

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÍNTESE INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ
CELULÓSICA E POLÍMEROS CONDUTORES

BIANCA DE ANDRADE FEITOSA

MANAUS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

BIANCA DE ANDRADE FEITOSA

SÍNTESE INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ
CELULÓSICA E POLÍMEROS CONDUTORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, sob a orientação do prof.º Drº Edgar A. Sanches como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

MANAUS

2019

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F311s Feitosa, Bianca de Andrade
Síntese de nanocompósito de matriz celulósica e polímeros
condutores / Bianca de Andrade Feitosa. 2019
70 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

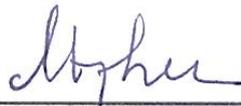
1. compósito. 2. polímero condutor. 3. nanofibrilas de celulose. 4.
caracterização estrutural. I. Sanches, Edgar Aparecido II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

BIANCA DE ANDRADE FEITOSA

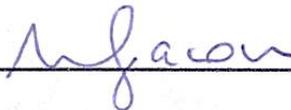
SÍNTESE INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ
CELULÓSICA E POLÍMEROS CONDUTORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, sob a orientação do prof.º Drº Edgar A. Sanches como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

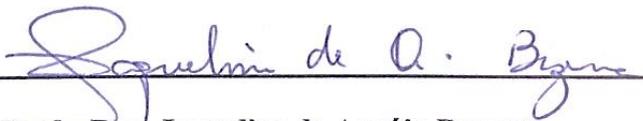
Aprovado em 11 de Fevereiro de 2019



Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Profa. Dra. Virginia Mansanares Giacon
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Profa. Dra. Jaqueline de Araújo Bezerra
Instituto Federal do Amazonas - IFAM (Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches**, pelos ensinamentos e liberdade durante essa pesquisa, pela amizade e principalmente pelos valiosos conselhos além de acreditar na minha capacidade

À **Universidade Federal do Amazonas – UFAM** e a todos os funcionários da instituição pela atenção e dedicação para conclusão deste trabalho;

Ao **Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM** pela oportunidade concedida;

Ao **Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL** pela estrutura oferecida e pelo ambiente que se tornou minha casa nesse período;

Ao técnico do Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL, **Matheus Biondo**, pelo acompanhamento técnico durante as sínteses e técnicas de caracterização;

Aos amigos e colegas de trabalho, **Jéssica Montenegro, Laiane Souza, Josiana Moreira Mar, Larissa Medeiros, Maxvaldo Rebelo, Sidney Gomes, Suzan Xavier, Adriano Carolino e Ítalo Serrão**, não só pelo apoio e momentos de descontração, mas principalmente pela força nos momentos difíceis;

Ao meu pais, **Francivaldo Linhares Feitosa** e **Luclean Fernandes de Andrade**, e minha irmã, **Brenda De Andrade Feitosa**, por não me deixarem desamparada nos momentos complicados e acreditarem em mim quando eu mesma duvidava;

Aos meus amigos, **Janaína Cordeiro, Viviane Magalhães, Orivan Pereira, Johnes Fernandes, Paulo Brito, Brenda Ananda**, pela amizade oferecida.

A **FAPEAM**, pelo amparo financeiro.

A **Deus** por me colocar nesse caminho e mostrar que a chave é acreditar em si mesmo.

RESUMO

O objetivo do presente estudo é realizar a síntese e caracterização de nanocompósitos de matriz celulósica associada aos polímeros condutores poli(*o*-metoxianilina) (POMA) e poli(*o*-etoxianilina) (POEA) por síntese interfacial, assim como caracterizar os materiais obtidos. A celulose foi obtida a partir do caule da planta *Peperomia pellucida* que foi submetido aos tratamentos químicos de limpeza alcoólica, mercerização e branqueamento. Os polímeros condutores foram sintetizados por rota química interfacial, utilizando o HCl como ácido dopante na concentração de 1M. A caracterização estrutural dos materiais foi realizada através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), seguida da estimativa do percentual de cristalinidade pelo Método de Deconvolução dos Picos e Refinamento Estrutural pelo Método de *Le Bail*, o comportamento térmico foi estudado através da Análise Termogravimétrica (TG/dTG) e as morfologias características por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados da presente pesquisa indicam que a celulose obtida na forma de nanofibrilas apresentou-se termicamente mais estável que a fibra de origem, sendo sua estrutura identificada como pertencente ao polimorfo do tipo I α . Já os polímeros condutores exibiram algumas alterações estruturais relacionadas ao tamanho do grupamento lateral, onde a POEA apresentou célula unitária maior que a POMA, além de ambos os polímeros apresentaram morfologias características de polímeros condutores. Os compósitos POMA/celulose e POEA/celulose apresentaram mudanças estruturais observando-se uma redução da célula unitária da fase referente ao polímero condutor e um aumento na fase referente a celulose quando comparadas as dos polímeros puros, assim como aumento no tamanho do cristalito de ambas as fases que podem ser resultado de uma interação entre elas. Isso promoveu um aumento do percentual de cristalinidade dos compósitos. Apesar dos polímeros condutores agirem como retardante de perda de massa nos compósitos, estes apresentaram-se termicamente menos estáveis que a celulose pura. Verificou-se um crescimento preferencial dos polímeros condutores na superfície das fibrilas de celulose através dos MEVs. Através desses resultados conseguiu-se avaliar as mudanças estruturais relacionadas a síntese dos polímeros condutores POMA e POEA como reforço em compósito de matriz celulósica, assim como sua influência no comportamento térmico e morfologia do compósito.

Palavras-chave: compósito, polímero condutor, nanofibrilas de celulose.

ABSTRACT

The objective of the present study is to perform the synthesis and characterization of cellulose matrix nanocomposites associated polymers (*o*-methoxyaniline) and poly (*o*-ethoxyaniline) by interfacial synthesis, as well as to characterize the materials obtained. Cellulose was obtained from the stem of the *Peperomia pellucida* plant that was submitted to chemical treatments such as alcoholic cleaning, mercerization and bleaching. The conductive polymers were synthesized by interfacial chemical route, using HCl as doping acid in concentrations of 1M. The structural characterization of the materials was performed using the X-Ray Diffraction (XRD) techniques, followed by the estimation of crystallinity by Peak Deconvolution Method and Structural Refinement by Le Bail Method. The thermal behavior was studied through the Thermogravimetric Analysis (TG/dTG), and the characteristic morphologies by Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of the present research indicate that the cellulose obtained in the form of nanofibrils was thermally more stable than the original fiber, and its structure was identified as belonging to the type I α polymorph. The conductive polymers exhibited some structural changes related to the size of the lateral grouping, such as POEA that presented unit cell higher than POMA. Both conducting polymers presented characteristic morphologies of conductive polymers. POMA/cellulose and POEA/cellulose composites presented structural changes, like a reduction in the unit cell of the conducting polymer and an increase in that related to cellulose phase when compared to the neat polymers. The growth in the crystallite size of both the phases might be result of chemicals interactions between the phases, this produced an higher crystallinity in the composite. Although the conductive polymers act as a retarder of mass loss in the composites, they are thermally less stable than pure cellulose. A preferential growth of the conductive polymers on cellulose surface fibrils was observed through the MEVs. These results shows the structural changes related to the synthesis of conductive polymers POMA and POEA as reinforcement in the composite of cellulosic matrix, as well as their influence on the thermal behavior and morphology of the composite.

Key-words: composite, conductive polymer, cellulose nanofibrils.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura de alguns dos PIC's. | 15 |
| Figura 2 - Comparação entre os valores de condutividade de diversos materiais. | 16 |
| Figura 3 - Estrutura química geral da PANI..... | 17 |
| Figura 4 - Representação esquemática da PANI – Sal de Esmeraldina. | 18 |
| Figura 5 - Monômero e estruturas de Base e Sal de Esmeraldina para a POMA..... | 19 |
| Figura 6 - Monômeros e estruturas de Base e Sal de Esmeraldina para a POEA. | 20 |
| Figura 7 - Unidade estrutural da celulose..... | 21 |
| Figura 8 - Estrutura das microfibrilas que constituem a parede celular. | 22 |
| Figura 9 – (a) <i>Peperomia pellucida</i> (b) caules triturados..... | 27 |
| Figura 10 - Esquema da Síntese Interfacial dos Polímeros Condutores e Compósitos. | 28 |
| Figura 11 - Padrão de DRX para celulose extraída | 31 |
| Figura 12 – Padrões de DRX para (a) POMA (azul), celulose (preto) e respectivo compósito (vermelho) e (b) POEA, celulose (preto) e respectivo compósito (vermelho)..... | 32 |
| Figura 13 - Ajuste entre as curvas observada (y_{obs}) para a celulose e a calculada (y_{cal}) e para o polimorfo (a) tipo I α e (b) tipo I β | 35 |
| Figura 14 - Visualização dos cristalitos para celulose tipo I α nas direções (a) [100] (b) [010] e (c) [001]...... | 37 |
| Figura 15 - Ajuste entre as curvas observada (y_{obs}) e a calculada (y_{cal}) e para a (a) POMA e (b) POEA..... | 37 |
| Figura 16 - Ajuste entre as curvas observada (y_{obs}) e a calculada (y_{cal}) para a (a) POMA/celulose e (b) POEA/celulose. | 39 |
| Figura 17 - Comparação entre os cristalitos para POMA e compósito POMA/celulose nas direções [100], [010] e [001]...... | 43 |
| Figura 18 - Comparação entre os cristalitos para POEA e compósito POEA/celulose nas direções [100], [010] e [001]...... | 44 |
| Figura 19 - Deconvolução dos picos para o padrão de DRX da celulose | 45 |
| Figura 20 - Deconvolução dos picos para os padrões de DRX (a) POMA, (b) POMA/celulose, (c) POEA e (d) POEA/celulose. | 46 |
| Figura 21 - Curvas TG/dTG para a <i>Peperomia pellucida</i> e celulose extraída. | 47 |
| Figura 22 - Curvas TG/dTG para POMA e POMA/celulose. | 50 |
| Figura 23 - Curvas TG/dTG para POEA e POEA/celulose | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 24 - a) Fibras do caule da <i>Peperomia pellucida</i> antes do tratamento; b) Fibras obtidas após o tratamento..... | 55 |
| Figura 25 – MEV superfície do caule da <i>Peperomia pellucida</i> | 56 |
| Figura 26 - MEVs das fibras após o tratamento em diferentes aumentos a) 12KX; b) 75KX e c) 150KX | 57 |
| Figura 27 - MEVs da POMA em diferentes regiões (a) 10K X e (b) 10KX. | 58 |
| Figura 28 - MEVs POEA, aumentos de (a) 10K X e (b) 70K X. | 59 |
| Figura 29 - Comparativo das morfologias (a) fibras de celulose, (b) POMA, POMA/celulose aumento de (c) 4 K X, (d) 10 K X. | 60 |
| Figura 30 - Comparativo das morfologias (a) fibras de celulose, (b) POMA, POMA/celulose aumento de (c) 100 K X, (d) 100 K X..... | 61 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Posições angulares dos picos em função dos ângulos de Bragg para os padrões de DRX obtidos..... | 33 |
| Tabela 2- Parâmetros refinados para a celulose. | 36 |
| Tabela 3 - Principais planos de reflexão para os picos encontrados. | 36 |
| Tabela 4 - Parâmetros Refinados para POMA e POEA. | 38 |
| Tabela 5 - Parâmetros refinados para o compósito POMA/celulose..... | 40 |
| Tabela 6 - Parâmetros refinados para o compósito POEA/celulose..... | 41 |
| Tabela 7 - Temperaturas para os eventos térmicos referentes a fibra <i>in natura</i> e celulose..... | 48 |
| Tabela 8 - Temperaturas referentes aos eventos térmicos observados na POMA e POMA/Celulose | 51 |
| Tabela 9 - Temperaturas referentes aos eventos térmicos observados na POEA e POEA/Celulose..... | 54 |

LISTA DE ABREVIACÕES

cif - crystallographic information file

DRX – Difração de Raios X

dTG – Curva TG Derivada em Relação a Temperatura

HCl – Ácido Clorídrico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NANOPOL – Laboratório de Polímeros Nanoestruturados

PANI – Polianilina

PIC's – Polímeros Intrinsecamente Condutores

POEA – Poli(o-etoxianilina)

POEA/celulose – Compósito de POEA em matriz de celulose

POMA – Poli(o-metoxianilina)

POMA – Compósito de POMA em matriz de celuse

PPGCEM – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

TG – Análise Termogravimétrica/Perda de Massa em Relação a Temperatura

UFAM – Universidade Federal do Amazonas

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 14 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 14 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 15 |
| 3.1 | Polímeros condutores | 15 |
| 3.2 | Polianilina e seus derivados..... | 16 |
| 3.2.1 | Poli(<i>o</i> -metoxianilina) – POMA..... | 18 |
| 3.2.2 | Poli(<i>o</i> -etoxianilina) – POEA..... | 19 |
| 3.3 | Celulose | 20 |
| 3.3.1 | Polimorfos | 22 |
| 3.3.2 | Formas de obtenção | 23 |
| 3.3.3 | Nanocompósitos de PIC's/celulose..... | 24 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 26 |
| 4.1 | Reagentes..... | 26 |
| 4.2 | Obtenção da celulose | 26 |
| 4.2.1 | Coleta e preparo do material | 26 |
| 4.2.2 | Limpeza alcoólica | 27 |
| 4.2.3 | Polpação (Mercerização)..... | 27 |
| 4.2.4 | Branqueamento | 28 |
| 4.3 | Síntese Química Interfacial dos Polímeros Condutores e Compósitos. | 28 |
| 4.4 | Difração de Raio-X (DRX) | 29 |
| 4.5 | Estimativa do Percentual de Cristalinidade | 29 |
| 4.6 | Refinamento pelo método de <i>Le Bail</i> | 29 |
| 4.7 | Análise Termogravimétrica (TG/dTG)..... | 30 |
| 4.8 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 30 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 31 |
| 5.1 | Difração de Raios-X | 31 |
| 5.2 | Refinamento estrutural pelo método de <i>Le Bail</i> | 34 |
| 5.3 | Estimativa do Percentual de Cristalinidade | 45 |
| 5.4 | Análise Termogravimétrica | 47 |
| 5.5 | Análise Morfológica | 55 |
| 6 | CONCLUSÃO | 62 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 64 |

1 INTRODUÇÃO

Por muito tempo acreditou-se que os materiais poliméricos exibissem um comportamento isolante. A descoberta de características e metodologias que tornam alguns polímeros condutores representou o marco do desenvolvimento de uma nova classe de materiais (HEEGER, 2001). Esses materiais passaram então a ser sintetizados e utilizados na produção de dispositivos eletrônicos, supercapacitores, células solares, proteção anti-corrosão, entre outras aplicações.

Dentre estes polímeros, temos a Polianilina (PANI), que apresenta boa estabilidade em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, porém sua utilização é limitada por sua baixa solubilidade devido a rigidez apresentada pela cadeia da polianilina (MATTOSO, 1996). Uma alternativa é a utilização dos derivados da PANI, que devido a incorporação de grupos laterais modificam a conformação das cadeias poliméricas e a polaridade do polímero, aumentando sua solubilidade.

Por outro lado, a busca por materiais ambientalmente amigáveis tornou a celulose um dos polímeros naturais mais estudados visto que esta pode ser obtida a partir de uma variedade de fontes e isolada por diversas rotas, originando celulose de diferentes estruturas (JONOBI *et al.*, 2015). Visando atender as propriedades requeridas para determinadas aplicações, a celulose passou a ser utilizada na produção de materiais compósitos, dentre os quais está incluída sua utilização juntamente com os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's), na tentativa de incorporar as propriedades elétricas destes materiais à celulose, obtendo-se um material condutor e flexível (ZHENG *et al.*, 2017).

A partir do exposto, o presente estudo propõe realizar a síntese de nanocompósitos de matriz celulósica e polímeros condutores poli(o-metoxianilina) e poli(o-etoxianilina), ambos derivados da PANI, e avaliar as mudanças estruturais relacionadas as fases dos nanocompósitos obtidos em relação aos polímeros puros assim como suas caracterizações térmicas e morfológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar nanocompósitos celulose/POMA e celulose/POEA por síntese química interfacial utilizando o caule da planta *Peperomia pellucida* como fonte no processo de obtenção da celulose. Além de realizar sua caracterização estrutural, térmica, e morfológica da POMA, POEA e celulose em seu estado puro e dos compósitos produzidos.

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair a celulose presente no caule da planta *Peperomia pellucida* na forma de nanofibrilas através de tratamentos químicos;
- Realizar a síntese dos polímeros condutores poli(o-metoxianilina) e poli(o-etoxianilina) por via química interfacial utilizando o ácido clorídrico (HCl) como ácido dopante na concentração de 1 M;
- Realizar a síntese dos compósitos POMA/Celulose e POEA/Celulose por via química interfacial;
- Avaliar as mudanças estruturais nas fases constituintes dos compósitos em relação as apresentadas pelos constituintes no estado puro através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), seguida de refinamento pelo método de *Le Bail* através do programa computacional FULLPROF e estimar os percentuais de cristalinidade das amostras através do programa *Peak Fitting Module* utilizando os padrões de DRX
- Caracterizar o comportamento térmico do compósito através da Análise Termogravimétrica (TG/dTG) e correlacionar à sua estrutura as dos materiais puros, assim como as mudanças observadas em sua morfologia através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros condutores

A descoberta de propriedades elétricas associadas a determinados polímeros quando submetidos a um tratamento envolvendo sua oxidação em vapores de cloro, bromo ou ouro mudou totalmente a visão atribuída aos materiais poliméricos, sendo este o princípio da descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) (SHIRAKAWA et al., 1977). O avanço das pesquisas envolvendo tais materiais rendeu o prêmio Nobel de Química do ano de 2000 a alguns dos pioneiros dessa descoberta (HEEGER, 2001).

Essa “quarta geração de materiais poliméricos” abriu diversas possibilidades, onde a mais importante que podemos citar seria o desenvolvimento de uma geração de materiais que apresentam as propriedades ópticas e elétricas associadas aos materiais metálicos ou semicondutores as propriedades e vantagens de processamento encontradas nos materiais poliméricos (DIAS; DA SILVA, 2012; HEEGER, 2001). Representando um gatilho na busca por novos métodos de síntese e diferentes mecanismos de condução tornando-os alvo dos mais diversos grupos de pesquisa.

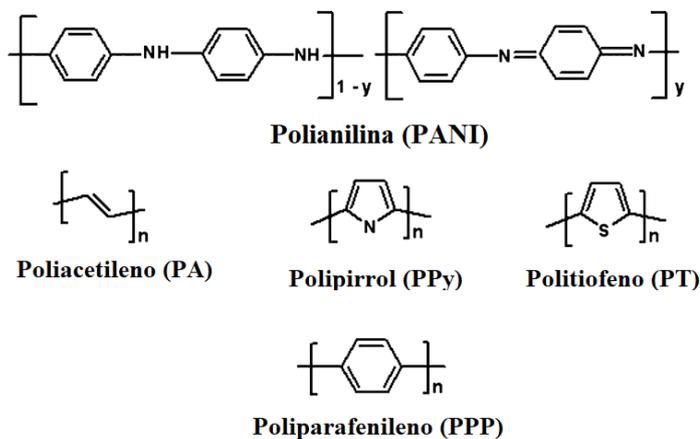


Figura 1 - Estrutura de alguns dos PIC's.

Fonte: BHADRA et al., (2009) com modificações.

A principal característica encontrada nessa classe de materiais é a presença de ligações duplas alternadas com ligações simples (Figura 1). Nesses polímeros, os quatro elétrons de valência apresentados pelo carbono sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^2 , ou seja, tais átomos de carbono fazem ligações com três outros átomos. Assim, dos quatro elétrons disponíveis, três estão localizados em orbitais do tipo σ e o quarto

elétron fica localizado no orbital tipo p_z , constituindo uma ligação do tipo π . Portanto, os átomos que apresentam esse tipo de processo de hibridização realizam ligações duplas e simples alternadas, onde essas ligações tipo π apresentam um caráter deslocalizado.

A alternância dessas ligações associadas a presença de defeitos induzidos na cadeia polimérica, podendo ser pela incorporação (redução) ou remoção de elétrons (oxidação) – processo também chamado de dopagem – resulta nas condições ideais para condutividade nesses polímeros (MATTOSO, 1996). Assim, a condutividade encontrada em alguns dos PIC's pode até mesmo, dependendo do estado de oxidação do polímero condutor, ser comparada à de alguns materiais metálicos conforme indicado na Figura 2.

