

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Estudo da influência da modificação superficial de nanocristais de celulose no
ordenamento molecular do P3HT**

Ana Carolina Dias Silva

**Julho de 2019
Itabira**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Ana Carolina Dias Silva

**Estudo da influência da modificação superficial de nanocristais de celulose no
ordenamento molecular do P3HT**

**Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Materiais para
Engenharia como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Mestre em
Ciências e Engenharia de Materiais.**

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura
Filho

Coorientador: Prof. Dr.^a Mercês Coelho da
Silva

**Julho de 2019
Itabira**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por me conceder sabedoria e me capacitar para alcançar todos os meus objetivos. Agradeço em especial aos meus pais, Maura e Josemar, ao meu irmão Luiz Paulo, ao meu padrinho Geraldo e a minha avó Dona Rosa, por toda atenção, zelo, orações e cuidado comigo durante todo o percurso. Ao meu marido, Hugo, por todo amor, carinho, força, paciência e companheirismo.

À toda minha família pelo apoio.

À minha coorientadora Prof. Dr^a. Mercês Coelho da Silva por toda dedicação, entrega, disponibilidade e comprometimento comigo durante todo o tempo, além de todo carinho e amizade que me foi concebido. Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Moura Filho por aceitar me orientar e me fornecer os recursos necessários para a elaboração desse projeto.

Às amigas Camilla Trindade, Ana Carolina Moreira e Thaís Marcial pela grande amizade, ajuda, colaborações fornecidas para o desenvolvimento do trabalho, momentos de conversas e descontrações.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório LIMCOP e LIMAV.

Aos técnicos e anistiados dos Laboratórios da UNIFEI – Itabira (Nilson, Giane, Jordânio, Cabral por toda ajuda e colaborações.

Ao Prof. Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves pelas colaborações concedidas.

Ao Prof. Aparecido Junior de Menezes da Universidade Federal de São Carlos pelas análises de ressonância magnética nuclear e demais colaborações.

Aos estimados colegas da pós-graduação da Unifei - Itabira.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, Naida Vaz e Ana Carla.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia.

À Universidade Federal de Itajubá.

A todos que contribuíram de alguma forma até o momento.

RESUMO

A celulose nanocristalina (CNC) são partículas rígidas que têm morfologia semelhante a bastões. A partir de certo valor crítico de concentração os CNC em suspensão aquosa atuam como cristais líquidos com ordenação nemática quiral, a qual pode ser preservada no material durante secagem lenta do mesmo. Devido à essas propriedades, os CNC têm sido empregados como substratos para a obtenção de filmes de polímeros condutores com maior alinhamento de suas cadeias poliméricas, visto que o aumento de regiões ordenadas na estrutura macromolecular desses polímeros tem influência na eficiência óptica e elétrica dos mesmos. Entretanto, o caráter hidrofílico da celulose, sua insolubilidade (mesmo em solventes polares) e tendência à aglomeração resultante de ligações de hidrogênio intermolecular, promovem a separação de fase quando estes são adicionados a polímeros não hidrossolúveis, promovendo perdas de propriedade do material final. A fim de se resolver essa desvantagem, a modificação química da superfície da celulose pode ser uma estratégia para compatibilizá-la quimicamente com polímeros conjugados hidrofóbicos. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar a influência de CNC cujas superfícies foram esterificadas com o ácido 3-tiofenoacético (A3TA), nas propriedades químicas, estruturais, eletroquímicas, ópticas e elétricas do poli (3-hexil tiofeno) (P3HT). Os CNC usados nesse estudo foram extraídos de uma polpa de celulose branqueada de *Eucalyptus* via hidrólise ácida cujo rendimento da extração foi de 55% m/m. Os CNC apresentaram grau de cristalinidade de 85% e razão aspecto (L/D) de 10 (± 1). A esterificação do CNC com o A3TA pôde ser comprovada pela banda absorção na região do infravermelho em 1737 cm^{-1} , característica de deformação axial de C=O de éster, além dos deslocamentos químicos de 157 ppm e entre 173 e 174 ppm, atribuídos respectivamente aos carbonos do grupo éster, observados no espectro de ^{13}C RMN. Compósitos de CNCA3TA e P3HT foram preparados visando a formação de interface não covalente a partir da mistura física de uma solução polimérica e dispersão com 10, 20, 30 ou 40% m/m de CNCA3TA (compósitos do tipo 1) e interface covalente (compósito do tipo 2) enxertando cadeias de P3HT a partir do anel de tiofeno dos CNC esterificados adicionados ao meio reacional na proporção de 10 ou 20% m/m. As análises de UV-Vis apontaram para todos os compósitos de interface não covalente o deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico) e consequentemente menores valores de energias de *band gap* em relação ao P3HT. Para os compósitos do tipo 2 apenas o material preparado com 10% m/m de CNCA3TA apresentou melhora para esses resultados, que indicam um aumento da planaridade das macromoléculas do polímero conjugado e aumento do comprimento de conjugação das cadeias do P3HT em função da presença do biopolímero com morfologia fibrilar. Quanto à condutividade elétrica apenas os compósitos do tipo 1 apresentaram valores superiores ao observado para o polímero P3HT. Dentre esses, o compósito P3HT-CNCA3TA30 apresentou o melhor desempenho, apresentando uma condutividade de 40 mS/cm à 200V 130 vezes maior que a obtida para o polímero conjugado (0,31 mS/cm).

Palavras-chaves: Polímeros conjugados, politiofenos, celulose nanocristalina, organização molecular, condutividade elétrica.

ABSTRACT

The nanocrystalline cellulose (CNC) are rigid particles that have morphology similar to canes. From a certain critical concentration value CNC in water suspension act as liquid crystals with chiral nematic ordering, which can be preserved in the material during slow drying. Because of these properties, CNC have been used as substrates for obtaining conductive polymer films with greater alignment of their polymer chains, since the increase of regions ordered in the macromolecular structure of these polymers has an influence on the optical and electrical efficiency of these polymers. However, the hydrophilic character of cellulose, its insolubility (even in polar solvents) and tendency to agglomeration resulting from intermolecular hydrogen bonds, promote phase separation when these are added to non-water-soluble polymers, promoting loss of ownership of the final material. In order to address this disadvantage, the chemical modification of the cellulose surface can be a strategy to chemically align it with hydrophobic conjugated polymers. Thus, this work aims to study the influence of CNC whose surfaces were esterified with 3-thiophenoacetic acid (3TAA), on the chemical, structural, electrochemical, optical and electrical properties of poly (3-hexyl thiophene) (P3HT) The CNC used in this study were extracted from a bleached pulp of Eucalyptus via acid hydrolysis whose extraction yield was 55% m/m. CNC presented a crystallinity degree of 85% and aspect ratio (L/D) of 10 (± 1). The esterification of CNC with 3TAA could be proven by the absorption band in the infrared region at 1737 cm^{-1} , characteristic of axial deformation of C=O of ester, in addition to chemical displacements of 157 ppm and between 173 and 174 ppm, attributed respectively to the ester group carbons observed in the ^{13}C NMR spectrum. Composites of CNC3TAA and P3HT were prepared aiming at the formation of a noncovalent interface from the physical mixture of a polymeric solution and dispersion with 10, 20, 30 or 40% m of CNC3TAA (type 1 composites) and covalent interface (type 2 composite) grafting P3HT chains from the thiophene ring of the esterified CNC added to the reactional medium in a ratio of 10 or 20% m/m. UV-Vis analysis showed that all noncovalent interface composites were displaced from maximum absorption to greater wavelengths (electrochromic displacement) and consequently lower band gap energy values relative to P3HT. For composites of type 2 only the material prepared with 10% m/m of CNC3TAA presented improvement for these results, indicating an increase in the planarity of the macromolecules of the conjugated polymer and an increase in the conjugation length of the P3HT chains as a function of the presence of the biopolymer and fibrillar morphology. As for electrical conductivity, only composites of type 1 presented higher values than the P3HT polymer. Among these, the P3HT-CNC3TAA30 composite presented the best performance, with a conductivity of 40 mS/cm to 200V 130 times greater than that obtained for the conjugated polymer (0,31 mS/cm).

Keywords: Conjugated polymers, polythiophenes, nanocrystalline cellulose, molecular organization, electrical conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura química básica de celulose e o sistema de numeração para os átomos de carbono na unidade de celubiose.....	4
Figura 2.2: Células unitárias da celulose I (a) e celulose II (b) com os planos cristalinos associados e as condições que favorecem a conversão da celulose I e II nas fases polimórficas III e IV (c).....	5
Figura 2.3: Esquema de obtenção da celulose nanocristalina pela hidrólise ácida seletiva das regiões amorfas da estrutura de celulose (a) e representação da inserção de ânions oriundo do ácido empregado na hidrólise (b).....	6
Figura 2.4: Micrografia eletrônica de transmissão de uma suspensão diluída de polpa de madeira de Eucalipto.	7
Figura 2.5: Esquema que representa a estrutura do poliacetileno, demonstrando as conjugações da cadeia polimérica (a) e ilustração de ligações duplas em conjugação, oriundas de orbitais p_z (b).	8
Figura 2.6: Intervalo geral de condutividade de polímeros conjugados.	9
Figura 2.7: A estrutura da banda de trans-poliacetileno contendo defeito do tipo soliton (a) banda de energia formada a partir de um soliton com dopagem leve (esquerda) e dopagem pesado (à direita) (b).	10
Figura 2.8: Esquema do surgimento de novos níveis de energia dentro do band gap (a), Estruturas para o polipirrol. Polímero neutro, forma aromática (b); “polaron” (c) e “bipolaron” formas quinóide (d).	11
Figura 2.9: Estrutura do monômero tiofeno sem substituição.	12
Figura 2.10: Estrutura química do poli(3-hexiltiofeno).	12
Figura 2.11: Esquema proposto para a polimerização oxidativa de monômeros heteroaromáticos de tiofenos.	14
Figura 2.12: As três diferentes formas de acoplamento entre dois monômeros derivados de tiofeno β -substituídos.....	15
Figura 2.13: Representação da orientação de cristais líquidos do tipo colestérico (a), com camadas contendo CL com orientação do tipo nemática (b).....	16
Figura 2.14: Enxerto da superfície de celulose do tipo grafting onto (a) e grafting from (b).	18

Figura 2.15: Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na Voltametria Cíclica: (a) Varredura do potencial em função do tempo e (b) Perfil de corrente em função do Potencial.	20
Figura 2.16: Voltamograma cíclico para um sistema reversível.	22
Figura 2.17: O efeito do aumento da irreversibilidade na forma de voltamogramas cíclicos.	23
Figura 4.1: Polpa de celulose branqueada (a), hidrólise ácida no banho térmico (b) e dispersão de CNC hidrolisado (c).	26
Figura 4.2: Mecanismo de reação proposto para a modificação química de CNC.	27
Figura 4.3: Reação geral da síntese do P3HT.	29
Figura 4.4: Filmes dos materiais compósitos tipo 1 e 2 secos à temperatura ambiente.	29
Figura 4.5: Reação geral da síntese dos compósitos do tipo 2.	30
Figura 4.6: Esquema da medida eletroquímica. Montagem da célula eletrolítica e programa utilizado na análise.	34
Figura 4.7: Filmes dos materiais metalizados (a), fonte de tensão (b), porta amostra adaptado (c) e esquema da passagem de corrente elétrica com a tensão aplicada (d). ...	35
Figura 5.1: Difratoograma de Raios X para polpa de celulose e para celulose nanocristalina.	36
Figura 5.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de suspensão de CNC.	38
Figura 5.3: Espectros na região do infravermelho obtidos por ATR do I- A3TA, II- CNC e III- CNCA3TA e as representações das respectivas estruturas químicas.	40
Figura 5.4: Espectros de ¹³ C RMN sólido para CNC (a) e CNCA3TA (b).	41
Figura 5.5: Curvas TGA para I-PCB, II-CNC e III-CNCA3TA em atmosfera inerte. .	43
Figura 5.6: Curvas de DTG para I-PCB, II-CNC e III-CNCA3TA em atmosfera inerte.	43
Figura 5.7: Espectros na região do infravermelho obtidos em KBr do a- P3HT, b- P3HT-CNCA3TA10, c- P3HT-CNCA3TA20, d- P3HT-CNCA3TA30 e e- P3HT-CNCA3TA40.	46
Figura 5.8: Curvas de TGA para o I- P3HT, II- CNCA3TA, III- P3HT-CNCA3TA10, IV- P3HT-CNCA3TA20, V- P3HT-CNCA3TA30 e VI- P3HT-CNCA3TA40 obtidos em atmosfera de ar sintético.	47
Figura 5.9: Curvas de DTG para o I-P3HT, II-CNC3ATA, III-P3HT-CNCA3TA10, IV- P3HT-CNCA3TA20, V-P3HT-CNCA3TA30 e VI-P3HT-CNCA3TA40 obtidos em atmosfera de ar sintético.	47

Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos dos filmes do P3HT, e compósitos P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40 obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $\text{NaClO}_4 / \text{ACN } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	49
Figura 5.11: Espectro de UV-Vis do polímero P3HT e demais compósitos do tipo 1 P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.	51
Figura 5.12: Curvas J vs V para os filmes de: (a) IV- P3HT-CNCA3TA30 e (b) I- P3HT, II- P3HT-CNCA3TA10, III- P3HT-CNCA3TA20 e V- P3HT-CNCA3TA40.....	52
Figura 5.13: Variação da condutividade elétrica conforme o teor de CNCA3TA nas tensões de 50V, 100V, 150V e 200V.	54
Figura 5.14: Espectros na região do infravermelho obtidos por KBr do I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT.....	55
Figura 5.15: Etapa de iniciação do mecanismo de polimerização.	56
Figura 5.16: Curvas de TGA para o I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT obtidos em atmosfera de ar sintético.....	58
Figura 5.17: Curvas de DTG para o I-P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT obtidos em atmosfera de ar sintético.....	58
Figura 5.18: Comparação dos voltamogramas cíclicos dos filmes de I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $\text{NaClO}_4 / \text{ACN } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	60
Figura 5.19: Espectro de UV-Vis do I-P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT.	61
Figura 5.20: Curvas J vs V para os filmes de: I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT.	62
Figura 5.21: Espectro de UV-Vis do polímero I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT, III- P3HT-CNCA3TA10 e IV- P3HT-CNC10.	64
Figura 5.22: Voltamogramas cíclicos dos filmes do I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT, III- P3HT-CNCA3TA10 e IV- P3HT-CNC10 obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $\text{NaClO}_4 / \text{ACN } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	65
Figura 5.23: Curvas J vs V para os filmes de: I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- P3HT-CNCA3TA10 e IV- P3HT-CNC10.	67
Figura A1: Voltamogramas cíclicos dos compósitos de interface não covalente obtidos em solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaClO}_4 / \text{ACN}$. Et = CV, Ec = Pt nas velocidades de 10, 20, 50, 75 e 100 mV/s	73

Figura A2: Curvas de linearização I_{pa} vs. $V^{1/2}$ de P3HT e dos compósitos P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.....	73
Figura A3: Voltamogramas cíclicos de polímeros obtidos em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ NaClO_4 /ACN.Et=CV, Ec=Pt.....	73
Figura A4: Curvas de linearização I_{pa} vs. $V^{1/2}$ de (I)-P3HT, (II)- CNCA3TA10-g-P3HT e(III)-CNCA3TA20-g-P3HT.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Nomenclaturas dos compósitos.	29
Tabela 5.1: Valores em 2θ referentes às intensidades máximas das linhas de difração características da celulose I e da celulose II e dos correspondentes planos cristalinos na amostra de CNC.	37
Tabela 5.2: Temperatura inicial (T_i), de pico(T_p) e final (T_f) em $^{\circ}\text{C}$, por evento térmico, para a PCB, CNC e CNCA3TA.	43
Tabela 5.3: Valores experimentais e teóricos obtidos na análise elementar para CNC e CNCA3TA.....	44
Tabela 5.4: Temperatura inicial (T_i), de pico (T_p), final (T_f), perda de massa (PM) por evento térmico e resíduo à 750°C para P3HT, CNCA3TA, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.	48
Tabela 5.5: Dados eletroquímicos do P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40, obtidos a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$	49
Tabela 5.6: Valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} do P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.	50
Tabela 5.7: Propriedades ópticas do P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.....	52
Tabela 5.8: Valores de condutividade elétrica obtidas para o P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.	53
Tabela 5.9: Teor de enxofre e rendimento de reação para P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.....	56
Tabela 5.10: Temperatura inicial(T_i), de pico(T_p) e final (T_f) por evento térmico e resíduo à 750°C para P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.....	59
Tabela 5.11: Dados eletroquímicos obtidos a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$ para o P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.	60
Tabela 5.12: Valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.	60
Tabela 5.13: Propriedades ópticas do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.....	61
Tabela 5.14: Valores de condutividade elétrica obtidas para o P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.	62

Tabela 5.15: Propriedades ópticas do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10.....	65
Tabela 5.16: Dados eletroquímicos do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10, obtidos a 20 mV.s ⁻¹ em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ / ACN.....	66
Tabela 5.17: Valores de E _{HOMO} , E _{LUMO} e E _{gap} do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10.....	66
Tabela 5.18: Valores de condutividade elétrica obtidas para o P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – área do eletrodo

ACN – acetonitrila

A3TA – ácido 3-tiofenoacético

Ag – prata

AgNO₃ – nitrato de prata

APT – teste de prótons acoplado

ATR – attenuated total reflection

BC – banda de condução

BV – banda de valência

CaCl₂ – cloreto de cálcio

CCD – cromatografia em camada delgada

CDCl₃ – clorofórmio deuterado

CED – configuração eletrônica degenerada

CEND – configuração eletrônica não degenerada

CHCD₃ – clorofórmio deuterado

CHCl₃ – clorofórmio

CH₃CN – acetonitrila

CHNS – análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

CL – cristal líquido

CNC – celulose nanocristalina

CNCA3TA – celulose nanocristalina modificada com ácido 3-tiofenoacético

Cv – eletrodo de carbono vítreo

DCC – 1,3-diciclohexilcarbodiimida

DCU – diciclohexilureia

DMAP – 4-dimetilaminopiridina

DRX – Difração de raios x

DTG – Termogravimetria Diferencial (Diferencial thermogravimetric)

E° – Potencial formal

E_c – contra eletrodo

E_g – energia de transição

E_{gap} – Diferença entre as energia de HOMO e LUMO

E_{oxi} – Potencial de oxidação

E_{pa1} – Potencial do 1º Pico anódico

E_{pa2} – Potencial do 2º Pico anódico

E_{pc} – Potencial de Pico catódico

$E_{p/2}$ – Potencial meio pico

E_{red} – Potencial de redução

E_t – eletrodo

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Forrier

$FeCl_3$ – cloreto férrico

GS – grau de substituição

$HClO_4$ – Perclorato de sódio

HH – cabeça-cabeça (head-to-head)

HMQC – coerência quântica heteronuclear múltipla

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

H_2SO_4 – ácido sulfúrico

HT – cabeça-cauda (head-to-tail)

I – corrente elétrica

I_{AM} – intensidades de difração a $2\theta = 18^{\circ}$

ICr – índice de cristalinidade

I_p – Corrente de pico

I_{pa} – Corrente de Pico anódica

I_{pc} – Corrente de Pico catódica

ITO – Oxido de índio dopado com estanho

I_{002} – intensidades máximas dos planos de difração 002

I_{110} – intensidades máximas dos planos de difração 110

I_{15} – intensidades de difração a $2\theta = 15^\circ$

J – densidade de corrente

L- espessura do filme

L/D – razão aspecto

LED – Light Emitting Diode

LUMO – Lowes Unoccupied Molecular Orbital

NaClO_4 – perclorato de sódio

NaOH – hidróxido de sódio

PANI – polianilina

PCs – polímeros conjugados

PCB – polpa de celulose branqueada

PCE's – Polímeros Condutores Extrínsecos

PCI's – Polímeros Condutores Intrínsecos

PEDOT – poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

PLEDs – diodos emissores de luz poliméricos

PM – perda de massa

PPBT – poli [3-(4 – potássio butanoato) 2,5 – dil tiofeno]

PPy – polipirrol

PPS – poliestireno

Pt – platina

PTh – politiofeno

P3HT – poli (3-hexiltiofeno)

R – resistência elétrica

^1H RMN – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

^{13}C RMN – ressonância magnética nuclear de carbono

TBABF₄ – Tetrafluorborato de tetrabutilamônio (Tetrabutylammonium tetrafluoroborate)

TBAP – Tetrabutylammonium dihydrogen phosphate

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

TEMPO – 2,2,6,6,-tetramethyl-1-(pyperidinyloxy)

T_f – temperatura final

TFG – trabalho final de graduação

THF– tetrahidrofurano

T_i – temperatura inicial

T_p – temperatura de pico

TT – cauda-cauda (tail-to-tail)

UV-Vis – Ultravioleta e visível

V – tensão

VC – Voltametria Cíclica

3HT – 3-hexiltiofeno

σ – condutividade elétrica

ΔE_p – Separação entre os potenciais de pico para um sistema reversível

v – velocidade de varredura

λ_{max} – comprimento de onda com máxima absorção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Celulose	4
2.1.1. Celulose nanocristalina.....	5
2.2. Orgânicos condutores – Polímeros Conjugados	7
2.2.1. Estrutura eletrônica e condutividade de PCs	10
2.3. Polítiofeno – P3HT	11
2.3.1. Métodos de síntese	13
2.4. CNC como modelo de ordenamento molecular de PC	15
2.5. Incorporação de celulose em polímeros conjugados	17
2.6. Voltametria Cíclica	20
2.6.1. Sistema reversível.....	21
2.6.2. Sistemas quase-reversíveis e irreversíveis.....	22
3. OBJETIVOS	24
3.1. Objetivo Geral.....	24
3.2. Objetivos Específicos	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1. Materiais e reagentes	25
4.2. Métodos	25
4.2.1. Extração de CNC	25
4.2.2. Procedimento para troca de solvente de CNC	26
4.2.3. Modificação da superfície de CNC	26
4.2.4. Procedimento de purificação e secagem do clorofórmio.....	28
4.2.5. Procedimento para o preparo dos compósitos de P3HT e CNC esterificado	28
4.2.5.1. Compósitos do tipo 1	28
4.2.5.2. Compósitos do tipo 2	30
4.3. Caracterização Estrutural	30
4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Forrier (FT-IT)	30
4.3.2. Difração de Raios X	31
4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	31
4.4. Caracterização Química	32
4.4.1. Análise Elementar (CHNS)	32

4.5.	Caracterização morfológica	32
4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	32
4.6.	Caracterização Térmica	33
4.6.1.	Análise Termogravimétrica	33
4.7.	Caracterização Óptica	33
4.7.1.	Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	33
4.8.	Caracterização Eletroquímica	33
4.8.1.	Voltametria Cíclica.....	33
4.9.	Caracterização Elétrica	34
4.9.1.	Medida de Corrente Contínua.....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1.	Extração e Modificação de CNC	36
5.1.1.	Celulose nanocristalina – CNC	36
5.1.2.	Modificação de CNC	38
5.1.2.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	38
5.1.2.2.	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C.....	40
5.1.2.3.	Análise Termogravimétrica	41
5.1.2.4.	Análise Elementar	44
5.1.2.5.	Conclusão parcial da extração e modificação de CNC.....	45
5.2.	Compósitos do tipo 1	45
5.2.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	45
5.2.2.	Análise Termogravimétrica	46
5.2.3.	Caracterização Eletroquímica.....	48
5.2.4.	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível.....	50
5.2.5.	Caracterização Elétrica	52
5.2.6.	Conclusão parcial dos compósitos de interface não covalente.....	54
5.3.	Compósitos do tipo 2	55
5.3.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	55
5.3.2.	Análise Elementar.....	56
5.3.3.	Análise Termogravimétrica	57
5.3.4.	Caracterização Eletroquímica.....	59
5.3.5.	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível.....	60
5.3.6.	Caracterização Elétrica	61
5.3.7.	Conclusão parcial dos compósitos de interface covalente	63
5.4.	Modificação estrutural x propriedades ópticas e elétricas do polímero P3HT	63

5.4.1.	Espectroscopia da Região do Ultravioleta-Visível.....	64
5.4.2.	Caracterização eletroquímica	65
5.4.3.	Caracterização elétrica.....	66
5.4.4.	Conclusão parcial da modificação estrutural x propriedades ópticas e elétricas do P3HT	67
6.	CONCLUSÕES	68
7.	PESPECTIVAS FUTURAS	70
	APÊNDICE A	71
	A.1. Estudo de velocidade dos compósitos do tipo 1 e 2.....	71
	REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos têm crescido o interesse em materiais poliméricos condutores para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis, tais como, condutores elétricos, diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), células fotovoltaicas poliméricas e baterias recarregáveis, devido à possibilidade de associar a condutividade dessa classe de polímeros com a baixa densidade, alta flexibilidade, relativa facilidade de processamento, dentre outras características próprias desses materiais. (LI; ALBERY, 1991; PANG *et al.*, 2007).

Existem duas classes de polímeros condutores: os Polímeros Condutores Extrínsecos (PCE's) e os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI's). Nos PCE's a condutividade se dá por meio da adição de materiais condutores na matriz polimérica. Já nos PCI's, a sua condutividade está associada à presença de um sistema π -conjugado. (MACDIARMID, 2002).

Entre a classe de PCI's, os politiofenos são de particular interesse devido à sua boa condutividade e estabilidade química, que são fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis de baixo custo, (MCCULLOUGH, 1998; SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012; ZOTTI *et al.*, 2003). O poli (3 hexiltiofeno) em específico tem sido amplamente aplicado devido à sua boa solubilidade em solventes orgânicos comuns, além de, capacidade de condução elétrica e ampla faixa de absorção de luz visível e estabilidade térmica. (SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012).

Estudos recentes têm mostrado que as propriedades optoeletrônicas dos polímeros conjugados podem ser melhoradas promovendo-se o alinhamento de suas moléculas, o que aumenta o transporte de carga pelo material. Um dos métodos para a obtenção de filmes de polímeros condutores como maior ordenamento das cadeias poliméricas envolve o uso de um substrato como modelo de orientação molecular. (YAO; DONG; HU, 2013). A estrutura fibrilar e rígida da celulose ou derivados tem justificado o seu uso nesses estudos.

A escovação de um tecido sobre a base de celulose sobre um suporte onde o filme do polímero conjugado será preparado e os métodos de preparo de compósitos são estratégias citadas na literatura para a incorporação das fibras vegetais no polímero condutor. Entretanto, considerando os polímeros conjugados hidrofóbicos, o caráter hidrofílico da celulose, sua insolubilidade (mesmo em solventes polares), e dificuldade de dispersão pela tendência à aglomeração resultante de ligações de hidrogênio intermolecular ou pela presença de grupos sulfatos presentes nos nanocristais, podem promover a separação de fases

no compósito ocasionando perdas de propriedade do material de interesse (HUNTLEY; CREWS; CURRY, 2015).

Em um estudo prévio realizado sob orientação de docentes vinculados ao presente estudo, o ultrassom foi usado como estratégia para a dispersão de CNC na solução polimérica do P3HT, visando a obtenção de filmes compósitos homogêneos. Obteve compósitos com propriedades eletroquímicas superiores, mas a incompatibilidade química da celulose com o polímero condutor promoveu a separação de fases nos compósitos. Os resultados desse estudo, assim como em outros trabalhos da literatura, evidenciaram a necessidade da compatibilização química do biopolímero com os politiofenos hidrofóbicos, motivando a realização dessa dissertação de mestrado.

