

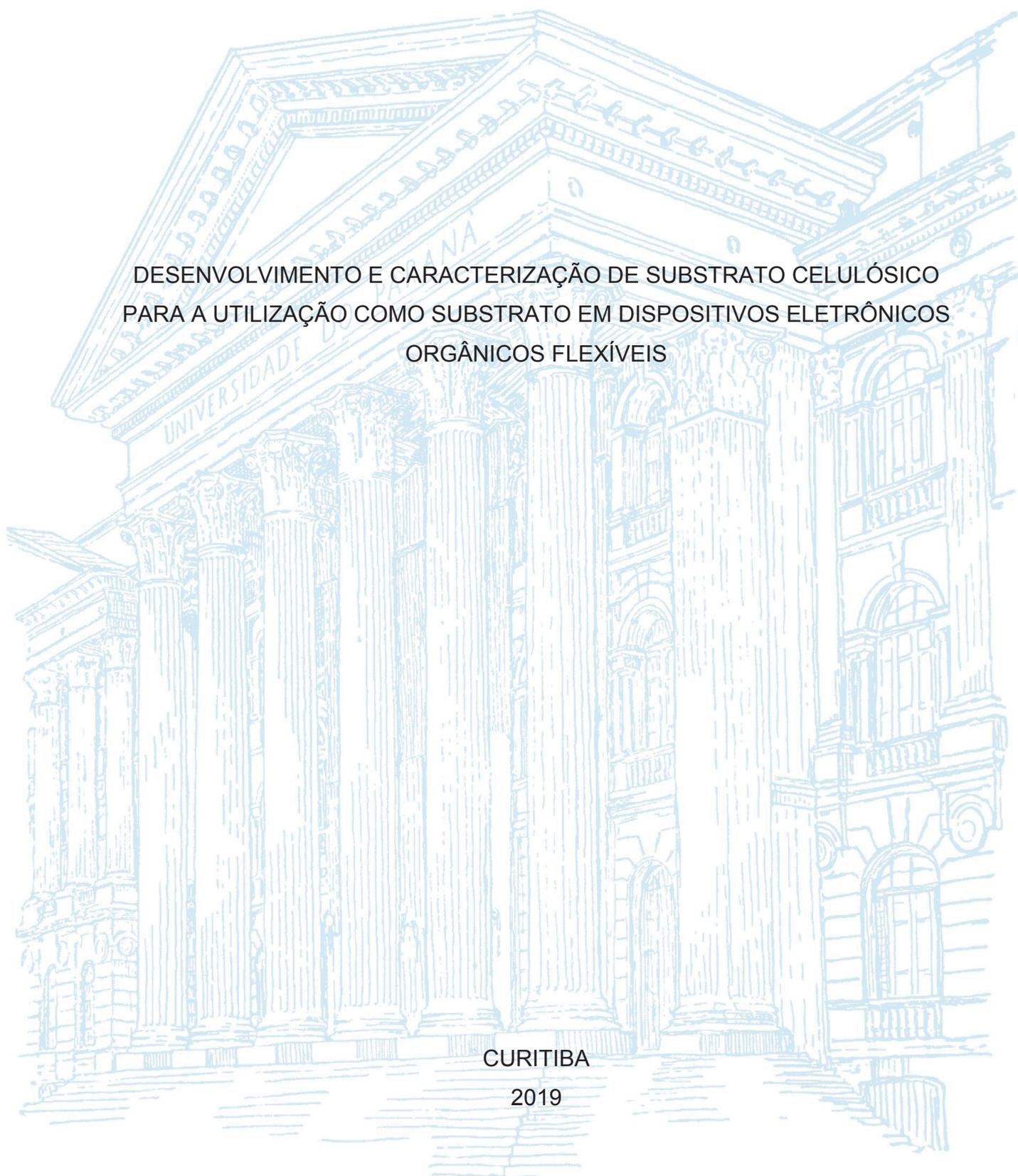
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARTINA CARNEIRO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATO CELULÓSICO
PARA A UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS
ORGÂNICOS FLEXÍVEIS

CURITIBA

2019



MARTINA CARNEIRO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATO CELULÓSICO
PARA A UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS
ORGÂNICOS FLEXÍVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências e Engenharia dos Materiais.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Lucimara Stolz Roman

Coorientador(a): Prof(a). Dr(a). Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C289d

Carneiro, Martina

Desenvolvimento e caracterização de substrato celulósico para a utilização como substrato em dispositivos eletrônicos orgânicos flexíveis [recurso eletrônico] / Martina Carneiro. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientadora: Lucimara Stolz Roman.

1. Celulose. 2. Acetato de Celulose. 3. Biopolímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 572.56682

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARTINA CARNEIRO** intitulada: **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATO CELULÓSICO PARA A UTILIZAÇÃO COMO SUBSTRATO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS FLEXÍVEIS**, sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após ter inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Agosto de 2019.

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CAMILLA KARLA BRITES QUEIROZ MARTINS DE OLIVEIRA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

LUIZ GUSTAVO LACERDA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Aos meus pais Neudo e Harmke, que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, o maior mestre que podemos ter, e que iluminou o meu caminho e me deu toda coragem necessária para que eu chegasse ao fim desta longa jornada.

Agradeço a toda minha família que me deu muito carinho, apoio e confiança, sem medir esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Aos meus amados pais por seus cuidados e carinhos, sempre me apoiando de forma atenciosa nos momentos de dificuldade e por me darem esperança para seguir em frente, reafirmando a certeza de que não estava sozinha.

Agradeço aos professores envolvidos nesse estudo, que me ajudaram imensamente durante a pesquisa e a transcrever em palavras aquilo que desejava. Por terem confiado em meu potencial e auxiliado em minhas dificuldades. Dedico este agradecimento em especial à minha professora orientadora Lucimara Stolz Roman, que me mostrou o caminho a ser seguido, com muito empenho e dedicação e ao professor Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho, meu coorientador, que sempre esteve disposto a sanar minhas dúvidas e aconselhar-me.

Gratidão ao meu namorado Ruan, que sempre esteve ao meu lado, me apoiado no que foi necessário. Obrigada meu amor.

Agradeço também os pesquisadores do Laboratório de Polpa e Papel - UFPR, que me auxiliaram na obtenção da nanocelulose. Danielle e Thalita, obrigada por colaborar com o meu trabalho!

As laboratoristas da Universidade Positivo, Jorgete, Larissa e Gabriela que me ajudaram com os procedimentos laboratoriais e dúvidas.

Aos colegas do DiNe, que sempre estiveram ao meu lado nas hs boas e ruins, me incentivando e apoiando, fazendo com que esses dois anos de mestrado fossem, também, divertidos e alegres.

Aos meus amigos e também jovens pesquisadores, Felipe, João, Kadu, Tassiana, Matheus e Osvaldo, obrigada pela amizade.

Portanto, a todos que fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada!

Ama-se mais o que se conquista com esforço.
Benjamin Disraeli

RESUMO

Os avanços nas últimas décadas vêm despertando o interesse de indústrias e consumidores para o setor dos dispositivos eletrônicos construídos sobre substratos flexíveis, flexible electronic devices (FEDs). No entanto, os substratos utilizados atualmente (vidro e PET) apresentam problemas em seu desempenho. O vidro quando tem sua espessura reduzida apresenta-se razoavelmente flexível, frágil e de difícil manuseio, já o PET apresenta baixa estabilidade térmica em relação aos materiais funcionais depositados em sua superfície, além de causar impactos negativos no meio ambiente, visto que é proveniente de fontes não renováveis. Desejando contribuir com uma alternativa mais sustentável e eficiente, o presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um substrato totalmente baseado em celulose, um polímero natural abundante na natureza e que apresenta boa estabilidade térmica, resistência mecânica, é reciclável, biodegradável, entre outros. Foram confeccionados seis substratos distintos utilizando microfibrilas de *Eucalyptus* sp. obtidas via desfibrilação mecânica. Um substrato puramente de microfibrilas com gramatura de 25 g/m² obtido por filtração a vácuo e máquina formadora de papel e demais substratos obtidos pelo método casting contendo matriz de acetato de celulose e reforço de microfibrilas liofilizada nas concentrações (0%, 0,5%, 1,0% e 1,5%). Além disso, um substrato contendo 1,0% das microfibrilas em suspensão como reforço na matriz de acetato de celulose também foi confeccionado. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas, térmicas e morfológicas. Os substratos então foram funcionalizados com um filme condutor, o PEDOT:PSS (Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)-poli (estirenosulfonato) depositados pela técnica de pulverização. Além disso, o desempenho elétrico dos substratos foram obtidos utilizando a técnica de quatro pontas e para a análise morfológica, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram empregadas, permitindo assim, a visualização da rugosidade e adesão interfacial matriz/reforço respectivamente. A transmitância e absorbância foram obtidas utilizando a Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV- VIS). Por fim, a caracterização térmica foi realizada por meio de um analisador termogravimétrico, que permitiu a obtenção da perda de massa dos substratos em função da temperatura.

Palavras-chave: Celulose. Substrato flexível. Substrato biodegradável. Acetato de Celulose. Compósitos.

ABSTRACT

The advances in the last decades has aroused the interest of industries and consumers for the electronic devices sector built on flexible substrates, flexible electronic devices (FEDs). However, the substrates currently used (glass and PET) have problems in their performance. The glass, when it has a reduced thickness, is reasonably flexible, fragile and difficult to handle, whereas PET has low thermal stability in relation to the functional materials deposited on its surface, besides causing negative impacts on the environment, since it comes from non-renewable sources. Wishing to contribute to a more sustainable and efficient alternative, the present study aimed to develop a totally cellulose-based substrate, a naturally abundant natural polymer that has good thermal stability, mechanical strength, is recyclable, biodegradable, among others. Six different substrates were made using microfibrils from Eucalyptus sp. obtained via mechanical defibrillation. A purely microfibre substrate weighing 25 g / m² obtained by the vacuum filtration method and paper-forming machine and other substrates obtained by the casting method containing cellulose acetate matrix and freeze-dried microfibrils reinforcement at concentrations (0%, 0.5% , 1.0% and 1.5%). In addition, a substrate containing 1.0% of the suspended microfibrils as reinforcement in the cellulose acetate matrix was also made. The obtained films were characterized by their optical, thermal and morphological properties. The substrates were then functionalized with a conductive film, PEDOT: PSS (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) -poly (styrenesulfonate) deposited by the spray technique. In addition, the electrical performance of the substrates was obtained using the four-point technique. and for morphological analysis, Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were employed, allowing the visualization of the roughness and matrix / reinforcement interfacial adhesion respectively. The transmittance and absorbance were obtained using Ultraviolet Spectroscopy. Finally, the thermal characterization was performed by means of a thermogravimetric analyzer, which allowed for the loss of substrate mass as a function of temperature.

Keywords: Cellulose. Flexible substrate. Biodegradable substrate. Cellulose acetate. Composites.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CICLO DE VIDA IDEAL PARA OS POLÍMEROS.....	25
FIGURA 2 - UNIDADE DE REPETIÇÃO DA CELULOSE.....	26
FIGURA 3 - ESTRUTURA DA FIBRA DE CELULOSE.....	28
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA.....	29
FIGURA 5 - TIPOS DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE. A) IMAGEM DE MEV DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE (MFCs); B) IMAGEM DE MET DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFCs). C) IMAGEM DE MET DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCCs). D) IMAGEM DE MEV DE FIBRAS DE MADEIRA.....	30
FIGURA 6 - REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DA CELULOSE.....	32
FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS.....	34
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM COMPÓSITO.....	35
FIGURA 9 - CLASSIFICAÇÃO DO REFORÇO COM NANOESCALA.....	36
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS REALIZADOS.....	37
FIGURA 11 - POLPA KRAFT BRANQUEADA DE EUCALYPTUS SP UTILIZANDO NA PESQUISA.....	38
FIGURA 12 - A) LIQUIDIFICADOR UTILIZADO PARA A HOMOGENEIZAÇÃO DA FIBRA CELULÓSICA COM ÁGUA DESTILADA. B) SUSPENSÃO HOMOGÊNEA DA FIBRA CELULÓSICA.....	39
FIGURA 13 - MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO.....	40
FIGURA 14 - SUSPENSÃO DE CELULOSE ESTABILIZADA COM ASPECTO DE GEL APÓS 5 PASSES.....	41
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA A DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS.....	42
FIGURA 16 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A CONFECÇÃO DOS FILMES POR MEIO DA FILTRAÇÃO A VÁCUO.....	44
FIGURA 17 - MAQUINA FORMADORA DE PAPEL UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DO FILME CELULÓSICO.....	44

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA A OBTENÇÃO DOS FILMES DE NANOCELULOSE.....	45
FIGURA 19 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT: PSS.....	48
FIGURA 20 - IMAGEM COMPARATIVA DOS SUBSTRATOS COM UM FILME DE PEDOT:PSS PELAS TÉCNICAS DE DROP CASTING E AIR BRUSH.	49
FIGURA 21 - ESQUEMATIZAÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS LABORATORIALMENTE COM OS SUBSTRATOS CONFECCIONADOS PELA AUTORA, ALÉM DE SUBSTRATOS COMERCIAIS A FIM COMPARATIVO.	50
FIGURA 22 - ESQUEMA MOSTRANDO O INTERIOR DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO.....	51
FIGURA 23 - A) EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (JEOL JEM 1200EX-II). B) AMOSTRA PREPARADA PARA OBSERVAÇÃO POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (JEOL JEM 1200EX-II).	52
FIGURA 24 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DAS DIMENSÕES E ESTRUTUTAS DAS AMOSTRAS COM SUA RESPECTIVA ESQUEMATIZAÇÃO – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).	53
FIGURA 25 - A) AMOSTRA DO FILME NANOCELULÓSICO (ESQUERDA) E FIBRA NATURAL DE EUCALYPTUS SP. (DIREITA) COM SUPERFÍCIE METALIZADA PELO MÉTODO SPUTTERING. B)FILME DE ACETATO E FILMES DE ACETATO COM CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE CELULOSE (0,5%, 1,0% E 1,5%) APÓS A METALIZAÇÃO.....	54
FIGURA 26 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS SIMPLES.	54
FIGURA 27 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM) NO MODO DE OPERAÇÃO CONTATO INTERMITENTE. A) SONDA OSCILA	

LONGE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA. B) SONDA OSCILA PRÓXIMA A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.....	56
FIGURA 28 - EQUIPAMENTO 4 PONTAS. A) VISTA FRONTAL DO EQUIPAMENTO. B) VISTA SUPERIOR COM UM DA ESQUEMATIZAÇÃO DAS 4 PONTAS.....	57
FIGURA 29 - ESQUEMATIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	58
FIGURA 30 - FILMES CONFECCIONADOS.....	59
FIGURA 31 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA POLPA KRAFT BRANQUEADA DE EUCALYPTUS SP.	60
FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE OBTIDA POR MET. A) ESCALA 5 μ m. B) ESCALA 5 μ m. C) IMAGEM COM ESCALA 1 μ m e ZOOM COM ESCALA 500 nm.....	60
FIGURA 33 - MICROGRAFIA DO FILME DE Nc_25g/m ² . A) MAGNIFICAÇÃO DE 500 X. B) MAGNIFICAÇÃO DE 2 kX. C) SEÇÃO TRANSVERSAL, MAGNIFICAÇÃO DE 250X.	62
FIGURA 34 - MEV DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES CONFECCIONADOS POR CASTING E SUAS RESPECTIVAS SEÇÕES TRANSNVERSAIS. A) SUPERFÍCIE ACP. C) SUPERFÍCIE AC_0,5pc. E) SUPERFÍCIE AC_1,0pc G) SUPERFÍCIE AC_1,5pc.....	63
FIGURA 35 - MEV DAS SEÇÕES TRANSNVERSAIS. A) SEÇÃO TRANVERSAL ACP. B) SEÇÃO TRANVERSAL AC_0,5pc. C) SEÇÃO TRANVERSAL AC_1,0pc D) SEÇÃO TRANVERSAL AC_1,5pc.....	64
FIGURA 36 - SEÇÃO TRANSVERSAL A) ACP B) AC_0,5pc. C) AC_1,0pc. D) AC_1,5pc.	66
FIGURA 37 - AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE CELULOSE NA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS. A) AC_0,5pc. B)AC_1,0pc. C)AC_1,5pc.	67
FIGURA 38 – A) MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME CONFECCIONADO POR CASTING CONTENDO MICROFIBRILA DE CELULOSE NA MATRIZ DE ACETATO DE CELULOSE B) SEÇÃO TRANSNVERSAL DO FILME AC_1,0nc.....	68
FIGURA 39 - SEÇÃO TRANSVERSAL DO AC_1,0nc.....	69

FIGURA 40 - A) SUPERFÍCIE DO FILME COM DEFEITO; B) BOLHA PRESENTE NA SUPERFÍCIE DO FILME DEFEITUOSO; C) BOLHA ENCONTRADA NO MEIO DO FILME DEFEITUOSO.	70
FIGURA 41 - EXEMPLIFICAÇÃO DA INTERPRETAÇÃO REALIZADA NAS CURVAS OBTIDAS NO TGA.....	72
FIGURA 42 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA OS SUBSTRATOS CONFECCIONADOS ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÌMERO CONDUTOR. (A) ACP. (B) AC_0,5pc. (C) AC_1,0pc. (D) AC_1,5pc.	78
FIGURA 43 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA O SUBSTRATO CONFECCIONADO ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÌMERO CONDUTOR. (E) AC_1,0nc.	80
FIGURA 44 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA O SUBSTRATO CONFECCIONADO E SUBSTRATOS COMERCIAIS, ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÌMERO CONDUTOR. (F) Nc_25g/m ² . (G) PET. (H) VIDRO.....	81
FIGURA 45 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA OS SUBSTRATO CONFECCIONADOS E SUBSTRATOS COMERCIAIS, APÓS A DEPOSIÇÃO DO POLÌMERO CONDUTOR. (A') ACP. (B') AC_0,5pc. (C') AC_1,0pc. (D') AC_1,5pc. (E') AC_1,0nc. (F') Nc_25g/m ² . (G') PET. (H') VIDRO.	83

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLÍMEROS CONDUTORES MAIS COMUNS E SUAS RESPECTIVAS CONDUTIVIDADES ELÉTRICAS.	33
QUADRO 2 - PLANILHA UTILIZADA PARA DETERMINAR A QUANTIDADE DE POLPA ÚMIDA NECESSÁRIA PARA OBTER UMA CONCENTRAÇÃO DE 2% EM 2l DE ÁGUA DESTILADA.	39
QUADRO 3 - DETERMINAÇÃO DA MASSA NECESSÁRIA DE NANANOCELULOSE PARA A OBTENÇÃO DE UMA GRAMATURA IGUAL A 25 g/m ² EM CADA FILME.	43

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EXEMPLOS DE FIBRAS ENCONTRADAS EM MADEIRAS.....	27
TABELA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE AS DIMENSÕES DE NANOCELULOSE, FIBRA DE MADEIRA E FIBRA DE PLANTA.....	29
TABELA 3 - DIMENSÕES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE RELATADOS POR DIVERSOS AUTORES.	31
TABELA 4 - PARÂMETROS UTILIZADOS NO MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO PARA A OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....	41
TABELA 5 - NOMECLATURA ADOTADA PELA AUTORA PARA CADA CONCENTRAÇÃO DE CELULOSE NO COMPÓSITO DE MATRIZ ACETATO DE CELULOSE.	46
TABELA 6 - DADOS OBTIDOS UTILIZANDO O SOFTWARE TA-60WS DA SHIMADZU APÓS A ANÁLISE TÉRMICA.....	73

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS REFERENTES AOS SUBSTRATOS CONFECIONADOS E COMERCIAIS.	71
GRÁFICO 2 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS REFERENTES AO SUBSTRATO DE ACETATO DE CELULOSE E SUBSTRATOS DE ACETATOS DE CELULOSE REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE CELULOSE (pc).	74
GRÁFICO 3 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS COMPARATIVAS ENTRE O SUBSTRATO COMERCIAL PET E SUBSTRATOS CONFECIONADOS DE ACETATO DE CELULOSE E NANOCELULÓSICO COM GRAMATURA 25 g/m ²	75
GRÁFICO 4 - CURVA COMPARATIVA ENTRE A MATRIZ DE ACETATO COM 1% DE PARTÍCULA DE CELULOSE E 1% DE SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA.	76
GRÁFICO 5 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS ACP, AC_0,5pc, AC_1,0pc e AC_1,5pc SEM O POLÍMERO CONDUTOR PEDOT:PSS.	79
GRÁFICO 6 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS AC_1,0pc e AC_1,0nc.	80
GRÁFICO 7 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS Nc_25g/m ² , PET e VIDRO.....	82
GRÁFICO 8 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS CONFECIONADOS E COMERCIAIS, PREVIAMENTE E POSTERIORMENTE A DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR PEDOT: PSS.....	84
GRÁFICO 9 - RESISTÊNCIA DE FOLHA PARA OS FILMES COMERCIAIS E CONFECIONADOS APÓS DEZ CAMADAS DE DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS PELA TÉCNICA DE PULVERIZAÇÃO	85
GRÁFICO 10 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA PARA OS FILMES CONFECIONADOS E COMERCIAIS ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR PEDOT:PSS.	87
GRÁFICO 11 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA PARA O SUBSTRATO DE ACETATO DE CELULOSE E DOS	

SUBSTRATOS DE ACETATO DE CELULOSE REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE CELULOSE.....	88
GRÁFICO 12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS SUBSTRATOS AC_1,0pc e AC_1,0nc.....	89
GRÁFICO 13 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS SUBSTRATOS APÓS DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR PEDOT:PSS E SUAS RESPECTIVAS ESPESSURAS.....	90
GRÁFICO 14 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DOS SUBSTRATOS COMERCIAIS E CONFECCIONADOS SEM O PEDOT:PSS, NORMALIZADOS PELA ESPESSURA.....	91
GRÁFICO 15 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DO SUBSTRATO CONFECCIONADO, Nc_25g/m ² SEM O PEDOT:PSS, NORMALIZADOS PELA ESPESSURA.	91
GRÁFICO 16 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO PARA OS SUBSTRATOS COMERCIAIS E CONFECCIONADOS APÓS A DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS.....	92
GRÁFICO 17 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO PARA O SUBSTRATO CONFECCIONADO Nc_25g/m ² APÓS A DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS.....	93

LISTA DE SIGLAS

Ac	- Acetato de celulose
ACP	- Filme de acetato de celulose puro
Ac_1,0nc	- Filme de acetato de celulose com 1,0% de nanocecelulose
Ac_0,5pc	- Filme de acetato de celulose com 0,5% de partícula de celulose
Ac_1,0pc	- Filme de acetato de celulose com 1,0% de partícula de celulose
Ac_1,5pc	- Filme de acetato de celulose com 1,5% de partícula de celulose
AFM	- Microscopia de força atômica
CO ₂	- Dióxido de carbono
FEDs	- <i>Flexible electronic devices</i> (Dispositivos eletrônicos flexíveis)
FP	- Fibra de plantas
FM	- Fibra de madeira
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MFCs	- Microfibrilas de celulose
NCCs	- Nanocristais de celulose
NCs	- Nanopartículas de celulose
NFCs	- Nanofibras de celulose
NWCs	- Nanowhiskers de celulose
PEDOT:PSS	- Poli (2,3-dihidrotieno-1,4-dioxin)-poli (estireno sulfonato)
PET	- Politereftalato de etileno
RSU	- Resíduos sólidos urbanos
SE	- Suspensão estabilizada
TGA	- Análise termogravimétrica
UV-VIS	- Espectroscopia no ultravioleta visível

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivo geral	23
1.1.2	Objetivos específicos.....	23
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	24
2.1	POLÍMEROS	24
2.1.1	Polímeros biodegradáveis	24
2.2	CELULOSE	25
2.2.1	Fibra vegetal.....	27
2.2.2	Nanopartículas de celulose	29
2.2.3	Microfibrilas de celulose	30
2.3	ACETATO DE CELULOSE.....	32
2.4	POLÍMERO CONDUTOR - PEDOT: PSS	33
2.5	COMPÓSITOS	35
2.5.1	Nanocompósitos.....	35
3.	METODOLOGIA.....	37
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	38
3.2	MÉTODOS	38
3.2.1	Obtenção das microfibrilas de celulose	38
3.2.2	Confeção dos filmes	41
a)	Filme nanocelulósico – Nc_25g/ m ²	41
b)	Filme de acetato de celulose e de acetato de celulose com celulose.....	45
3.2.3	Deposição do filme condutor PEDOT: PSS.....	48
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	49
3.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	50
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.3.3	Espectroscopia no ultravioleta visível (UV- VIS).....	54
3.3.4	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	55
3.3.5	Medidas de resistência de folha: técnica de quatro pontas	56
3.3.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	57
4.	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	58
4.1	FILMES CONFECCIONADOS	58

4.2	ANÁLISE DA FIBRA CELULÓSICA E DAS MICROFIBRILAS	59
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
4.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	60
4.3	ANÁLISE DOS FILMES CONFECCIONADOS.....	61
4.3.1	Filme de nanocelulose – Nc_25g/m ²	61
4.3.2	Filmes de acetato de celulose com partículas de celulose	63
4.3.3	Filme de acetato de celulose com microfibrilas de celulose	67
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	70
4.5	Microscopia de força atômica (AFM)	77
4.6	MEDIDAS DE RESISTÊNCIA DE FOLHA: TÉCNICA DE QUATRO PONTAS 85	
4.7	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV – VIS).....	86
4.7.1	Transmitância	86
4.7.2	Absorção	90
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
6.	REFERÊNCIAS.....	95

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um setor que tem despertado interesse de indústrias e consumidores é a de dispositivos eletrônicos construídos sobre substratos flexíveis, os FEDs (*Flexible Eletronic Devices*). O atual substrato utilizado, o vidro, se apresenta razoavelmente flexível quando tem sua espessura reduzida, além de não ter suas propriedades alteradas. Elevada transmitância (acima de 90%), baixa rugosidade superficial, baixo coeficiente de expansão, boa resistência química, além de estabilidade térmica e dimensional, são propriedades intrínsecas do vidro, no entanto, a limitada flexibilidade, fragilidade e dificuldade no manuseio, são problemáticas atribuídas a este material quando é utilizado como substrato (CREMONA, 2014).

Substratos baseados em polímeros também são utilizados, visto que apresentam alta flexibilidade, custo reduzido e processabilidade em rolo, contudo, quando comparados ao vidro, possuem baixa estabilidade dimensional e térmica, além de alto coeficiente de expansão térmica, resultando em um substrato incompatível com os materiais funcionais depositados em sua superfície quando processado em elevadas temperaturas, danificando-os (NOGI *et al.*, 2009). Ademais, a crescente demanda das indústrias por polímeros provenientes de fontes petroquímicas tem causado problemas ambientais, pois apresentam resistência ao ar, água, microorganismos e radiação solar, tornando a sua degradação um processo lento, com cerca de centenas a milhares de anos (ROSA *et al.*, 2001).

No Brasil, aproximadamente 78,4 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) são gerados anualmente, e apenas 49,1% são descartados corretamente (ABRELPE, 2017). Além disso, os resíduos plásticos equivalem a 11% em volume anual dos RSU descartados (CEMPRE, 2016), valor este, consequência do crescimento populacional e industrial. Sendo assim, ao longo dos anos, visando à substituição de plásticos tradicionais, o desenvolvimento de novas alternativas de materiais de origem vegetal e biodegradável tem sido o foco de ambientalistas e cientistas (RÓZ e GIESSE, 2003), colaborando assim com um ciclo de carbono mais sustentável, além de reduzir impactos ambientais (RAY e BAUSMINA, 2005).

O Brasil apresenta mundialmente uma participação significativa na produção de celulose, polímero natural presente abundantemente no meio ambiente e que apresenta boas propriedades morfológicas, superficiais, geométricas, elevado

desempenho mecânico, reciclabilidade, custo de produção relativamente baixo e “inesgotabilidade”, fatores estes, que agregam valor ao material (BISMARCK *et al.*, 2006).

Proveniente de uma reação de acetilação da celulose, o acetato de celulose (AC) é um termoplástico transparente, permeável à água, com baixa toxicidade, alto brilho, além de boa estabilidade térmica, textura (rugosidade) e propriedades elétricas, contudo, o acetato de celulose apresenta alta hidrofobicidade, situação esta que pode ser amenizada com a incorporação de nanocelulose (BRANDÃO, 2013). Além disso, segundo Puls, Wilson e Hölter (2010), materiais baseados em acetato de celulose possuem potencial para serem degradados no meio ambiente, visto que diversos estudos apresentados na revisão confirmam a biodegradação do AC.

Obtido a partir da fibra de celulose, a nanocelulose empregada em materiais é uma nanotecnologia que tem crescido e ganhado atenção (HOENG, 2016), visto que é utilizada em nanocompósitos, tanto como matriz quanto carga (FENG *et al.*, 2009), caracterizando um material de grande potencial para ser utilizado como substituto do plástico provenientes de fontes não renováveis (YANG *et al.*, 2017). Para mais, a nanocelulose possui potencial para ser utilizada como substrato flexível em dispositivos eletrônicos (YANG *et al.*, 2017) visto que apresenta características como baixo coeficiente de expansão térmica. Quando os dispositivos eletrônicos são construídos sobre um substrato flexível, vantagens em relação a dispositivos construídos sobre substratos tradicionais rígidos (vidro) ficam evidentes, pois possuem perfis finos, uma maior resistência mecânica, flexibilidade, durabilidade, preço de produção em escala inferior (CRAWFORD, 2005; GEFFROY, LE ROY e PRAT, 2006).

Diante de tal contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de substratos transparentes e totalmente baseados em celulose para a utilização em dispositivos eletrônicos flexíveis. Sendo assim, um polímero condutor orgânico e flexível, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS) foi depositado na superfície dos filmes confeccionados a fim de verificar o desempenho como substrato em FEDs.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver substratos baseados em celulose para utilização em dispositivos eletrônicos flexíveis.

1.1.2 Objetivos específicos

- Elaborar de um substrato contendo apenas nanocelulose;
- Elaborar de substratos utilizando nanocelulose em duas condições físicas: suspensão e liofilizada. Ambas como reforço em matriz polimérica de acetato de celulose;
- Realizar a deposição do polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-sulfonato de estireno) (PEDOT: PSS) nos substratos confeccionados;
- Caracterizar dos substratos produzidos quanto as suas propriedades ópticas, térmicas, elétricas e morfológicas;

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Originária do grego, a palavra polímero significa *poli* (muitos) e *meros* (iguais). Sendo assim, os polímeros são caracterizados pela junção de várias unidades de repetições, os *meros* (unidades químicas iguais) formando extensas moléculas, conhecidas como macromoléculas (DE PAOLI, 2009).

Além disso, os polímeros são classificados em dois grupos, os homopolímeros que possuem macromoléculas formadas por unidades de repetição similares, e os que apresentam diferentes unidades de repetição (duas ou mais) e são chamados de copolímeros (DE PAOLI, 2009).

Quando são formados na natureza, obtidos a partir de plantas e animais, os polímeros são chamados de naturais e apresentam uma estrutura macromolecular composta por polissacarídeos ou proteínas. Já os sintetizados pelo homem utilizando técnicas de polimerização, são conhecidos como sintéticos e possuem alta organização molecular e especificidade (ORÉFICE, PEREIRA & MANSUR, 2012).

