

## Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanofibrilas de celulose (pani/cnf)

N. C. Nepomuceno<sup>1</sup>, A. A. A. Seixas<sup>1</sup>, E. S. Medeiros<sup>1</sup>, T. J. A. Mélo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba – UFPB. Cidade Universitária, Castelo Branco, s/n, CEP 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. R. Aprígio Veloso, Bairro Universitário, 882, CEP 58429-900 – Campina Grande, Paraíba, Brasil.

(Recebido em 12/01/2019; aceito em 23/01/2019)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Nanofibrilas de celulose (CNF) apresentam uma ampla gama de aplicações, pois apresentam alta razão de aspecto, cristalinidade, propriedades mecânicas consideráveis, além de serem provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis. A polianilina (PANI) é um polímero com propriedades elétricas e na sua forma pura apresenta-se como um material frágil e sem conformabilidade. Através da incorporação de nanoestruturas de natureza orgânica (nanotubos de carbono e nanofibrilas de celulose) e inorgânica (nanopartículas de prata e óxidos) é possível melhorar tal propriedade para expandir utilização da polianilina. Visando aplicabilidade da polianilina como filme, este trabalho objetiva unir dois tipos de materiais: nanofibrilas de celulose (CNF) e a polianilina através da polimerização *in situ* da PANI em suspensões de CNF. A estabilidade térmica, o tamanho de partícula e outras características físico-químicas foram avaliadas em função das diferentes razões PANI/CNF. Os resultados mostram que o tempo de polimerização diminui em função do aumento da razão de PANI no nanocompósito. Os resultados do ensaio de tamanho de partícula apresentam um aumento em maiores concentrações de PANI o que significa uma maior agregação da polianilina sob as nanofibrilas de celulose. A estabilidade térmica aumenta em função da adição das nanofibrilas de celulose, uma vez que a estabilidade das nanofibrilas é superior à da polianilina pura, logo as nanoestruturas de PANI/CNF apresentam um comportamento intermediário.

**Palavras-chave:** Nanomateriais, polianilina, celulose, propriedades elétricas, polimerização

### Abstract:

Cellulose Nanofibrils (CNF) have a wide range of applications, as they have a high aspect ratio, crystallinity, considerable mechanical properties, as well as being derived from renewable and biodegradable sources. Polyaniline (PANI) is a polymer with electrical properties and in its pure form presents itself as a brittle material and without conformability. Through the incorporation of nanostructures of an organic nature (carbon nanotubes and cellulose nanofibrils) and inorganic (silver nanoparticles and oxides) it is possible to improve such property to expand use of polyaniline. Aiming the applicability of polyaniline as a film, the objective of this work is to join two types of materials: cellulose nanofibrils (CNF) and polyaniline by *in situ* polymerization of PANI in CNF suspensions. Thermal stability, particle size and other physico-chemical characteristics were evaluated with different PANI/CNF ratios. The results of the particle size analysis show a larger increase concentrations of PANI which means a greater aggregation of polyaniline under cellulose nanofibrils. The results of the particle size test show an increase in concentrations of PANI which means a greater aggregation of polyaniline under cellulose nanofibrils. Thermal stability increases as a function of the addition of cellulose nanofibrils, since the stability of nanofibrils is higher to that of pure polyaniline, so the nanostructures of PANI/CNF show an intermediate behavior.

**Keywords:** nanomaterials, polyaniline, cellulose, electrical properties, polymerization

### Introdução

O interesse da comunidade científica na condutividade elétrica em polímeros sintéticos encontrou inspiração no trabalho pioneiro de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger com a polianilina (PANI) e o poliacetileno (PAC), iniciado em 1977 e culminado com o Prêmio Nobel de Química em 2000 [1]. Desde então, o campo de polímeros condutores ganhou impulso devido

à extensa pesquisa realizada nesta área da ciência, que hoje inclui uma série de polímeros conjugados, tais como poliacetileno (PA), polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poli (p-fenileno) (PPP), poli (p-fenileno) (PPV), politiofenos (PTH) e seus derivados [2,3].