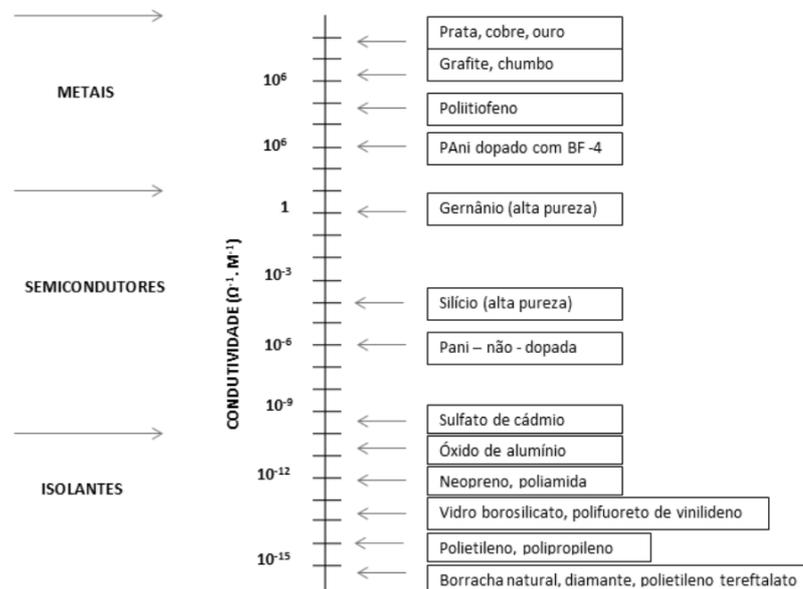


Figura 2 - Comparação entre os valores de condutividade de diversos materiais.

Fonte: Ferreira (2017)

3.2 Polianilina e seus derivados

Atualmente, a polianilina (PANI) e seus derivados tornaram-se alvo dos cientistas por apresentarem boas características em relação aos outros PIC's como estabilidade em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem (BHADRA *et al.*, 2009; MATTOSO, 1996). Isso indica o potencial desse material na construção de dispositivos eletrônicos das mais diversas funções, como: baterias recarregáveis, sensores óticos, catalisadores, revestimentos anticorrosivos, supercapacitores e dispositivos para células solares.

A estrutura química da polianilina (PANI) para seu estado não dopado (forma de base) está indicada na Figura 3, podendo ser composta por unidades distintas chamadas de benzenóide (espécie reduzida) e quinóide (espécie oxidada), onde o grau de contribuição destas unidades para a estrutura será determinado pelo estado de oxidação da polímero (BHADRA et al., 2009; MOLAPO, KERILENG M; NDAGILI, M. PETER; AJAYI, RACHEL F.; MBAMBISA, GCINEKA; MAILU, STEPHEN M.; NJOMO, NJOMO; MASIKINI, MILAU; BAKER, PRISCILA; IWUOHA, 2012).

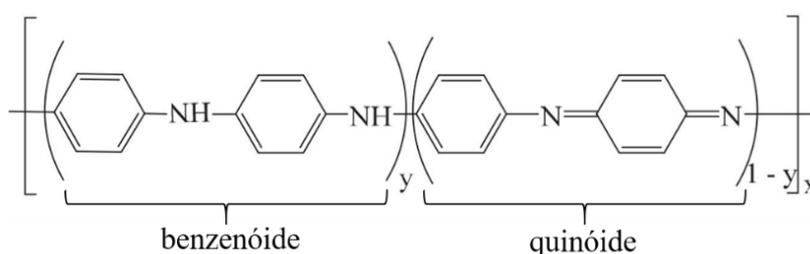


Figura 3 - Estrutura química geral da PANI

Quando as unidades apresentadas pela PANI estão totalmente reduzidas ($y = 1$) é observada sua forma chamada de leucoesmeraldina sendo composta apenas por unidades benzenóides. Em seu estado totalmente oxidado ($y = 0$), a PANI apresenta apenas unidades quinóides, sendo denominada de pernigranilina. Se a PANI apresentar seu estado parcialmente oxidado ($y = 0,5$), a forma exibida é a base de esmeraldina (MOLAPO, KERILENG M; NDAGILI, M. PETER; AJAYI, RACHEL F.; MBAMBISA, GCINEKA; MAILU, STEPHEN M.; NJOMO, NJOMO; MASIKINI, MILAU; BAKER, PRISCILA; IWUOHA, 2012).

Além do caráter deslocalizado dos sítios de condutividade criados pelas ligações π , a polianilina e seus derivados tem a capacidade de serem dopados através de um processo chamado de protonação, o que pode resultar em um aumento de até 10 vezes no grau de condutividade do polímero (BHADRA *et al.*, 2009). Esse processo é atingido a partir da protonação dos átomos de nitrogênio da PANI em estado de base esmeraldina, utilizando uma solução ácida, geralmente de HCl ou H₂SO₄, introduzindo um portador de carga, chamado de contra-íon, a cadeia polimérica sem modificar o número de elétrons presentes, alterando seu estado de Base para Sal de esmeraldina (Figura 4).

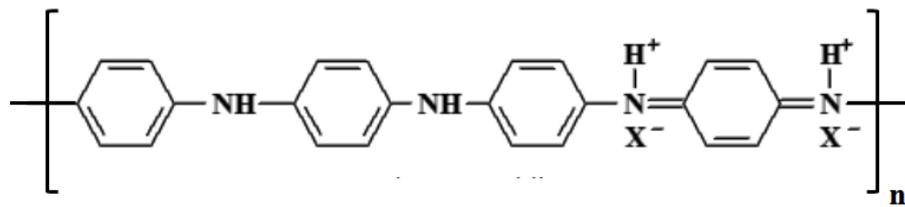


Figura 4 - Representação esquemática da PANI – Sal de Esmeraldina.

As rotas de síntese estabelecidas para tais polímeros são divididas em duas metodologias distintas, síntese eletroquímica e síntese química, produzindo polímeros com diferentes características. Enquanto na síntese eletroquímica é possível obter polímeros na forma de filmes finos, com baixo custo, através da síntese química o polímero é sintetizado na forma de pó, com elevado peso molecular, em grandes quantidades e elevada pureza em seu estado já dopado (MATTOSO, 1996).

Devido à natureza estrutural apresentada pelos PIC's, existe uma certa dificuldade aliada à sua processabilidade devido a rigidez das cadeias poliméricas. Uma das soluções é o uso de polímeros derivados daqueles que apresentam boas propriedades, como os derivados da PANI. Esses polímeros apresentam a incorporação de grupos funcionais lateral a cadeia polimérica o que confere uma maior solubilidade preservando parte das propriedades primárias da PANI.

3.2.1 Poli(*o*-metoxianilina) – POMA

Este é considerado um dos derivados da PANI, sua estrutura é semelhante à da polianilina, onde a diferença está na presença de um grupo *metoxi* ($-OCH_3$) na posição *orto* do anel aromático (Figura 5). Um dos primeiros estudos envolvendo a poli(*o*-metoxianilina) descreve tal polímero como “um novo polímero condutor solúvel” (MACINNES; FUNT, 1988), a partir do qual obteve-se o polímero de forma monodispersa assim como verificou que a presença do grupo lateral permitiu que esse polímero fosse solúvel em uma variedade de solventes orgânicos bem como ácidos aquosos.

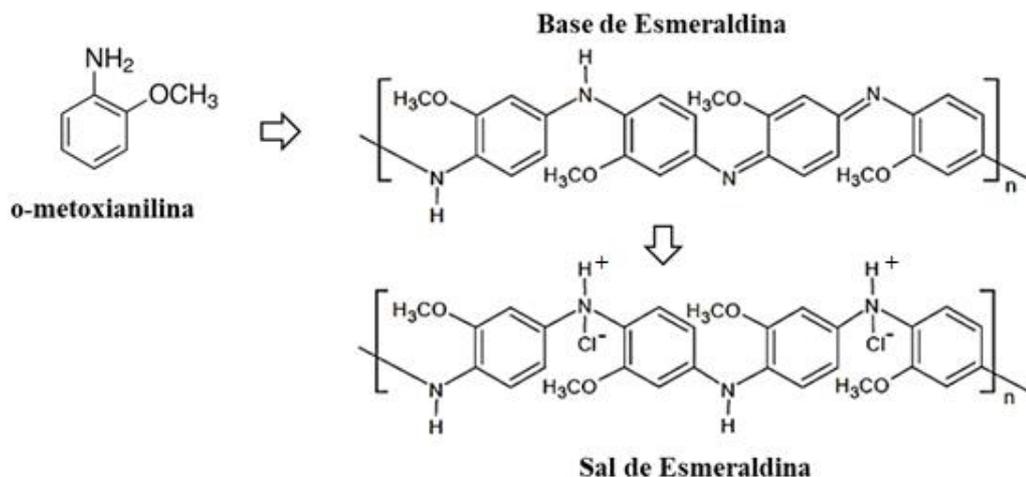


Figura 5 - Monômero e estruturas de Base e Sal de Esmeraldina para a POMA.

A partir desse ponto, outros estudos passaram a ser desenvolvidos envolvendo diferentes rotas de síntese, tentativas de crescimento controlado das cadeias poliméricas e estimativa da condutividade apresentada por esse polímero (MATTOSO; MACDIARMID; EPSTEIN, 1994; NOGUEIRA *et al.*, 1995). E, com o avanço das técnicas de caracterização passou a serem aprofundados estudos envolvendo rotas de síntese, propriedades térmicas, elétricas e morfológicas associadas a estrutura desse polímero (ALVES *et al.*, 2010; DA SILVA *et al.*, 2017; SANCHES *et al.*, 2014).

3.2.2 Poli(*o*-etoxianilina) – POEA

Assim como a POMA, a poli(*o*-etoxianilina) é um derivado da PANI que apresenta um grupo lateral *etoxi* (– OC₂H₅) na posição *orto* do anel aromático da anilina (Figura 6). Os estados de oxidação são semelhantes aos encontrados na PANI, onde os mais estudados são os estados de base e sal de esmeraldina.

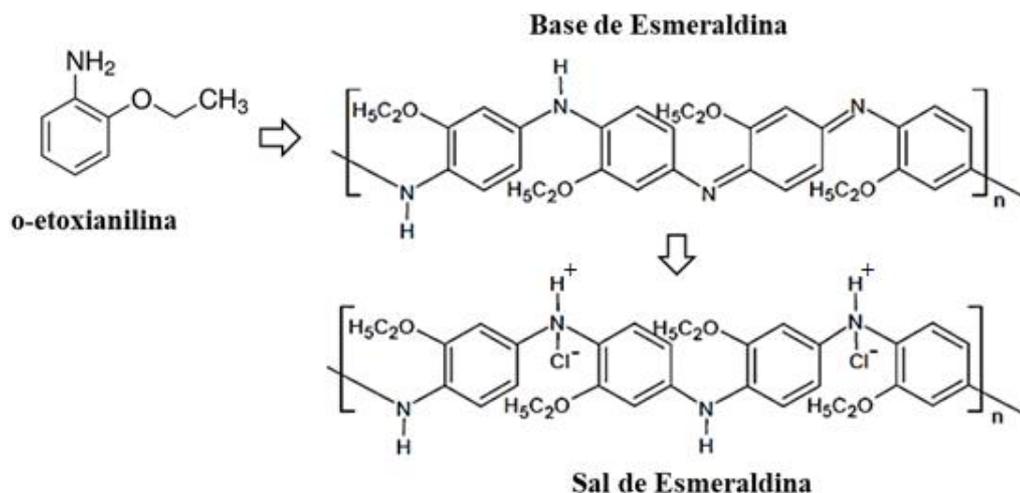


Figura 6 - Monômeros e estruturas de Base e Sal de Esmeraldina para a POEA.

As características já estudadas para a POEA envolvem a influência do ácido dopante, o mecanismo de condução nesse polímero e o seu potencial para proteção de metais contra corrosão (CHAUDHARI; PATIL, 2007; KRALJIĆ ROKOVIĆ *et al.*, 2007; LEITE *et al.*, 2008a, 2008b). Além disso, verificou-se distorções na rede do material devido a presença do grupo lateral (SILVA *et al.*, 2014).

3.3 Celulose

A crescente demanda por materiais renováveis, é um fator que tornou a celulose um material de grande interesse, visto que se trata do polímero natural mais abundante no mundo, sendo obtida a partir de algas, bactérias além de ser o principal constituinte das plantas e por apresentar propriedades que podem ser comparadas às encontradas em algumas fibras sintéticas (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014), com suas aplicações direcionadas principalmente para uso como reforço ou matriz em outros materiais.

Esse material apresenta uma cadeia polimérica linear pertencente a classe dos polissacarídeos. Sua unidade repetitiva (Figura 7) é composta por anéis de moléculas de glicose ($C_6H_{10}O_5$), podendo apresentar de 10.000 a 15.000 unidades dependendo da fonte utilizada (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012). Esses anéis apresentam ligações entre o carbono 1 de um dos anéis, o oxigênio e o carbono 4 do anel adjacente (ligação 1 – 4), além disso, para cada unidade glicosídica da cadeia, existem três grupos hidroxil o que proporciona a presença de ligações de hidrogênio intracadeia entre tais grupos e o oxigênio dos anéis das

moléculas (Figura 7) estabilizando as ligações e conferindo uma conformação linear a cadeia (JONOOBI *et al.*, 2015; MOON *et al.*, 2011), além de ligações de hidrogênio intermolecular. A repetição dessas unidades dá origem as fibrilas de celulose.

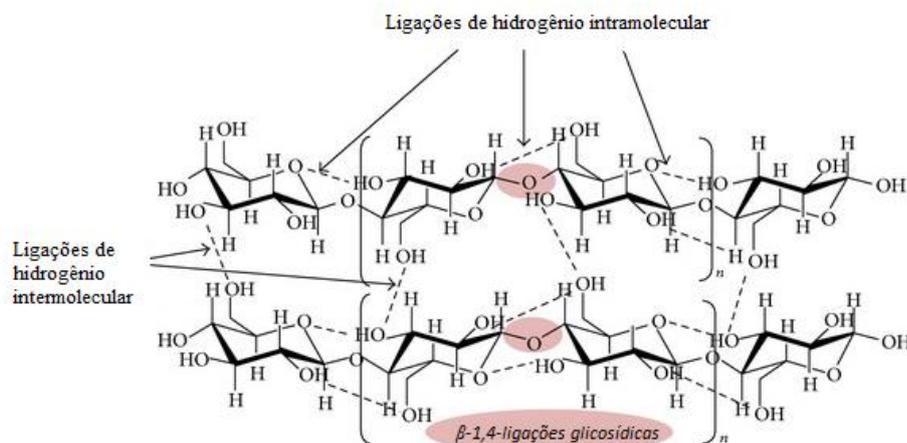


Figura 7 - Unidade estrutural da celulose.

Fonte: LEE; HAMID; ZAIN (2014) com modificações.

As fibrilas de celulose podem ser obtidas de diversas fontes, sendo relatados estudos envolvendo o uso de materiais lignocelulósicos, algumas criaturas marinhas, algas e bactérias (MOON *et al.*, 2011). No presente estudo optou-se por um material de origem lignocelulósica por apresentar baixo custo e facilidade de obtenção o que facilitaria o desenvolvimento da presente pesquisa.

Os materiais lignocelulósicos são fibras de origem vegetal. Durante o crescimento da planta, a celulose é armazenada na parede celular, assim como os outros componentes estruturais como a lignina e hemicelulose, dando origem às microfibrilas que constituem a parede celular da planta (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012). Assim, a celulose presente nas fibras lignocelulósicas apresenta-se intimamente ligada a estes outros componentes, estando revestida por uma matriz de lignina e hemicelulose, conforme indicado na Figura 8, sendo necessário alguns tratamentos, conforme será abordado no item 3.3.2, para isolar o composto de interesse, devido à composição do material de origem.

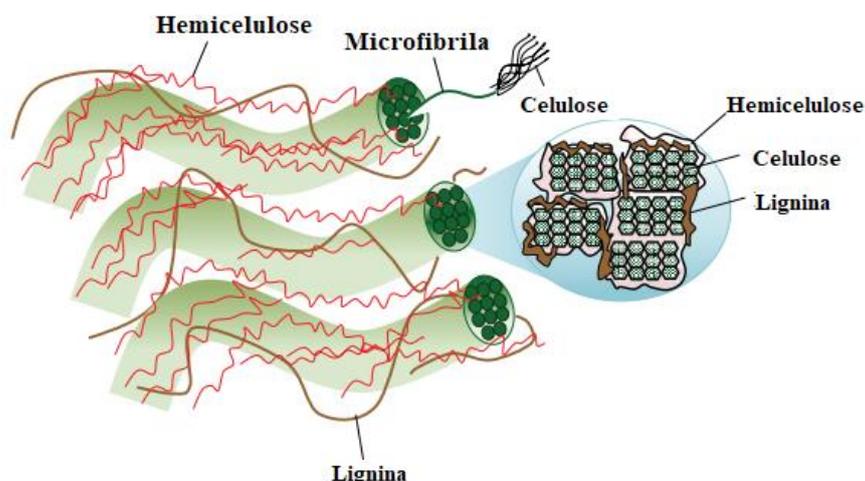


Figura 8 - Estrutura das microfibrilas que constituem a parede celular.

Fonte: LEE; HAMID; ZAIN, (2014) com modificações.

3.3.1 Polimorfos

A celulose pode ocorrer em diversos polimorfos identificados como tipo I, II, III ou IV, sendo os dois primeiros os mais estudados. A celulose do tipo I, também chamada de celulose nativa, é o tipo mais comum por ser produzida naturalmente por diversos organismos vivos. Em sua classificação, a celulose tipo I ainda apresenta dois sub-polimorfos, o tipo I_{α} , que pertence ao sistema triclinico e o tipo I_{β} , associada ao sistema monoclinico. Essas duas fases coexistem na celulose tipo I, em diferentes proporções, sendo uma delas predominante dependendo da fonte (MOON *et al.*, 2011).

A estrutura da celulose tipo I ainda pode ser convertida em celulose do tipo II (estrutura monoclinica), quando submetida a um processo de recristalização ou mercerização utilizando hidróxido de sódio, sendo o polimorfo mais estável (LAVOINE *et al.*, 2012). Embora sejam semelhantes, a celulose do tipo I pertence ao grupo de polimorfos que apresentam organização das cadeias de celulose em paralelo, ou seja, todas as cadeias poliméricas que a compõe apresentam as ligações 1 – 4 apontando para a mesma direção, enquanto a celulose tipo II possui suas cadeias alinhadas em sentido antiparalelo (MOON *et al.*, 2011).

Essa diversidade de polimorfos, aliados aos mais diversos tratamentos que podem modificar a estrutura da celulose, tornam necessário um bom entendimento da estrutura apresentada pela fase cristalina deste material, visto que seu percentual na amostra assim como suas características irão determinar as propriedades exibidas por tal material.

De modo a facilitar a compreensão de tais características vários pesquisadores desenvolveram estudos buscando um entendimento da estrutura apresentada pelos polimorfos da celulose, dentre os quais podemos citar o estudo de French (2014). Utilizando as informações disponíveis na literatura relacionada aos polimorfos da celulose, ele estimou os padrões de DRX teóricos para tais polimorfos de modo que isso viesse a facilitar sua caracterização em estudos futuros.

3.3.2 Formas de obtenção

O estado da celulose ao final do processo de obtenção permite que ela seja classificada de duas maneiras distintas, como celulose nanocristalina ou a celulose nanofibrilada. A celulose nanocristalina apresenta dimensões em escala nanométrica, sendo composta por cristais de celulose livres do domínio não cristalino. Graças a escala nanométrica, esses nanocristais apresentam excelente propriedades mecânicas e elevada área superficial, porém devido à algumas condições adotadas durante seu processamento resultam em uma estabilidade térmica reduzida quando comparada a celulose nanofibrilada (JONOBI *et al.*, 2015)

Já a celulose nanofibrilada, são microfibrilas de celulose de alguns micrômetros de comprimento e que apresentam diâmetro inferior à 100 nm, sendo considerada uma nanofibra (JONOBI *et al.*, 2015). Estas são constituídas por grupos de cadeias de celulose que estão ligadas entre si por ligações de hidrogênio, formando aglomerados que reapresentam regiões de regularidade (fase cristalina) intercaladas por regiões de desordem (fase não cristalina) (BOUFI *et al.*, 2016). Partindo do fato de que o presente estudo está direcionado para a obtenção da celulose na forma de nanofibrilas a partir de materiais lignocelulósicos, serão rapidamente abordados apenas os tratamentos relatados na literatura direcionados para tal objetivo.

O tratamento de materiais lignocelulósicos geralmente é dividido em tratamentos químicos e tratamentos mecânicos. Sendo comum a combinação de algumas dessas técnicas para isolar a celulose. Os tratamentos mecânicos têm por finalidade liberarem as microfibrilas presentes na parede celular da fibra, aumentando sua superfície de contato o que viria a potencializar a ação do tratamento químico. Já o tratamento químico, é adotado na tentativa de remover os outros componentes que compõe a estrutura da fibra.

Dentre os tratamentos mecânicos mais utilizados podemos citar a homogeneização a alta pressão (HPH), na qual a pasta de celulose é passada em bocal de pequeno diâmetro em condições de alta velocidade e pressão. O impacto e as forças de cisalhamento do fluido geram

altas taxas de cisalhamento do fluxo diminuindo o tamanho das fibras. Além desta, outra técnica bastante utilizada é de *cryocrushing*, na qual as fibras de celulose inchadas pela absorção de água são submergidas em nitrogênio líquido e subsequentemente esmagadas em almofariz. A aplicação de forças de impactos nas fibras congeladas ocasiona a ruptura da parede celular devido à pressão externa e a pressão dos cristais de gelo liberando as nanofibrilas. (ABDUL KHALIL et al., 2014; ZIMMERMANN; BORDEANU; STRUB, 2010).