2.1.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são caracterizados pela possibilidade de decomposição resultante de um processo natural da ação de microorganismos, ou seja, um processo natural que converte compostos orgânicos em compostos simples, no qual, por meio dos ciclos do carbono, enxofre e nitrogênio, são redistribuídos a natureza em algumas semanas ou meses, conforme as condições de biodegradação (HINRICHSEN *et al.*, 2005; ASTM, 2004)

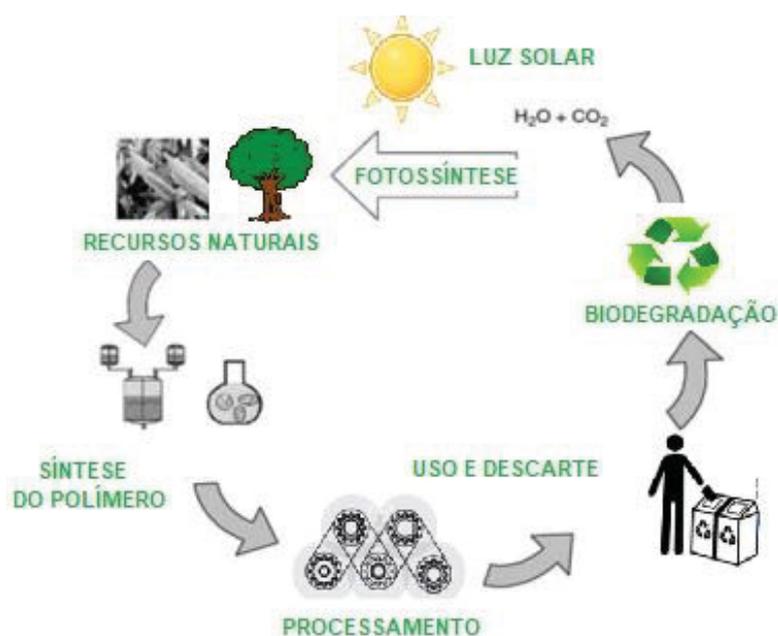
Segundo Averous e Boquillon (2004), os polímeros considerados biodegradáveis são subdivididos em quatro famílias, três de origem renovável, e um de fonte fóssil, são eles:

- polímeros advindos do fracionamento da biomassa;
- biopolímero oriundo da fermentação da biomassa;
- biopolímero sintetizado por meio de monômeros de biomassa;
- polímeros biodegradáveis de origem petroquímica.

Dentre os polímeros existentes, os que têm chamado mais atenção são os que possuem origem renovável, como é o caso do milho, quitina, celulose, cana-de-açúcar, entre outros, pois apresentam um ciclo de vida inferior quando comparado aos produzidos a partir de fontes fósseis (ex: petróleo) e que por sua vez, em sua maioria não são biodegradáveis e causam sérios impactos ambientais devido ao longo período para ser integrado novamente na natureza (RAY & BOUSMINA, 2005).

Os impactos positivos causados pelos polímeros biodegradáveis em relação ao meio ambiente são resultantes do balanço positivo de dióxido de carbono (CO_2) (RAY & BOUSMINA, 2005), possibilitando assim, o fechamento do ciclo de vida, conforme pode ser observado na Figura 1.

FIGURA 1 - CICLO DE VIDA IDEAL PARA OS POLÍMEROS.



FONTE: Adaptado de HINRICHSEN *et al.*, (2005).

2.2 CELULOSE

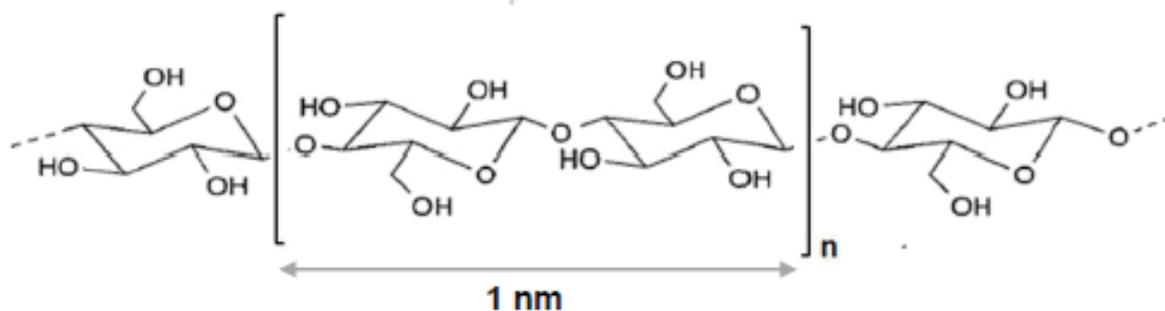
A celulose é o polímero orgânico mais abundante na natureza, com produção anual mundial de 180,9 milhões de toneladas (MME, 2018; COSTA, 2016), além de ser considerado um material renovável e biodegradável, resultando em uma

matéria-prima de grande potencial para a produção de produtos ambientalmente corretos (HOENG et al., 2016).

Descoberta pelo químico francês Anselme Payen e relatada pela primeira vez em 1839, a celulose está presente principalmente na parede celular vegetal, podendo ainda ser biosintetizada em menores frações por microrganismos (PAYEN, 1838; FENGEL e WEGENER, 2011), e ser encontrada na membrana de alguns animais marinhos conhecidos como tunicados.

Com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o grau de polimerização, a celulose pertence ao grupo dos polissacarídeos estruturais e é formada por monômeros de β -glicose unidos por ligações β -1,4-glicosídicas (ROSAS, 2008). A Figura 2 apresenta uma unidade de repetição da celulose (celobiose), em que cada monômero apresenta três grupos de hidroxilas, que estabelecem entre si interações do tipo inter ou intramolecular por meio de ligações de hidrogênio (TAIPINA, 2012), resultando em um polímero estável e interessante para ser utilizado como reforço em compósitos (DAMASIO, 2015).

FIGURA 2 - UNIDADE DE REPETIÇÃO DA CELULOSE.



FONTE: TAIPINA (2012).

Encontrada principalmente na parede celular secundária da madeira, a celulose compõe cerca de 40 – 50% da massa total, sendo o restante constituído de hemicelulose (20 a 35%), lignina (20 a 30%) e demais constituintes, como extrativos e cinzas. (OLIVEIRA, 2010; CORREIA, 2008).

2.2.1 Fibra vegetal

A celulose é comumente chamada de “fibra”, pois apresenta uma estrutura fina e alongada (CHERUBIN, 1999). Além disso, as fibras celulósicas advindas da madeira são subdivididas em dois grupos: a) coníferas - fibras longas e b) folhosas - fibras curtas. A Tabela 1 apresenta exemplos de coníferas e folhosas, sendo o pinus uma árvore de fibras longas, maiores que 2 mm, e o eucalipto, uma folhosa de fibras mais curtas e finas que variam entre 1 e 2 mm de comprimento (DORES *et al.*, 2007).

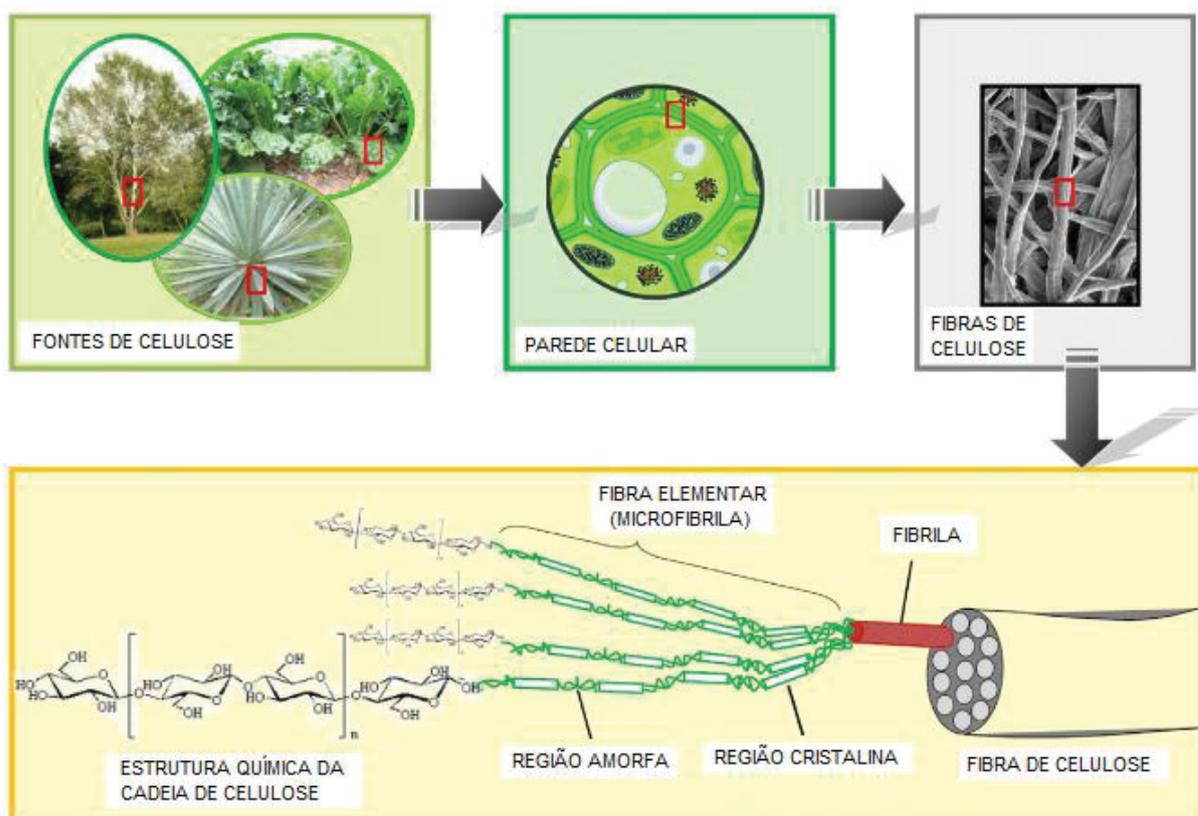
TABELA 1 - EXEMPLOS DE FIBRAS ENCONTRADAS EM MADEIRAS.

Coníferas - Fibras Longas	Folhosas - Fibras Curtas
Pinus, Araucária, Abeto, Cipreste e Spruce	Eucalipto, Álamo, Carvalho, Gmelina e Bétula

Fonte: Adaptado de CHERUBIN (1999).

A estrutura da fibra celulósica é formada por microfibrilas que, por sua vez, são constituídas por camadas ordenadas de fibrilas unidas por ligações intermoleculares, que resultam em um material com alta resistência a tração, além de insolúvel a vários solventes. As fibras apresentam duas regiões, cristalina e amorfa. Na região cristalina as microfibrilas organizam-se de modo ordenado, e na região amorfa elas se apresentam desordenadamente (SJÖSTRÖM, 1981). A Figura 3 apresenta a estrutura da fibra celulósica.

FIGURA 3 - ESTRUTURA DA FIBRA DE CELULOSE.

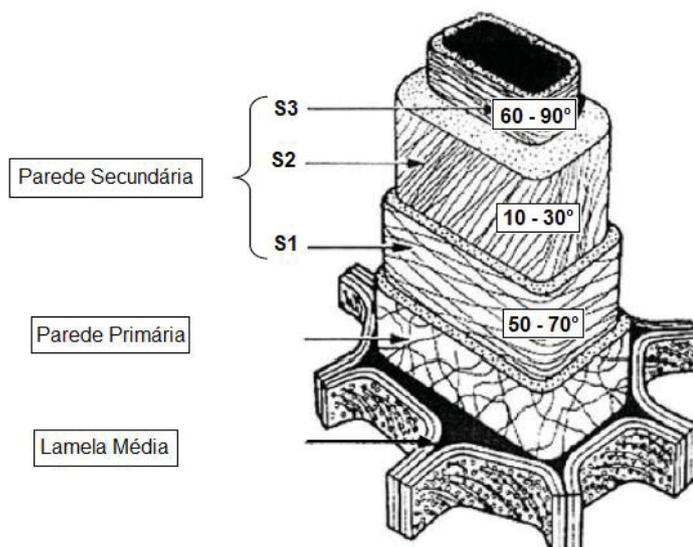


FONTE: Adaptado de LAVOINE *et al.*, (2012).

Sendo assim, a fibra vegetal apresenta regiões altamente cristalinas formadas por microfibrilas e que têm como função reforçar uma “matriz” constituída de regiões amorfas, podendo ser considerada como um material compósito.

A fibra da madeira, também conhecida como fibra lignocelulósica apresenta uma estrutura formada por três camadas, são elas: parede primária, secundária (S1, S2 e S3) e lamela média, conforme pode ser observado na Figura 4. Sendo assim, a parede celular consiste em uma parede primária localizada sobre uma lamela média e é composta por fibrilas dispostas de maneira desordenada e entrelaçada, semelhante à aparência de uma rede. Já a parede primária, circunda uma camada mais espessa, a parede secundária, que é formada por três camadas (S1, S2 e S3) e que se diferenciam entre si de acordo com a orientação das microfibrilas, cujas variações em relação ao eixo longitudinal da célula são entre 10 e 90°. Tais orientações das fibrilas localizadas nas camadas S1, S2 e S3, conferem as células resistência à tração e compressão (KLOCK *et al.*, 2005).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA.



FONTE: Adaptado de BARNETT e BONHAM (2004).

2.2.2 Nanopartículas de celulose

Nomenclatura utilizada de modo geral, as nanopartículas de celulose (NCs), obtidas a partir da celulose, apresentam uma de suas dimensões (diâmetro ou comprimento) em escala nanométrica. Sendo assim, as nanopartículas podem ser subdivididas em três subgrupos, são eles: microfibrilas de celulose (MFCs); nanofibras de celulose (NFCs); nanocristais de celulose (NCCs), também conhecido como nanowhiskers de celulose (NWCs) (CORREIA, 2015). A Tabela 2 apresenta os subgrupos de nanocelulose, com suas respectivas dimensões na escala nanométrica, além de, possibilitar a comparação com a fibra de madeira (FM) e fibra de plantas (FP).

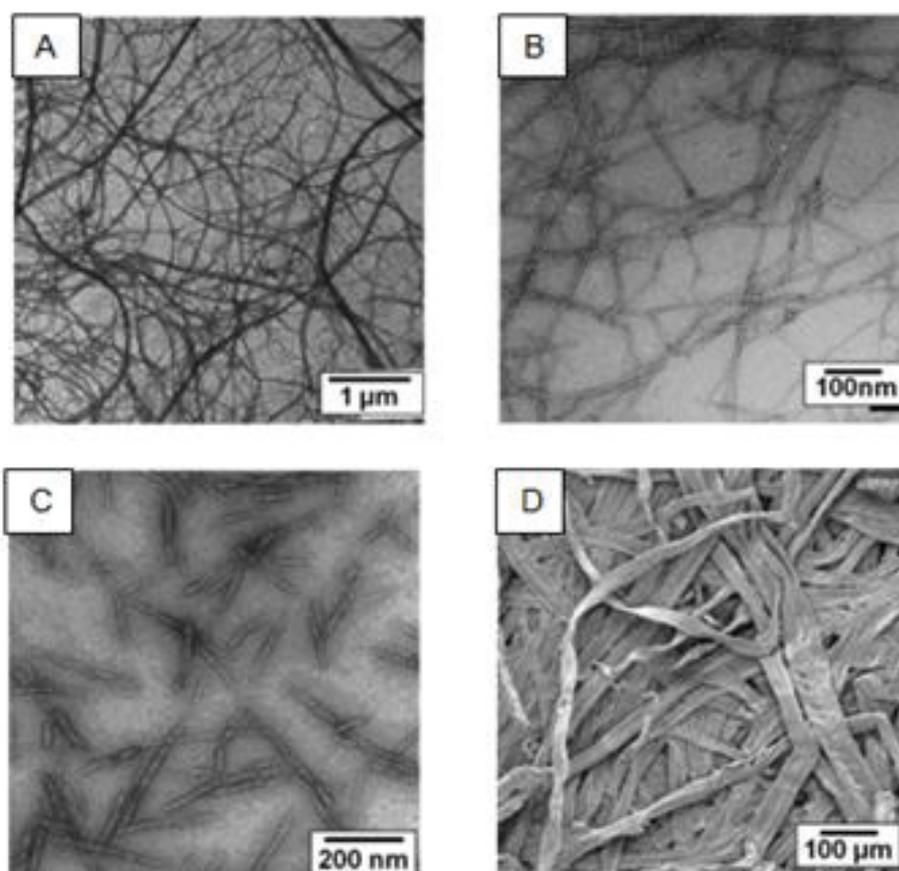
TABELA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE AS DIMENSÕES DE NANOCELULOSE, FIBRA DE MADEIRA E FIBRA DE PLANTA.

DIMENSÕES DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE, FIBRA DE MADEIRA E FIBRA DE PLANTA		
TIPO DE PARTÍCULA	COMPRIMENTO (μm)	ESPESURA (nm)
MFC	0,5 - 10	10 - 100
NFC	0,5 - 2	4 - 30
NCC ou NWC	0,05 - 0,5	3 - 10
FM e FP	>2000	20 - 50 (μm)

FONTE: Adaptado de Correia (2015).

A Figura 5 apresenta micrografias que facilitam a visualização e realçam a diferença entre as nanopartículas apresentadas anteriormente, são elas: MFC, NFC, NCC e FM respectivamente.

FIGURA 5 - TIPOS DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE. A) IMAGEM DE MEV DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE (MFCs); B) IMAGEM DE MET DE NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFCs). C) IMAGEM DE MET DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCCs). D) IMAGEM DE MEV DE FIBRAS DE MADEIRA



FONTE: DUFRESNE *et al.*, (1997); MOON *et al.*, (2011) e SAITO *et al.*, (2007).

2.2.3 Microfibrilas de celulose

O termo microfibrila foi primeiramente utilizado por Turbak *et al.*, em 1980, e é comumente obtida da celulose proveniente da madeira (CARRASCO, 2011) por meio do processo mecânico de desintegração que expõem as fibrilas e microfibrilas localizadas no interior da fibra de celulose (HOENG *et al.*, 2016). Provenientes de uma matriz renovável e natural, as microfibrilas de celulose são constituídas em sua

maioria por regiões cristalinas, ligadas entre si por regiões amorfas (WANG e SAIN, 2007).

Diversos autores relatam o diâmetro das microfibrilas de maneira distinta, no entanto, os intervalos dos diâmetros relatados apresentam-se entre 05 e 100 nm. As dimensões das microfibrilas provenientes da polpa de madeira estão apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3 - DIMENSÕES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE RELATADOS POR DIVERSOS AUTORES.

DIMENSÕES DE MICROFIBRILAS DE CELULOSE	
DIÂMETRO (nm)	REFERÊNCIAS
05- 50	HENTZ, 2010
25 - 100	SEHAQUI, 2011
20 - 60	LAVOINE <i>et al.</i> , 2012
05 - 60	KHALIL <i>et al.</i> , 2014

FONTE: O autor, (2019).

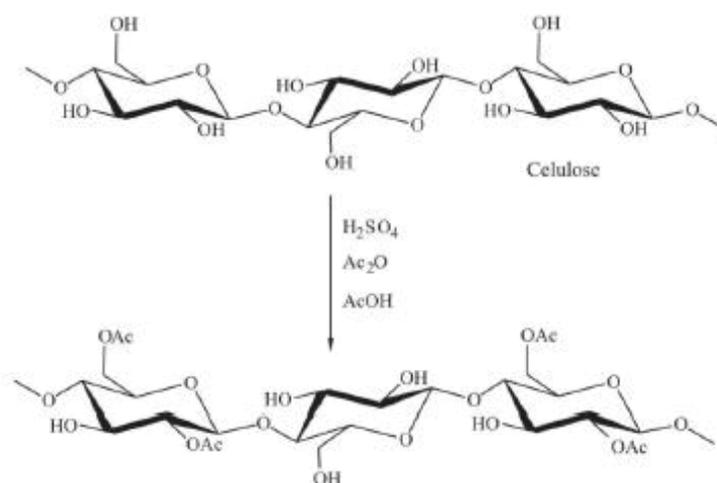
Através do processo mecânico de desfibrilação, o diâmetro das fibras virgens são reduzidas da escala micrométrica para nanométrica, dando origem as microfibrilas, que apresentam uma área de superfície específica superior às fibras originais, isto é, uma área maior de contato e melhores ligações entre as nanopartículas de celulose, aumentando expressivamente as propriedades ópticas, mecânicas e físicas dos filmes de celulose (JONOOBI *et al.*, 2012).

Além de boas propriedades mecânicas, as microfibrilas possuem caráter hidrofílico, são biodegradáveis e renováveis, caracterizando um excelente material para fins comerciais (SIRÓ e PLACKETT, 2010). É vantajosa do ponto de vista ecológico e financeiro, pois apresenta um baixo custo (HUBBE *et al.*, 2008; NAKAGAITO *et al.*, 2009). De acordo com Wang e Sain (2007), a MFC é um excelente material para ser utilizado em compósito como matriz e reforço na fabricação de filmes e revestimentos, devido sua baixa densidade e propriedades físicas e mecânicas.

2.3 ACETATO DE CELULOSE

Um dos ésteres de celulose de relevância presente no mercado é o acetato de celulose, polímero com ampla aplicação em filmes fotográficos, fibras, plásticos entre outros (EDGAR *et al.*, 2001; SILVA, 2002). Resultante da esterificação da celulose com auxílio de anidrido acético, aplicando ácido acético e ácido sulfúrico ou até mesmo perclórico como catalisador (D'ALMEIDA *et al.*, 2005), reações de esterificação são realizadas com os grupos hidroxilas presentes na macromolécula, originando os grupos de acetatos de celulose. A Figura 6 apresenta a reação de acetilação da celulose.

FIGURA 6 - REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DA CELULOSE.



FONTE: D'Almeida *et al* (2005)

Podendo ser obtido de diversas fontes renováveis, como celulose bacteriana, vegetal, entre outros, o acetato de celulose é nacionalmente produzido a partir de pastas celulósicas provenientes da madeira e possui características vantajosas, tais como, transparência, permeabilidade à água, rigidez, resistência térmica, boas propriedades elétricas, baixa toxicidade (CRUZ *et al.*, 2011; VALLEJOS *et al.*, 2012).

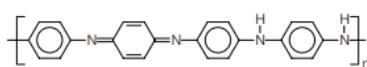
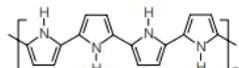
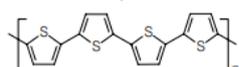
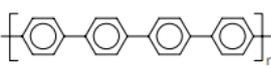
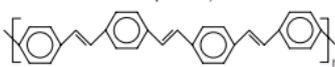
No entanto, em relação às propriedades mecânicas, o acetato de celulose é limitado, visto que apresenta uma estabilidade dimensional baixa, quando submetida a um alto teor de umidade e temperaturas elevadas (ROMERO *et al.*, 2013), ou seja, quando o acetato de celulose é submetido a condições variáveis (umidade e temperatura), o polímero não apresenta habilidade em manter seu tamanho original.

Sendo assim, com o intuito de melhorar suas propriedades, autores relataram a elaboração de nanocompósitos (DE LIMA *et al.*, 2012; APARECIDA DA SILVA, *et al.*, 2011; DE LIMA *et al.*, 2012; ROMERO *et al.*, 2013), empregando nanocarga para elevar a resistência mecânica, a rigidez, estabilidade térmica e propriedades de barreira (YANG *et al.*, 2013). Tais propriedades tornam o acetato de celulose uma opção atrativa para a obtenção de plásticos biodegradáveis (BUCHANAN, GARDNER e KOMAREK, 1993; GU *et al.*, 1993).

2.4 POLÍMERO CONDUTOR - PEDOT: PSS

Descoberta realizada no Instituto de Tecnologia de Tóquio, sob a liderança do pesquisador Hideki Shirakawa no ano de 1976, (CHIANG *et al.*, 1977) os polímeros condutores apresentam uma alternância entre ligações simples e duplas entre os carbonos próximos a cadeia polimérica principal. Tal individualidade concede a esses polímeros, que também são conhecidos como polímeros conjugados (FAEZ, 2000), boa condutividade elétrica. Os polímeros conjugados mais utilizados estão apresentados no Quadro 1, juntamente com suas estruturas químicas e respectivas condutividades elétricas.

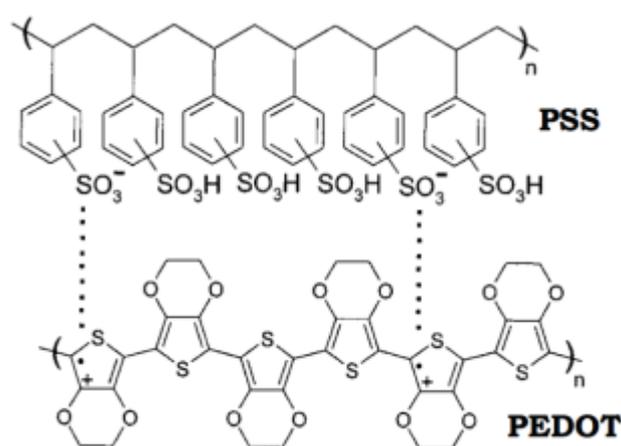
QUADRO 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS POLÍMEROS CONDUTORES MAIS COMUNS E SUAS RESPECTIVAS CONDUTIVIDADES ELÉTRICAS.

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

FONTE: FAEZ, (2000).

De acordo com Skotheim e Reynolds (2007), o PEDOT é um membro da família dos polímeros condutores e que apresenta propriedades interessantes, como eletroquímica e estabilidade térmica, quando comparada a outros politiofenos. Além disso, quando o PEDOT, que é formado de monômeros de Etilenodioxítiofeno (EDOT) é misturado com uma solução de polieletrólito (PSS), uma dispersão aquosa de PEDOT: PSS é originada, onde o PEDOT é o estado oxidado. O polieletrólito tem função de estabilizar a processabilidade do EDOT, visto que, é insolúvel a muitos solventes e instável em seu estado neutro, sendo facilmente oxidado quando entra em contato com o ar (NARDES, 2007). A Figura 7 apresenta a estrutura química do PEDOT:PSS.

FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS.



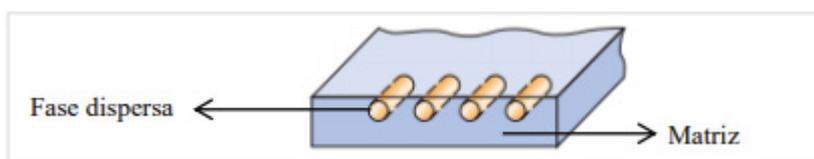
FONTE: Adaptado de Nardes (2007).

Sintetizado industrialmente, o PEDOT: PSS é obtido a partir do monômero de EDOT com agente oxidante (ex: peroxidissulfato de sódio). Tal combinação confere ao PEDOT uma alta condutividade elétrica (GROENENDAAL *et al.*, 2000). O grau de polimerização do PEDOT é limitado, visto que, apresenta várias unidades de repetição de oligômeros com comprimentos acima de aproximadamente 20, sendo assim, a função do PSS, que apresenta um elevado peso molecular, é manter a cadeia do PEDOT dispersa em meio aquoso. De modo geral, o PEDOT: PSS apresenta uma excelente característica de processabilidade para obtenção de filmes finos, transparentes e condutivos (NARDES, 2007) e são comumente utilizados em capacitores, displays e em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (KIM *et al.*, 2011).

2.5 COMPÓSITOS

Formado por duas ou mais fases com propriedades químicas e físicas, semelhantes ou não, os compósitos apresentam uma fase contínua (matriz), que envolve uma fase dispersa (reforço). Dito isso, a matriz possui função estrutural no compósito, e a fase dispersa atribui propriedades físico-químicas aos compósitos, além de melhorias nas propriedades mecânicas. A Figura 8 apresenta uma representação esquemática de uma matriz envolvendo um reforço. Exemplos de matrizes são polímeros, cerâmicos e metálicos, e, de reforços são o grafite e fibras (carbono, vidro ou orgânicas) (PARDINI e LEVY NETO, 2006).

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM COMPÓSITO.



FONTE: Adaptado de Callister e Rethwisch (2016).

Nas últimas décadas, uma constante busca por novas tecnologias que causem menos impacto ao meio ambiente tem sido o foco mundial, visto que os materiais plásticos sintéticos não são biodegradáveis e são de difícil reciclagem, resultando em materiais acumulados em aterros sanitários, depósitos, e até mesmo, no meio ambiente (MARINELLI *et al.*, 2008).

Sendo assim um material com excelente apelo ambiental, presente abundantemente na natureza e com elevadas propriedades mecânicas, são as fibras vegetais, em especial, as provenientes da madeira, pois podem ser utilizados estruturalmente e semi-estruturalmente em compósitos substituindo assim, as fibras convencionais. (HUBBE *et al.*, 2008; NAKAGAITO *et al.*, 2009).

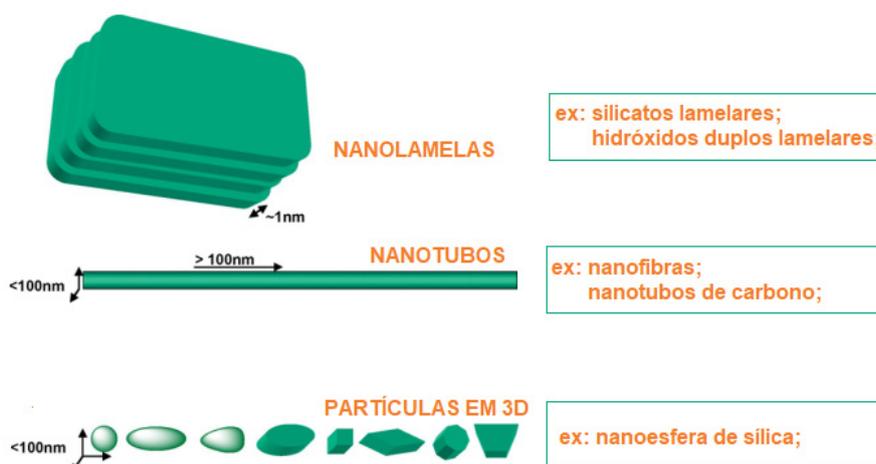
2.5.1 Nanocompósitos

Igualmente aos compósitos convencionais, os nanocompósitos possuem uma matriz e um reforço, resultando em um material com propriedades aprimoradas. Assim sendo, os nanocompósitos são definidos como um material bifásico ou

multifásico (SIQUEIRA, BRAS e DUFRESNE, 2010) que apresenta uma fase na escala nanométrica ou até mesmo, apresenta repetidamente entre as fases, distâncias na escala nanométrica (BASU e MALAKAR, 2013). Além disso, diferentemente dos compósitos tradicionais, os nanocompósitos utilizam pequenas quantidades de cargas, em sua maioria, inferiores a 5%p/p (PEIXOTO, 2012).

Além de serem provenientes de compostos orgânicos ou inorgânicos, de acordo com Kumar *et al.*, (2009), os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com as dimensões da fase dispersa, são elas: unidimensionais – quando apresentam uma das três dimensões do reforço na escala nanométrica; bidimensional - duas das três dimensões na escala nanométrica; isodimensional – as três dimensões da fase dispersa apresentam-se na escala nanométrica (Figura 9) Exemplos de partículas comumente utilizadas são as nanopartículas metálicas, a sílica coloidal, os nanotubos de carbono, as argilas lamelares e a nanocelulose.

FIGURA 9 - CLASSIFICAÇÃO DO REFORÇO COM NANOESCALA



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, (2009).