Os polímeros condutores apresentam em sua cadeia principal ligações  $\pi$ -conjugadas, uma sequência de ligações individuais e duplas alternadas (estrutura

hibridizada sp<sup>2</sup>), que resultam na deslocalização de elétrons- $\pi$  ao longo de toda cadeia o que confere a esses polímeros propriedades elétricas especiais [4,5] que, por conduzirem eletricidade através da deslocalização de carga, são designados de polímeros intrinsecamente condutores (ICPs). Dentre os vários polímeros condutores, a polianilina é de grande importância devido às suas propriedades únicas como baixa densidade, alta condutividade elétrica, facilidade de polimerização e de dopagem/desdopagem, baixo custo e por exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou potencial [6].

São inúmeros os trabalhos relatados na literatura envolvendo polímeros condutores juntamente com outros materiais, tais como nanotubos de carbonos e nanopartículas metálicas [7–10]. Um desses materiais que pode ser adicionado à polianilina para formarem um nanocompósito são as nanofibrilas de celulose (CNF) por apresentarem um grande potencial de aplicações pela alta razão de aspecto, elevada cristalinidade, baixa densidade, biodegradabilidade e serem provenientes de fontes renováveis [11,12]. Além disso, a celulose é um material que possui boas respostas mecânicas, que auxilia na produção de filmes finos com boa resistência, voltados para o uso em eletrônicos e um notável caráter dielétrico. As nanofibrilas de celulose (CNF) são provenientes de materiais lignocelulósicos, sendo as fontes mais comuns o eucalipto, bambu, linho e algodão e podem ser obtidas por vias químicas, enzimáticas, térmicas ou mecânicas [13–17].

A polianilina, na forma isolada, apresenta propriedades mecânicas insuficientes para aplicações como filmes, mas, com a incorporação de micro ou nanopartículas é possível melhorar tais propriedades. Assim, a polimerização da anilina em presença de micro ou nanofibrilas de celulose se torna uma alternativa na obtenção de partículas condutoras com propriedades mecânicas adequadas apresentando vantagens com relação à sua forma isolada. Portanto, os nanocompósitos de polianilina com nanofibrilas de celulose (PANI/CNF) têm o potencial de combinar as boas propriedades mecânicas da celulose e a sua capacidade de ser trabalhada em suspensões líquidas e em forma de géis [18,19] com as propriedades elétricas da polianilina (PANI)[11,20,21].

No presente trabalho, as nanofibrilas de celulose serviram como base para deposição *in situ* da polianilina (PANI), sintetizada por via química. Visando aplicabilidade da polianilina como filme, este trabalho objetiva unir dois tipos de materiais: nanofibrilas de celulose (CNF) e a polianilina através da polimerização *in situ* da PANI em suspensões de CNF. A estabilidade térmica, o tamanho de partícula e outras características físico-químicas foram avaliadas em função das diferentes razões PANI/CNF.

## **Materiais e Métodos**

Para a síntese da polianilina (PANI) na forma semi-oxidada (esmeraldina), foi utilizado como monômero a anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NH)<sub>2</sub>, (Dinâmica, 99% de

pureza), o agente oxidante persulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (Sigma Aldrich, 98% de pureza) e como dopante o ácido p-toluenossulfônico-mono-hidratado (P-TSMH, Sigma Aldrich, 98% de pureza). Todos os reagentes foram usados sem processos de purificação adicionais. As nanofibrilas de celulose (CNF) foram obtidas via hidrólise ácida a partir do algodão comercial, utilizando o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Química Nova, 98% pureza).

### *Extração das nanofibrilas de celulose*

O processo de hidrólise ácida utilizado neste trabalho seguiu a metodologia descrita por Favier et al., 1995[22]. Inicialmente, para a hidrólise ácida, a razão de fibras de algodão em volume de solução aquosa (m/v) de ácido sulfúrico (60 wt.%) foi de 10%<sub>m/v</sub>. O material foi submetido a agitação constante a 45°C, para promover a quebra das cadeias de celulose da fase amorfa e obtenção das nanofibrilas. Depois da extração das nanofibrilas de celulose (CNF), as amostras foram centrifugadas a 3000rpm (CenteriumScientific K3 Series) por 15 min para retirada do sobrenadante ácido, sendo o processo repetido por duas vezes. Por fim, as amostras foram purificadas em membrana de diálise (Dialysis Tubing Membrane, Sigma-Aldrich) por 24h, sob fluxo contínuo de água para eliminação de resíduos do processo de extração, até que o material atingisse pH neutro.

