

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO POLIANILINA E NANOESTRUTURAS DE CELULOSE

Cristine C. Fulchini¹, Rodrigo K. Oliveira¹, Luis M. G. Silva¹, Ana C. Corrêa², José M. Marconcini², Everaldo C. Venancio¹

¹ Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil.

cristine.fulchini@ufabc.edu.br

² Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

Classificação: desenvolvimento de sensores e biosensores.

Resumo

Os benefícios ambientais alcançados pelo emprego de fibras naturais somado as possíveis propriedades concedidas por estas conduzem ao crescente interesse pelo emprego destas como reforço em materiais compósitos. Da mesma forma, os polímeros condutores vêm atraindo crescente interesse de pesquisadores por possuírem propriedades singulares. Diante disso, o objetivo deste trabalho é obter sistemas multifásicos compostos de poli(álcool vinílico) (PVOH), celulose, e polianilina (PANI) a partir das técnicas de eletrofição e *casting*. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado que a massa molar do polímero, a concentração deste na solução polimérica, a tensão aplicada durante o processo de eletrofição, dentre outros fatores, influenciam diretamente na morfologia e propriedades dos filmes obtidos. Por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) foi possível caracterizar a celulose como sendo do tipo I.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Poli(álcool vinílico), Polianilina, Celulose, Eletrofição.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) NANOCOMPOSITES CONTAINING POLYANILINE AND CELLULOSE NANOSTRUCTURES,

Abstract

The environmental benefits achieved by the use of natural fibers and the possible properties granted by them lead to the increasing interest in their use as reinforcement in composite materials. Similarly, conductive polymers have been getting the researchers' interest because of their unique properties. Therefore, the objective of this work is to obtain multiphase systems composed of poly(vinyl alcohol) (PVA), cellulose, and polyaniline (PANI) from the electrospinning and casting techniques. By scanning electron microscopy (SEM), it was observed that the molar mass of the polymer, its concentration in the polymer solution, and the voltage applied during the electrospinning process, among other factors, influence the morphology and properties of the films obtained. By X-ray diffraction (XRD) technique, it was possible to characterize cellulose as being type I.

Keywords: Nanocomposites; Poly(vinyl alcohol); Polyaniline; Cellulose; Electrospinning.

Publicações relacionadas: Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do ABC. Em andamento.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os nanocompósitos de matriz polimérica têm atraído a atenção de pesquisadores de diversos campos devido às propriedades únicas por eles apresentadas. Tais propriedades dependem da natureza de cada um dos componentes, bem como da interação existente entre eles. Melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, entre outras, podem ser alcançadas através da combinação de dois ou mais materiais.

Dentre os polímeros utilizados como matriz no fabrico de materiais compósitos, o poli(álcool vinílico) (PVOH) destaca-se por ser solúvel em água, por apresentar excelentes propriedades adesivas, resistência a solventes, boas propriedades interfaciais e mecânicas, resistência a passagem de gases, biodegradabilidade, etc (ARANHA; LUCAS, 2001).

A polianilina (PANI) destaca-se entre os polímeros intrinsecamente condutores por apresentar baixo custo, facilidade de preparação, estabilidade, e também por suas propriedades elétricas, o que faz com que suas principais aplicações estejam voltadas para sensores e dispositivos eletrônicos. No entanto, a PANI apresenta dificuldade de processamento, baixa resistência mecânica na forma de filme, e é insolúvel ou possui baixa solubilidade na maioria dos solventes (HE, 2016). Devido a isso, a PANI é comumente combinada com outros polímeros, formando um compósito funcional com melhores propriedades físicas.

Também é recorrente o emprego de fios e fibras sintéticas como reforço em materiais compósitos visando melhoria nas características mecânicas. No entanto, a grande disponibilidade das fibras vegetais, a baixa densidade e as boas propriedades mecânicas fornecidas por elas, são motivos que levaram à crescente aplicação destes materiais em compósitos como substituintes das fibras sintéticas (BLEZKI; GASSAN, 1999). Dentre as possíveis fontes de fibras vegetais, a celulose vem recebendo atenção especial não somente devido à sua abundância, mas também por possuir propriedades mecânicas, óticas, e boa adesão, o que é interessante, principalmente, para aplicações em dispositivos eletrônicos.