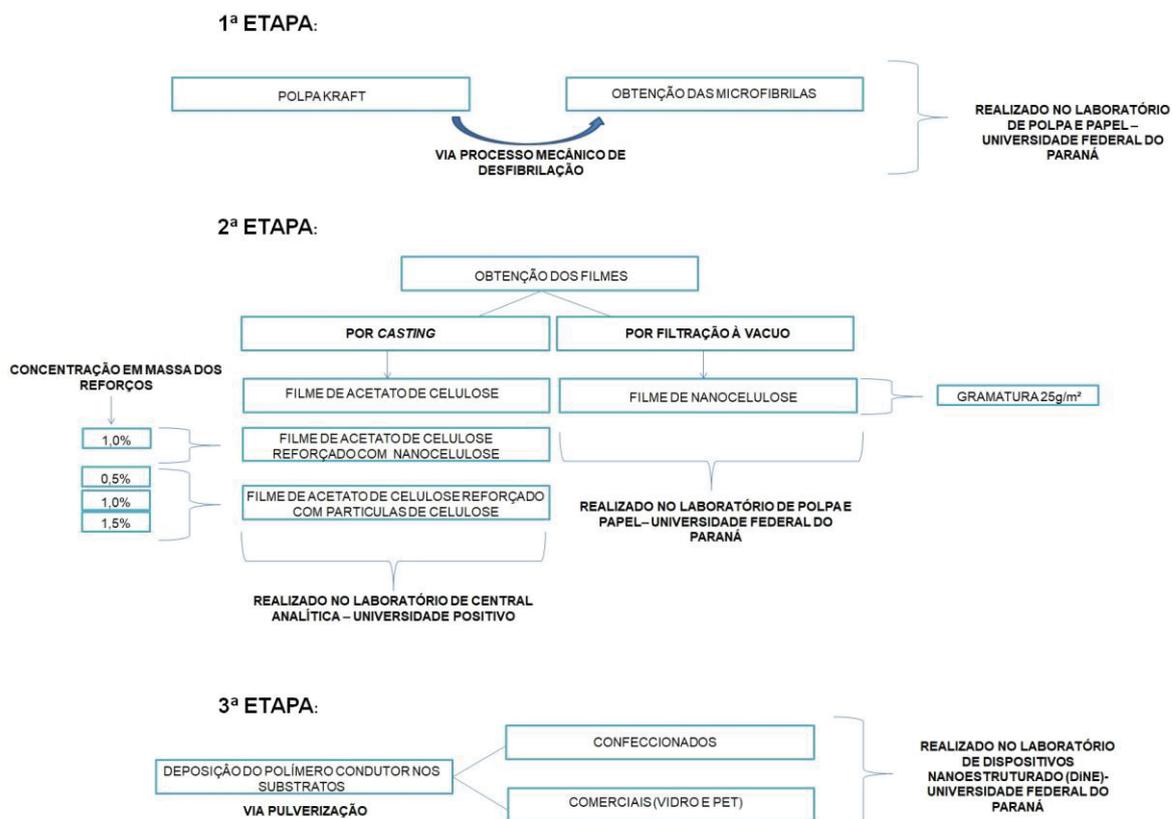
De modo geral, os nanocompósitos exibem características únicas e distintas aos compósitos tradicionais de mesmo componentes (ESTEVEZ *et al.*, 2004; HUSSAIN *et al.*, 2006). Tal fato ocorre devido aos nanocompósitos apresentarem uma elevada área superficial específica resultante das dimensões nanométricas dos reforços e que, por sua vez, resultam na melhoria das propriedades térmicas e mecânicas dos materiais a serem implementados (POTTS *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2014).

Segundo Nunes (2014), um material para aplicação em compósitos e que tem atraído a atenção de pesquisadores, são as nanofibrilas de celulose, pois apresentam elevada cristalinidade, alta resistência a tração, rigidez, além apresentarem peso reduzido. De acordo com Loelovich *et al.*, (2008), as nanofibras de celulose podem ser utilizadas em diversas áreas, como a de fármacos, cosméticos, construção civil, componentes alimentares, embalagens, indústria eletrônica, biomédica e têxtil.

3. METODOLOGIA

Na presente sessão são descritos os materiais e procedimentos laboratoriais utilizados na pesquisa. A Figura 10 apresenta um fluxograma dos procedimentos realizados, bem como o local da elaboração de cada etapa.

FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS REALIZADOS.



FONTE: O autor (2019).

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O material utilizado para a obtenção das microfibrilas de celulose foi a polpa *Kraft* branqueada industrialmente proveniente da madeira de *Eucalyptus sp.* em forma de cartão, e que foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose. A Figura 11 apresenta a polpa de *Eucalyptus sp.* utilizada no presente trabalho.

FIGURA 11 - POLPA KRAFT BRANQUEADA DE EUCALYPTUS SP UTILIZANDO NA PESQUISA.



Fonte: O autor (2019).

O componente principal dos compósitos é o acetato de celulose da marca Sigma – Aldrich (referência 419028), e o solvente escolhido foi a acetona devido à alta estabilidade do acetato de celulose em solventes orgânicos, além de, a acetona ser de fácil aquisição.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção das microfibrilas de celulose

Realizado no laboratório de Polpa e Papel localizado na Universidade Federal do Paraná, 10 g da polpa de Eucalipto foi colocado em um analisador gravimétrico para a determinação da umidade do material a ser processado. Com a umidade da polpa determinada (9,98%), por meio de cálculos definiu-se a quantidade de polpa necessária para a obtenção de uma concentração 2,0% de base seca em 2l de água destilada. O Quadro 2 apresenta uma planilha com os

cálculos realizados para a determinação da quantidade de polpa a ser processada pelo método mecânico de desfibrilação.

QUADRO 2 - PLANILHA UTILIZADA PARA DETERMINAR A QUANTIDADE DE POLPA ÚMIDA NECESSÁRIA PARA OBTER UMA CONCENTRAÇÃO DE 2% EM 2L DE ÁGUA DESTILADA.

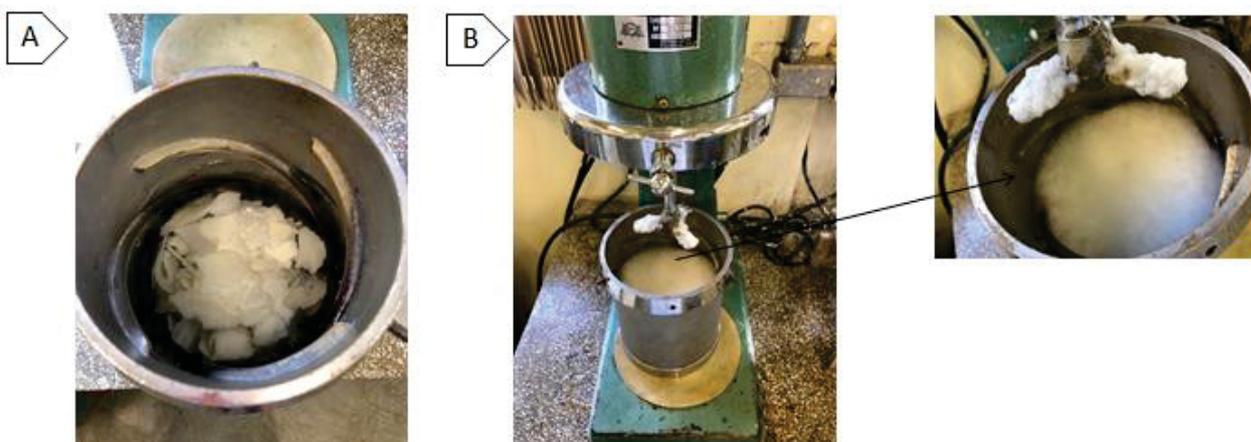
CONCENTRAÇÃO DESEJADA (C) - 2% = 0,02	UMIDADE DA POLPA (U)- 9,98%	VOLUME DESEJADO (V) - 2l
Determinação do teor de sólidos totais na polpa (As) -	Determinação da quantidade necessária de polpa seca (Ps) na concentração e volume desejado -	Determinação da quantidade de polpa considerando a umidade (Pu) -
$As = 100 - U\%$ $As = 100\% - 9,98\%$ $As = 90,02\%$	$C = \frac{Ps}{V}$ $0,02 = \frac{Ps}{2000\text{ ml}}$ $Ps = 40g$	$Pu = \frac{Ps}{As}$ $Pu = \frac{40g}{90,02\%} = 0,4443$ $Pu = 0,4443 \times 100$ $Pu = 44,43\text{ g}$

* Polpa seca - polpa sem umidade presente

FONTE: O autor (2019).

Em seguida, a polpa celulósica (44,43g) na forma de papel cartão foi fragmentada manualmente em pequenos pedaços e colocada dentro de um liquidificador (Figura 12A) com 2L água destilada. A mistura foi dispersa durante 5 min para a obtenção de uma suspensão homogênea da fibra (Figura 12B).

FIGURA 12 - A) LIQUIDIFICADOR UTILIZADO PARA A HOMOGENEIZAÇÃO DA FIBRA CELULÓSICA COM ÁGUA DESTILADA. B) SUSPENSÃO HOMOGENEIA DA FIBRA CELULÓSICA.



FONTE: O autor (2019).

Após a homogeneização das fibras, a suspensão passou pelo processo mecânico de desfibrilação no moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.) (Figura 13).

FIGURA 13 - MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO.



FONTE: O autor (2019).

Essencialmente, o moinho mecânico, como também é conhecido, apresenta duas pedras com sulcos, uma rotativa (inferior) e outra fixa (superior), ambas ajustáveis entre si, permitindo assim, o controle do tamanho da fibra. A regulagem entre as pedras é realizada com o equipamento desligado com o objetivo de evitar o desgaste das pedras de carbeto de silício devido à ausência da suspensão ou água. Além da regulagem entre as pedras, a frequência pode ser estabelecida em até 3000 rpm.

A obtenção das microfibrilas ocorre por meio de um processo mecânico de compressão e forças cisalhantes durante a passagem da suspensão entre as pedras e que pode ocorrer diversas vezes, sendo cada ciclo um passe contabilizado. Após a desfibrilação no moinho, o material que antes era uma suspensão de celulose com aspecto líquido, transforma-se em uma suspensão estabilizada (SE) com aspecto de gel (Figura 14). A nanocelulose foi armazenada dentro de um recipiente plástico com tampa na geladeira, a fim de assegurar que suas propriedades não fossem modificadas, ou seja, que a amostra não degradasse.

FIGURA 14 - SUSPENSÃO DE CELULOSE ESTABILIZADA COM ASPECTO DE GEL APÓS 5 PASSES.



FONTE: O autor (2019).

Os parâmetros utilizados no moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.) estão apresentados na Tabela 4 e foram baseados em trabalhos realizados por Viana, (2013) e Potulski, (2012).

TABELA 4 - PARÂMETROS UTILIZADOS NO MOINHO SUPER MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO PARA A OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE.

PARÂMETROS DE CONTROLE	CONDIÇÃO
Distância entre os discos (μm)	0,1
Rotação (rpm)	1500
Número de passes	5
Consistência (%)	2

FONTE: O autor (2019).

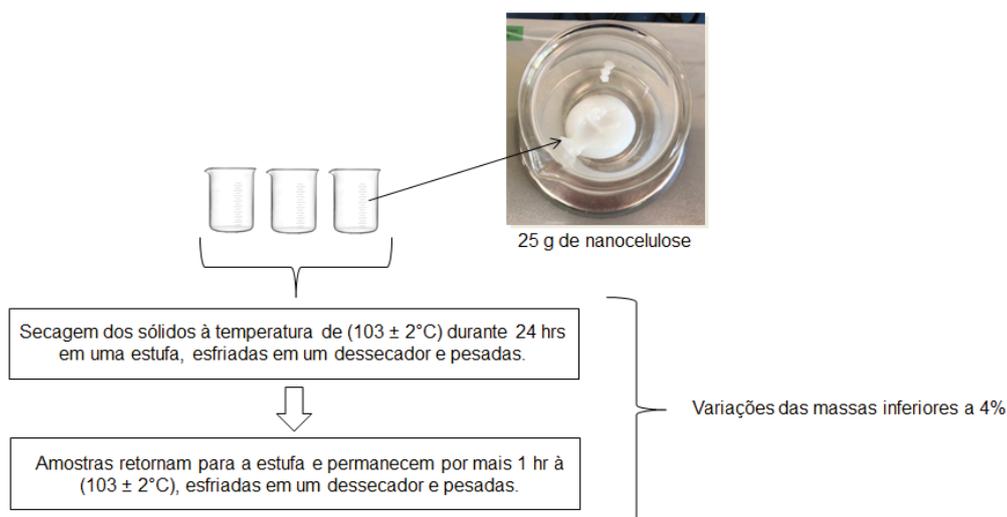
3.2.2 Confeção dos filmes

a) Filme nanocelulósico – Nc_25g/ m²

Para a confecção dos filmes, uma primeira etapa de determinação do teor de sólidos totais (ST) da nanocelulose foi realizada com o objetivo de averiguar o teor

de ST igual a 2%. O procedimento teve com base o procedimento 2540 G do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1998), A Figura 15 representa um esquema do procedimento utilizado.

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA A DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS.



FONTE: O autor (2019).

Foram utilizados três béqueres, previamente preparados em uma estufa a $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante 1 h. Em seguida, os béqueres foram armazenados em dessecador, até seu completo esfriamento, e, posteriormente, pesados em uma balança analítica, com precisão de 0,1 mg, para o cálculo das parcelas de sólidos. Para a obtenção de maior precisão nos resultados, a análise de sólidos foi realizada em triplicata com aproximadamente 25 g de amostra de nanocelulose.

Após a preparação dos béqueres com amostras, os mesmos foram secos durante um tempo arbitrado de 24 h em estufa com temperatura de $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. Esse procedimento foi realizado para elevar o teor de ST das amostras, visto que apresentavam grande quantidade de água. Finalizada a secagem, os béqueres foram retirados da estufa e esfriados no dessecador até atingirem temperatura ambiente e, em seguida, foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica.

Para obter-se um resultado constante, após a pesagem, as amostras retornaram para a estufa por mais 1 h a $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ e, então, foram esfriadas em um dessecador até temperatura ambiente e pesadas novamente. O processo de

secagem por 1 h, esfriamento e pesagem foi repetido até que a diferença entre as massas secas sem a massa do béquer não variassem mais do que 4% da massa seca anterior, conforme determina APHA (1998), obtendo-se o teor de ST de cada amostra matriz. O teor de ST foi obtida utilizando a Equação 1.

$$\%ST = \frac{(A - B) \cdot 100}{C - B} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

A – peso da amostra úmida + béquer (g)

B – peso do béquer (g)

C – peso da amostra seca + béquer (g)

Após a confirmação da concentração 2%, foram realizados cálculos (Quadro 3) para a determinação da massa necessária de nanocelulose para obter-se uma gramatura de 25 g/m² em uma área de filme igual a 0,0122 m², garantindo assim a reprodutibilidade de filmes. A escolha da gramatura foi baseada em estudos realizados por Viana (2013).

QUADRO 3 - DETERMINAÇÃO DA MASSA NECESSÁRIA DE NANANOCELULOSE PARA A OBTENÇÃO DE UMA GRAMATURA IGUAL A 25 g/m² EM CADA FILME.

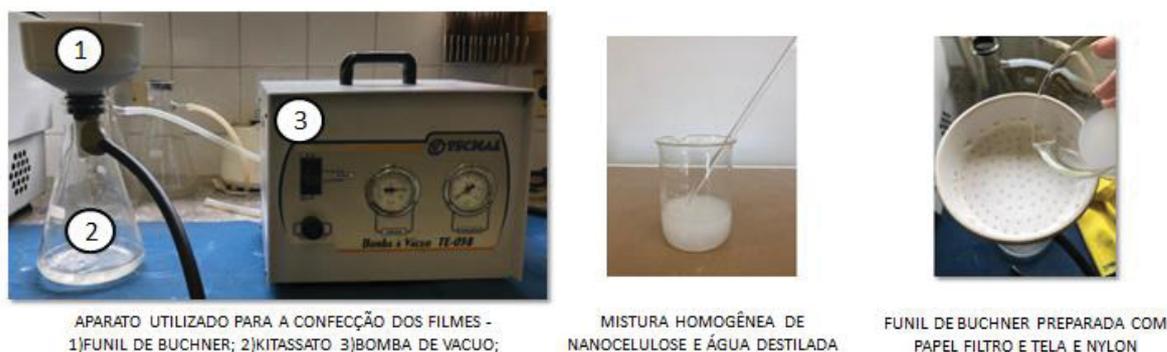
TEOR DE SÓLIDOS TOTAIS (ST=As) - 2,02%	DIÂMETRO DO FUNIL DE BUCHNER (Ø) - 0,125 m
GRAMATURA (G) - 25 g/m²	
DETERMINAÇÃO DO PESO SECO (Ps) -	DETERMINAÇÃO DO PESO ÚMDO (Pu) -
$G = \frac{Ps}{\pi \cdot r^2}$ $25 = \frac{Ps}{\pi \cdot 0,0625^2}$ $Ps = 0,305 \text{ g}$	$As = \frac{Ps}{Pu}$ $2,02/100 \cdot 0,305 = \frac{0,305}{Pu}$ $Pu = 15,09 \text{ g}$

FONTE: O autor (2019).

Determinada a massa de nanocelulose a ser utilizado em cada filme, o mesmo foi misturado com 70 ml de água destilada e então homogeneizado manualmente com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida a dispersão foi

depositada sobre uma tela de nylon localizada em cima de um papel filtro, ambos dentro de um funil de Büchner para a realização da filtração a vácuo (Figura 16). O mesmo processo foi realizado na confecção dos demais filmes.

FIGURA 16 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A CONFEÇÃO DOS FILMES POR MEIO DA FILTRAÇÃO A VÁCUO.



FONTE: O autor (2019).

Após o processo de filtração, o filme, o papel filtro e o nylon foram colocados na formadora de papel, além de mais um nylon e papel filtro em cima do filme. Antes de fechar a formadora, uma tela de metal foi colocada em cima do papel filtro sobreposto ao filme. Foi utilizada uma temperatura aproximada de 90°C, com pressão constante de 50 kPa durante um tempo variável de 20 a 25 min. No total foram produzidos três filmes, estes foram suficientes para a realização de todas as análises previstas na pesquisa. A Figura 17 apresenta a formadora de papel utilizada.

FIGURA 17 - MAQUINA FORMADORA DE PAPEL UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DO FILME CELULÓSICO.

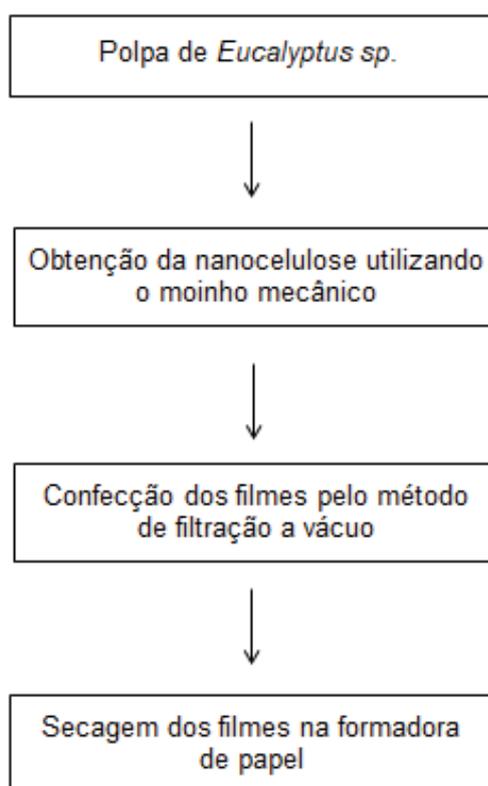


FONTE: O autor (2019).

Durante o processo de obtenção dos filmes notou-se diversas irregularidades, sendo assim, ajustes na metodologia foram realizados. Filmes não uniformes, com marcas dos furos do funil, além de pedaços dos filmes com marcas do despejo da solução, foram algumas das imperfeições a serem contornadas e aperfeiçoadas durante a elaboração para a obtenção de um filme “ideal”.

A Figura 18 apresenta esquematicamente o processo utilizado desde a obtenção das microfibrilas até a obtenção dos filmes.

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA A OBTENÇÃO DOS FILMES DE NANOCELULOSE.



FONTE: O autor (2019).

b) Filme de acetato de celulose e de acetato de celulose com celulose

Os filmes foram produzidos pelo método de *casting*, sendo um puramente de acetato de celulose, e outros quatro com variações de celulose (0,5%, 1,0% e 1,5%) em uma matriz de acetato de celulose (AC). A Tabela 5 apresenta as nomenclaturas adotadas para cada concentração, além do filme puramente de acetato de celulose

(ACP). A nomenclatura pc e nc significam respectivamente partícula de celulose (microfibrilas liofilizadas), e nanocelulose (microfibrilas em suspensão).

TABELA 5 - NOMECLATURA ADOTADA PELA AUTORA PARA CADA CONCENTRAÇÃO DE CELULOSE NO COMPÓSITO DE MATRIZ ACETATO DE CELULOSE.

NOME DA AMOSTRA	% CELULOSE
ACP	0
AC-0,5pc	0,5
AC-1,0pc	1
AC-1,5pc	1,5
AC-1,0nc	1

FONTE: O autor (2019).

Inicialmente, 12 ml de acetona foram misturados a 1 g de acetato de celulose que foi pesado com o auxílio de uma balança analítica (marca Gehaka modelo BG 440) em um béquer. Depois a mistura foi colocada em um *shaker* (marca Tecnal modelo TE-420), durante 20 min à 260 rpm, obtendo uma mistura totalmente solubilizada e homogênea. Durante todo o processo o béquer foi coberto com filme plástico.

Seguidamente o béquer contendo a mistura foi colocado em uma lavadora ultra-sônica (Marca UltraSonic Cleaner modelo USC 1450) durante 20 min para a retirada de bolhas presentes. Esta etapa foi realizada com o objetivo de evitar imperfeições na morfologia, comprometendo a resistência física dos filmes devido à microfraturas causada por bolhas. Em uma placa de petri de vidro com 6 cm de diâmetro, a mistura foi colocada com a ajuda de um bastão de vidro. A amostra de ACP foi seca durante 24 h a uma temperatura de 25°C em uma estufa com circulação forçada (marca Quimis modelo Q314D121).

O filme gerado apresentou-se transparente, com bolhas, e uma superfície bastante rugosa, necessitando adaptações na metodologia. Sendo assim, um controle mais rigoroso da evaporação do solvente foi realizado utilizando um dessecador a vácuo. Filmes transparentes, sem bolhas, e não rugosos (visualmente) foram obtidos após a adaptação.

Para a obtenção dos compósitos, a suspensão celulósica foi primeiramente liofilizada¹, método este, que consiste no congelamento da amostra até a formação de cristais de gelo que sublimam devido à redução da pressão a um valor abaixo da pressão de vapor do gelo. A água remanescente na amostra é removida à baixa pressão e temperatura elevada (KASPER e FRIESS, 2011). Com a amostra liofilizada, a suspensão apresentava um aspecto de espuma. Sendo assim, utilizando um moinho analítico A10 da marca IKA, a “espuma” passou por um processo de moagem até a obtenção de um pó, que foi denominada como partícula de celulose (pc).

A próxima etapa foi a inserção das partículas de celulose na mistura como reforço mecânico. 12 ml de acetona foram misturados a 0,99 g de acetato de celulose e 0,01 g de pc, ambos pesados com o auxílio de uma balança analítica (marca Gehaka modelo BG 440) em um béquer de capacidade 120 ml. Depois a mistura foi colocada no *shaker*, durante 20 min a uma rotação constante de 260 rpm, obtendo uma mistura totalmente solubilizada e homogênea. A mistura ficou 20 min na lavadora ultra-sônica para a retirada de bolhas presentes e em seguida, colocada em um dessecador a vácuo. O mesmo procedimento foi realizado para concentrações de 0,5 e 1,5%. Um filme contendo microfibrilas de celulose foi confeccionado utilizando a suspensão de celulose não liofilizada na concentração 1%. O procedimento foi o mesmo, exceto pelo fato de ter sido considerado a água presente na suspensão.

A elaboração do substrato contendo 1,0% de nc foi realizada devido a alteração da metodologia para evaporação do solvente no dessecador a vácuo, que possibilitou a elaboração do filme usando as microfibrilas em suspensão. Os testes foram realizados anteriormente utilizando a suspensão na matriz de AC, contudo, após a evaporação dos solventes em temperatura ambiente, sem controle, e também na estufa com giro de ar, o filme apresentava-se branco e rugoso, tornando inviável a sua utilização como substrato.

Visto que foi possível a elaboração do filme utilizando reforço de nanocelulose, e que o filme apresentava-se homogêneo e transparente quando

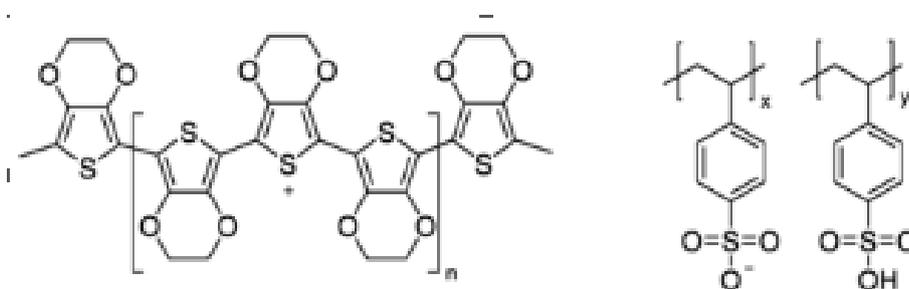
¹ Antes da alteração do método de evaporação do solvente, testes com o reforço de suspensão de nanocelulose também foram realizadas e o filme apresentou-se branco, ou seja, devido à utilização das microfibrilas na presença de água, o mesmo comprometeu a transparência da matriz de acetato de celulose. Sendo assim, para retirar a água presente na suspensão de microfibrilas, utilizou-se o método de liofilização.

utilizado a evaporação a vácuo para a evaporação do solvente, um filme contendo 1,0% de suspensão de microfibrilas foi elaborado com o intuito de comparar com o substrato contendo a mesma concentração de partículas de celulose.

3.2.3 Deposição do filme condutor PEDOT: PSS.

O filme condutor utilizado foi o Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)-poli (estirenosulfonato) (PEDOT: PSS) (ref 483095), da marca Sigma Aldrich com estrutura química conforme a Figura 19.

FIGURA 19 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT: PSS.



Fonte: Sigma Aldrich.

Os substratos citados na Tabela 5, além do Nc_25g/m² e os substratos comerciais (PET e vidro) tiveram suas superfícies depositadas com o polímero condutor PEDOT: PSS pela técnica de pulverização (*air brush*), que consiste basicamente na pulverização do polímero condutor em uma superfície utilizando uma pistola ligada a um compressor de ar.

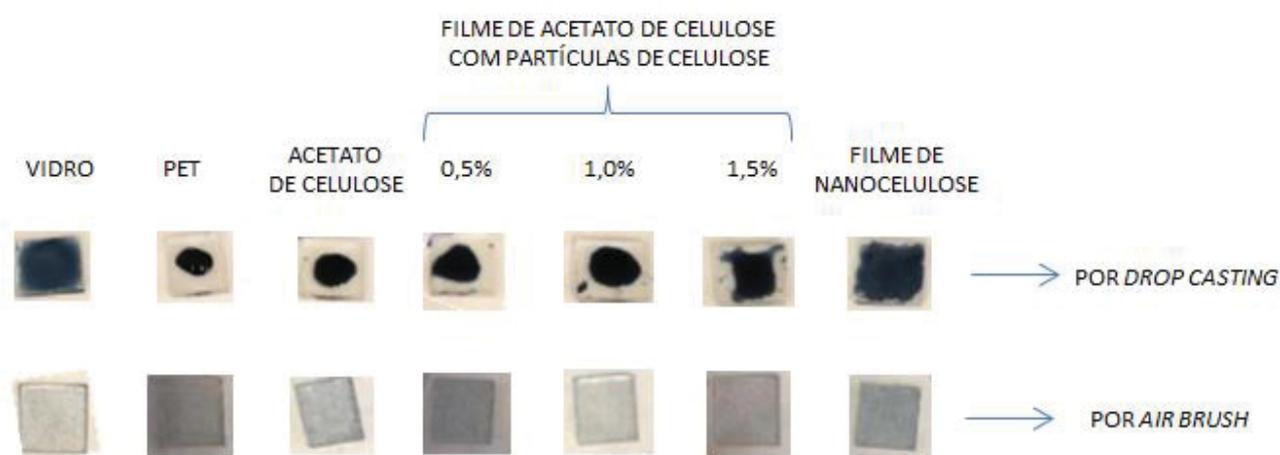
Sendo assim, foram depositadas 10 camadas do polímero condutor PEDOT:PSS, com 10 segundos de duração cada, em todos os substratos. Durante a deposição do PEDOT:PSS, os substratos permaneceram a uma temperatura entre 70 e 75°C, pressão do jato com 15 psi e a distância entre o alvo e a pistola com 58 cm de distância.

A escolha da técnica para a deposição do PEDOT:PSS consistiu em testes prévios, em que, quando o polímero condutor era depositado, o mesmo deveria espalhar-se de maneira homogênea ao longo de todo o substrato. Sendo assim, quando foi testada a deposição por “*spin-coating*” (por centrifugação), o filme não foi

formado na superfície dos substratos confeccionados devido à hidrofobicidade da superfície dos filmes, não sendo viável a utilização da técnica.

Testes por “*drop casting*” (gotejamento) também foram realizados, no entanto, os filmes de PEDOT:PSS ficaram muito escuros, comprometendo algumas caracterizações a serem realizadas (ex: UV-VIS, quatro pontas), além de não terem ficado homogêneas visualmente, pois o filme não se espalhou ao longo de todo o substrato. A Figura 20 mostra uma comparação visual dos substratos com o PEDOT:PSS depositado pelas técnicas de *drop casting* e pulverização. O filme contendo 1,0% de microfibrilas não se apresenta na Figura 20, pois ainda não havia sido confeccionado quando as técnicas foram testadas.

FIGURA 20 - IMAGEM COMPARATIVA DOS SUBSTRATOS COM UM FILME DE PEDOT:PSS PELAS TÉCNICAS DE DROP CASTING E AIR BRUSH.

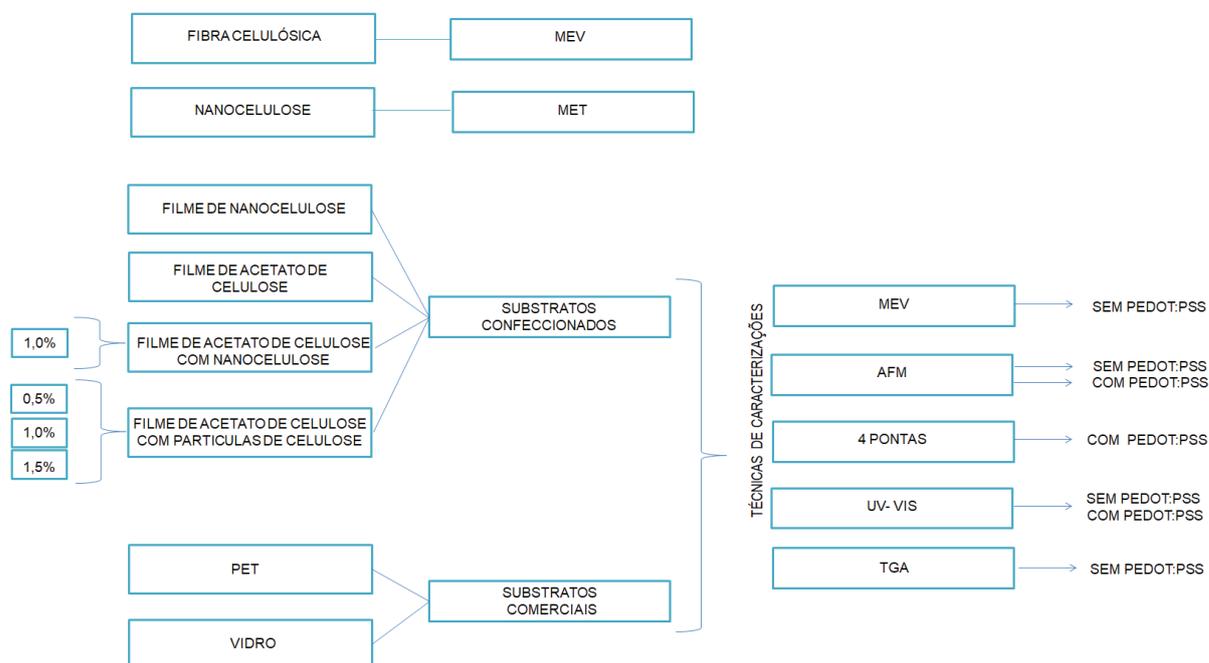


FONTE: O autor (2019).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações realizadas no presente trabalho foram realizadas de acordo com a esquematização da Figura 21. Além disso, algumas análises foram realizadas com os substratos confeccionados e comerciais com e sem o polímero condutor PEDOT:PSS.

