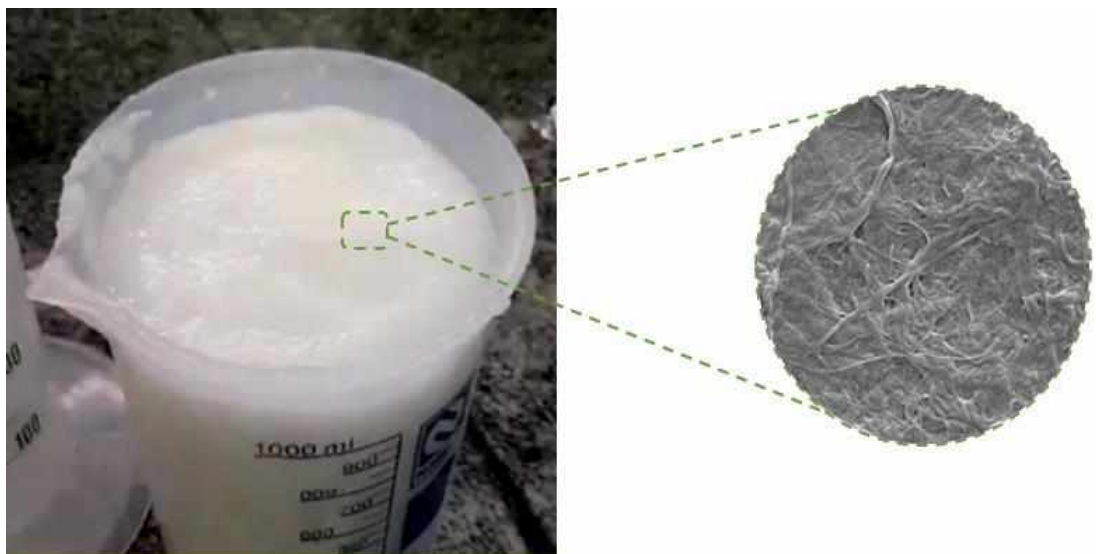
3. METODOLOGIA

3.1. CNF

Neste trabalho, as nanofibras de celulose (CNF) utilizadas foram fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose, sendo que as CNF foram produzidas a partir de fibras de celulose branqueada de eucalipto obtidas através do processo Kraft.

A CNF exibiu aspecto gelatinoso (Figura 12), sendo predominante composta por água (97%), onde apenas 3% são de fibras. A ampliação das nanofibras de celulose foi feita em 10.000x, o MEV também foi realizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU.

Figura 12 - CNF (gel) e imagem MEV Magnificação 10.000x.



Fonte: A autora.

3.2. Síntese da polianilina em presença de CNF

Para a síntese da polianilina, foram pesados 660 g de CNF (massa úmida) e 19,8 g de anilina os quais foram transferidos para um reator de inox com camisa para resfriamento como ilustrado na Figura 13 já contendo um volume de 790 mL de água e 360 mL de HCl 2 M. Para definição do volume total foi levado em consideração o volume máximo que o reator comporta, sendo este 1,5 L.

Com a ajuda de um agitador, a mistura foi mantida sob agitação a 1600 rpm durante 15 minutos à temperatura de $-2,2^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, uma massa de 24,75 g de persulfato de amônio foi pesada em um béquer e diluída em 50 mL de HCl 2 M. A solução foi adicionada ao reator e submetida à agitação com a mistura já ali presente por mais 20 minutos.

Figura 13 - Representação do sistema utilizado para a síntese da polianilina em CNF, reator de inox com camisa de resfriamento a $-2,2^{\circ}\text{C}$.



Fonte: A autora.

Após a finalização da reação, a polianilina sintetizada foi filtrada em um funil de Büchner, sendo lavada com aproximadamente 1 litro de HCl 1M em frações de 100 mL, decorrente a isto, o material obtido da filtração foi guardado em um béquer de vidro na geladeira até seu uso.

3.3. Síntese das NPM

Foram pesadas 16 g de cloreto de ferro (III) e 10 g de cloreto de mangânes (II) tetrahidratado em béqueres separados que foram dissolvidos em 100 mL de HCl 2 M, logo

após, foram transferidos para um béquer de 2 litros contendo 800 mL de água destilada na temperatura de 65 C° sob agitação por 10 minutos na rotação de 1300 rpm.

Em seguida foi adicionado lentamente NaOH 4 M até que o pH estivesse acima de 11, mantendo ainda a mistura sob aquecimento até atingir a ebulição por cerca de 60 minutos, sendo depois, resfriada a temperatura ambiente.

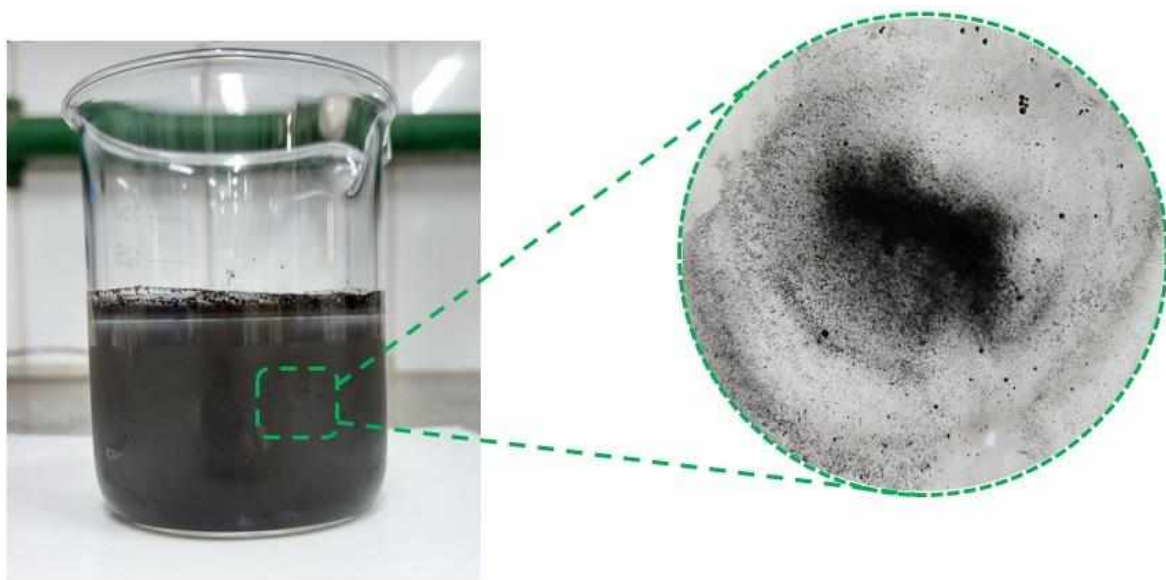
A Equação 11 apresenta a reação de formação das NPM de ferrita de manganês.



Foi usado um ímã para ajudar na decantação das NPM, o sobrenadante foi descartado. A parte sólida ainda foi lavada várias vezes com água destilada, até que o pH estivesse próximo da neutralidade. Em seguida cerca de 250 mL de HNO₃ 0,5 M foram adicionados sob agitação por cerca de 20 minutos na temperatura ambiente.

Decantou-se novamente o sobrenadante das NPM. As lavagens foram repetidas por várias vezes até que o pH fosse igual 7, em seguida, as nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês (MnFe₂O₄) foram armazenadas em água num béquer de vidro sob resfriamento na geladeira até seu uso.

Figura 14 – NPM de ferrita de manganês sintetizadas.



Fonte: A autora.

3.4. Neutralização do grafite oxidado

O grafite oxidado (GO) foi cedido pelo prof. Dr. Luís Carlos de Moraes da UFTM, e sua preparação foi realizada através do método de preparação do óxido de grafite de William S. Hummers, Jr. e Richard E. Offeman (HUMMERS e OFFEMAN, 1958). No método, resumidamente, são adicionados 100 mg de grafite em pó e 50 mg de nitrato de sódio em um béquer em banho de gelo, seguida da adição de 230 mL de ácido sulfúrico fumegante (97-98%). Cerca de 300 mg de permanganato de potássio são adicionados lenta e cuidadosamente para evitar o aumento brusco da temperatura. O ideal é que essa se mantenha por volta de 20° C.

Ainda com o recipiente em banho de gelo, ao fim de 30 minutos a mistura é diluída com 460 mL de água e cerca de 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%) sob agitação por mais 2 horas. Finalmente, ao término da reação, quando a mistura é deixada resfriar à temperatura ambiente, a suspensão então é filtrada e lavada com uma mistura de HCl 10%, água destilada e etanol anidro.