Neste sentido, estes sistemas demonstram ser uma excelente opção para aplicações na área da eletrônica. Adicionalmente, a obtenção e o estudo das propriedades de sistemas multifásicos compostos de PVOH, PANI e nanocelulose torna-se também interessante devido às propriedades que estes podem vir a apresentar.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes foram utilizados no seu estado de fornecimento. A anilina (99,0 % p.a.), o hidróxido de amônio (27,0 % p.a.) e o persulfato de amônio ($\geq 98,0$ % p.a.) foram fabricados pela Synth®. O ácido clorídrico (≥ 37 % p.a.) foi adquirido da Sigma-Aldrich. O ácido docecilbenzeno sulfônico (~ 90 % p.a.) foi adquirido da marca Fluka. O poli(álcool vinílico) Elvanol® 51-05 é proveniente da DuPont, poli(álcool vinílico) Celvol® 523 da Basf, e a nanocelulose foi cedida pela Embrapa.

A polianilina foi sintetizada utilizando-se as condições de concentração molar de anilina e APS na razão de 4:1, a qual é utilizada no método de síntese química convencional, desenvolvido por MacDiarmid. Uma solução de 0,05% de celulose dispersa em água destilada foi preparada com o auxílio do processador ultrassônico Sonics Vibra-Cell™, modelo VCX 750, sendo a temperatura empregada no processo de 40°C, a amplitude da ponta da sonda manteve-se constante em 40%.

As soluções de PVOH, PANI e celulose foram preparadas através de agitação magnética e em seguida foram utilizadas para a obtenção das amostras por *casting* e eletrofição. As composições estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições das amostras utilizadas neste estudo

Amostra	PVOH (%)	PANI (%)	Celulose (%)
PVOH	100	0	0
PVOH/PANI (1)	80	20	0
PVOH/PANI (2)	60	40	0
PVOH/CnF (1)	99	0	1
PVOH/CnF (2)	98	0	2
PVOH/PANI/CnF (1)	79	20	1
PVOH/PANI/CnF (2)	59	40	1
PVOH/PANI/CnF (3)	78	20	2
PVOH/PANI/CnF (4)	58	40	2

Os parâmetros de eletrofição empregados foram: tensão 23 KV, distância de trabalho 10 cm, vazão 0,5 mL.h⁻¹.

As amostras recobertas com ouro foram caracterizadas morfologicamente utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura compacto modelo JSM-6010 (JEOL). O potencial de aceleração do feixe de elétrons aplicado foi de 10 KV e 20 KV.

O difratograma de raio X da amostra de celulose foi obtido por meio do difratômetro de raio X (D8 Focus, Bruker). No ensaio foi utilizada tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e com ângulos de difração 2θ entre 10° e 50° (2° min^{-1}).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi estudada a influência dos parâmetros de trabalho sobre o processo de eletrofição. A Figura 1 ilustra a influência da massa molar sobre o processo de conversão das soluções poliméricas em fibras.

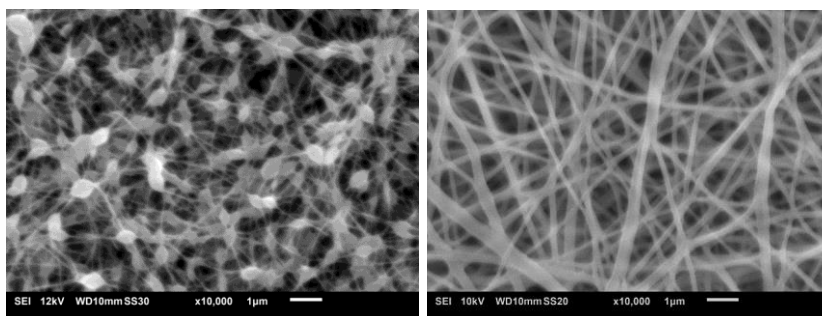


Figura 1. MEV da amostra de PVOH Elavol 51-05 (esq.) eletrofiada com vazão de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, distância de trabalho de 10 cm, tensão aplicada de 15 KV; e da amostra de PVOH Celvol 523 (dir.) eletrofiada com vazão de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, distância de trabalho de 10 cm, tensão aplicada de 23 KV.

A morfologia dos compósitos também foi analisada com auxílio de imagens obtidas por MEV.

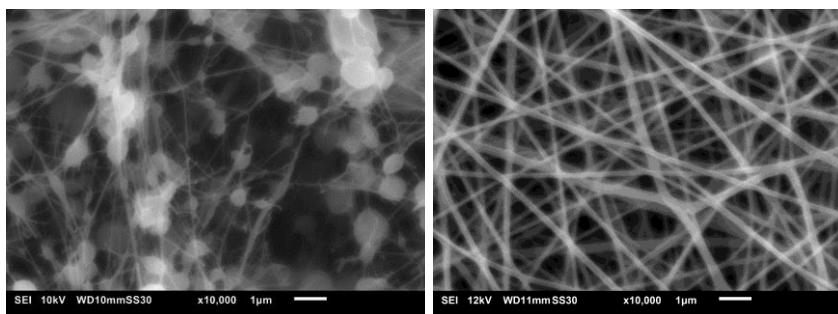


Figura 2. MEV da amostra de PVOH Elvanol 51-05 + 40% PANI (esq.) eletrofiada com vazão de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, distância de trabalho de 10 cm, tensão aplicada de 20 KV; e de PVOH Celvol 523 + 40% PANI (dir.) eletrofiada com vazão de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, distância de trabalho de 10 cm, tensão aplicada de 23 KV.