Em relação a outros trabalhos, esse estudo apresenta como diferencial a escolha do ácido 3-tiofenoacético como agente modificador de superfície dos CNC e a realização da síntese de esterificação sem a prévia conversão do polímero vegetal em um derivado solúvel em solvente orgânico.

A celulose nanocristalina usada nesse estudo foi extraída por hidrólise ácida de fibras de eucaliptos e esterificada com o ácido 3-tiofenoacético. Compósitos contendo o polímero conjugado e CNC esterificados foram preparados por dois diferentes procedimentos: (1) a partir da mistura da dispersão da celulose nanocristalina modificada com uma solução do polímero conjugado, ambas em tetrahidrofurano e (2) através do enxerto *in situ* do polímero conjugado sobre a superfície dos CNC esterificados. Na primeira estratégia os compósitos foram elaborados visando a formação de uma interface “física” (interface não covalente), estabelecida a partir de interações secundárias entre os seus constituintes, enquanto que na segunda estratégia buscou-se a elaboração de compósitos contendo interface “química” (interface covalente) formada a partir de ligações covalentes, oriundas da polimerização oxidativa de monômeros 3-hexiltiofeno a partir do anel tiofeno derivado do ácido 3-tiofenoacético.

Empregou nesse estudo a Difração de Raios X e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para a caracterização dos CNC. A modificação superficial do biopolímero foi confirmada por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Análise Elementar. As técnicas de FTIR, Análise Termogravimétrica (ATG), Voltametria Cíclica (VC), Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) e medidas de corrente contínua foram empregadas para determinar as propriedades estruturais, térmicas,

mecânicas, ópticas e elétricas dos compósitos e avaliar a influência da celulose nanocristalina modificada nas propriedades do poli (3-hexiltiofeno).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Celulose

A celulose é um polímero de origem natural e o mais abundante na Terra, que também pode ser obtida por meio da biossíntese mediante fermentação de açúcares de baixa massa molecular usando bactérias das espécies de acetobacter. (FORTUNATI *et al.*, 2016; LEE, K. *et al.*, 2014). A celulose possui estrutura organizada com macromoléculas de cadeias lineares (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010), constituídas da unidade de repetição formada por monômeros de β -D-glicopiranosose (ou celobiose), eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, Figura 2.1. As unidades de celobiose são covalentemente ligadas para formar uma rede estendida e insolúvel da cadeia linear do homopolímero. (DUFRESNE, 2012).

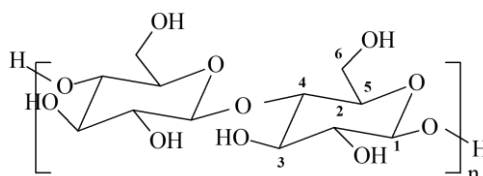


Figura 2.1: Estrutura química básica de celulose e o sistema de numeração para os átomos de carbono na unidade de celobiose.

Fonte: (DUFRESNE, 2012)

A estrutura da celulose, é composta por regiões cristalinas e amorfas ligadas por meio de interações de Van der Waals e ligação de hidrogênio entre átomos de oxigênio e grupos hidroxila. (DUFRESNE, 2012; SILVA *et al.*, 2009). As ligações de hidrogênio podem ser estabelecidas dando origem à diferentes polimorfos de celulose e através de estudos de difração de Raios X constatou-se que a celulose nativa tem fase cristalina do tipo celulose I, a qual é uma fase polimorfa que em função de diferentes padrões de ligação de hidrogênio e disposição de unidades β -D-glicopiranosose nas células unitárias, podem ser do tipo I β e I α . Em celuloses de origem vegetal predomina a fase cristalina celulose I β , cuja célula unitária é do tipo monoclinica, com duas cadeias do polissacarídeo dispostas paralelamente uma das outras, Figura 2.2a. A fase cristalina I α , predomina em celulose presentes em algas e bactérias. (BLANCO *et al.*, 2018).

A celulose nativa pode ser convertida irreversivelmente à celulose II, por processos alcalinos ou por meio da regeneração, solubilizando a celulose I e precipitando-a por diluição em um meio aquoso. A célula unitária da celulose II é oriunda da conversão de

planos cristalinos da celulose I, onde as unidade de β -D-glicopirranose sofrem uma distorção do ângulo de disposição passando a uma orientação antiparalela, Figura 2.2b. As ligações de hidrogênio estabelecidas entre os planos cristalinos da celulose II tornam esse o arranjo polimórfico mais estável da celulose. (FORD *et al.*, 2010). Tratamento com amônia, seguida da lavagem com álcool da celulose I e da celulose II, ocasiona o aparecimento da celulose III, e esta quando submetida a um tratamento à altas temperaturas na presença do glicerol é convertida em celulose IV. Em condições térmicas apropriadas, tanto a celulose I e celulose II podem ser convertidas nas fases polimórficas de celulose III e celulose IV, Figura 2.2c. (DUFRESNE, 2012).

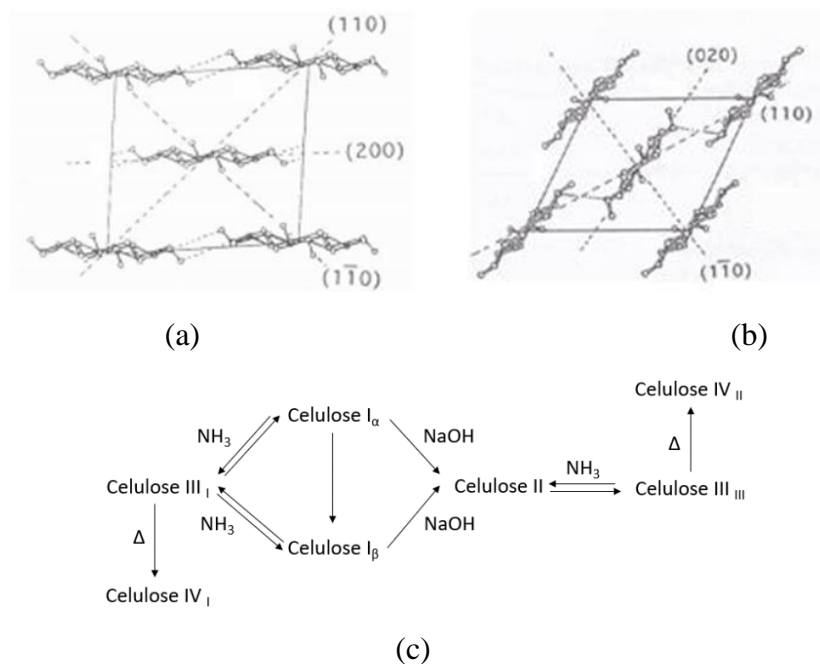


Figura 2.2: Células unitárias da celulose I (a) e celulose II (b) com os planos cristalinos associados e as condições que favorecem a conversão da celulose I e II nas fases polimórficas III e IV (c).

Fonte: Adaptado de (DUFRESNE, 2012; DUMITRIU, 1998).

2.1.1. Celulose nanocristalina

Celulose nanocristalina é obtida a partir do isolamento de regiões cristalinas da celulose promovido por hidrólise ácida, Figura 2.3a. Nesse processo os íons de hidrônios penetram os domínios amorfos das cadeias de celulose promovendo a clivagem das ligações glicosídicas dessa região enquanto, os domínios cristalinos permanecem inalterados nas condições em que a hidrólise é realizada, devido a cinética de hidrólise na região menos ordenada ser mais rápida, em virtude da maior permeabilidade. (SILVÉRIO, 2013).

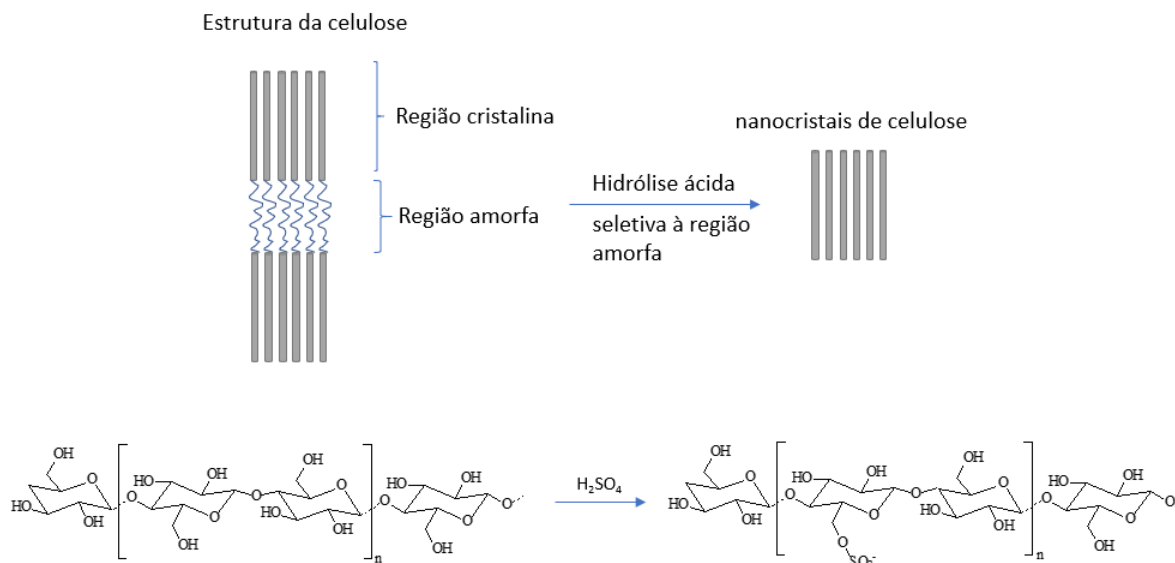


Figura 2.3: Esquema de obtenção da celulose nanocristalina pela hidrólise ácida seletiva das regiões amorfas da estrutura de celulose (a) e representação da inserção de ânions oriundo do ácido empregado na hidrólise (b).

Fonte: Adaptado (SILVA *et al.*, 2009)

Devido a insolubilidade das regiões cristalinas promovida pela alta organização da cadeias poliméricas, obtém-se cristalitos individuais e definidos com morfologia na forma de bastões ou agulhas, com diâmetro médio entre $(4,8 \pm 0,4$ a $6)$ nm e comprimento médio na faixa de $(145$ a $147 \pm 7)$ nm para polpa de madeira de Eucalipto. (DUFRESNE, 2012; MESQUITA; DONNICI; PEREIRA, 2010). A Figura 2.4 ilustra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para uma suspensão diluída de celulose nanocristalina obtida via hidrólise ácida da celulose oriunda de Eucalipto, com cristas isolados com comprimentos e diâmetros inferiores à 200 nm e 10 nm, respectivamente.

A celulose nanocristalina foi obtida pela primeira vez por (RANBY, 1951) por hidrólise ácida de fibra vegetal proveniente de três fontes, a celulose nativa, celulose de madeira mercerizada e viscose rayon, usando o ácido sulfúrico. Obteve-se uma suspensão estável da celulose nanocristalina devido à repulsão eletrostática promovida pela inserção de íons sulfatos nas suas superfícies, Figura 2.3b. O ácido clorídrico ou a mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico também são empregados em processo de extração de CNC. Estudos mostram que CNC extraído com ácido clorídrico podem ser termodinamicamente mais estáveis, mas não formam suspensão estáveis como aqueles obtidos com ácido sulfúrico. A combinação desses ácidos pode mudar a morfologia fibrilar do CNC para uma morfologia esférica embora leve a obtenção de suspensões de CNC termodinamicamente mais estáveis. (NENG; ENYONG; RONGSHI, 2007; ROMAN; WINTER, 2004).

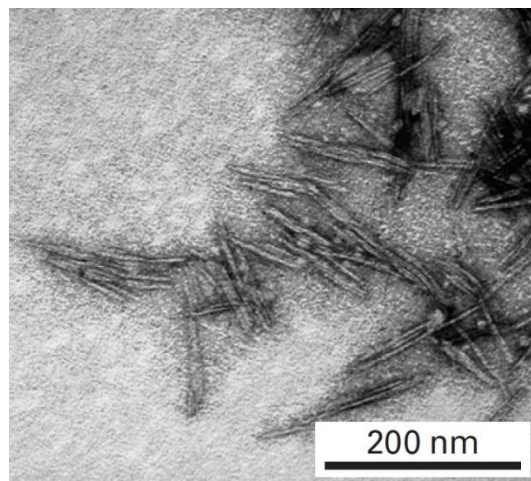


Figura 2.4: Micrografia eletrônica de transmissão de uma suspensão diluída de polpa de madeira de Eucalipto.

Fonte: (MESQUITA; DONNICI; PEREIRA, 2010).

A celulose nanocristalina também apresenta boas propriedades mecânicas que são conferidas ao material de interesse, pois quando comparada ao Kevlar que tem sua resistência à tração em torno de 3,8 Gpa, a celulose nanocristalina tem como propriedade elevada resistência à tração (em torno de 7,5 GPa) (OLIVEIRA, M. DE, 2012), alta rigidez e baixa densidade (em torno de 1,566 g/cm³) (SILVÉRIO, 2013) e por isso são comumente aplicados como fase reforço em nanocompósitos poliméricos. (FORTUNATI *et al.*, 2016; LEE, K. *et al.*, 2014).

Recentemente, avanços na ciência dos nanomateriais têm despertado interesses em desenvolvimento de filmes finos condutores a base de celulose nanocristalina com o intuito de se obter propriedades especiais de materiais na área de orgânicos condutores, como melhoria na condutividade elétrica, fotoestabilidade ou fotoeletroatividade. (SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012) .

2.2. Orgânicos condutores – Polímeros Conjugados

Os orgânicos condutores referem-se a polímeros que possuem propriedades de condução elétrica e podem ser classificados em Polímeros Condutores Extrínsecos (PCE) ou Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI) conhecidos também como Polímeros Conjugados (PCs). A diferença entre essas classes de polímeros condutores está relacionada com a condutividade elétrica de ambas, isso porque os PCE adquirem condutividade elétrica mediante mistura física do polímero isolante com um material condutor, já os PCs têm sua

condutividade elétrica associada à presença de um sistema π conjugado em sua estrutura como uma característica intrínseca do material. (MACDIARMID, 2002).

Os polímeros conjugados (PCs) também são conhecidos como “metais sintéticos” por apresentarem propriedades que se assemelham as de um material metálico, tais como: propriedades elétricas, magnéticas, eletrônicas e ópticas. Essas propriedades, somadas às propriedades de um polímero convencional como flexibilidade, processabilidade, formação de filmes finos e boa estabilidade térmica (MACDIARMID, 2002; RONCALI, 1992), conferem aos PCs uma ampla aplicação no campo da eletrônica orgânica, por exemplo, para o desenvolvimento de eletrodos, que possibilitam a transferência de cargas para aplicação em baterias recarregáveis (LI; ALBERY, 1991), anticorrosivos (LIESA *et al.*, 2006; OCAMPO *et al.*, 2005), transistores orgânicos, células fotovoltaicas poliméricas, condutores elétricos, sensores (JIANHUI *et al.*, 2006; PANG *et al.*, 2007), desenvolvimento de LEDs para monitores e mostradores e dispositivos eletrocromáticos (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2006), entre outros.

A macromolécula dos polímeros conjugados tem como característica a presença de uma sequência de ligações simples e ligações duplas alternadas, Figura 2.5a. As ligações duplas e ligações simples contêm ligações sigma (σ) formada a partir da interação frontal entre os orbitais híbridos do tipo sp^2 . As ligações duplas possuem ainda a ligação pi (π), que são estabelecidas a partir da interação lateral de orbitais não híbridos p. Devido ao processo de ressonância do sistema conjugado, as ligações π são espacialmente deslocalizadas e mais fracas que as ligações σ , Figura 2.5b, e por causa da diferença da simetria entre os orbitais sp^2 e p tem menor comprimento de ligação que as ligações simples. (MCMURRY, 2008; VOGEL, 1989).

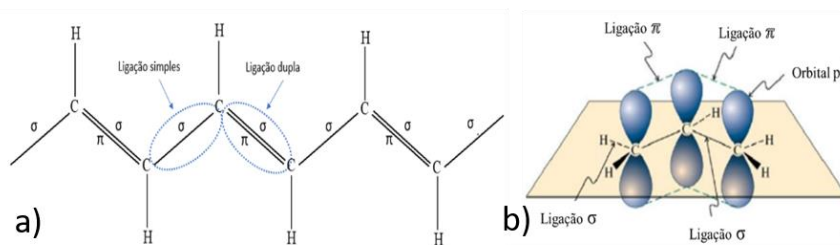


Figura 2.5: Esquema que representa a estrutura do poliacetileno, demonstrando as conjugações da cadeia polimérica (a) e ilustração de ligações duplas em conjugação, oriundas de orbitais p_z (b).

Fonte: Adaptado de (LE; KIM; YOON, 2017; MCMURRY, 2008; VOGEL, 1989).

A sobreposição contínua dos orbitais p permite a locomoção dos elétrons das ligações π ao longo da cadeia polimérica. (LE; KIM; YOON, 2017). A diferença do comprimento

dessas ligações duplas e simples e sua alternância ao longo da cadeia polimérica fazem com as ligações π dê origem a orbitais moleculares π ligantes ocupados (ou banda de valência - BV) e antiligantes π^* desocupados (banda de condução - BC) similares, respectivamente, ao orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) de compostos semicondutores. (MCMURRY, 2008).

A capacidade dos PCs de conduzir eletricidade está relacionada com a diferença de energia entre as bandas de valência e condução, cujo valor energético é denominado como Lacuna Energética ou *band gap* (E_{gap}). A conjugação e deslocalização dos elétrons das ligações π no decorrer da cadeia dos polímeros conjugados os classificam como materiais semicondutores. (FAEZ *et al.*, 2000).

A condutividade dos PCs pode ser melhorada através da dopagem do material, para que sejam gerados os chamados portadores de cargas. A dopagem de PC pode ser do tipo p ou tipo n e consiste de processos reversíveis de oxirredução da cadeia polimérica, de modo formar cargas positivas ou negativas deslocalizadas no sistema π , que posteriormente são neutralizadas mediante a adição de contra íons na estrutura do material. (ALVES, 2009). Na dopagem tipo p promove-se a inserção de íons negativos na estrutura do material, ou seja, a cadeia polimérica sofre uma oxidação gerando cargas positivas, permitindo a inserção do contra íon negativo. A dopagem tipo n, é o processo inverso, em que permite a inserção de íons positivos na estrutura do material devido a um processo de redução da cadeia polimérica, porém, esse tipo de dopagem não é energeticamente favorável. (LE; KIM; YOON, 2017).

A condutividade dos PCs não dopados varia entre 10^{-6} e 10^{-10} S. cm^{-1} , situada na região entre semicondutor e isolante, podendo chegar a ordem de 10^4 para os PCs dopados, Figura 2.6, o que viabiliza seu uso para o desenvolvimento de materiais para aplicações eletrônicas.

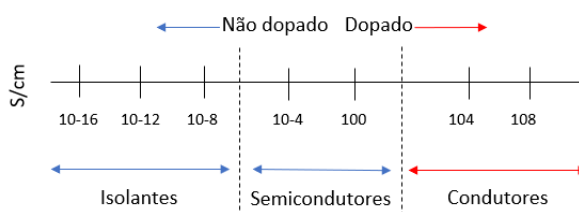


Figura 2.6: Intervalo geral de condutividade de polímeros conjugados.
Fonte: Adaptado de (LE; KIM; YOON, 2017).

2.2.1. Estrutura eletrônica e condutividade de PCs

Os polímeros conjugados também podem ser classificados como polímeros com estado fundamental com configuração eletrônica degenerada (CED), tendo como único polímero representante o trans poli(acetileno) e com configuração eletrônica não degenerada (CEND) para os demais PCs. A CED do trans poli(acetileno) possui duas estruturas geométricas idênticas (fase A e B) como ilustrada na Figura 2.7a. A condutividade desse polímero ocorre pela presença de defeitos conhecidos como sóliton, definido como um novo estado energético capaz de armazenar o excesso de carga dentro do *band gap*, reduzindo dessa forma a diferença de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica entre a banda de valência e condução, e aumentando a condutividade do PC, Figura 2.7b. (LE; KIM; YOON, 2017).

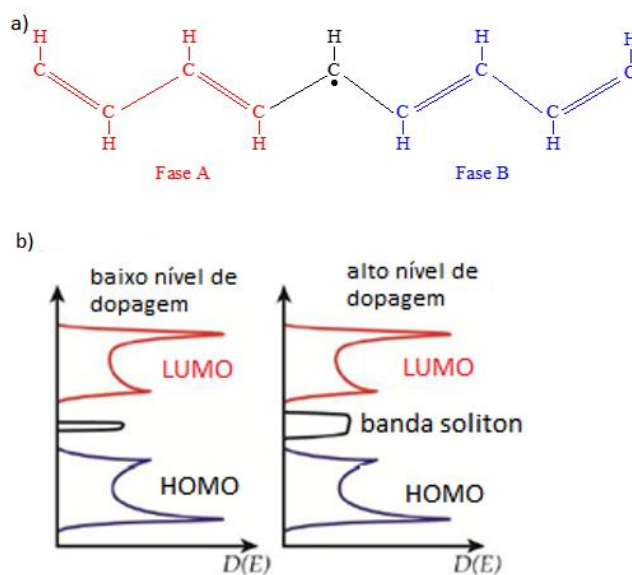


Figura 2.7: A estrutura da banda de trans-poliacetileno contendo defeito do tipo soliton (a) banda de energia formada a partir de um soliton com dopagem leve (esquerda) e dopagem pesado (à direita) (b).
Fonte: (LE; KIM; YOON, 2017).

No caso de polímeros com CEND o defeito é provocado a partir da retirada ou inserção de elétrons do sistema conjugado a partir de processos de oxirredução da cadeia. Estes defeitos promovem na estrutura uma separação entre a banda de valência e condução, criando diferentes e novos níveis de energia, simetricamente separados do tipo ligante e ante ligante, dentro do *band gap*, Figura 2.8a. Dessa forma, o valor da energia do *band gap* diminui e promove-se o aumento da condutividade elétrica do polímero. Estes defeitos

podem ser do tipo Polaron, formado a partir da retirada (ou inserção) de um elétron do sistema conjugado e Bipolaron, que é formado da combinação de dois polarons energeticamente favoráveis. Na Figura 2.8b é exemplificado a formação de Polaron e Bipolaron positivos na estrutura do polipirrol . (LE; KIM; YOON, 2017).

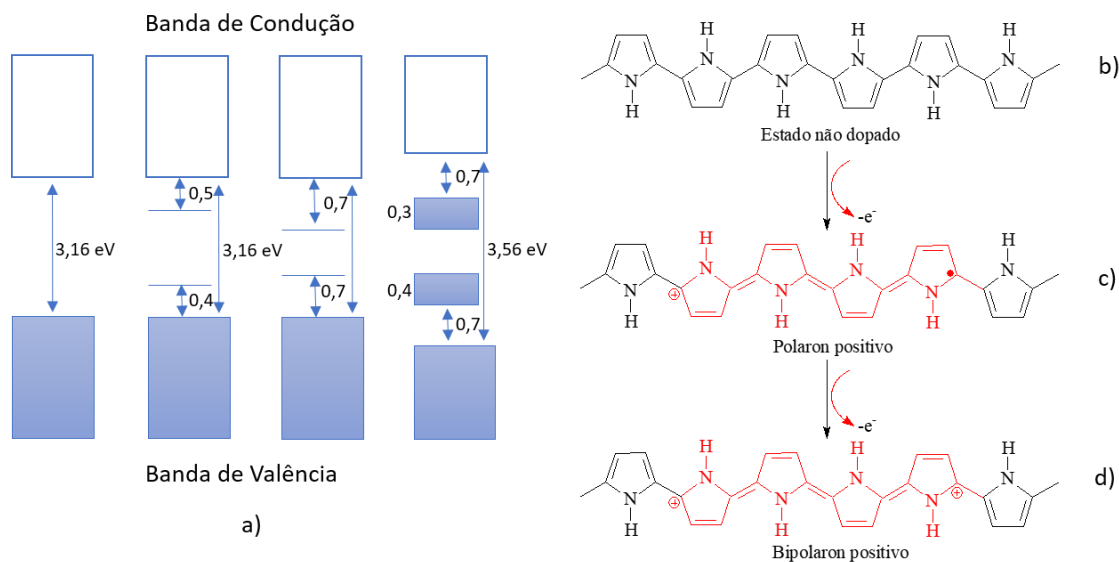


Figura 2.8: Esquema do surgimento de novos níveis de energia dentro do *band gap* (a), Estruturas para o polipirrol. Polímero neutro, forma aromática (b); “polaron” (c) e “bipolaron” formas quinóide (d).
Fonte: (LE; KIM; YOON, 2017).

Assim, a condutividade de PC é o resultado da combinação de dois processos de transporte de carga: eletrônico, resultado da movimentação das densidades eletrônicas e, iônico, oriundo da movimentação dos íons radicais e de seus contra íons ao longo da estrutura do material. (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

2.3. Polítiofeno – P3HT

Dentre os diversos polímeros conjugados estudados para o desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos orgânicos, tais como politiofenos, polipirróis, polianilinas, destacam-se os politiofenos e seus derivados, que são os materiais mais comumente estudados nesta área, por apresentarem maior estabilidade térmica e ao ambiente, alta condutividade elétrica e por possuírem comportamento eletroquímico relativamente simples, uma vez que, não possuem efeito de protonação como ocorrem com a polianilina, por exemplo. (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; MICHAELSON, 2015). Os

politiofenos também se destacam quanto à rotas de síntese química ou eletroquímica. (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

O monômero tiofeno é um composto heterocíclico aromático com cinco membros, no qual o heteroátomo presente é o enxofre, com possibilidade de acoplamento ou substituição nos carbonos das posições α , α' , β e β' , conforme ilustrado na Figura 2.9. Os politiofenos são geralmente, amorfos, mas politiofenos substituídos podem ser obtidos com estruturas parcialmente cristalinas por meio de síntese eletroquímica. (GARNIER *et al.*, 1985).

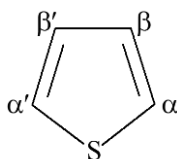


Figura 2.9: Estrutura do monômero tiofeno sem substituição.

A relativa facilidade e reversibilidade na transição entre os estados neutro e oxidado, de politiofenos e derivados, referente a dopagem tipo p, os tornam materiais de alta eletroatividade. (RONCALI, 1992). O processo de transferência de carga bem como o transporte de espécies iônicas na matriz polimérica desse PC é promovida pela aplicação adequada de um potencial, em que, a cadeia polimérica apresenta, em seu estado dopado, cargas positivas que são equilibradas com os contra íons provenientes do meio. Dessa forma, o meio eletrolítico é um fator que influencia de forma direta no comportamento eletroquímico dessa classe de materiais condutores. (RONCALI, 1992).

Entre os derivados de politiofenos, um dos mais estudados é o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), o qual apresenta, além das propriedades citadas, uma solubilidade razoável em alguns solventes orgânicos, tais como clorofórmio e tetrahidrofurano e por isso boa processabilidade (KEPSKA *et al.*, 2018; PATHIRANAGE *et al.*, 2017). Sua estrutura está representado na Figura 2.10.

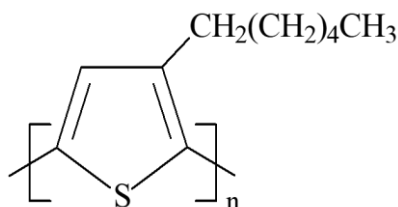


Figura 2.10: Estrutura química do poli(3-hexiltiofeno).