### *Síntese da Polianilina pura (PANI100)*

A síntese química da PANI foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Mattoso et al. [23] com algumas modificações. Essas modificações referem-se à razão molar entre monômero/oxidante e a temperatura que foram alteradas, respectivamente, de 4/1 para 1/1 e de 5°C para temperatura ambiente (~ 25°C). O dopante utilizado foi o ácido p-tolueno sulfônico (1M). Por fim, o material obtido foi centrifugado, para que houvesse eliminação de oligômeros e resíduos da síntese e armazenado até o posterior uso.

### *Síntese da Polianilina com Nanofibrilas de celulose (PANI<sub>x</sub>/CNF100-x)*

Para a síntese das nanofibrilas de celulose revestidas por polianilina utilizou-se a metodologia proposta no tópico anterior (2.2.2). Entretanto, parte do volume da solução total foi substituída por uma solução de CNF com concentração fixa em 0,1g/100mL. Na nomenclatura adotada (PANI<sub>x</sub>/CNF100-x), x é referente a concentração de polianilina em solução (5, 10, 20 etc).

### *Caracterizações dos nanocompósitos PANI/CNF*

#### Medidas de potencial de circuito aberto (Voc)

As reações de polimerização da polianilina com nanofibrilas de celulose (PANI/CNF) em diferentes concentrações foram acompanhadas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (Voc). As medidas foram feitas por um nano voltímetro (Keithley 2182<sup>a</sup>) utilizando o eletrodo trabalho (platina) e um eletrodo de referência (calomelano saturado-SCE) [24].

### Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da PANI e dos nanocompósitos (PANI/CNF) foi avaliada utilizando-se análises termogravimétricas. As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de gás inerte (Nitrogênio) 50 mL/min partindo da temperatura ambiente até 800°C e uma massa de aproximadamente 10mg por ensaio.

### Medidas de tamanho de partícula e de Potencial Zeta

A determinação da distribuição de tamanho das partículas de polianilina pura e com adição de nanofibrilas de celulose foi realizada a 25 °C, por meio de medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) utilizando um equipamento Zetasizer Nano (Malvern Instruments). As medidas do potencial Zeta médio das partículas foram realizadas a 25 °C, pela técnica de microeletroforese associada à anemometria Doppler de laser, submetendo-se a amostra a um campo elétrico no equipamento utilizado para as medidas do tamanho de partícula. As amostras foram preparadas a uma concentração de 1mg/mL em diferentes pHs (2, 3 e 4), na tentativa de avaliar os efeitos da dopagem e desdopagem na estabilidade das soluções.

### Espectrofotometria de UV-visível

Os espectros de absorção na faixa do UV-visível foram obtidos usando um espectrofotômetro (Uv-vis Shimadzu 1800) a temperatura de 25°C. As amostras foram diluídas em água (2% m/v) e avaliadas na faixa de comprimento de onda de 190-1100nm.

### Resultados e Discussão

Como a polimerização da anilina é uma reação oxidativa, medidas de potencial de circuito aberto (Voc) foram realizadas com objetivo de avaliar o processo de polimerização. A Figura 1, apresenta as medidas de potencial de circuito aberto (Voc) em função do tempo de polimerização da polianilina pura e com diferentes razões de CNF. Na Figura 1a, observa-se que o Voc foi medido em diferentes tempos de polimerização (mais longo para a composição 5/95). Nas Figuras 1b e 1c, estão os destaques da polimerização (extraídos da Figura 1a) nas etapas de iniciação/indução e propagação, respectivamente [24].

A polimerização da polianilina pura e com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose é dividida em três etapas: a iniciação/indução que está representada por (i) (Fig. 1b); a etapa de propagação que se estende entre as regiões (i) (Fig. 1b) e (ii) (Fig. 1c) e a etapa de terminação, após a região indicada por (ii) (Fig. 1c) [25]. Pode-se observar que a etapa de iniciação/indução é mais curta à medida que a concentração de polianilina presente em solução aumenta (Fig. 1b). O que provavelmente explica essa diminuição é que na presença de grandes quantidades de CNF o processo responsável pela iniciação da polimerização da anilina é menos provável, ou seja, a formação de radicais-cátions que intermediam a combinação com outros radicais para formar dímeros de

anilina é comprometida pela presença das cadeias de CNF e até mesmo pelos radicais livres presentes na superfície dessas fibrilas [4].