Para remoção dos componentes indesejáveis presentes na parede celular das fibras lignocelulósicas, diferentes etapas envolvendo reagentes químicos podem ser realizadas em conjunto com as técnicas de tratamento mecânico agindo como pré ou pós tratamento, ou realizadas de forma individual. Dentre as mais utilizadas para tais tratamentos temos o tratamento alcalino, ou mercerização, em hidróxido de sódio, que é capaz de solubilizar parte da lignina e hemicelulose (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Existe a possibilidade de ser realizado um tratamento de oxidação seletiva utilizando a 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO), que permite obter celulose de estrutura química homogênea (FUKUZUMI *et al.*, 2010; SAITO; ISOGAI, 2004). Além disso, o clorito de sódio pode ser utilizado para branquear as fibras em meio a uma solução ácida. A partir das reações com a solução ácida ocorre a formação do dióxido de cloro que reage com os constituintes da lignina removendo-a da fibra (KABIR *et al.*, 2012).

3.3.3 Nanocompósitos de PIC's/celulose

Os estudos voltados a aplicação da celulose estão ligados à sua utilização na produção de compósitos, principalmente aqueles em escala nanométrica. Essa tentativa de aliar diferentes propriedades em um mesmo material dá origem a produção de materiais constituídos por mais de uma fase com propriedades intermediárias à aquelas encontradas em suas fases isoladas. O interesse na utilização da celulose na produção desses materiais compósitos, está principalmente atrelado às suas características de flexibilidade, biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas.

Um dos ramos de estudo na produção de nanocompósitos contendo celulose é a tentativa de síntese de um material compósito que alie a este polímero natural as propriedades elétricas encontradas em polímeros condutores. Johnston *et al.* (2006) conseguiram com sucesso polimerizar o polipirrol na superfície de fibras de celulose de modo que esta fosse totalmente recoberta pelo PIC, sem alterar a morfologia do polímero ou da fibra, além de que o

material sintetizado exibiu condutividade superior a encontrada na celulose, resultados semelhantes também foram obtidos por Kelly *et al* (2007).

Um completo revestimento das fibras de celulose bacteriana por esferas de polianilina também foi observado no estudo desenvolvido por Lee, Kim e Yang (2012), onde o compósito sintetizado apresentou significativo aumento na condutividade em relação a apresentada pela celulose, além de exibir um comportamento eletroquímico estável.

A partir da nanocelulose isolada do bambu e polimerização *in situ* da polianilina na presença dessa celulose, He e colaboradores (2016) obtiveram filmes com considerável melhora das propriedades elétricas em contrapartida, o aumento da concentração da PANI nos filmes sintetizados resultou em uma redução das propriedades mecânicas.

Já estudos mais recentes, além de realizar a caracterização dos materiais celulose/PIC's, existe a proposta de possíveis aplicações para os materiais sintetizados, como a utilização de um compósito celulose/PANI para a remoção de corantes presentes em resíduos industriais, (ABBASIAN; NIROOMAND; JAYMAND, 2017), uma metodologia de rota para fabricação de supercapacitores flexíveis (ZHENG *et al.*, 2017). Esses estudos, aliados aos muitos outros envolvendo polímeros condutores e celulose demonstram o potencial de aplicação para tais materiais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a extração da celulose, síntese da POMA e POEA, bem como dos compósitos, foram fornecidos pelo Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM):

- Acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) teor de 99,5% adquirida da empresa BIOTEC Ltda.;
- Ácido Clorídrico (HCl), teor de 38% adquirido da empresa LABSYNTH Ltda.;
- Ácido Acético Glacial (CH_3COOH) 100% adquirido da empresa LABSYNTH Ltda.;
- Álcool Etilico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) teor de 99,5% adquirido da empresa BIOTEC Ltda.;
- Clorito de Sódio (NaClO_2) teor de 80% adquirido da empresa SIGMA ALDRICH Ltda.;
- Clorofórmio (CHCl_3) teor de 99,8% adquirido da empresa SIGMA ALDRICH;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) teor de 97% adquirido da empresa DINÂMICA Ltda.;
- Persulfato de Amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) teor de 98,0% adquirido da empresa SIGMA ALDRICH Ltda.;
- O-Anisidina ($\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$) teor de 99,0% adquirida da empresa SIGMA ALDRICH Ltda, sendo previamente destilado para uso;
- O-Fenetidina ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$) teor de 97,0% adquirida da empresa SIGMA ALDRICH Ltda, sendo previamente destilado para uso

4.2 Obtenção da celulose

4.2.1 Coleta e preparo do material

As plantas (Figura 9 – a) utilizadas neste trabalho foram coletadas no perímetro da Universidade Federal da Amazônia e comparadas com a base de dados do Herbário da Universidade Federal do Amazonas (HUAM), onde foram confirmadas como pertencentes à espécie *Peperomia pellucida* (L.), e encontram-se sob o número de registro HUAM-10759. Após a coleta foi feita a secagem em estufa durante 24 horas à 60 ± 2 °C para desidratação das plantas com a finalidade de evitar o surgimento de fungos, sendo separado caule para uso como

fonte de celulose. Os caules foram então triturados, apresentando posteriormente o aspecto da Figura 9 (b).

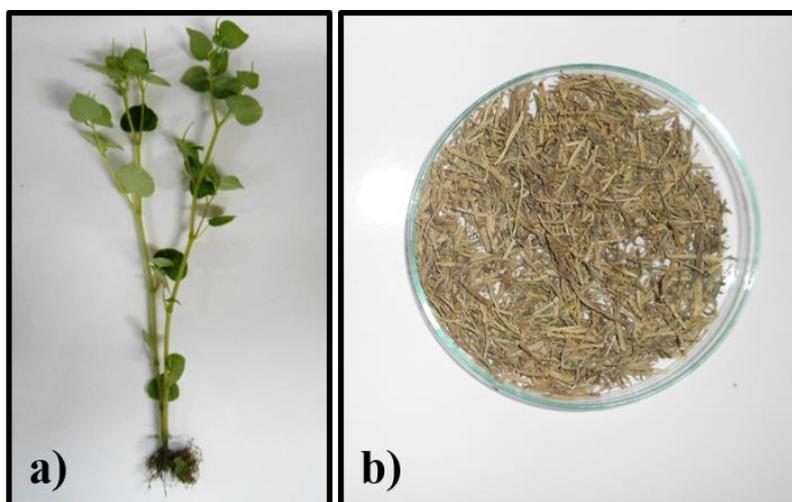


Figura 9 – (a) *Peperomia pellucida* (b) caules triturados.

Os caules foram lavados com água destilada a uma proporção de 1:20 (g/mL) fibra-solução, em sistema de agitação contínua a 70 ± 2 °C por 60 minutos para remoção das sujeiras acumuladas superficialmente como poeira e areia. Esse processo foi realizado por três vezes, sendo feita a filtragem da solução e secagem das fibras em estufa por 24 horas a 60 ± 2 °C ao final da terceira lavagem.

4.2.2 Limpeza alcoólica

Nesta etapa as fibras limpas foram adicionadas em um balão de fundo redondo juntamente como uma solução à 95% etanol – 5% acetona, em uma manta de aquecimento, contando-se 20 minutos a partir da ebulição da solução, mantendo-se a mesma em 70 ± 2 °C. Após esfriar, as fibras foram separadas por filtragem utilizando bomba de vácuo e lavadas com água destilada, sendo secas novamente em estufa pelo período de 4 horas à 60 ± 2 °C.

4.2.3 Polpação (Mercerização)

A polpação foi conduzida em meio alcalino utilizando solução de NaOH 5% (m/V) em agitação contínua à 60 ± 2 °C por uma hora, seguida de lavagem com água destilada até pH da água destilada, esse processo foi repetido 7 vezes, visto que após a sexta lavagem não foi verificada mudança significativa na coloração da solução.

4.2.4 Branqueamento

A etapa de branqueamento foi baseada no método TAPPI T19-54 com adaptações. Para cada 3,0 g de amostra foram utilizados 120 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio, e mantida em agitação constante à 70 ± 2 °C por 1 hora. Ao final de 1 hora de agitação foram adicionados mais 1,0 ml de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio, essa etapa foi repetida ao final de 2 horas, e a mistura foi deixada por mais 1 hora em agitação contínua, totalizando 3 horas de processo. A mistura foi deixada resfriando até temperatura ambiente quando foi filtrada e lavada com água destilada até pH igual ao da água destilada obtendo-se as fibras branqueadas.

4.3 Síntese Química Interfacial dos Polímeros Condutores e Compósitos.

A síntese química interfacial da Poli(*o*-metoxianilina)-Sal Esmeraldina e da Poli(*o*-etoxianilina)-Sal Esmeraldina foi baseada na metodologia do estudo desenvolvido por Ferreira & Sanches (2017) com algumas modificações. Um esquema da síntese para os polímeros condutores e compósitos é representado na Figura 10.

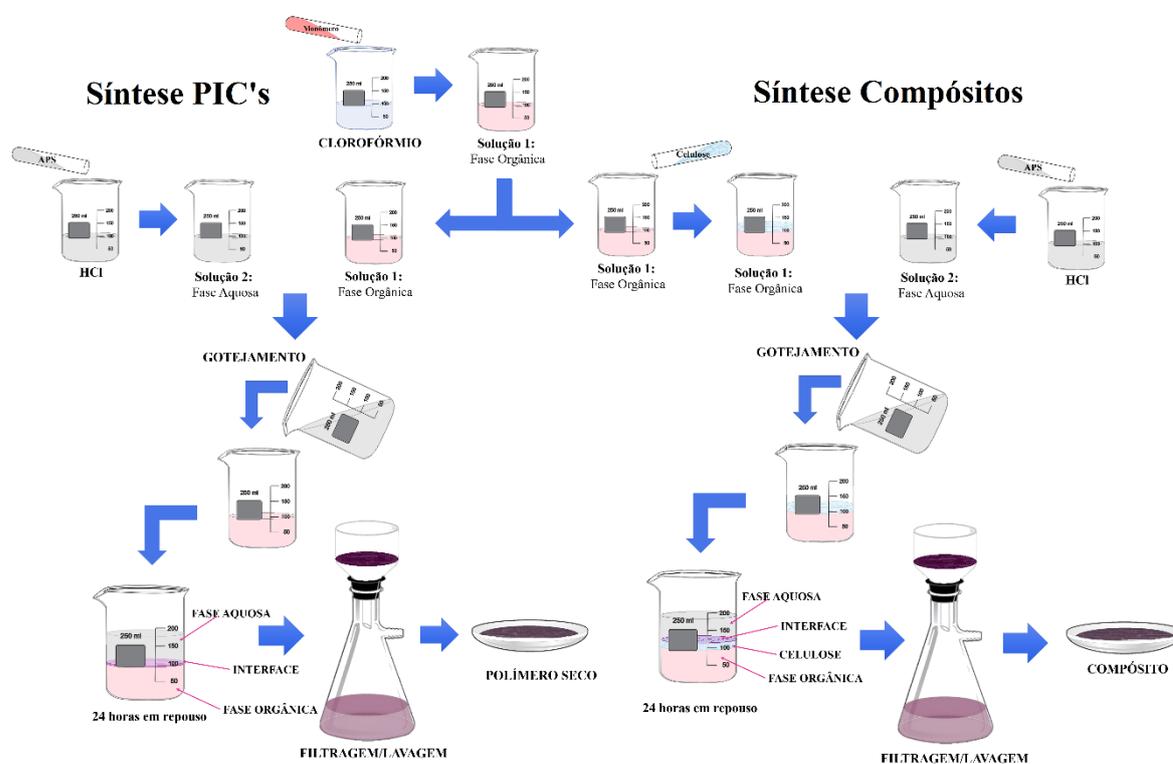


Figura 10 - Esquema da Síntese Interfacial dos Polímeros Condutores e Compósitos.

Nesse sistema são necessárias duas soluções imiscíveis, sendo que uma compõe uma fase aquosa e a outra uma fase orgânica. A fase orgânica foi constituída de uma solução contendo 100 mL de clorofórmio onde foram adicionados 2,16 g do monômero para síntese do polímero condutor, esta mesma solução recebeu a celulose para polimerização *in situ* dos polímeros condutores do compósito. Em seguida, para a formação da fase aquosa, 3,42 g de Persulfato de Amônia (APS) foram dissolvidos em uma solução de 100 mL na concentração de 1M de HCl. A fase aquosa foi então gotejada (gota a gota) na fase orgânica e deixada em repouso por 24 horas quando foi filtrada e o precipitado foi lavado com uma solução de água destilada e acetona para remoção de possíveis resíduos da síntese. Após a lavagem o polímero foi deixado em um dessecado por 24 horas até atingir massa constante.

4.4 Difração de Raio-X (DRX)

As medidas de difração de raios-x (DRX) foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Física (ICE) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) utilizando o difratômetro de Raios-x Panalytical, Modelo Empyrean, K_{α} Cu, operado em 50kV e 100 mA. As medidas foram obtidas no modo *stepscanning*, com incremento angular de 0.02° em 2θ e 5 segundos/passos.

4.5 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

Sabe-se que os materiais poliméricos tendem apresentar como característica uma estrutura de materiais semicristalinos. Tal comportamento é atribuído a conformação das cadeias poliméricas que apresentam regiões ordenadas alternadas com regiões desordenadas. Assim, a estimativa do percentual de cristalinidade vem a ser uma ferramenta que pode vir a corroborar com propriedades que estão associadas a cristalinidade apresentada pelo material. O percentual de cristalinidade das amostras foi estimado pelo método da deconvolução dos picos, através do pacote *Peak Fitting Module* incluso no programa ORIGIN, versão 7.5., utilizando funções Gaussianas para representar a contribuição de cada pico (CAROLINO, 2017).

4.6 Refinamento pelo método de *Le Bail*

O refinamento estrutural foi realizado pelo método de *Le Bail* que consiste em realizar o ajuste de um padrão de DRX teórico, cujo os valores dos parâmetros de rede são conhecidos, ao padrão de DRX obtido experimentalmente minimizando a diferença entre os padrões pelo método dos mínimos quadrados. Tal metodologia já é comumente utilizada na análise estrutural

de materiais semicristalinos, incluindo os polímeros condutores (DA SILVA *et al.*, 2017; FERREIRA; SANCHES, 2017; SANCHES *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2014)

Para o refinamento foi utilizado o programa FULLPROF, onde como dados de entrada para compor a curva de DRX teórica, foram utilizadas as informações cristalográficas disponíveis no estudo de Evain *et al.*, (2002), associadas a polianilina, visto que ambos os polímeros condutores estudados na presente pesquisa são seus derivados. Para melhor ajuste do refinamento, aumentou-se o parâmetro de entrada b para acomodar o grupo lateral presente nas estruturas da POMA (SANCHES *et al.*, 2013) e POEA (SILVA *et al.*, 2014).

Já com relação ao refinamento da celulose, utilizou-se as informações cristalográficas disponíveis no estudo de French (2014) para os polimorfos I_α e I_β da celulose, por razões que serão abordadas durante a discussão. A partir das informações obtidas durante o refinamento, foram gerados os cristalitos associados a fase cristalina destes materiais através da ferramenta GFOURIER.

4.7 Análise Termogravimétrica (TG/dTG)

As medidas de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial foram realizadas no equipamento de análises térmicas simultâneas da marca TA Instruments, modelo STD Q600 do Laboratório de Ensaio Mecânicos (LEM-FT/UFAM), utilizando 10-12 mg de amostra em cadinho de alumina, varrendo as temperaturas de 25°C – 800°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em fluxo de ar sintético de 30 mL/min de N₂ de alta qualidade de modo a evitar oxidação da amostra.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons de campo (MEV-FEG), as amostras foram recobertas com ouro e paládio e as imagens capturadas utilizando 2 kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raios-X

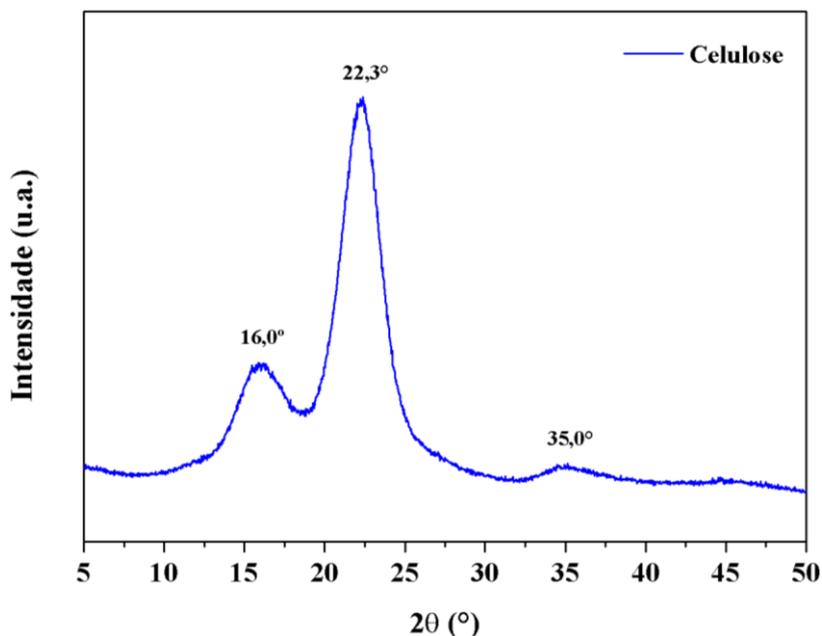


Figura 11 - Padrão de DRX para celulose extraída

O padrão de difração de raios-x obtido para a celulose extraída pode ser observado na Figura 11. Observa-se que a celulose apresenta um padrão de DRX com picos em posições angulares bem definidas, que representam a fase cristalina do material. Nesta, as cadeias poliméricas encontram-se orientadas regularmente formando os chamados cristalitos, enquanto que o alargamento observado em tais picos é resultante do tamanho nanométrico desses cristalitos, estes, por sua vez estão embebidos por regiões em que as cadeias poliméricas estão orientadas aleatoriamente (fase não cristalina), a coexistência dessas duas fases caracteriza a amostra como sendo semicristalina. Além disso, o padrão obtido no presente estudo para a celulose apresenta três picos nas posições angulares de $2\theta = 16,0^\circ$, $2\theta = 22,3^\circ$ e $2\theta = 35,0^\circ$, sendo um indicativo de sua natureza estrutural.

A celulose de acordo com o relatado na literatura pode apresentar diferentes polimorfos de acordo com a fonte e o tratamento ao qual foi submetida (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012; FRENCH, 2014). Dentre os polimorfos que poderiam ser obtidos com base na fonte e rota de síntese utilizadas para a extração da celulose, verificou-se, a partir das posições angulares dos picos, que a mesma poderia pertencer à celulose do tipo I α (triclínica) ou tipo I β (monoclínica) (FRENCH, 2014) visto que ambas as estruturas apresentam

planos de reflexão nas mesmas posições angulares. A estrutura foi confirmada através de refinamento estrutural pelo método de *Le Bail* para ambos os polímeros e será discutida no próximo tópico.

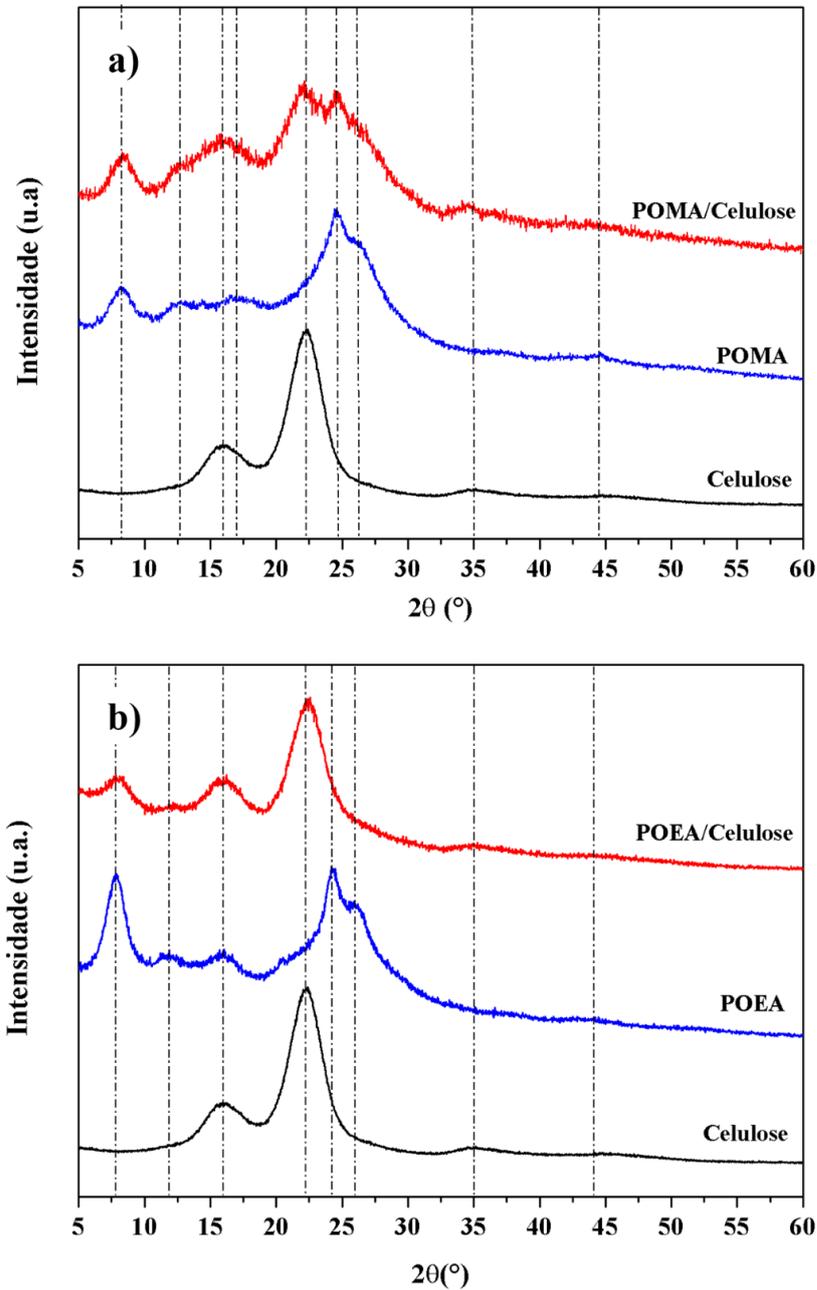


Figura 12 – Padrões de DRX para (a) POMA (azul), celulose (preto) e respectivo compósito (vermelho) e (b) POEA, celulose (preto) e respectivo compósito (vermelho).