FIGURA 21 - ESQUEMATIZAÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS LABORATORIALMENTE COM OS SUBSTRATOS CONFECCIONADOS PELA AUTORA, ALÉM DE SUBSTRATOS COMERCIAIS A FIM COMPARATIVO.

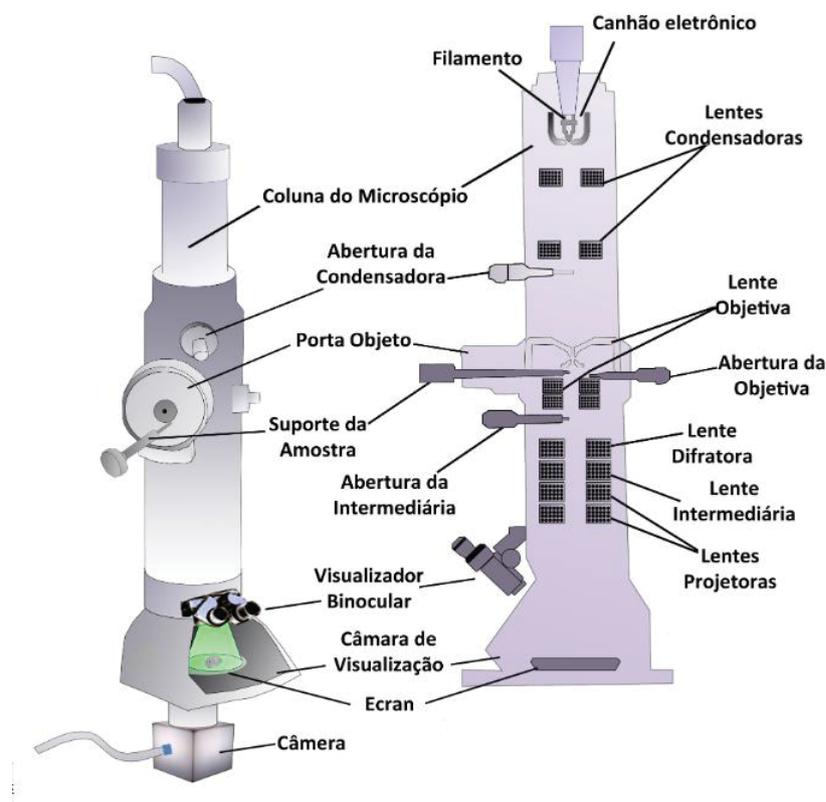


Fonte: O autor.

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão consiste na emissão de um feixe de elétrons que incidem em um material em estudo, e que sofrem diversos tipos de espalhamento, de acordo com a característica de cada material. Basicamente, os elétrons são gerados por um filamento aquecido de tungstênio e são acelerados por uma diferença de potencial entre um catodo (filamento) e um anodo (peça metálica com um furo no centro). Quando os elétrons atingem o anodo, os elétrons passam pelo pequeno furo localizado em seu centro, formando um feixe. O feixe então passa por diversas lentes eletromagnéticas, localizadas na coluna (a vácuo) do microscópio até a amostra. As lentes possuem como função focalizar o feixe. A imagem gerada é resultado da interação entre a amostra e os elétrons incidentes. A Figura 22 ilustra esquematicamente um microscópio eletrônico de transmissão.

FIGURA 22 - ESQUEMA MOSTRANDO O INTERIOR DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO.

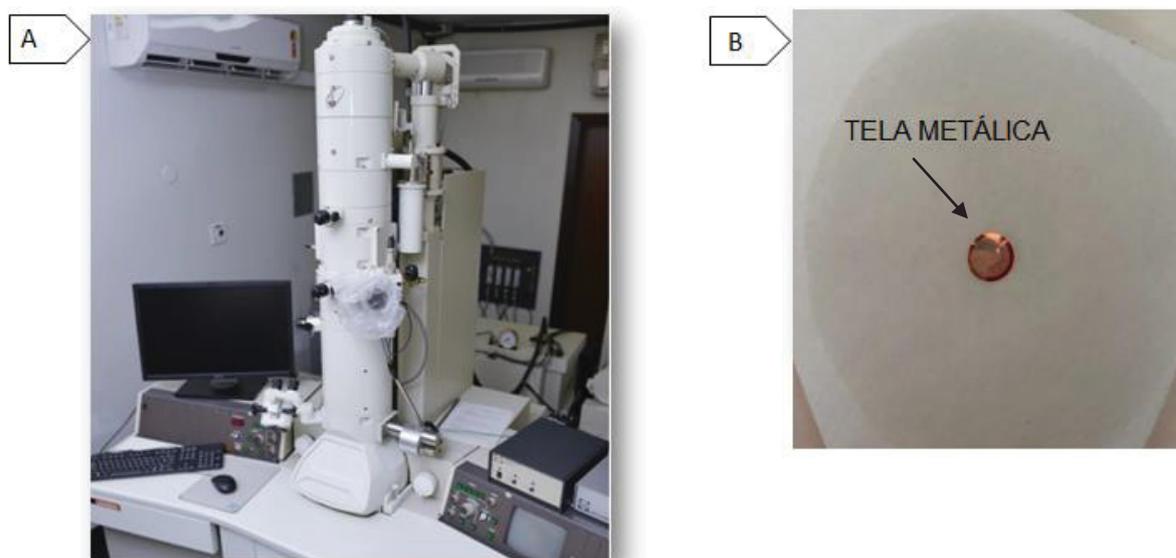


FONTE: Técnicas.

Sendo uma ferramenta indispensável para a caracterização de materiais em escala nanométrica, a caracterização da estrutura e dimensão das nanofibrilas de celulose foi realizada no laboratório Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná por meio do Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL JEM 1200EX-II) que apresenta uma câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B), além de resolução e magnificações de até de 0,5 nm e 600 kX, respectivamente.

Para a preparação da amostra, uma quantidade de suspensão nanocelulósica foi diluída em água destilada, formando uma suspensão de baixa concentração de nanocelulose. Em seguida uma gota da suspensão foi depositada em uma tela (200 mesh) metálica que possui uma película de parlódio na superfície. A tela com solução depositada foi deixada em temperatura ambiente para total evaporação da água e obtenção de um filme fino de nanocelulose. A Figura 23 apresenta o equipamento utilizado para a análise e a amostra antes da evaporação da solução.

FIGURA 23 - A) EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (JEOL JEM 1200EX-II). B) AMOSTRA PREPARADA PARA OBSERVAÇÃO POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (JEOL JEM 1200EX-II).

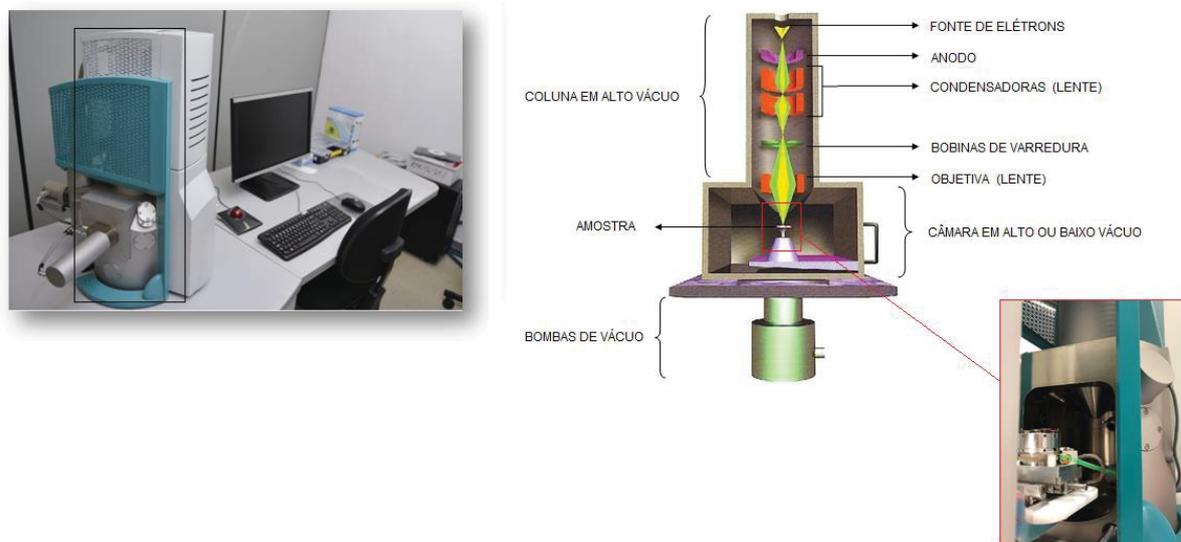


FONTE: O autor (2019).

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 24 esquematiza o funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura, em que, dentro de uma coluna de vácuo, elétrons são emitidos por um filamento de tungstênio aquecido, e são acelerados devido uma diferença de potencial entre o anodo (grade) e catodo (filamento de tungstênio). O feixe de elétrons emitido tem então seu diâmetro reduzido e focalizado quando passa por uma lente condensadora e objetiva respectivamente. Em cima da lente objetiva, duas bobinas eletromagnéticas são responsáveis pela varredura do feixe sobre o material em estudo. A contagem de elétrons é realizada pelos detectores de elétrons (secundários ou retroespalhados) e pontos varridos nos eixos x e y. As informações são encaminhadas para um computador, onde uma imagem é obtida.

FIGURA 24 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DAS DIMENSÕES E ESTRUTURAS DAS AMOSTRAS COM SUA RESPECTIVA ESQUEMATIZAÇÃO – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).



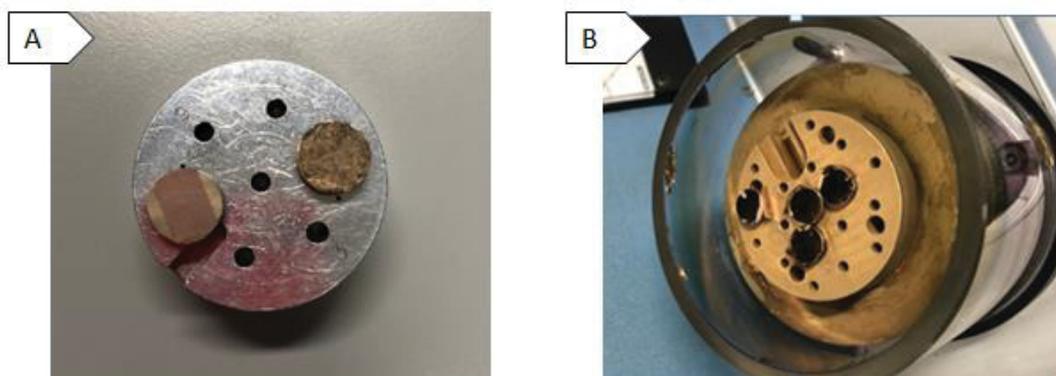
FONTE: O autor (2019).

Realizado no laboratório Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná, a fibra de celulose, os filmes confeccionados e um filme com defeitos, este, a fim de verificar algum diferencial em relação aos filmes confeccionados com êxito, foram caracterizadas quanto suas estruturas e dimensões utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (TESCAN VEGA3 LMU) com resolução de 3 nm, além de ampliações de até 300 kX.

Para iniciar a análise, as amostras foram anexadas a um suporte (*stubs*) com fita de carbono dupla face e sua superfície finamente metalizada com ouro pelo método de *sputtering*. As seções transversais dos substratos confeccionados também foram caracterizadas após terem sido fraturadas criogenicamente (nitrogênio líquido). Os parâmetros utilizados para a metalização foram 1 minuto e 30 segundos com uma corrente de 30 mA em um equipamento de marca Balzers modelo SCD 030. O procedimento de metalização foi realizado com o objetivo aumentar a condutividade das amostras, possibilitando a obtenção de micrografias com melhores resoluções.

A Figura 25 apresenta as amostra da fibra, do filme de nanocelulose, filme de acetato de celulose e compósito de acetato de celulose com partículas de celulose com as superfícies metalizadas com uma camada de aproximadamente 90 nm, em um suporte.

FIGURA 25 - A) AMOSTRA DO FILME NANOCELULÓSICO (ESQUERDA) E FIBRA NATURAL DE EUCALYPTUS SP. (DIREITA) COM SUPERFÍCIE METALIZADA PELO MÉTODO SPUTTERING. B) FILME DE ACETATO E FILMES DE ACETATO COM CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS DE CELULOSE (0,5%, 1,0% E 1,5%) APÓS A METALIZAÇÃO.

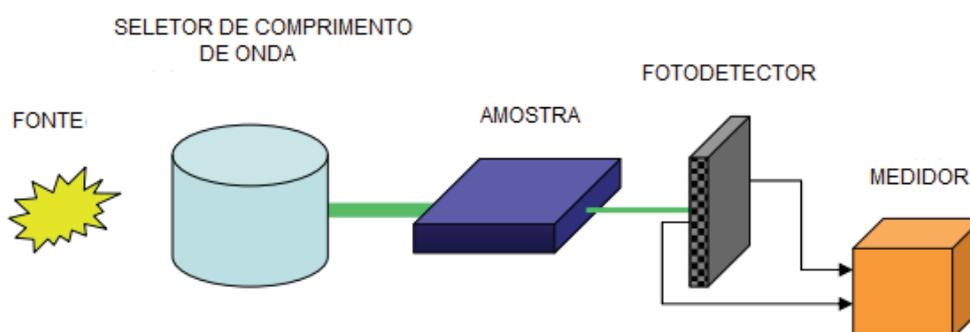


FONTE: O autor (2019).

3.3.3 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV- VIS)

A caracterização utilizando espectroscopia no ultravioleta visível consiste na incidência de uma luz que é filtrada por um seletor de comprimento de onda (filtro ou monocromador). Seguidamente, o feixe selecionado pelo seletor atravessa a amostra. Como resultado, uma parte da energia é absorvida pela amostra, uma é transmitida, e outra parte é refletida. A energia transmitida é captada por um fotodetector. Sendo assim, conhecendo a quantidade de energia incidente e transmitida, obtém-se a quantidade de energia que foi absorvida pela amostra. A Figura 26 mostra esquematicamente o funcionamento de um espectrofotômetro UV-VIS simples.

FIGURA 26 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS SIMPLES.



FONTE: Lima (2006).

Realizado no laboratório Grupo de Química de Materiais (GQM), tanto os substratos comerciais quanto confeccionados foram caracterizados no UV-VIS a fim de obter sua transmitância em um comprimento de onda entre 300 – 900 nm. Todas as amostras foram caracterizadas antes e após a deposição do polímero condutor PEDOT:PSS, com o objetivo de avaliar a influência da deposição na transmitância.

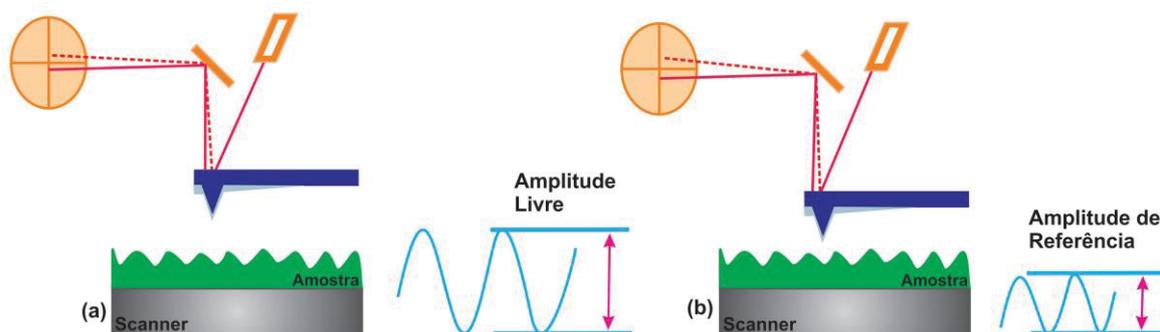
3.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Realizado no laboratório Grupo de Química de Materiais (GQM), localizado no Departamento de Química da UFPR, a caracterização morfológica dos filmes com e sem o filme condutor PEDOT: PSS foram realizados. Caracterizações morfológicas de um substrato de vidro e PET com e sem o filme condutor também foram realizados afim comparativo. O equipamento utilizado foi o microscópio da marca Shimadzu, modelo SPM-9700.

A técnica consiste na geração de imagem topográfica com resolução atômica por meio da medida da força de repulsão ou atração entre a superfície do material em estudo e uma ponta de prova que varre a amostra. Quando ocorre a deflexão do feixe de laser, um sinal elétrico é gerado, permitindo assim, a detecção da variação dos feixes enquanto movimenta-se sobre o material (PAQUIM e BRETT, 2004).

A amostra é colocada em um *scanner* piezoelétrico, que permite a movimentação e a obtenção de informações em três dimensões (x, y, z), (PAQUIM e BRETT, 2004) possibilitando a quantificação da rugosidade da amostra, a determinação da espessura de filmes finos, além da diferenciação de fases com viscoelasticidades distintas. O AFM possui resolução vertical na ordem de unidades de nanômetros e na ordem de nanômetros para resolução horizontal. A Figura 27, mostra esquematicamente como funciona um microscópio de força atômica.

FIGURA 27 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM) NO MODO DE OPERAÇÃO CONTATO INTERMITENTE. A) SONDA OSCILA LONGE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA. B) SONDA OSCILA PRÓXIMA A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.



FONTE: Oliveira (2012).

As amostras foram caracterizadas no modo contato intermitente, usando sondas convencionais de silício dopado, com constante elástica nominal 0.5 a 9.5 N/m ou 10 a 130 N/m e frequência de ressonância nominal de 45 a 115 kHz ou 204 a 497 kHz. A escolha da sonda foi realizada de acordo com as características das amostras.

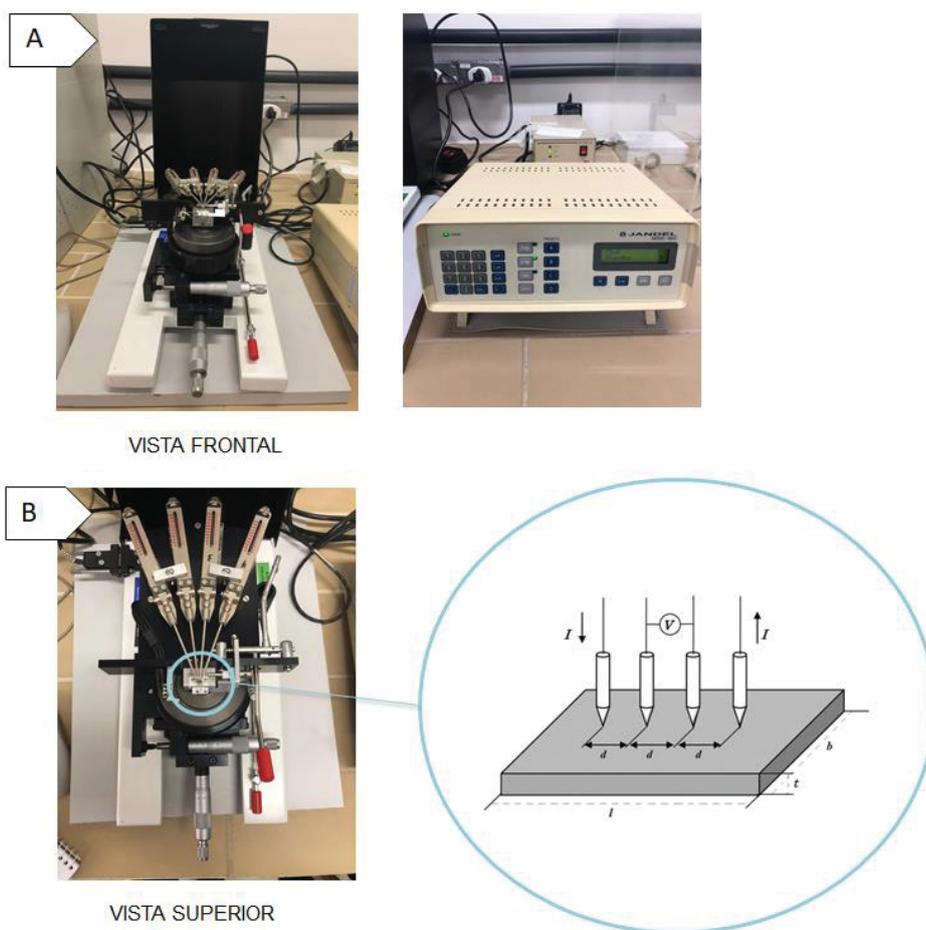
3.3.5 Medidas de resistência de folha: técnica de quatro pontas

Com o objetivo de avaliar a performance elétrica desempenhada pelo filme condutor de PEDOT: PSS em cima dos substratos, foi realizada a técnica de medida de resistência elétrica de folha a 4 pontas. O equipamento consiste em 4 pontas alinhadas, e espaçadas igualmente a uma distância, conforme pode ser observado na Figura 26B. Uma corrente elétrica (I) é aplicada pelas pontas externas, enquanto as duas pontas centrais medem a queda de tensão elétrica.

Realizado no laboratório Grupo de Química de Materiais, o procedimento consistiu na medição de 5 regiões aleatórias de cada substrato confeccionado e comercial, evitando sempre as extremidades com o objetivos de minimizar os efeitos de borda. Utilizando uma força de contato ponta- amostra de 10 nN, uma corrente elétrica é aplicada, sendo necessária a estabilização da grandeza no mostrador. Quando estabilizado, o valor é comparado com o valor no sentido reverso também apresentado no mostrador. Os valores de queda de tensão devem ser iguais ou aproximados, garantindo assim uma confiabilidade maior dos resultados. A

condutividade elétrica obtida é um parâmetro intrínseco ao material, e não depende da geometria da amostra utilizada. A Figura 28 ilustra o equipamento utilizado para a técnica de 4 pontas.

FIGURA 28 - EQUIPAMENTO 4 PONTAS. A) VISTA FRONTAL DO EQUIPAMENTO. B) VISTA SUPERIOR COM UM DA ESQUEMATIZAÇÃO DAS 4 PONTAS.



FONTE: O autor (2019)

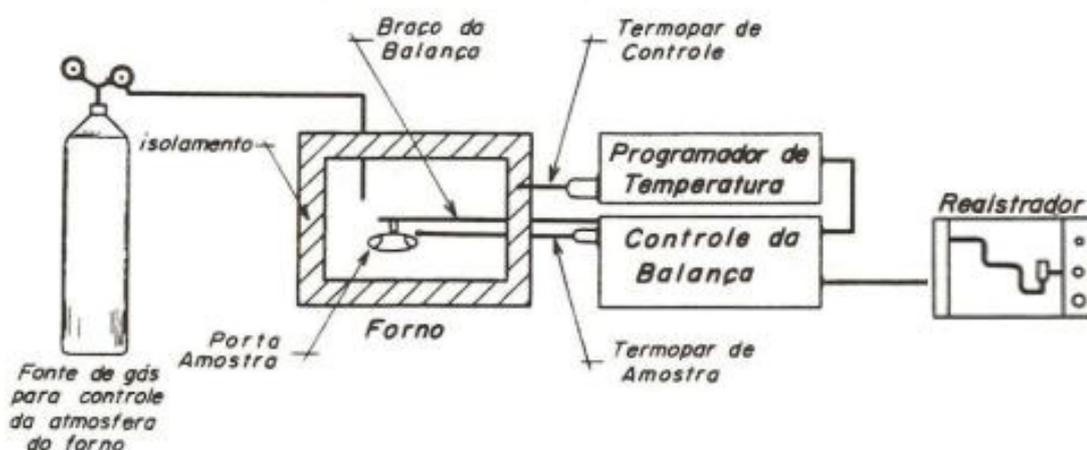
3.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Realizado no laboratório Central Analítica da Universidade Positivo, a caracterização térmica dos filmes confeccionados foi executado utilizando uma balança termogravimétrica (marca Shimadzu modelo DTG-60) acoplada a um computador. Ao final da análise o equipamento fornece uma curva

Thermogravimetric Analysis (TGA), que apresenta a perda ou ganho de massa na amostra em função da temperatura ou tempo, em uma atmosfera controlada.

De acordo com Denari e Cavalheiro (2012), o equipamento possui uma termobalança, que permite que a amostra a ser analisada seja continuamente pesada conforme é aquecida ou resfriada. A Figura 29 mostra esquematicamente os componentes de um analisador térmico, são eles: fonte de gás para o controle da atmosfera no interior do equipamento; um forno com um porta amostra; sensor de temperatura; controlador da balança; programador da temperatura e um registrador (computador).

FIGURA 29 - ESQUEMATIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.



FONTE: Denari e Cavalheiro (2012)

A análise foi realizada com um cadinho de alumina com aproximadamente 7-8 mg de amostra de filme previamente cortados em pequenos pedaços. Além disso, parâmetros utilizados foram: razão de aquecimento 10°C/min; temperatura inicial igual a 30°C e final 900°C; ar sintético dentro do equipamento com vazão 50 mL/min.

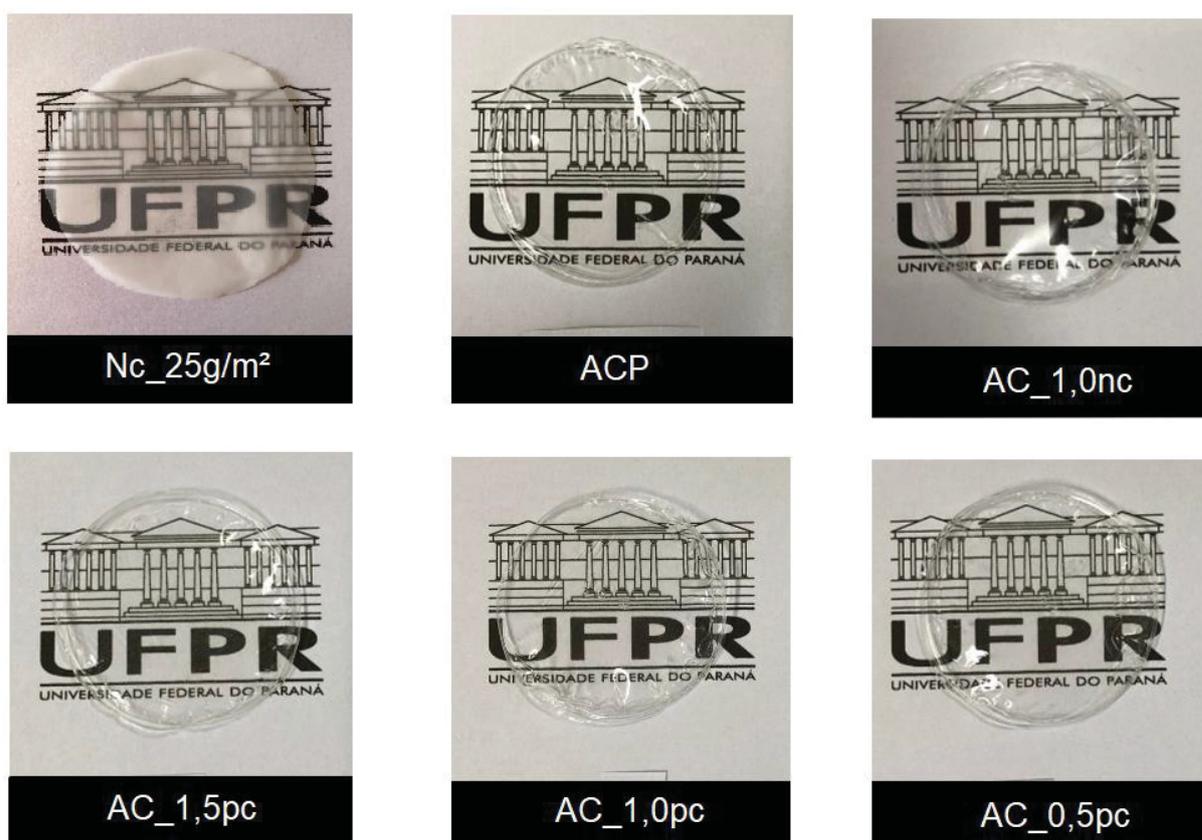
4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 FILMES CONFECIONADOS

A Figura 30 apresenta os filmes confeccionados, onde o filme nanocelulósico de gramatura próxima de 25 g/m² se apresentou transparente. De acordo com

Wang, Li e Zhang (2013), nanofibras de celulose possuem elevada transparência óptica, e para Viana (2013), quando o filme apresenta uma gramatura inferior, uma transparência maior pode ser obtida. Os filmes reforçados com partículas e microfibrilas de celulose mostram-se transparentes e brilhantes, similarmente aos compósitos obtidos por Yang *et al.* (2013).

FIGURA 30 - FILMES CONFECCIONADOS.



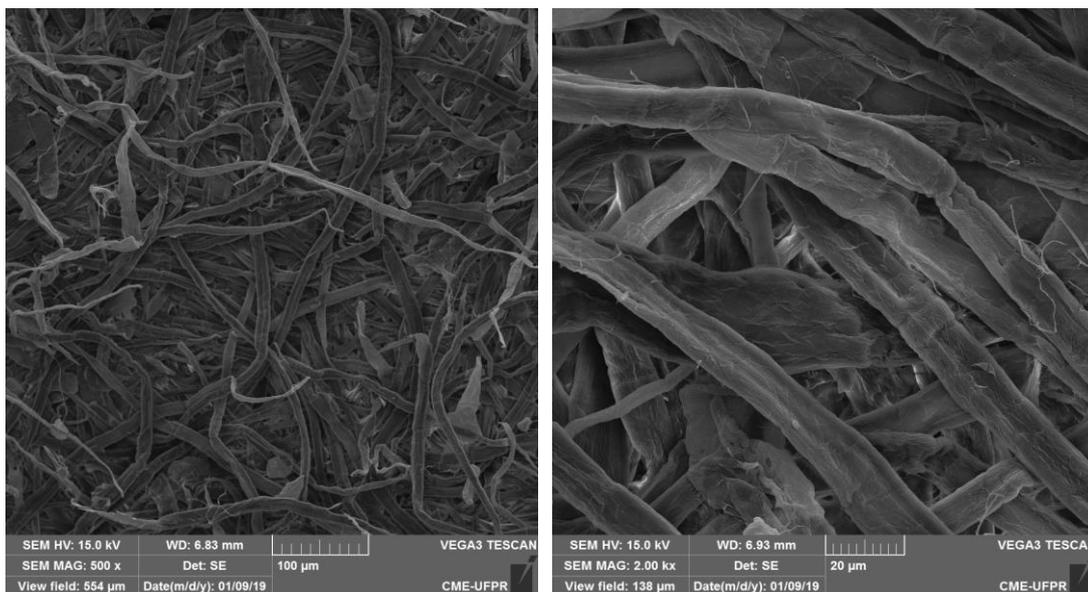
FONTE: O autor (2019).

4.2 ANÁLISE DA FIBRA CELULÓSICA E DAS MICROFIBRILAS

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 31 apresenta as imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura, e que são referentes à polpa *Kraft* branqueada de *Eucalyptus sp.* antes do processo mecânico de desfibrilação, possibilitando assim, a obtenção das dimensões iniciais, na escala micrométrica e interações entre os elementos fibrosos.

FIGURA 31 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA POLPA KRAFT BRANQUEADA DE EUCALYPTUS SP.