O material que foi fornecido pelo prof. Dr. Luís ainda precisava ser lavado por se encontrar numa solução de ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Após permanecer algumas horas em repouso, a fase aquosa pôde ser descartada por sucção, realizada por uma mangueira ligada a um kitassato sob vácuo. Como o pH estava muito baixo e havia necessidade de ser neutro, mesmo após à adição de água destilada ao GO foram realizadas sucessivas lavagens para pequenas frações deste em tubos que foram levados à uma centrífuga 7500 rpm e 10°C por cerca de 15 minutos, sendo este, um método de separação sólido-líquido eficaz, pois o sobrenadante residual foi sendo descartado efetivamente até que atingido o pH desejado.

3.4.1. Esfoliação ultra-sônica do grafite oxidado

Após a neutralização do grafite oxidado citado em 3.4, a solução contendo o óxido de grafite foi ajustado até concentração de até 10 mg/mL, e em seguida foi esfoliado para a obtenção do óxido de grafeno. Em um béquer de plástico todo material purificado foi sujeito ao método de esfoliação mecânica, com o ultrassom da marca Qsonica Sonicators modelo Q500 e sonda modelo CL-334 por 60 minutos com amplitude de 50%, na configuração de 50 segundos On e 10 segundos Off.

Tal técnica é eficaz pois a ponteira do ultrassom consegue gerar ondas ultrassônicas que colapsam em jatos energéticos, fornecendo energia suficiente para o rompimento das ligações de van der Waals presentes no grafite e assim separando as folhas de grafeno.

3.5. Redução do grafeno oxidado

Para que o grafeno oxidado fosse reduzido, foi feito o uso de um reator de alta pressão da marca Anton Parr, modelo 4848 (Figura 15) onde foi adicionado cerca de 150 mL de grafeno obtido no item 3.4.1 com 5,0 mL de hidrazina. A reação se manteve por 2 horas sob agitação mecânica a 90°C.

Após a redução de todo grafeno oxidado, foi realizada a esfoliação ultrassônica novamente como citado em 3.4.1 de forma a garantir uma maior dispersão das folhas produzidas. O material resultante foi nomeado de grafeno oxidado e reduzido adotando a sigla RGO.

Figura 15 - Reator utilizado para a redução do grafite oxidado.



Fonte: A autora.

3.6. Preparação dos filmes compósitos

Na fabricação dos filmes compósitos, foram pesados cerca de 32,44 g de solução aquosa de PANI-CNF com concentração de 0,013879 g de PANI-CNF/g de solução. Este

volume corresponde a uma massa seca da mistura PANI-CNF de 0,45 g. Esta massa foi mantida constante para todos os filmes compósitos preparados.

A adição das NPM e do RGO na solução da mistura PANI/CNF, foi realizada seguindo as quantidades apresentadas nas Tabelas 1 e 2, que apresentam os fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial e a matriz do planejamento utilizada, respectivamente. Os teores percentuais de NPM e RGO são em função da massa seca da mistura PANI-CNF utilizada na preparação dos filmes compósitos, ou seja, sobre 0,45g.

Tabela 1 – Fatores e níveis empregados

	Níveis					
	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$+\sqrt{2}$	
Fatores	Teor de NPM (%)	0,54	3	9	15	17,46
	Teor de RGO (%)	0,54	3	9	15	17,46

Tabela 2 – Matriz para o planejamento experimental

Experimento	Níveis de NPM	Massa de NPM (g)	Níveis de RGO	Massa de RGO (g)
0 (3x)	0	5,0673	0	9,8300
1	1	8,4451	1	16,3835
2	1	8,4451	-1	3,2766
3	-1	1,6891	1	16,3835
4	-1	1,6891	-1	3,2766
5	$\sqrt{2}$	9,8300	0	9,8300
6	$-\sqrt{2}$	0,3040	0	9,8300
7	0	5,0675	$\sqrt{2}$	19,0704
8	0	5,0675	$-\sqrt{2}$	0,5898

As NPM e RGO produzidas estavam em solução, e portanto, para saber a quantia utilizada tanto das NPM ou do RGO foi feito o seguinte cálculo abaixo, tomando como exemplo, o interesse de obter a massa seca a ser utilizada no nível $-\sqrt{2}$.

$$0,45\text{g (celulose)} \times 0,54\% \text{ (teor de NPM nível } -\sqrt{2}) = 0,00243\text{g (NPM)}$$

Contudo, como a concentração da solução das NPM sintetizadas foi de $7,99 \cdot 10^{-3}$ g de NPM/g de solução, então a quantia a ser adicionada no filme no nível escolhido $-\sqrt{2}$ passa a ser de:

$$\frac{0,00243\text{g}}{0,00799\text{g}} = 0,3040 \text{ g}$$

Para o caso do RGO, a concentração encontrada da solução do composto sintetizado foi de 0,00412 g de RGO/g de solução. Fato que para o parâmetro $-\sqrt{2}$ fornece o valor calculado abaixo.

$$\frac{0,00243\text{g}}{0,00412\text{g}} = 0,5898 \text{ g}$$

Seguindo as proporções calculadas na Tabela 2 para cada experimento do planejamento, foram pesadas as quantias estimadas de RGO e NPM para uma quantia fixa de PANI-CNF descrita anteriormente, e cada uma das misturas foi realizada em um béquer de 500 mL sendo realizado também a adição de 300 mL de água. A mistura resultante foi levada ao misturador UltraTurrax modelo MA 102 (Figura 16) na velocidade de 3.000 rpm para melhor homogeneização do material.

Figura 16 – Imagem do equipamento UltraTurrax.



Fonte: A autora.

Em sequência, foi realizada a filtração do material em funil de Büchner utilizando filtro de tecido de nylon. O material retido no tecido de nylon foi removido do funil e separado do tecido, sendo colocado entre duas folhas de papel de filtro e em seguida este conjunto foi colocado dentro de duas placas metálicas de cobre e aquecidas a 50°C sob pressão de 1 tonelada na prensa hidráulica (Figura 17) durante 5 horas.

Figura 17 - Prensa hidráulica e chapa metálica aquecida para prensagem dos filmes.



Fonte: A autora.

Após o tempo de 5 horas o material foi retirado da prensa e resfriado naturalmente. O filme obtido (Figura 18) apresentou boa maleabilidade sendo bastante flexível.

Figura 18 – Exemplo de filme prensado sob aquecimento, PANI-CNF.



Fonte: A autora.

3.7. Caracterização dos materiais

3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a realização do (MEV) foi usado o microscópio eletrônico de varredura TESCAN software VEGA3 LMU pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU. O propósito desta análise foi determinar a presença e o tamanho das partículas constituintes dos filmes. Todas as amostras foram metalizadas com ouro por meio de um pulverizador Quorum 150R. As ampliações utilizadas foram de 2.000 a 30.000 vezes, dependendo da amostra analisada. As amostras analisadas foram o grafite, GO, RGO, NPM e os filmes compósitos produzidos.

3.7.2. Espectrômetro Raman (RAMAN)

O equipamento utilizado é da marca Bruker modelo RFS 100/S localizado no Instituto de Física da UFU no laboratório de Espectroscopia de Materiais. O espectro Raman foi obtido com uma excitação de laser no comprimento de 532,5 nm. Todas as amostras foram depositadas em pastilhas de silício em forma de pó sem usar qualquer solvente. As amostras analisadas foram os GO e RGO. A técnica RAMAN mede o espalhamento inelástico que a luz sofre ao interagir com a matéria, o fóton espalhado possui uma energia diferente à do fóton incidente, também chamado de espalhamento Raman-Stokes.

3.7.3. Medida de condutividade pelo equipamento quatro pontas

Foi utilizada uma fonte programável modelo Keithley 2410-C que consegue aplicar uma tensão de até ± 1100 V e corrente na faixa de ± 10 pA a $\pm 1,05$ A.

Os eletrodos foram posicionados verticalmente e espaçados igualmente em contato com o material. As pontas externas eram as responsáveis por aplicar uma corrente elétrica (i) de $1,000 \mu\text{A}$ e as duas pontas internas mediram a tensão (U) do material.

Esta medida foi realizada a fim de obter informações sobre o comportamento elétrico dos filmes compósitos. O embasamento da técnica foi feito pelo artigo de Emerson M. Giroto – Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente (GIROTO e SANTOS, 2002).

Na análise de quatro pontas é necessário a utilização de um fator de correção que é relacionado ao formato e arranjo da amostra, para este caso por se tratar de uma amostra quadrangular pode-se usar o valor da Tabela 3.