Assim como observado no padrão de DRX da celulose, os padrões de DRX obtidos para POMA (Figura 12 – a) e POEA (Figura 12– b), indicam que ambos os materiais são semicristalinos, assim como seus respectivos compósitos. As posições angulares obtidas para cada amostra estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Posições angulares dos picos em função dos ângulos de Bragg para os padrões de DRX obtidos.

| Posições (2 θ) | | | | |
|------------------------|---------------|----------|------|---------------|
| POMA | POMA/celulose | Celulose | POEA | POEA/celulose |
| 8,2 | 8,4 | - | 7,8 | 7,9 |
| 12,8 | 12,6 | - | 11,8 | 12,1 |
| - | 15,8 | 16,0 | 15,9 | 15,9 |
| 16,9 | 17,3 | - | - | - |
| - | 22,0 | 22,3 | - | 22,4 |
| 24,6 | 24,6 | - | 24,2 | - |
| 26,1 | 26,2 | - | 26,0 | - |
| - | 34,4 | 35,0 | - | 34,83 |
| 37,2 | - | - | 37,1 | - |
| 44,7 | - | - | 43,2 | - |

Apesar dos polímeros condutores mencionados neste estudo serem ambos derivados da polianilina (PANI), um dos mais estudados desta classe de materiais, poucos trabalhos são relatados envolvendo a POMA e a POEA e suas características estruturais. Devido a isso há pouco material disponível envolvendo tais polímeros, e todos utilizam a rota química convencional.

Sanches *et al* (2013) caracterizou estruturalmente a POMA sintetizada em diferentes tempos de síntese, onde os principais picos foram relatados em $2\theta = 7,9^\circ$, $12,5^\circ$, $17,5^\circ$, $24,8^\circ$ e $26,8^\circ$, posições semelhantes as encontradas por Carolino (2017) em $2\theta = 8,0^\circ$, $12,6^\circ$, $17,57^\circ$, $24,83^\circ$, $26,44^\circ$, $36,46^\circ$ e $43,38^\circ$. Já as posições relatadas na literatura para a POEA, de acordo com Leite *et al.* (2008) estão em $2\theta = 4^\circ$, 8° , 12° , 16° , 24° , 26° , 38° , 44° e 52° e Carolino (2017) verificou em $2\theta = 7,54^\circ$, $11,68^\circ$, $16,9^\circ$, $24,24^\circ$, $25,86^\circ$, $36,38^\circ$, $43,32^\circ$ e $52,37^\circ$. Podemos notar que apesar da rota de síntese utilizada no presente trabalho ser diferente das utilizadas nos trabalhos mencionados, as posições verificadas encontram-se próximas as relatadas na literatura.

Quando comparadas as posições angulares observadas para ambos os polímeros, notamos um leve deslocamento dos picos para menores ângulos de reflexão nas posições observadas para a POEA em relação a POMA (Tabela 1). Ao analisar a estrutura molecular destes polímeros, é possível correlacionar tal deslocamento com o tamanho do grupamento lateral de sua estrutura. Enquanto a POMA apresenta o grupo *metoxi* (-O-CH₃) na posição *orto* do anel aromático, o grupamento apresentado pela POEA é o *etoxi* (-O-CH₂-CH₃), e este é

maior alguns angstroms que o apresentado pela POMA, portanto é necessário mais espaço em sua célula unitária para acomodar o grupamento presente em sua estrutura (SANCHES *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014).

Verificamos que o compósito POMA/celulose (Figura 12 – a) apresenta a coexistência de picos em posições angulares semelhantes as encontradas nos polímeros puros (Tabela 1) indicando o crescimento da POMA na superfície da celulose (RAZALLI *et al.*, 2017), sendo observado um leve deslocamento para maiores ângulos de Bragg nos picos referentes a POMA e um deslocamento para menores ângulos nos picos referentes a celulose. Isso é um indicativo de que possivelmente houve redução nos parâmetros de rede do polímero condutor sintetizado na presença da celulose em relação aos parâmetros apresentados pelo polímero puro. Enquanto que o oposto foi observado para a celulose do compósito. Essa mudança, caso significativa poderá ser identificada nos parâmetros de rede do compósito assim como no percentual de cristalinidade (RAGHUNATHAN *et al.*, 2017), podem ser resultados de uma interação química entre tais constituinte durante a polimerização *in situ* do polímero condutor. Os parâmetros de rede apresentados pelos polímeros puros e os compósitos serão abordados durante a discussão dos resultados obtidos para o refinamento estrutural pelo método de *Le Bail* (item 5.2).

O padrão exibido pelo compósito POEA/celulose (Figura 12 – b) apresentou alguns dos picos referentes a ambos os polímeros puros, porém em quantidade inferior e mais bem definidos em relação aos observados no compósito POMA/celulose, destacando-se aquele em $2\theta = 22,4$, referente a contribuição da celulose, bem mais intenso que os outros picos apresentados. Alguns estudos atribuem a maior intensidade desse pico no compósito à maior quantidade relativa desse componente na composição global do compósito (RAGHUNATHAN *et al.*, 2017; RAZALLI *et al.*, 2017). Pequenos deslocamentos nas posições dos ângulos de Bragg do compósito em relação aos polímeros puros foram observadas, assim como no compósito POMA/celulose, podendo ser significativas sobre os parâmetros de rede, sendo tal discussão abordada no item 5.2.

5.2 Refinamento estrutural pelo método de *Le Bail*

Conforme abordado no tópico anterior, a celulose obtida apresentou um padrão de DRX onde as posições angulares dos picos correspondiam a dois polimorfos da celulose. De modo a confirmar o polimorfo ao qual pertencia a celulose, foi realizado o refinamento para a celulose

como sendo pertencente ao tipo $I\alpha$ (triclínica) e tipo $I\beta$ (monoclínica) utilizando os parâmetros de rede e os arquivos de “crystallographic information file” (.cif) para ambas as estruturas disponíveis nas informações suplementares do estudo desenvolvido por French (2013).

A Figura 13 mostra os ajustes finais obtidos considerando a celulose obtida como pertencente ao polimorfo tipo $I\alpha$ (Figura 13 – a) e para o tipo $I\beta$ (Figura 13 – b). Enquanto os parâmetros refinados estão indicados na Tabela 2, os valores encontrados foram comparados com os obtidos no estudo de French (2013).

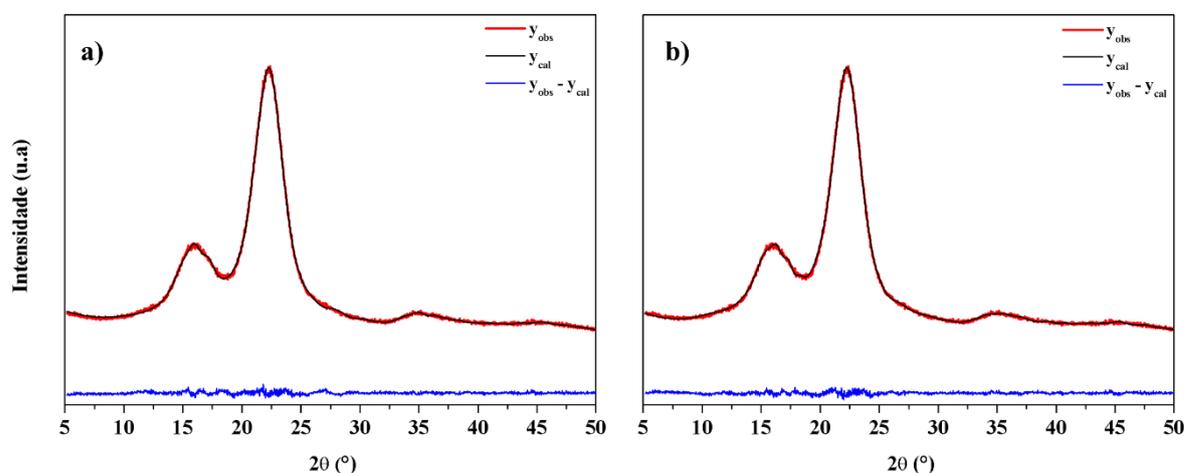


Figura 13 - Ajuste entre as curvas observada (y_{obs}) para a celulose e a calculada (y_{cal}) e para o polimorfo (a) tipo $I\alpha$ e (b) tipo $I\beta$.

O primeiro refinamento (Figura 13 – a) da celulose foi realizado para o polimorfo do tipo $I\alpha$ utilizando os parâmetros de cela idênticos aos de French (2013). Os parâmetros a , b , c , α , β e γ obtidos foram diferentes entre si (Tabela 2), confirmando a estrutura triclínica da célula unitária, os valores encontrados foram coerentes, com sentido físico e índice X^2 abaixo de 2%. Já o segundo refinamento (Figura 13 – b) foi realizado para o polimorfo do tipo $I\beta$. Apesar dos parâmetros a , b , c , α , β e γ encontrados serem coerentes com a estrutura de cela monoclínica, os valores de tamanho do cristalito nas direções $[100]$ e $[001]$, sendo 5 Å e 7 Å respectivamente, estavam inferiores aos encontrados para as dimensões a e c da célula unitária, o que fisicamente não é coerente visto que a célula unitária representa a menor unidade periódica da componente cristalina sendo composta da repetição de várias células unitárias formando o cristalito. Portanto apesar de ter sido possível fitar a curva teórica a curva experimental (Figura 13 – b) os parâmetros encontrados foram incoerentes, confirmando que a estrutura apresentada pela celulose corresponde ao tipo $I\alpha$.

Tabela 2- Parâmetros refinados para a celulose.

| Parâmetros Refinados | French (2013) Iα | Celulose Iα | French (2013) Iβ | Celulose Iβ |
|---|---|--------------------------------------|--|-------------------------------------|
| a (Å) | 6,717 | 6,47894 | 7,784 | 7,78346 |
| b (Å) | 5,962 | 5,74415 | 8,201 | 8,13745 |
| c (Å) | 10,4000 | 9,57803 | 10,380 | 10,77725 |
| α (*) | 118,08 | 115,92019 | 90,00 | 90,00000 |
| β (*) | 114,80 | 111,29397 | 90,00 | 90,00000 |
| γ (*) | 80,37 | 82,44597 | 96,55 | 93,91447 |
| Tamanho médio do cristalito | - | 29 (5) | - | 27 (19) |
| (anisotropia) (Å) | | | | |
| Cristalito $_{[100]}$ (Å) | - | 32 | - | 5 |
| Cristalito $_{[010]}$ (Å) | - | 35 | - | 19 |
| Cristalito $_{[001]}$ (Å) | - | 21 | - | 7 |
| V (Å³) | 333,3 | 298 | 658,3 | 681 |
| R_{wp} (%) | - | 3,20 | - | 2,54 |
| R_p (%) | - | 2,55 | - | 1,92 |
| χ^2 | - | 1,58 | - | 1,44 |

A partir desta informação verificou-se quais os planos de reflexão (Tabela 3) que contribuem para os principais picos nas posições angulares encontradas no padrão de DRX da celulose, estando de acordo com a literatura (RAZALLI *et al.*, 2017).

Tabela 3 - Principais planos de reflexão para os picos encontrados.

| 2θ (graus) | Principais Planos de Reflexão |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 16,0 | (-101) (0-11) (010) |
| 22,3 | (002) (1-10) (110) |
| 35,0 | (020) (201) |

Através do refinamento pelo método de *Le Bail* foi possível estimar a forma apresentada pelos cristalitos (Figura 14) nas direções [100], [010] e [001] utilizando o programa GFOURIER.

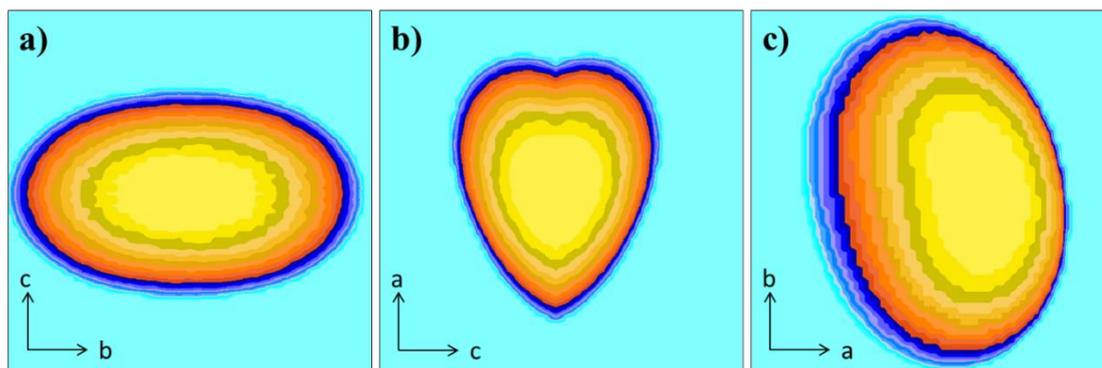


Figura 14 - Visualização dos cristalitos para celulose tipo Ia nas direções (a) [100] (b) [010] e (c) [001].

O refinamento estrutural dos difratogramas dos polímeros condutores e dos compósitos vem a ser uma importante ferramenta na identificação de possíveis mudanças estruturais que não seriam possíveis de identificar através apenas da análise visual dos padrões de DRX, como aquelas associadas aos parâmetros de rede dos materiais e ao deslocamento dos picos observados nos padrões dos compósitos, conforme mencionado no tópico anterior.

O refinamento estrutural dos difratogramas foi realizado pelo método de *Le Bail*, através do ajuste de uma curva de DRX teórica à curva de DRX obtida experimentalmente. As informações cristalográficas teóricas para os polímeros condutores no estado puro foram obtidas a partir do estudo de Evain *et al.* (2002). Os ajustes realizados para a POMA e POEA na Figura 15.

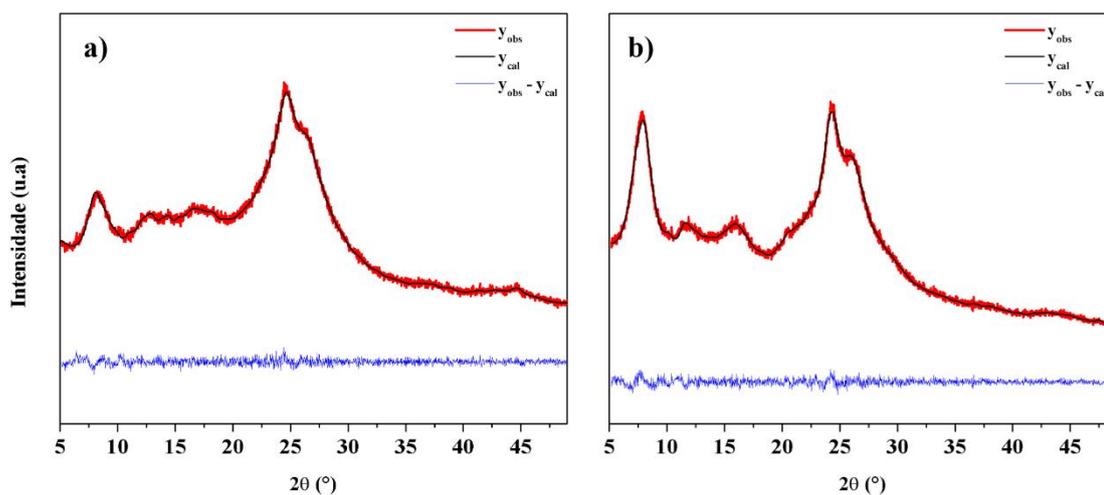


Figura 15 - Ajuste entre as curvas observada (y_{obs}) e a calculada (y_{cal}) e para a (a) POMA e (b) POEA.

Podemos verificar que foram realizados bons ajustes para a POMA e POEA (Figura 15) sintetizadas. Além disso, todos os parâmetros de discordância apresentaram valores inferiores a 4%, destacando-se o X^2 que foram inferiores a 1,5% (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros Refinados para POMA e POEA.

| Parâmetros Refinados | POMA | POEA |
|--|----------|----------|
| a (Å) | 7,01807 | 7,63528 |
| b (Å) | 10,96656 | 12,42208 |
| c (Å) | 18,86267 | 18,76240 |
| α (*) | 82,91127 | 81,03620 |
| β (*) | 84,69067 | 85,53316 |
| γ (*) | 88,19200 | 88,38142 |
| Tamanho médio do cristalito (anisotropia) (Å) | 32 (5) | 33 (7) |
| Cristalito _[100] (Å) | 39 | 52 |
| Cristalito _[010] (Å) | 24 | 29 |
| Cristalito _[001] (Å) | 35 | 25 |
| V (Å ³) | 1434 | 1752 |
| R_{wp} (%) | 3,34 | 3,17 |
| R_p (%) | 2,63 | 2,15 |
| X² | 1,28 | 1,14 |

Na Tabela 4 podem ser encontrados os parâmetros refinados obtidos para a POMA e POEA. A partir das informações obtidas pelo refinamento podemos notar que a estrutura cristalina apresentada por esses polímeros é pertencente ao sistema triclinico caracterizado por apresentar os parâmetros a , b , c , α , β e γ diferentes entre si.

Além disso, nota-se que houve um aumento no parâmetro b , exibido pela POEA em relação ao estimado para a POMA. De acordo com o relatado na literatura, esse aumento pode estar relacionado ao tamanho do grupo lateral apresentado pelo polímero, sendo este associado ao eixo da célula unitária quem que fica acomodado o grupo lateral (CAROLINO, 2017; SILVA et al., 2014). Por consequência o volume da célula unitária estimado para a POEA foi maior que o apresentado pela POMA isso corrobora com o resultado obtido a partir da comparação da posição dos picos entre a POEA e a POMA, conforme discutido no item 5.1.

Os ajustes entre as curvas teóricas e as curvas experimentais dos compósitos estão indicadas na Figura 16. No refinamento dos compósitos, os dados de entrada para curva teórica

foram baseados nas mesmas informações utilizadas para o refinamento dos polímeros puros, sendo utilizadas duas fases, uma para representar a celulose e a outra para representar o polímero condutor, a partir das informações dos arquivos “crystallographic information file” (.cif) obtidas do trabalho de French (2014) e Evain *et al.* (2002) respectivamente. Após o ajuste da curva teórica a curva experimental, será possível estimar os parâmetros de rede das duas fases que compõe o compósito.

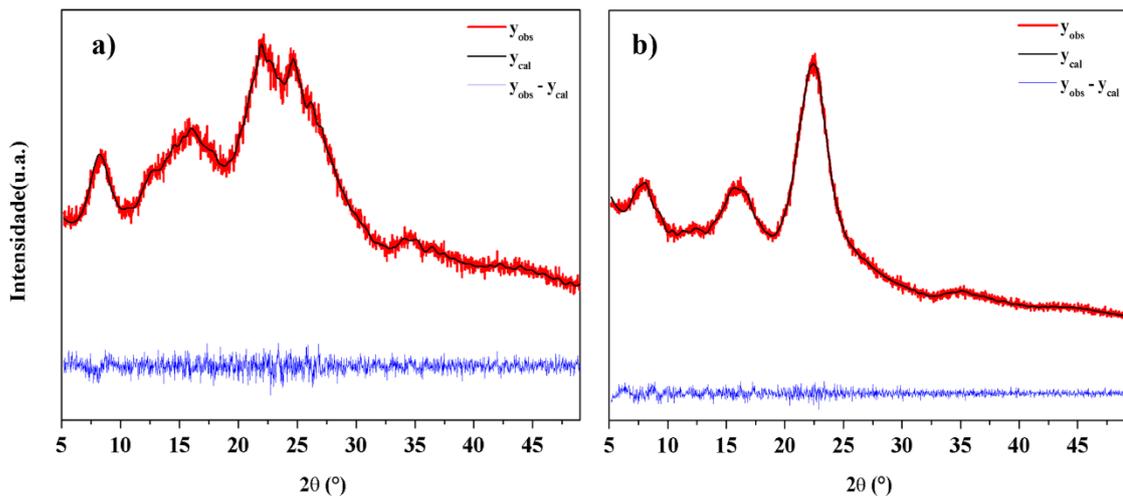


Figura 16 - Ajuste entre as curvas observada (y_{obs}) e a calculada (y_{cal}) para a (a) POMA/celulose e (b) POEA/celulose.