2.3.1. Métodos de síntese

Os politiofenos podem ser obtidos por síntese química (polimerização oxidativa ou polimerização catalizada por metal de transição) e por síntese eletroquímica partindo de seus monômeros. (RONCALI, 1992).

A síntese eletroquímica dos politiofenos oferece inúmeras vantagens em relação à rapidez e obtenção direta do polímero sob eletrodos, tanto em estados dopados como os não dopados. (ALVES *et al.*, 2010). A eletropolimerização dos monômeros ocorre em uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos, em que os monômeros são dissolvidos em solvente adequado e, contendo um eletrólito suporte, geralmente os mais usuais são NaOH, H₂SO₄, KCl, HClO₄, TBAP e TBABF₄, numa concentração de 0,1 mol L⁻¹. As técnicas eletroquímicas utilizadas para a realização das polimerizações do PCs por síntese eletroquímica são a cronopotenciometria e cronoamperometria e, a técnica mais comumente utilizada, a voltametria cíclica. (ALVES *et al.*, 2010; BRETT; BRETT, 1993; RONCALI, 1992).

A síntese química dos politiofenos pode ser dividida em etapas de iniciação, propagação e finalização. Na primeira etapa da polimerização oxidativa ocorre à oxidação do monômero por meio da ação de um agente oxidante formando íons radicais, que ao reagir entre si, formam dímeros neutros de tiofenos. Os agentes oxidantes são haletos metálicos, sendo o cloreto férrico anidro o mais empregado, numa razão estequiométrica de 4:1 em relação ao monômero de tiofeno. O acoplamento de um novo monômero oxidado à moléculas de dímeros, também oxidadas e a repetição sucessiva desse processo promove a propagação das cadeias poliméricas. A reação de polimerização oxidativa ocorrerá enquanto houver no meio reacional o monômero oxidado, caso contrário a reação é finalizada. A etapa final da polimerização oxidativa dos politiofenos consiste da formação do estado polaron paramagnético (Figura 2.11) que é estabilizado por um balanço de carga por meio de um contra íon. (ALVES, 2009; LIMA *et al.*, 2018; MÜLLER *et al.*, 2012).

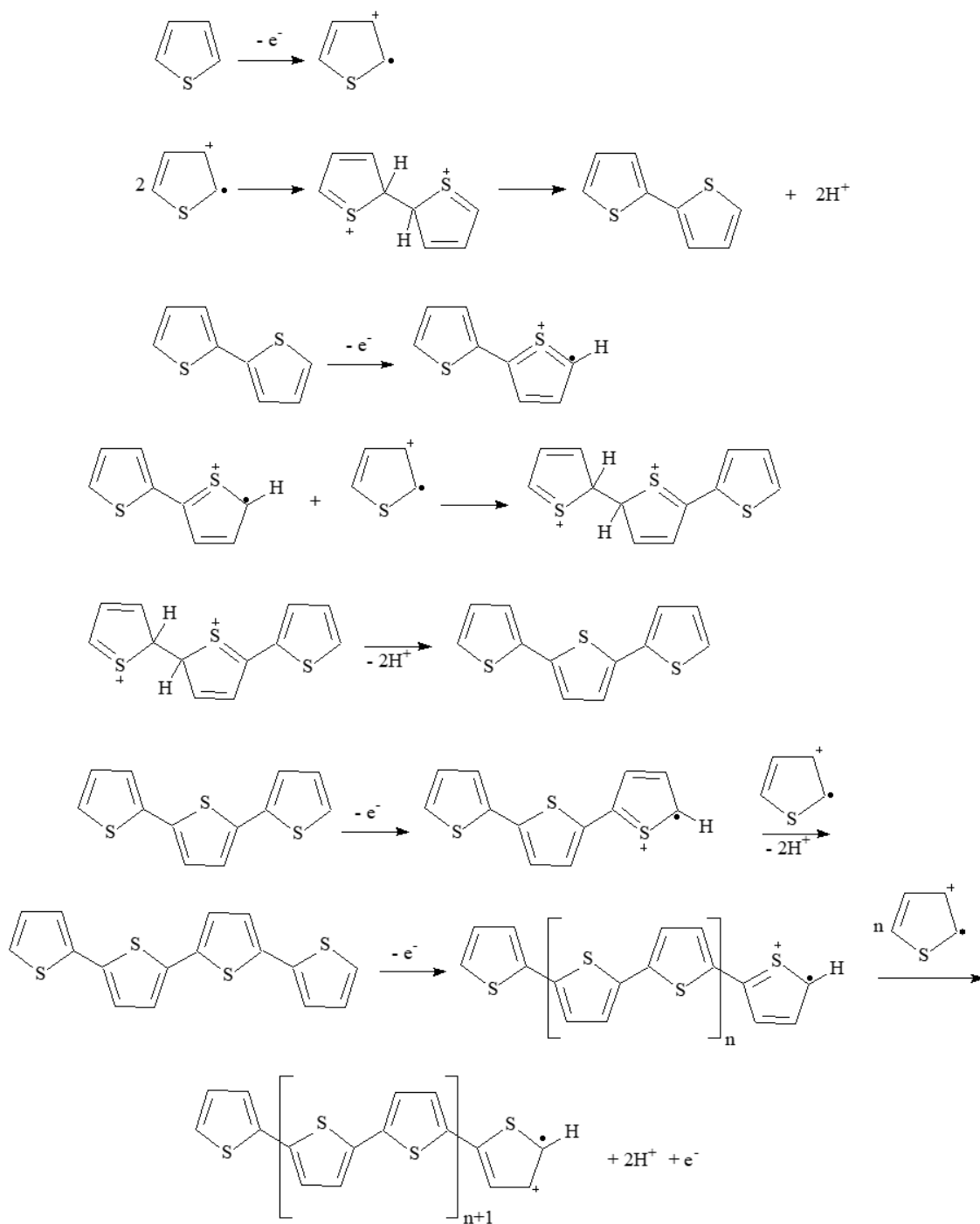


Figura 2.11: Esquema proposto para a polimerização oxidativa de monômeros heteroaromáticos de tiofenos.

Fonte: Adaptado de (ALVES, 2009; LIMA *et al.*, 2018).

A síntese de tiofenos β -substituídos podem gerar três formas de acoplamento ou regiorregularidades: cabeça-cabeça (Head-Head, HH), cabeça-cauda (Head-Tail, HT) e cauda-cauda (Tail-Tail, TT). Essas regiorregularidades dependem do método de síntese adotado (RONCALI, 1992). Politiofenos com até 70% de acoplamento HT podem ser obtidos por síntese eletroquímica, enquanto que a síntese química, pode gerar polímeros com

aproximadamente 70 – 80% de acoplamento HT. A regiorregularidade dos politiofenos pode ser identificada pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN). (ANDERSSON *et al.*, 1999). A Figura 2.12 apresenta as três diferentes formas de acoplar dois monômeros de tiofeno β -substituídos.

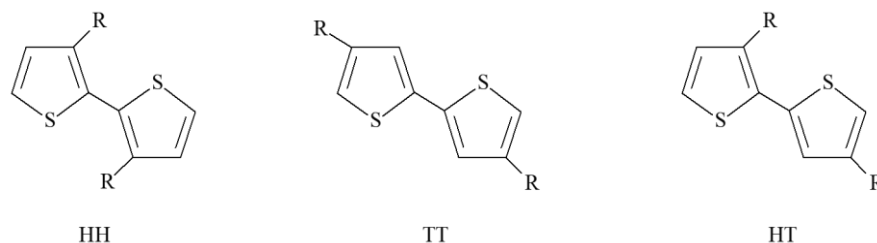


Figura 2.12: As três diferentes formas de acoplamento entre dois monômeros derivados de tiofeno β -substituídos.

Fonte: (ALVES *et al.*, 2010).

2.4. CNC como modelo de ordenamento molecular de PC

Alinhamento e orientação molecular das cadeias poliméricas são fatores que influenciam significativamente nas propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros conjugados, isto porque nas regiões cristalinas, há um maior ordenamento e alinhamento a longo alcance das cadeias poliméricas, que geram interações π - π mais efetivas nessa região e assim um melhor transporte de cargas. (BINIEK *et al.*, 2014; YAO; DONG; HU, 2013). A polimerização *in situ* de polímeros conjugados na presença de compostos com estruturas ocas, que atuam como matrizes hospedeiras, ou de compostos com superfícies rígidas e fibrilares também podem induzir empacotamento das macromoléculas, aumentando a sua planaridade e a ocorrência de interações intermoleculares com sobreposições mais efetivas entre os orbitais π do sistema conjugado. (BINIEK *et al.*, 2014; MAIA; PAOLI; ALVES, 1999; WITTMANN; SMITH, 1991; ZHOU; JIANG; YAN, 2011)

Recentemente estudos utilizaram celulose nanocristalina para induzir um aumento do comprimento da conjugação do poli [3-(4 – potássio butanoato) 2,5 – dil tiofeno] (PPBT), que é um derivado do politiofeno solúvel em água. Os filmes de PPBT/CNC foram analisados por diferentes técnicas de análise, incluindo a espectroscopia no ultravioleta - visível. Como resultado observaram que esses filmes apresentaram deslocamento batocrômico (para comprimentos de ondas maiores) em relação ao PC. Este comportamento, aliado a demais resultados, foi interpretado com uma contribuição da celulose nanocristalina para o aumento da planaridade do PC e transporte de carga pelo material. O uso de CNC

neste estudo foi justificado pelo seu comportamento como cristal líquido. (REICHMANIS *et al.*, 2017).

O cristal líquido (CL) é um composto orgânico que apresenta ordenamento molecular intermediário em relação ao ordenamento de longo alcance observado em sólidos cristalinos e à desordem de longo alcance observada para líquidos isotrópicos. (CRISTIANO *et al.*, 2014). CNC em suspensões com concentrações entre 5% e 10% m/m foram observados que se comportam como cristais líquidos do tipo colestéricos. Empregando microscopia ótica com luz polarizada, os autores mostraram que após a secagem da suspensão, os cristais mantem essa orientação. Em cristais líquidos colestéricos, Figura 2.13a, as moléculas do cristal líquido se alto orientam em camadas que possuem diferentes orientações do tipo nemática, Figura 2.13b, com diferentes direções ao longo de um vetor. (DE SOUZA LIMA; BORSALI, 2004).

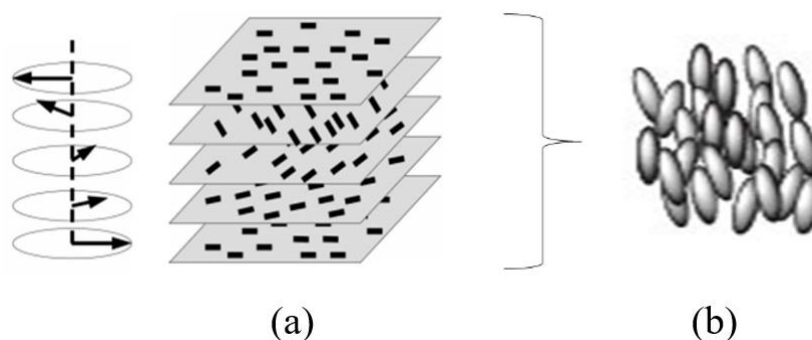


Figura 2.13: Representação da orientação de cristais líquidos do tipo colestérico (a), com camadas contendo CL com orientação do tipo nemática (b).
Fonte: Adaptado de (DE SOUZA LIMA; BORSALI, 2004)

CNC também foi empregado na elaboração de contra eletrodos constituídos de poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) e óxido de titânio, que seriam empregados em células solares sensibilizada por corante (SAYIN *et al.*, 2017). Contra eletrodos também foram preparados com nanotubos de carbono e óxidos de grafeno. Para o estudo, o PEDOT foi eletropolimerizado em soluções aquosas contendo os materiais carbonos. Os resultados mostram que os compósitos de PEDOT-CNC/TiO₂ exibiram menor resistividade e maior densidade de corrente que os demais, além da maior eficiência de conversão no dispositivo.

Elastômeros híbridos a base de CNC, polianilina e barracha natural foram elaborados em um estudo, no qual, o elastômero final apresentou melhores propriedades mecânicas e condutividade elétrica em relação à borracha natural e polianilina, respectivamente, que a partir dos resultados foram atribuídas à ação do CNC como fase reforço para a borracha

natural e como estrutura, com intuito de orientação para a cadeias de polianilina. (HAN *et al.*, 2019).

Usando a técnica de transferência por fricção, um tecido de veludo foi friccionado sobre o óxido de estanho dopado com índio (ITO) e uma solução do P3HT foi gotejado sobre o mesmo. As fibras de celulose se fixaram no ITO e promoveram a orientação uniaxial de P3HT. (IMANISHI *et al.*, 2017).

2.5. Incorporação de celulose em polímeros conjugados

A incorporação de polímeros conjugados em celulose tem sido realizada a partir de técnicas comuns ao preparo de materiais poliméricos compósitos. Um compósito pode ser definido como um material constituído por duas fases distintas, sendo as fases em maior e menor proporções, denominadas matriz e carga, respectivamente. Estas fases devem formar uma interface contínua devido às interações químicas estabelecidas entre os seus constituintes e o material final ter propriedades melhoradas em relação aos seus constituintes, por exemplo, resistência mecânica, térmica, biodegradabilidade ou condutividade. (CALLISTER, 2007).

Os compósitos poliméricos a partir de polímero conjugado e celulose podem ser obtidos por cinco diferentes estratégias, sendo elas (i) a mistura de dispersões aquosas do polímero conjugado e celulose, ambos no estado sólido e com fina granulometria, (ii) a mistura da dispersão de um dos componentes na fase sólida com a solução do segundo componente, (iii) a síntese do polímero conjugado em uma dispersão de celulose, (iv) por meio da mistura de uma solução do polímero conjugado com uma solução do biopolímero e (v) por meio do enxerto (graftização) *in situ* do polímero conjugado na superfície da celulose. (RUSSLER; SAKAKIBARA; ROSENAU, 2011).

A graftização de polímeros na superfície celulósica é realizada por duas técnicas, denominadas “enxerto a partir” (*grafting onto*) (i) e “enxerto sobre” (*grafting from*) (ii) (KEDZIOR *et al.*, 2018). Para a técnica de *grafting onto*, cadeias poliméricas que tenham grupos químicos específicos podem se ligar covalentemente à superfície do CNC através de grupos de ácido carboxílico resultantes da oxidação de grupos hidroxila promovida pelo 2,2,6,6,-tetramethyl-1-(pyperidinyloxy) radical (TEMPO) ou pelo emprego de compostos denominados agentes de acoplamento, com grupos químicos capazes de promoverem ligações químicas com a superfície da celulose e do segundo polímero (ARAKI;

TAKASAWA; YOSHIKAWA, 2001; GICQUEL *et al.*, 2019; PETERSON *et al.*, 2011), Figura 2.14a.

Para a técnica *grafting from* a superfície da celulose nanocristalina é primeiramente funcionalizada com uma molécula que contenha um sítio ativo apropriado para promover a sua ligação covalente à superfície do biopolímero e outro que atue como um iniciador da polimerização de monômeros do segundo polímero, (GUO *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2018), Figura 2.14b.

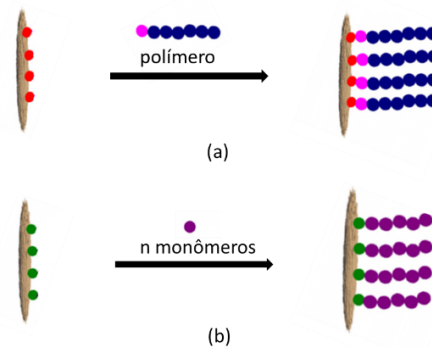


Figura 2.14: Enxerto da superfície de celulose do tipo *grafting onto* (a) e *grafting from* (b).
Fonte: Adaptado de (KEDZIOR *et al.*, 2018)

A condutividade é geralmente a propriedade de interesse em estudos que visam a elaboração de compósitos flexíveis a base de celulose e polímeros condutores. (RUSSLER; SAKAKIBARA; ROSENAU, 2011) elaboraram filmes compósitos a partir de solução de celulose e dispersão de microcelulose com polipirrol (PPy), polianilina (PANI) e politiofeno (PTh) polimerizados *in situ*. Nesse trabalho a celulose foi dissolvida em solventes, por exemplo, em líquido iônico. Devido a insolubilidade de alguns PC no líquido iônico, os filmes condutores obtidos a partir de misturas heterogêneas apresentaram melhores valores de condutividade.

Estudo realizado por Muller e colaboradores, em que polimerizaram polipirrol, polianilina e poli (3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT) em membranas de celulose bacteriana, mostrou ser possível controlar as propriedades das nanofibras de celulose a partir dos parâmetros de síntese e dentre os compósitos obtidos, a membrana de celulose bacteriana contendo o PEDOT deu origem à membrana condutora de maior valor de condutividade (15 S.cm^{-1}). (MÜLLER *et al.*, 2012).

Papel condutor foi elaborado a base de celulose e PEDOT polimerizado *in situ*. A condutividade do compósito final de $1,8 \text{ S.cm}^{-1}$ foi atribuída a boa interação química entre as fases do compósito. (KAWASHIMA *et al.*, 2012).

Compósitos foram elaborados imergindo películas de celulose bacteriana em solução aquosa de poli (3,4 etileno dioxitiofeno) – poli (estireno-sulfonato) (PEDOT:PSS). Obteve-se nesse estudo compósitos com a condutividade de $12,17 \text{ S.cm}^{-1}$. (KHAN *et al.*, 2015).

Por meio da polimerização *in situ* de P3HT, incorporou-se o polímero conjugado na superfície de celulose, que teve a sua condutividade aumentada de 10^{-9} para 10^{-6} S/cm . Entretanto, os autores classificam o material como um copolímero. (HAI; SUGIMOTO, 2018).

Materiais a base de oligo e politiofenos foram produzido tentando induzir no mesmo uma organização dos compostos semelhante a organização da celulose e lignina na madeira, onde a lignina atua como fase matriz. Os autores esterificaram a celulose produzindo um derivado solúvel em solvente orgânico, e empregaram o ácido 3 tiofeno acético e derivados, que através do anel de tiofeno lateral permitiram a polimerização oxidativa de monômeros. (SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012).

O Quadro 1 apresenta uma comparação entre os trabalhos citados acima e no tópico 2.4, em relação à técnica empregada no preparo de compósitos a base de celulose ou derivado e polímeros conjugados. Uma comparação entre esses trabalhos mostra que, mesmo para os compósitos que tem a própria celulose como matriz a polimerização oxidativa *in situ* do PC na presença de celulose ou derivados e a mistura de uma solução do polímero com essas fibras se destacam como técnicas de preparo mais usuais. Dentre esses trabalhos, apenas três citam o uso da fibra de celulose para induzir a orientação molecular do PC.

Quadro 1: Comparação quanto à fase usada como matriz do compósito, técnica de preparo e modificação superficial da celulose.

Filme Compósito	Matriz do Compósito	Técnica de Preparo	Uso da celulose Para orientação Molecular de PCs	Referência
PPy, PANI e PTh e celulose vegetal	Polímero condutor	Mistura física de celulose solubilizada e solução de PC		(RUSSLER; SAKAKIBARA; ROSENAU, 2011)
PPy, PANI e PEDOT e microfibras de celulose bacteriana	Celulose	Polimerização oxidativa <i>in situ</i> do PC na presença da celulose	sim	(MÜLLER <i>et al.</i> , 2012)
PEDOT e microfibras de celulose vegetal	Celulose	Polimerização oxidativa <i>in situ</i> do PC na presença da celulose		(KAWASHIMA <i>et al.</i> , 2012)
PEDOT:PPS e nanofibras de celulose bacteriana	Celulose	Mistura física de solução do PC com celulose bacteriana em folhas		(KHAN <i>et al.</i> , 2015)
P3HT e celulose vegetal	Celulose	Polimerização oxidativa <i>in situ</i> do PC na presença da celulose		(HAI; SUGIMOTO, 2018)

P3HT e celulose vegetal	Polímero Conjugado	Enxerto de P3HT na superfície de celulose acetilada		(SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012)
PPBT e nanocristal de celulose	PPBT	Mistura de solução do PC com dispersão de CNC		(REICHMANIS <i>et al.</i> , 2017)
PEDOT e celulose vegetal	PEDOT	Eletropolimerização		(SAYIN <i>et al.</i> , 2017)
Borracha natural, PANI e CNC	Borracha	Processamento mecânico da borracha e cargas	sim	(HAN <i>et al.</i> , 2019)
P3HT e microfibras de celulose	P3HT	Transferência das fibras para o ITO por fricção	sim	(IMANISHI <i>et al.</i> , 2017)

2.6. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica muito empregada para investigar processos de oxidação e redução e analisar reações que envolvam mecanismos de transferências de elétrons, que ocorrem entre o eletrodo de trabalho e a espécie eletroativa, ou seja, reações na interface. (ELGRISHI *et al.*, 2018).

Essa técnica consiste na aplicação de uma variação de potencial linear, que apresenta a forma de uma onda triangular, em que se obtém como resultado uma corrente em função do potencial, como é apresentado na Figura 2.15. É importante salientar, que a faixa escolhida para a aplicação do potencial, não apresenta eletroatividade do eletrodo de trabalho e do eletrólito, e deve ser aquela onde o solvente também seja estável. Dessa forma, o sentido da varredura pode ser anódico ou catódico até cessar o aparecimento das atividades eletroativas no processo. (BRETT; BRETT, 1993).

Durante as reações de oxirredução, as cadeias poliméricas tornam-se carregadas negativamente quando ocorre a redução e carregadas positivamente quando as mesmas sofrem a oxidação e, simultaneamente, a dopagem e a não dopagem do PC são realizadas por meio dos íons que entram e saem da cadeia polimérica. (LE; KIM; YOON, 2017).

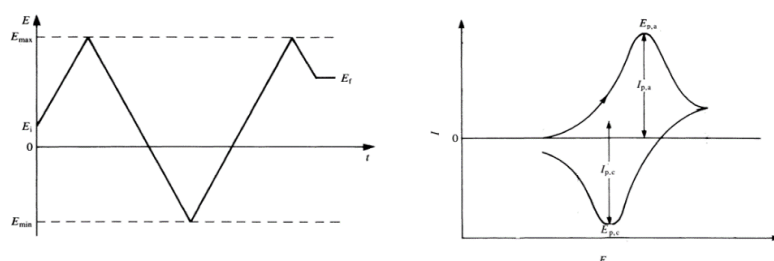


Figura 2.15: Representação esquemática dos sinais aplicados e medidos na Voltametria Cíclica: (a) Varredura do potencial em função do tempo e (b) Perfil de corrente em função do Potencial.

Fonte: (BRETT; BRETT, 1993)

Os parâmetros obtidos pela VC consistem no potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódica (I_{pa}) e a corrente de pico catódica (I_{pc}). (BRETT; BRETT, 1993). Além disso, os sistemas eletroquímicos podem apresentar três diferentes comportamentos: reversível, quase-reversível e irreversível, tal reversibilidade eletroquímica está relacionada à cinética de transferência de elétrons entre o eletrodo e o analito, as quais serão brevemente abordados a seguir.

2.6.1. Sistema reversível

O sistema reversível é caracterizado quando a transferência de elétrons da superfície do eletrodo ocorrer de forma rápida em comparação ao transporte de massa, ou seja quando há uma baixa barreira à transferência de elétrons. Assim, neste sistema o potencial formal de redução ($E^{\circ'}$) é denominado a partir da média do potencial de pico anódico e catódico, ou seja, é centralizado entre esses valores de potenciais, conforme a Equação (1).

$$E^{\circ'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1)$$

Contudo, o valor da corrente de pico pode ser obtido por meio da equação de Randles-Sevcik, conforme a Equação (2).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

Em que n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A é a área do eletrodo (cm^2), C é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). (BRETT; BRETT, 1993). Assim, os seguintes parâmetros são utilizados para identificar esse tipo de sistema:

- ✓ $I_p \propto v^{1/2}$
- ✓ E_p independente de v
- ✓ $|E_p - E_{p/2}| = \frac{56,6}{n} \text{ mV}$
- ✓ $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57}{n} \text{ mV}$
- ✓ $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$

Onde: E_p é o potencial de pico, E_{pa} é o potencial de pico anódico, E_{pc} é o potencial de pico catódico, $E_{p/2}$ é o potencial de meio pico, ΔE_p é a separação entre o potencial de pico para um sistema reversível, n é o número de elétrons envolvidos na reação, $I_{p,a}$ é a corrente de pico anódico e $I_{p,c}$ é a corrente de pico catódico, v é a velocidade de varredura. A Figura 2.16 apresenta o voltamograma cíclico ilustrando esse sistema reversível. (BRETT; BRETT, 1993).

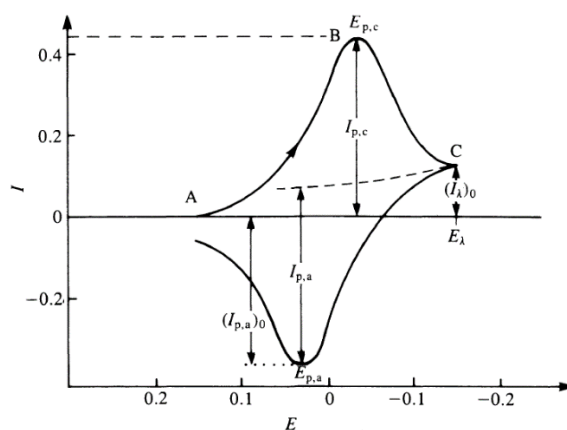


Figura 2.16: Voltamograma cíclico para um sistema reversível.
Fonte: Adaptado de (BRETT; BRETT, 1993).

2.6.2. Sistemas quase-reversíveis e irreversíveis

O sistema quase-reversível é caracterizado pela troca lenta de elétrons das espécies redox com o eletrodo de trabalho, assim, os voltamogramas desse sistema apresentam os potenciais de picos mais afastados quando comparados ao voltamograma do sistema reversível, portanto, nesses sistemas quase-reversíveis o transporte de massa e a transferência de carga controlam a corrente. (BRETT; BRETT, 1993).

Já nos sistemas irreversíveis a corrente é controlada apenas pela transferência de carga, e em seu voltamograma é observado uma separação ainda maior entre os potenciais de pico, ocorrendo simultaneamente, uma diminuição na altura dos picos individuais, sendo que essa irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade de varredura no processo. Os processos quase-reversível e irreversível estão ilustrados na Figura 2.17.

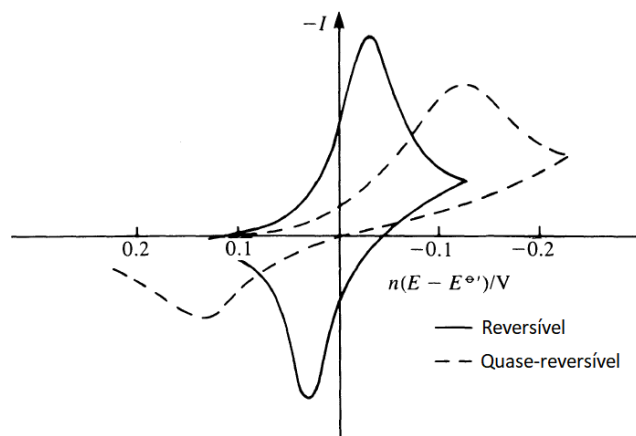


Figura 2.17: O efeito do aumento da irreversibilidade na forma de voltamogramas cíclicos.
Fonte: Adaptado de (BRETT; BRETT, 1993).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Elaborar compósitos nanoestruturados condutores de politiofeno e celulose nanocristalina modificada superficialmente, atuando como carga para promover um melhor alinhamento das cadeias do polímero conjugado.