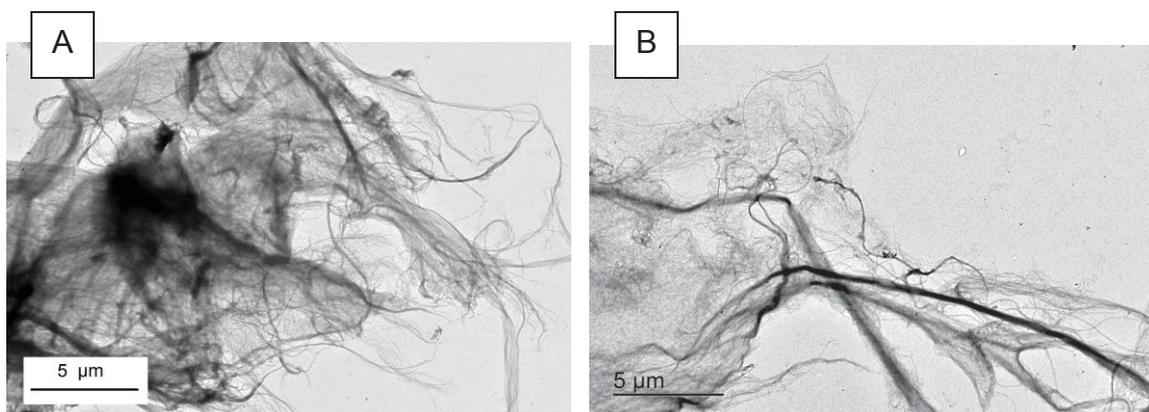


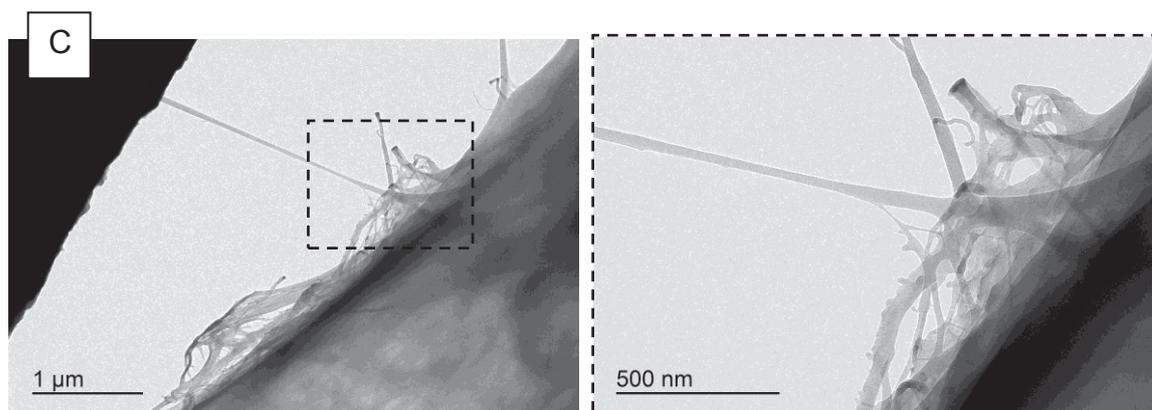
FONTE: O autor (2019).

4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 32 apresenta as imagens referentes às microfibrilas de celulose obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão após o processo mecânico de desfibrilação da fibra *in natura*.

FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE OBTIDA POR MET. A) ESCALA 5µm. B) ESCALA 5µm. C) IMAGEM COM ESCALA 1 µm e ZOOM COM ESCALA 500 nm.





FONTE: O autor (2019).

Sendo assim, analisando a Figura 32A e 32B, pode-se observar superficialmente a organização das microfibrilas na forma de rede e que, após o processo de desfibrilação mecânica os diâmetros das fibras reduziram de dezenas de micrômetros para dezenas de nanômetros, ficando evidente a obtenção das microfibrilas. Autores como Stelte & Sanadi (2009), Viana (2011) e Qua & Hornsby, (2011) encontraram dimensões de microfibrilas com diâmetros inferiores a 100 nm, concordando com as dimensões obtidas no presente estudo.

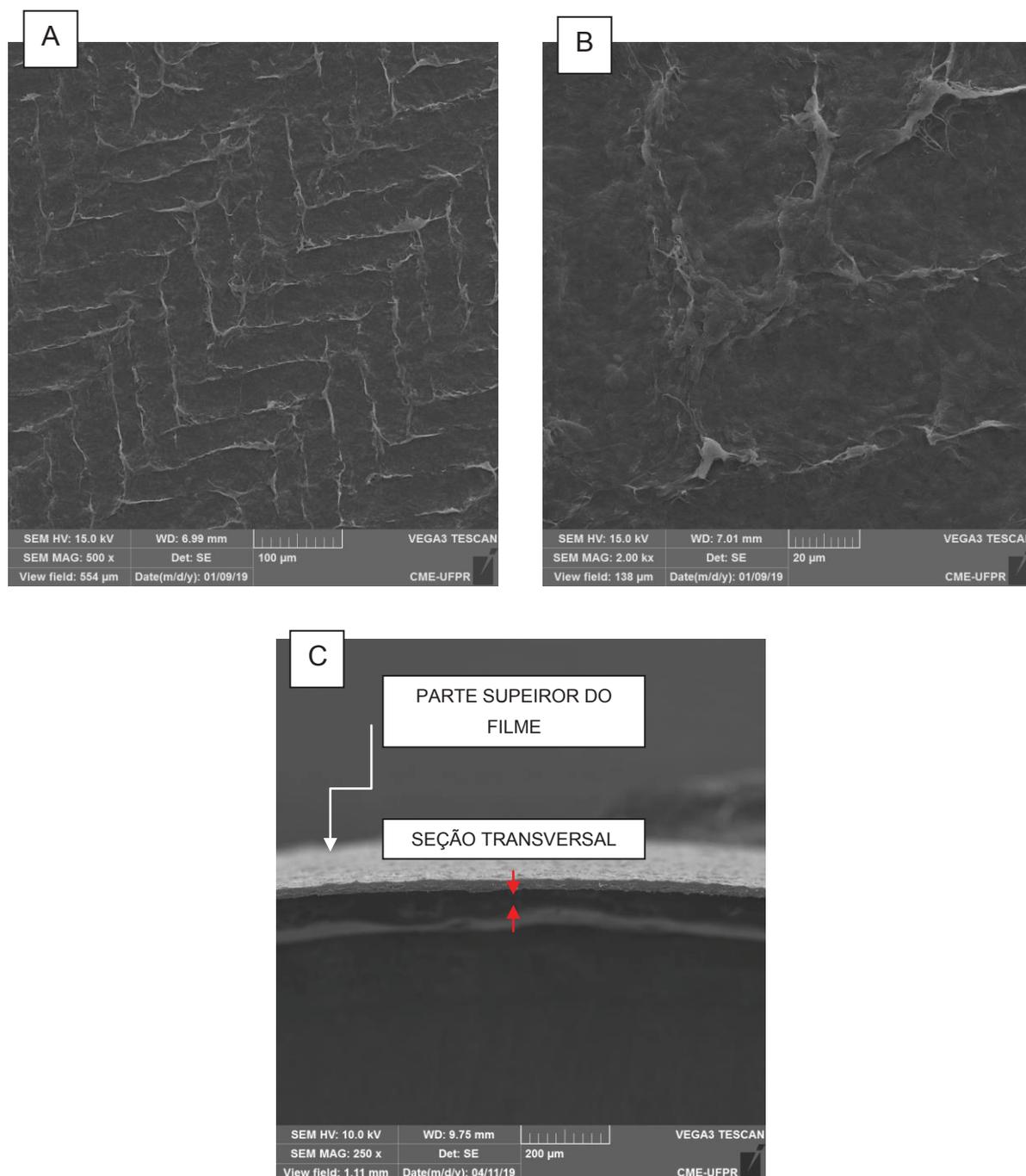
Já a Figura 32C apresenta uma imagem com microfibrilas com diâmetros variáveis, de 6 a 30 nm, e comprimento na escala micrométrica. Segundo Pääkkö *et al.*, (2007), as microfibrilas apresentam várias regiões com redes de fibrilação, e que, por sua vez, garantem um maior número de ligações de hidrogênio entre si. Tais nanoredes de microfibrilas atuam com grande eficiência, quando utilizadas em pequenas quantidades como reforço em compósitos (DUFRESNE *et al.*, 1997).

4.3 ANÁLISE DOS FILMES CONFECIONADOS

4.3.1 Filme de nanocelulose – Nc_25g/m²

A Figura 33 apresenta as imagens obtidas do filme obtido por meio da filtração a vácuo e máquina formadora de papel, além de sua seção transversal.

FIGURA 33 - MICROGRAFIA DO FILME DE Nc_25g/m². A) MAGNIFICAÇÃO DE 500 X. B) MAGNIFICAÇÃO DE 2 KX. C) SEÇÃO TRANSVERSAL, MAGNIFICAÇÃO DE 250X.



FONTE: O autor (2019).

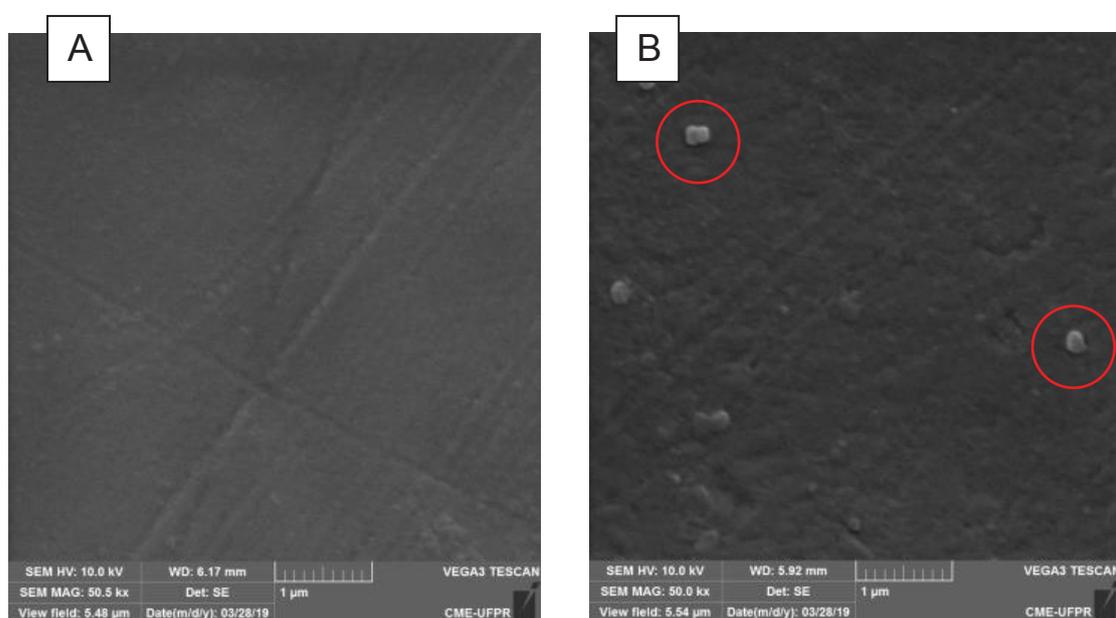
Ao observar a Figura 33A, identifica-se que a morfologia do filme de nanocelulose com gramatura 25 g/m² apresentou em sua superfície a impressão do filtro nylon utilizado, além de, apresentar-se compacto e não poroso. De acordo com Nogi *et al.*, (2009), quando existe um empacotamento denso das microfibrilas de

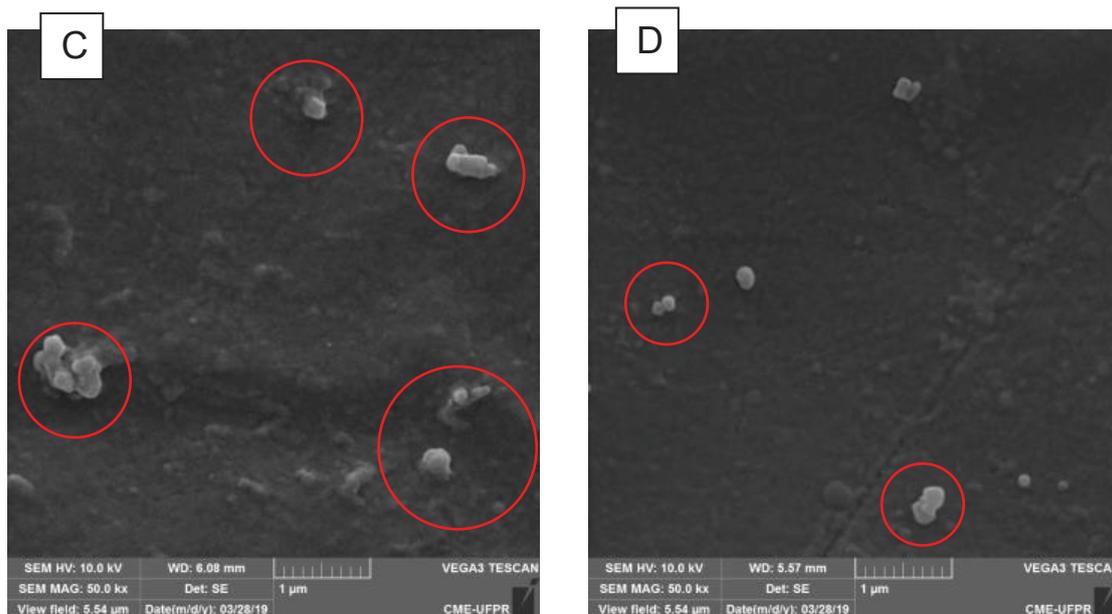
celulose e os poros apresentados são relativamente pequenos, o filme apresenta-se translúcido devido aos pequenos interstícios entre as fibras, evitando o espalhamento da luz. Sendo assim, em sua maioria, o filme confeccionado apresentou-se densamente compacto. Além disso, conforme a Figura 33B sugere, um filme rugoso foi obtido e uma espessura de aproximadamente 26 nm foi obtida (Figura 33C).

4.3.2 Filmes de acetato de celulose com partículas de celulose

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura referente às superfícies dos filmes reforçados com partículas de celulose estão apresentadas na Figura 34.

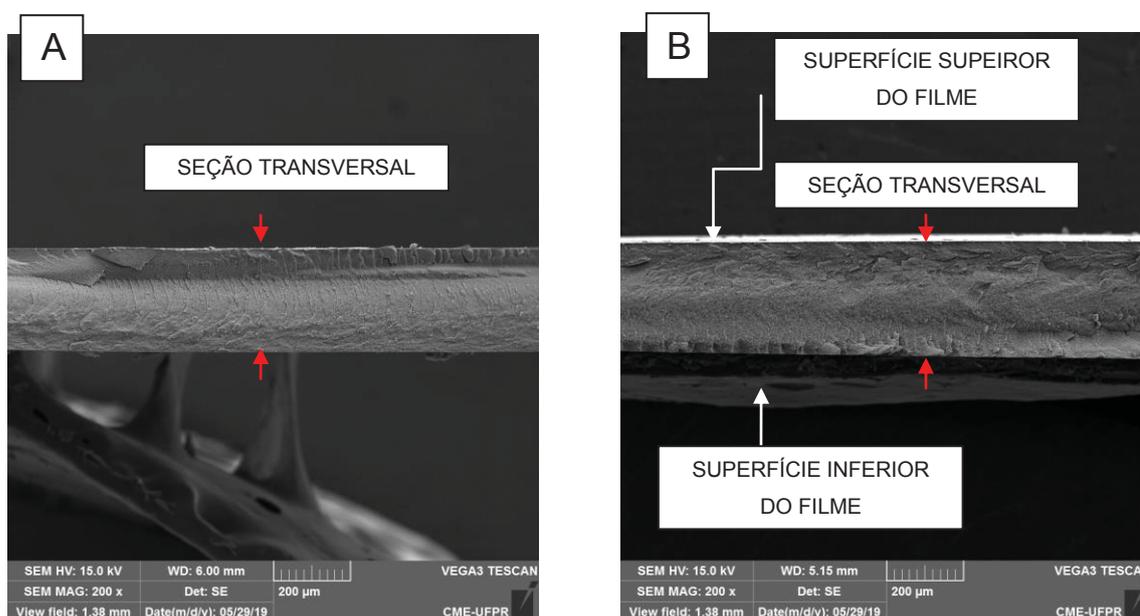
FIGURA 34 - MEV DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES CONFECCIONADOS POR CASTING E SUAS RESPECTIVAS SEÇÕES TRANSNVERSAIS. A) SUPERFÍCIE ACP. C) SUPERFÍCIE AC_0,5pc. E) SUPERFÍCIE AC_1,0pc G) SUPERFÍCIE AC_1,5pc.

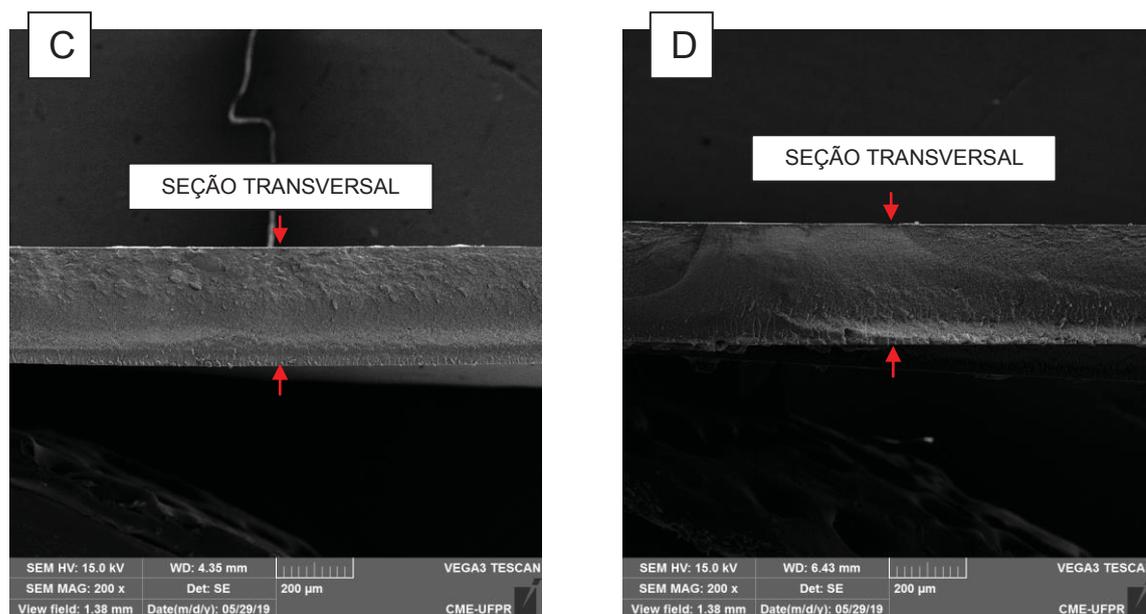




Examinando as superfícies da Figura 34 (B, C e D), fica evidente que os filmes são parcialmente semelhantes a superfície do ACP (34A), pois apresentam uma matriz lisa e homogênea, exceto pela presença do que sugere ser partículas de celulose dispersas (demarcados pelos círculos vermelhos), visto que o substrato ACP (34A) não apresenta. Fissuras e bolhas não foram notadas nos filmes, validando o método de evaporação do solvente no dessecador.

FIGURA 35 - MEV DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS. A) SEÇÃO TRANSVERSAL ACP. B) SEÇÃO TRANSVERSAL AC_0,5pc. C) SEÇÃO TRANSVERSAL AC_1,0pc D) SEÇÃO TRANSVERSAL AC_1,5pc.



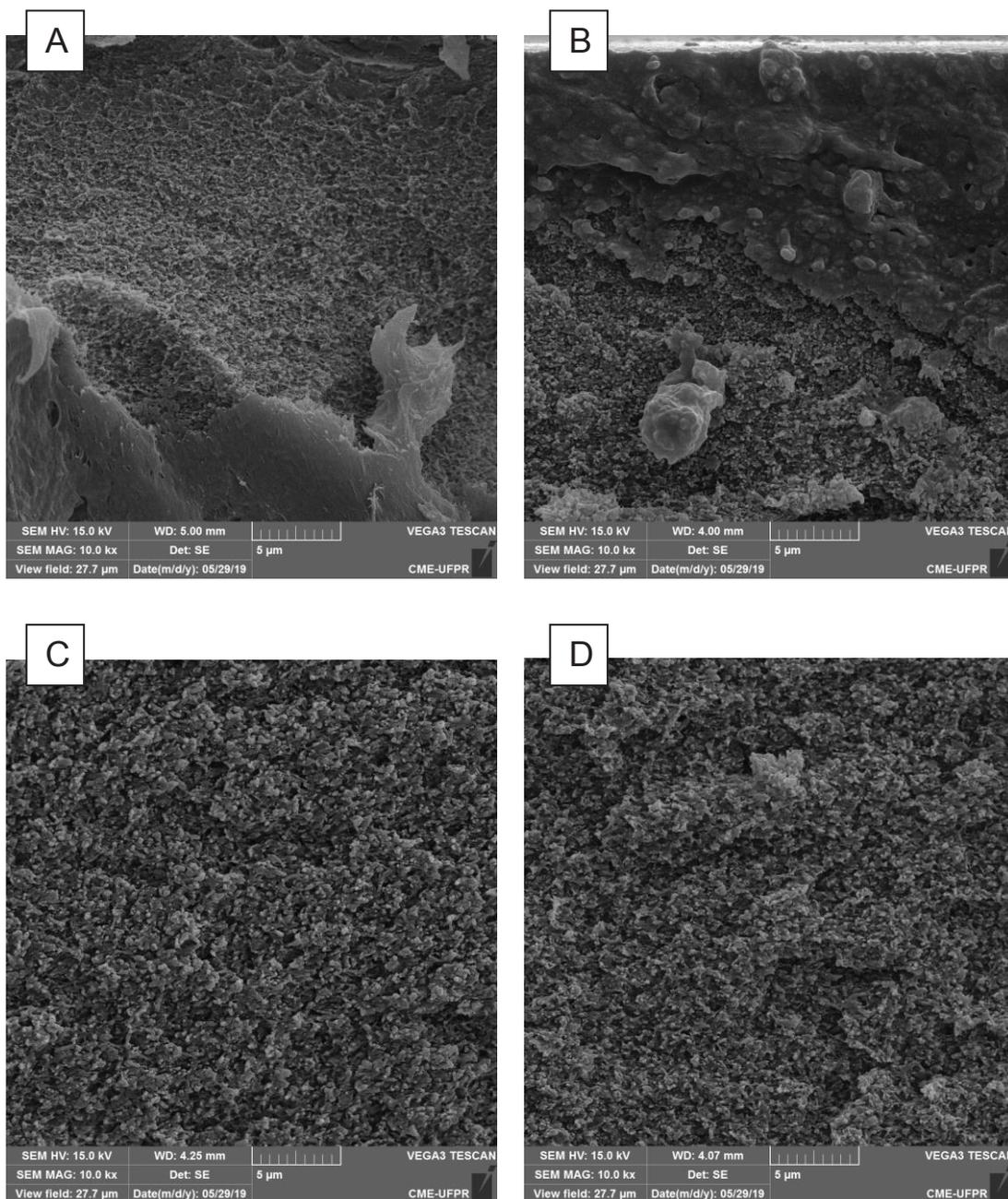


FONTE: O autor (2019).

Ao analisar a Figura 35 (A, B, C e D), nota-se que o ACP (35A) apresentou uma espessura de aproximadamente 260 μm , e os substratos reforçados com partículas de celulose AC_0,5pc (35B), AC_1,0pc (35C) e o AC_1,5pc (35D) apresentaram seções transversais com espessuras com cerca de 290, 300 e 310 μm , respectivamente, sugerindo que as adições das partículas de celulose resultaram em um aumento da espessura, quando comparados ao filme puramente de acetato de celulose, o ACP.

Já quando se observa a seção transversal dos substratos apresentados na Figura 36, pode-se notar a homogeneidade da matriz do substrato de acetato de celulose, ACP (36A), e a similaridade dos substratos reforçados com partículas de celulose (36B, 36C e 36D) em relação ao mesmo. Todos os filmes apresentaram-se densos e com uma boa adesão das partículas na matriz.

FIGURA 36 - SEÇÃO TRANSVERSAL A) ACP B) AC_0,5pc. C) AC_1,0pc. D) AC_1,5pc.

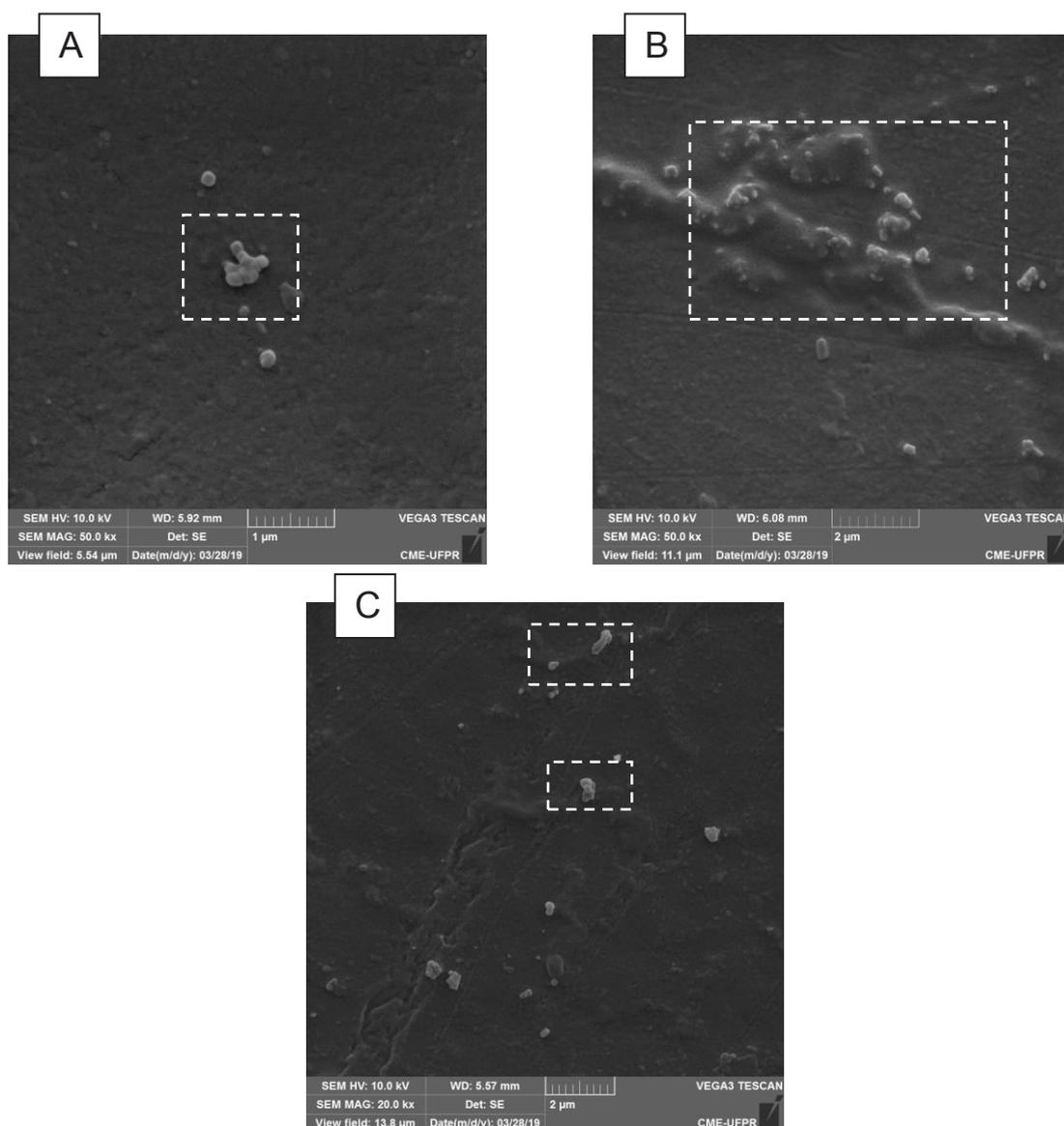


FONTE: O autor (2019).

Analisando a Figura 37, algumas irregularidades podem ser observadas nos filmes, como marcações resultantes da placa de petri (riscos na placa), além de aglomerados de partículas de celulose em algumas partes dos filmes. De acordo com Wang (2008), a aglomeração do reforço ocorre devido a celulose apresentar alta densidade de ligações -OH em sua superfície. Dito isso, a celulose apresenta uma

tendência em criar ligações de hidrogênio com as fibras vizinhas, reduzindo assim, a interação matriz/reforço.

FIGURA 37 - AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS DE CELULOSE NA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS. A) AC_0,5pc. B)AC_1,0pc. C)AC_1,5pc.

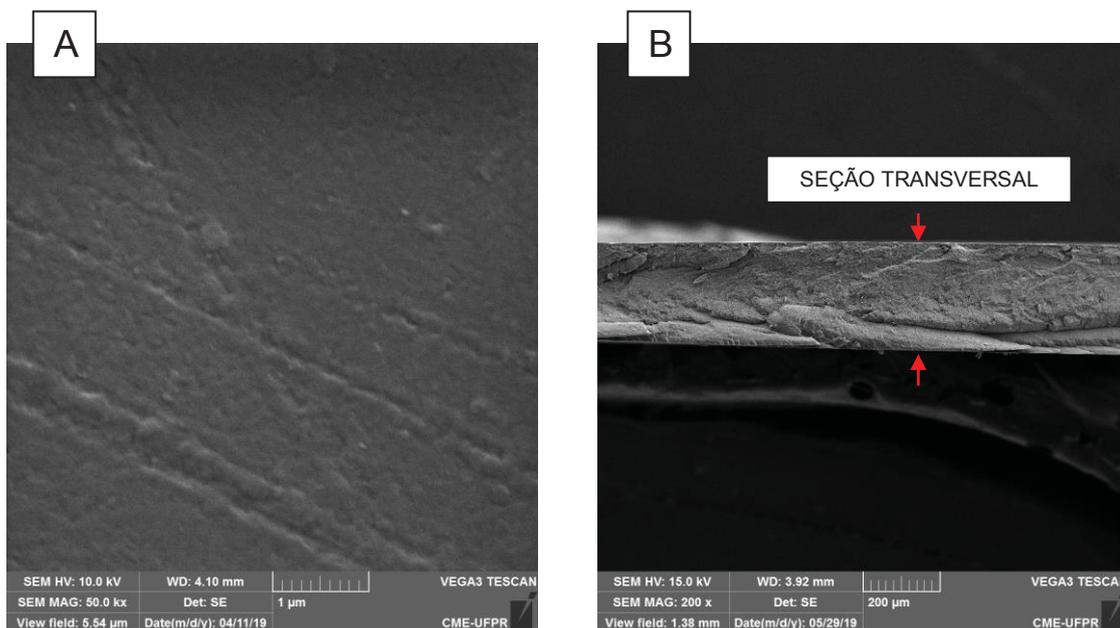


FONTE: O autor (2019).

4.3.3 Filme de acetato de celulose com microfibrilas de celulose

As imagens obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície e da seção transversal do filme contendo matriz de acetato de celulose com reforço de suspensão nanocelulósica estão apresentadas na Figura 38.

FIGURA 38 – A) MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME CONFECCIONADO POR CASTING CONTENDO MICROFIBRILA DE CELULOSE NA MATRIZ DE ACETATO DE CELULOSE B) SEÇÃO TRANSVERSAL DO FILME AC_1,0nc.