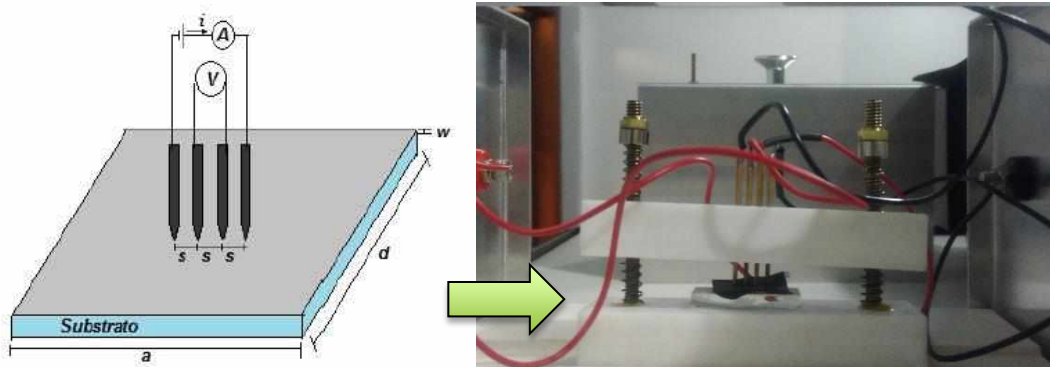
Tabela 3 – Valores de F

$\frac{d}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \geq 4$
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

Fonte: Adaptada de Girotto e Santos, 2002.

Nesta técnica, as pontas foram espaçadas entre elas numa distância (s) de 2,40 mm (Figura 19) sob as amostras retangulares de comprimento finito (a) igual a 1,8 cm, largura finita (d) de 1,8 cm e espessura (w) de 0,166 mm.

Figura 19 – Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas.



Fonte: SILVA, 2016 e autora respectivamente.

Como os filmes possuíam comprimento e largura iguais, o cálculo da fração de (a) por (d) foi igual a 1, e o fator de correção (F) obtido foi de 4,0095, valor este encontrado

após o cálculo da fração de (d) por (s). A corrente elétrica de 1,000 μ A foi aplicada por cerca de 30 segundos e após este intervalo de tempo foram obtidos os valores da tensão.

3.7.4. Análise de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI)

A capacidade de blindagem dos filmes compósitos de PANI/CNF foi medida por um analisador PNA Network de duas portas Agilent E8362B (10 MHz a 20GHz) acoplado a um guia de ondas Keycom localizado no Instituto de Química da Universidade Mahatma Gandhi na Índia. As amostras possuíam geometria quadrangular de 4 cm de comprimento e largura, possuindo espessura de 0,166 mm.

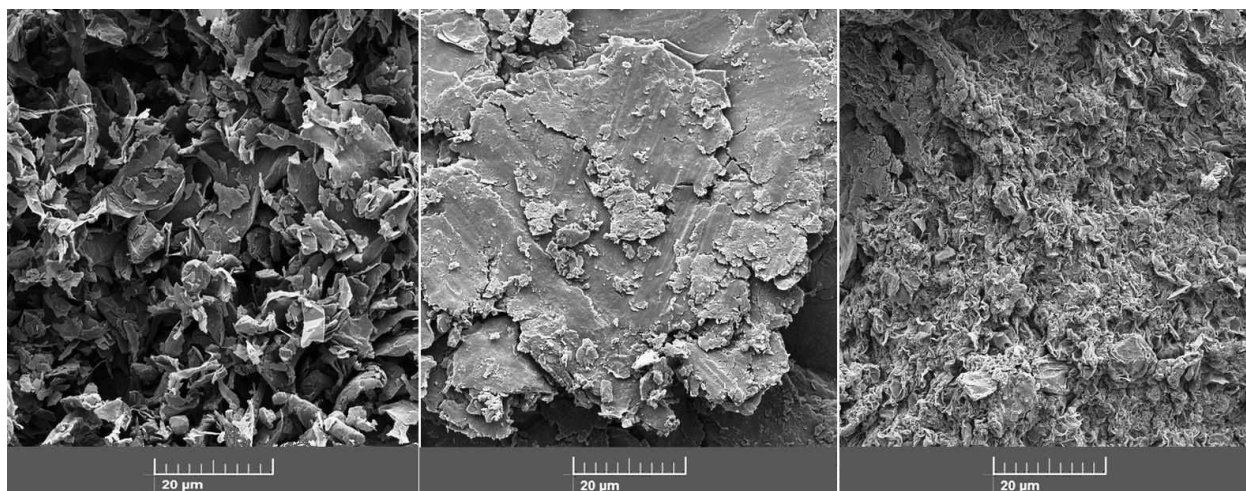
Os parâmetros de espalhamento e a eficácia de proteção total da PANI/CNF foram expressos em decibéis (dB).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise estrutural por MEV das amostras de grafite, GO, RGO e NPM

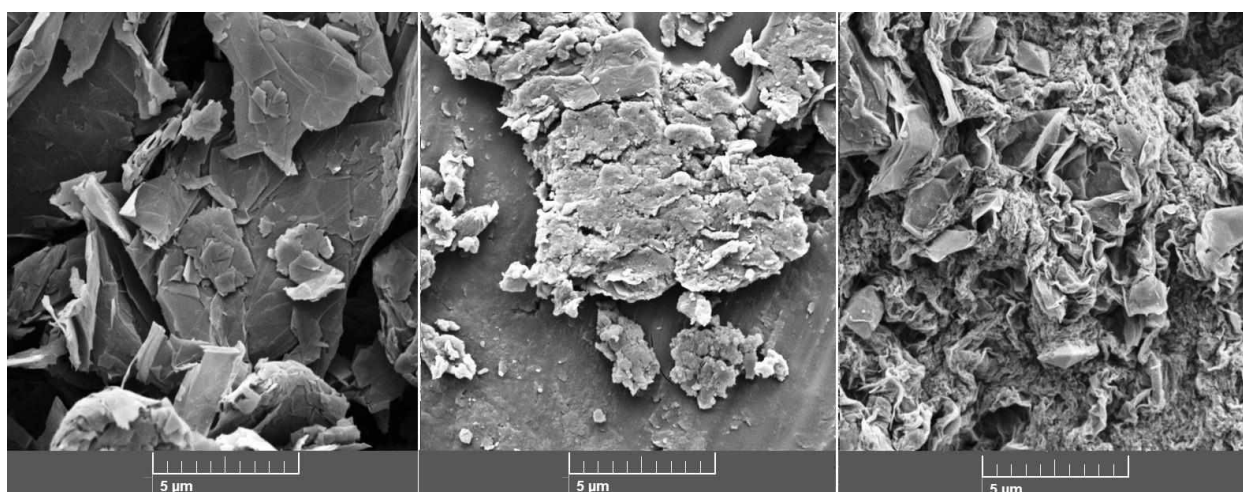
As características morfológicas observadas no grafite antes e após as etapas de oxidação (GO) e redução (RGO) podem ser observadas nas Figuras 20 e 21 que apresentam as imagens de MEV. São observadas mudanças nas estruturas, onde fica visível a esfoliação sofrida pelo grafite, devido a aparição das folhas (camadas) notadas na amostra RGO. Estas se encontram sobrepostas, torcidas, numa espécie de emaranhado, posicionadas de maneira desordenada o que é característico do grafeno. Pela sequência de imagens destas figuras é observado que o tamanho das camadas está em micrômetros, contudo, durante o processo de esfoliação no ultrassom, fica evidenciado que o mesmo material passa a apresentar menor tamanho de folhas o que se relaciona as etapas ocorridas no processo. (PARK; RUOFF, 2009)

Figura 20 - Imagens MEV do grafite (esquerda), GO (centro) e RGO (direita). Magnificação 2.000x.



Fonte: A autora.

Figura 21 - Imagens MEV do grafite (esquerda), GO (centro) e RGO (direita). Magnificação 10.000x.

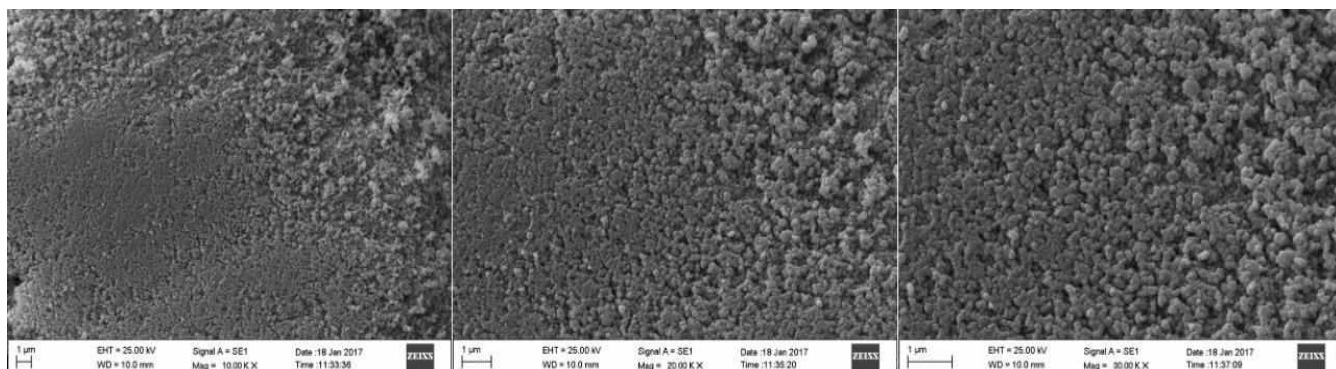


Fonte: Autora.