3.2. Objetivos Específicos

- (i) Obter celulose nanocristalina via hidrólise ácida de polpa de celulose branqueada;
- (ii) Determinar dentre as propriedades da celulose nanocristalina, o seu grau de cristalinidade, comprimento e diâmetro médio;
- (iii) Efetuar a funcionalização superficial da celulose nanocristalina com o ácido 3-tiofenoacético (A3TA);
- (iv) Efetuar a síntese do P3HT por polimerização oxidativa;
- (v) Elaborar compósitos do polímero condutor e celulose nanocristalina a partir da mistura da dispersão da celulose nanocristalina modificada com uma solução do polímero conjugado, ambas em tetrahidrofurano;
- (vi) Elaborar compósitos do polímero condutor e celulose nanocristalina por meio do enxerto *in situ* do polímero conjugado sobre a superfície do CNC esterificado;
- (vii) Realizar as caracterizações estruturais, químicas, térmicas, ópticas, eletroquímicas e elétricas dos materiais sintetizados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e reagentes

O CNC usado neste trabalho foi extraído da polpa de eucaliptos branqueada, doada pela empresa Suzano Papel e Celulose. Para a extração do CNC empregou-se o ácido sulfúrico 95% da Synth. Etanol anidro, acetona 99%, ambos da Sigma-Aldrich e tetrahidrofurano (THF) 99% da Êxodo Científica foram usados para a troca de solvente da dispersão de CNC.

A síntese de modificação química do CNC foi realizada em THF utilizando o ácido 3-tiofenoacético (A3TA), o 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC), ambos proveniente da Sigma-Aldrich. O solvente e demais reagentes foram usados sem purificação.

Para a síntese dos compósitos do tipo 1 e 2 e do polímero P3HT, foram utilizados o monômero 3-hexiltiofeno (3HT) 99% da Sigma-Aldrich, Cloreto férrico (FeCl_3) 98% e clorofórmio (CHCl_3) 99,8% da Sciavicco. O CHCl_3 foi previamente purificado com ácido sulfúrico concentrado, secado com CaCl_2 (Impex) e destilado (VOGEL, 1989). Para os estudos eletroquímicos foi utilizado acetonitrila (ACN) (CH_3CN) (99,99%, Neon) como solvente, os sais de perclorato de sódio (NaClO_4) (98%, Aldrich) como eletrólito suporte e THF para solubilização e obtenção dos filmes finos.

4.2. Métodos

4.2.1. Extração de CNC

A polpa de eucalipto foi previamente lavada com água quente, seca e desfibrilada em moinho de faca adaptado. Para a extração de CNC empregou-se 30mL de ácido sulfúrico H_2SO_4 65% m/m para cada 1g da polpa de celulose. A hidrólise ácida foi conduzida à 40° C, por 10 minutos sob agitação mecânica de 300 rpm, em um banho térmico, Figura 4.1. A suspensão obtida foi diluída em água e cubos de gelo para parar a reação. Em seguida, a suspensão foi filtrada em filtros com placa porosa n° 2 marca Solab.

O material filtrado foi centrifugado a 4000 rpm por 20 minutos e transferidos para membranas de celulose D9402 Sigma-Aldrich onde a diálise foi conduzida em água destilada até atingir pH neutro. O rendimento da hidrólise foi calculado por gravimetria

secando uma alíquota da suspensão de CNC à 105°C por 3h em estufa com circulação de ar. A suspensão de CNC contendo algumas gotas de clorofórmio foi armazenada à temperatura de aproximadamente 5°C.

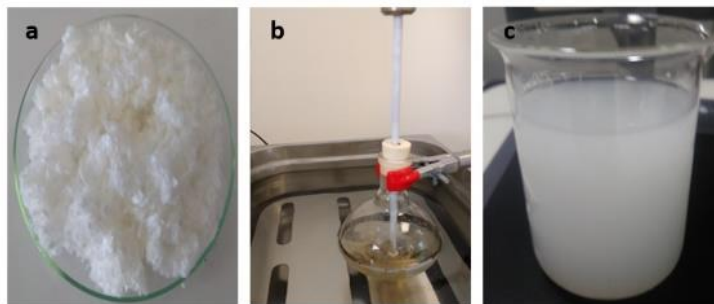


Figura 4.1: Polpa de celulose branqueada (a), hidrólise ácida no banho térmico (b) e dispersão de CNC hidrolisado (c).

4.2.2. Procedimento para troca de solvente de CNC

A síntese de modificação da superfície do CNC foi realizada em THF, sendo necessária a troca de solvente da dispersão, além da eliminação de água do material. Dessa forma, um volume da dispersão de CNC em água foi colocada em tubo falcon, centrifugado na rotação de aproximadamente 4000 (rpm) durante 10 minutos. Em seguida, retirou-se o sobrenadante e adicionou-se etanol até o limite máximo do tubo falcon que foi agitado durante 24 horas, para desagregar as partículas de CNC. Após esse período, centrifugou-se e adicionou-se as mesmas quantidade de etanol, seguido de acetona e THF, sendo que antes de mudar o solvente, adotou-se como procedimento: o tempo de 10 minutos para cada centrifugação, repetida dez vezes para o etanol, cinco vezes para a acetona e duas vezes para THF. Ao final desse procedimento o CNC modificado foi redisperso e armazenado em THF a temperatura próxima de 5°C. Para a utilização do CNC na síntese química dos compósitos do tipo 2, os fez-se ainda a troca do solvente THF para clorofórmio purificado (descrito no item 4.2.4.).

4.2.3. Modificação da superfície de CNC

A reação de esterificação adotada nesse trabalho foi adaptada a partir de (HASSNER; ALEXANIAN, 1978), que propuseram o uso de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e 1,24g (6,019 mmol) de 1,3-diciclohexilcarbodimida (DCC) como sistema catalisador e co-catalisador para reações de esterificação.

Para essa síntese, um volume da dispersão THF contendo 0,15g de CNC foi transferido para um banho de gelo até atingir 0°C. A esta dispersão adicionou-se 0,658g (4,65 mmol) ácido 3-tiofenoacético (A3TA), 1,3g (9,26 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e 1,24g (6,019 mmol) de 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC). A estequiometria da síntese segue uma relação de 1: 5 (CNC:A3TA) e 5:10:6,5 (A3TA:DMAP:DCC). A reação foi realizada sob ar atmosférico e mantida em agitação durante 24 horas.

Após esse período, o produto de síntese foi filtrado à vácuo em funil de placa porosa nº2 para retirada do subproduto de reação o diciclohexilureia (DCU). O CNC modificado (CNCA3TA), de coloração bege claro, foi purificado por adição em excesso de metanol, seguido de agitação e centrifugação. O sobrenadante da centrifugação foi substituído por 20 ml de THF. Esse processo foi repetido por 3 vezes e após a última centrifugação o CNCA3TA foi redisperso em CHCl₃ purificado. O mecanismo proposto para a síntese (ISENMANN, 2018) é apresentado na Figura 4.2.

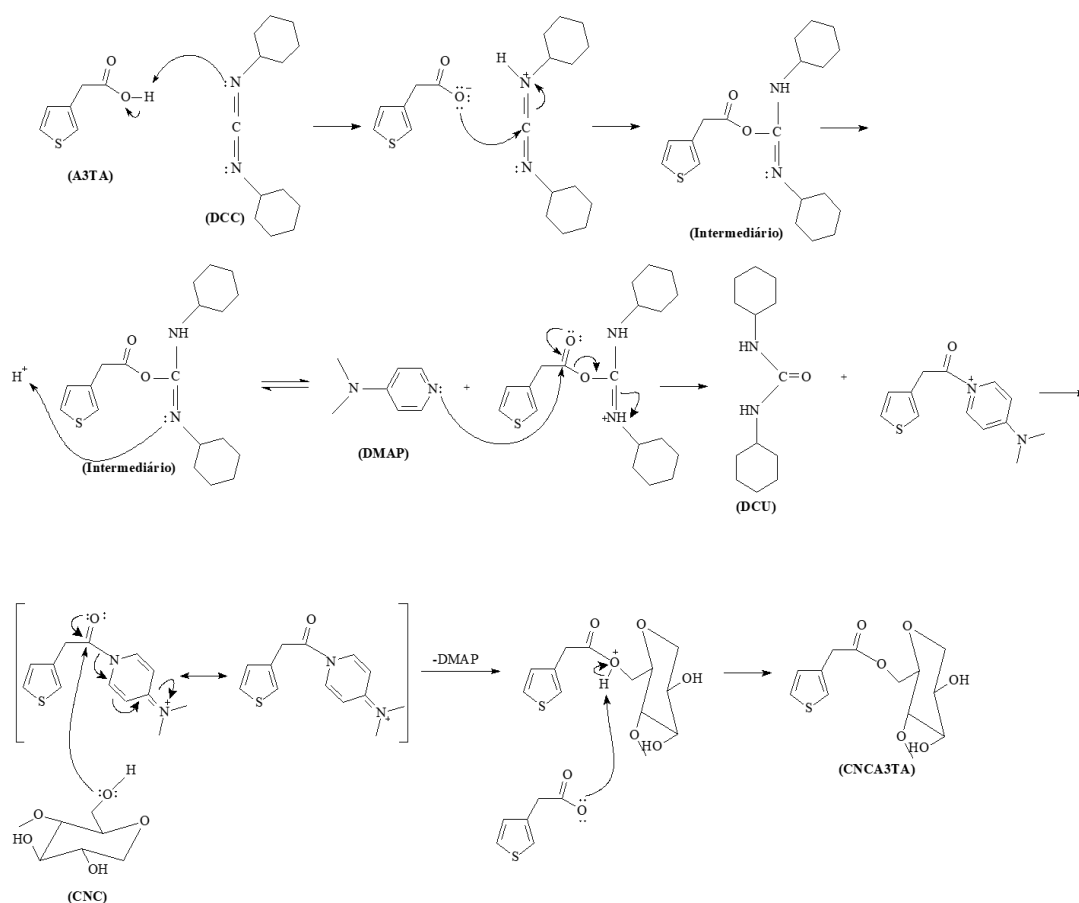


Figura 4.2: Mecanismo de reação proposto para a modificação química de CNC.

4.2.4. Procedimento de purificação e secagem do clorofórmio

O procedimento de purificação e secagem do clorofórmio foi adaptada da metodologia descrita por (VOGEL, 1989). Para tal procedimento, 700 mL de clorofórmio foi agitado duas vezes em funil de separação com 3 mL de H₂SO₄ concentrado. Em seguida, foi lavado doze vezes com água destilada seguindo uma proporção de 700 mL de CHCl₃ para 200 mL de água destilada, de forma a garantir a retirada do etanol que estabiliza o clorofórmio. O clorofórmio resultante da lavagem foi seco com CaCl₂ em agitação magnética por 24 horas, destilado e, logo após, armazenado em frasco âmbar com peneira molecular A4 ativada termicamente.

4.2.5. Procedimento para o preparo dos compósitos de P3HT e CNC esterificado

Os compósitos contendo o polímero conjugado e CNC esterificado foram preparados por dois diferentes procedimentos: (1) a partir da mistura da dispersão de CNC modificado com uma solução do polímero conjugado, ambas em tetrahidrofurano, sendo denominados compósitos do tipo 1 e (2) através do enxerto *in situ* do polímero conjugado sobre a superfície de CNC esterificado, denominados como compósitos do tipo 2.

4.2.5.1. Compósitos do tipo 1

Para os compósitos do tipo 1, o polímero P3HT foi previamente sintetizado por polimerização oxidativa, usando a razão molar entre o FeCl₃ e 3HT de 4:1, segundo a equação geral da reação química apresentada na Figura 4.3. Transferiu-se para um balão de três bocas previamente desaerado, 59 mL de CHCl₃ purificado contendo 1,9287g (11,8 mmol) de FeCl₃ anidro. Sob agitação magnética, temperatura ambiente e atmosfera inerte de Argônio, adicionou-se a esse sistema, 11,8 mL de uma solução 0,05 mol/L de 3HT solubilizado em clorofórmio. Em seguida, durante 30 minutos, acrescentou-se ao sistema, gota a gota mais 47,2 mL dessa solução. Após término da reação, o polímero foi precipitado em metanol, lavado e secado sob vácuo. O término da reação foi determinado pelo desaparecimento dos monômeros no meio reacional, empregando-se a cromatografia em camada delgada (CCD). O polímero obtido foi purificado em extrator soxhlet por 24 horas, usando metanol como solvente.

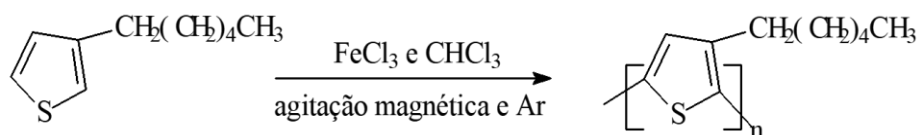


Figura 4.3: Reação geral da síntese do P3HT.

Para a obtenção de compósitos de CNCA3TA e P3HT foi preparada uma dispersão contendo 40 mg de P3HT em THF, massa fixada para todas as amostras. A essa massa o CNC modificado foi adicionado nos teores de 10%, 20%, 30%, 40%, os quais em massa correspondem a 0,004 mg; 0,008mg; 0,012 mg e 0,016 mg. Ressalta-se que para a adição do CNC em massa determinou-se o volume necessário da dispersão da celulose nanocristalina em THF, cuja concentração foi de 0,002 mg/mL. A fim de evitar evaporação do solvente, empregou-se frascos âmbar envoltos com papel alumínio. As dispersões foram mantidas sob agitação por 96 horas para garantir a diluição do P3HT no solvente usado. As nomenclaturas dos compósitos estão detalhadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Nomenclaturas dos compósitos.

Compósitos	Massa P3HT	Teor de CNCA3TA
	(g)	(%)
P3HT-CNCA3TA10	0,04	10
P3HT-CNCA3TA20	0,04	20
P3HT-CNCA3TA30	0,04	30
P3HT-CNCA3TA40	0,04	40

Para a obtenção de filmes dos compósitos, transferiu-se 1,5 mL da dispersão para moldes de teflon com dimensões de (3 x 1,5 cm), contudo devido a rugosidade do molde optou-se por apresentar os filmes secos à temperatura ambiente em um bequer de 10 mL, Figura 4.4. Obteve-se ainda, filmes do P3HT e de um compósito contendo 10% m/m de CNC não modificado, denominado P3HT-CNC10.



Figura 4.4: Filmes dos materiais compósitos tipo 1 e 2 secos à temperatura ambiente.

4.2.5.2. Compósitos do tipo 2

Como citados, os compósitos do tipo 2 foram preparados enxertando a superfície dos nanocristais esterificados com o P3HT. A equação geral da reação química é ilustrada na Figura 4.5. Transferiu-se para um balão de três bocas previamente desaerado, 59 mL de CHCl_3 purificado contendo 10% ou 20% m/m de CNCA3TA em relação a massa de 3HT (0,25g) e 1,93g (7,15 mmol) de FeCl_3 anidro. Sob agitação magnética, temperatura ambiente e atmosfera inerte de Argônio, adicionou-se a esse sistema, 12 mL de uma solução 0,03 mol/L de 3HT solubilizado em clorofórmio. Em seguida, durante 30 minutos, acrescentou-se ao sistema, gota a gota mais 47 mL dessa solução. Após término da reação, o polímero foi precipitado em metanol, lavado e secado sob vácuo. O término da reação foi determinado pelo desaparecimento do monômeros no meio reacional, empregando-se a cromatografia em camada delgada. Os compósitos do tipo 2 contendo 10% e 20% m/m de CNCA3TA foram denominados CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT, respectivamente.

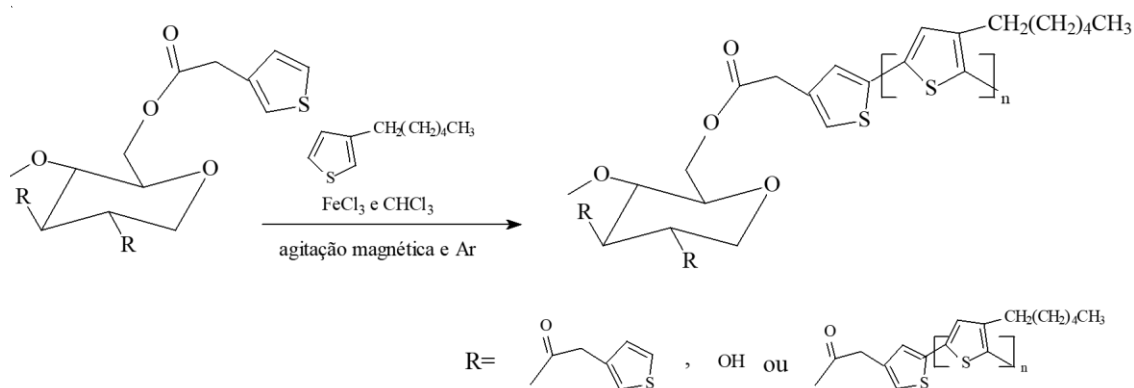


Figura 4.5: Reação geral da síntese dos compósitos do tipo 2.

4.3. Caracterização Estrutural

4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Forrier (FT-IT)

Os espectros de FTIR foram obtidos em FT-IR Espectrometer Frontier, marca PerkinElmer com 32 varreduras entre 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , disponível na Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI - Campus de Itabira. Para o estudo da modificação do CNC foi conduzido com o módulo de reflexão total atenuada (ATR). Para a caracterização dos compósitos fez-se uma análise quantitativa, embutindo-se as amostras em

KBr seguindo a proporção de massa da amostra em relação a massa de KBr de 1/100 m/m. A espectroscopia na região do Infravermelho foi empregada para caracterização qualitativa e quantitativa das bandas características dos CNC, CNCA3TA, P3HT sintetizados bem como do monômero obtido comercialmente.

4.3.2. Difração de Raios X

O CNC foi caracterizado por Difração de Raios X no Difratorômetro de Raios X XRD-7000 da marca Shimadzu operando a 30 kV com uma corrente de 30 mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) operando o com o módulo de Fluorescência e Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG da UFMG. Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente com 2θ variando de 5° para 40° numa velocidade de varredura de 2° min^{-1} , passo 0,60 segundos e step de $0,02^\circ$. O índice de cristalinidade (ICr) do material foi determinado a partir das Equações (3) e (4) usando os métodos de (SEGAL *et al.*, 1952) e (POULIN *et al.*, 1979), respectivamente.

$$ICr = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

$$ICr = \frac{I_{110} - I_{15^\circ}}{I_{110}} \times 100 \quad (4)$$

Onde I_{002} e I_{110} são as intensidades máximas dos planos de difração 002 e 110 a $2\theta = 22^\circ$ e 20° , respectivamente e I_{AM} (amorfo) e I_{15° são as intensidades de difração a $2\theta = 18^\circ$ e 15° , respectivamente.

4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram registrados em um instrumento Bruker Avance a 150,86, 100,03 ou 75,47 MHz para ^{13}C , em estado sólido. As ressonâncias ^{13}C foram atribuídas por meio do teste de prótons acoplado (APT), coerência quântica heteronuclear múltipla (HMQC) disponível na UFSCar. Esta análise foi realizada a fim de avaliar a modificação química do CNC.

4.4. Caracterização Química

4.4.1. Análise Elementar (CHNS)

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Análise Elementar da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) utilizando um Fisons Instruments EA 1108 Eager 200. Os elementos Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre foram medidos para as amostras de celulose, CNC, CNC modificado (CNCA3TA), P3HT e os compósitos do tipo 2, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT, com o intuito de se determinar o teor de enxofre dos compósitos do tipo 2 e estimar o grau de substituição (GS), a qual se refere ao número de grupos hidroxilas graftizados por unidade de anidroglicose, seguindo a Equação 5. (DUFRESNE, 2012).

$$GS = \frac{6 \cdot Mc\{agu\} - C \cdot M\{agu\}}{M\{A3TA\} \cdot C - Mc\{A3TA\}} \quad (5)$$

Onde C é o teor relativo de carbono identificado na amostra, e $6 \cdot Mc\{agu\}$, $M\{agu\}$, $M\{A3TA\}$ e $Mc\{A3TA\}$, correspondem a massa molecular de carbono na unidade anidroglicose (72,07), massa da unidade de anidroglicose, (162,14), massa molecular do ácido A3TA(142,18) e massa de carbono na molécula de A3TA (72,07), respectivamente.

4.5. Caracterização morfológica

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-12-FEI 120 KV disponível no centro de microscopia da UFMG. Para a obtenção das imagens de MET, uma gota de uma dispersão diluída de CNC e dispersa em ultrassom foi gotejada em uma grade de cobre. Após a secagem da amostra e 24 horas antes da análise, depositou-se sobre a mesma a solução de acetato de uranila 2% empregada para dar maior contrastes as imagens, facilitando as observações das estruturas.

4.6. Caracterização Térmica

4.6.1. Análise Termogravimétrica

As medidas de TGA foram realizadas em um aparelho DTG- 60 apparatus, marca Shimadzu do Laboratório de análise térmica disponível na UNIFEI - Campus de Itabira, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 mL/min, entre temperatura ambiente e 750°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, usando um cadinho de alumina. Esta análise foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais.

4.7. Caracterização Óptica

4.7.1. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi utilizada para caracterização das propriedades ópticas dos materiais sintetizados, na qual, utilizou-se um espectrofotômetro UV-2600 da marca Shimadzu para obtenção dos espectros na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) também disponível na UNIFEI - Campus de Itabira. As leituras foram realizadas nas faixas de 200-1100 nm para as amostras sólidas, as quais foram adicionadas 30 µL da solução em placas de vidro de espessura de 0,5 mm.

4.8. Caracterização Eletroquímica

4.8.1. Voltametria Cíclica

O estudo eletroquímico foi realizado utilizando o potenciostato do modelo Em Stat³⁺ da marca Palm Sens, também disponível na UNIFEI – Campus Itabira, Figura 4.6, com a técnica de voltametria cíclica, na qual, utilizou-se uma célula eletroquímica com três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (Cv) ($A \sim 0,07 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, placa de platina (Pt) como eletrodo auxiliar e eletrodo de AgNO_3/ACN ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) como eletrodo de referência. O eletrólito suporte empregado foi uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ e atmosfera inerte de gás argônio. Para o estudo, foi preparada uma solução de 40 mg.mL^{-1} solubilizados em THF, a qual foi gotejada na superfície do eletrodo de trabalho, possibilitando a formação de um filme fino após serem secos a temperatura ambiente. A caracterização eletroquímica foi empregada com o intuito de se obter o perfil eletroquímico

dos materiais sintetizados, a fim de avaliar a influência da presença do CNC nas cadeias poliméricas.

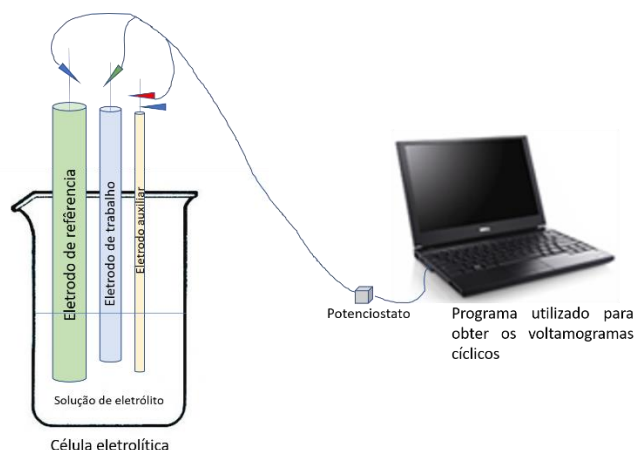


Figura 4.6: Esquema da medida eletroquímica. Montagem da célula eletrolítica e programa utilizado na análise.

4.9. Caracterização Elétrica

4.9.1. Medida de Corrente Contínua

A caracterização elétrica foi empregada para avaliar o efeito do CNC modificado na condutividade elétrica dos filmes obtidos. Para isso, uma solução de $40\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de P3HT e dos compósitos tipo 1 e 2 solubilizados em THF foram gotejadas na superfície dos substratos de silício recoberto com platina ($\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$). Sobre o filme já seco à temperatura ambiente, colocou-se um molde circular de 1 mm de diâmetro, a qual foi metalizado com Au, com uma corrente de 20 mA durante 30 segundos, Figura 4.7a. Para a caracterização, foi empregada uma fonte de tensão da marca Keithley Figura 4.7b, no qual, adaptou-se um porta amostra para adequação das medidas dos filmes, como demonstrado na Figura 4.7c, em que se utilizou um fio de Prata (Ag), posicionando-o sobre a área metalizada para fazer o contato. Dessa forma, os filmes foram submetidos a variação de Tensão de 0-200 V, em passos de 2 V.

Conhecendo-se a área foi obtida as curvas J vs V para todos os materiais, a qual possibilita o calculo de resistência por meio da Lei de Ohm, Equação 6:

$$I = \frac{V}{R} \quad (6)$$

Onde R é a resistência elétrica, I a corrente elétrica e V a voltagem aplicada. E a medida de condutividade elétrica (σ) foi estimada conhecendo-se a área da secção transversal de condução (A) e a espessura do filme (L), conforme a Equação 7:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (7)$$

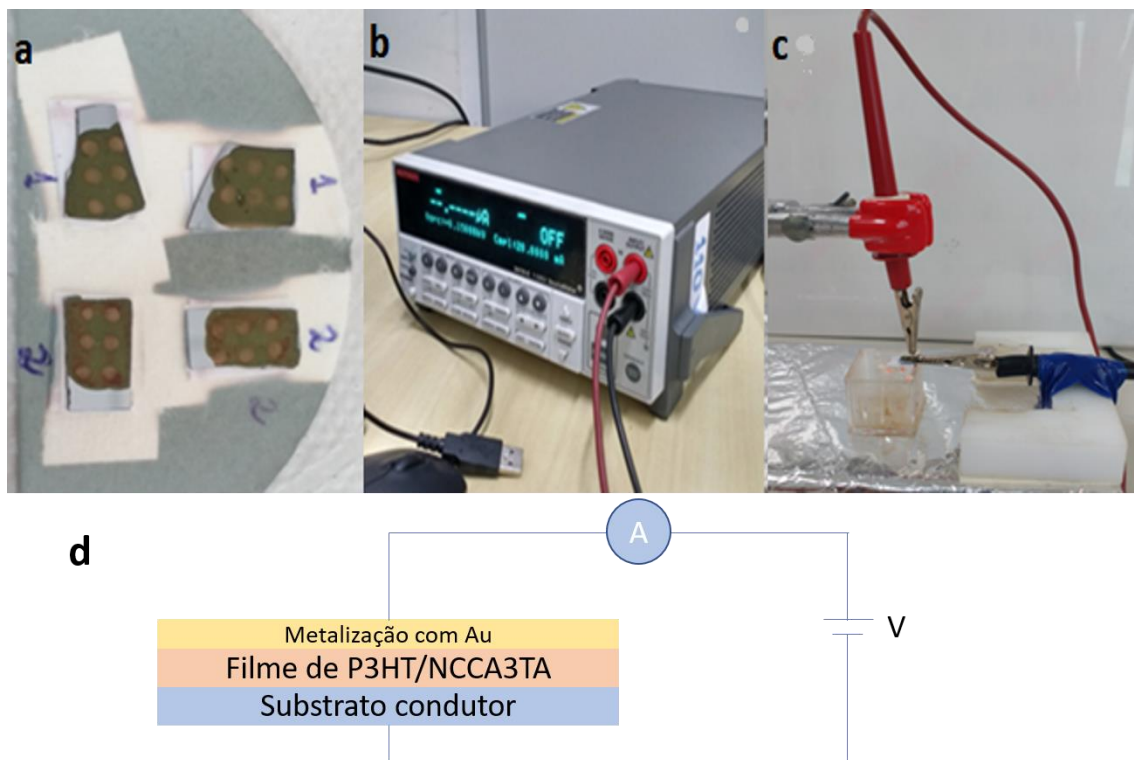


Figura 4.7: Filmes dos materiais metalizados (a), fonte de tensão (b), porta amostra adaptado (c) e esquema da passagem de corrente elétrica com a tensão aplicada (d).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Extração e Modificação de CNC

5.1.1. Celulose nanocristalina – CNC

A hidrólise ácida da Polpa de Celulose Branqueada (PCB) gerou uma dispersão estável com um rendimento de 55% m/m de celulose nanocristalina.