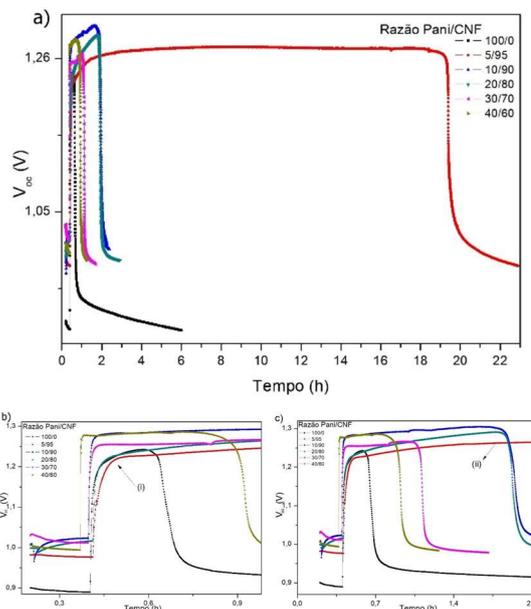


Figura 1 - Curvas referentes ao potencial de circuito aberto (Voc) da polianilina pura (PANI) e com diferentes concentrações de CNF (PANI/CNF) (a); destaque da região de iniciação (b); destaque da região de terminação (c).

Quando a concentração de PANI em relação às CNF é mais alta, há mais monômeros disponíveis para serem inseridos às cadeias em crescimento (etapa de propagação) ao passo que quando a razão PANI/CNF é baixa, os monômeros de anilina (carregados positivamente) interagem mais fortemente com a superfície das fibrilas de celulose (carregadas negativamente pela presença dos íons sulfato) retardando, portanto, a etapa de propagação.

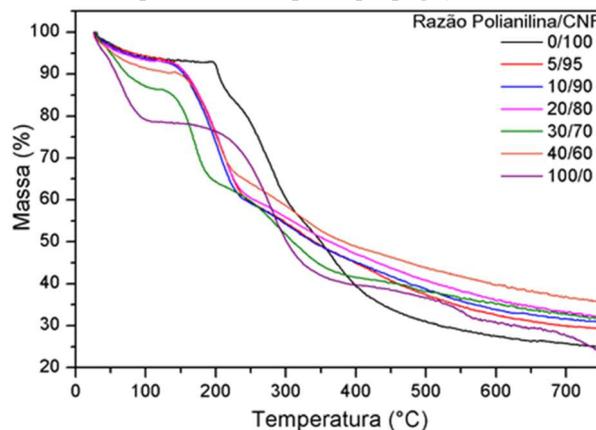


Figura 2- Curvas de TGA da polianilina, da CNF e da polianilina com diferentes concentrações de CNF.

Visualmente, notou-se que após a polimerização não houve precipitação de polianilina na presença das nanofibrilas de celulose, indicando que a polimerização pode ter ocorrido preferencialmente na

superfície das CNFs, ao contrário da polianilina pura. Tais resultados corroboram com os obtidos por Mattoso et al. [26] que observaram através de fotografias exatamente essa estabilidade em solução aquosa.

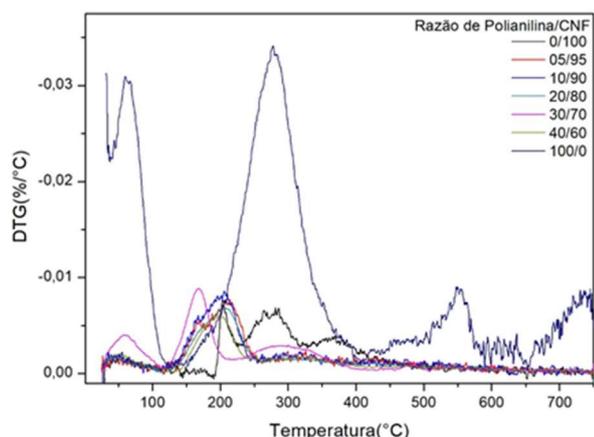


Figura 3 - Curvas referentes a diferencial das análises termogravimétricas (DTG).