A partir do refinamento do compósito POMA/celulose, obteve-se um bom ajuste entre as curvas teóricas e experimentais, exibindo um X^2 de 1,10. Na Tabela 5 estão indicados seus parâmetros de rede para as fases da POMA e celulose I_u no compósito comparativamente aos apresentados pelos polímeros puros. Verificou-se a partir dos dados obtidos que a polimerização da POMA na presença da celulose não alterou o sistema cristalino das duas fases do compósito, sendo mantido o sistema triclinico em que os parâmetros a , b , c , α , β e γ diferem entre si.

Relacionado aos parâmetros de rede, houveram alterações sutis nos valores de a , b , c , α , β e γ apresentados pela POMA e pela celulose em relação aos valores dos polímeros puros. Conforme abordado no item 315.1, era esperado que o leve deslocamento observado nos picos da POMA e da celulose estivessem relacionados a tais parâmetros. Analisando os valores obtidos para o refinamento do compósito (Tabela 5), a mudança mais expressiva resultante dessa variação nos valores de tais parâmetros pode ser observada nos volumes de célula unitária e tamanho de cristalito para cada fase.

Tabela 5 - Parâmetros refinados para o compósito POMA/celulose.

| Parâmetros Refinados | Amostras Puras | | Compósito | |
|--|----------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| | POMA | Celulose I _α | POMA | Celulose I _α |
| a (Å) | 7,01807 | 6,47894 | 7,04931 | 6,68102 |
| b (Å) | 10,96656 | 5,74415 | 10,80439 | 5,97947 |
| c (Å) | 18,86267 | 9,57803 | 18,72054 | 10,23086 |
| α (*) | 82,91127 | 115,92019 | 83,81783 | 118,35450 |
| β (*) | 84,69067 | 111,29397 | 84,81361 | 114,59657 |
| γ (*) | 88,19200 | 82,44597 | 87,95012 | 80,29213 |
| Tamanho médio do cristalito (anisotropia) (Å) | 32 (5) | 29 (5) | 41 (12) | 59 (22) |
| Cristalito _[100] (Å) | 39 | 32 | 46 | 59 |
| Cristalito _[010] (Å) | 24 | 35 | 22 | 56 |
| Cristalito _[001] (Å) | 35 | 21 | 60 | 25 |
| V (Å ³) | 1434 | 298 | 1411 | 327 |
| R_{wp} (%) | 3,34 | 3,20 | 4,5 | 4,5 |
| R_p (%) | 2,63 | 2,55 | 3,52 | 3,52 |
| X² | 1,28 | 1,58 | 1,10 | 1,10 |

Na POMA verificou-se uma redução no volume da célula unitária, de 1434 Å³ para 1411 Å³ na POMA do compósito e portanto um maior empacotamento, o que está de acordo com o esperado a partir dos difratogramas (Figura 12), no qual foi observado um deslocamento de alguns dos picos para maiores ângulos de Bragg, indicando a redução na célula unitária. Já em relação a celulose, foi observada um aumento no volume da célula de 298 Å³ para 327 Å³ no compósito, fato já esperado a partir do deslocamento observado nas posições dos picos da celulose para menores ângulos de Bragg, no difratograma do compósito.

De acordo com a literatura, as cadeias de celulose apresentam três grupos hidroxilas que formam ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular (JONOOBI *et al.*, 2015; MOON *et al.*, 2011), portanto as mudanças estruturais observadas no refinamento do compósito podem estar associadas a interações químicas, como a formação de ligação de hidrogênio entre o oxigênio do grupo *metoxi* (-O-CH₃) da POMA e os grupos hidroxila das cadeias de celulose, abrindo a sua estrutura e resultando em um aumentando no volume de sua célula unitária para

o compósito. Essa interação pode ser o motivo de ter sido observado um aumento no tamanho dos cristalitos tanto para a POMA quanto para a celulose no compósito em relação aos polímeros puros, indicando um crescimento preferencial dos cristalinos de POMA na presença da celulose, assim como reordenamento dos cristais de celulose, o que pode resultar em mudanças no percentual de cristalinidade do compósito em relação aos componentes puros.

As características estruturais do compósito POEA/celulose seguiram o mesmo padrão que o apresentado pela POMA/celulose. O sistema cristalino apresentado por ambas as fases foi mantido no sistema triclinico (Tabela 6). Assim como no compósito POMA/celulose, aquele sintetizado utilizando a POEA apresentou mudanças significativas no volume da célula unitária e tamanho do cristalito em cada fase.

Tabela 6 - Parâmetros refinados para o compósito POEA/celulose.

| Parâmetros Refinados | Amostras Puras | | Compósito | |
|--|----------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| | POEA | Celulose I _α | POEA | Celulose I _α |
| a (Å) | 7,63528 | 6,47894 | 7,58369 | 6,69721 |
| b (Å) | 12,42208 | 5,74415 | 12,17086 | 5,93377 |
| c (Å) | 18,76240 | 9,57803 | 18,80255 | 10,47759 |
| α (*) | 81,03620 | 115,92019 | 82,81712 | 118,33580 |
| β (*) | 85,53316 | 111,29397 | 85,85684 | 115,01844 |
| γ (*) | 88,38142 | 82,44597 | 89,03655 | 80,17585 |
| Tamanho médio do cristalito (anisotropia) (Å) | 33 (7) | 29 (5) | 44 (6) | 92 (22) |
| Cristalito _[100] (Å) | 52 | 32 | 51 | 92 |
| Cristalito _[010] (Å) | 29 | 35 | 34 | 116 |
| Cristalito _[001] (Å) | 25 | 21 | 49 | 58 |
| V (Å ³) | 1752 | 298 | 1715 | 332 |
| R_{wp} (%) | 3,17 | 3,20 | 4,25 | 4,25 |
| R_p (%) | 2,15 | 2,55 | 3,28 | 3,28 |
| χ² | 1,14 | 1,58 | 1,09 | 1,09 |

Para POEA observou-se uma redução no volume da célula unitária de 1752 Å³ para 1715 Å³ na fase no compósito enquanto que para fase da celulose houve um aumento de 298

\AA^3 para 332\AA^3 , corroborando com o deslocamentos observados nas posições dos picos do compósito em relação a POEA e a celulose pura, conforme discutido no item 5.1. Portanto, as pequenas mudanças observadas nas posições dos picos obtidos nos difratogramas foi significativa para a microestrutura de ambas as fases do material segundo os resultados teóricos obtidos a partir do refinamento estrutural para ambos os compósitos.

Por apresentar estrutura semelhante a POMA, é possível que essa mudança estrutural também esteja associada a interações químicas entre o oxigênio do grupo *etoxi* ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) da POEA e os grupos hidroxila das cadeias de celulose, que resultaram em distorções na rede cristalina da celulose além de favorecer o crescimento da POEA na superfície da celulose em cristaltos maiores que os obtidos a partir de sua síntese na forma pura. Porém, seriam necessários mais estudos teóricos que analisassem a interação entre os constituintes tanto do compósito POEA/celulose, quanto da POMA/celulose para confirmar tais suposições.

A partir dos parâmetros refinados e dos arquivos gerados, utilizando o software GFOURIER, foi possível estimar as projeções apresentadas pelos cristaltos nas direções [100], [010] e [001] para POMA e POMA/celulose (Figura 17) e para POEA e POEA/celulose (Figura 18). Nota-se que apesar das mudanças estruturais observadas nos refinamentos dos compósitos em relação aos polímeros puros, não foi observada mudanças significativas da forma apresentadas pelos cristaltos.

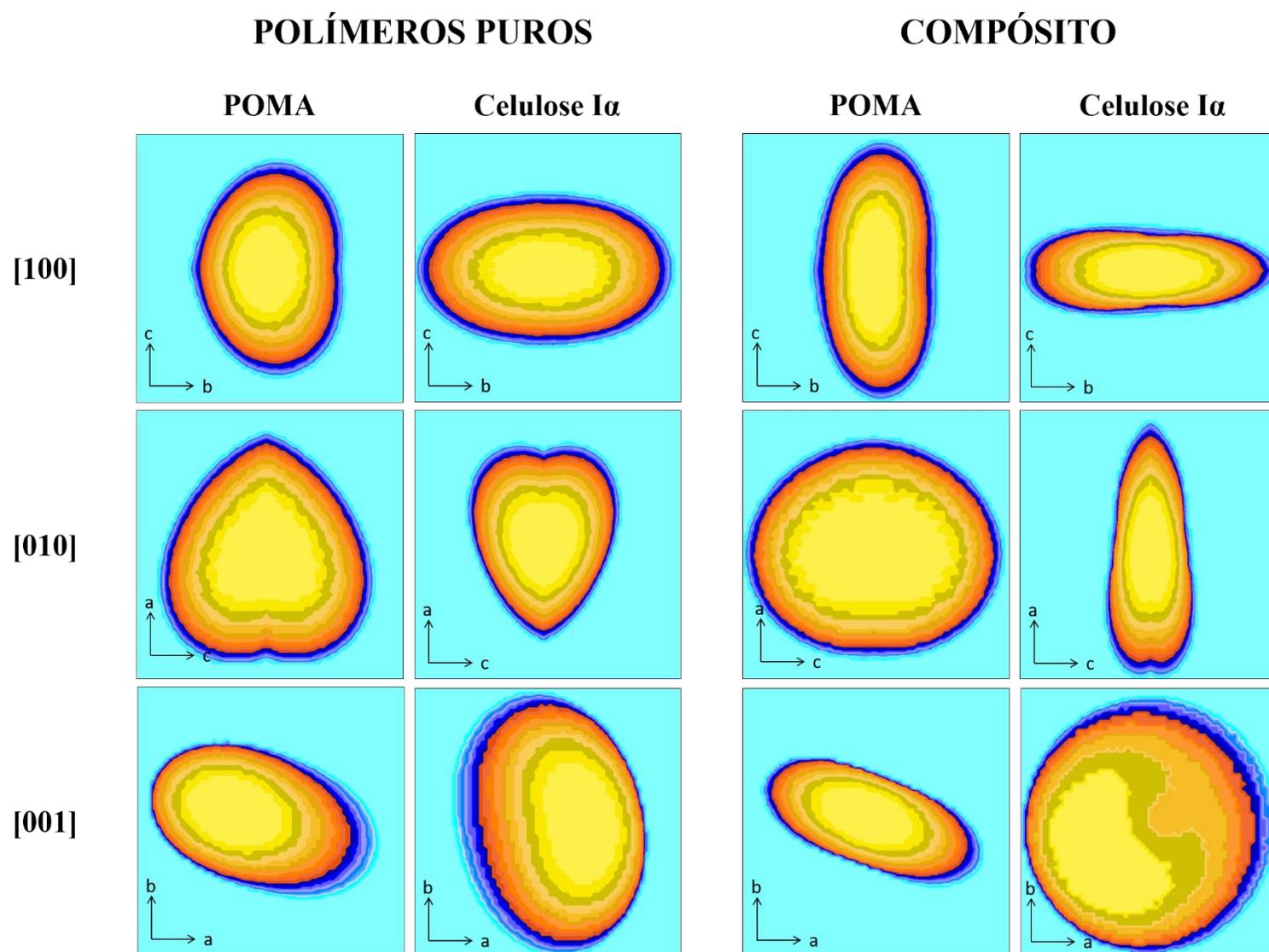


Figura 17 - Comparação entre os cristallitos para POMA e compósito POMA/celulose nas direções [100], [010] e [001].

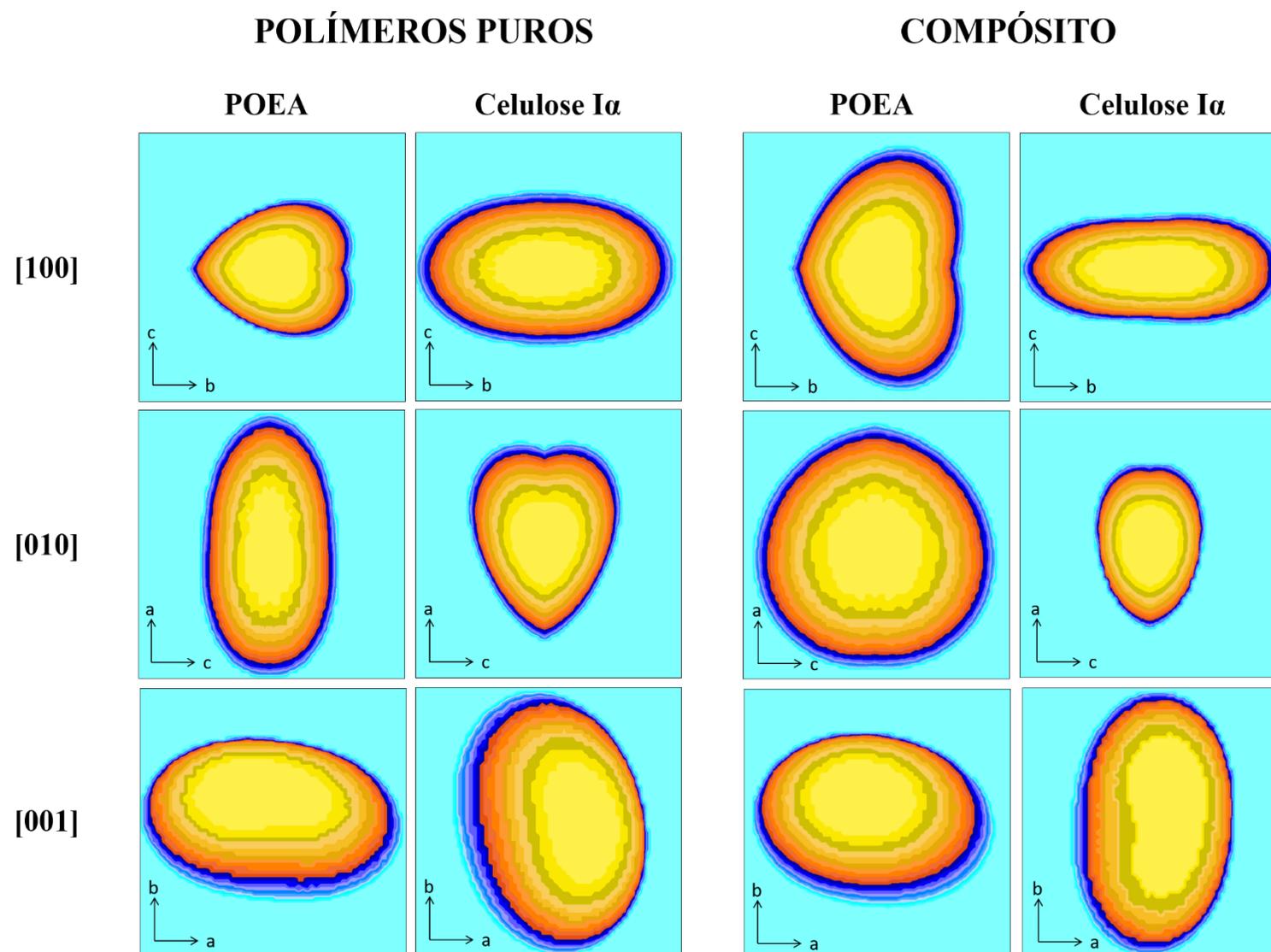


Figura 18 - Comparação entre os cristalitos para POEA e compósito POEA/celulose nas direções [100], [010] e [001].

5.3 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A estimativa do percentual de cristalinidade da celulose foi realizada pelo método da deconvolução dos picos, utilizando sete funções Gaussianas para representar a contribuição da fase cristalina e uma função para representar o padrão não cristalino (Figura 18). A partir de tal estimativa verificou-se $56 (\pm 2) \%$ de cristalinidade para a celulose obtida, estando este valor dentro da faixa relatada na literatura, que varia de 52% a 82% (JONOBI *et al.*, 2015) ao serem utilizados materiais lignocelulósicos como fonte para obtenção desse material dependendo do método utilizado para realizar a estimativa.

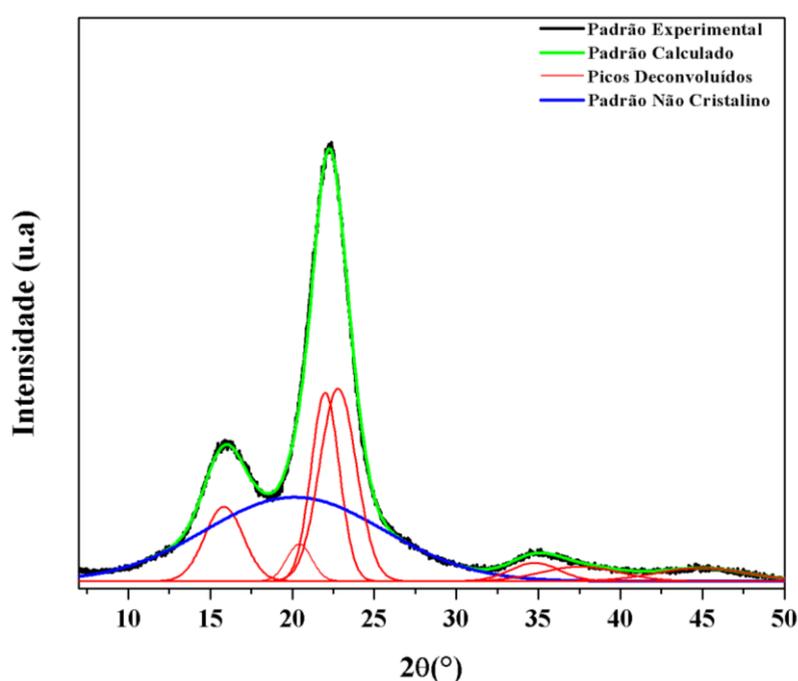


Figura 19 - Deconvolução dos picos para o padrão de DRX da celulose

O percentual de cristalinidade dos polímeros condutores sintetizados foi estimado pelo método de deconvolução dos picos, utilizando funções Gaussianas para representar a fase cristalina e a fase não cristalina. A partir deste método foi possível chegar a uma cristalinidade de $62 (\pm 2) \%$ para a POMA e $60 (\pm 2) \%$ para a POMA/celulose. Para a POEA observou-se uma cristalinidade de $63 (\pm 2) \%$, e $67 (\pm 2) \%$ para o compósito POEA/celulose. A deconvolução dos picos das amostras sintetizadas é mostrada na Figura 20.

Esse aumento do percentual de cristalinidade em ambos os compósitos em relação a apresentada pela celulose corrobora com o obtido durante o refinamento em que foram observados maiores tamanhos de cristalito para a celulose e o polímero condutor do compósito (Tabela 1, Tabela 5 e Tabela 6), sendo este aumento significativo para a cristalinidade

apresentada pelos compósitos, estando de acordo com os resultados teóricos obtidos no refinamento.

Há estudos como os de He e colaboradores (2016), Raghunathan *et al.*, (2017) e Razalli *et al.*, (2017) que relatam a redução no percentual de cristalinidade da celulose devido à presença do polímero condutor, porém isso não foi observado no presente estudo. Vale ressaltar que em tais estudos a técnica adotada para calcular o percentual de cristalinidade dos compósitos é baseado no método de Segal *et al.*, (1959) para celulose que apesar de não ser o mais indicado por superestimar ou subestimar os resultados obtidos ainda é bem aceito pela comunidade científica. Estudos mais recentes indicam alternativas mais precisas no cálculo do percentual de cristalinidade que considera melhor os fatores não considerados em tais estudos que utilizaram o método de Segal (PARK *et al.*, 2010).