Por meio da técnica de difração de raios X foi possível determinar os índices de cristalinidade das amostras de PCB e do CNC. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5.1. As principais linhas de difração esperadas para as estruturas de CNC, os respectivos planos cristalinos e os índices de cristalinidade, estão reportados na Tabela 5.1.

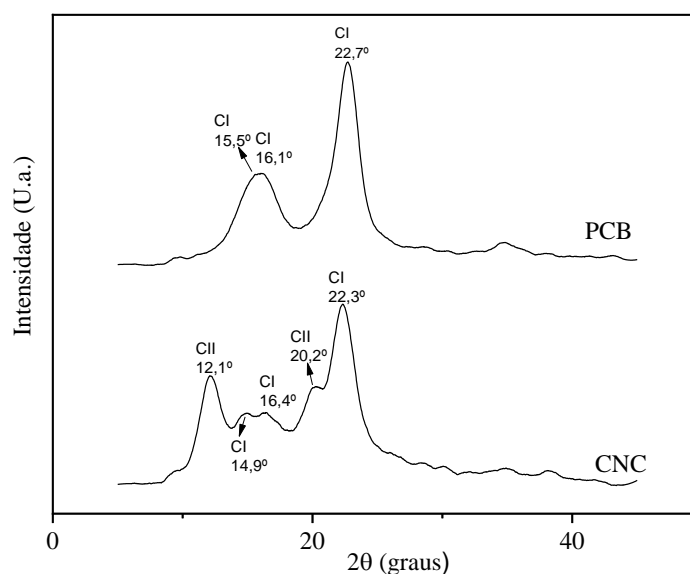


Figura 5.1: Difratograma de Raios X para polpa de celulose e para celulose nanocristalina.

A Polpa de Celulose apresentou picos de difração em 2θ graus igual a $15,5^\circ$, $16,1^\circ$, $22,7^\circ$ e $34,6^\circ$ atribuídos, respectivamente, aos planos cristalinos $(1\bar{1}0)$, (110) , (200) e (004) de celulose I (GONG; MO; LI, 2018) e índice de cristalinidade de 75%, típico de polímeros semicristalinos. A presença da fase cristalina de celulose I também é evidenciada no difratograma de raios X da celulose nanocristalina, entretanto, essa amostra também apresentou picos de difração em 2θ graus igual a $12,1^\circ$ e $20,2^\circ$ que podem ser atribuídos aos planos cristalinos (110) e $(1\bar{1}0)$ da fase polimorfa de celulose II. (XING *et al.*, 2018).

A fase polimorfa celulose II tem sido observada em trabalhos onde o processo de hidrólise é interrompido pela adição direta de água fria sob a solução ácida contendo os nanocristais. (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013; HAAFIZ *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2011). A influência da adição de água nesse processo é mostrada no trabalho de (MARTINS *et al.*, 2015), cujos resultados sugerem que a formação de celulose II ocorre devido a recristalização e reprecipitação da celulose solúvel no ácido concentrado sobre a superfície dos nanocristais. Considerando a presença das fases cristalinas de celulose I e II, a hidrólise ácida da amostra PCB produziu celulose nanocristalina com índice de cristalinidade total de 83%.

Tabela 5.1: Valores em 2θ referentes às intensidades máximas das linhas de difração características da celulose I e da celulose II e dos correspondentes planos cristalinos na amostra de CNC.

Estrutura	Linhas de Difração (Planos Cristalinos)	ICr
Celulose I	14,9° (101) ; 22,3° (002)	60,00%
Celulose II	12,1° (101) ; 20,2° (101)	23,00%

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na Figura 5.2, evidenciam que os nanocristais obtidos apresentaram morfologia fibrilar, no formato de agulha, com tamanho e diâmetro médios de 31 nm (± 1) e 3,0 nm ($\pm 0,3$), respectivamente com razão aspecto (L/D) de 10 (± 1), esse resultado embora com baixa resolução demonstra que a celulose nanocristalina foi obtida com mínimos tamanhos esperados e a razão aspecto apresentou valor inferior ao encontrado na literatura que é na faixa de 24 a 30,6, para nanocristais extraídos da polpa de eucalipto, o que pode estar atrelado aos parâmetros de extração adotados. (DUFRESNE, 2012).

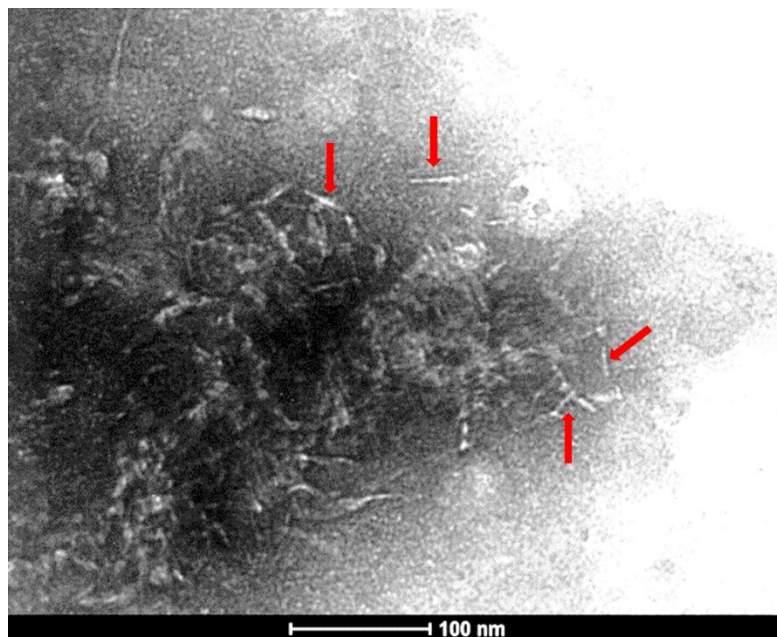


Figura 5.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de suspensão de CNC.

5.1.2. Modificação de CNC

5.1.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho obtidos por ATR para o A3TA (I), CNC (II) e CNCA3TA (III) estão ilustrados na Figura 5.3. O espectro de FTIR do CNC exibiu uma banda larga e intensa em 3347 cm^{-1} característica do estiramento da ligação O-H com ligação de hidrogênio e que confere caráter hidrofílico ao CNC. A presença de água de hidratação na amostra pode ser confirmada pela banda de deformação em 1649 cm^{-1} . (HUNTLEY; CREWS; CURRY, 2015; KHAN *et al.*, 2015).

As ligações éter da estrutura da celulose são evidenciadas pelas bandas de deformação assimétrica e simétrica de C-O-C observadas em 1163 cm^{-1} e 1115 cm^{-1} , respectivamente. (KHAN *et al.*, 2015; SILVA, 2008). A deformação de ligações O-H do anel de glicose pode ser associada à banda de absorção em 1054 cm^{-1} , enquanto que as vibrações envolvendo ligações C-O do mesmo pode ser atribuídas a banda de absorção em 1030 cm^{-1} . A banda de absorção observada em 897 cm^{-1} é característica de estiramento C₁-O-C₄ da ligação β-glicose. (HUNTLEY; CREWS; CURRY, 2015; SILVA, 2008).

O espectro do A3TA apresentou como principais bandas de absorção, as bandas com pico em 1690 cm^{-1} e 1234 cm^{-1} , típicas do estiramento da carbonila C=O e estiramento C-O de ácido carboxílico (SILVERSTEIN; BASSLER, 2005). A anel tiofeno do composto pode

ser identificado a partir da banda de absorção em 833 cm^{-1} e em 737 cm^{-1} que se referem à deformação angular fora do plano da ligação C-S do anel de tiofeno e ao estiramento fora do plano da ligação C-H do grupamento eteno (-CH=CH-) de tiofenos monossustituídos. (SILVERSTEIN; BASSLER, 2005).

O espectro de CNCA3TA, apresentou bandas de absorção provenientes da estrutura química da celulose e ácido 3-hexiltiofeno, além de bandas características do grupo éster, resultante da reação de esterificação entre grupos hidroxilas da superfície do CNC com o grupo ácido carboxílico do A3TA em 1737 cm^{-1} (SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012; SILVERSTEIN; BASSLER, 2005). A presença dessa banda de absorção e o desaparecimento da banda de absorção em 1655 cm^{-1} , antes associada com água de umidade no espectro de CNC, sugerem êxito na modificação da superfície da celulose nanocristalina. (HUNTLEY; CREWS; CURRY, 2015).

O espectro do CNCA3TA apresentou também bandas discretas em 1649 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} , referente à deformação axial de C=O de uréia substituída e N-H de amida secundária, respectivamente, (SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012; SILVERSTEIN; BASSLER, 2005), tais bandas são provenientes do subproduto residual, indicando que o processo de purificação adotado não foi eficiente para a remoção do DCU, o subproduto derivado da esterificação do DCC. O DCU é um pó fino, com partículas na ordem de micrômetros e insolúvel na maioria dos solventes, o que dificultou a purificação do CNCA3TA em Soxhlet. Além disso, a escolha do procedimento adotado também levou em consideração evitar a perda do material, que devido ao tamanho poderia ser arrastado pelo solvente de purificação. Contudo, são observadas demais bandas típicas do A3TA presentes no produto modificado, como a banda em 836 cm^{-1} e em 1340 cm^{-1} , referente ao estiramento de C-S e C-C de tiofenos, respectivamente. (SILVERSTEIN; BASSLER, 2005).

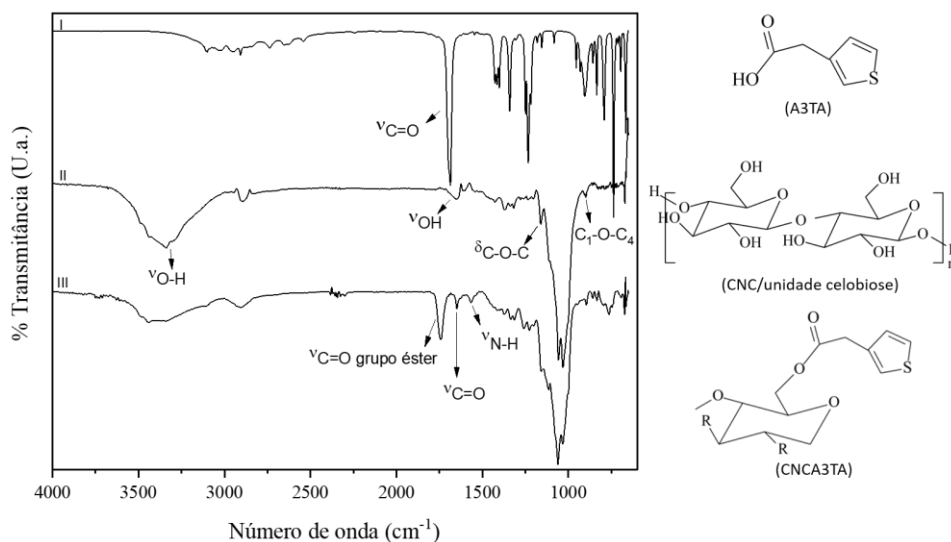


Figura 5.3: Espectros na região do infravermelho obtidos por ATR do I- A3TA, II- CNC e III- CNCA3TA e as representações das respectivas estruturas químicas.

5.1.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A Figura 5.4 exibe os espectros de ^{13}C RMN em estado sólido da celulose nanocristalina antes e após a reação de esterificação. Os carbonos C_1 e C_4 da ligação β -1,4-glicosídicas da unidade celobiose podem ser associados com deslocamentos químicos em 105,7 ppm (C_1) e 89,4 ppm (C_4), enquanto os carbonos secundários C_2 , C_3 e C_5 e primário (C_6 – hidroximetil) da mesma podem ser atribuídos aos deslocamentos químicos entre 70 e 80 ppm e 65,4 ppm, respectivamente. A esterificação da superfície do CNC com o ácido 3-tiofenoacético pode ser confirmada a partir da presença dos deslocamentos químicos em 157 ppm e entre 173 e 174 ppm, os quais podem ser atribuídos, respectivamente, aos carbonos de grupo éster $\text{C}=\text{O}$ (C_7) e $\text{C}-\text{O}$ (C_6'). (SAKAKIBARA; ROSENAU, 2012).

A amostra CNCA3TA também apresentou deslocamentos químicos característicos da estrutura do CNC. Além de ressonâncias associadas a carbonos da estrutura do CNC, o espectro da amostra CNCA3TA também apresentou o deslocamento químico em 35,7 ppm atribuído a carbono de grupo metileno e entre 129 a 131 ppm atribuídos aos carbonos do anel tiofênico proveniente do A3TA. (SILVERSTEIN; BASSLER, 2005).

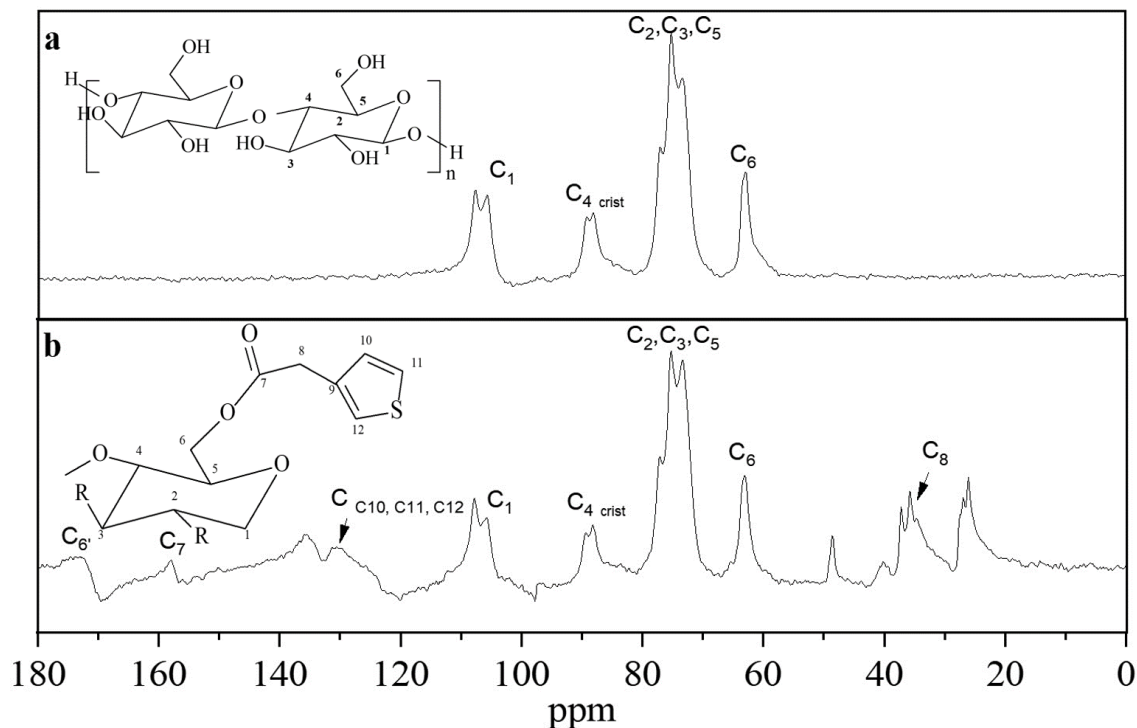


Figura 5.4: Espectros de ^{13}C RMN sólido para CNC (a) e CNCA3TA (b).

5.1.2.3. Análise Termogravimétrica

A Figura 5.5 e Figura 5.6 mostram as curvas TGA e DTG, respectivamente, da Polpa de Celulose Branqueada (PCB), CNC e o CNCA3TA obtidas em atmosfera inerte, entre a temperatura ambiente e 750°C . Os valores das temperaturas de degradação de cada etapa é descrito na Tabela 5.2.

Podemos observar que a PCB perde massa em duas etapas. A primeira perda de massa (evento a) é de 2,4% ($50 - 127^\circ\text{C}$) e pode ser atribuída à água de hidratação. A etapa posterior (evento b) referente a perda de massa de 81,62% ocorre entre 127°C e 403°C pode ser relacionada à degradação da celulose, onde ocorrem reações de depolimerização, desidratação e decomposição de unidades glicosídicas. (ARAKI; TAKASAWA; YOSHIKAWA, 2001; OLIVEIRA, M. DE, 2012; SILVÉRIO, 2013). Ao final do processo de degradação forma-se resíduo com massa correspondendo a 7,4% da massa inicial.

A curva TGA de filmes obtidos a partir da dispersão aquosa de CNC mostra um decaimento contínuo de massa entre temperatura ambiente e 157°C com perda de 3% (evento a) associada à água adsorvida, indicando uma influência do processo de hidrólise na menor estabilidade térmica dessa amostra quando comparada com polpa de celulose branqueada.

Segundo a curva DTG, o processo de degradação térmica dessa amostra ocorre em quatro etapas. O segundo evento (b) térmico é observado entre 157°C e 233°C segundo a perda de 25 % da massa inicial, pode ser atribuído a degradação da celulose. (DE OLIVEIRA, J. *et al.*, 2018; GONG; MO; LI, 2018; SILVÉRIO, 2013). O terceiro evento térmico (c) 233°C e 288°C tem perda de 8% e pode ser atribuído a decomposição dos grupos sulfatos ou cristais com maior índice de sulfatação (GONG; MO; LI, 2018) proveniente da hidrólise ácida da PCB.

Na última etapa de degradação térmica dessa amostra (evento d), entre 288°C e 468°C observa-se uma perda de massa de 27% relacionada com a lenta decomposição de resíduos carbônicos de baixo peso molecular provenientes das etapas anteriores para formar os produtos carbonizados. O resíduo obtido ao final da degradação térmica do CNC corresponde à 23,7% da massa inicial. O maior teor de resíduo carbônico do CNC em relação à polpa de origem sugere que o CNC tem grande número de cadeias finais livres devido ao seu pequeno tamanho de partículas além disso, o ácido sulfúrico atua como catalizador e facilita a formação de resíduos carbônicos. (MARTINS *et al.*, 2015; NENG; ENYONG; RONGSHI, 2007; SILVÉRIO, 2013).

Como observado para a amostra CNC, a curva TGA do CNCA3TA também mostra um decaimento contínuo de massa entre 50°C e 157°C com perda de massa de 3% (evento a). Uma vez que, essa amostra foi dispersa em THF após a reação de esterificação, a perda de massa referente a essa etapa de decomposição pode ser associada a eliminação de solvente residual. Ressalta-se que o espectro FTIR da mesma não apresentou a banda de deformação de água de hidratação. O segundo evento térmico (e) entre 157°C e 230°C ocorre com a eliminação de mais 8% de massa e pode ser atribuído à ruptura da ligação éster e degradação da molécula derivada do ácido 3 tiofenoacético. A degradação térmica da celulose pode ser associada com o terceiro evento térmico (b) entre 230°C e 427°C, onde ocorre a perda de 68% de massa do material. A última etapa de degradação térmica (evento c) entre 427°C e 522°C pode ser atribuída a decomposição de produtos formados nos processos degradativos anteriores, com a eliminação de mais 6% de massa. O resíduo de decomposição térmica dessa amostra corresponde à 4% da massa inicial.

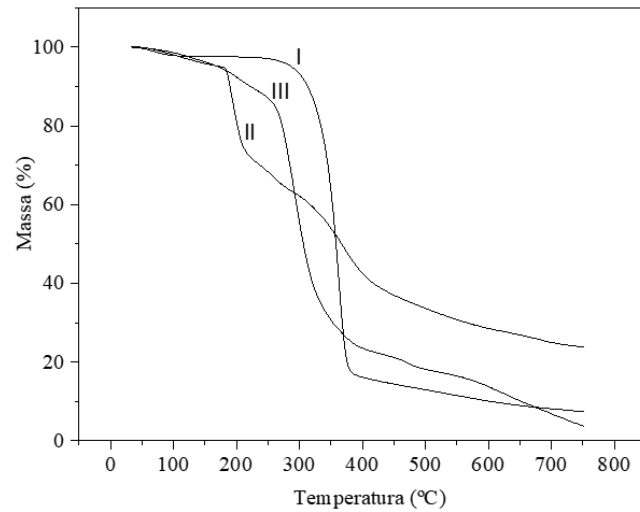


Figura 5.5: Curvas TGA para I-PCB, II-CNC e III-CNCA3TA em atmosfera inerte.

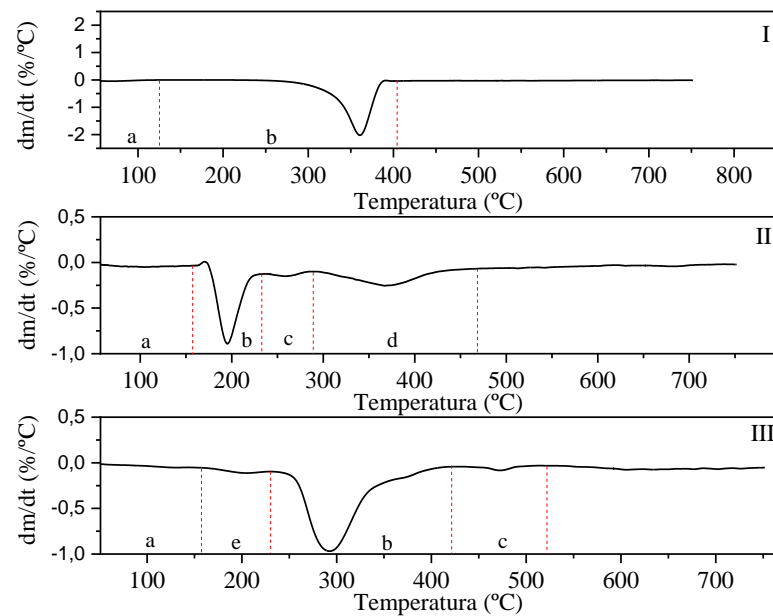


Figura 5.6: Curvas de DTG para I-PCB, II-CNC e III-CNCA3TA em atmosfera inerte.

Tabela 5.2: Temperatura inicial (T_i), de pico (T_p) e final (T_f) em °C, por evento térmico, para a PCB, CNC e CNCA3TA.

Materiais	Evento a			Evento b			Evento c			Evento d			Evento e			Res %
	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	
PCB	50	93	127	127	360	403	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,4
CNC	50	106	157	157	195	233	233	258	288	288	368	468	-	-	-	23,7
CNCA3TA	50		157	230	292	427	427	474	527	-	-	-	157	203	230	4

5.1.2.4. Análise Elementar

A análise elementar dos CNC e CNCA3TA é apresentada na Tabela 5.3. Teoricamente o CNC contém um fração de massa elementar de oxigênio e carbono de 44,4% e 49,4%, respectivamente, cuja relação de massa O/C é de 1,11. Os dados experimentais obtidos a partir da análise elementar mostram teores de 37,89% para o carbono e 55,01% para o oxigênio, sendo a razão O/C da amostra de 1,45. A diferença entre as razões O/C teóricas e experimentais pode ser atribuída à impurezas da amostra, ricas em oxigênio ou à contribuição de hemicelulose residual, além de erros experimentais. (WOHLHAUSER *et al.*, 2018).

O número de grupos hidroxilas modificados por unidade de anidroglicose, estimado a partir do cálculo do GS, permite verificar a eficiência da esterificação da superfície dos nanocristais com o ácido A3TA. A estequiometria adotada para a reação de esterificação levou em consideração os três grupos hidroxilas da unidade anidroglicose, mas sabe-se que estes três grupos hidroxilas correspondem a um grupo hidroxila de álcool primário (ligada ao carbono 6) e dois grupos hidroxilas de álcool secundário (ligados aos carbonos 2 e 3).

Estudos sobre a reatividade relativa desses grupos hidroxilas mostram que a hidroxila primária é dez vezes mais reativa, citado por Hebeish and Guthrie, 1981 em (DUFRESNE, 2012). O cálculo teórico prevê um GS de 1,10, 0,55 e 0,36 para a graftização de 1OH, 2OH e 3OH, respectivamente. A partir da fração de massa elementar de carbono para o CNCA3TA, obtive o GS de 1,1 e entre as razões de massa elementar de oxigênio e carbono (O/C) teórico e experimental de 0,67 e 0,66, respectivamente. Estes resultados sugerem a graftização de um grupo hidroxila por unidade de anidroglicose. Além da baixa reatividade dos grupos hidroxila secundários, o volume do anel tiofeno e a tendência do CNC de se aglomerarem podem ter contribuído com a baixa eficiência da esterificação programada para os três grupos OH da unidade anidroglicose.

Tabela 5.3: Valores experimentais e teóricos obtidos na análise elementar para CNC e CNCA3TA.

Amostras	Valores Experimentais				Valores Teóricos			
	%C	%H	%S	%O	%C	%H	%S	%O
CNC	37,89	6,22	0,874	55,01	44,40	6,20	--	49,40
CNCA3TA	50,42	6,28	10,24	33,06	50,17	5,26	11,16	33,41

5.1.2.5. Conclusão parcial da extração e modificação de CNC

A partir da análise gravimétrica da extração de CNC, obteve-se uma dispersão estável com rendimento de 55 % m/m com valores de comprimento e diâmetro médios próximos de 31 nm (± 1) e 3,0 nm ($\pm 0,3$), respectivamente, com razão aspecto (L/D) igual a 10 (± 1).

A presença das fases polimórficas de celulose I e II no espectro de DRX, foi atribuída à recristalização e reprecipitação da celulose solúvel no ácido concentrado sobre a superfície dos nanocristais. Em função dessas fases polimórficas o material apresentou cristalinidade total de 85%.

A confirmação da modificação da superfície do CNC com o A3TA foi obtida por FTIR através da banda de absorção em 1737 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) de éster e corroborada pela presença dos deslocamentos químicos em 157 ppm e entre 173 e 174 ppm atribuídos, respectivamente, aos carbonos de grupo éster C=O (C₇) e C-O (C₆') no espectro de ^{13}C RMN.

5.2. Compósitos do tipo 1

5.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A caracterização estrutural dos filmes compósitos, realizada por espectroscopia na região do infravermelho é apresentada na Figura 5.7, a qual foram obtidos por meio da mistura da dispersão de CNCA3TA com a solução do polímero P3HT.