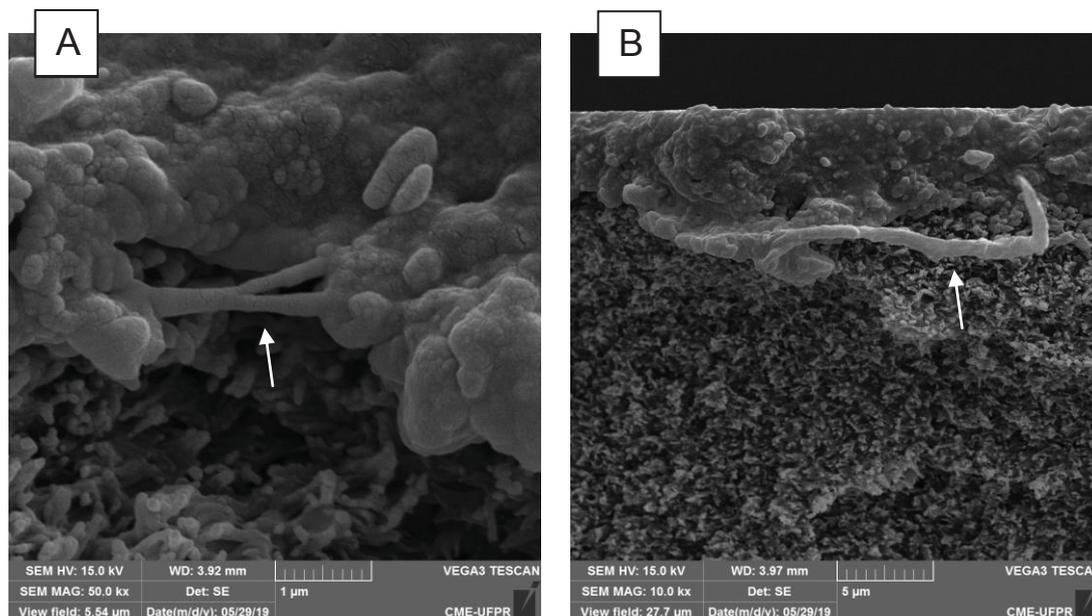
FONTE: O autor (2019).

Ao analisar a Figura 38A pode-se observar que a superfície do filme AC_1,0nc se apresentou homogêneo, similarmente às superfícies dos substratos apresentados na Figura 34 (A, B, C e D). Além disso, algumas impressões são observadas (Figura 38A), como riscos ao longo da superfície e que são resultantes da placa de petri de vidro utilizado na confecção do substrato por *casting*.

Já a seção transversal apresentada na Figura 38B, fica evidenciada uma seção transversal com espessura regular, em torno de 270 μm . Sendo assim, a utilização das microfibrilas em suspensão resultou em uma espessura menor do filme em relação ao substrato reforçado com as partículas de celulose (microfibrilas liofilizadas) na concentração 1,0% em aproximadamente 30 μm a mais, visto que, o substrato contendo partículas de celulose apresentou 300 μm .

A Figura 39 apresenta as imagens da seção transversal do filme contendo microfibrilas de celulose na matriz de acetato de celulose.

FIGURA 39 - SEÇÃO TRANSVERSAL DO AC_1,0nc.

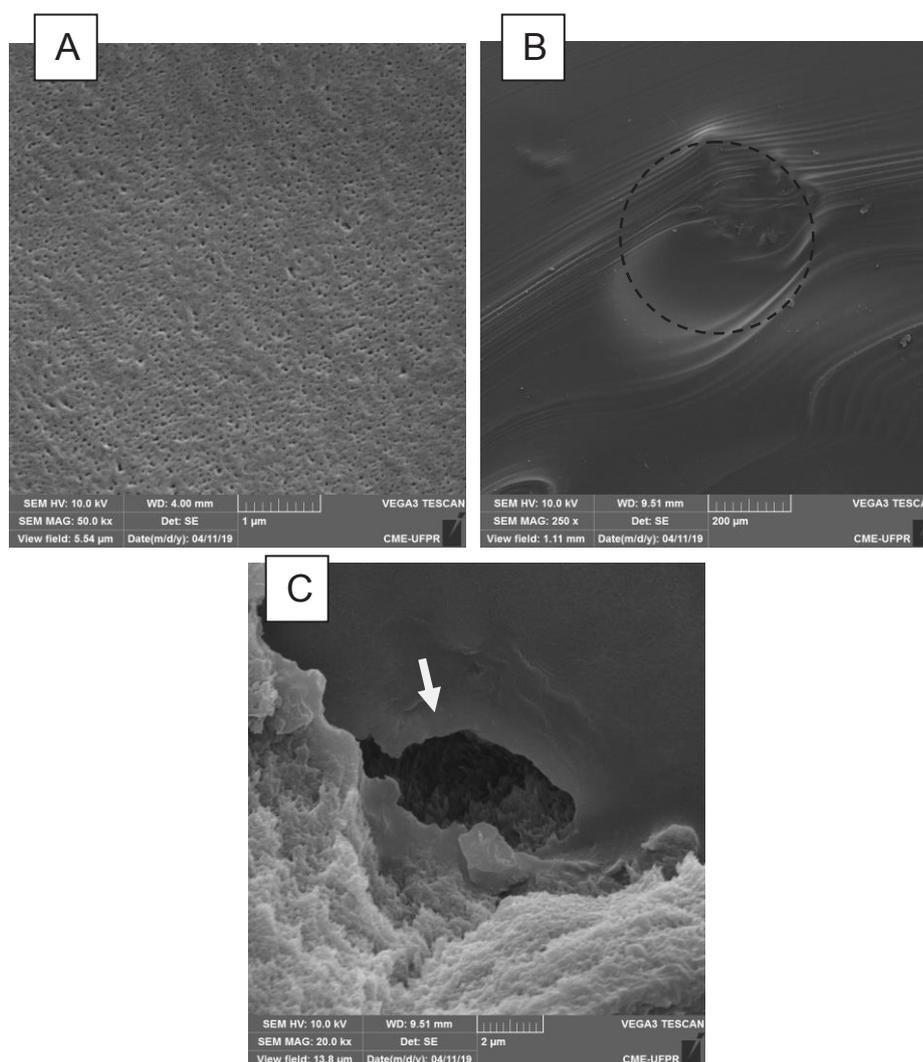


FONTE: O autor (2019).

Microfibrilas envolvidas pela matriz polimérica podem ser observadas na Figura 39, e estão indicadas pelas setas brancas. Quando comparadas a Figura 32, notamos que o diâmetro é superior, e apresenta-se na escala micrométrica. Segundo Hamad (1997), o processo de delaminação utilizando o moinho mecânico inicia-se nas fibras de celulose pelas camadas mais externas da parede celular e então camadas S1, S2 e S3 (camadas mais internas). Ou seja, a suspensão de microfibrilas resultante do processo mecânico de desfibrilação, resultada em algumas fibras com dimensões superiores a nanométrica, visto que, pode ocorrer do processo de moagem não delaminar as camadas mais internas da parede celular de algumas fibras.

Com o intuito de comparar a morfologia dos filmes utilizados no presente trabalho como substrato, um filme (contendo 1,0% de microfibrila) e que não se apresentou satisfatório, pois apresentava defeitos devido a falhas no método de evaporação do solvente e que foi posteriormente adaptado, foi caracterizado e está apresentado na Figura 40.

FIGURA 40 - A) SUPERFÍCIE DO FILME COM DEFEITO; B) BOLHA PRESENTE NA SUPERFÍCIE DO FILME DEFEITUOSO; C) BOLHA ENCONTRADA NO MEIO DO FILME DEFEITUOSO.



FONTE: O Autor (2019).

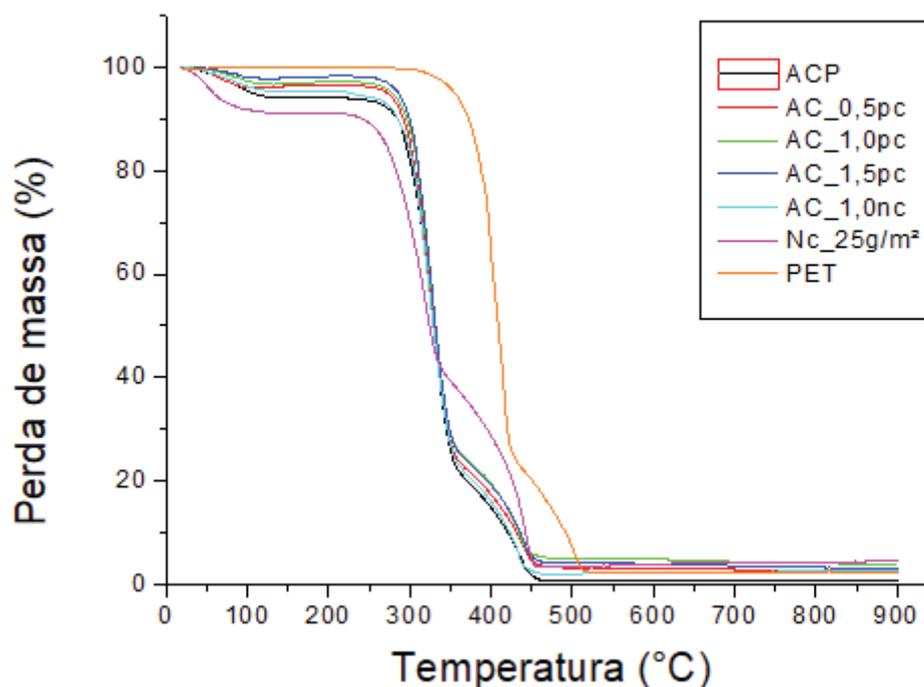
Ao compararmos a superfície da Figura 40 com as superfícies da figura 34 e Figura 38, vários poros aparentes podem ser notados. Além disso, bolhas superficiais foram encontradas ao longo da superfície (Figura 40B), podendo resultar em falhas e tensões no filme. Poros na seção transversal também foram observados, e estão apresentados pela Figura 40C.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os efeitos na estabilidade térmica dos substratos confeccionados e do PET foram verificados utilizando a análise termogravimétrica (TGA). O Gráfico 1

apresenta as curvas termogravimétricas referentes aos diferentes substratos confeccionados e do substrato comercial PET. As curvas apresentadas na presente seção 4.4 foram obtidas utilizando o software OriginPro 8.

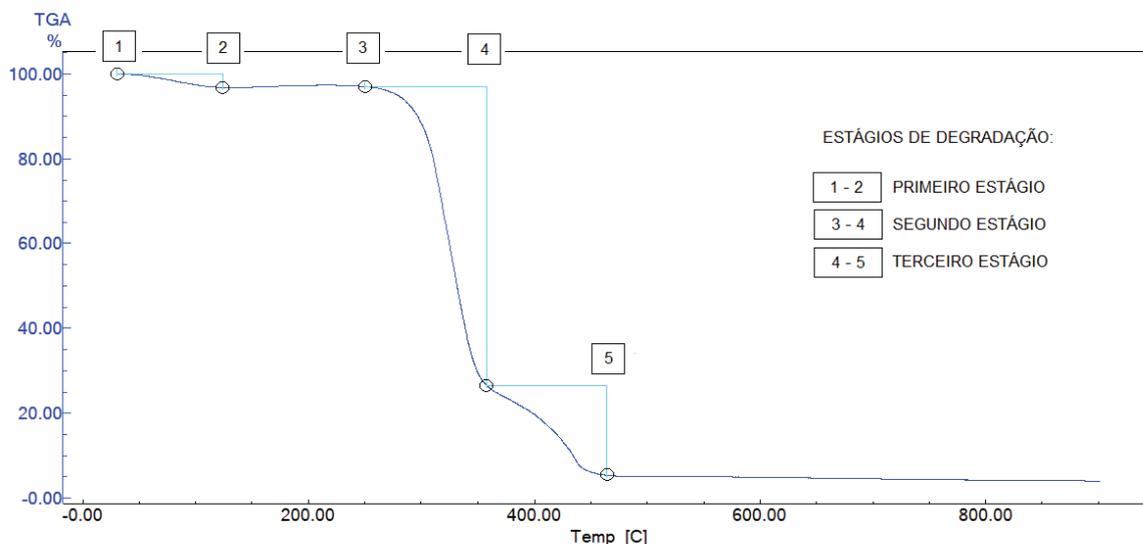
GRÁFICO 1 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS REFERENTES AOS SUBSTRATOS CONFECCIONADOS E COMERCIAL PET.



FONTE: O autor (2019).

A fim de facilitar a compreensão a respeito da interpretação das curvas exibidas no Gráfico 1, um exemplo de curva termogravimétrica referente ao substrato AC_0,5pc – matriz de acetato de celulose com 0,5% de partícula de celulose esta apresentado na Figura 41. Três estágios de degradação térmica estão apresentados e delimitados por marcações numéricas (1 até 5). Sendo assim, o primeiro estágio ocorre entre os pontos 1 e 2. O segundo estágio de degradação ocorre entre os pontos 3 e 4, seguido de um terceiro e último estágio delimitado pelos pontos 4 e 5.

FIGURA 41 - EXEMPLIFICAÇÃO DA INTERPRETAÇÃO REALIZADA NAS CURVAS OBTIDAS NO TGA.



FONTE: O autor (2019).

Sendo assim, o primeiro estágio de perda de massa, que ocorre até 100°C esta relacionado a eliminação de umidade adsorvida pelo acetato de celulose e pelos reforços de celulose, além de materiais voláteis a baixas temperaturas (ARTHANAREESWARAN et al., 2004). Contudo, sabe-se que a perda de água pode ocorrer em uma faixa de temperatura mais elevada devido às fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas da celulose e a água (MORGADO, 2009).

Já o segundo estágio, onde ocorre a principal e mais abrupta perda de massa do substrato, a degradação é referente à cisão das cadeias poliméricas do acetato de celulose e do reforço de celulose. Os intervalos relatados para ambos são 220 – 420°C (GUTIÉRREZ, 2011) e 315 - 400°C (PEREIRA *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2014), respectivamente. Sendo assim, a degradação ocorre no intervalo de temperatura combinado entre os compostos. Por fim, um terceiro e último estágio, onde ocorre uma decomposição mais lenta, esta relacionada à carbonização dos produtos degradados em cinza (ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2004).

Utilizando o software TA-60WS da Shimadzu, todas as curvas com seus estágios de degradação térmica (início e término de cada estágio), bem como a as perdas de massa relativas a cada estágio de decomposição estão listados na Tabela 6 para uma melhor visualização e comparação dos resultados.

TABELA 6 - DADOS OBTIDOS UTILIZANDO O SOFTWARE TA-60WS DA SHIMADZU APÓS A ANÁLISE TÉRMICA.

AMOSTRA	ESTÁGIO	PERDA DE MASSA (%)	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	CINZAS (%)
ACP	1	5,9	30 - 130	0,8
	2	70,8	222 - 355	
	3	22,5	355 - 462	
AC_0,5pc	1	3,6	30 - 128	3,6
	2	71,7	238 - 356	
	3	21,2	356 - 465	
AC_1,0pc	1	3,2	30 - 124	4,9
	2	70,5	249 - 357	
	3	21,4	357 - 464	
AC_1,5pc	1	2,3	30 - 121	4,1
	2	71,8	254 - 358	
	3	21,7	358 - 467	
AC_1,0nc	1	4,3	30 - 121	2,7
	2	70,0	218 - 354	
	3	23,0	354 - 460	
Nc_25g/m ²	1	8,1	30 - 129	4,6
	2	48,7	209 - 337	
	3	38,6	337 - 453	
PET	2	75,0	282 - 427	2,2
	3	22,8	427 - 525	

Legenda:

ACP - Filme de acetato de celulose puro

Ac_0,5pc - Filme de acetato de celulose com 0,5% de partícula de celulose

Ac_1,0pc - Filme de acetato de celulose com 1,0% de partícula de celulose

Ac_1,5pc - Filme de acetato de celulose com 1,5% de partícula de celulose

Ac_1,0nc - Filme de acetato de celulose com 1,0% de nanocelulose

Nc_25g/m² - Filme de nanocelulose contendo gramatura igual a 25 g/m²

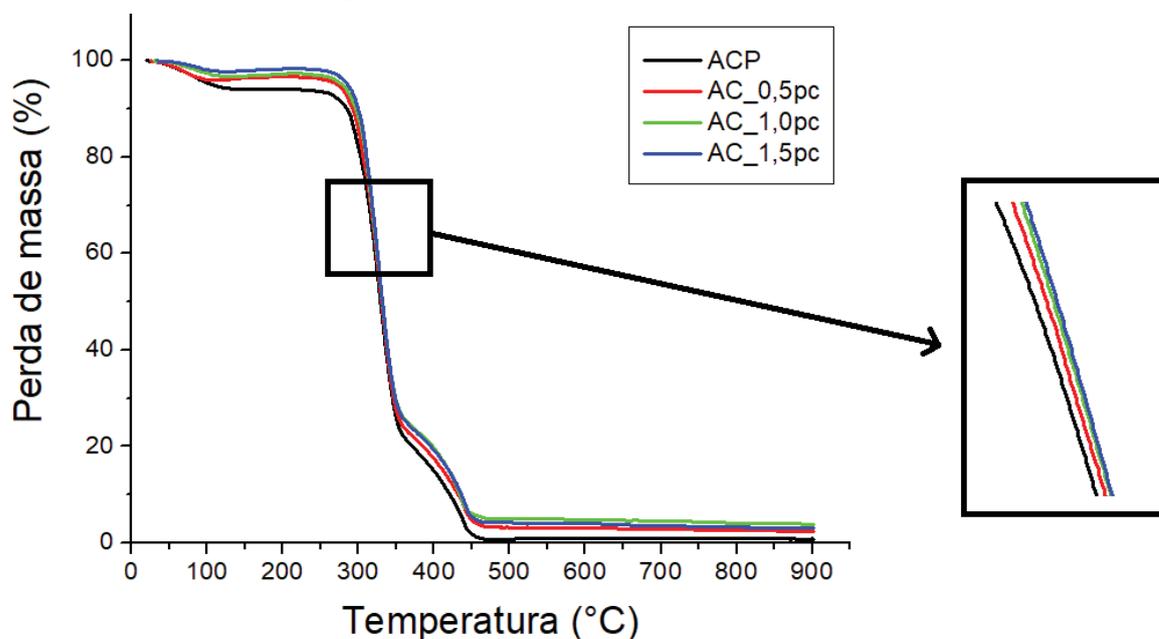
PET - Filme de Politereftalato de etileno

FONTE: O autor (2019).

Ao realizar um comparativo entre as curvas termogravimétricas dos substratos que contêm partículas de celulose como reforço com o substrato que

contem apenas acetato de celulose, pode-se notar que as curvas apresentaram-se semelhantes, e estão apresentados no Gráfico 2.

GRÁFICO 2 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS REFERENTES AO SUBSTRATO DE ACETATO DE CELULOSE E SUBSTRATOS DE ACETATOS DE CELULOSE REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE CELULOSE (pc).



FONTE: O autor (2019).

Analisando as curvas apresentadas no Gráfico 2 juntamente com os dados da Tabela 6, é possível notar uma menor perda de massa no primeiro estágio de degradação dos substratos que contem partículas de celulose (perda de 3,6%, 3,2% e 2,3% - ordem referente ao gráfico) em relação ao substrato ACP (5,9%), ou seja, uma quantidade inferior de água foi volatilizada no primeiro estágio de degradação dos substratos reforçados com partículas de celulose.

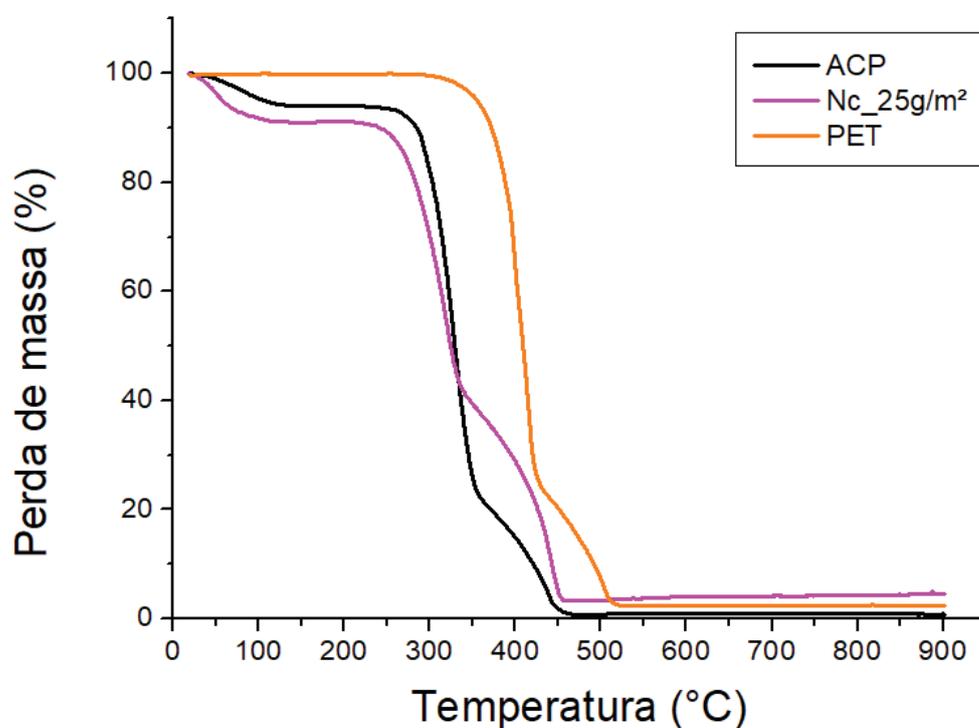
Já no segundo estágio, onde ocorre perda de massa mais intensa, os substratos que contem partículas de celulose apresentaram uma perda de massa similar ao substrato puro de acetato de celulose, que apresenta perda de massa de aproximadamente 70%. Além disso, observando o segundo e o terceiro estágio de degradação, fica evidente que as curvas dos substratos contendo partículas de celulose foram deslocadas para a direita (zoom do Gráfico 2), fato este, também confirmado pelos valores apresentados na Tabela 6, em que, as temperaturas de início dos estágios iniciam-se em temperaturas superiores (238°C, 249°C e 254°C) quando comparados ao ACP (222°C), sugerindo uma maior estabilidade térmica dos

substratos reforçados com partículas de celulose. De acordo com Ratanawilai *et al.*, (2014), a menor perda de massa e a maior estabilidade térmica são resultantes de uma maior adesão interfacial entre a matriz e o reforço.

Outro aspecto interessante a respeito das curvas (Gráfico 2) é a quantidade de resíduos no final do processo de queima, em que o substrato puramente de acetato de celulose apresentou uma menor quantidade de resíduos não voláteis, aproximadamente 0,8%, e os substratos reforçados com partículas de celulose, AC_0,5pc, AC1,0pc e AC_1,5pc apresentaram 3,6%, 4,9% e 4,1% de resíduos não voláteis, respectivamente, aumento este, que pode ser resultante da adição do reforço.

O Gráfico 3 apresenta a curva para o PET, o acetato de celulose e o filme de nanocelulose com gramatura 25 g/m².

GRÁFICO 3 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS COMPARATIVAS ENTRE O SUBSTRATO COMERCIAL PET E SUBSTRATOS CONFECCIONADOS DE ACETATO DE CELULOSE E NANOCELULÓSICO COM GRAMATURA 25 g/m².

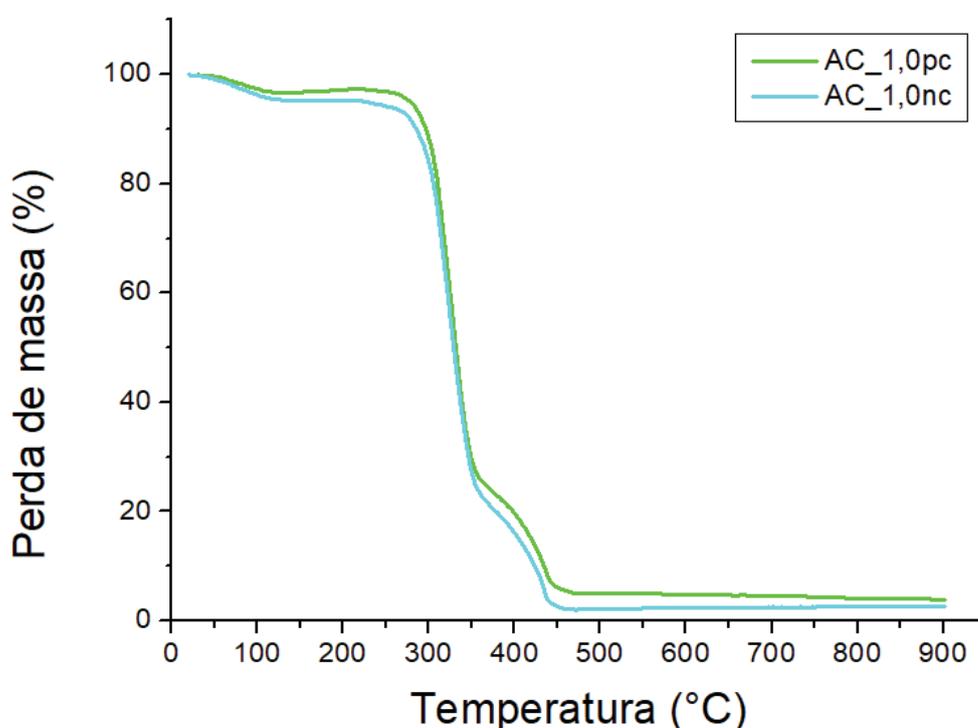


FONTE: O autor (2019).

De início, nota-se que no primeiro estágio de degradação uma maior perda de água e materiais voláteis em baixas temperaturas ocorreu para os substratos ACP (5,9%) e Nc_25g/m² (8,1%), visto que o PET apresentou estabilidade até 282°C. Além disso, a estabilidade térmica do PET apresentou cerca de 60°C e 73°C superior aos substratos ACP e Nc_25g/m², respectivamente. Em relação ao teor de cinzas no final do processo de queima, quando comparados ao PET, que apresentou quase 2,4% de sólidos não voláteis, os filmes provenientes de fontes renováveis ACP e Nc_25g/m², 0,8% e 4,6%, respectivamente. Sendo assim, o substrato de ACP apresentou cerca de 3 vezes menos resíduos no final do processo de queima em relação ao substrato PET, e em relação ao substrato Nc_25g/m², o PET apresentou aproximadamente 2 vezes menos resíduos.

O Gráfico 4 apresenta as curvas termogravimétricas para a matriz de acetato contendo 1% de partículas de celulose (AC_1,0pc) e 1% de microfibrilas (AC_1,0nc).

GRÁFICO 4 - CURVA COMPARATIVA ENTRE A MATRIZ DE ACETATO COM 1% DE PARTÍCULA DE CELULOSE E 1% DE SUSPENSÃO NANOCELULÓSICA.



FONTE: O autor (2019).

Examinando os substratos de acetato de celulose contendo 1% de partícula de celulose e 1% de nanocelulose, o substrato AC_1,0nc apresentou no primeiro estágio de degradação, uma perda de massa 26% superior ao substrato AC_1,0pc. A maior perda de massa pode ser referente à uma maior quantidade de água adsorvida, visto que o reforço utilizado durante a confecção do substrato encontrava-se em suspensão. Além disso, o filme contendo partícula de celulose apresentou uma estabilidade superior, dado que, o AC_1,0pc iniciou o segundo estágio de degradação 30°C após o substrato AC_1,0nc.

No estágio de degradação mais intenso para ambas (segundo estágio), uma sobreposição entre as duas curvas pode ser notada, além de, no terceiro estágio, o AC_1,0nc iniciar-se em temperatura inferior (354°C) em relação ao substrato AC_1,0pc (357°C). Ao final do processo de queima, o substrato AC_1,0nc apresentou em torno de 2,8% de sólidos não voláteis. Já o substrato AC_1,0pc, apresentou 4,9% de cinzas, ou seja, 43% a mais. Sendo assim, a utilização da suspensão nanocelulósica como reforço resultou em uma menor quantidade de resíduos após o processo de queima, contudo, uma menor estabilidade térmica foi obtida.

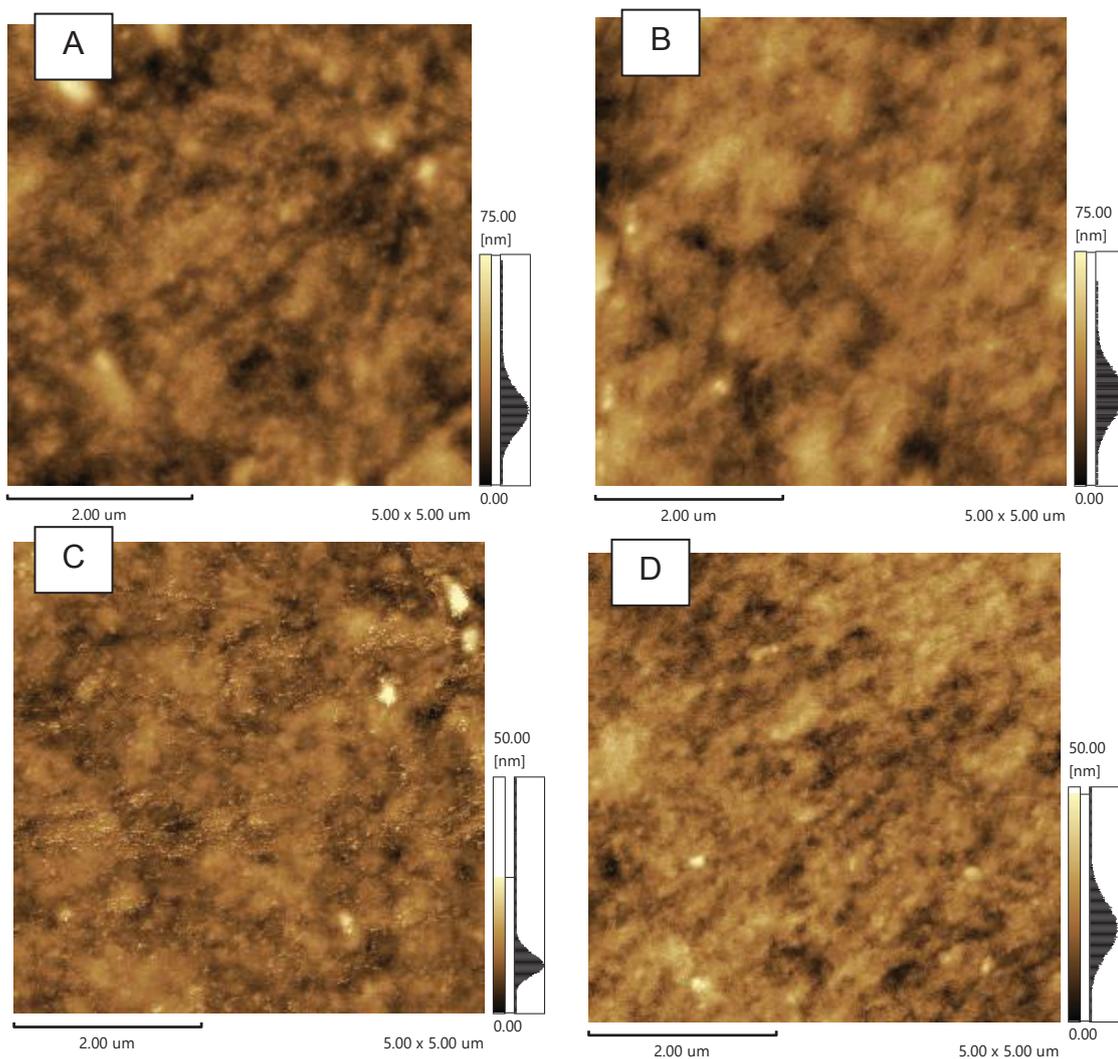
De acordo com Nogi *et al.*, (2013), temperaturas usualmente utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos é em torno de 150°C, sendo assim, pelos resultados obtidos, pode-se dizer que os filmes confeccionados apresentam potencial para serem utilizados como substrato em dispositivos eletrônicos pois apresentam boa estabilidade térmica na faixa de temperatura desejada.

4.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A utilização do substrato em dispositivos eletrônicos requer alguns padrões na superfície para obter-se êxito em sua funcionalidade, portanto, a rugosidade da superfície é uma característica importante a ser levada em consideração, visto que rugosidades excessivas podem resultar em curtos circuitos em algumas regiões do dispositivo, resultando no escape de corrente (CREMONA, 2014). Sendo assim, os filmes confeccionados e comerciais (PET e o vidro) foram caracterizados antes e após a deposição do filme condutor PEDOT: PSS utilizando a Microscopia de Força Atômica em uma área de 25 x 25 μm^2 , obtendo-se as rugosidades médias (R_a).