Análises termogravimétricas da polianilina pura e dos nanocompósitos foram estudadas para observar as possíveis interferências que as CNF podem provocar na estabilidade térmica do material obtido, conforme pode ser visto na Figura 2. As etapas de degradação podem ser melhor observadas na Figura 3, referente a curva diferencial das análises termogravimétricas. A primeira etapa de perda de massa de todas as amostras (de temperatura ambiente até 100°C) pode ser atribuído à perda de voláteis, sobretudo de água. Para a PANI, o segundo estágio começa em torno de 150-320°C, devido à perda de dopante, moléculas estruturais de água e oligômeros de baixa massa molar [27–29]. A terceira etapa de perda de massa para a PANI pura ocorre entre 350-500°C, e para os nanocompósitos é em torno de 250-350°C, e tem características típicas de perda de massa de fragmentos de baixa massa molecular, ligações cruzadas entre as cadeias e início de degradação do polímero [29]. O último estágio de perda de massa que ocorre em torno de 550°C corresponde à ruptura total das ligações do polímero, bem como de fragmentos mais pesados em frações ainda menores e subprodutos gasosos. Os resíduos, restantes a 700°C, são materiais inorgânicos, como fragmentos do polímero carbonizado [30–32].

Observando as curvas referentes aos nanocompósitos, pode-se notar um comportamento intermediário quando comparado aos estágios de decomposição da polianilina e das nanofibrilas quando puras. A estabilidade térmica sofre um considerável aumento, quando comparada a polianilina pura, de aproximadamente 50°C quando há deposição da polianilina sob as nanofibrilas de celulose formando então o nanocompósito. Os estágios de decomposição presentes na polianilina (200-320°C e entre 400-550°C) aparecem nos nanocompósitos (PANI/CNF) apenas em concentrações maiores de polianilina (30 e 40 %m). Em concentrações menores de polianilina (5, 10 e 20% m), não é possível notar esses estágios, logo, o que se torna

evidente é que o comportamento térmico apresentado nesses casos é similar ao das nanofibrilas de celulose pura. Esse fenômeno está relacionado com a diminuição de interações intermoleculares (ligações de hidrogênio), que estão presentes entre as cadeias de celulose, devido à presença da polianilina [33].

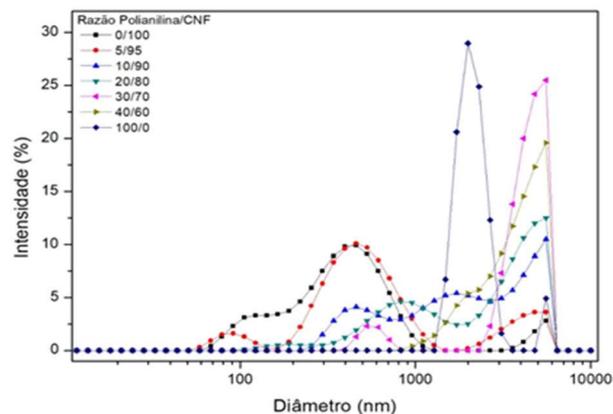


Figura 4 – Curvas referentes à distribuição do tamanho de partículas da polianilina (100/0), das nanofibrilas de celulose (CNF(0/100)) e dos nanocompósitos (PANI/CNF).

Esse aumento considerável na estabilidade térmica se dá pela consolidação de uma nanoestrutura em que a polianilina está inserida na matriz de celulose, sendo assim, as CNFs, por serem termicamente mais estáveis que a polianilina, proporcionam o aumento dessa propriedade no nanocompósito [34].

A distribuição do tamanho de partícula das amostras de polianilina e nanofibrilas de celulose puras e na forma de nanocompósito estão indicadas na Fig. 4. De maneira geral, todas as amostras apresentam ao menos duas faixas de distribuição de tamanho. As amostras com menores quantidades de polianilina, especificamente a com 5%, apresentam uma distribuição bem próxima àquela exibida pelas CNF no estado puro, em torno de 100nm de diâmetro. Com o aumento da razão de polianilina/CNF é possível notar que o diâmetro aumenta (~10 vezes) e a distribuição passa a ser mais estreita em torno de um único valor, como no caso das amostras com 30 e 40% de polianilina.