O espectro do P3HT exibiu as bandas absorções típicas do polímero. A banda de absorção em 3058 cm^{-1} pode ser associada com à vibração C-H do anel tiofeno, enquanto que as absorções em 2958 cm^{-1} e em 2921 e 2850 cm^{-1} são características de estiramento assimétrico C-H de metil e estiramentos assimétrico e simétrico de C-H de metileno da cadeia hexil, respectivamente. (SILVERSTEIN; BASSLER, 2005). As bandas de absorção em 1451 cm^{-1} e 1511 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações assimétrico e simétrica da ligação C=C do anel tiofeno e absorção em 820 cm^{-1} pode ser associada com à deformação fora do plano das ligações C-H no anel aromático. (ARABAHMADI; GHORBANI, 2017; MAHAKUL *et al.*, 2017; RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017; SHIT; CHAL; NANDI, 2018).

Além dessas absorções, os filmes compósitos apresentaram as absorções de estiramento de O-H (3407 cm^{-1}), deformação de C=O de éster (1743 cm^{-1}) e deformações de

ligações éter do anel de glicose entre 1229 cm^{-1} e 979 cm^{-1} , as quais confirmam a presença da celulose nanocristalina esterificada nos mesmos. Embora os espectros tenham sido obtidos de forma qualitativa, observa-se um aumento da intensidade das absorções oriundas do CNCA3TA em função do aumento do seu teor nos materiais.

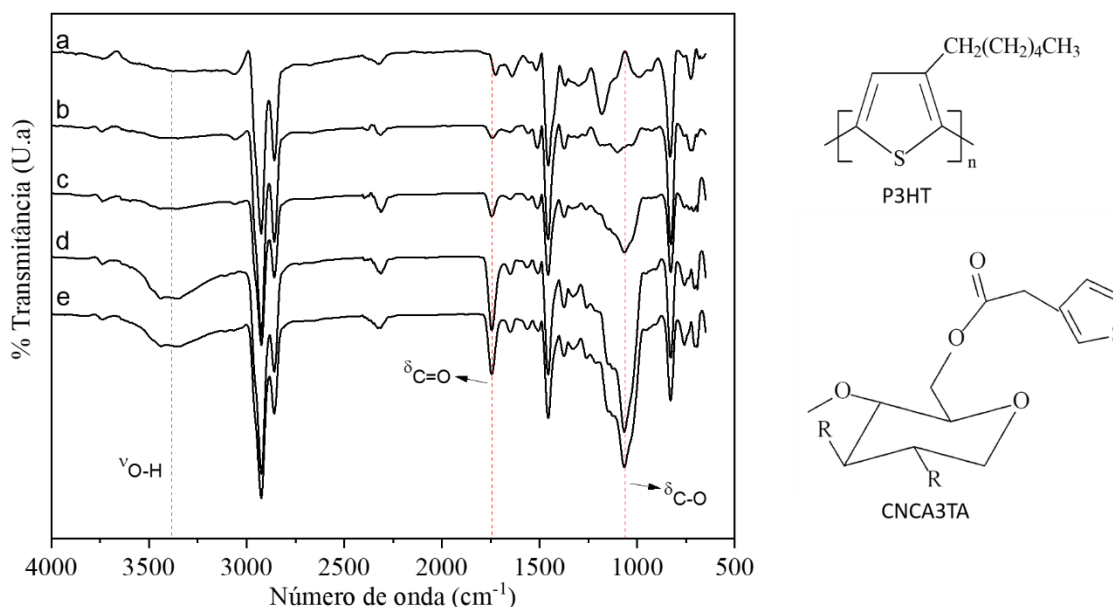


Figura 5.7: Espectros na região do infravermelho obtidos em KBr do a- P3HT, b- P3HT-CNCA3TA10, c- P3HT-CNCA3TA20, d- P3HT-CNCA3TA30 e e- P3HT-CNCA3TA40.

5.2.2. Análise Termogravimétrica

O P3HT é conhecido como um polímero conjugado de considerável estabilidade térmica, o que pode ser confirmado a partir da curva TGA e DTG do material, Figura 5.8 e Figura 5.9, respectivamente, a partir da sua temperatura inicial de degradação do polímero em 280°C . O P3HT apresentou três eventos de degradação térmica melhor evidenciado na curva DTG, o primeiro evento (a) entre 50°C e 280°C atribuída a saída de solvente, neste caso o CHCl_3 utilizado na síntese, com perda de 5%. A segunda degradação (evento b) entre 280°C e 517°C , com perda de massa de 59%, associado com a fragmentação da cadeia polimérica e a respectiva combustão dos produtos formados (evento c) observados entre 517°C e 652°C , com perda de massa em torno de 35,5%. O resíduo final foi de 0,3%. (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017).

As curvas TGA dos compósitos de interface não covalente apresentaram comportamento similar de degradação mostrando um decaimento contínuo de massa inicial, observadas por meio da curva DTG pela sobreposição dos eventos a;d, atribuídos a ruptura

da ligação éster, degradação do A3TA conforme curva TGA do CNCA3TA bem como a saída de solvente utilizado para obter os filmes, conferindo à esses materiais menores estabilidades térmicas em relação ao polímero condutor.

O segundo evento observado nas curvas DTG dos compósitos (evento e) pode ser atribuído à degradação da celulose esterificada conforme a temperatura observada na curva TGA do CNCA3TA. O terceiro evento térmico desses materiais (evento b) está relacionado à despolimerização da cadeia polimérica do P3HT e por fim as sobreposições dos eventos c;f são atribuídos à combustão de produtos formados nos processos degradativos anteriores. As faixas de temperatura, e perdas de massa por evento térmico, bem como uma tentativa de atribuição aos mesmos dos demais compósitos são apresentados na Tabela 5.4.

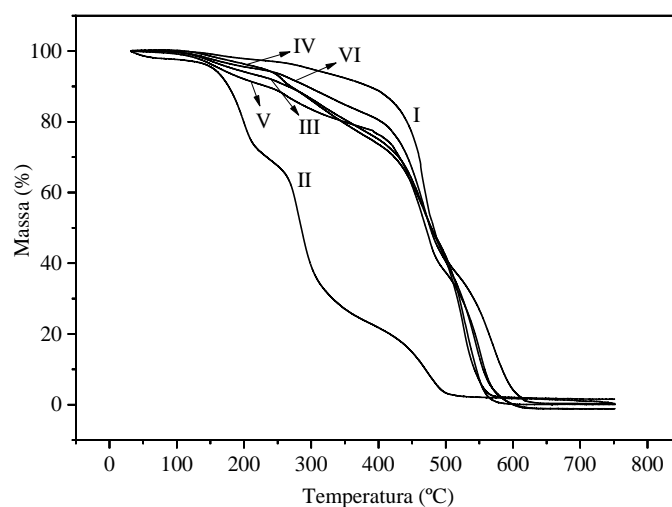


Figura 5.8: Curvas de TGA para o I- P3HT, II- CNCA3TA, III- P3HT-CNCA3TA10, IV- P3HT-CNCA3TA20, V- P3HT-CNCA3TA30 e VI- P3HT-CNCA3TA40 obtidos em atmosfera de ar sintético.

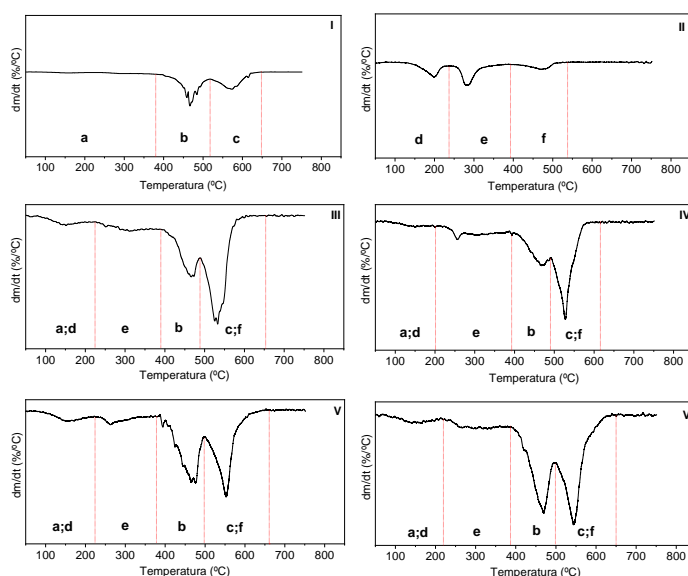


Figura 5.9: Curvas de DTG para o I-P3HT, II-CNC3ATA, III-P3HT-CNCA3TA10, IV-P3HT-CNCA3TA20, V-P3HT-CNCA3TA30 e VI-P3HT-CNCA3TA40 obtidos em atmosfera de ar sintético.

Tabela 5.4: Temperatura inicial (T_i), de pico (T_p), final (T_f), perda de massa (PM) por evento térmico e resíduo à 750°C para P3HT, CNCA3TA, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.

Materiais	Evento b				Evento c,f				Evento a,d				Evento e				Res %	
	T_i	T_p	T_f	PM %	T_i	T_p	T_f	PM %	T_i	T_p	T_f	PM %	T_i	T_p	T_f	PM %		
P3HT	280	467	517	59	517	573	652	36	50	159	280	5	-	-	-		0,3	
CNCA3TA	-	-	-		379	471	523	10	50	199	236	5	236	283	379	23		3
P3HT- CNCA3TA10	388	467	487	29	487	531	655	47	52	151	224	6	224	315	388	17		0,1
P3HT- CNCA3TA20	393	469	489	29	489	527	615	43	51	143	201	4	201	255	393	22		2
P3HT- CNCA3TA30	377	466	498	40	498	552	661	37	52	158	224	9	224	262	377	12		-1
P3HT- CNCA3TA40	387	468	499	41	499	543	650	40	51	157	219	5	219	264	387	13		-1

5.2.3. Caracterização Eletroquímica

Para avaliar a influência da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do polímero P3HT e compósitos obteve-se os voltamogramas cíclicos nas velocidades de 10, 20, 50, 75 e 100 mVs^{-1} . A partir da curva de picos anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, determinou-se a velocidade de varredura 20 mVs^{-1} como a ideal para esse estudo. Os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura e a curva citada estão apresentadas no Apêndice A.

Os voltamogramas cíclicos do P3HT e compósitos do tipo 1 obtidos à 20 mVs^{-1} estão apresentados na Figura 5.10. Os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), bem como o potencial médio (E'), obtidos a partir desses perfis são reportados na Tabela 5.5.

O polímero P3HT apresentou voltamograma com um perfil típico de sistemas quase reversíveis, com E_{pa} e E_{pc} em 0,785 V e 0,476 V, respectivamente. Os filmes compósitos apresentam voltamogramas com o mesmo perfil, entretanto, apresentam dois valores de potenciais de pico anódicos (E_{pa1} e E_{pa2}) e um valor de E_{pc} . A presença de dois potenciais de pico anódico é comum para curvas eletroquímicas geradas a baixa velocidade e está

relacionada com a retirada de dois elétrons do sistema conjugado. (HENRIQUE *et al.*, 2015; LEE, C.-S.; HYUN; CHOI, 2019). Os valores do E_{pa2} aumentam em função do aumento de teor de CNCA3TA no compósito, enquanto que os valores de E_{pa1} , E_{pc} e o E' resultante apresentam redução progressiva com o aumento do teor de celulose nanocristalina esterificada.

A crescente redução dos valores do E_{pa1} dos compósitos, relacionada diretamente com a facilidade de oxidação desse sistema, com o aumento do teor de CNCA3TA, sugere polímero mais conjugado que pode ser relacionado com o aumento da planaridade do polímero conjugado, devido a um melhor alinhamento e orientação molecular das cadeias de P3HT, induzida pela morfologia fibrilar dessas cargas. (ALVES, 2009; NAYAK *et al.*, 2012; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2006).

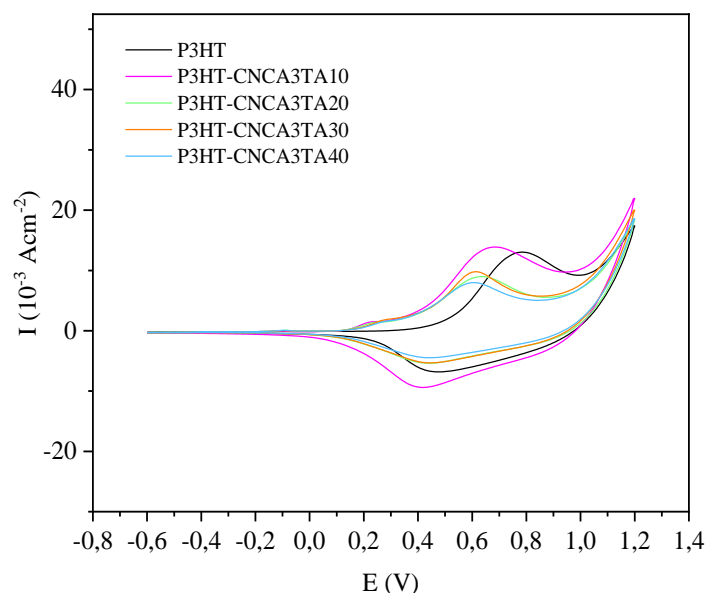


Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos dos filmes do P3HT, e compósitos P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40 obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 5.5: Dados eletroquímicos do P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40, obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4 / \text{ACN}$.

Polímeros	E_{pa1}/V	E_{pa2}/V	E_{pc}/V	E'/V
P3HT	0,785	--	0,476	0,631
P3HT-CNCA3TA10	0,682	0,237	0,417	0,550
P3HT- CNCA3TA20	0,635	0,237	0,438	0,537
P3HT- CNCA3TA30	0,611	0,281	0,446	0,529
P3HT- CNCA3TA40	0,604	0,289	0,442	0,523

O aumento do comprimento da conjugação de um polímero condutor, devido a uma maior sobreposição dos orbitais π , facilita a transferência de carga ao longo da cadeia polimérica (Le et al., 2017). Este efeito pode ser observado a partir diminuição da energia do *band gap* (E_{gap}) do material. Para estimar a E_{gap} do polímero P3HT e compósitos empregou-se a equação (8). Para tal cálculo, os valores de E_{pa} e E_{pc} desses materiais foram usados nas equações (9), (10) afim de se determinar os respectivos valores das energias dos orbitais HOMO e LUMO. (MAHAKUL *et al.*, 2017). Os dados obtidos a partir dessas equações, em função do material, estão reportados na Tabela 5.6.

$$E_{\text{gap}} = (\text{HOMO} - \text{LUMO}) \text{ eV} \quad (8)$$

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{oxi}} + 4,4) \text{ eV} \quad (9)$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{red}} + 4,4) \text{ eV} \quad (10)$$

Os valores de E_{gap} do compósitos, comparado ao valor obtido para o polímero P3HT apresentam reduções crescentes com o aumento do teor de CNCA3TA. Obteve-se uma redução de 16% da E_{gap} do PC com a adição de 10% de celulose nanocristalina esterificada no polímero, compósito P3HT-CNCA3TA10. A redução da E_{gap} aumenta para 46% com a adição de 30% e 40% da carga, compósitos P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40, respectivamente, corroborando com a influência da celulose nanocristalina esterificada no aumento da conjugação e deslocalização dos elétrons das ligações π no polímero.

Tabela 5.6: Valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} do P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.

Polímeros	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
P3HT	-5,19	-4,89	0,30
P3HT-CNCA3TA10	-5,08	-4,82	0,26
P3HT-CNCA3TA20	-5,04	-4,84	0,20
P3HT-CNCA3TA30	-5,01	-4,85	0,16
P3HT-CNCA3TA40	-5,00	-4,84	0,16

5.2.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

A espectroscopia UV-Visível é uma técnica analítica onde mede-se a absorção da radiação incidente por um dado material, nas regiões visível e ultravioleta do espectro

eletromagnético. O comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção da radiação é aquele onde ocorrem transições eletrônicas em átomos ou moléculas com elétrons de um estado de baixa energia (HOMO) passando para um estado de mais alta energia (LUMO). (SILVERSTEIN; BASSLER, 2005).

Os politiofenos e derivados apresentam duas transições eletrônicas no espectro de UV-Vis: (i) transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ localizadas do anel tiofeno observadas em λ_{\max} abaixo de 350 nm e (ii) transição eletrônicas $\pi-\pi^*$ deslocalizadas intercadeias provenientes das ligações insaturadas do polímero conjugado, observadas em λ_{\max} superior a 350 nm. (GONÇALVES, 2010; HE *et al.*, 2007). Esta segunda transição eletrônica pode ser observada para o polímero P3HT em 455 nm e em maiores comprimentos de onda máximo (deslocamento batocrômico) para os compósitos, Figura 5.11.

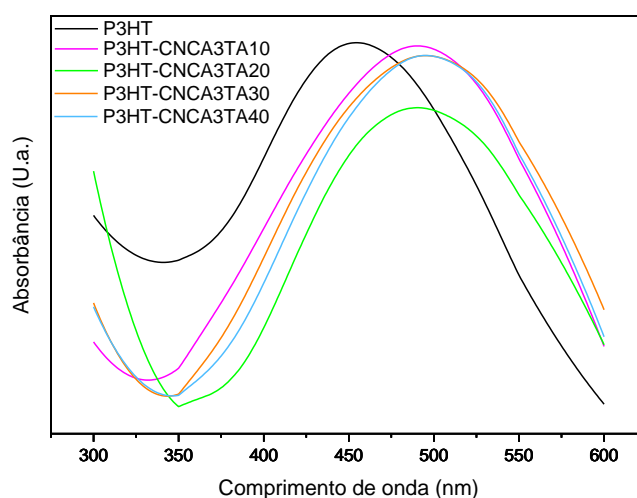


Figura 5.11: Espectro de UV-Vis do polímero P3HT e demais compósitos do tipo 1 P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.

A partir Equação 11, a qual se tem o valor de λ_{\max} pode-se estimar a energia de transição (E_g) atribuída à diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO do polímero P3HT e compósitos, Tabela 5.7, sendo a constante de Plank $h = 4,135 \times 10^{-15}$ eV.s e a velocidade da luz $c = 3 \times 10^8$ m.s⁻¹.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = \frac{1239,8}{\lambda_{\max}} \quad (11)$$

Os compósitos apresentaram uma redução de E_g em função da adição de CNCA3TA ao polímero conjugado, entretanto, essa redução não apresenta variação significativa com o aumento do teor de nanocristais esterificados ao mesmo, variando entre 7-8%. Os deslocamentos batocrômicos dos λ_{\max} e respectivas reduções de E_g observados para os compósitos sugerem que o CNCA3TA favoreceu as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$

deslocalizadas do polímero P3HT, o que pode ser devido a uma maior interação intercadeias do PC promovida por sobreposições mais efetivas entre os orbitais π relacionadas com uma maior planaridade das cadeias do polímero. (BINIEK *et al.*, 2014; REICHMANIS *et al.*, 2017).

Tabela 5.7: Propriedades ópticas do P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.

Materiais	λ_{\max}	E_g
P3HT	455 nm	2,73 eV
P3HT-CNCA3TA10	490 nm	2,53 eV
P3HT-CNCA3TA20	490 nm	2,53 eV
P3HT-CNCA3TA30	496 nm	2,50 eV
P3HT-CNCA3TA40	495 nm	2,51 eV

5.2.5. Caracterização Elétrica

As curvas de densidade de corrente (J) *versus* tensão (V) entre 0 – 200V do polímero P3HT e compósitos do tipo 1 estão representados na Figura 5.12. Observa-se para todos os compósitos que a adição de CNCATA ao polímero conjugado facilitou o transporte de carga no material. A densidade de corrente para esses materiais aumenta com o aumento da tensão aplicada aos mesmos e apresenta a seguinte variação: $J_{\text{P3HT-CNCA3TA30}} > J_{\text{P3HT-CNCA3TA10}} > J_{\text{P3HT-CNCA3TA40}} > J_{\text{P3HT-CNCA3TA20}} > J_{\text{P3HT}}$.

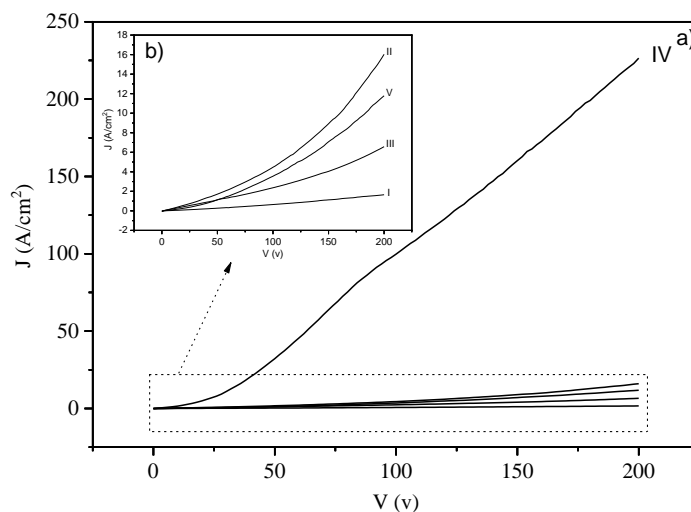


Figura 5.12: Curvas J vs V para os filmes de: (a) IV- P3HT-CNCA3TA30 e (b) I- P3HT, II- P3HT-CNCA3TA10, III- P3HT-CNCA3TA20 e V- P3HT-CNCA3TA40.

A condutividade elétrica para esses materiais, nas tensões de 50V, 100V, 150V e 200V está apresentada na Tabela 5.8. A condutividade do polímero conjugado puro à 50V é de 0,202 mS/cm. Um aumento de 55% no valor da condutividade do polímero é observado quando a tensão aplicada ao mesmo é de 200V. A adição de 10% de celulose nanocristalina esterificada ao polímero puro promoveu um aumento da condutividade do polímero conjugado para 1,17 mS/cm, e, o aumento da tensão aplicada para 200V eleva a sua condutividade para 2,70 mS/cm, sugerindo que o transporte de carga é facilitado nesse material como uma contribuição dos nanocristais esterificados.

Tabela 5.8: Valores de condutividade elétrica obtidas para o P3HT, P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.

Materiais	Condutividade Elétrica (mS/cm)			
	50 V	100 V	150 V	200 V
P3HT	0,20 ± 0,05	0,24±0,04	0,28±0,05	0,31±0,04
P3HT-CNCA3TA10	1,17 ± 0,07	1,50±0,13	2,0±0,4	2,7±0,8
P3HT-CNCA3TA20	0,97 ± 0,10	1,0±0,1	1,2±0,1	1,4±0,1
P3HT-CNCA3TA30	22,5±5,1	34,9±2,6	37,4±1,7	39,6±0,7
P3HT-CNCA3TA40	9,96±0,13	1,2±0,2	1,7±0,1	2,1±0,2

Como consequência do aumento da densidade de corrente, todos os compósitos apresentam maiores valores de condutividade elétrica à temperatura ambiente em relação ao polímero conjugado puro, os quais podem ser associados com a redução de suas energias de *band gap*, estimadas a partir dos resultados das análises de Voltametria Cíclica e UV-Vis. Entretanto, para uma mesma tensão, observa-se que o compósito obtido com 30% de adição de CNCA3TA ao polímero P3HT apresentou melhor desempenho, sugerindo aumento da mobilidade dos portadores de carga nesse material, Figura 5.13.

Comparando o aumento da condutividade do polímero P3HT-CNCA3TA30 com o polímero conjugado puro, observa-se um aumento de 110 vezes para a tensão de 50V, chegando a 130 vezes de aumento quando a tensão aplicada é de 200V, sugerindo que a adição do CNCA3TA na proporção de 30% m/m foi mais efetiva para aumentar o ordenamento molecular do polímero conjugado.

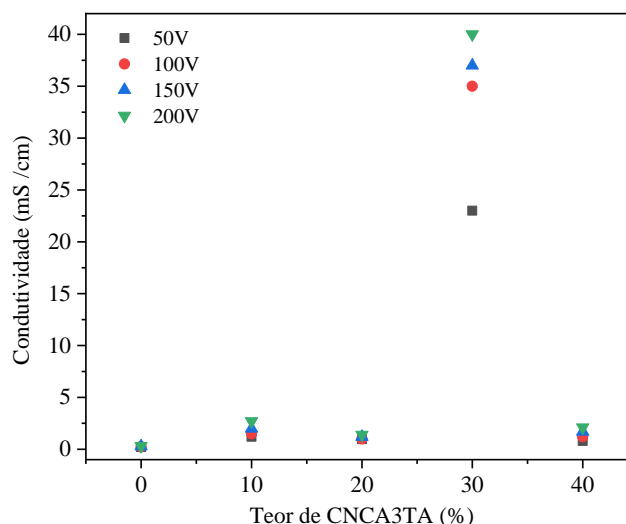


Figura 5.13: Variação da condutividade elétrica conforme o teor de CNCA3TA nas tensões de 50V, 100V, 150V e 200V.

5.2.6. Conclusão parcial dos compósitos de interface não covalente

A presença do CNCA3TA nos compósitos é indicada pela presença da banda de absorção na região do infravermelho em 1743 cm^{-1} , característica de carbonila de grupo éster. Os compósitos apresentaram menor estabilidade térmica em relação ao polímero P3HT o que é uma consequência da baixa estabilidade térmica do CNC esterificado.

Os valores de máximo de absorção na região do ultravioleta apresentados pelos compósitos correspondem às transições eletrônicas π - π^* do polímero P3HT, e deslocamento dessas absorções para maiores comprimentos de onda, somados aos menores valores de energia de transição eletrônica (E_g), sugerem ação dos nanocristais modificados no alinhamento das macromoléculas do polímero contribuindo assim para o aumento da planaridade das cadeias poliméricas.

Os menores valores de potenciais de pico anódicos, somados aos menores valores de *band gap* dos compósitos, obtidos a partir do estudo de VC, corroboram com os resultados obtidos a partir da análise de UV-Vis apontando a presença de cadeias mais conjugadas do polímero condutor, como efeito da presença do CNCA3TA.

Todos os compósitos apresentaram uma melhora na condutividade elétrica em relação ao polímero puro, o que pode ser devido a maior organização da cadeia polimérica, pois quanto mais plana as cadeias estiverem maiores é a sobreposição dos orbitais π , facilitando a mobilidade eletrônica.

Para os teores de CNC esterificados testados, os resultados sugerem que a melhor proporção é a de 30% m/m de CNCA3TA, visto que o composto P3HT-CNCA3TA30, apresentou condutividade elétrica cerca de 130 vezes maior que a condutividade do P3HT à 200V.

5.3. Compósitos do tipo 2

5.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Como citado, os compósitos do tipo 2 foram elaborados por meio do enxerto *in situ* do polímero conjugado sobre a superfície do CNC esterificado. A caracterização estrutural dos compósitos por FTIR é apresentada na Figura 5.14.

Assim como os compósitos obtidos por mistura física do polímero conjugado com o CNCA3TA, os compósitos CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT apresentam bandas de absorções características dos seus constituintes. Entretanto, esses compósitos, elaborados com a adição de 10% e 20% CNCA3TA, apresentam uma relação de intensidade de 1:2 da banda de absorção em 1743 cm^{-1} , atribuída a deformação de C=O de éster, o que sugere que não houve perda de nanocristais esterificados durante o processo de enxertagem de monômeros do polímero à superfície dos nanocristais esterificados.