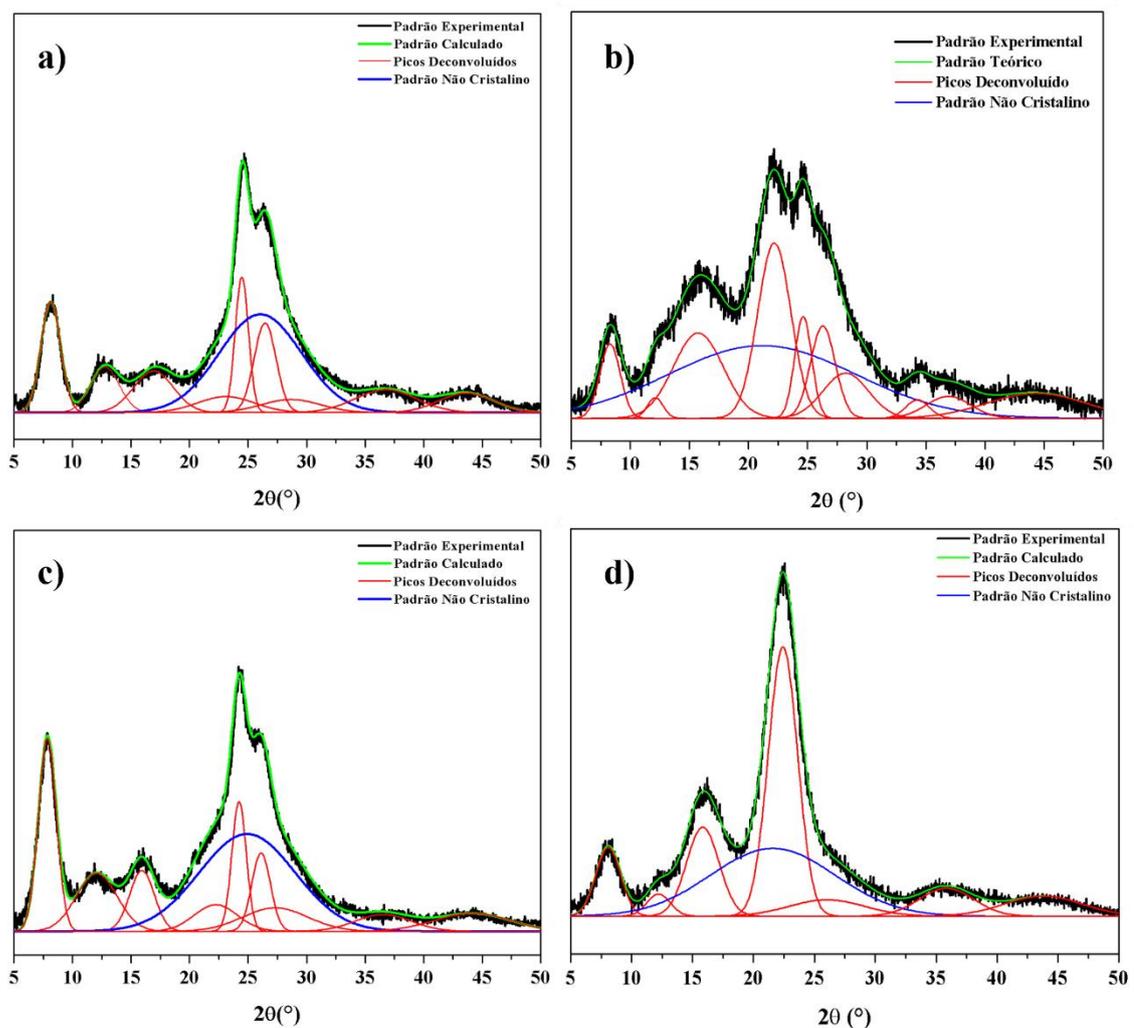


Figura 20 - Deconvolução dos picos para os padrões de DRX (a) POMA, (b) POMA/celulose, (c) POEA e (d) POEA/celulose.

5.4 Análise Termogravimétrica

Na Figura 21, temos as curvas de TG/dTG da *Peperomia pellucida* e da celulose extraída, assim como as temperaturas observadas para os eventos térmicos das respectivas amostras na Tabela 7.

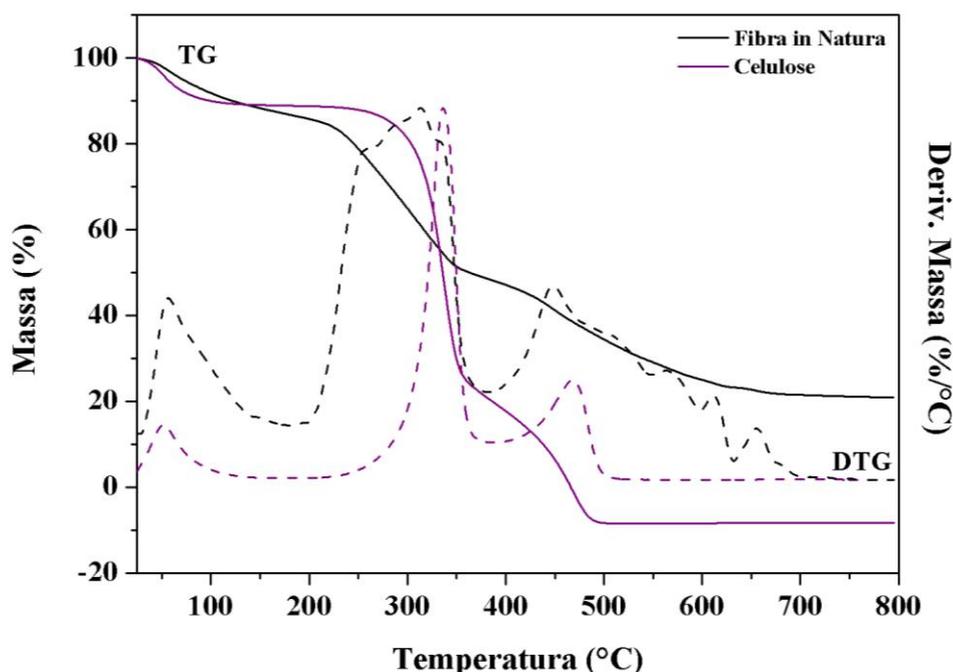


Figura 21 - Curvas TG/dTG para a *Peperomia pellucida* e celulose extraída.

Nas condições de ensaio adotadas, foram identificados três estágios de perda de massa para a *Peperomia pellucida*. O primeiro estágio tem início a temperatura ambiente e segue até aproximadamente 150 °C, no qual segundo relatos da literatura está relacionado a hidratação da amostra, sendo observada uma perda de massa de aproximadamente 11,79 % para esse estágio. Sabe-se que por se tratar de uma fibra lignocelulósica, a estrutura da *Peperomia pellucida* é composta por três constituintes principais, hemicelulose, lignina e celulose que estão intimamente ligados. Assim, o comportamento térmico apresentado pela fibra durante o processo de degradação térmica estará relacionado ao grau de interação e concentrações desses constituintes (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012; CHEN *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2017; ZHAO; JIANG; CHEN, 2017).

O segundo evento ocorre a uma temperatura onset de aproximadamente 236 °C encerrado-se em aproximadamente 380 °C, apresentando uma perda de massa de aproximadamente 39,67 %, está ampla faixa de temperatura relacionada a este evento abrange

as regiões de degradação dos três compostos estruturais mencionados. O primeiro composto que possivelmente foi degradado é a hemicelulose, visto que o início de sua degradação térmica é relatada em aproximadamente 200 °C dependendo da fonte de material lignocelulósico e da interação com outros constituintes. A celulose vem apresentar uma temperatura de degradação próxima aos 280 °C sendo degradada totalmente até aproximadamente 350 °C. Já a lignina é o composto que apresenta maior faixa de temperatura para o qual ocorre perda de massa pela degradação térmica, sendo iniciada em temperaturas próximas de 200 °C finalizando em aproximadamente 600 °C, há ainda registros de sua degradação pode se estender até temperatura próximas de 900 °C quando este composto reage com produtos de reações secundárias (PENG; WU, 2010; WERNER; POMMER; BROSTRÖM, 2014; YU *et al.*, 2017; ZHAO; JIANG; CHEN, 2017).

Tabela 7 - Temperaturas para os eventos térmicos referentes a fibra *in natura* e celulose

| <i>Peperomia pellucida</i> | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Evento | 1 | 2 | 3 |
| Perda de Massa (%) | 11,79 | 39,67 | 27,67 |
| T _{onset} (°C) | - | 236 | - |
| T _{MÁX DTG} (°C) | 56 | 313 | 449 |
| Resíduo (%) | | 20,87 | |
| Celulose | | | |
| Evento | 1 | 2 | 3 |
| Perda de Massa (%) | 10,53 | 69,74 | 19,73 |
| T _{onset} (°C) | - | 315 | - |
| T _{MÁX DTG} (°C) | 51 | 336 | 469 |
| Resíduo (%) | | - | |

O terceiro evento é caracterizado por um conjunto de reações de decomposições que ocorrem simultaneamente até aproximadamente 700 °C, que podem ser referentes a lignina remanescente do segundo evento de degradação, visto que alguns estudos indicam a presença dessas reações relacionadas com o processo de decomposição gradual de intermediários da lignina formados pela quebra da cadeia (BREBU; VASILE, 2010; STEFANIDIS *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2017; ZHAO; JIANG; CHEN, 2017). As fibras da *Peperomia Pellucida* apresentaram

um resíduo de 20,87 % correspondendo as cinzas gerado pelo processo de degradação térmica, que de acordo com a literatura são compostos inorgânicos, como SiO₂, Al₂O₃, CaO (LLORENTE *et al.*, 2006).

A celulose obtida apresentou três estágios de perda de massa. O primeiro estágio verificado para a celulose está relacionado a perda da água absorvida superficialmente assim como da água presente em sua estrutura intermolecular. O evento de degradação dominante ocorre a temperatura *onset* de 315 °C e está relacionado a quebra das ligações da cadeia principal da celulose, essa temperatura é um fator importante para aplicação da celulose na forma de microfibrilas devido boa parte dos polímeros serem processados à temperatura de 200 °C o que seria indicativo da potencialidade da incorporação de tal material na produção de compósitos. Para este evento, verificou-se uma perda de massa de aproximadamente 69,74 % e máxima taxa de degradação na temperatura de 336 °C, sendo compatível com as temperaturas relatadas na literatura para esse tipo de material (JONOOBI *et al.*, 2015). Esse aumento na estabilidade térmica das microfibrilas quando comparada a temperatura observada para as fibras de *Peperomia pellucida in natura* está relacionada a remoção de componentes que facilitam o início da degradação como óleos, graxas e hemicelulose (C.S.; GEORGE; NARAYANANKUTTY, 2016).

O terceiro e último estágio de degradação ocorre de aproximadamente 380 °C a 465 °C, faixa de temperatura relacionada a decomposição da lignina, fator que pode ser devido a presença de lignina não removida durante as etapas de mercerização e branqueamento, visto que sua estrutura está intimamente entrelaçada com as microfibrilas de celulose pois age como interface entre a celulose e hemicelulose (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2011). Verificamos que as microfibrilas de celulose não apresentaram resíduo ao final do ensaio para as condições adotadas, o que é um indicativo de que os outros componentes antes presentes na fibra *in natura* foram removidos na estrutura do material pois houve a completada carbonização do material, que pode ser atribuída a presença de apenas polissacarídeos nas microfibrilas. Segundo a literatura a completa carbonização dos polissacarídeos é causada pela quebra das ligações C – C e C – H de sua estrutura molecular (MANZATO *et al.*, 2017; SPINACÉ *et al.*, 2009).

Na Figura 22 podem ser observadas as curvas TG/dTG obtidas para a POMA e o compósito POMA/celulose, comparativamente a da celulose e as temperaturas observadas para cada evento, Tabela 8. Verificamos que o processo de decomposição térmica para a POMA

(Figura 22) ocorreu em três estágios de perda de massa, sendo os dois primeiros eventos bem definidos, enquanto o terceiro, devido a presença de dois pontos máximos, é associado à reações concorrentes de perda de massa na qual a segunda reação iniciou-se início antes da primeira reação ter finalizado (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

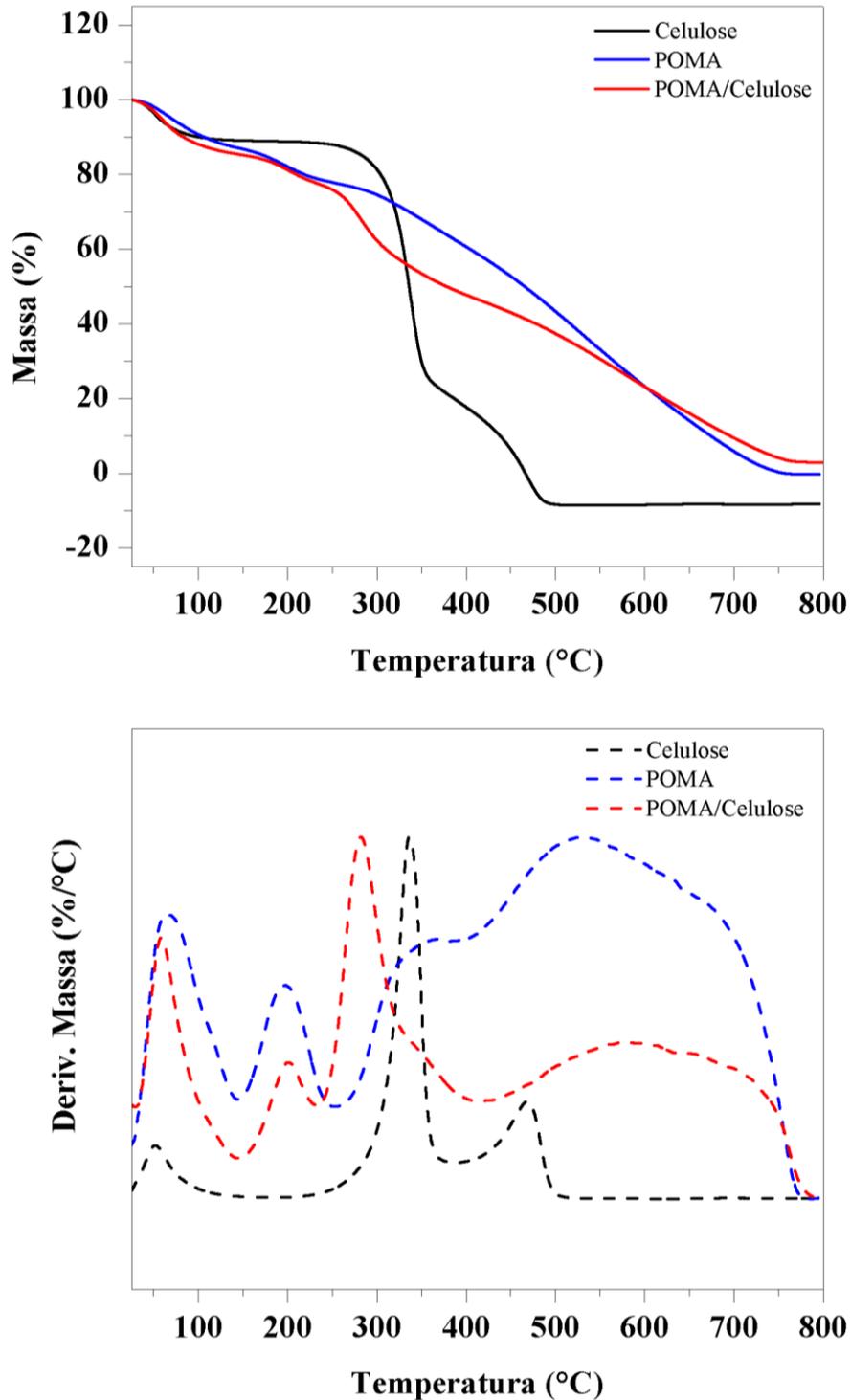


Figura 22 - Curvas TG/dTG para POMA e POMA/celulose.

Tabela 8 - Temperaturas referentes aos eventos térmicos observados na POMA e POMA/Celulose

| POMA | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|----------|----------|-----------|----------|
| Perda de Massa (%) | 12,86 | 9,44 | 77,72 | - |
| T _{MÁX} DTG (°C) | 65 | 197 | 367 - 535 | - |
| Resíduo (%) | | | - | |
| POMA/celulose | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Perda de Massa (%) | 14,50 | 7,84 | 31,19 | 43,50 |
| T _{MÁX} DTG (°C) | 58 | 199 | 282 | 576 |
| Resíduo (%) | | | 2,97 | |

O primeiro evento observado, que ocorreu da temperatura ambiente até aproximadamente 144 °C para POMA é referente a liberação da umidade absorvida superficialmente pelas amostras (ALVES *et al.*, 2010; SREEDHAR *et al.*, 2006b). Associada a esse evento, foi observada uma perda de massa de aproximadamente 12,86 %.

Os relatos na literatura para os polímeros condutores atribuem o segundo evento térmico que ocorre de 144 °C a 254 °C para a POMA, a perda dos contra íons dopantes do polímero (CAROLINO, 2017; FERREIRA; SANCHES, 2017; SREEDHAR *et al.*, 2006a), estando associada a este evento uma perda de massa 9,44 %. O que está de acordo com o estudo de Alves *et al* (2010), que avaliou o comportamento da PANI e seus derivados (POMA e POEA) no estado não dopado, verificando apenas dois estágios de perda de massa para a forma não dopada, o primeiro referente a umidade absorvida superficialmente e o segundo a degradação da cadeia polimérica.

Conforme mencionado anteriormente, o terceiro evento apresentado pela POMA possui dois pontos máximos na curva dTG, o primeiro está localizado na temperatura de 367 °C e o segundo em 535 °C, isso pode ser atribuído à presença de diferentes reações de perda de massa que ocorrem simultaneamente. Isso pode estar relacionado à formação de vapores ácidos durante a liberação do contra íons utilizado como dopante o que poderia facilitar a degradação do polímero (KULKARNI; CAMPBELL; MATHEW, 1989; SREEDHAR *et al.*, 2006a). Assim os dois eventos concorrentes observados podem ser produto da reação de tais vapores com o polímero simultaneamente a reação de decomposição da cadeia principal gerada pelo aumento da temperatura.

As curvas TG/dTG do compósito POMA/celulose (Figura 22) indicam que seu comportamento durante a decomposição térmica foi semelhante a apresentada pelos polímeros puros. O primeiro evento térmico que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 141 °C é referente a perda de umidade absorvida pela amostra (LEE; KIM; YANG, 2012; RAGHUNATHAN *et al.*, 2017) ao qual está associada uma perda de massa de 14,50 %.

O segundo evento observado para o compósito, segundo a literatura é atribuído a remoção do íon cloreto (HE *et al.*, 2016; LEE; KIM; YANG, 2012; RAGHUNATHAN *et al.*, 2017), isso é confirmado pela posição pico máximo na curva dTG para esse evento, próximo ao observado na curva da POMA para remoção do contra íon cloreto, esse evento possui uma perda de massa de 7,84 % se estende até aproximadamente 232 °C, quando é iniciado o terceiro evento térmico.

No terceiro evento térmico há uma perda de massa de 31,19 % e pode ser resultado da degradação dos grupos terminais de cadeia da POMA associados ao início da degradação da celulose o que está de acordo com a literatura (HE *et al.*, 2016; LEE; KIM; YANG, 2012). Essa degradação é observada em uma temperatura inferior a apresentada pela celulose pura, isso pode ser resultado da formação de vapores ácidos resultantes da remoção do contra íon no evento anterior que aceleram a degradação da cadeia de celulose. O quarto evento é continuidade das reações de degradação da POMA, relacionadas à degradação de sua cadeia principal.

Já na POEA (Figura 23), para a faixa de temperatura analisada, foram observados quatro eventos (Tabela 9) de perda de massa como a faixa de temperatura em que ocorrem bem definidas. O primeiro estágio de perda de massa é associado a perda de umidade absorvida superficialmente pela amostra, onde foi observada uma perda de massa de aproximadamente 8,91 % para a POEA.

O segundo estágio que ocorre de aproximadamente 150 °C a 300 °C é oriundo a liberação dos contra íons presentes na amostra (KULKARNI; CAMPBELL; MATHEW, 1989; SREEDHAR *et al.*, 2006a). Observamos que este terceiro evento pode ser produto da formação de vapores ácidos resultantes da liberação do contra íon no evento anterior, e diferente do observado na POMA, apresenta-se bem definido em relação ao quarto evento, sugerindo que além disso o mesmo pode estar de alguma forma associado a presença do grupo lateral.

O quarto evento observado é resultado da quebra das ligações da cadeia principal da POEA (ALVES et al., 2010; SREEDHAR et al., 2006a), resultando em uma perda de massa de 27,50 %, ao final do ensaio para as condições adotadas obteve-se um resíduo de 32,51 % em massa.