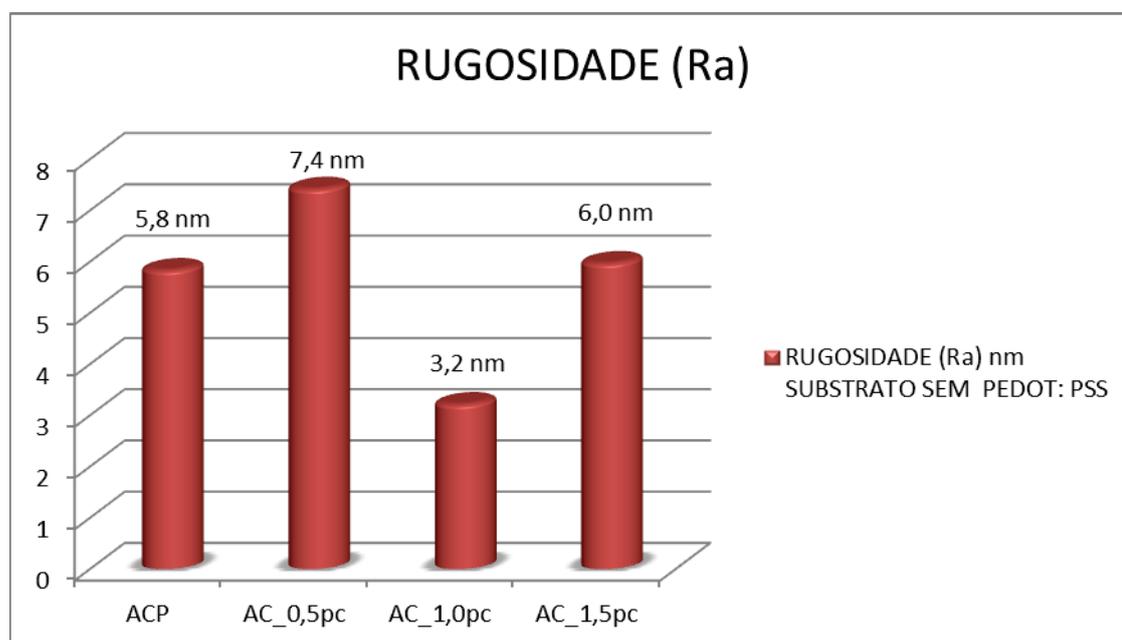
A Figura 42 e Gráfico 5 apresentam as morfologias e rugosidades médias para o substrato de acetato de celulose (ACP) e substratos reforçados com partículas de celululose (AC_0,5pc, AC_1,0pc e AC_1,5pc), respectivamente, antes da deposição do polímero condutor.

FIGURA 42 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA OS SUBSTRATOS CONFECCIONADOS ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR. (A) ACP. (B) AC_0,5pc. (C) AC_1,0pc. (D) AC_1,5pc.



FONTE: O autor (2019).

GRÁFICO 5 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS ACP, AC_0,5pc, AC_1,0pc e AC_1,5pc SEM O POLÍMERO CONDUTOR PEDOT:PSS.



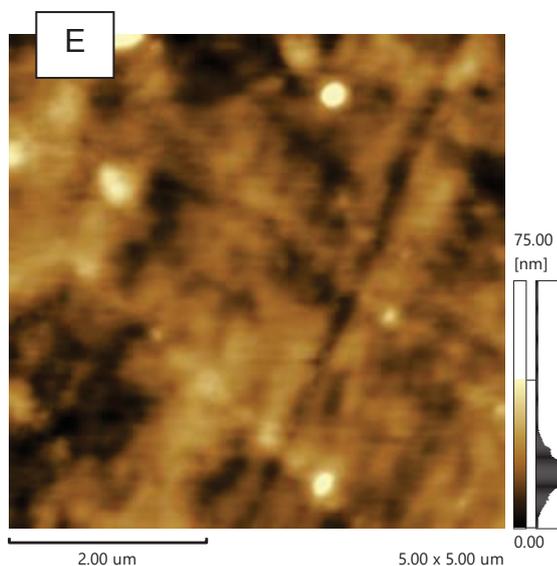
FONTE: O autor (2019).

Os substratos apresentados pela Figura 42 (B,C e D), e que apresentam respectivamente 0,5, 1,0 e 1,5% de partículas de celulose como reforço na matriz de acetato de celulose, apresentaram-se semelhantes quanto a homogeneidade, e, quando comparados ao substrato puramente de acetato de celulose (Figura 42A), fica evidente que os mesmos apresentaram-se mais homogêneos.

Em relação à rugosidade (Gráfico 5), os substratos contendo 0,5% e 1,5% de reforço de partículas de celulose apresentaram valores próximos ao substrato puramente de acetato de celulose (ACP). Além disso, o substrato contendo 1,0% de pc apresentou uma rugosidade distinta em relação aos substratos reforçados com partículas de celulose e ACP, visto que, exibiu uma rugosidade de aproximadamente 50% menor.

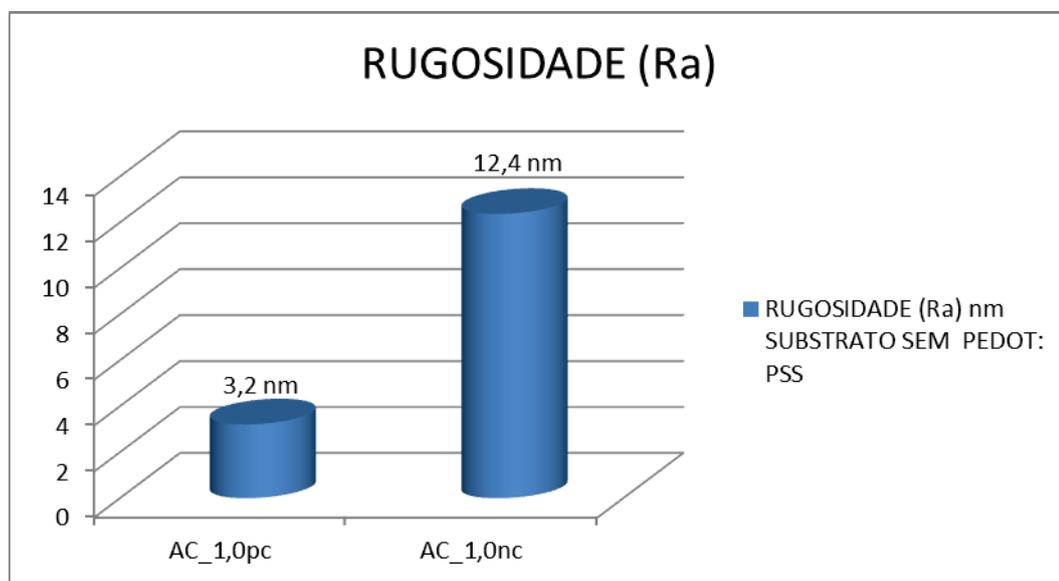
A Figura 43 apresenta a morfologia do substrato contendo 1,0% de reforço de nanocelulose em suspensão e o Gráfico 6 um comparativo da rugosidade média dos substratos contendo 1,0% de reforço nanocelulósico em suspensão e partículas de celulose, respectivamente.

FIGURA 43 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA O SUBSTRATO CONFECCIONADO ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR. (E) AC_1,0nc.



FONTE: O autor (2019).

GRÁFICO 6 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS AC_1,0pc e AC_1,0nc.



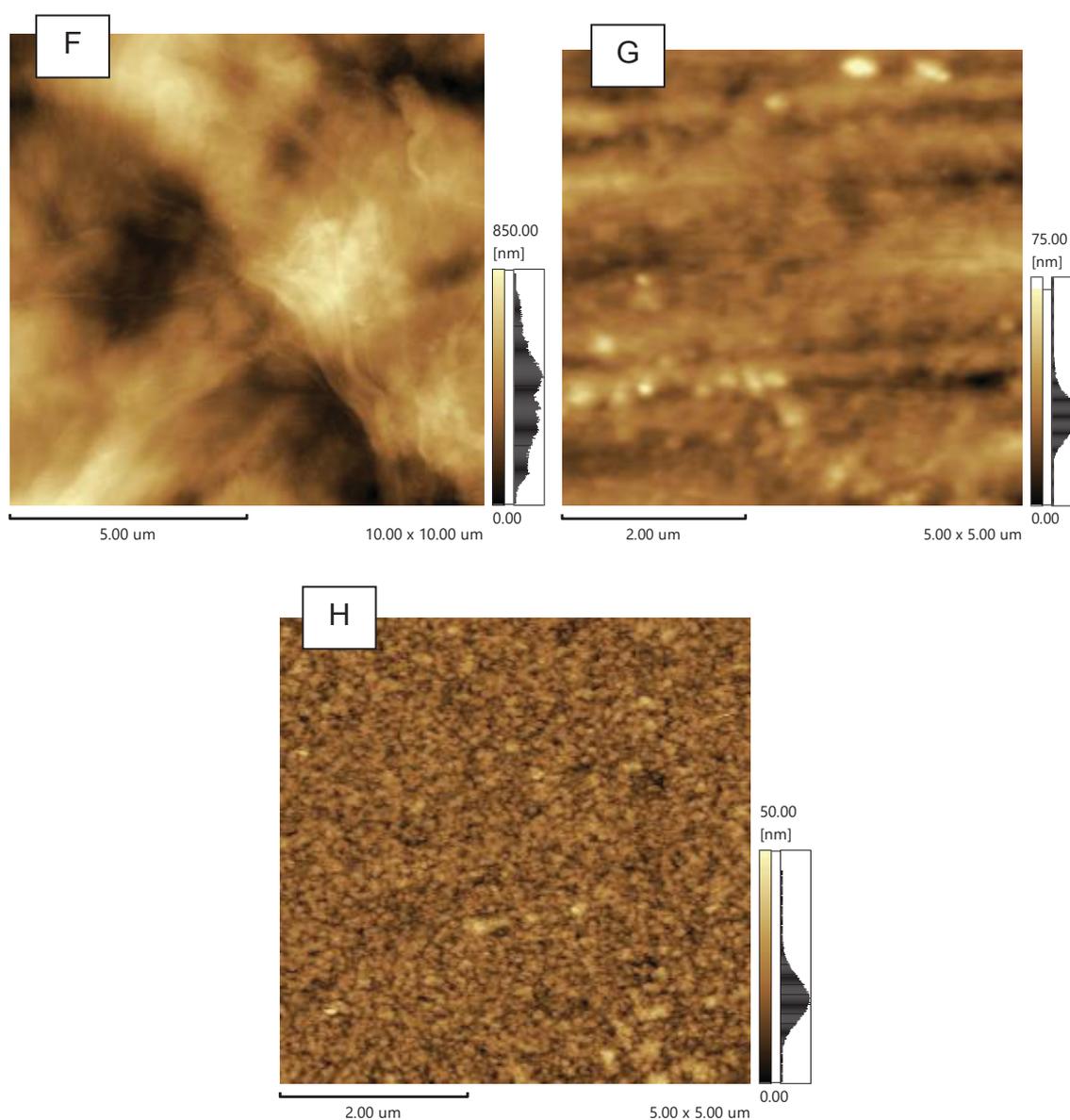
FONTE: O autor (2019).

Quando 1,0% de suspensão nanocelulósica é utilizada como reforço na matriz de acetato de celulose (Figura 43E), uma rugosidade superior, além de certa heterogeneidade pode ser notada quando comparada aos outros substratos com matriz de acetato de celulose e que estão apresentados na Figura 42 (A, B, C e D). Além disso, comparado ao substrato contendo 1,0% de partícula de celulose

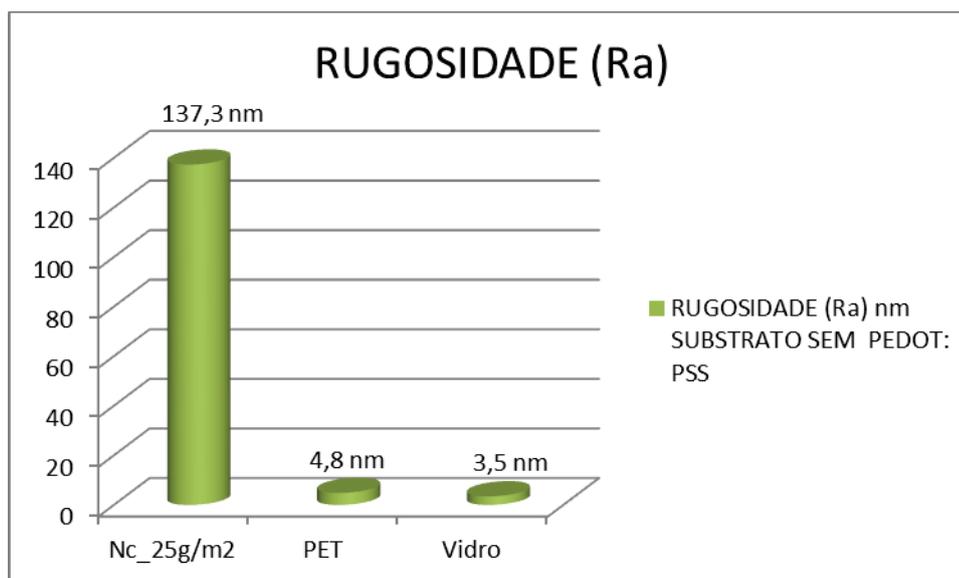
(Gráfico 6), uma rugosidade quase 4 vezes maior foi exibida, ou seja, a suspensão quando adicionada na matriz de acetato de celulose, interfere na morfologia do substrato, sugerindo que a água presente na suspensão nanocelulósica resulta em um aumento da rugosidade e da redução da homogeneidade.

A Figura 44 exibe imagens topográficas referentes aos substratos Nc_25g/m², e comerciais (PET e VIDRO). Já o Gráfico 7, suas respectivas rugosidades.

FIGURA 44 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA O SUBSTRATO CONFECCIONADO E SUBSTRATOS COMERCIAIS, ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR. (F) Nc_25g/m². (G) PET. (H) VIDRO.



FONTE: O autor (2019).

GRÁFICO 7 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS Nc_25g/m², PET e VIDRO.

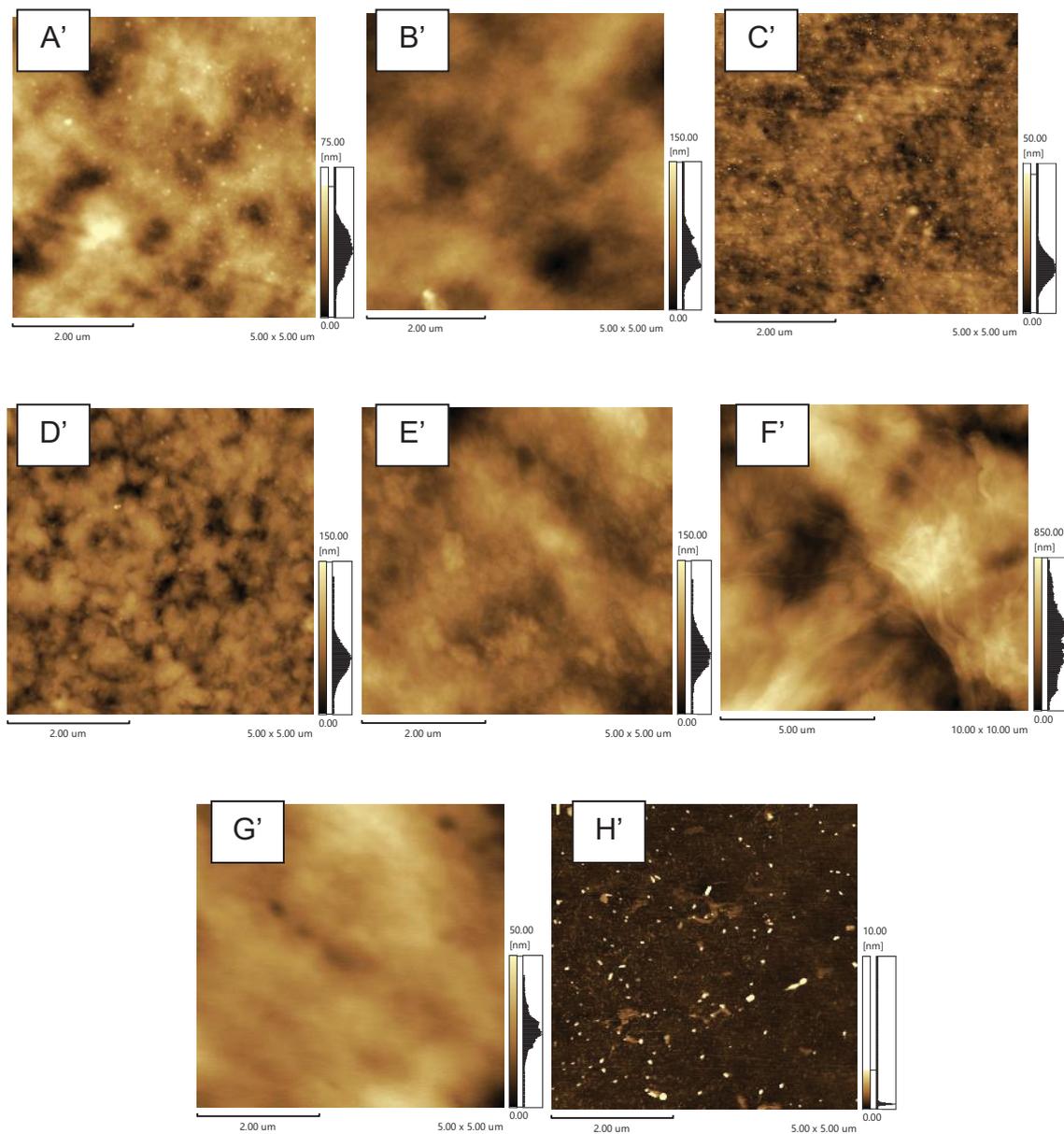
FONTE: O autor (2019).

O substrato puramente formado por nanocelulose, o Nc_25g/m² (Gráfico 7), apresentou uma elevada rugosidade, aproximadamente 40 vezes superior ao substrato de VIDRO e uma morfologia não homogênea (Figura 44F). Já em relação aos substratos comerciais PET e vidro, Gráfico 7, fica evidente uma menor rugosidade comparados a todos os substratos confeccionados (Gráficos 5 e 6), exceto AC_1,0pc, que obteve uma rugosidade bastante similar ao vidro.

Segundo Choi, Kim & Ha (2008), a superfície ideal para a utilização em dispositivos orgânicos é ela apresentar-se lisa e com rugosidade inferior a 20 nm. Sendo assim, as rugosidades obtidas nos compósitos contendo acetato de celulose reforçado com partículas de celulose e suspensão nanocelulósica, apresentaram um bom desempenho na presente caracterização.

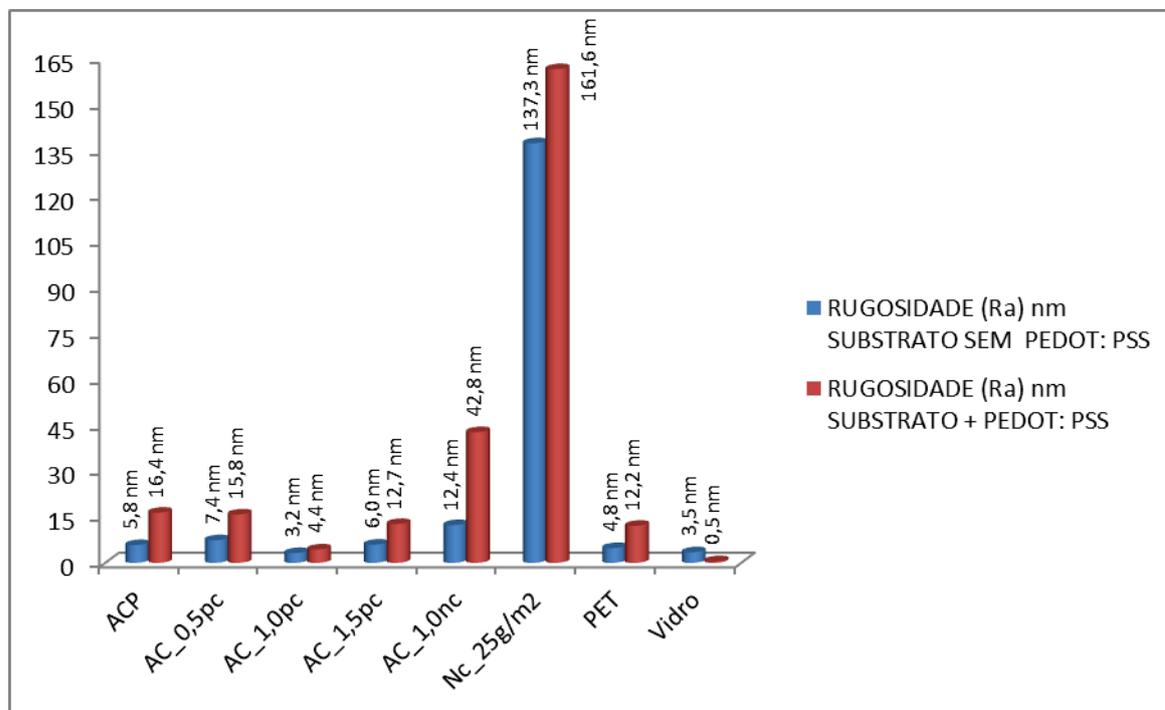
Como dito no início da presente seção, os substratos também foram caracterizados após a deposição do polímero condutor PEDOT: PSS. Sendo assim, a Figura 45 apresenta as morfologias dos substratos depositados com o polímero condutor, e o Gráfico 9, as rugosidades médias dos substratos, sendo estes prévios e posteriores a deposição do polímero, facilitando a comparação.

FIGURA 45 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS OBTIDAS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA PARA OS SUBSTRATO CONFECCIONADOS E SUBSTRATOS COMERCIAIS, APÓS A DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR. (A') ACP. (B') AC_0,5pc. (C') AC_1,0pc. (D') AC_1,5pc. (E') AC_1,0nc. (F') Nc_25g/m². (G') PET. (H') VIDRO.



FONTE: O autor (2019).

GRÁFICO 8 - RUGOSIDADES MÉDIAS (nm) DOS SUBSTRATOS CONFECCIONADOS E COMERCIAIS, PREVIAMENTE E POSTERIORMENTE A DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR PEDOT: PSS.



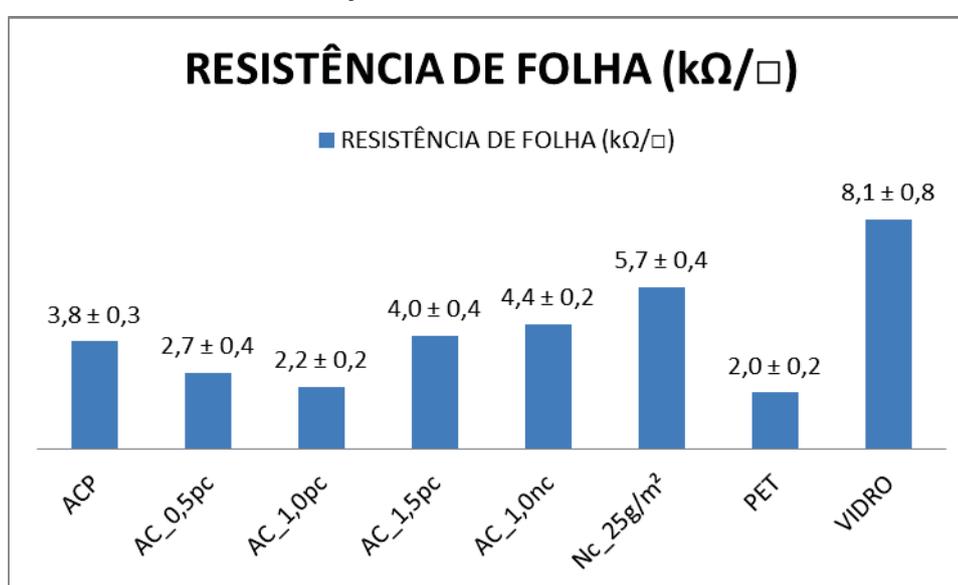
FONTE: O autor (2019).

Ao analisarmos as micrografias referentes aos substratos confeccionados e comerciais após a deposição do polímero condutor PEDOT:PSS (Figura 45) juntamente com o Gráfico 8, nota-se que todos os substratos tiveram um aumento da rugosidade após a deposição do polímero condutor, exceto o vidro. Além disso, quando comparamos os substratos que contêm reforço de partículas de celulose (AC_0,5pc, AC_1,0pc e AC_1,5pc) com o substrato de acetato de celulose (ACP) com polímero depositado em suas superfícies, uma menor rugosidade é obtida para os substratos reforçados com partículas. Fica evidente também, que o filme contendo 1,0% de partículas de celulose apresentou uma rugosidade muito similar após a deposição do PEDOT:PSS, que pode ter sido resultante de uma área que não foi atingida corretamente pelo jato de polímero condutor realizada por pulverização.

4.6 Medidas de resistência de folha: técnica de quatro pontas

A obtenção da resistência de folha para os substratos confeccionados e comerciais com o polímero condutor PEDOT:PSS depositado nas superfícies foram realizados utilizando a técnica de 4 pontas, e estão apresentados no Gráfico 9. O resultado apresentado é a média e o desvio padrão de cinco pontos que foram medidos aleatoriamente no substrato em estudo.

GRÁFICO 9 - RESISTÊNCIA DE FOLHA PARA OS FILMES COMERCIAIS E CONFECCIONADOS APÓS DEZ CAMADAS DE DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS PELA TÉCNICA DE PULVERIZAÇÃO



FONTE: O autor (2019).

De imediato, fica evidente que os substratos contendo 0,5 e 1,0% de partículas de celulose apresentaram resistências de folha inferiores ao substrato contendo apenas acetato de celulose, e, o substrato contendo 1,5% de partícula de celulose um resultado relativamente próximo ao substrato puro de acetato de celulose. Além disso, os substratos reforçados com partículas de celulose e o substrato de acetato de celulose apresentaram uniformidade ao longo do filme condutor aplicado pela técnica de pulverização, visto que, um pequeno desvio padrão foi obtido.

Em relação ao substrato contendo 1,0% de reforço de suspensão nanocelulósica na matriz de acetato de celulose, o mesmo apresentou uma resistência de folha 50% maior que o substrato reforçado com 1,0% de partículas de

celulose, sendo os valores $(4,4 \pm 0,2)$ $\text{k}\Omega/\square$ e $(2,2 \pm 0,2)$ $\text{k}\Omega/\square$, respectivamente. Já o substrato Nc_25 g/m^2 apresentou a maior resistência de folha entre os substratos confeccionados, aproximadamente $(5,7 \pm 0,4)$ $\text{k}\Omega/\square$, contudo, apresentou um melhor resultado que o substrato comercial vidro, que resultou uma resistência de folha igual a $(8,1 \pm 0,8)$ $\text{k}\Omega/\square$.

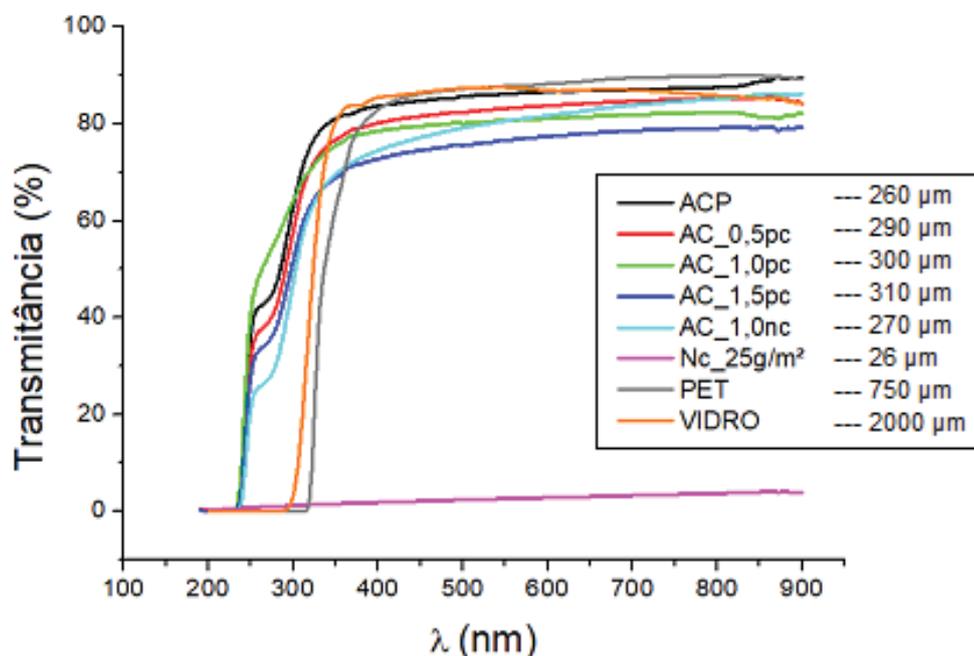
Além disso, quando todos os substratos confeccionados e funcionalizados com o polímero condutor são comparados com o substrato comercial de vidro, resultados interessantes são notados, visto que menores resistências de folha foram obtidas. No entanto, quando comparados ao PET $(2,0 \pm 0,2)$ $\text{k}\Omega/\square$, nota-se que os substratos confeccionados, exceto AC_1,0pc, apresentaram resistências de folha superiores. Contudo, comparado ao vidro, a resistência de folha dos substratos confeccionados apresentaram-se inferiores, tornando estes, substratos com potencial para serem utilizados como suportes em dispositivos orgânicos.

4.7 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV – VIS)

4.7.1 Transmitância

Utilizando a técnica de espectroscopia óptica na região do UV-Visível, a transparência (transmitância e absorbância) dos substratos confeccionados e comerciais foi caracterizada entre a faixa de 300 nm a 900 nm antes e após a deposição do polímero condutor PEDOT:PSS. Os espectros de transmitância para os substratos confeccionados e comerciais sem o polímero condutor PEDOT: PSS estão apresentados no Gráfico 10, juntamente com suas respectivas espessuras.

GRÁFICO 10 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA PARA OS FILMES CONFECCIONADOS E COMERCIAIS ANTES DA DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR PEDOT:PSS.



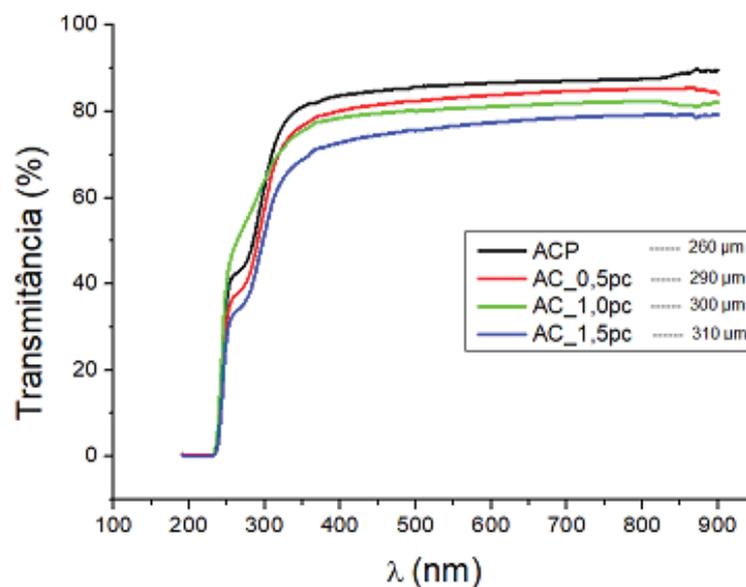
FONTE: O autor (2019).