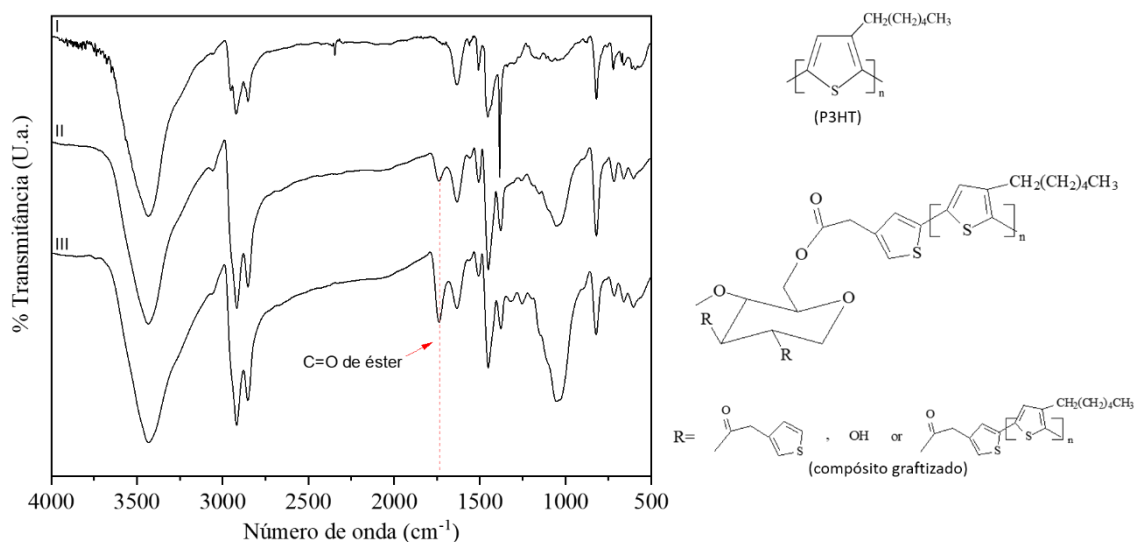


Figura 5.14: Espectros na região do infravermelho obtidos por KBr do I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT.

5.3.2. Análise Elementar

O método de síntese empregado para o preparo dos compósitos do tipo 2 levou em consideração a formação de materiais com interface de ligação covalente. O ácido 3-tiofenoacético possui um anel de tiofeno com carbonos α e α' livres, podendo atuar como sítio ativo para a polimerização oxidativa do PC e competir com monômeros 3HT na etapa de iniciação da síntese, Figura 5.15. Desta forma, considerando que a quantidade de matéria de monômeros 3HT na elaboração desses compósitos foi a mesma empregada para a síntese do polímero conjugado puro, a presença de anéis de tiofeno provenientes dos nanocristais modificados poderia resultar na polimerização de cadeias de P3HT com menor distribuição de tamanho médio.

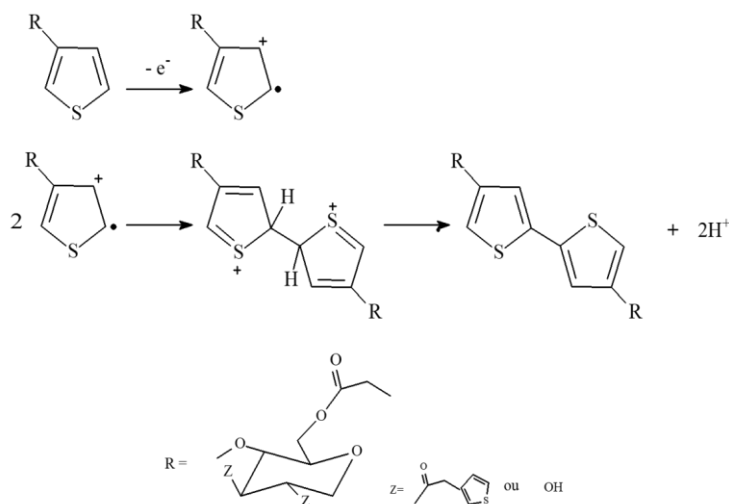


Figura 5.15: Etapa de iniciação do mecanismo de polimerização.

Os espectros de FTIR dos compósitos não confirmam a formação de interface covalente nos compósitos, mas ainda que esse objetivo não tenha sido obtido, o rendimento das reações de 93% para a síntese do P3HT, 80% para o compósito CNCA3TA10-g-P3HT e 55% para o compósito CNCA3TA20-g-P3HT, somado a redução do teor de enxofre nesses materiais, identificado por análise elementar, Tabela 5.9, também sugere a redução do tamanho médio das macromoléculas enxertadas ou livres de P3HT nos compósitos.

Tabela 5.9: Teor de enxofre e rendimento de reação para P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.

Amostras	%S _{experimental}	Rendimento da reação (%)
P3HT	16,80	93
CNCA3TA10-g- P3HT	16,21	80
CNCA3TA20-g- P3HT	15,12	55

5.3.3. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos materiais compósitos com interface covalente pode ser analisada a partir da curva TGA e DTG, apresentados na Figura 5.16 e Figura 5.17, respectivamente. Os valores de temperaturas de degradação inicial, final e temperaturas de pico desses materiais, estão reportados na Tabela 5.10.

O primeiro evento térmico (a) observado entre (50-216°C) a partir da curva DTG do CNCA3TA10-g-P3HT equivalente a um percentual de 2% é atribuída a saída de solvente utilizado na síntese, um segundo evento (d) de degradação com uma perda de 14% entre 216°C e 364°C, é associada à degradação térmica da celulose modificada, o terceiro evento (b) observado entre 364°C e 490°C, com perda de 40% é referente à despolimerização da cadeia polimérica do P3HT, o quarto evento (e) entre 490°C e 528°C com perda de massa de 17% atribuída a combustão dos produtos formados na degradação da celulose e por fim a combustão dos produtos formados no processo degradativo do polímero entre 528°C e 650°C (evento c) com perda de 25,3%. Ao final formou-se resíduo de 1,2%.

O CNCA3TA20-g-P3HT apresentou degradações térmicas da celulose e da cadeia polimérica do P3HT em faixas de temperaturas similares as observadas para o CNCA3TA10-g-P3HT, com exceção a combustão de produtos formados que não foram observadas, apresentando portanto, comportamento similar de degradação térmica.

Embora os CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT tenham menor estabilidade térmica que o polímero conjugado, o que pode ser atribuído à menor estabilidade térmica da celulose modificada e até mesmo à possível redução do grau de polimerização das cadeias de P3HT enxertadas nos mesmos, o processo de degradação térmica desses materiais inicia em temperaturas superiores às observadas para os compósitos do tipo 1. Atribui-se às maiores estabilidades térmicas desses materiais, a formação de interface oriunda de ligações covalentes proveniente da polimerização oxidativa dos monômeros 3HT, a partir do anel de tiofeno presente na superfície dos nanocristais esterificados.

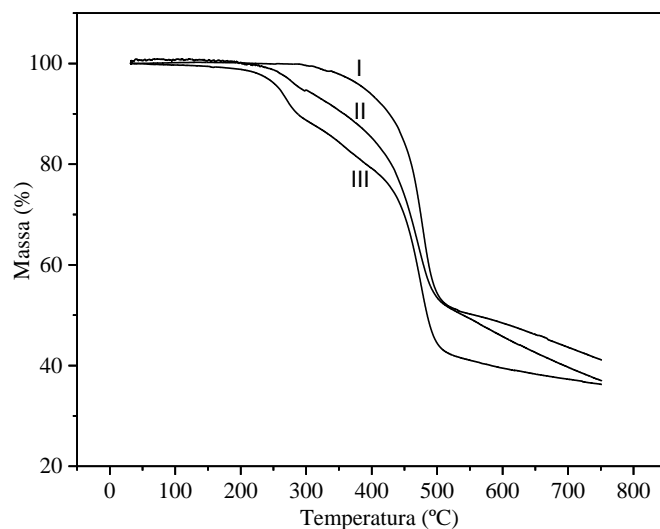


Figura 5.16: Curvas de TGA para o I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT obtidos em atmosfera de ar sintético.

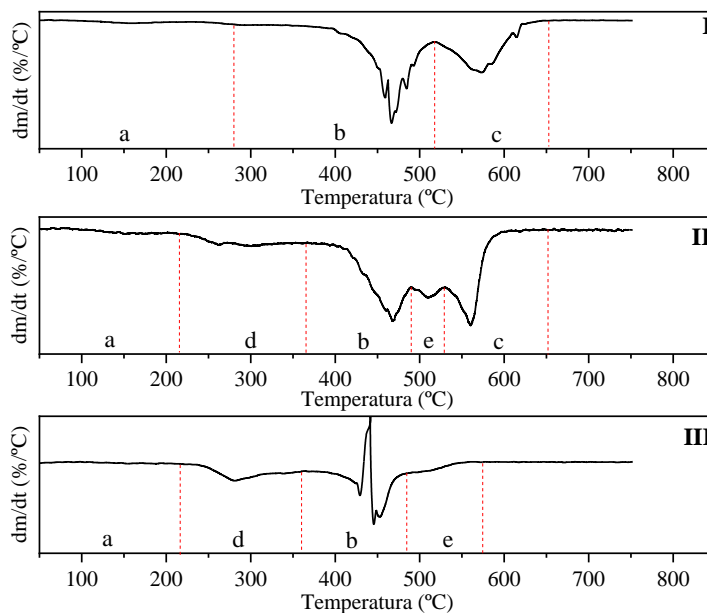


Figura 5.17: Curvas de DTG para o I-P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT obtidos em atmosfera de ar sintético.

Tabela 5.10: Temperatura inicial(T_i), de pico(T_p) e final (T_f) por evento térmico e resíduo à 750°C para P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.

Materiais	Evento a			Evento b			Evento c			Evento d			Evento e			Res %
	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f	
P3HT	50	159	280	280	465	517	517	573	652	-	-	-	-	-	-	0,3
CNCA3TA10-g-P3HT	50	146	216	364	468	490	528	540	650	216	287	364	490	510	528	1,2
CNCA3TA20-g-P3HT	50	130	216	359	445	485	-	-	-	216	282	359	485	511	574	1,2

5.3.4. Caracterização Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos obtidos à 20 mVs⁻¹ para o P3HT, compósitos CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT estão apresentados na Figura 5.18. Os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), bem como o potencial médio (E'), obtidos a partir desses perfis são reportados na Tabela 5.11.

Os potenciais de pico anódico e catódico indicam a facilidade com que o polímero conjugado é oxidado e reduzido, respectivamente. A redução do pico anódico pode ser relacionada com as alterações na hibridização do polímero conjugado, tornando-o mais conjugado e aumento de sua planaridade. (ALVES, 2009; NAYAK *et al.*, 2012).

Ao contrário do que foi observado para os compósitos obtidos com interface não covalente para os mesmos teores de nanocristais esterificados, os quais apresentaram redução crescente dos potenciais de pico catódico e anódico em função do aumento do teor de CNCA3TA, apenas o compósito CNCA3TA10-g-P3HT apresentou redução de E_{pa} e consequentemente de energia de *band gap*, Tabela 5.12, que o polímero P3HT. Desta forma, caso esse compósito contenha cadeias enxertadas com maior grau de polimerização em relação ao compósito CNCA3TA20-g-P3HT, os resultados obtidos a partir do seu voltamograma cíclico sugerem que as cadeias do polímero enxertadas no mesmo tenham maiores comprimentos de conjugação.

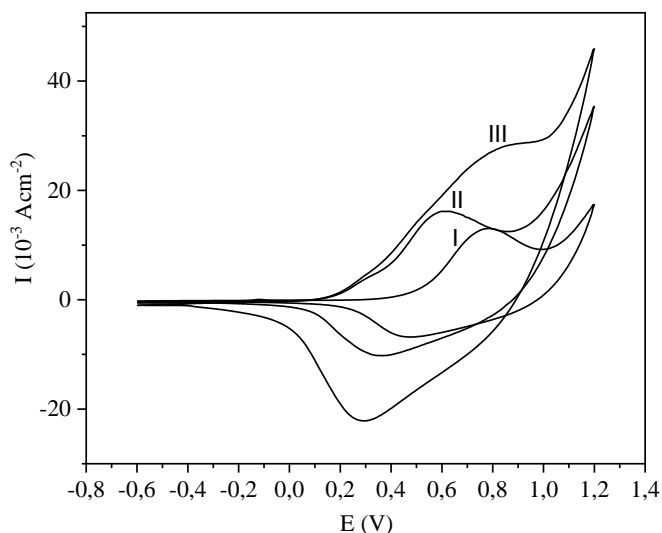


Figura 5.18: Comparação dos voltamogramas cíclicos dos filmes de I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 5.11: Dados eletroquímicos obtidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$ para o P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.

Polímeros	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E°/V
P3HT	0,785	0,476	0,631
CNCA3TA10-g-P3HT	0,611	0,360	0,486
CNCA3TA20-g-P3HT	0,800	0,292	0,546

Tabela 5.12: Valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.

Polímeros	$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{gap}} \text{ (eV)}$
P3HT	-5,19	-4,89	0,30
CNCA3TA10-g-P3HT	-5,01	-4,76	0,25
CNCA3TA20-g-P3HT	-5,20	-4,69	0,51

5.3.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção no UV-Vis estão apresentados na Figura 5.19, ao qual foram obtidos no estado sólido, bem como os valores dos comprimentos de onda máximo e suas respectivas energias de transição (E_g), que estão reportados na Tabela 5.13.

As transições eletrônicas $\pi\text{-}\pi^*$ e respectivas energias de transição para os compósitos do tipo 2, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT, foram observadas em 494 nm

(2,51 eV) e 477 nm (2,60 eV), respectivamente. Ambos os compósitos apresentaram menor energia de transição que o polímero, mas o menor valor de E_g observada para o compósito CNCA3TA10-g-P3HT corrobora com os resultados observados a partir do estudo eletroquímico desse material. Para estes resultados observa-se uma maior planaridade das cadeias de compósito com 10% m/m de CNCA3TA.

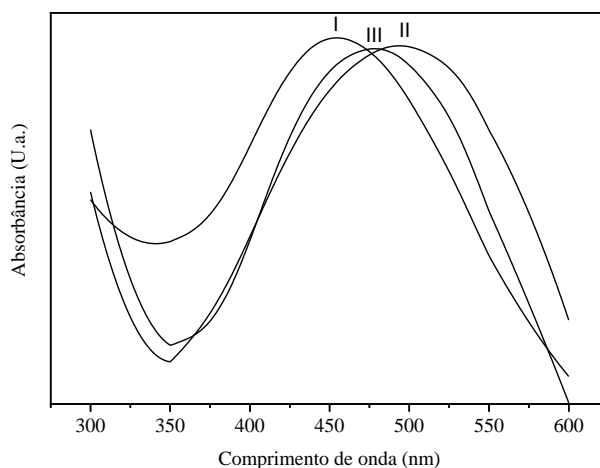


Figura 5.19: Espectro de UV-Vis do I-P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT.

Tabela 5.13: Propriedades ópticas do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.

 Materiais	λ_{max}	E_g
P3HT	455 nm	2,73 eV
CNCA3TA10-g-P3HT	494 nm	2,51 eV
CNCA3TA20-g-P3HT	477 nm	2,60 eV

5.3.6. Caracterização Elétrica

As curvas de densidade de corrente (J) *versus* tensão (V) do polímero P3HT e dos compósitos do tipo 2 estão representados na Figura 5.20.

Os compósitos CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT apresentaram uma redução significativa da densidade de corrente, e em função desses resultados, menores valores de condutividade elétrica, Tabela 5.14, as quais são de 0,12 mS/cm e 0,06 mS/cm para o CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT, respectivamente. Como citado, a presença de mais sítios ativos para a polimerização dos monômeros de 3HT ou outros fatores que tenham interferido no processo de polimerização oxidativa reduzindo o rendimento da

síntese, podem ter resultado no enxerto de cadeias com tamanhos médios menores sobre a superfície dos nanocristais esterificados. Embora a presença do CNC modificado possam ter formados regiões com cadeias mais conjugadas, conforme os resultados obtidos por VC e UV-Vis, o grau de polimerização das macromoléculas também é um parâmetro que interfere na extensão da conjugação e deslocalização eletrônica dos orbitais $\pi-\pi^*$ (FERREIRA, 2015). Dessa forma, pode-se ter perdido propriedade elétrica com a formação de cadeias de menores tamanhos médios nesses materiais.

Associado à isso, sabe-se que o aumento da condutividade elétrica do polímero conjugado está diretamente ligado ao aumento da mobilidade dos portadores de cargas, que é alcançado por meio da obtenção de materiais mais ordenados, entretanto, a presença de defeitos na cadeia polimérica, reduz a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade elétrica, (FERREIRA, 2015; MAIA; PAOLI; ALVES, 1999), assim, a presença da celulose esterificada ligada covalentemente às cadeias de PH3T pode ter atuado como impedimento estérico criando um defeito na matriz polimérica ocasionando a ruptura da conjugação em determinado ponto. (FERREIRA, 2015).

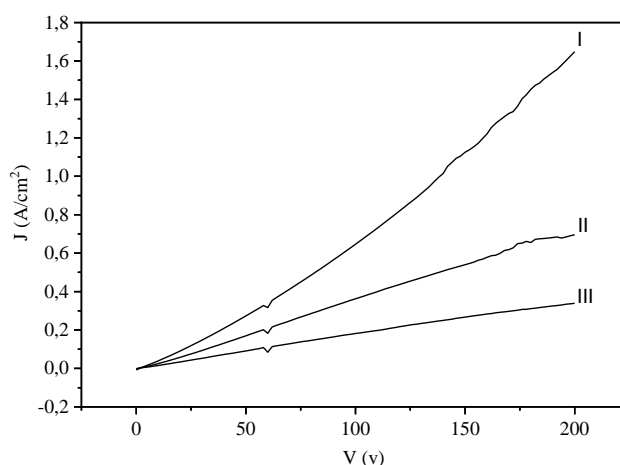


Figura 5.20: Curvas J vs V para os filmes de: I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- CNCA3TA20-g-P3HT.

Tabela 5.14: Valores de condutividade elétrica obtidas para o P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT e CNCA3TA20-g-P3HT.

Materiais	Condutividade Elétrica (mS/cm)			
	50 V	100 V	150 V	200 V
P3HT	0,20 ± 0,05	0,24±0,04	0,28±0,05	0,31±0,04
CNCA3TA10-g-P3HT	2,27±1,43	0,12±0,11	0,18±0,16	0,12±0,10
CNCA3TA20-g-P3HT	0,29±0,38	0,06±0,04	0,04±0,03	0,06±0,03

5.3.7. Conclusão parcial dos compósitos de interface covalente

A presença do CNC esterificado nos compósitos é identificada pela presença da banda de absorção em 1743 cm^{-1} na região do infravermelho, mas esta análise não comprova a formação da interface covalente no compósito.

Tendo em vista os resultados da análise térmica os compósitos obtidos pelo método de enxerto apresentam estabilidade térmica consideravelmente maior que os compósitos sem interface covalente, mas ainda inferior à estabilidade térmica do P3HT. Além disso, as maiores temperaturas iniciais de degradação térmica desses compósitos sugerem a formação da interface covalente.

A fixação da massa de monômero 3HT na síntese e o aumento dos sítios ativos para polimerização dos mesmos poderiam promover a graftização de cadeias de polímero conjugado sobre a superfície de CNCA3TA com menor grau de polimerização. Entretanto, a redução do teor de enxofre nos compósitos e a redução do rendimento de reação também sugerem alguma interferência da adição de CNCA3TA no processo de polimerização oxidativa do material.

Por meio das análises de UV-Vis e VC observou-se que o compósito CNCA3TA10-g-P3HT apresentou cadeias poliméricas mais conjugadas, entretanto, a análise das medidas elétricas mostrou que a condutividade elétrica desse compósito foi inferior à obtida para o P3HT, sugerindo que o método de preparo para esse compósito de interface covalente ou os parâmetros de síntese adotados não foram efetivos para obter melhoras na condutividade elétrica do polímero.

5.4. Modificação estrutural x propriedades ópticas e elétricas do polímero P3HT

Como citado, a modificação estrutural adotada nesse estudo é uma proposta para compatibilizar quimicamente a celulose nanocristalina com politiofenos, visto que esse biopolímero tem sido empregado como um substrato para aumentar o alinhamento das cadeias dessa classe de polímeros condutores. Uma vez que, as diferentes estratégias de preparo de compósitos contendo derivados de celulose citados na literatura dificultaram a comparação dos resultados obtidos, preparou-se o compósito P3HT-CNC10, com os nanocristais não esterificados no teor de 10% m/m por mistura física da dispersão do mesmo

com a solução do polímero conjugado, para comparar a influência da modificação química da superfície desse CNC nas propriedades ópticas, eletroquímicas e elétricas do P3HT .

5.4.1. Espectroscopia da Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção no UV-Vis dos compósitos CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10 estão apresentados na Figura 5.21. Os respectivos valores dos comprimentos de onda para a máxima absorção e as energias de transição eletrônica desses materiais estão reportados na Tabela 5.15.

As transições eletrônicas π - π^* para o grupo comparativo com teores de 10% m/m de CNCA3TA e CNC do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10 foram observadas em 455nm, 494 nm, 490 nm e 485 nm, respectivamente. Os compósitos contendo nanocristais modificados, independente do método de preparo, apresentam menores valores de energia de transição eletrônica, que o compósito P3HT-CNC10, o que sugere uma maior planaridade das cadeias de P3HT nesses materiais, a qual pode ser atribuída a uma maior interação química entre o polímero conjugado e CNC esterificado.

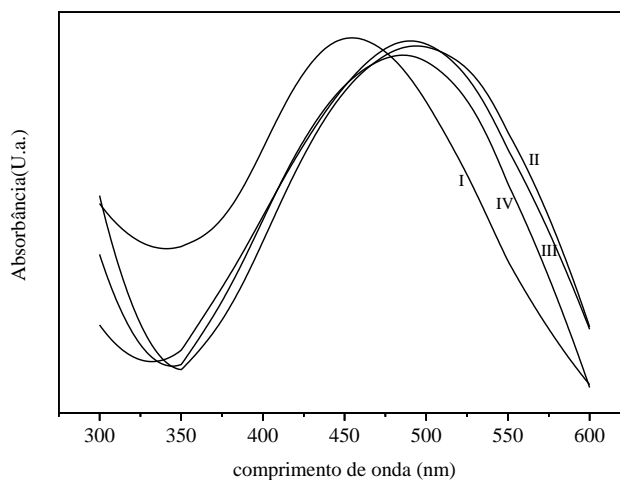


Figura 5.21: Espectro de UV-Vis do polímero I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT, III- P3HT-CNCA3TA10 e IV- P3HT-CNC10.

Tabela 5.15: Propriedades ópticas do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10.

Materiais	λ_{\max}	E_g
P3HT	455 nm	2,73 eV
CNCA3TA10-g-P3HT	494 nm	2,51 eV
P3HT-CNCA3TA10	490 nm	2,53 eV
P3HT-CNC10	485 nm	2,55 eV

5.4.2. Caracterização eletroquímica

Os perfis eletroquímicos do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10 obtidos à 20 mVs^{-1} estão apresentados na Figura 5.22, e os dados eletroquímicos reportados na Tabela 5.16.

Os compósitos CNCA3TA10-g-P3HT e P3HT-CNCA3TA10 apresentam redução do potencial de pico anódico e energia de *band gap*, destacando-se entre estes o compósito contendo interface covalente entre o polímero conjugado e o CNC esterificado, Tabela 5.17, corroborando com os resultados obtidos por UV-Vis e evidenciando que além de maior planaridade, as cadeias de P3HT nesse compósito podem ter maior comprimento de conjugação.

O compósito P3HT-CNC10 apresentou maiores valores de E_{pa} , e E_{gap} , sugerindo uma contribuição da esterificação do CNC para o alinhamento das cadeias de P3HT, o que pode ser relacionado com a melhor compatibilidade química com a matriz polimérica, a qual é notado pelo aumento da extensão da conjugação do polímero.

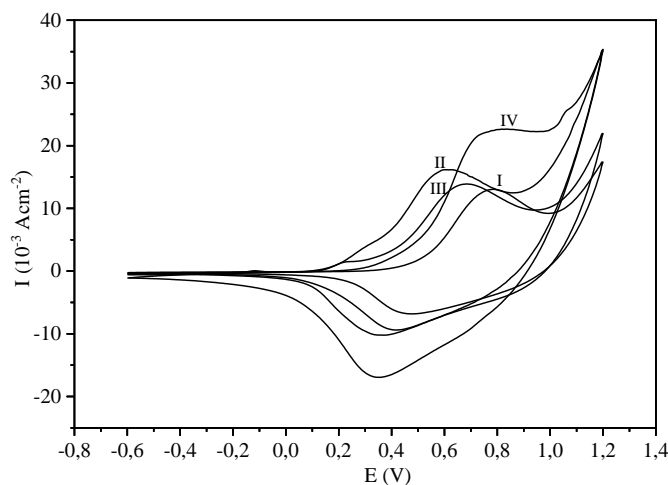


Figura 5.22: Voltamogramas cíclicos dos filmes do I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT, III- P3HT-CNCA3TA10 e IV- P3HT-CNC10 obtidos a 20 mV.s^{-1} , em solução $\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 5.16: Dados eletroquímicos do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10, obtidos a 20 mV.s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4 / \text{ACN}$.

Polímeros	E_{pa1}/V	E_{pa2}/V	E_{pc}/V	E°/V
P3HT	0,785	--	0,476	0,631
CNCA3TA10-g-P3HT	0,611	0,360	0,486	0,611
P3HT- CNCA3TA10	0,682	0,237	0,417	0,550
P3HT- CNC10	0,829	--	0,349	0,589

Tabela 5.17: Valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{gap} do P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10.

Polímeros	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
P3HT	-5,19	-4,89	0,30
CNCA3TA10-g-P3HT	-5,01	-4,76	0,25
P3HT-CNCA3TA10	-5,08	-4,82	0,26
P3HT-CNC10	-5,23	-4,75	0,48

5.4.3. Caracterização elétrica

As curvas de densidade de corrente (J) *versus* tensão (V) do polímero P3HT e dos compósitos CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10 estão representados na Figura 5.23. As condutividades elétricas estimadas a partir das tensões 50V, 100V, 150V e 200V estão citadas na Tabela 5.18.

Observa-se, que o compósito P3HT-CNCA3TA10 apresentou maior densidade de corrente e, conseqüentemente maior valor estimado de condutividade elétrica, esse resultado é compatível com as análises de UV-Vis e VC, pois houve melhorias nas propriedades estruturais, não tanto quanto o CNCA3TA10-g-P3HT que se destacou com cadeias poliméricas mais conjugadas e planares.

Dessa forma, esse resultado torna a modificação química da superfície do CNC vantajosa, uma vez que, proporciona além do aumento na extensão da conjugação e da planaridade da cadeia polimérica, um ganho efetivo no desempenho elétrico do material, além disso, o método de obtenção do compósito por meio da mistura física da dispersão de CNC com a solução do polímero conjugado, foi mais efetiva para o ganho nas propriedades elétricas e ópticas do P3HT.

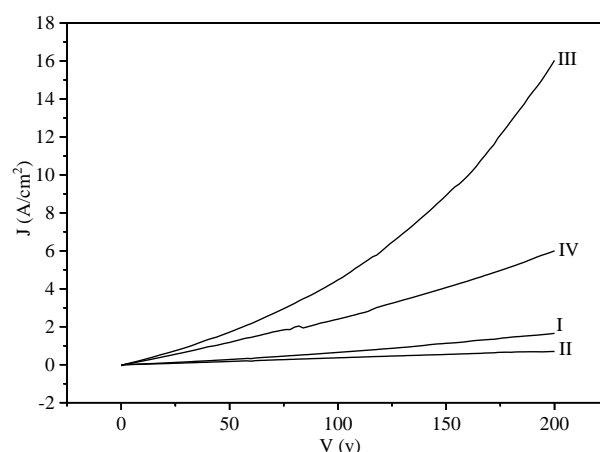


Figura 5.23: Curvas J vs V para os filmes de: I- P3HT, II- CNCA3TA10-g-P3HT e III- P3HT-CNCA3TA10 e IV- P3HT-CNC10.