As propriedades elétricas e magnéticas das ferritas de manganês se devem ao seu arranjo estrutural, adistribuição dos metais em sua composição entre sítios octaédricos e tetraédricos (KAITSUKA, *et al.*, 2016).

No MEV das NPM na Figura 22, observa-se que as ferritas se mantêm aglomeradas em forma de pequenas esferas, variando de nanômetros a micrômetros, as partículas maiores podem indicar uma moagem ineficaz (esfoliação), mesmo embora, a partícula ainda possa ser considerada fina, devido ao seu tamanho. (SUKMARANI, *et al.*, 2020).

Figura 22 – Imagem MEV das NPM de ferrita de manganês 10.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).



Fonte: A autora.

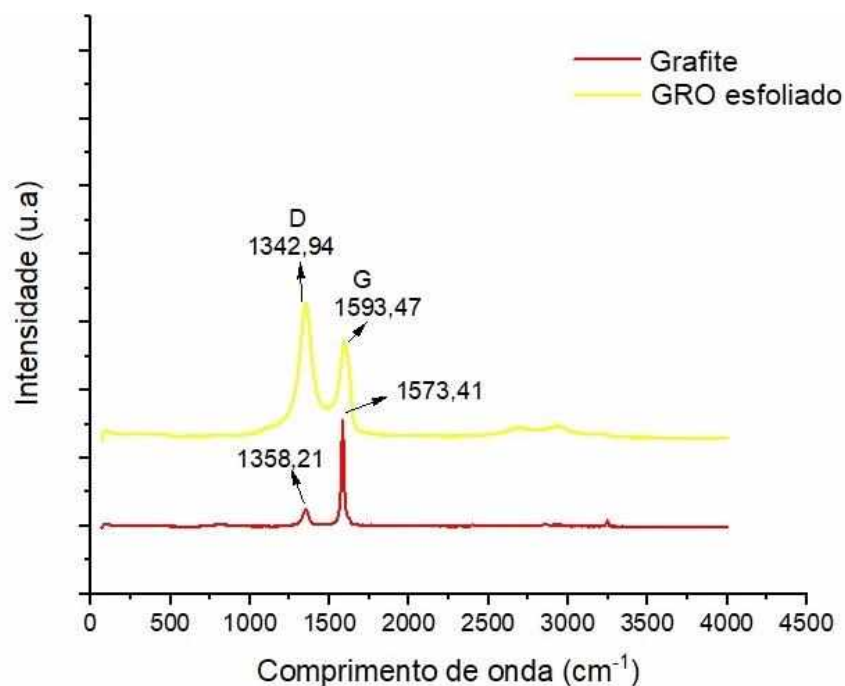
4.2. Análise de RAMAN das amostras GO e RGO

A caracterização das amostras de grafite e RGO também ocorreu a partir de seus espectros RAMAN, cuja técnica é muito usada para caracterizar materiais grafíticos cujos picos ocorrem entre 1500 e 1610 cm^{-1} . Os picos característicos de excitação no visível e no infravermelho são representados pelas bandas D e G, onde a G se relaciona às ligações de todos os átomos de materiais carbonáceos possuidores de hibridização sp^2 e ao seu estiramento tangencial, sendo também atribuída ao estiramento C=C, tendo como faixa de comprimento de onda característico de 1500 a 1600 cm^{-1} .

Pelo espectro (Figura 23) é visualizada a presença das bandas D e G em aproximadamente 1342,94 e 1593,47 cm^{-1} respectivamente. Geralmente a banda G é atribuída ao estiramento C=C presente na estrutura de materiais grafíticos e a presença de ligações do tipo sp^2 .

Já a banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) é atribuída a imperfeições estruturais de carbonos desordenados ou hibridizados em sp^3 oriundas da inserção de grupos oxigenados no plano do carbono (LOBO, *et al.*, 2004). No RGO, nota-se que a sua intensidade na banda D em relação a banda G é aumentada quando comparada ao grafite. Isso é um indicativo de quebra de simetria da ligação, quando os grupos funcionais são formados por meio do processo de oxidação. As bandas D e G na análise do material RGO, sendo estas condizentes ao comportamento de um material grafítico (FERRARI, 2007).

Figura 23 - Espectro RAMAN do GO e RGO.



Fonte: A autora.

Os resultados obtidos no RAMAN embasaram o já visto anteriormente processo de esfoliação e redução do GO observados nas figuras 20 e 21 do MEV.

4.3. Síntese da PANI em presença da CNF

Na síntese da polianilina foi obtido um produto verde escuro (Figura 18) quase preto, característico ao que é citado na literatura para a esmeraldina. (Boudreaux, D. S. *et al* 1986)

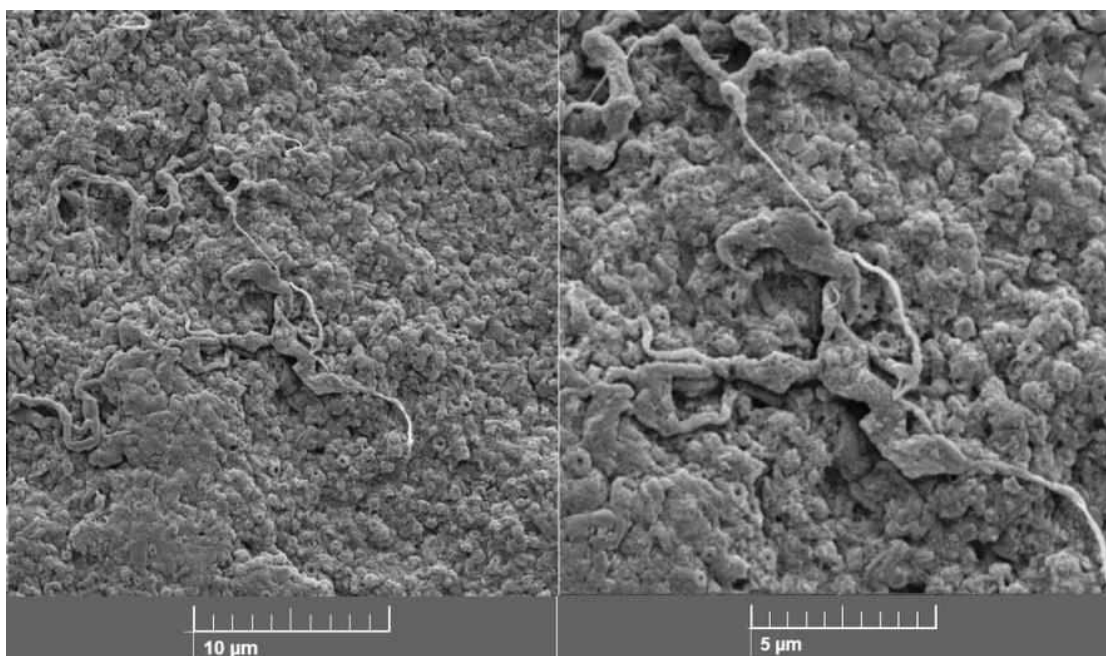
Para confirmação da formação da estrutura química da PANI, tentou-se utilizar a técnica de FTIR com pastilhas de KBr e FTIR-ATR. Os espectros de infravermelho dos filmes de polianilina com nanofibra de celulose ou com as NPM e RGO, não foram possíveis de serem obtidos mesmo realizando o uso do espectrofotômetro com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante, pois, o material em análise apresentou uma coloração muito escura o que causou na leitura a criação de bandas com absorções negativas, o que não é considerado um resultado plausível de interpretação. O equipamento conseguiu descontar o sinal de fundo do background, mas não foi obtido

nenhum resultado sensato. A tentativa de utilizar pastilhas de KBr em outro espectro infravermelho também foi falha.

A figura 24 ilustra a micrografia da estrutura da PANI-CNF, onde há a presença de redes de nanofibras.

A PANI recobre a CNF se depositando sobre esta, gerando uma rede condutora produzindo assim um filme composto condutor, indicando também que conseguiu se polimerizar ao longo de toda estrutura da CNF. Tal mudança estrutural na conformação permite que a conjugação π realizada por todo comprimento da fibra seja eficaz e apresente estrutura linear.

Figura 24 – Imagens MEV da PANI-CNF Magnificação 5.000x (esquerda) e 10.000x (direita).