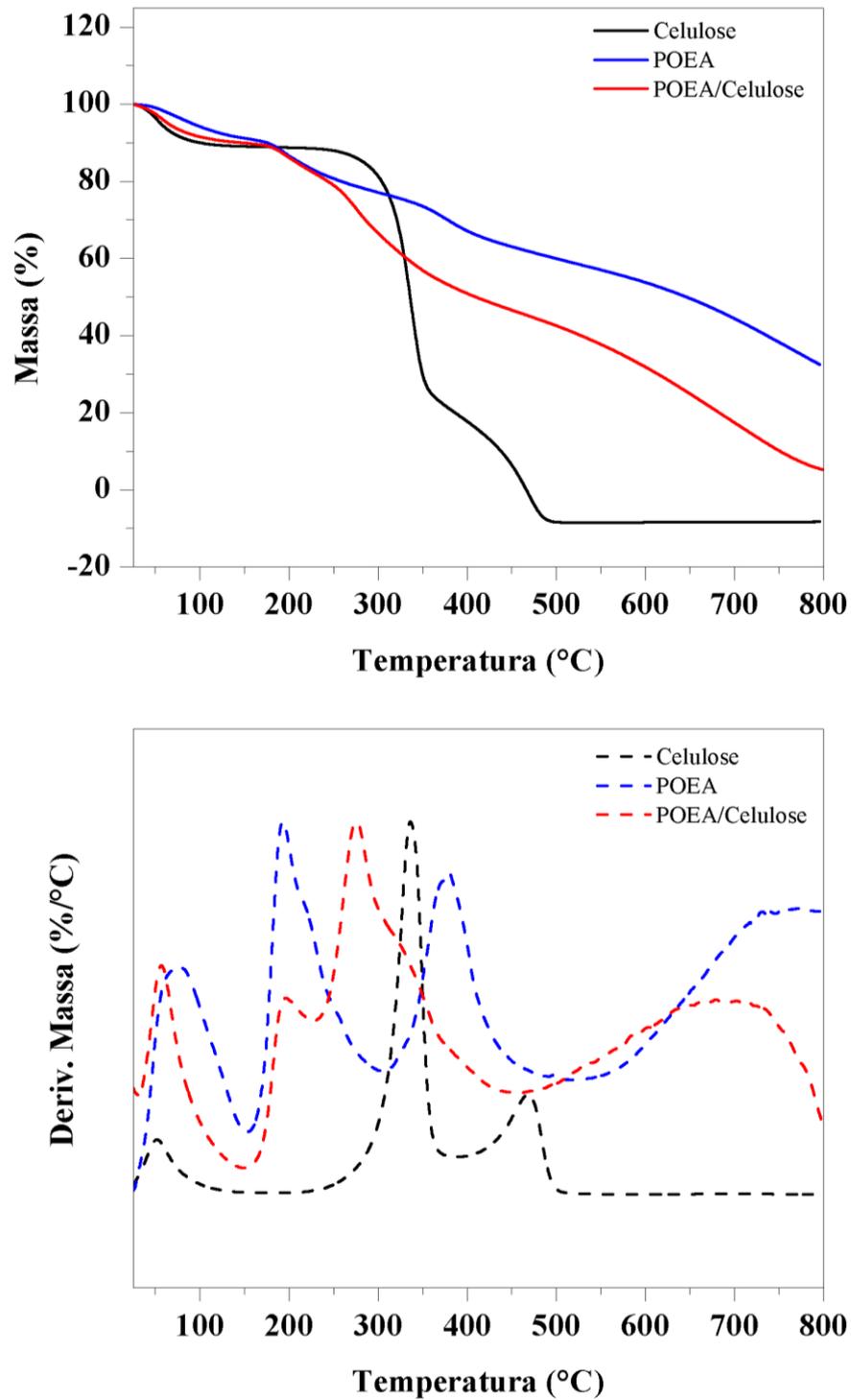


Figura 23 - Curvas TG/dTG para POEA e POEA/celulose

Tabela 9 - Temperaturas referentes aos eventos térmicos observados na POEA e POEA/Celulose

| POEA | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Perda de Massa (%) | 8,91 | 14,16 | 16,92 | 27,50 |
| T _{MÁX} DTG (°C) | 76 | 193 | 379 | 774 |
| Resíduo (%) | | | 32,51 | |
| POEA/celulose | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Perda de Massa (%) | 9,96 | 7,74 | 35,36 | 42,42 |
| T _{MÁX} DTG (°C) | 57 | 192 | 275 | 714 |
| Resíduo (%) | | | 4,52 | |

O compósito POEA/celulose (Figura 23) apresentou decomposição térmica semelhante as encontradas na literatura associadas a compósitos de polímeros condutores em matriz celulósica (HE et al., 2016; YAN; XU, 2015), onde foram identificados quatro eventos relacionados a perda de massa. O primeiro evento está associado a perda de 9,96 % de massa relacionada a umidade absorvida pela amostra, valor próximo ao encontrado para a celulose e a POEA puros.

O segundo evento é iniciado na temperatura de aproximadamente 146 °C e tem uma perda de massa de 7,74 %. Para esse evento, o pico máximo observado na dTG é em 192 °C, temperatura semelhante a associada ao evento da perda do contra íon cloreto na POEA pura que ocorre em 193 °C. A reação de perda do contra íon é seguida de outra reação caracterizando o terceiro evento de perda de massa. Os estudos de Yan e Xu (2015) e He *et al.*, (2016) atribuem esse estágio ao início da degradação do polímero condutor associado a degradação da cadeia da celulose. Seguido do quarto evento associado a degradação da POEA .

A literatura atribui uma melhora na estabilidade térmica da celulose à quantidade de resíduo ao final do ensaio (HE *et al.*, 2016; LEE; KIM; YANG, 2012; RAGHUNATHAN *et al.*, 2017). Porém do ponto de vista químico, a estabilidade térmica de um material é associada principalmente ao momento em que se inicia a quebra das ligações da cadeia principal, o que não foi observado tanto na POMA/celulose quanto na POEA/celulose, sendo que a degradação de ambos os materiais foi iniciada em temperaturas inferiores as da celulose, apesar do polímero agir retardando a perda de massa da celulose conforme relatado na literatura, sendo que na temperatura de 336 °C em que a taxa de degradação da celulose pura é máxima, foi observada

uma massa residual de 47,50 % para celulose e 55,42% para POMA/celulose e 59,18% para a POEA/celulose.

5.5 Análise Morfológica

Na Figura 24, podemos verificar o aspecto do caule da *Peperomia pellucida* (Figura 24 - a) antes do tratamento químico e as (Figura 24 - b) fibras obtidas após o tratamento para obtenção da celulose. Verificamos uma mudança de coloração relacionado a remoção dos constituintes como pectina, hemicelulose e lignina, responsáveis pela coloração marrom/amarelada encontrada na maioria dos materiais lignocelulósicos. Além de verificarmos uma redução nas dimensões das fibras obtidas, que também está relacionada a remoção de componentes que antes constituíam a estrutura da fibra.

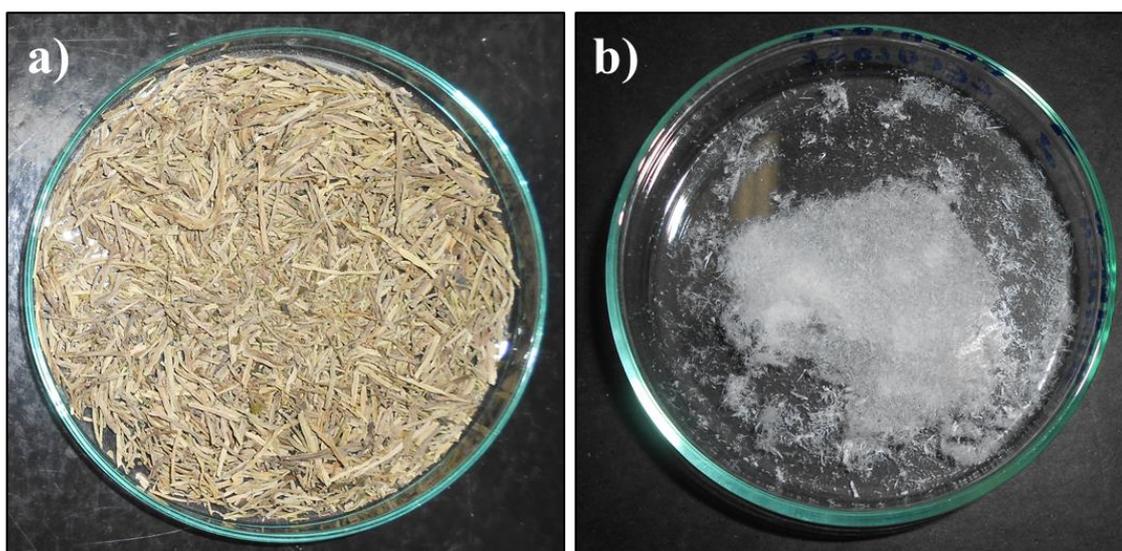


Figura 24 - a) Fibras do caule da *Peperomia pellucida* antes do tratamento; b) Fibras obtidas após o tratamento.

A partir dos MEVs obtidos para a fibra em ambos os estágios, podemos verificar mais detalhadamente o efeito que o tratamento químico exerceu sobre sua superfície. No MEV do caule da *Peperomia pellucida* (Figura 25), verificamos que a fibra apresenta uma superfície composta por diversos filamentos unidos formando a estrutura do caule.

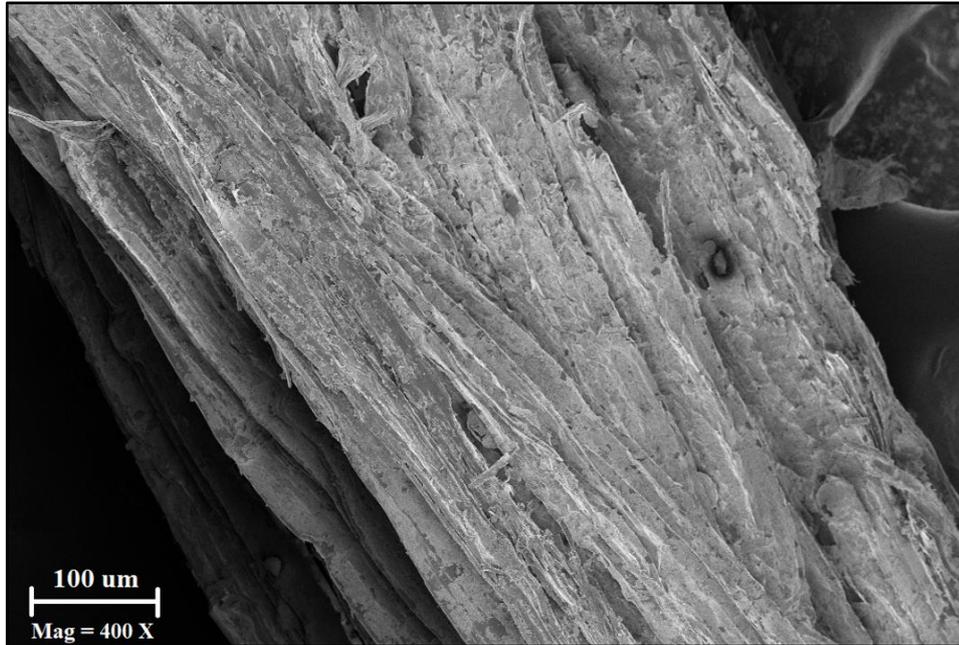
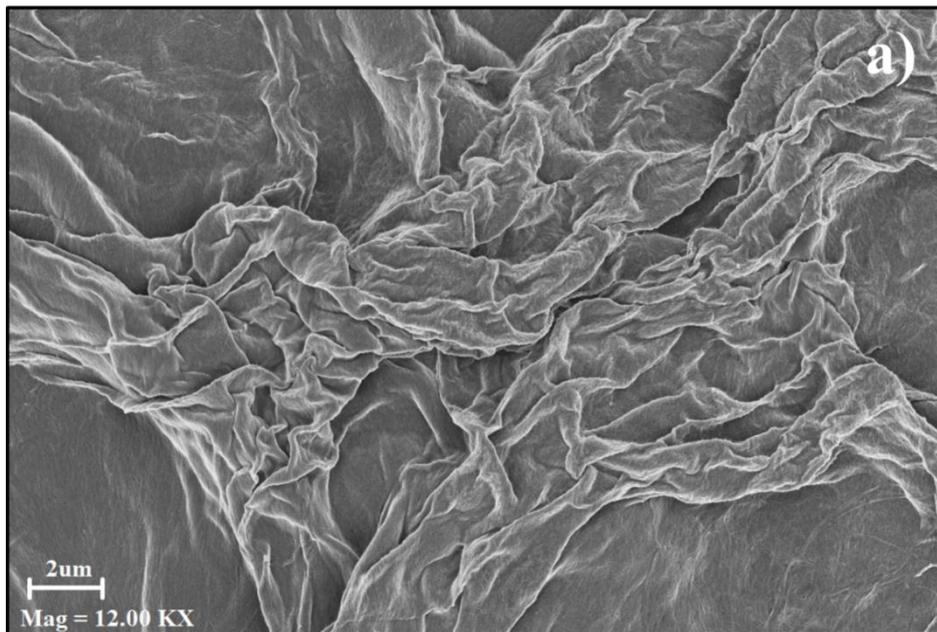


Figura 25 – MEV superfície do caule da *Peperomia pellucida*.

Após o tratamento químico (Figura 26), verificamos a mudança na morfologia do material obtido. Na Figura 26 (a) verificamos uma redução da rugosidade apresentada pela superfície da fibra. A partir das imagens em diferentes aumentos, observamos que esse material de aspecto semelhante a um papel/espoja (Figura 24 - a) é composto por diversas fibrilas de diâmetros em escala nanométrica (Figura 26 – b) e c)). Essa morfologia foi semelhante a encontrada nos estudos de Chen *et al.*, (2011) e Kian *et al.*, (2017).



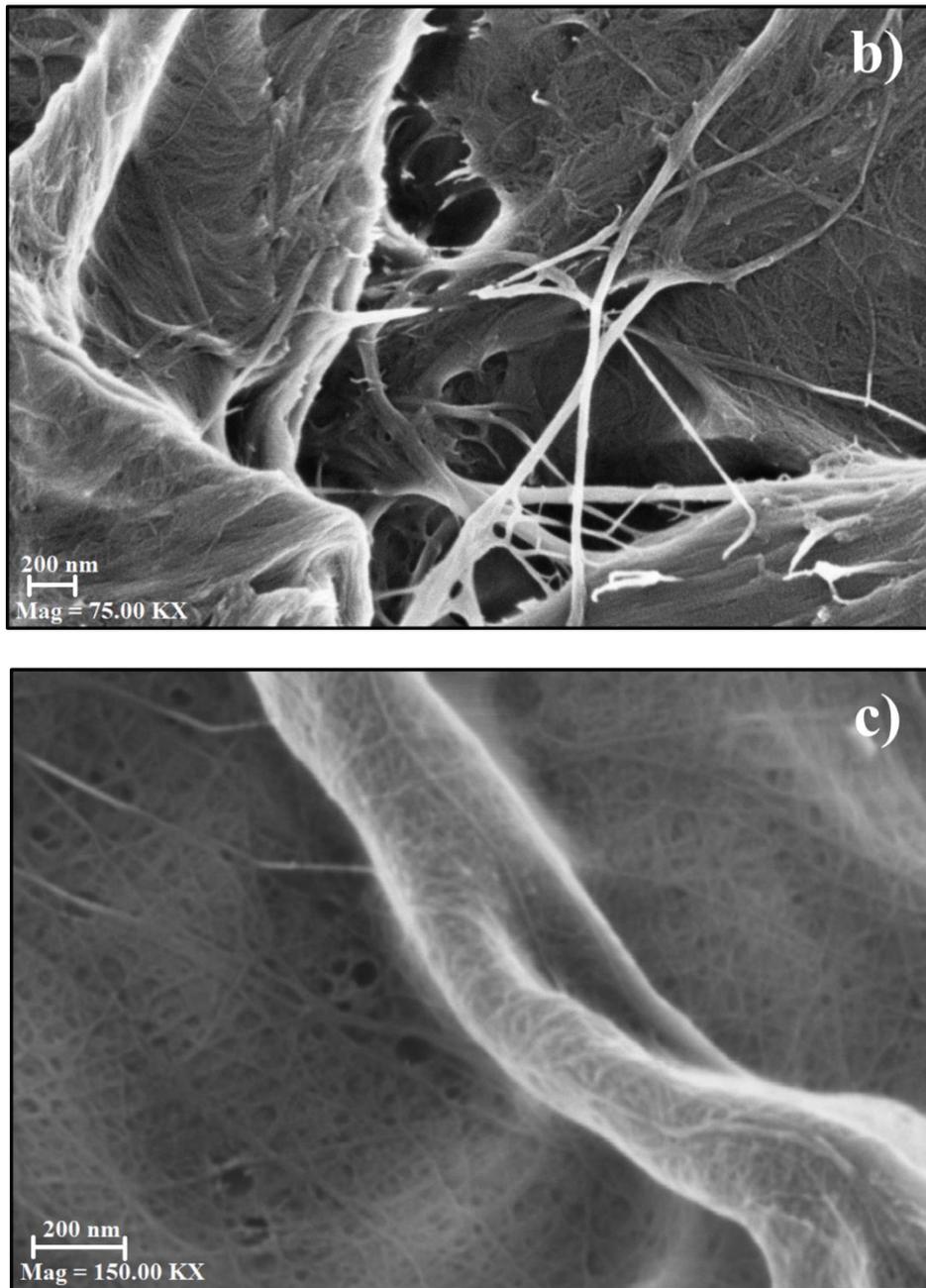


Figura 26 - MEVs das fibras após o tratamento em diferentes aumentos a) 12KX; b) 75KX e c) 150KX

Segundo Kian *et al.*, (2017) a obtenção dessas fibrilas em escala manométrica foi possível graças a dissolução dos componentes da planta durante os processos de tratamento alcalino e branqueamento, o que promoveu a separação dos filamentos de celulose presente nas camadas da parede celular da fibra em um emaranhado de nanofibrilas individuais.

A morfologia dos polímeros condutores sintetizados pode ser visualizada nas Figura 27 e Figura 28. Podemos verificar que na morfologia da POMA, (Figura 27) podem ser identificadas as presenças de microplacas e grânulos, sendo estas características de polímeros condutores (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010). Podemos notar que as estruturas

apresentam tamanhos em micrometros variados, estando dispersas aleatoriamente pelo polímero, sendo um indicativo que houve um crescimento competitivo entre essas morfologias durante a reação de polimerização, o que pode ser resultado da metodologia de síntese adotada, porém sendo difícil confirmar visto que tal síntese para a POMA ainda não foi relatada na literatura.

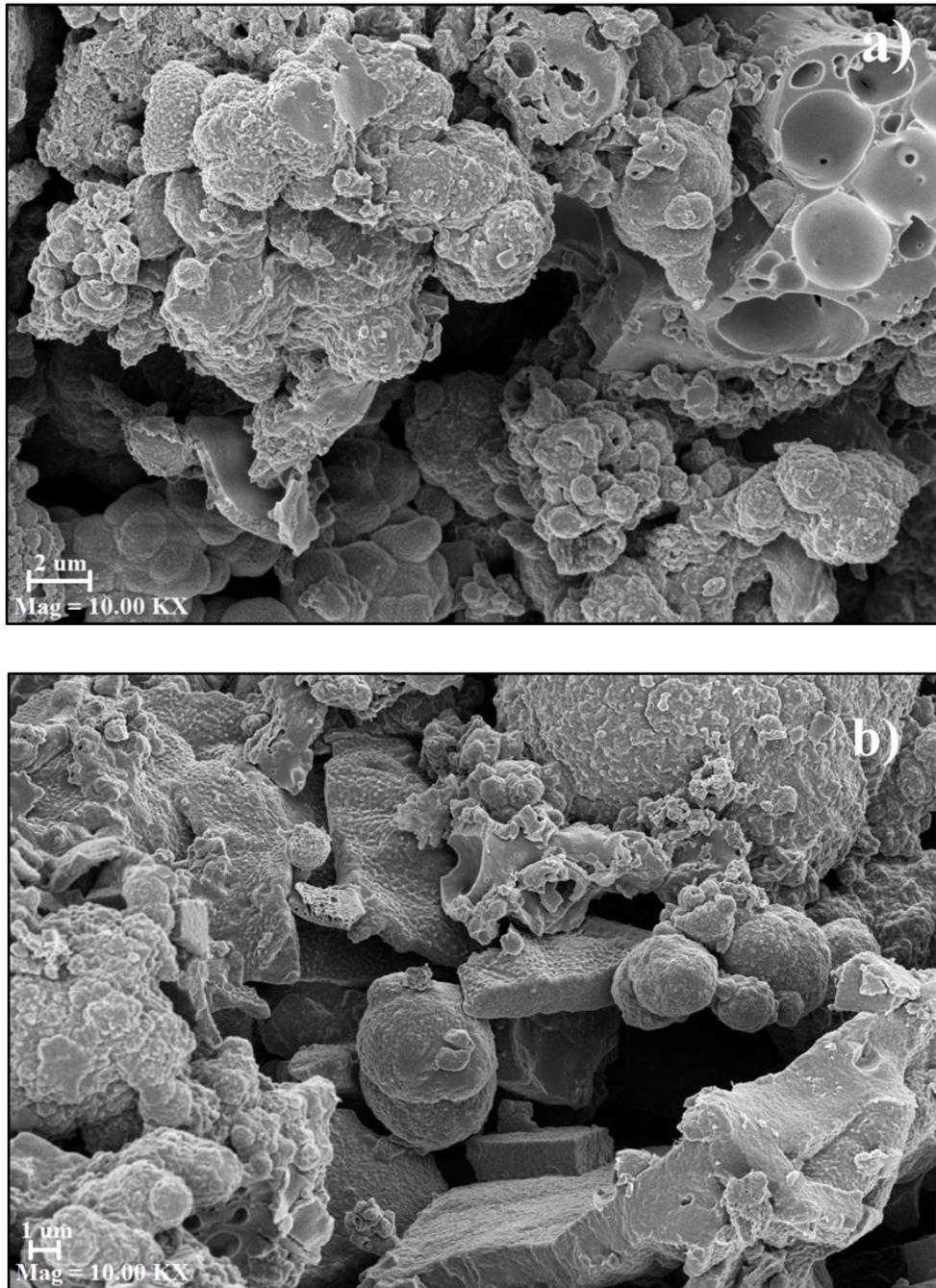


Figura 27 - MEVs da POMA em diferentes regiões (a) 10K X e (b) 10KX.

Sanches *et al* (2013) através da síntese química convencional verificou a presença de uma morfologia homogênea composta de glóbulos vesiculares para POMA sintetizadas em

diferentes tempos. Enquanto Siva e Sathiyarayanan (2016), obtiveram nanoesferas de POMA, quando sintetizada na presença de um surfactante catiônico em meio aquoso.

Zhang *et al.*, (2009) verificou a influência da temperatura, do tempo de reação na formação das microesferas da POMA, chegando à conclusão de que a cinética da reação de polimerização exerce um papel fundamental em sua formação, sendo observada uma maior quantidade de microesferas totalmente formadas e de menores diâmetros em menores temperaturas.