Tabela 5.18: Valores de condutividade elétrica obtidas para o P3HT, CNCA3TA10-g-P3HT, P3HT-CNCA3TA10 e P3HT-CNC10.

Materiais	Condutividade Elétrica (mS/cm)			
	50 V	100 V	150 V	200 V
P3HT	$0,20 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,04$
CNCA3TA10-g-P3HT	$2,27 \pm 1,43$	$0,12 \pm 0,11$	$0,18 \pm 0,16$	$0,12 \pm 0,10$
P3HT-CNCA3TA10	$1,17 \pm 0,07$	$1,52 \pm 0,13$	$2,02 \pm 0,35$	$2,73 \pm 0,77$
P3HT-CNC10	$1,01 \pm 0,31$	$1,03 \pm 0,43$	$1,16 \pm 0,40$	$1,29 \pm 0,42$

5.4.4. Conclusão parcial da modificação estrutural x propriedades ópticas e elétricas do P3HT

Os menores valores de energia de *band gap* dos compósitos obtidos com o nanocristal de celulose modificado sugerem uma contribuição do aumento da compatibilidade química do biopolímero esterificado com o P3HT, os quais podem ter alcançado uma maior dispersão na matriz polimérica em relação ao CNC não modificado e, dessa forma ter melhor eficiência como substrato para aumentar o ordenamento das cadeias poliméricas de P3HT. Além disso, o uso de agentes de acoplamento para compatibilizar quimicamente as fases dos compósitos pode ter contribuído com o aumento da mobilidade dos portadores de cargas, tornando esses materiais eletricamente mais condutores.

6. CONCLUSÕES

Os parâmetros empregados no presente estudo para a extração de CNC a partir de polpa branqueada de Eucalipto, via hidrólise ácida, resultaram em uma dispersão com 55% m/m de nanocristais e razão aspecto igual a 10 (± 1).

A metodologia empregada para a modificação da superfície desses nanocristais com o ácido 3-tiofeno acético promoveu a esterificação de 1,1 hidroxila por anel de glicose da unidade celobiose, segundo o grau de substituição estimado por análise elementar. O sucesso da síntese foi confirmado a partir da presença da banda de absorção de C=O de grupo éster no espectro FTIR e dos seus deslocamentos químicos referentes aos carbonos de C=O e C-O no espectro de ^{13}C RMN.

Embora o uso de CNC esterificado tenha promovido perda de estabilidade do polímero P3HT, os compósitos do tipo 2 apresentaram estabilidade térmica consideravelmente superior as dos compósitos preparados pela mistura física da dispersão de CNC esterificado e solução do polímero conjugado (compósitos do tipo 1), sugerindo o enxerto das cadeias de P3HT a partir dos anéis de tiofenos livres do CNCA3TA e assim a formação da interface covalente para os mesmos.

Os menores valores de energia de *band gap* do P3HT em função da presença do CNCA3TA nos compósitos do tipo 1 sugerem uma influência do método de preparo dos compósitos no alinhamento e ordenamento molecular das cadeias do polímero condutor, o que pode ser relacionado com a melhor dispersão do CNC esterificado na matriz polimérica, somada a não variação de propriedades do P3HT. Esses compósitos também apresentaram maiores valores de condutividade elétrica, com destaque para o compósito elaborado com o teor de 30% m/m de CNCA3TA (P3HT-CNCA3TA30) que apresentou valor de condutividade elétrica cerca de 130 vezes maior que a condutividade do P3HT à 200V.

A influência da modificação química da celulose nanocristalina no alinhamento das cadeias do polímero P3HT é melhor evidenciada quando as propriedades ópticas e eletroquímicas dos compósitos preparados com o teor de 10% m/m de CNCA3TA e CNC são comparadas. Os compósitos elaborados com CNCA3TA, independente do tipo de interface apresentam menores valores de E_{gap} .

A variação da condutividade elétrica dos materiais preparados com o teor de 10% m/m de CNCA3TA e CNC também sugerem a influência do tipo de interface na propriedade dos materiais, onde observam-se melhores resultados para os compósitos obtidos pela mistura da dispersão de CNCA3TA e CNC com a solução de P3HT. Entretanto, os maiores

valores de condutividade elétrica do compósito P3HT-CNCA3TA10 para as tensões estudadas sugerem novamente que a compatibilidade química entre as fases do compósito também pode favorecer o transporte de carga no material.

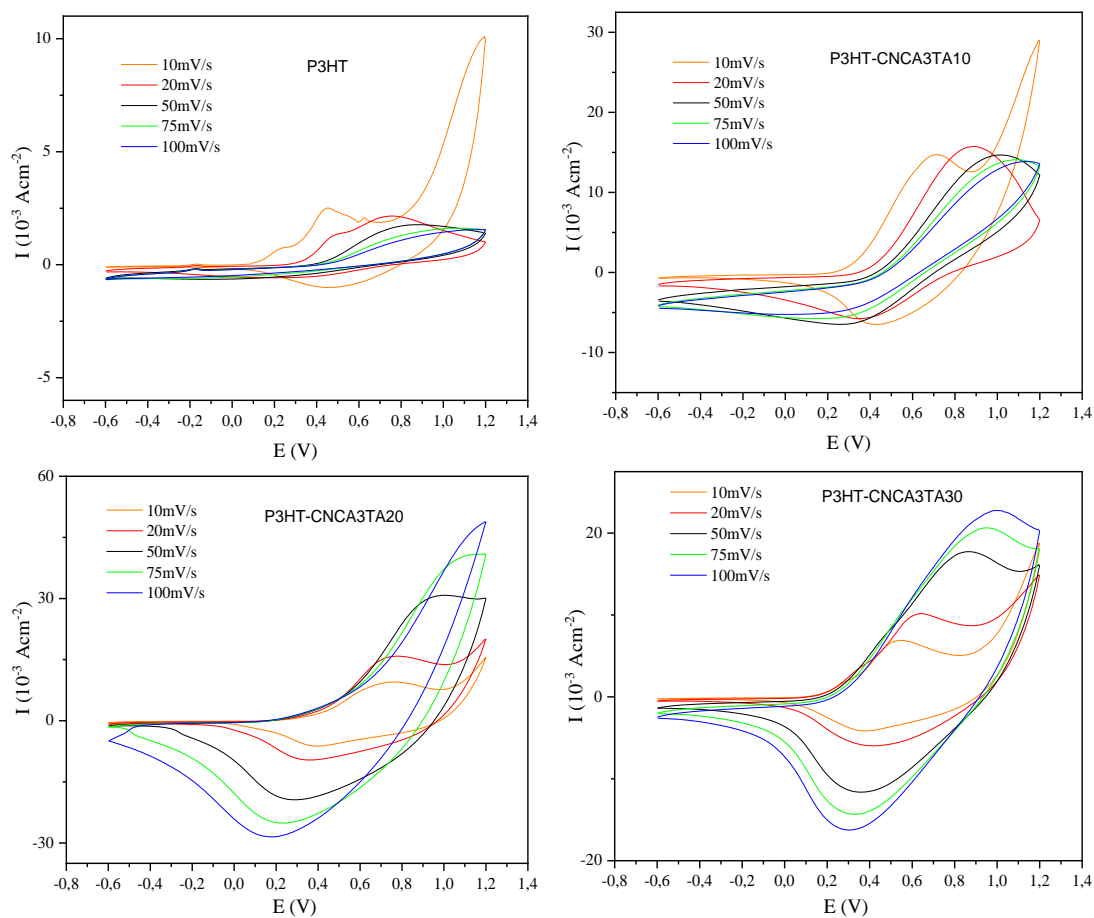
7. PESPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para a continuação deste trabalho é necessário: (i) determinar as massas molares do polímero conjugado puro e das cadeias enxertadas do polímero nas superfícies dos nanocristais esterificados e associá-las com as propriedades eletroquímicas e elétricas desses materiais; (ii) realizar medida de ^1H RMN de modo a determinar a formação de ligação covalente nos compósitos do tipo 2; (iii) otimizar síntese de obtenção desses compósitos a fim de se obter materiais com maior rendimento; (iv) realizar a caracterização morfológica do CNC e compósitos. A avaliação do efeito da modificação superficial na resistência mecânica dos compósitos bem como a influência da razão aspecto do CNC no alinhamento das cadeias do polímero conjugado também são parâmetros que podem ser explorados no tema em estudo.

APÊNDICE A

A.1. Estudo de velocidade dos compósitos do tipo 1 e 2

Os perfis eletroquímicos obtidos em diferentes velocidades de varredura, para os compósitos de interface não covalente e covalente, estão apresentados na Figura A1 e A3, respectivamente, os mesmos exibiram um perfil de dependência dos picos de potenciais anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura, indicando um comportamento eletroquímico quase-reversível, além disso, as curvas dos picos anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura não apresentaram uma tendência linear além de não apresentar inclinação da reta positiva, como o esperado (Figura A2 e A4), o que indica que o polímero estava se soltando da superfície do eletrodo, o que também é esperado para alguns materiais poliméricos. (ALVES, 2009; NAYAK *et al.*, 2012; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2006).



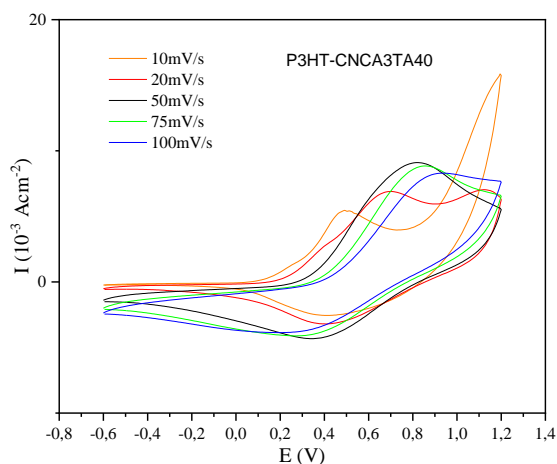


Figura A1: Voltamogramas cíclicos dos compostos de interface não covalente obtidos em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$. Et = CV, Ec = Pt nas velocidade de 10, 20, 50, 75 e 100 mV/s.

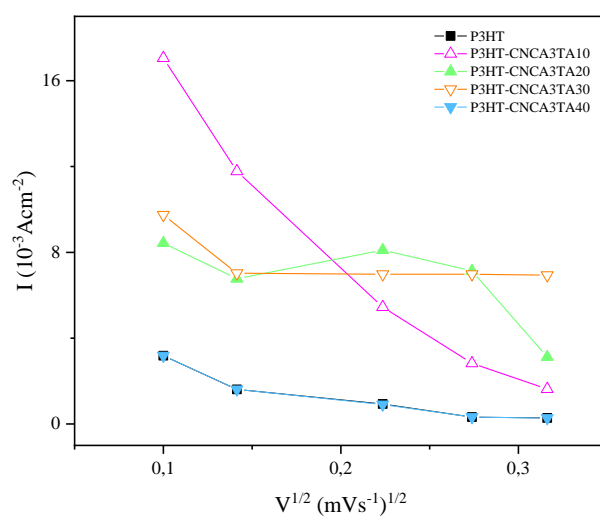


Figura A2: Curvas de linearização I_{pa} vs $V^{1/2}$ de P3HT e dos compostos P3HT-CNCA3TA10, P3HT-CNCA3TA20, P3HT-CNCA3TA30 e P3HT-CNCA3TA40.

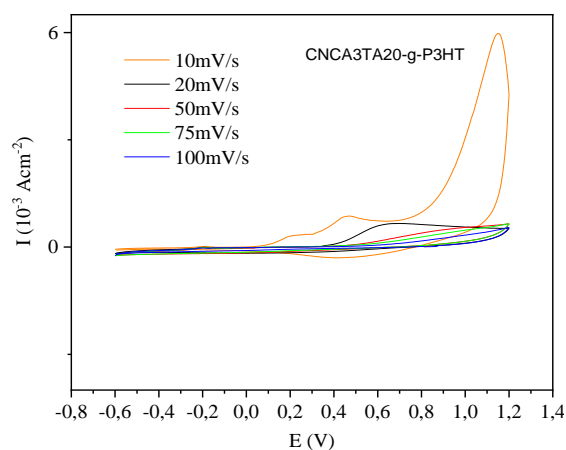
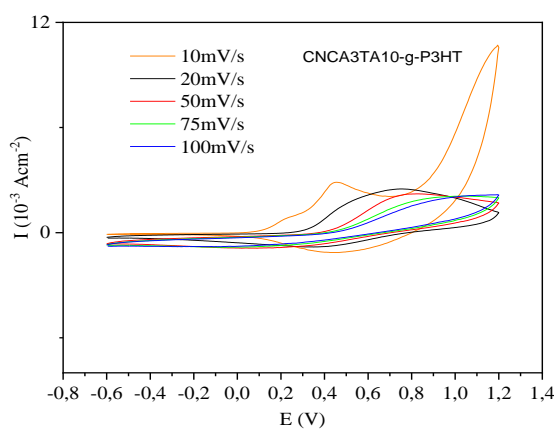


Figura A3: Voltamogramas cíclicos de polímeros obtidos em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$. Et = CV, Ec = Pt.

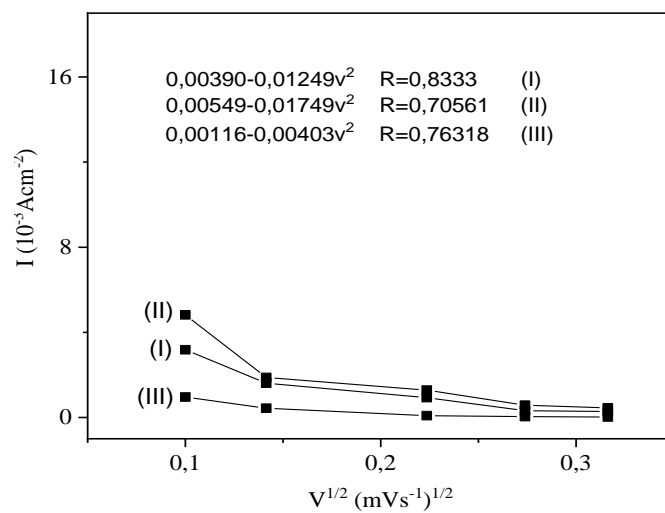


Figura A4: Curvas de linearização I_{pa} vs $V^{1/2}$ de (I)-P3HT, (II)- CNCA3TA10-g-P3HT e (III)- CNCA3TA20-g-P3HT.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M. Estudo Físico-Qímico e Eletroquímico de Polímeros e Copolímeros Derivados do Tiofeno Beta-substituído. *Tese*, p. 117, 2009.
- ALVES, M. *et al.* Oligómeros e polímeros derivados do tiofeno: Síntese e aplicações. *Química Nova*, v. 33, n. 10, p. 2165–2175, 2010.
- ANDERSSON, M. R. *et al.* conductors. p. 1933–1940, 1999.
- ARABAHMADI, V.; GHORBANI, M. Surface modified polythiophene nanocomposite using HPC and DBSNa for heavy metal ion removal. *Water Science and Technology*, v. 75, n. 12, p. 2765–2776, 2017.
- ARAKI, K.; TAKASAWA, R.; YOSHIKAWA, I. Design, fabrication, and properties of macroscale supramolecular fibers consisted of fully hydrogen-bonded pseudo-polymer chains. *Chemical Communications*, v. 2, n. 18, p. 1826–1827, 2001.
- BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>>.
- BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. <Cr900129a.Pdf>. p. 268–320, 2010.
- BINIEK, L. *et al.* High-Temperature Rubbing: A Versatile Method to Align π - Conjugated Polymers without Alignment Substrate. 2014.
- BLANCO, A. *et al.* *Nanocellulose for Industrial Use*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00005-5>>.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications. v. 44, n. s2, p. 11–23, 1993.
- CALLISTER, W. *Ciência e Engenharia de Materiais 8ª Ed Verificação Conceitos*. [S.l.: s.n.], 2007.
- CRISTIANO, R. *et al.* SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DO NITROAZOBENZENO: UMA PROPOSTA DE SÍNTESE MULTI-ETAPAS APLICADA ÀS AULAS DE QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 181–185, 2014.
- DE OLIVEIRA, J. *et al.* Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 124, p. 175–184, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.205>>.
- DE SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 7, p. 771–787, 2004.
- DUFRESNE, A. 3 Preparation of cellulose nanocrystals. *Nanocellulose*, 2012.
- DUMITRIU, S. *Polysaccharides - Structural Diversity and Functional Versatility*. 1º ed ed. [S.l.: s.n.], 1998.
- ELGRISHI, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.
- FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. *Química nova na escola*, v. 11, p. 13–18, 2000.
- FERREIRA, L. D. L. *ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DE POLITIOFENOS*

SUBSTITUÍDOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS. .
Dissertação de mestrado UFMG, Belo Horizonte: [s.n.], 2015

FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>>.

FORD, E. N. J. *et al.* X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. p. 10–20, 2010.

FORTUNATI, E. *et al.* Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: an overview. *European Polymer Journal*, v. 80, p. 295–316, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.013>>.

GARNIER, F. *et al.* First evidence of crystalline structure in conducting polythiophene. *Journal of Materials Science*, v. 20, n. 8, p. 2687–2694, 1985.

GICQUEL, E. *et al.* Adsorption versus grafting of poly(N-Isopropylacrylamide) in aqueous conditions on the surface of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 210, p. 100–109, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.022>>.

GONÇALVES, V. C. Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores. *Universidade de São Paulo (USP)*, 2010.

GONG, J.; MO, L.; LI, J. A comparative study on the preparation and characterization of cellulose nanocrystals with various polymorphs. *Carbohydrate Polymers*, v. 195, n. November 2017, p. 18–28, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.039>>.

GUO, Y. *et al.* Multiple bimetallic (Al-La or Fe-La) hydroxides embedded in cellulose/graphene hybrids for uptake of fluoride with phosphate surroundings. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.027>>.

HAAFIZ, M. K. M. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 103, n. 1, p. 119–125, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.055>>.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HAI, T. A. P.; SUGIMOTO, R. Surface functionalization of cellulose with poly(3-hexylthiophene) via novel oxidative polymerization. *Carbohydrate Polymers*, v. 179, n. August 2017, p. 221–227, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.067>>.

HAN, J. *et al.* Nanocellulose-templated assembly of polyaniline in natural rubber-based hybrid elastomers toward flexible electronic conductors. *Industrial Crops and Products*, v. 128, n. June 2018, p. 94–107, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.004>>.

HASSNER, A.; ALEXANIAN, V. DIRECT ROOM TEMPERATURE ESTERIFICATION OF CARBOXYLIC ACIDS. *New York*, n. 46, p. 0–3, 1978.

HE, J. *et al.* The effects of different side groups on the properties of polythiophene. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 44, n. 9, p. 989–993, 2007.

HENRIQUE, M. A. *et al.* Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose

nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 128–140, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.048>>.

HUNTLEY, C. J.; CREWS, K. D.; CURRY, M. L. Chemical functionalization and characterization of cellulose extracted from wheat straw using acid hydrolysis methodologies. *International Journal of Polymer Science*, v. 2015, 2015.

IMANISHI, M. *et al.* Uniaxial orientation of P3HT film prepared by soft friction transfer method. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2017.

ISENMANN, A. F. *PRINCÍPIOS DA SÍNTESE ORGÂNICA*. 2a edição ed. Timóteo, MG: [s.n.], 2018.

JIANHUI, H. *et al.* Synthesis and Absorption Spectra of Poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with Conjugated Side Chains. *Macromolecules*, v. 39, p. 594–603, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma051883n>>.

KAWASHIMA, H. *et al.* Fabrication of conductive paper coated with PEDOT: Preparation and characterization. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 9, n. 4, p. 467–474, 2012.

KEDZIOR, S. A. *et al.* Recent advances and an industrial perspective of cellulose nanocrystal functionalization through polymer grafting. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, n. August, p. 0–1, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.11.005>>.

KEPSKA, K. *et al.* Spectroelectrochemistry of poly(3-hexylthiophenes) in solution. *Chemical Papers*, v. 72, n. 1, p. 251–259, 2018.

KHAN, S. *et al.* Bacterial cellulose-poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) composites for optoelectronic applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 127, p. 86–93, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.055>>.

LE, T.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. 2017.

LEE, C.-S.; HYUN, Y.; CHOI, J.-Y. *Synthesis and Electrochemical Performance of Transition Metal-Coated Carbon Nanofibers on Ni Foam as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128132487000079>>.

LEE, K. *et al.* On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, v. 105, p. 15–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.032>>.

LI, F.; ALBERY, W. J. Electrochemical polymerization of poly(thiophene-3-ethyl acetate) — a new candidate for a rechargeable battery cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 302, n. 1–2, p. 279–284, mar. 1991. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002207289185048T>>. Acesso em: 11 maio 2017.

LIESA, F. *et al.* Application of electrochemically produced and oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: Influence of the doping level. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n. 2, p. 1592–1599, 2006.

LIMA, P. H. C. *et al.* Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas : Uma

Revisão. v. 1, p. 1–17, 2018.

LUO, J. *et al.* Cellulose nanocrystals effect on the stabilization of polyacrylonitrile composite films. *Carbon*, v. 134, p. 92–102, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.078>>.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, v. 125, n. 1, p. 11–22, 2002.

MAHAKUL, P. C. *et al.* Structural investigation of the enhanced electrical, optical and electrochemical properties of MWCNT incorporated Poly [3-hexylthiophene-2,5-diyl] composites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 199, p. 477–484, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.030>>.

MAIA, D. J.; PAOLI, M.-A. DE; ALVES, O. L. SÍNTESE DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES SÓLIDAS HOSPEDEIRAS. *Química Nova*, 1999.

MARTINS, D. F. *et al.* The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombac , a (*Panicum maximum*). *Industrial Crops & Products*, v. 65, p. 496–505, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.035>>.

MCCULLOUGH, B. R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials*, v. 10, n. 2, p. 93–116, 1998. Disponível em: <[http://doi.wiley.com/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2%3C93::AID-ADMA93%3E3.0.CO;2-F](http://doi.wiley.com/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2%3C93::AID-ADMA93%3E3.0.CO;2-F)>.

MCMURRY, J. *Química Orgânica*. CENGAGE Le ed. [S.l: s.n.], 2008.

MESQUITA, P. DE; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan. p. 473–480, 2010.

MICHAELSON, L. *Advances in conducting polymers research*. New York: ed. [S.l: s.n.], 2015.

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

NAYAK, N. *et al.* Effect of Matrix on the Ballistic Impact of Aramid Fabric Composite Laminates by Armor Piercing Projectiles. *Polymers and Polymer Composites*, v. 33, p. 443–450, 2012.

NENG, W.; ENYONG, D.; RONGSHI, C. *Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups*. . [S.l: s.n.]. , 2007

OCAMPO, C. *et al.* Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. *Progress in Organic Coatings*, v. 53, n. 3, p. 217–224, 2005.

OLIVEIRA, M. DE. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS MÁRCIA DE OLIVEIRA TAIPINA NANOCRISTAIS DE CELULOSE: OBTENÇÃO , CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE . 2012.

PANG, Y. *et al.* Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkylthiophene)s via a room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 20, p. 6172–6177, 2007.

PATHIRANAGE, T. M. S. K. *et al.* Role of polythiophenes as electroactive materials. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 55, n. 20, p. 3327–3346, 2017.

PETERSON, J. J. *et al.* Surface-Grafted conjugated polymers for hybrid cellulose

materials. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 49, n. 14, p. 3004–3013, 2011.

POULIN, S. *et al.* The crystal structure of poly(trimethylene terephthalate) by X-ray and electron diffraction. *Polymer*, v. 20, n. 4, p. 419–426, 1979.

RAMÍREZ-GÓMEZ, M. A. *et al.* Physicochemical and Luminescent Properties of Copolymers Composed of Three Monomers: Polythiophenes Based on 3-Hexylthiophene and 3,4-Ethylenedioxythiophene. *International Journal of Polymer Science*, v. 2017, 2017.

RANBY, G. THE COLLOIDAL PROPERTIES. v. IV, n. 111, 1951.

REICHMANIS, E. *et al.* Enhanced Alignment of Water-Soluble Polythiophene Using Cellulose Nanocrystals as a Liquid Crystal Template. *Biomacromolecules*, v. 18, n. 5, p. 1556–1562, 2017.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. p. 1671–1677, 2004.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 92, n. 4, p. 711–738, 1992.

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

SAKAKIBARA, K.; ROSENAU, T. Polythiophene-cellulose composites: Synthesis, optical properties and homogeneous oxidative co-polymerization. *Holzforschung*, v. 66, n. 1, p. 9–19, 2012.

SAYIN, M. *et al.* Highly Efficient Adsorption of Rh(III) from Chloride Containing Solutions by Triazine Polyamine Polymer. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n. 3, 2017.

SEGAL, L. *et al.* opportunity for new developments in all phases of textile manufacturing. ' Literature Cited An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Apparel Manufacturing*, v. 43, p. 15, 1952. Disponível em: <https://journals-scholarsportal-info.proxy.lib.uwaterloo.ca/pdf/00405175/v29i0010/786_aemfetncutxd.xml>.

SHIT, A.; CHAL, P.; NANDI, A. K. Copolymers of poly(3-thiopheneacetic acid) with poly(3-hexylthiophene) as hole-transporting material for interfacially engineered perovskite solar cell by modulating band positions for higher efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 23, p. 15890–15900, 2018.

SILVA, MERCÊS COELHO DA. Contribuição do Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose. (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em Ciências–Química)–Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte). 2008.

SILVA, R. *et al.* Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. *Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-68149120234&partnerID=40&md5=fe27a47b2a89a991957db6e4c8e126f8>>.

SILVÉRIO, H. A. EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA A PARTIR DE SABUGO DE MILHÃO, E SUA APLICAÇÃO COMO AGENTE DE REFORÇO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

UTILIZANDO POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) COMO MATRIZ. 2013.

SILVERSTEIN, R.; BASSLER, C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 6, n. 6, p. 826–827, 2005.

SKOTHEIM, T.; REYNOLDS, J. *CONJUGATED POLYMERS THEORY, SYNTHESIS, PROPERTIES, AND CHARACTERIZATION*. [S.l: s.n.], 2006.

TEIXEIRA, E. DE M. *et al.* Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.08.009>>.

VOGEL, A. I. *VOGEL'S TEXTBOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY*. 5th. ed. H ed. [S.l: s.n.], 1989.

WITTMANN, J. C.; SMITH, P. *Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials*. [S.l: s.n.], 1991.

WOHLHAUSER, S. *et al.* Grafting Polymers from Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications. *Macromolecules*, v. 51, n. 16, p. 6157–6189, 2018.

XING, L. *et al.* Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I. *Carbohydrate Polymers*, v. 192, p. 184–192, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.042>>.

YAO, Y.; DONG, H.; HU, W. Ordering of conjugated polymer molecules: Recent advances and perspectives. *Polymer Chemistry*, v. 4, n. 20, p. 5197–5205, 2013.

ZHOU, H.; JIANG, S.; YAN, S. Epitaxial Crystallization of Poly (3-hexylthiophene) on a Highly Oriented Polyethylene Thin Film from Solution. p. 13449–13454, 2011.

ZOTTI, G. *et al.* Potential-Driven Conductivity of Polypyrroles, Poly-N-Alkylpyrroles, and Polythiophenes: Role of the Pyrrole NH Moiety in the Doping-Charge Dependence of Conductivity. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 24, p. 4642–4650, 2003.