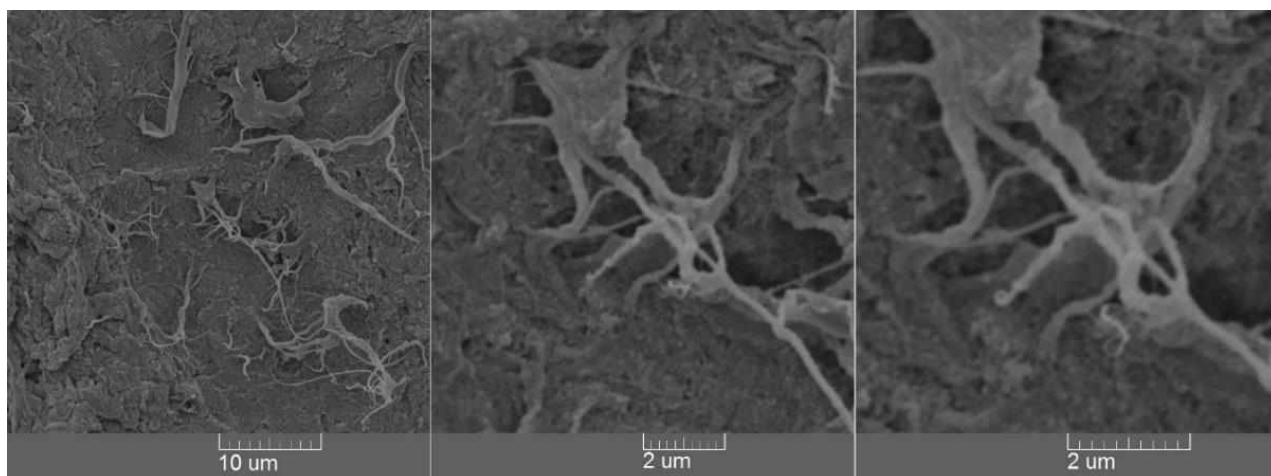
Fonte: A autora.

4.4. Análise estrutural dos filmes compostos por MEV

As figuras 25, 26, 27 e 28 apresentam as imagens de MEV de alguns filmes compostos preparados representando pontos extremos onde a massa de NPM e RGO variam da maior para a menor, sendo respectivamente os experimentos 0, 4, 5 e 7 expressos na Tabela 2 contendo as massas de NPM e RGO usadas. Nestas imagens, a presença das NPM pode ser verificada, mas não é possível identificar qual seria a estrutura referente ao RGO devido a similaridade com a estrutura dos demais componentes o que dificulta sua identificação. A incorporação de outros compostos na mistura PANI-CNF leva a

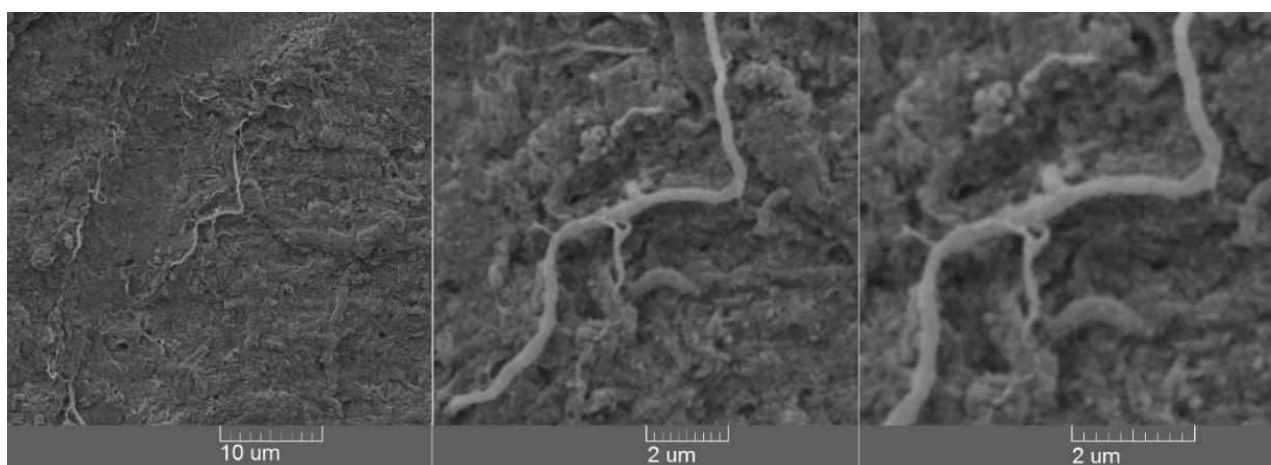
modificações na estrutura dos filmes compósitos, os tornando mais irregulares e com aglomerados. Estas modificações podem afetar a continuidade da PANI na estrutura do compósito e pode refletir em alterações nas propriedades, tais como na condutividade.

Figura 25 - Imagens MEV do filme compósito PANI-CNF Experimento: 0 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).



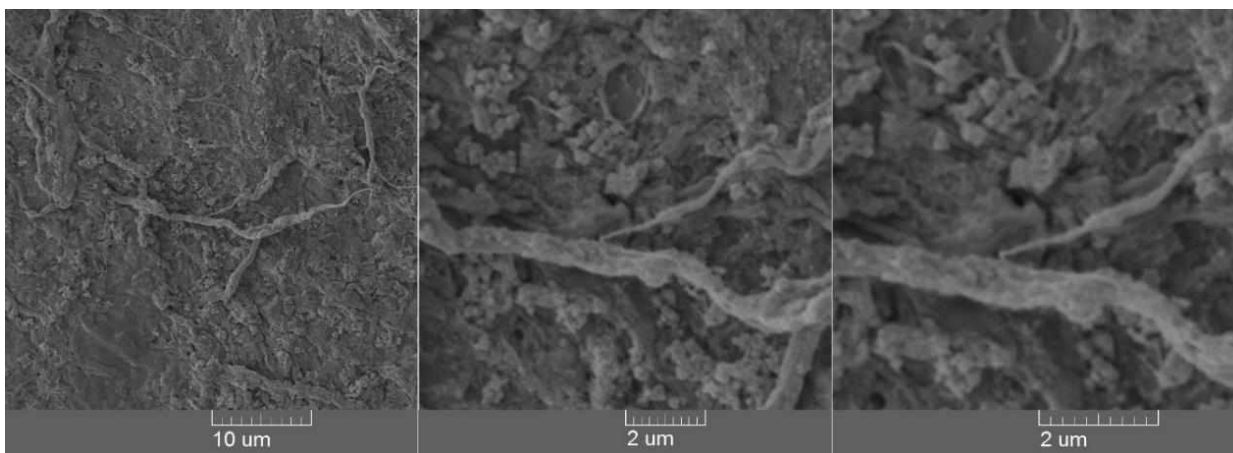
Fonte: A autora.

Figura 26 - Imagens MEV do filme compósito PANI – CNF Experimento: 4 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).



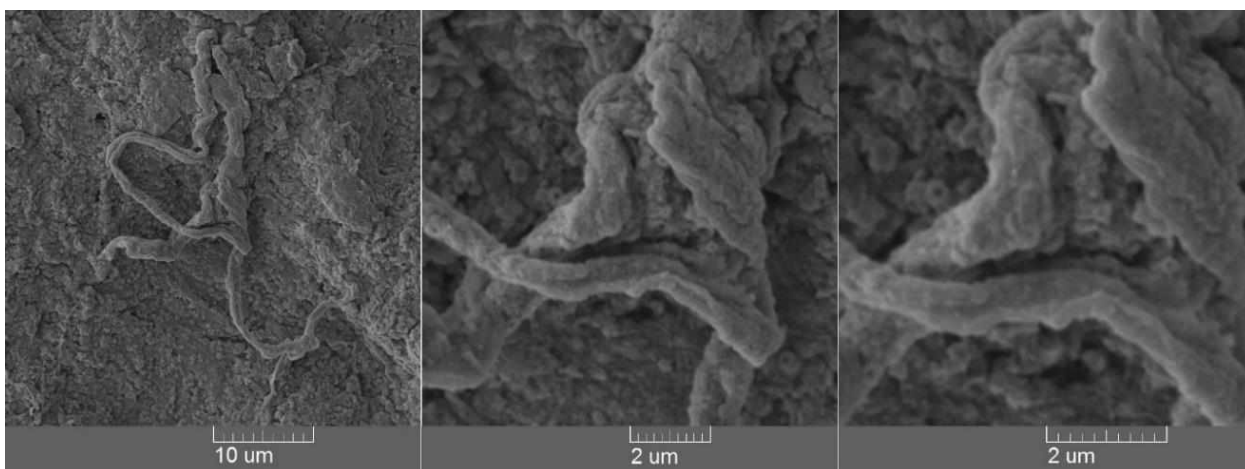
Fonte: A autora.

Figura 27 - Imagens MEV do filme compósito PANI-CNF Experimento: 5 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).



Fonte: A autora.

Figura 28 - Imagens MEV do filme compósito PANI-CNF Experimento: 7 Magnificação: 5.000x (esquerda), 20.000x (centro) e 30.000x (direita).



Fonte: A autora.