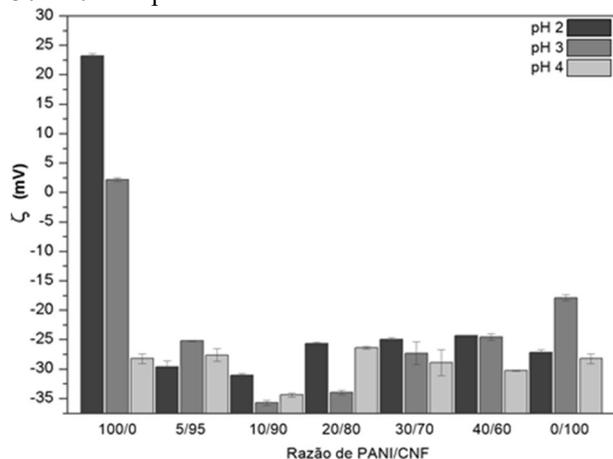


Figura 5 – Medidas de Potencial Zeta em função do pH da polianilina.

Os valores do potencial zeta ( $\zeta$ ) estão apresentados na Fig. 5. Notou-se que, para polianilina, o potencial é positivo e igual a 23mV em pH extremamente ácido e que esse valor muda para um valor de mesma ordem, porém, negativo -28mV em pH igual a 4, após passar pelo ponto isoelétrico (pouco depois do pH igual a 3). Os grupos amina e as cargas positivas do nitrogênio podem ter contribuído para a carga superficial positiva da polianilina pura [35]. Para as nanofibrilas de celulose, o potencial Zeta é negativo (aproximadamente -30 mV). Esse valor é coerente com os reportados na literatura, uma vez que há a presença de cargas negativas resultantes de grupos sulfatos ( $\text{SO}_4^-$ ) provenientes da hidrólise ácida e os derivados de celulose são conhecidos por sua boa estabilidade em meio aquoso [36,37].

As bandas características da polianilina (Fig. 6) em meio ácido são: 325-360nm, 400-430nm e 760-830 nm[38]. As duas primeiras bandas podem se distorcer e virar uma única banda, com máximo entre 380-420nm ocorrendo na amostra com menor concentração (PANI/CNF5/95). Porém, é comum a presença dessas bandas levemente separadas, o que ocorre nas demais amostras[19]. A banda entre 320-350nm é relacionada a unidades estruturais básicas da cadeia da PANI e é atribuída a transições elétricas ( $\pi-\pi^*$ ) dos segmentos benzenóides.

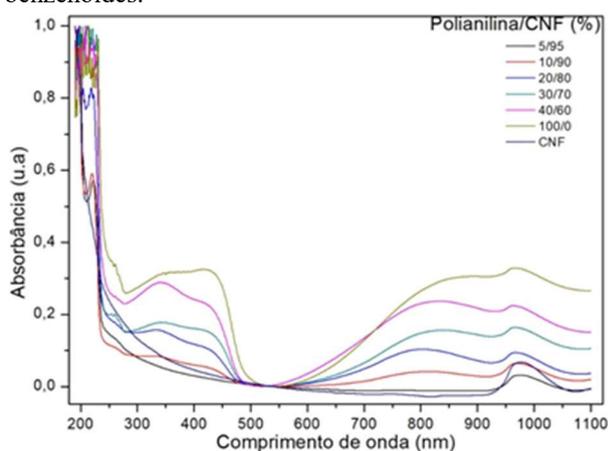


Figura 6– Espectro de UV-visível da polianilina da CNF e da polianilina com diferentes concentrações de CNF.

A banda em torno de 430nm corresponde a uma certa protonação de unidades estruturais da PANI, muitas vezes associada também com a banda próximo a 800nm, que é referente a transições pôlaron. Essas bandas podem ser encontradas no espectro referentes a todas as amostras, com aumento gradual da intensidade à medida que a razão de polianilina aumenta. Além disso, as bandas referentes as conjugações- $\pi$  sofrem um deslocamento de 750nm para cerca de 820nm a partir das amostras com 10% de polianilina até o estado puro (100% polianilina).

Através dos espectros de UV-Vis, pode-se prever que o fenômeno de condutividade elétrica será mais evidente em amostras com maior quantidade de polianilina e cujo comprimento de onda referente a essas conjugações seja próximo a 820nm [39]. Não possuem

explicações na literatura para a banda em torno de 950 nm no espectro de UV-Vis.