Analisando os espectros de transmitância apresentados no Gráfico 10 nota-se que os substratos confeccionados, exceto o Nc_25g/m², apresentaram transmitâncias superiores a 70% a partir de 400 nm e que, o substrato de acetato de celulose (ACP) apresentou uma transmitância similar aos substratos comerciais de vidro e PET, cerca de 90%.

O substrato Nc_25g/m² apresentou baixa transmitância, inferior a 4% ao longo dos comprimentos de ondas (400 nm e 900 nm). Esta baixa transmitância já era esperada, visto que, o substrato apresentava-se translúcido e não transparente. Quando o Nc_25g/m² é comparado ao Ac_1,5pc, este, o que obteve a menor transmitância comparado aos demais substratos que apresentaram transmitâncias superiores a 70%, o mesmo apresentou aproximadamente 66% menos transmitância em algumas regiões do espectro.

O Gráfico 11 apresenta os espectros de transmitância dos substratos contendo partícula de celulose como reforço, bem como apenas da matriz ACP.

GRÁFICO 11 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA PARA O SUBSTRATO DE ACETATO DE CELULOSE E DOS SUBSTRATOS DE ACETATO DE CELULOSE REFORÇADOS COM PARTÍCULAS DE CELULOSE.

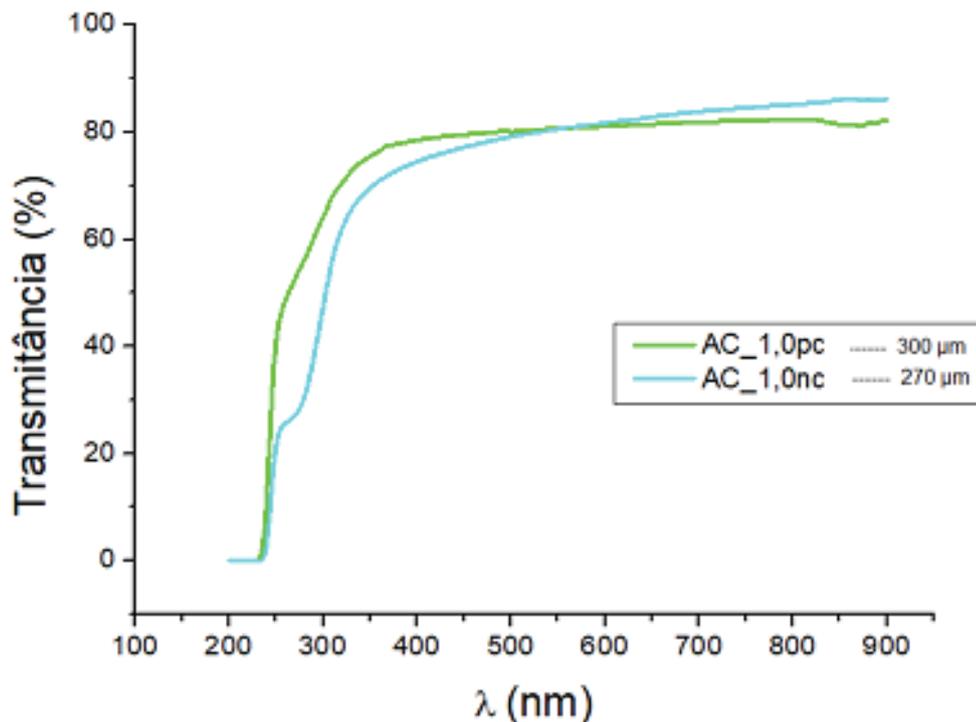


FONTE: O autor (2019).

O substrato de acetato de celulose (ACP) apresentou uma transmitância de 90% e os substratos reforçados com partículas de celulose (pc) nas concentrações 0,5%, 1,0% e 1,5% apresentaram transmitâncias de aproximadamente 85%, 82% e 80% respectivamente. Sendo assim, uma redução da transmitância pode ser observada conforme as partículas de celulose são adicionadas, no entanto, essa adição não resulta em uma perda substancial de transmitância, conforme também foi observado por Yang *et al.*, (2013).

O Gráfico 12 apresenta a comparação entre os substratos reforçados com 1,0% de nanocelulose e 1,0% de partículas de celulose.

GRÁFICO 12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS SUBSTRATOS AC_1,0pc e AC_1,0nc.

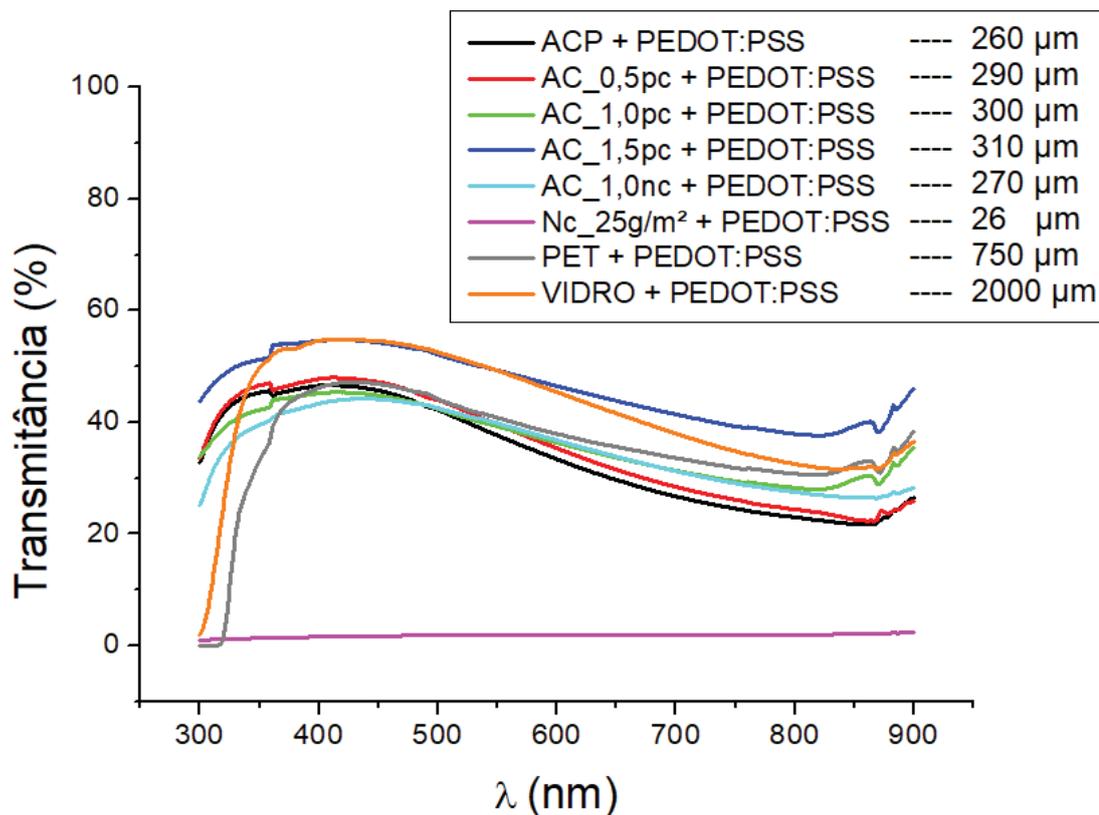


FONTE: O autor (2019).

As porcentagens de transmitância para ambos os substratos foram bastante semelhantes, entre 75% e 85% nas faixas de 400 nm e 900 nm. No entanto, fica evidente que entre os comprimentos de ondas 400 e 900nm, o substrato que foi reforçado com 1,0% de partículas de celulose apresentou uma transmitância mais constante que o substrato reforçado com a suspensão de nanocelulose. O substrato AC_1,0pc variou 5% e AC_1,0nc variou cerca de 10% ao longo do espectro, sugerindo que suas aplicações devem atentar-se a ao intervalo de comprimento de onda desejado.

Em relação à transmitância dos substratos após a deposição do PEDOT:PSS, fica evidente a partir do Gráfico 13, que os mesmos apresentaram uma redução da transmitância, visto que, sem a presença do polímero condutor os mesmos apresentaram transmitâncias superiores a 70%, e com a aplicação do PEDOT:PSS, entre 40 e 55% (em 400 nm) e 20 e 40% (em 800 nm) de transmitância.

GRÁFICO 13 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS SUBSTRATOS APÓS DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO CONDUTOR PEDOT:PSS E SUAS RESPECTIVAS ESPESSURAS.

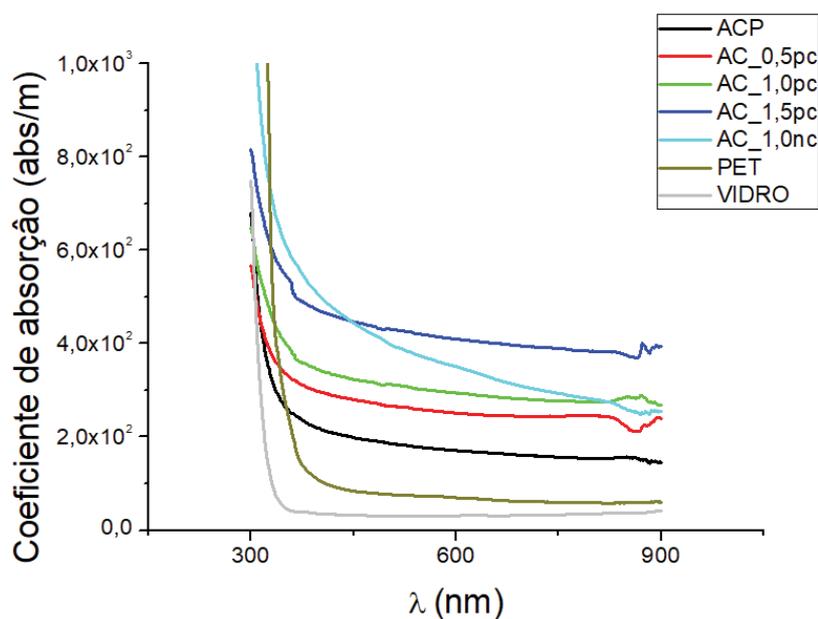


Fonte: O autor (2019).

4.7.2 Absorção

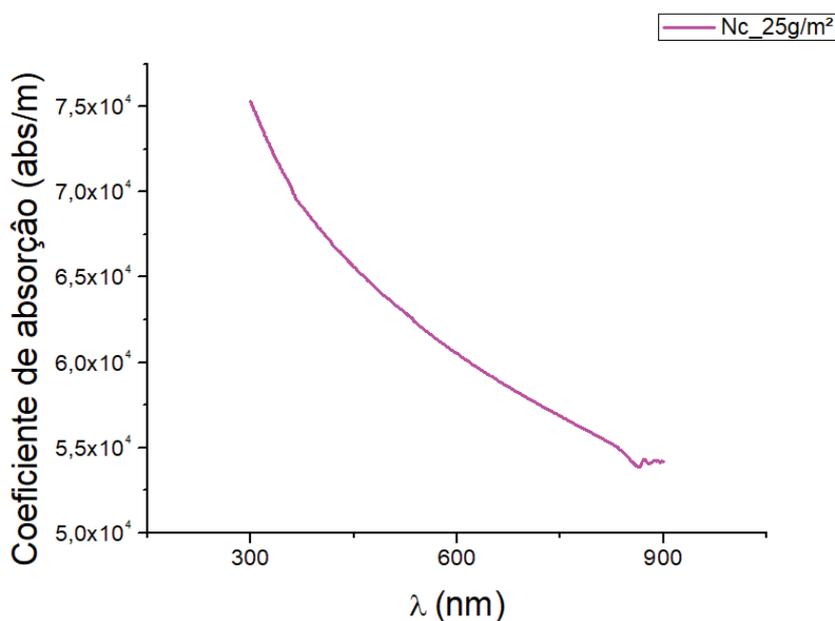
Os espectros de absorção normalizados pela espessura e que são referentes aos substratos confeccionados e comerciais sem o polímero condutor estão apresentados no Gráfico 14. Devido o coeficiente de absorção do substrato Nc_25g/m² ser muito elevado em comparação aos demais substratos caracterizados, o mesmo está apresentado separadamente pelo Gráfico 15.

GRÁFICO 14 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DOS SUBSTRATOS COMERCIAIS E CONFECCIONADOS SEM O PEDOT:PSS, NORMALIZADOS PELA ESPESSURA..



Fonte: O autor (2019).

GRÁFICO 15 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DO SUBSTRATO CONFECCIONADO, Nc_25g/m² SEM O PEDOT:PSS, NORMALIZADOS PELA ESPESSURA.



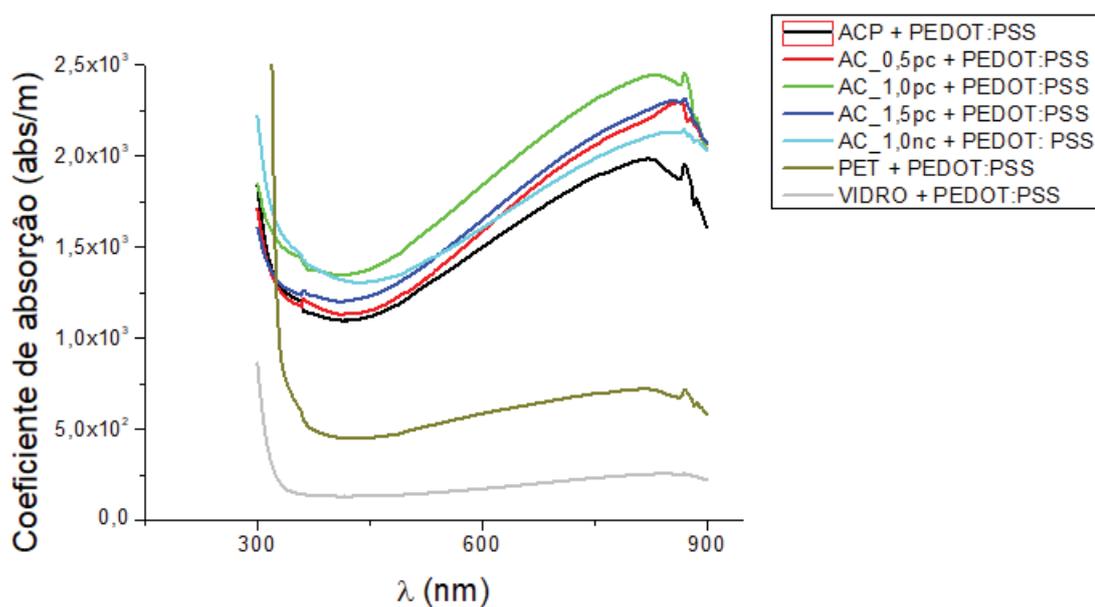
Fonte: O autor (2019).

Ao analisar o Gráfico 14, nota-se que os substratos comerciais (PET e vidro) exibiram coeficientes de absorção inferiores aos substratos confeccionados. Além disso, os substratos reforçados com as partículas de celulose, apresentaram um

aumento do coeficiente, conforme as partículas foram acrescentadas. O melhor resultado para os substratos confeccionados, foi o substrato ACP, e o pior foi o Nc_25g/m².

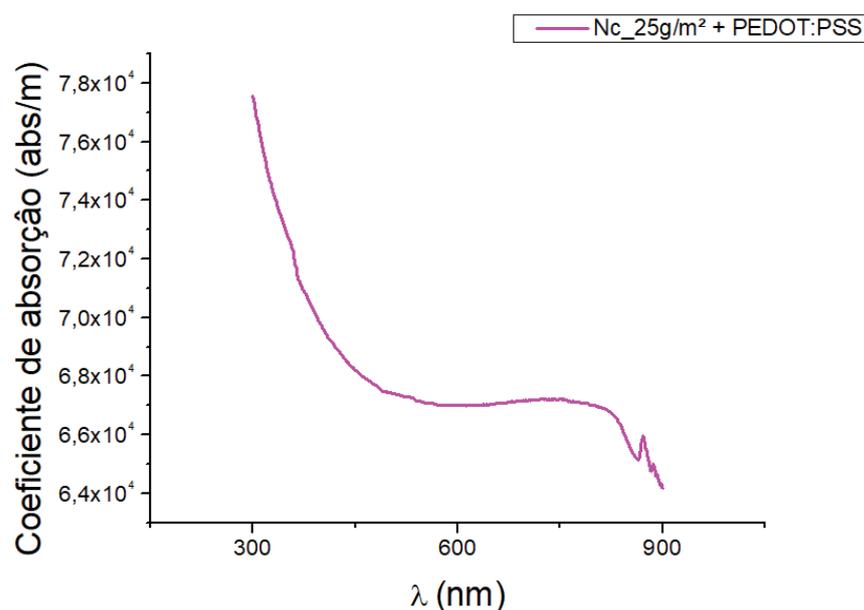
Fica evidente também, que os substratos Nc_25g/m² (Gráfico 15) e Nc_1,0nc (Gráfico 14) apresentaram coeficientes variantes ao longo do espectro, diferentemente dos demais substratos confeccionados e comerciais, que apresentaram-se mais constantes. Após a obtenção dos coeficientes de absorção sem o polímero condutor, os mesmos foram caracterizados após a deposição do polímero condutor. Os Gráficos 16 e 17 apresentam os coeficientes de absorção para os substratos comerciais e confeccionados, após a deposição do PEDOT:PSS.

GRÁFICO 16 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO PARA OS SUBSTRATOS COMERCIAIS E CONFECCIONADOS APÓS A DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS.



Fonte: O autor (2019).

GRÁFICO 17 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO PARA O SUBSTRATO CONFECCIONADO Nc_25g/m² APÓS A DEPOSIÇÃO DO PEDOT:PSS.



Fonte: O autor (2019).

Quando se compara os coeficientes prévios (Gráfico 14) e posteriores (Gráfico 16) a deposição do PEDOT:PSS, fica evidente o aumento do coeficiente de absorção após a pulverização do polímero condutor. Além disso, nos comprimentos de ondas próximos a 400 nm e 830 nm, os substratos PET e vidro, quando comparados ao substrato ACP, que apresentou o menor coeficiente em relação aos substratos confeccionados, apresentaram os coeficiente de absorção cerca de 2 e 8 vezes, e 3 e 8 vezes inferiores.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes totalmente baseados em celulose foram confeccionados e resultados relevantes foram obtidos:

- A partir do processo mecânico de desfibrilação foi possível a obtenção de nanocelulose com 5 passes.

- A utilização da microfibrilas para a confecção do filme com gramatura 25 g/m² por filtração a vácuo e maquina formadora de papel resulta em um filme translúcido, mas não transparente, comprometendo a transmitância.

- Compósitos de matriz de acetato de celulose reforçados com partículas de celulose (microfibrilas liofilizadas) apresentaram menor dispersão quando comparado ao reforço de suspensão celulósica.

- A utilização de suspensão nanocelulósica como reforço na matriz de acetato de celulose resulta em uma espessura inferior quando comparado ao mesmo substrato contendo a mesma quantidade de partícula de celulose.

- Em relação à caracterização térmica, os substratos apresentam potencial para serem utilizados em dispositivos eletrônicos, pois apresentam uma estabilidade térmica superiores a 200°C.

- As rugosidades dos substratos formados pela matriz de acetato de celulose reforçados com partículas de celulose apresentaram-se semelhantes, ou seja, a inserção de partículas não altera a rugosidade radicalmente.

- Quando microfibrilas em suspensão são utilizadas, um aumento da rugosidade ocorre.

- A celulose incorporada, seja ela liofilizada ou em suspensão na matriz de Ac não influenciam na resistência de folha dos substratos depositados com PEDOT:PSS.

- A utilização de substratos baseados apenas em nanocelulose para a confecção de dispositivos apresentou-se interessante, quando transmitância não se faz necessário.

- Transmitâncias superiores a 70% podem ser obtidas pelos compósitos de acetato de celulose e celulose.

- Conforme as partículas de celulose são adicionadas, o coeficiente de absorção aumenta.

- Após a deposição do polímero condutor, a transmitância é reduzida.

- O coeficiente de absorção aumenta após a deposição do polímero condutor.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Determinação do ângulo de contato dos substratos.

-Determinação da resistência química dos substratos confeccionados em relação aos solventes utilizados na confecção de dispositivos eletrônicos flexíveis.

-Caracterizações mecânicas dos substratos confeccionados.

6. REFERÊNCIAS

- ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos urbanos no Brasil. 2017. Disponível em: <https://belasites.com.br/clientes/abrelpe/site/wpcontent/uploads/2018/09/SITE_grap_pa_panoramaAbrelpe_ago_v4.pdf> Acesso em: 03 maio. 2019
- APHA, Awwa. Wpcf. Standard methods for the examination of water and wastewater, v. 20, 1998.
- ARTHANAREESWARAN, G. et al. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal*, v. 40, n. 9, p. 2153-2159, 2004.
- ASTM International. ASTM D6400-04 Standard Specification for Compostable Plastics. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2004.
doi: <https://doi.org/10.1520/D6400-04>
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.
- APARECIDA DA SILVA, Cristiane et al. Nanocomposites derived from cellulose acetate and highly branched alkoxy silane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, n. 5, p. 2559-2566, 2011.
- BARNETT, John R.; BONHAM, Victoria A. Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biological reviews*, v. 79, n. 2, p. 461-472, 2004.
- BASU, Aalok; MALAKAR, Jadupati. *Nanocomposite: An Overview*. 2013.
- BISMARCK, Alexander; BALTAZAR-Y-JIMENEZ, Alexis; SARIKAKIS, Katharine. Green composites as panacea? Socio-economic aspects of green materials. *Environment, Development and Sustainability*, v. 8, n. 3, p. 445-463, 2006.
- BRANDÃO, Larissa Reis. *Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose/polisiloxano e de nanocompósitos all celulose*. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.
- BUCHANAN, Charles M.; GARDNER, Robert M.; KOMAREK, Ronald J. Aerobic biodegradation of cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 47, n. 10, p. 1709-1719, 1993.
- CALLISTER, WD RETHWISCH; CIÊNCIA, D. G. *engenharia dos materiais—uma introdução*. 9. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CARRASCO, Gary. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale research letters*, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.

CEMPRE. Compromisso empresarial para reciclagem. 2016. Disponível em: <<http://cempre.org.br/ciclossoft/id/8>> Acesso em: 03 maio. 2019.

CHERUBIN, M. Introdução ao processo de extração de celulose e fabricação de papel. São Paulo: ABTCP, 1999.

CHIANG, Chwan K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.

CHOI, Myeon-Cheon; KIM, Youngkyoo; HA, Chang-Sik. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. *Progress in polymer science*, v. 33, n. 6, p. 581-630, 2008.

CORREIA, Nuno Filipe de Oliveira. Produção e caracterização de dispositivos electrocrômicos em substratos à base de celulose. 2008. Tese de Doutorado. FCT-UNL.

CORREIA, Carla Almêda. Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

COSTA, Saionara Vilhegas. Células solares utilizando substratos flexíveis baseados em celulose. 2016.

CRAWFORD, Gregory P. Encapsulated liquid crystal materials for flexible display applications. *Flexible Flat Panel Displays*, p. 313-330, 2005.

CREMONA, Marco. Desenvolvimento e caracterização de substratos compósitos flexíveis para aplicação em dispositivos orgânicos. 2014. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

CRUZ, Alisson Costa da et al. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. 2011.

DAMASIO, R. A. Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC). Minas Gerais, Brasil, 2015.

D'ALMEIDA, Ana LFS et al. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, 2005.

DE LIMA, Juliana Aristéia et al. Blends and clay nanocomposites of cellulose acetate and poly (epichlorohydrin). *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 5, p. 2375-2381, 2012.

DE LIMA, Juliana Aristéia et al. Morphology and mechanical properties of nanocomposites of cellulose acetate and organic montmorillonite prepared with different plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, n. 6, p. 4628-4635, 2012.

DE PAOLI, Marco-Aurélio. (2009). Degradação e estabilização de polímeros.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: IQSC, 2012.

DUFRESNE, Alain; CAVAILLÉ, Jean-Yves; VIGNON, Michel R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of applied polymer science*, v. 64, n. 6, p. 1185-1194, 1997.

DORES, Adely Maria Branquinho das et al. Panorama setorial: setor florestal, celulose e papel. 2007.

EDGAR, Kevin J. et al. Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in polymer science*, v. 26, n. 9, p. 1605-1688, 2001.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. (2004) Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, vol. 27, ed. 5, pp. 798–806.

FAEZ, Roselena et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros*, 2000.

FENG, Liangdong et al. Structure and properties of new thermoforming bionanocomposites based on chitin whisker-graft-polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, n. 5, p. 2830-2837, 2009.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd (Ed.). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 2011.

GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, v. 55, n. 6, p. 572–582, 2006.

GEFFROY, Bernard; LE ROY, Philippe; PRAT, Christophe. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, v. 55, n. 6, p. 572-582, 2006.

GROENENDAAL, Lambertus et al. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Advanced materials*, v. 12, n. 7, p. 481-494, 2000.

GU, Ji-Dong et al. Cellulose acetate biodegradability upon exposure to simulated aerobic composting and anaerobic bioreactor environments. *Journal of environmental polymer degradation*, v. 1, n. 2, p. 143-153, 1993.

GUTIÉRREZ, Miguel Chávez et al. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá. 2011.

HAMAD, W.Y. Some microrheological aspects of woodpulp fibres subjected to fatigue loading, *Cellulose* v. 4, p. 51–56, 1997.

HINRICHSEN, Georg et al. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press, 2005. p. 17-51.

HENTZE, Hans-Peter. From nanocellulose science towards applications. VTT Technical Research Centre of Finland, 2010.

HOENG, Fanny; DENNEULIN, Aurore; BRAS, Julien. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale*, v. 8, n. 27, p. 13131-13154, 2016.

HU, K.; KULKARNI, D.D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V.V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1934-1972, 2014.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J., LUCIA, L.A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a Review. *Bioresources*, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. (2006) Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*, vol. 40, ed. 17, pp. 1511–1575.

IOELOVICH, Michael. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources*, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

JONOOBI, M.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, v. 40, p. 232– 238, 2012.

KASPER, Julia Christina; FRIESS, Wolfgang. The freezing step in lyophilization: physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 78, n. 2, p. 248-263, 2011.

KIM, Yong Hyun et al. Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 6, p. 1076-1081, 2011.

KUMAR, Mukesh et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource technology*, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.

KLOCK, Umberto et al. *Química da madeira*. Curitiba: UFPR, v. 3, 2005.

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

LIMA, John Paul Hempel. Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processos de deposição de filmes finos poliméricos. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MARINELLI, Alessandra L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MME. Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados. 2018. Disponível em: <
http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/PRODUTO+4_Vpublicacao.pdf/f48424df-30ef-464e-ac90-e30d97f41936> Acesso em: 03 maio. 2019

MORGADO, Daniella Lury. Biocompósitos a partir de celulose de línter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

NARDES, A. Mantovani et al. On the conductivity of PEDOT: PSS thin films. 2007. Dissertação. Technische Universiteit Eindhoven.

NAKAGAITO, Antonio Norio et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Composites Science and Technology*, v. 69, n. 7-8, p. 1293-1297, 2009.

NOGI, Masaya et al. Optically transparent nanofiber paper. *Advanced materials*, v. 21, n. 16, p. 1595-1598, 2009.

NOGI, Masaya et al. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 18, p. 181911, 2013.

NUNES, Tiago Filipe Gomes. Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose. 2014. Dissertação de Mestrado

OLIVEIRA, C. K. Estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal por microscopia de varredura por sonda. 85f. 2012. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Física)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

OLIVEIRA, SCTd. Efeito do Tratamento do Hiperbárico na hidrólise de pasta Kraft com xilanase. Departamento de Química-Tese de Mestrado, 2010.

ORÉFICE, Rodrigo Lambert; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; MANSUR, H. S. Biomateriais–Fundamentos e aplicações. 1ª. 2012.

PAQUIM, AM Chiorcea; BRETT, AM Oliveira. Microscopia de Força Atômica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG. Química Nova, v. 29, p. 57-68, 2004.

PARDINI, Luiz C.; LEVY NETO, Flávio. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.

PAYEN, Anselme. Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. Comptes rendus, v. 7, p. 1052-1056, 1838.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. Biomacromolecules, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

PEIXOTO, Luciana de Souza. Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos in situ. 2012.

PEREIRA, B. L. C. et al. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA DE Eucalyptus STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF Eucalyptus WOOD BY THERMOGRAVIMETRY AND CALORIMETRY. Revista Árvore, v. 37, n. 3, p. 567–576, 2013.

POTTS, J.R.; DREYER, D.R.; BIELAWSKI, C.W.; RUOFF, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer, v. 52, p. 2-25, 2011.

POTULSKI, Daniele Cristina. Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel. 2012.

PULS, Juergen; WILSON, Steven A.; HÖLTER, Dirk. Degradation of cellulose acetate-based materials: a review. Journal of Polymers and the Environment, v. 19, n. 1, p. 152-165, 2011.

QUA, E. H.; HORNSBY, P. R. Preparation and characterisation of nanocellulose reinforced polyamide-6. Plastics, Rubber and Composites, v. 40, n. 6-7, p. 300-306, 2011.

RATANAWILAI, T.; NAKAWIROT, K.; DEACHSRIJAN, A.; HOMKHIEW1, C. Influence of Wood Species and Particle Size on Mechanical and Thermal Properties of Wood Polypropylene Composites. Fibers and Polymers, v. 15, n.10, p. 2160-2168, 2014.

RAY, Suprakas Sinha; BOUSMINA, Mosto. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. Progress in materials science, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

ROMERO, Rafaelle Bonzanini et al. Influence of the layered silicate type on the structure, morphology and properties of cellulose acetate nanocomposites. *Cellulose*, v. 20, n. 2, p. 675-686, 2013.

ROSA, Derval S. et al. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

ROSAS, K. A. Biocómpósitos de almidón termoplástico con microfibras de celulosa. 2008. Tese de Doutorado. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas, México.

RÓZ, A. L.; GIESSE, R. O. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. E4-E5, 2003.

SAITO, Tsuguyuki et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 8, n. 8, p. 2485-2491, 2007.

SEHAQUI, Houssine et al. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro-and nanoscale. *Composites Science and Technology*, v. 71, n. 3, p. 382-387, 2011.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=483095&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt®ion=BR&focus=product>> Acesso em: 03 maio. 2019

SILVA, Gislaíne Aparecida da et al. Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico e biodegradação. 2002.

SIQUEIRA, Gilberto; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, v. 17, p. 459-494, 2010.

SJÖSTRÖM, E. *Wood Chemistry fundamentals and applications*. New York. Academic Press. 223p. 1981.

SKOTHEIM, T. (2007) *Handbook of Conducting Polymers*. 3rd Edition, Reynolds, J. Ed., CRC Press, Boca Raton.

STELTE, Wolfgang; SANADI, Anand R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

TAIPINA, Márcia de Oliveira et al. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. 2012.

TÉCNICAS. Disponível em: <<http://lab-siviero.icb.usp.br/biocel/modulos/Técnicas/>>
Acesso em: 03 maio. 2019

VALLEJOS, María E.; PERESIN, Maria S.; ROJAS, Orlando J. All-cellulose composite fibers obtained by electrospinning dispersions of cellulose acetate and cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 20, n. 4, p. 1075-1083, 2012.

VIANA, Livia Cássia. Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de Pinus sp. 2013.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. *Bioresources*, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WANG, B.; SAIN, M.. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY*. V.67, p.2521–2527, 2007.

WANG, B. Dispersion of cellulose nanofibers in biopolymer based nanocomposites. 2008. 157 p. Tese (Doctor of Philosophy – Graduate Faculty of Forestry) – Universidade de Toronto, Toronto, 2008.

YANG, Zhen-Yu et al. The transparency and mechanical properties of cellulose acetate nanocomposites using cellulose nanowhiskers as fillers. *Cellulose*, v. 20, n. 1, p. 159-168, 2013.

YANG, Weisheng et al. Effects of preparation approaches on optical properties of self-assembled cellulose nanopapers. *RSC Advances*, v. 7, n. 17, p. 10463-10468, 2017.

ZHU, H. et al. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 1, p. 269–287, 2014.