4.5. Condutividade dos filmes compósitos

As medidas de condutividade dos filmes compósitos foram realizadas utilizando o equipamento de quatro pontas como descrito no procedimento experimental.

Devido a amostra ser quadrangular de comprimento finito (a), largura finita (d) e espessura (w) lhe é válida a condição para $w < 4/10s$ (s distância entre as pontas) que permite a utilização da Equação (12) para cálculo da resistividade. (GIROTTI, E. M. *et al.* 2002)

Na tabela 4 se encontram os resultados das tensões (U) que os filmes suportaram, juntamente com os valores das resistividades obtidas e os valores de condutividades que são o inverso da resistividade ($\sigma = \rho^{-1}$).

$$\rho = \frac{U}{i} w F \quad \text{Equação (12)}$$

Onde: (i) é corrente elétrica em Ampère, (F) é o fator de correção de 4,0095 obtido da Tabela 3 e (w) a espessura 0,166 mm como já citado anteriormente no tópico 3.7.3.

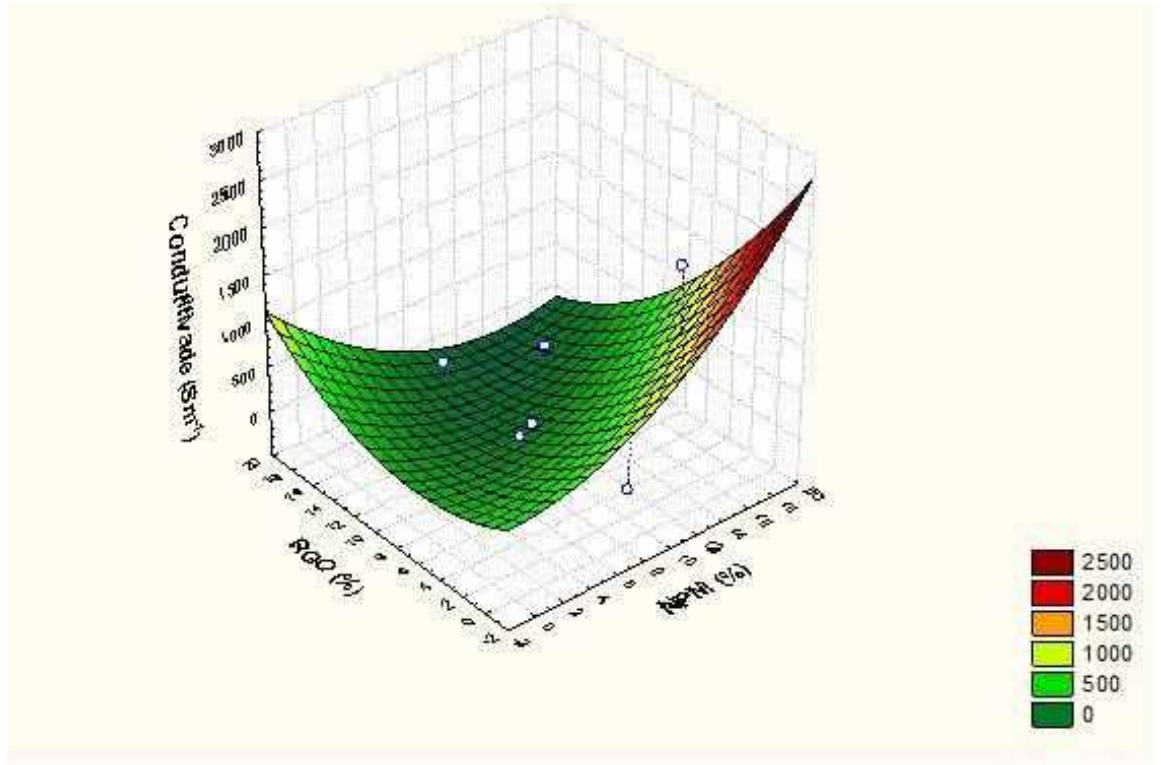
Tabela 4 – Valores de resistividade e condutividade obtidas dos filmes compósitos e para o filme de PANI-CNF.

Experimento	Tensão U (V)	Resistividade ρ ($\Omega.m$)	Condutividade σ (Sm^{-1})
0	0,024127	14,435	0,069000
1	0,002217	1,288	0,776000
2	2,873000	18,300	0,05460
3	0,009370	0,624	1,602000
4	1,578000	80,352	0,012400
5	0,024127	12,769	0,078000
6	0,018577	11,321	0,088000
7	0,006830	0,396	2,525000
8	0,007050	0,463	2,159000
PANI-CNF	0,061872	28,776	0,035000

Pelos resultados de condutividade o material desenvolvido pode ser classificado como um semicondutor, pois se enquadra na faixa de $10^{-8} - 10^6$ Sm^{-1} , sendo a condutividade elétrica ainda totalmente dependente de algumas condições as quais esta pode ser exposta, como pressão, campo magnético, temperatura, pureza do material e outros. Na figura 29 foi plotado o gráfico de superfície de resposta gerado no planejamento experimental, relacionando a condutividade obtida com o teor de RGO e NPM presentes no material.

Fica evidenciado que os experimentos detentores da melhor condutividade elétrica foram os possuidores do maior teor de grafeno e NPM, mostrando assim, igual dependência de ambos, contudo, a resistividade do material também aumenta em alguns pontos por ser inversamente proporcional a condutividade. Todos os experimentos seguiram os teores citados na tabela 2 do item 3.6.

Figura 29 - Superfície de resposta para condutividade dos filmes compostos em função da adição de NPM e RGO.



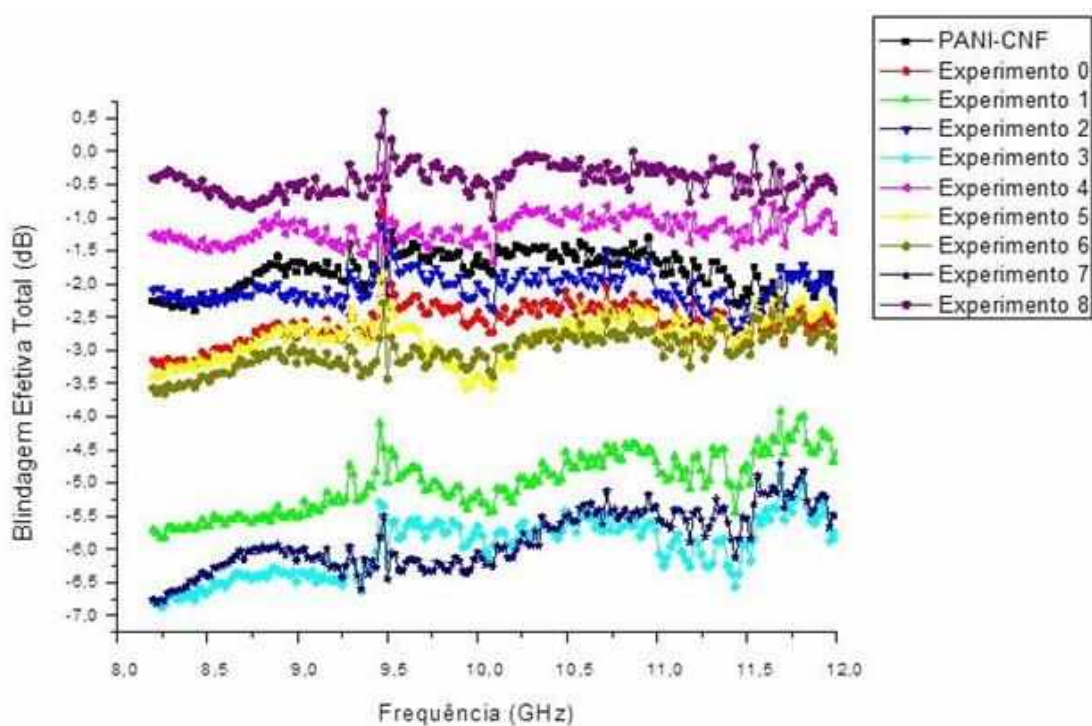
Fonte: A autora.

4.6. Testes de barreira contra radiação eletromagnética (EMI)

Pela análise EMI obtemos o parâmetro de blindagem efetiva total que mede a atenuação da radiação incidente, esta é expressa em decibéis. A blindagem EMI se refere à reflexão e absorção da radiação eletromagnética no material.

As hidroxilas presentes na estrutura da PANI (Figura 8) formam forte ligação intermolecular de hidrogênio com a superfície das nanofibras de celulose, gerando proteção contra radiação microondas exibindo assim a eficácia na blindagem efetiva total do filme. Observa-se na Figura 30 e nos dados da Tabela 5, que o filme composto obtido no experimento 3 alcançou o maior desempenho, sua eficácia de proteção total foi de -6,77 decibéis em 8.2 GHz que foi a de maior eficiência de proteção.