## Conclusões

Nanocompósitos de polianilina e nanofibrilas de celulose com várias razões PANI/CNF foram preparados através da polimerização in situ de PANI sobre a superfície das CNF em suspensão. O tempo de polimerização varia em função da razão de PANI/CNF, sendo menor na presença de maiores quantidades de monômero (anilina). A explicação para a redução desse tempo é devido a presença dos grupos sulfatos na superfície das nanofibrilas de celulose, que interagem com grupamentos amins da polianilina, e essa interação acaba interferindo nas etapas de indução e propagação da reação de polimerização mencionadas anteriormente. Os resultados referentes à distribuição do tamanho de partícula são um forte indício de que há deposição da polianilina sob as nanofibrilas de celulose durante a síntese, uma vez que houve um aumento na quantidade relativa de estruturas de ordem micrométricas. Os resultados do potencial Zeta apontam moderada estabilidade das suspensões de PANI/CNF em diferentes concentrações e em pH ácido. Através dos espectros de UV-Vis, pode-se prever que o fenômeno de condutividade elétrica será mais evidente em amostras com maior quantidade de polianilina e cujo comprimento de onda referente a essas conjugações seja próximo a 820nm.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) (Código de Financiamento 001) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento de Científico e Tecnológico (CNPq).

## Referências

- [1] A.J.A. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers, Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences. (2000) 1–16.  
doi:[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advanced-chemistryprize2000.pdf).
- [2] G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems, CRC press, 2002.
- [3] M. Wan, Conducting polymers with micro or nanometer structure, Springer Science & Business Media, 2009.  
doi:10.1007/978-3-540-69323-9.
- [4] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Gospodinova, N. et al, Prog Polym Sci 1998, 23, 1442-1484.pdf, 23 (1998) 1443–1484.
- [5] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T.-C. Wen, Y. Wei, One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications, Progress in Polymer Science. 36 (2011) 671–712.
- [6] C.I. Awuzie, Conducting Polymers, Materials Today: Proceedings. 4 (2017) 5721–5726.  
doi:10.1016/j.matpr.2017.06.036.