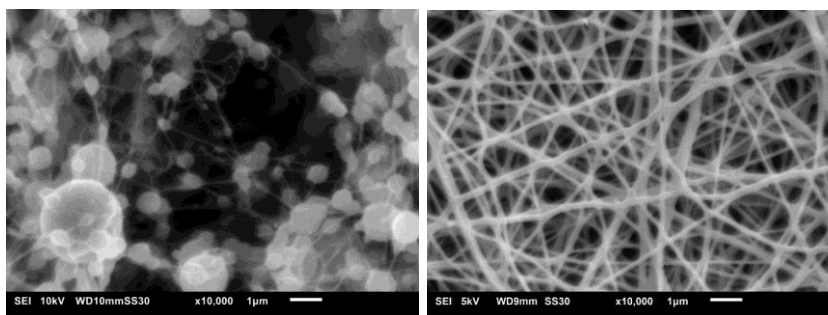


Figura 3. MEV da amostra de PVOH Elvanol 51-05 + 2% CnF (esq.) eletrofiada com vazão de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, distância de trabalho de 10 cm, tensão aplicada de 20 KV; e de PVOH Celvol 523 + 2% CnF (dir.) eletrofiada com vazão de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, distância de trabalho de 10 cm, tensão aplicada de 23 KV.

Analisando as imagens obtidas por MEV é possível concluir que o emprego do PVOH Celvol permite a obtenção de um material com melhores propriedades mecânicas, uma vez que se observa a formação de fibras e raras contos, enquanto que no PVOH Elvanol se observa a formação de fibras curtas e finas com a presença inúmeras contos, indicando fragilidade do material obtido.

Foi realizada DRX da celulose (Figura 4) conforme recebida, a fim de classificá-la quanto ao seu tipo.

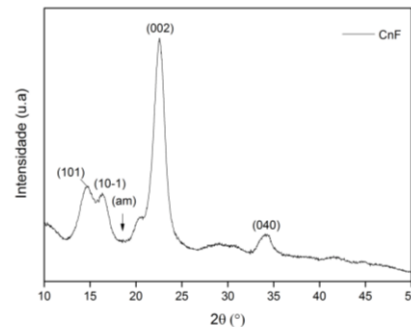


Figura 4. Difratograma de raios X da celulose.

No difratograma de raio X da celulose podem ser observados três picos principais, localizados próximos a $2\theta = 15^\circ$, 22° e 35° , que correspondem aos planos cristalográficos (101), (002) e (040), respectivamente. Como a fração cristalina está localizada entre $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ e a fração amorfa entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$, trata-se da celulose I.

4 CONCLUSÃO

A obtenção de nanofibras foi possível por meio da técnica de eletrofiação. No entanto, conforme esperado, verificou-se que os parâmetros de trabalho exercem grande influência na conversão das soluções poliméricas em nanofibras. Foi evidente a influência da massa molar do polímero tanto durante o processo de eletrofiação em si, quanto nas propriedades dos filmes obtidos, uma vez que o PVOH de baixa massa molar ofereceu dificuldades durante a eletrofiação, gerando um filme de baixa resistência mecânica, enquanto que o PVOH Celvol (de massa molar maior) apresentou melhores propriedades mecânicas.

Através da análise de DRX foi possível verificar que a celulose utilizada no trabalho é tipo I.

Espera-se que a adição de PANI ao material conduza a obtenção de um material com propriedades elétricas, e que a adição de celulose leve a melhoria das propriedades mecânicas. Algumas caracterizações, que não foram aqui mencionadas, já foram realizadas, no entanto, para que seja possível chegar a tais conclusões é necessário que caracterizações adicionais sejam realizadas.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFABC (bolsa de mestrado). À Embrapa Instrumentação (J. M. Marconcini, A. C. Corrêa, L. H. C. Mattoso) por cederem a nanocelulose utilizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F., Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros*, v. 11, n. 4, 2001.

HE, W; et. al., Characterization and Properties of Cellulose Nanofiber/Polyaniline Film Composites Synthesized through in Situ Polymerization. *BioResources*, v. 11, n. 4, p. 8535-8547. 2016.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.