Figura 30 - Blindagem efetiva total dos filmes compósitos e do filme de PANI-CNF.



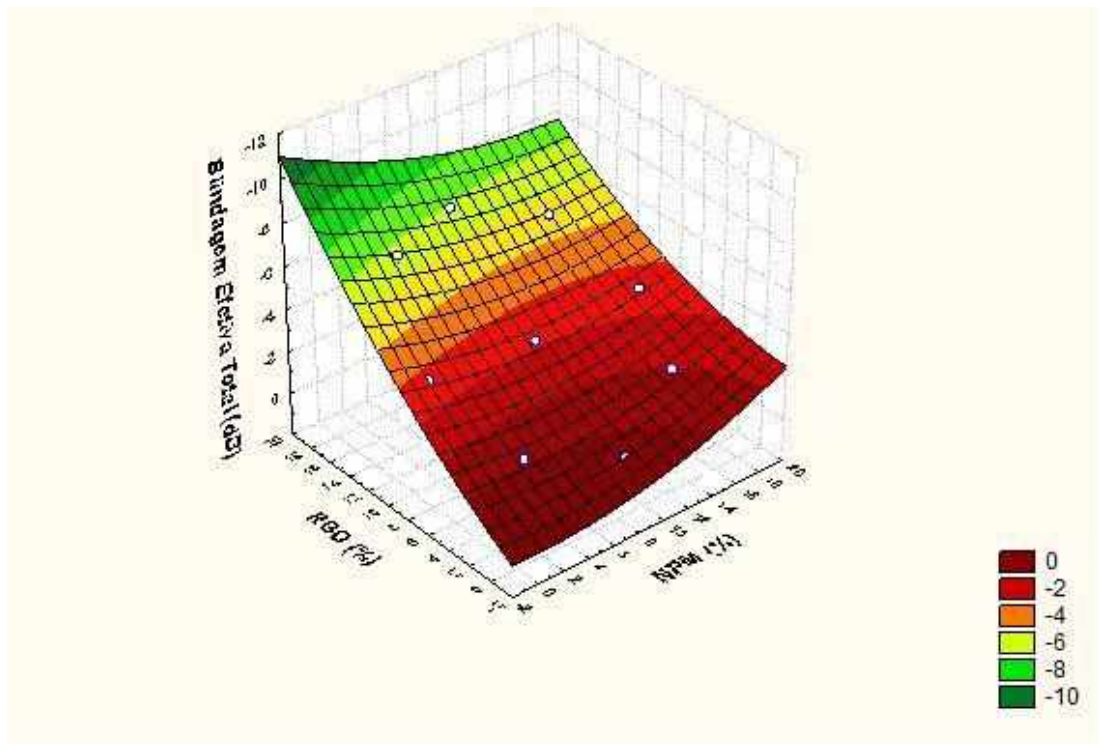
Fonte: A autora.

Tabela 5 – Valores de blindagem efetiva total em 8.2 GHz obtidas dos filmes compósitos e para o filme de PANI-CNF.

Experimento	Blindagem Efetiva Total (dB)
0	-3,16
1	-5,71
2	-2,10
3	-6,77
4	-1,26
5	-3,41
6	-3,58
7	-6,75
8	-0,41
PANI-CNF	-2,25

Em base de comparações das massas de NPM e RGO com as blindagens obtidas na Tabela 5, e no gráfico de superfície de resposta apresentado na Figura 30, pode-se deduzir que quanto maior o teor de RGO maior será a blindagem alcançada, pois o grafeno é um bom material refletor devido as suas notáveis propriedades elétricas, este é um facilitador do transporte de elétrons na PANI que é condutora, o que gera assim, um aumento da condutividade elétrica geral do compósito aumentando por consequência a refletividade do material, o que leva a uma maior eficácia na blindagem. Também é possível verificar no gráfico da Figura 31 que mudança na massa de NPM não apresentou efeitos significativos.

Figura 31- Superfície de resposta para blindagem efetiva total dos filmes compósitos em função da adição de NPM e RGO.

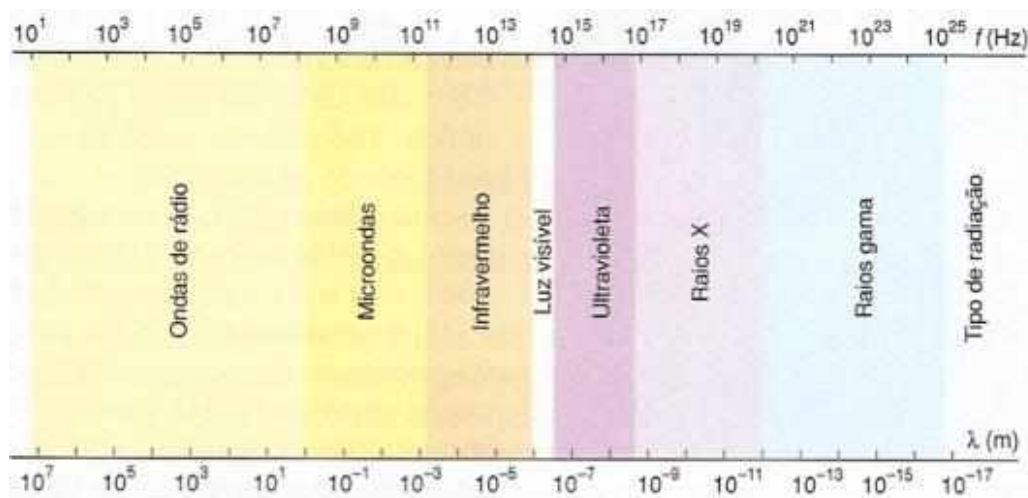


Fonte: A autora.

Os compósitos analisados na Figura 30 possuíam 0,166 mm e uma única camada, contudo, caso fosse aumentado o número de camadas gerando consequentemente um aumento gradual de espessura, tornaria o sistema mais eficiente na absorção de microondas (GAOUI, *et al*, 2017).

No espectro eletromagnético, Figura 32, as microondas possuem comprimento intermediário entre as ondas infravermelhas e de rádio, variando de 10^8 a 10^{11} GHz.

Figura 32 - Espectro eletromagnético



Fonte: espectro.org.br/pt-br/content/o-espectro-eletromagn%C3%A9tico

Filmes compósitos de polianilina com materiais à base de carbono tem se mostrado um excelente material para absorvedores de ondas eletromagnéticas devido seu caráter estável, alta condutividade e baixa densidade. O RGO é um bom refletor de ondas eletromagnéticas com boas propriedades elétricas e mecânicas, já a polianilina é uma excelente absorvedora de radiação eletromagnética. Além disso, a interação da matriz polimérica formada entre as CNF, a PANI e o RGO é o que garante interações fortes e permanentes, melhorando ainda mais a absorção de microondas (FAISAL, *et al.*, 2013; MONIKA, *et al.*, 2016; YUAN, *et al.*, 2012).

5. CONCLUSÕES

Foi possível produzir grafeno oxidado reduzido obtendo um material esfoliado com folhas individualizadas, conforme observado nas imagens de MEV.

Através da análise de RAMAN, que fornece praticamente uma impressão digital de materiais gráfiticos, ficou comprovado a obtenção de RGO de forma eficaz evidenciado pelo deslocamento das bandas D e G, e corroborando os resultados de MEV.

A partir das imagens de MEV dos filmes compósitos, conseguiu-se avaliar a estrutura morfológica do material, o que é essencial para ocorrer a blindagem de radiação.

Com os resultados de medida de condutividade pelo método de quatro pontas, foi mostrado a dependência do aumento de condutividade com o aumento de grafeno no filme e não apenas do aumento das nanopartículas magnéticas.

Em 8.2 GHz a blindagem total efetiva alcançou seu melhor desempenho para os filmes alcançando - 6,7 decibéis, sendo que a presença de grafeno influencia diretamente no efeito de blindagem.

Portanto, com os dados obtidos, podemos verificar que os compósitos se enquadram na classe de materiais semicondutores e possuem potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos e como barreira contra radiação eletromagnética.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL, K. H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA, Y. A. F. **Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review**. Carbohydrate Polymers, v. 87, p. 963-979, 2012.

AGRAWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and Performance of Fiber Composites**, Nova York: John Wiley & Sons, 2000.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, v. 16, p. 288, 2007.

AVINASH, J. R. P.; PATIL, R. P. **Influence of foliar application of pulse magic on seed yield and economics of pigeon pea**. International journal of current microbiology and applied sciences. v.9, p. 1399-1403, 2020.

BALEY, C. **Analysis of the Flax Fibres Tensile Behaviour and Analysis of the Tensile Stiffness Increase**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. v.33, n.7, p 939-948, 2002.

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. **Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering**. Acta Biomaterialia. v.10, p. 2341-2353, 2014.