- [7] M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero, The polyaniline--V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: improvement as insertion electrode in lithium batteries, *International Journal of Inorganic Materials*. 1 (1999) 111–116.
- [8] L. Kong, X. Lu, W. Zhang, Facile synthesis of multifunctional multiwalled carbon nanotubes/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/polyaniline composite nanotubes, *Journal of Solid State Chemistry*. 181 (2008) 628–636. doi:10.1016/j.jssc.2008.01.006.
- [9] V. V. Abalyaeva, N.N. Vershinin, Y.M. Shul'ga, O.N. Efimov, The composites of polyaniline with multiwall carbon nanotubes: Preparation, electrochemical properties, and conductivity, *Russian Journal of Electrochemistry*. 45 (2009) 1266–1275. doi:10.1134/S102319350911007X.
- [10] B. Gao, Q. Fu, L. Su, C. Yuan, X. Zhang, Preparation and electrochemical properties of polyaniline doped with benzenesulfonic functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2311–2318. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.068.
- [11] U.M. Casado, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry*. 21 (2014) 1641–1648. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.03.012.
- [12] D. Ray, S. Sain, In situ processing of cellulose nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 83 (2016) 19–37.
- [13] T. Arbatan, L. Zhang, X.-Y. Fang, W. Shen, Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper, *Chemical Engineering Journal*. 210 (2012) 74–79.
- [14] X. Wu, C. Lu, H. Xu, X. Zhang, Z. Zhou, Biotemplate synthesis of polyaniline@cellulose nanowhiskers/natural rubber nanocomposites with 3D hierarchical multiscale structure and improved electrical conductivity, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 6 (2014) 21078–21085. doi:10.1021/am505924z.
- [15] X. Shi, Y. Hu, M. Li, Y.Y. Duan, Y. Wang, L. Chen, L. Zhang, Highly specific capacitance materials constructed via in situ synthesis of polyaniline in a cellulose matrix for supercapacitors, *Cellulose*. 21 (2014) 2337–2347. doi:10.1007/s10570-014-0288-1.
- [16] C. Yang, D. Li, Flexible and foldable supercapacitor electrodes from the porous 3D network of cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline, *Materials Letters*. 155(2015)78–81. doi:10.1016/j.matlet.2015.04.096.
- [17] X. Zeng, L. Deng, Y. Yao, R. Sun, J. Xu, C.P. Wong, Flexible dielectric papers based on biodegradable cellulose nanofibers and carbon nanotubes for dielectric energy storage, *Journal of Materials Chemistry C*. 4 (2016) 6037–6044. doi:10.1039/c6tc01501h.
- [18] O. Nechyporchuk, M.N. Belgacem, J. Bras, Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, *Industrial Crops & Products*. 93 (2016) 2–25. doi:10.1016/j.indcrop.2016.02.016.
- [19] J. Stejskal, M. Trchová, I. Sapurina, Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers, *Journal of Applied Polymer Science*. 98 (2005) 2347–2354. doi:10.1002/app.22144.
- [20] D.Y. Liu, G.X. Sui, D. Bhattacharyya, Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films, *Composites Science and Technology*. 99 (2014) 31–36. doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.001.
- [21] W. Hu, S. Chen, Z. Yang, L. Liu, H. Wang, Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline, (2011) 8453–8457.
- [22] V. Favier, H. Chanzy, J.Y. Cavallé, Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers, *Macromolecules*. 28 (1995) 6365–6367. doi:10.1021/ma00122a053.
- [23] L.H.C. Mattoso, S.K. Manohar, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 1227–1234. doi:10.1002/pola.1995.080330805.
- [24] E.S. Medeiros, L.H.C. Mattoso, R. Bernardes-filho, D.F. Wood, W.J. Orts, Self-assembled films of cellulose nanofibrils and poly ( o -ethoxyaniline ), (2008) 1265–1272. doi:10.1007/s00396-008-1887-x.
- [25] Y. Geng, J. Li, Z. Sun, X. Jing, F. Wang, Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents, *Synthetic Metals*. 96 (1998) 1–6. doi:10.1016/s0379-6779(98)00032-0.
- [26] L.H.C. Mattoso, E.S. Medeiros, D.A. Baker, J. Avloni, D.F. Wood, W.J. Orts, Electrically Conductive Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibrils and Polyaniline, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 9 (2009) 2917–2922. doi:10.1166/jnn.2009.dk24.
- [27] S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir, Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline, *European Polymer Journal*. 44 (2008) 1763–1770. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.03.010.
- [28] J. Xu, P. Yao, Y. Wang, F. He, Y. Wu, Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nano-composite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 20 (2009) 517–527.
- [29] P. Saini, V. Choudhary, B.P. Singh, R.B. Mathur, S.K. Dhawan, Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding, *Materials Chemistry and Physics*. 113 (2009) 919–926. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.08.065.
- [30] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 425–432. doi:10.1021/bm801193d.
- [31] C.W. Lou, C.L. Huang, Y.J. Pan, Z.I. Lin, X.M. Song, J.H. Lin, Crystallization, mechanical, and electromagnetic properties of conductive polypropylene/SEBS composites, *Journal of Polymer Research*. 23 (2016). doi:10.1007/s10965-016-0979-4.
- [32] Y. Wang, X. Jing, Formation of Polyaniline Nanofibers: A Morphological Study, (2008) 1157–1162.

- [33] I. Hrablay, L. Jelemenský, Kinetics of thermal degradation of wood biomass, 68 (2014) 1725–1738. doi:10.2478/s11696-014-0622-y.
- [34] R. Sabo, A. Yermakov, C.T. Law, R. Elhajjar, Nanocellulose-Enabled Electronics, Energy Harvesting Devices, Smart Materials and Sensors: A Review, Journal of Renewable Materials. 4 (2016) 297–312. doi:10.7569/JRM.2016.634114.
- [35] Y. Zhang, L. Zou, B.P. Ladewig, D. Mulcahy, Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes, Desalination. 362 (2015) 59–67. doi:10.1016/j.desal.2015.02.004.
- [36] F. Hoeng, A. Denneulin, J. Bras, Use of nanocellulose in printed electronics: a review, Nanoscale. 8 (2016) 13131–13154. doi:10.1039/C6NR03054H.
- [37] D. de J. Silva, M.L.O. D’Almeida, Nanocristais de celulose (Cellulose whiskers), O Papel (Brazil). 70 (2009) 34–52.
- [38] E.S. Medeiros, L.H.C. Mattoso, R. Bernardes-Filho, D.F. Wood, W.J. Orts, Self-assembled films of cellulose nanofibrils and poly(o-ethoxyaniline), Colloid and Polymer Science. 286 (2008) 1265–1272. doi:10.1007/s00396-008-1887-x.
- [39] J. Stejskal, P. Kratochvil, N. Radhakrishnan, Polyaniline dispersions 2. UV—Vis absorption spectra, Synthetic Metals. 61 (1993) 225–231.