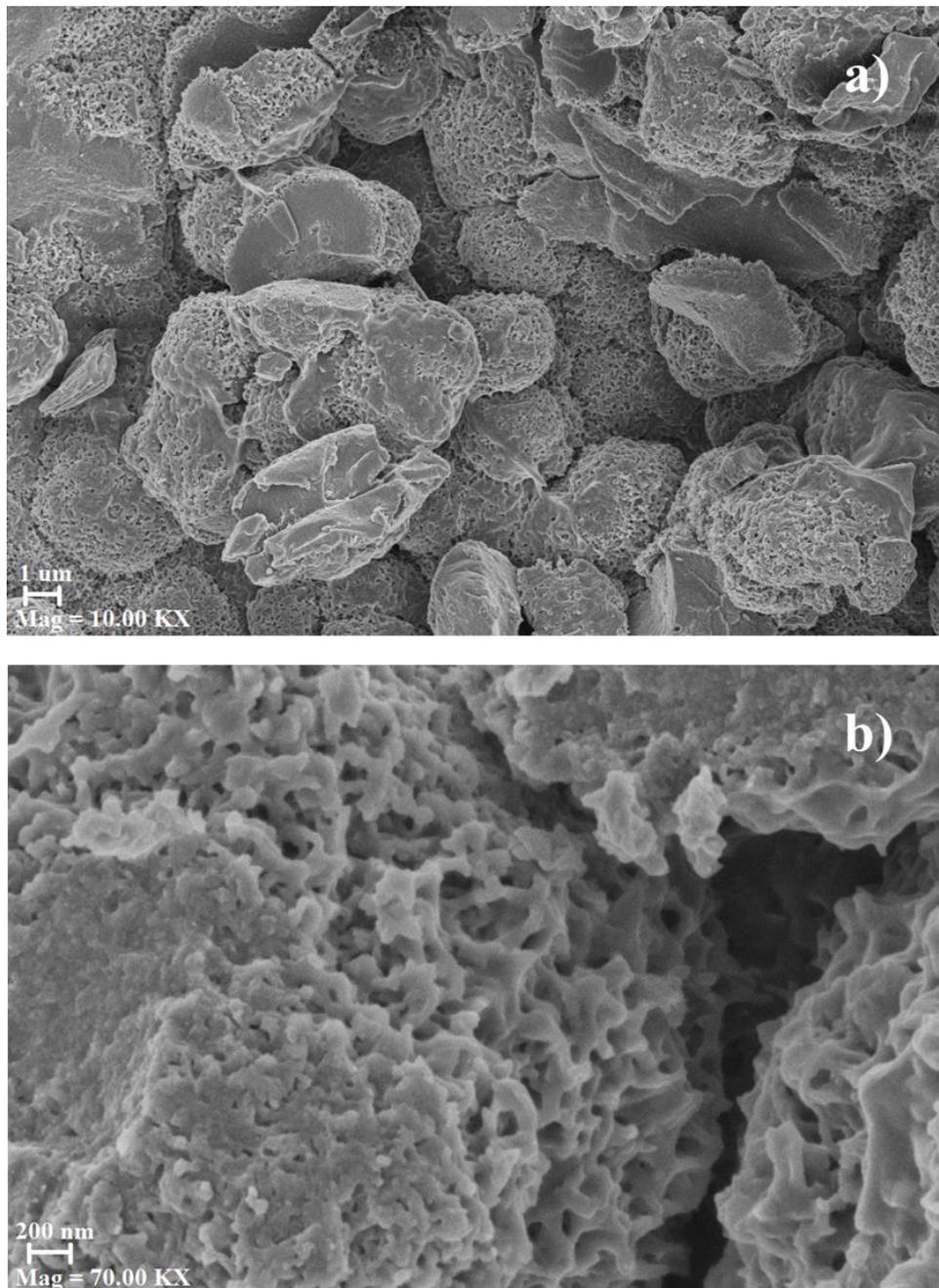


Figura 28 - MEVs POEA, aumentos de (a) 10K X e (b) 70K X.

Assim como na POMA, a morfologia exibida pela POEA sintetizada foi característica de polímeros condutores (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010). Porém em comparação com a morfologia da POMA, a POEA exibiu estruturas mais uniformes, sendo possível identificar grânulos de tamanho em micrometros variados (Figura 28 - a) formados por estruturas de tamanho nanométricos (Figura 28 - b).

A morfologia obtida para os compósitos POMA/celulose e POEA/celulose, podem ser observadas nas Figura 29 e Figura 30 respectivamente em comparação as apresentadas pelos polímeros em estado puro e após a síntese do compósito. É possível notar que a morfologia do compósito apresenta características semelhantes as observadas em suas fases individuais. Além disso, verificou-se que o polímero condutor para ambos os casos apresentou uma tendência a ser polimerizado recobrando a superfície das fibras, agindo como fase reforço no compósito. Para a POMA/celulose (Figura 29 - c), foi observada a presença de uma morfologia mais uniforme que a observada na POMA pura (Figura 29 - b), sendo composta de grânulos e algumas semiesferas em escala micrométrica (Figura 29 - d).

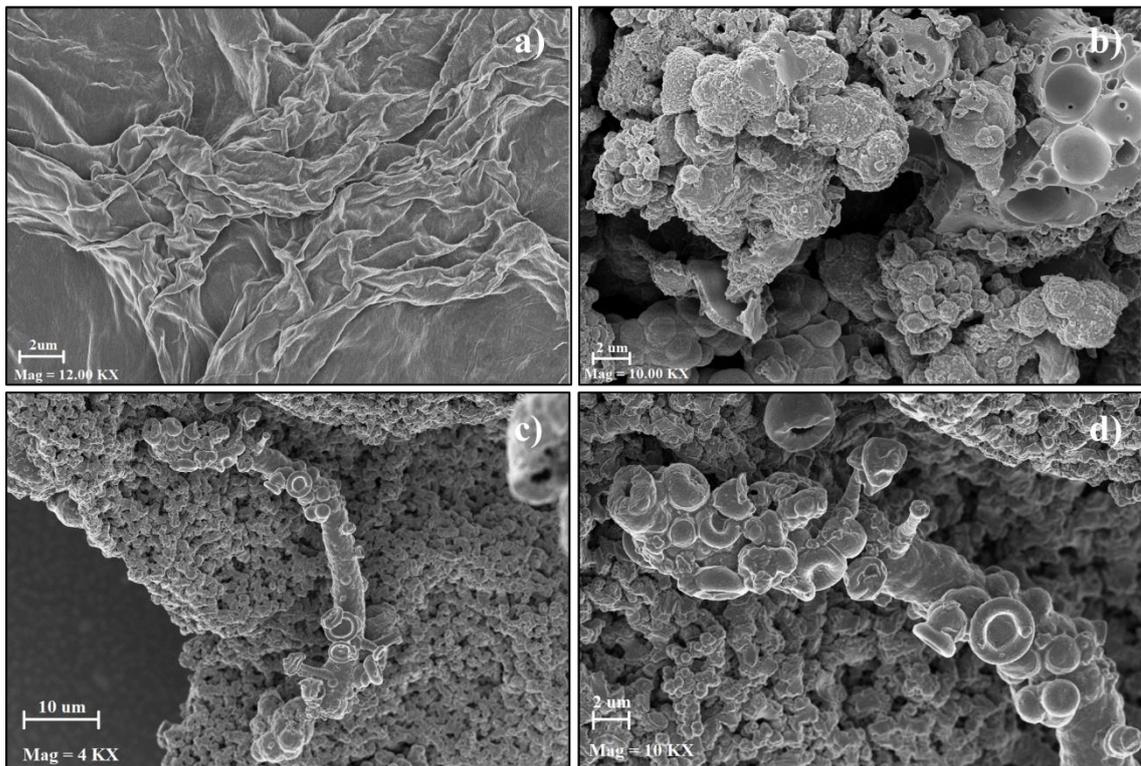


Figura 29 - Comparativo das morfologias (a) fibras de celulose, (b) POMA, POMA/celulose aumento de (c) 4 K X, (d) 10 K X.

No compósito POEA/celulose (Figura 30), verificamos que as nanofibrilas da celulose foram totalmente recobertas pelo polímero condutor na forma de nanoestruturas semelhantes à

grânulos. Essa tendência de os polímeros condutores recobrirem as fibras de celulose foram relatadas em outros estudos como o de Johnston *et al.*, (2006) que verificou o recobrimento de fibras de celulose por esferas de polipirrol com aproximadamente 100 nm de diâmetro utilizando a rota de síntese química convencional, resultados semelhantes foram obtidos por Kelly *et al.*, (2007) e por Stejskal *et al.*, (2008) ao utilizar a polianilina como fase reforço.

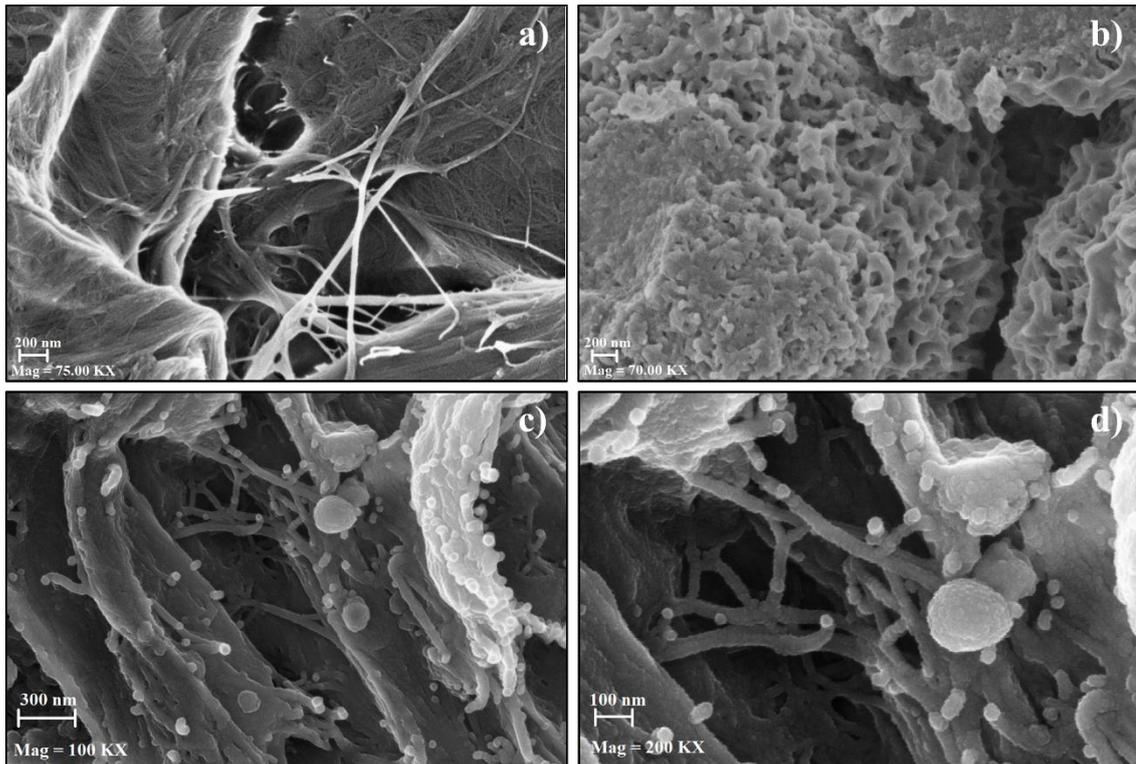


Figura 30 - Comparativo das morfologias (a) fibras de celulose, (b) POMA, POMA/celulose aumento de (c) 100 K X, (d) 100 K X

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o tratamento utilizado nos caules da *Peperomia pellucida* para a obtenção de sua celulose promoveu a remoção boa parte dos constituintes, como a lignina e hemicelulose, promovendo uma melhor estabilidade térmica da celulose em relação a fibra *in natura*. Além de permitir a celulose fosse obtida na forma de nanofibrilas, compostas por regiões não cristalinas e regiões cristalinas cujo o polimorfo predominante é pertencente ao tipo Ia.

O refinamento estrutural pelo método de *Le Bail* se mostrou uma técnica teórica importante que contribuiu para o entendimento das estruturas apresentadas pelos polímeros condutores e compósito, além de corroborar com os resultados obtidos experimentalmente. Através da qual foi possível estimar a estrutura apresentada pelos polímeros POMA e POEA sintetizados pela rota interfacial, que apresentaram características estruturais semelhantes as relatadas na literatura, diferindo entre si pelo tamanho do parâmetro de rede b , sendo este maior para a POEA visto a necessidade de acomodar seu grupo lateral *etoxi* (-OC₂H₅) maior que o grupo metoxi (-OCH₃) apresentado pela POMA.

Ao serem sintetizados no compósito, foram observadas mudanças significativas na estrutura apresentada pelas fases do compósito quando comparadas as observadas nos polímeros puros. Onde as principais foram uma redução no volume da célula unitária da fase referente ao polímero condutor e aumento da célula unitária da celulose, o que pode ser resultado de uma interação química entre os grupos funcionais do polímero condutor e dos grupos hidroxila presentes na estrutura da celulose que resultaram em distorções na rede cristalina das fases constituintes, porém estudos teóricos relacionados a interação entre as duas fases seriam necessários para confirmar tais suposições.

Essa possível interação entre as fases dos compósitos pode ser a responsável pelo aumento do cristalito das fases do compósito, devido uma preferência do polímero condutor a polimerização na superfície da fibra conforme observado nas imagens de MEV dos compósitos, o que indica que a celulose representa a fase matriz do compósito enquanto o polímero condutor a fase reforço. Por consequência, foi observado um aumento considerado significativo no percentual de cristalinidade dos compósitos quando comparado ao obtido para a celulose, corroborando com os resultados obtidos.

Apesar da literatura relatar uma melhora da estabilidade térmica da celulose devido ao polímero condutor agir como retardante na sua perda de massa, no presente estudo tal característica foi avaliada como sendo a temperatura em que começa a haver a degradação das cadeias poliméricas, sendo observada uma redução na estabilidade térmica da celulose quando no compósito. Diante do exposto, conseguiu-se avaliar as mudanças estruturais relacionadas a síntese dos polímeros condutores POMA e POEA como reforço em compósito de matriz celulósica, assim como sua influência no comportamento térmico e morfologia do compósito. Porém, recomenda-se o uso de técnicas teóricas que corroborem as informações obtida no presente estudo, principalmente aquelas relacionadas à interação entre as fases do compósito.

7 REFERÊNCIAS

ABBASIAN, M.; NIROOMAND, P.; JAYMAND, M. Cellulose/polyaniline derivatives nanocomposites: Synthesis and their performance in removal of anionic dyes from simulated industrial effluents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 39, p. 1–11, 2017.

ABDUL KHALIL, H. P. S. *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.

ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, jan. 2012.

ALVES, W. F. *et al.* Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Thermochimica Acta**, v. 502, n. 1–2, p. 43–46, abr. 2010.

BHADRA, S. *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BOUFI, S. *et al.* Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 151–166, 2016.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin- a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

C.S., J. C.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 142, p. 158–166, maio 2016.

CAROLINO, A. DE S. Estimativa do Percentual De Cristalinidade De Polímeros Semicristalinos Derivados Da Anilina Através Dos Padrões De Difração De Raios X. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM, 2017.

CHAUDHARI, S.; PATIL, P. P. Corrosion protective poly(o-ethoxyaniline) coatings on copper. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 927–933, 2007.

CHEN, W. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant

cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 433–442, 2011.

DA SILVA, J. S. M. *et al.* Chloride salt of conducting polyaniline synthesized in the presence of CeO₂: Structural analysis of the core-shell nanocomposite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1127, p. 337–344, 2017.

DIAS, I. F. L. D.; DA SILVA, M. A. T. DA S. **Polímeros semicondutores**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.

EVAIN, M. *et al.* A phenyl-end-capped tetramer of aniline. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 58, n. 3, p. o343–o344, 15 mar. 2002.

FERREIRA, A. A. Multimorfologias de Polianilinas Hidrocloradas Obtidas Por Síntese Química Convencional e Interfacial. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Amazonas. Manaus - AM, 2017.

FERREIRA, A. A.; SANCHES, E. A. Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 294–305, 2017.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885–896, 25 abr. 2014.

FUKUZUMI, H. *et al.* Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1502–1508, 2010.

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

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Copyright(c) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 40, n. 14, p. 2591–2611, 2001.

JOHNSTON, J. H. *et al.* Conducting polymer composites with cellulose and protein fibres. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 3, p. 587–590, 2006.

JONOBI, M. *et al.* Different preparation methods and properties of nanostructured

cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

KABIR, M. M. *et al.* Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2883–2892, 2012.

KELLY, F. M. *et al.* Functionalised hybrid materials of conducting polymers with individual fibres of cellulose. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 35, p. 5571–5577, 2007.

KIAN, L. K. *et al.* Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 931–940, out. 2017.

KRALJIĆ ROKOVIĆ, M. *et al.* Poly(ortho-ethoxyaniline) in corrosion protection of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, n. 6, p. 2567–2580, 2007.

KULKARNI, V. G.; CAMPBELL, L. D.; MATHEW, W. R. Thermal stability of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 30, n. 3, p. 321–325, jun. 1989.

LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LEE, B. H.; KIM, H. J.; YANG, H. S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 1, p. 75–80, 2012.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, n. July, p. 1–20, 2014.

LEITE, F. L. *et al.* Doping in poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films studied with atomic force spectroscopy (AFS). **Micron (Oxford, England : 1993)**, v. 39, n. 8, p. 1119–1125, 2008a.

LEITE, F. L. *et al.* TEM, XRD and AFM study of poly(o-ethoxyaniline) films: New evidence for the formation of conducting islands. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 93, n. 2, p. 537–542, 2008b.

LLORENTE, M. *et al.* Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion. **Fuel**, v. 85, n. 9, p. 1157–1165, jun. 2006.

MACINNES, D.; FUNT, B. L. Poly-o-methoxyaniline: A new soluble conducting polymer. **Synthetic Metals**, v. 25, n. 3, p. 235–242, set. 1988.

MANZATO, L. *et al.* New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 229–234, set. 2017.

MATTOSO, L. H. C. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. **Quimica Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.

MATTOSO, L. H. C. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 68, n. 1, p. 1–11, dez. 1994.

MOLAPO, KERILENG M; NDAGILI, M. PETER; AJAYI, RACHEL F.; MBAMBISA, GCINEKA; MAILU, STEPHEN M.; NJOMO, NJOMO; MASIKINI, MILAU; BAKER, PRISCILA; IWUOHA, E. I. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 11859–11875, abr. 2012.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941, 2011.

NOGUEIRA, J. S. *et al.* AC conduction of poly(o-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1–3, p. 259–260, 1995.

PARK, S. *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 10, 2010.

PENG, Y.; WU, S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 134–139, 2010.

RAGHUNATHAN, S. P. *et al.* Flexible regenerated cellulose/polypyrrole composite films with enhanced dielectric properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1024–1032, fev. 2017.

RAZALLI, R. L. *et al.* Polyaniline-modified nanocellulose prepared from Semantan

bamboo by chemical polymerization: preparation and characterization. **RSC Adv.**, v. 7, n. 41, p. 25191–25198, 2017.

SAITO, T.; ISOGAI, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1983–1989, 2004.

SANCHES, E. A. *et al.* Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis. **Journal of Molecular Structure**, v. 1039, p. 167–173, 2013.

SANCHES, E. A. *et al.* Characterization of Poly(o-methoxyaniline) Emeraldine-base form obtained at different time neutralization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1063, n. 1, p. 336–340, 2014.

SANCHES, E. A. *et al.* Nanostructured Polypyrrole Powder: A Structural and Morphological Characterization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 2 out. 1959.

SHIRAKAWA, H. *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578, 1977.

SILVA, A. D. S. *et al.* Structural and morphological characterization of Poly(o-methoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR, XRD, LeBail Method and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1071, n. 1, p. 1–5, 2014.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SIVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S. Cationic surfactant assisted synthesis of poly o-methoxy aniline (PoMA) hollow spheres and their self healing performance. **RSC Adv.**, v. 6, n. 4, p. 2944–2950, 2016.

SPINACÉ, M. A. S. *et al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, maio 2009.

SREEDHAR, B. *et al.* Thermal and XPS studies on polyaniline salts prepared by inverted emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 499–508, jul. 2006a.

SREEDHAR, B. *et al.* Thermal and XPS studies on polyaniline salts prepared by inverted emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 1, p. 499–508, 5 jul. 2006b.

STEFANIDIS, S. D. *et al.* A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014.

STEJSKAL, J. *et al.* Polyaniline-coated cellulose fibers decorated with silver nanoparticles. **Chemical Papers**, v. 62, n. 2, p. 181–186, 2008.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 12, p. 1420–1481, 2010.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 130–137, 2014.

YAN, J.; XU, R. Reinforced conductive polyaniline-paper composites. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 4065–4076, 2015.

YU, J. *et al.* Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Fuel**, v. 191, p. 140–149, mar. 2017.

ZHANG, L. *et al.* Self-Assembly of Poly(o -methoxyaniline) Hollow Microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 21, p. 9128–9134, 28 maio 2009.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902–913, 2017.

ZHENG, W. *et al.* Nanocellulose-mediated hybrid polyaniline electrodes for high performance flexible supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 25, p. 12969–12976, 2017.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated

cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086–1093, 2010.