BOS, H. L.; OEVER, M. J. A.; PETERS, O. **Tensile and Compressive Properties of Flax Fibres for Natural Fibre Reinforced Composites**. Journal of Materials Science.v. 37, n.8, p. 1683-1692, 2002.

BOUDREAUX, D. S.; CHANCE, R. R.; WOLF, J. F.; SHACKLETTE, L. W.; BRÉDAS, J. L.; THÉMANS, B.; ANDRÉ. **Theoretical studies on polyaniline**. The Journal of Chemical Physics. v.85 (8), p. 4584-4590, 1986.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros 2ª Edição** "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006.

CHIANG, F.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MAC DIARMID, A.G. J. Chem. Phys., v.69, p. 5098, 1978.

FAISAL, M.; KHASIMBROAD, S. **Band electromagnetic shielding and dielectric properties of polyaniline-stannous oxide composites**. J Mater Sci Mater Electron, v. 24, p. 2202-2210, 2013.

FANG, F.; ZHANG, H.; CHENG, J., LEUNG; V. C. M. **Energy-Efficient Resource Allocation for Downlink Non-Orthogonal Multiple Access Network**. IEEE Transactions on Communications, v. 64, n. 9, p. 3722-3732, 2016. Doi: 10.1109/TCOMM.2016.2594759.

FERRARI, A.C. **Solid State Commun**. v.47, p.143, 2007.

GAOUI, B.; HADJADJ, A.; KIOUS, M. **Aumento da eficácia de blindagem de materiais multicamadas por gradiente de espessura nas camadas empilhadas**. J Mater Sci: Mater Electron v.28, p.11292–11299, 2017.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente**. Quím. Nova , São Paulo, v. 25, n. 4, pág. 639-647, julho de 2002.

GOPAKUMAR, D. A.; PAI, A. R.; POTTATHARA, Y. B.; PASQUINI, D.; MORAIS L. C.; LUKE, M.; KALARIKKAL, N; GROHENS, Y.; THOMAS, S. **Cellulose Nanofiber-Based Polyaniline Flexible Papers as Sustainable Microwave Absorbers in the X-Band**. ACS Applied Materials & Interfaces 10 (2018) 20032-20043. doi:10.1021/acsami.8b04549.

HÄFELI, U. O.; PAUER, G. J. **In vitro and in vivo toxicity of magnetic microspheres**. Journal Magnetism and Magnetic Materials, v.194, p. 76-82, 1999.

HANSEN, B. **Metodologia para produção de biossensores amperométricos enzimáticos utilizando polímeros condutores: Caso Polianilina**. 2011. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologias dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. *Journal of the American Chemical Society*. v.80 (6), p.1339-1339, 1958. DOI: 10.1021 / ja01539a017

IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; FERREIRA, A. M. C.; TEMPERINI, M. L. A. **Spectroscopic Characterization of Polyaniline Doped With Transition Metal Salts**, *Synthetic Metals* v.156, p.654-663, 2006.

KAITSUKA, Y.; HAYASHI, N.; SHIMOKAWA, T.; TOGAWA, E.; GOTO, H. **Synthesis of polyaniline (PANI) in nano-reaction field of cellulose nanofiber (CNF) and carbonization**. *Polymers*. v.8 (2), p.40, 2016.

KHALIL, A. H. P. S; BHAT, A. H.; YUSRA, A.F. IREANA. **Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review**. *Carbohydr Polym* v.87, p. 863–879, 2012.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, H.; GRAY, D.; DORRIS, A. **Nanocelluloses: a new family of nature-based materials**. *Angewandte Chemie International Edition*, New Jersey, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, May 2011.

KUMAR, K. K. S.; GEETHA S.; TRIVEDI, D. C. **Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations**. *Curr. Appl. Phys.*, v.5, p. 603-608, 2005.

LI, P.; DU, D.; GUO, L.; Y. GUO; OUYANG, J. **Stretchable and conductive polymer films for high-performance electromagnetic interference shielding** *J. Mat. Chem. C*, v.4, p. 6525-6532, 2016.

LI, X.; WANG, D.; CHENG, G.; LUO, Q.; AN, J.; WANG, Y.; *Appl. Catal., B* v. 81, p. 267, 2018.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. v.1, p. 540, 2001.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. Chemical Society Reviews, Southampton, v. 40, n. 7, p. 3941– 3994, July 2011.

OWEN, C. S. et al. **Magnetic-polymer particles**. US Patente 4.795.698, 1989.

PAI, A. R.; BINUMOL, T.; GOPAKUMAR, D. A.; PASQUINI, D.; SEANTIER, B.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S. **Ultra-fast heat dissipating aerogels derived from polyaniline anchored cellulose nanofibers as sustainable microwave absorbers**. Carbohydrate polymers. v.246, 15 October 2020.

PARK, J. H; CHOUDHURY, A.; FARMER, B. L.; DANG, T. D.; PARK, S.Y. **Chemically modified graphene oxide/polybenzimidazobenzophenanthroline nanocomposites with improved electrical conductivity**. Polymer, v. 53, n.18, p. 3937-3945, August 2012.

PARK, S.; RUOFF, R. S. **Chemical methods for the production of graphenes**. Nature nanotechnology v.4, n.4, p.217-224, 2009.

SAINI, P.; CHOUDHARY, V.; VIJAYAN, N.; KOTNALA, R. K. The Journal of Physical Chemistry C. v.116 (24), p.13403-13412, 2012. DOI: 10.1021 / jp302131w

SAINI, P.; ARORA, M.; GUPTA, G.; GUPTA, B. K.; SINGH, V. N.; CHOUDHARY, V. **High permittivity polyaniline-barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response** Nanoscale, v.5, p. 4330-4336, 2013.

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G.; Chem. Mater. v.2, p.5222, 2010.

SANDGREN, M.; STAHLBERG, J.; MITCHINSON, C. **Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes**. Progress in Biophysics & Molecular Biology. v.89, n.3, p.246-291, 2005. ISSN 0079-6107.

Shackelford, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6ª Ed. Pearson. 2008. Cap. 14.

SHEIKHI, A.; HAYASHI, J.; EICHENBAUM, J.; GUTIN, M.; KUNTJORO, N.; KHORSANDI, D.; KHADEMHOSEINI, A. **Recent advances in nanoengineering cellulose for cargo delivery**. Journal of Controlled Release, v. 294, p.53-76, 2019.

SILVA, Silésia de Fátima Curcino da. **Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs**. 2016. 165 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp and paper technologists**. Joint Committee of the Paper Industry, Canadá. p.370, 1989.

SOLOMONS, T., GRAHAM, W. **Química Orgânica**, v.2, 7ª edição (2002), Editora LTC, Rio de Janeiro.

SUKMARANI, G.; KUSUMANINGRUM, R.; NOVIYANTO, A.; FAUZI, F.; HABIEB, A. M.; AMAL, M. I.; ROCHMAN, N.T. **Synthesis of manganese ferrite from manganese ore prepared by mechanical milling and its application as an inorganic heat-resistant pigment**. Journal of materials research and technology. v.9, p. 8497-8506, 2020.

TARMO, K. *et al.* **Reflection and Trasmissions Properties of Common Construction Material at 2.4 GHz Frequency**. Energy Procedia, [s.i.], v. 113, p. 158-165, 2017.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEADSDALE, P. R. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems**. United States: CRC Press, 2009.

WESSLING, B. **New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure**. Polymers. v.2 , p.786-798, 2010.

WU, F.; XU, Z.; WANG, Y.; WANG, M. **Electromagnetic interference shielding properties of solid-state polymerization conducting polymer RSC Adv.**, v.4, p. 38797-38803, 2014.

YUAN, N.Y.; MA, F. F.; FAN, Y.; LIU, Y. B.; DING, J. N. **High conductive ethylene vinyl acetate composites filled with reduced graphene oxide and polyaniline**. Compos Part A Appl Sci Manuf, v.43, p. 2183-2188, 2012.

YUAN, N. Y.; MA, F. F.; FAN, Y. ; LIU, Y. B.; DING, J. N. **High conductive ethylene vinyl acetate composites filled with reduced graphene oxide and polyaniline.** Compos Part A Appl Sci Manuf, 43 (2012), pp. 2183-2188.

ZHANG, R. Q.; SARKAR, A. D. **Theoretical Studies on Formation, Property Tuning and Adsorption of Graphene Segments, Physics and Applications of Graphene – Theory.** 2011. Sergey Mikhailov, IntechOpen, DOI: 10.5772/15896.

Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects-and-current-trends/current-trends-in-the-production-of-cellulose-nanoparticles-and-nanocomposites-for-biomedical-applic> > . Acesso em: 02 de agosto 2019.

Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-plant-fibre-John-and-Thomas-2008-CElsevier-Reproduced-by-permission-of_fig2_277075929. Acesso em: 10 de março de 2020.